



**HAL**  
open science

**Quels sont les enjeux d'une barrière de diffusion de carbure de titane entre le tungstène et le carbure de silicium, sur l'élaboration par dépôt chimique en phase vapeur, et sur les propriétés mécaniques du renfort filamentaire de SiC ?**

Sophie Boiteau-Auvray

► **To cite this version:**

Sophie Boiteau-Auvray. Quels sont les enjeux d'une barrière de diffusion de carbure de titane entre le tungstène et le carbure de silicium, sur l'élaboration par dépôt chimique en phase vapeur, et sur les propriétés mécaniques du renfort filamentaire de SiC ?. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1997. Français. NNT : . tel-00133104

**HAL Id: tel-00133104**

**<https://theses.hal.science/tel-00133104>**

Submitted on 23 Feb 2007

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

# THESE

PRESENTEE A  
L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I  
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

**Par Sophie BOITEAU - AUVRAY**

Ingénieur I.C.P.I.

POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR**

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

---

**QUELS SONT LES ENJEUX D'UNE BARRIERE DE DIFFUSION DE CARBURE  
DE TITANE ENTRE LE TUNGSTENE ET LE CARBURE DE SILICIUM, SUR  
L'ELABORATION PAR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR, ET SUR LES  
PROPRIETES MECANIQUES DU RENFORT FILAMENTAIRE DE SiC?**

---

Thèse soutenue le 18 Décembre 1997

Après avis de Messieurs : R.A. SHATWELL  
J. BOUIX

Devant la Commission d'examen formée de :

MM	J. ETOURNEAU	Professeur	- I.C.M.C.B. -	Président
	R.A. SHATWELL	Directeur de Recherche	- D.R.A. (G.B.) -	Rapporteur
	J. BOUIX	Professeur	- L.T.P.C.M. -	Rapporteur
Mme	M.H. VIDAL SETIFF	Ingénieur de Recherche	- ONERA -	Examineur
MM	E. MARTIN	Professeur	- L.G.M. -	Examineur
	F. GIROT	Professeur	- ENSAM. -	Examineur
	B. DAMBRINE	Docteur Ingénieur	- SNECMA -	Examineur
	E. VRAY	Ingénieur	- D.G.A. -	Examineur
	F. LANGLAIS	Chargé de Recherche	- L.C.T.S. -	Examineur
	Y. LE PETITCORPS	Maître de Conférence	- Université Bordeaux I -	Examineur

*A Manu*

*A mes parents*

## REMERCIEMENTS

*J'ai eu le plaisir d'effectuer ce travail à l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **J. ETOURNEAU** qui a accepté de m'y accueillir pendant trois ans, et m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie vivement Monsieur **R.A. SHATWELL**, Directeur de Recherche au D.R.A. (Defense Research Agency, G.B.), pour avoir jugé ce travail, ainsi que tous les membres de l'équipe du D.R.A. pour leur disponibilité et leurs qualités scientifiques. Leur collaboration a toujours été efficace et sympathique.*

*Monsieur le Professeur **J. BOUIX**, Directeur du LTPCM, m'a fait l'honneur de juger ce travail, et je tiens à lui adresser mes sincères remerciements.*

*Je remercie tout particulièrement Monsieur **Y. Le PETITCORPS**, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux I, qui a dirigé ce travail et m'a fait bénéficier de ses larges compétences scientifiques, ainsi que de ses analyses rigoureuses et enrichissantes. Je tiens à lui exprimer ici ma sincère reconnaissance, ainsi que toute mon amitié.*

*J'ai bénéficié tout au long de ce travail du soutien financier de la DRET. Que Monsieur **E. VRAY**, Ingénieur à la D.G.A., trouve ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

*Je voudrais également remercier Monsieur **E. MARTIN**, Professeur au L.G.M., pour avoir examiné ce travail, ainsi qu'**A. FAUCON**, doctorant dans ce laboratoire. Notre collaboration a permis d'aboutir aux résultats de mécanique développés dans le dernier chapitre de ce mémoire. Je leur en suis profondément reconnaissante.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **B. DAMBRINE**, Docteur Ingénieur à la SNECMA, qui a bien voulu donner au sein de ce jury son point de vue industriel.*

*Je remercie Madame **M.H. VIDAL SETIFF**, Ingénieur de Recherche à l'ONERA, Monsieur **F. GIROT**, Professeur à l'ENSAM, ainsi que Monsieur **F. LANGLAIS**, Chargé de Recherche au LCTS, de s'être intéressés à ce travail, et d'avoir bien voulu faire partie du jury.*



*J'exprime toute ma gratitude à Madame **L. POTEZ**, Docteur au L.E.M., pour avoir réalisé la microscopie en transmission, et en balayage à haute résolution (souvent très délicates) d'échantillons, et pour les discussions très enrichissantes qu'elle m'a fait partager sur ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur **G. VIGNOLLES**, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux I, ainsi qu'à Messieurs **C. DESCAMPS** et **F. VARON**, avec qui a été réalisé la modélisation de la C.V.D. du TiC.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Mademoiselle **E. SELLIER** pour m'avoir fait bénéficier de ses nombreuses compétences en analyse microscopique, ainsi que Monsieur **M. LAHAYE**, pour sa participation, toujours dans la bonne humeur, aux microanalyses X et Auger des échantillons.*

*J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur **L. ALBINGRE** pour l'aide technique qu'il m'a apportée dans cette étude, ainsi qu'à Messieurs **B. GUILLAUME** et **L. AUDEGUIL** pour leurs compétences technologiques si précieuses durant toute la durée de ce travail. Je leur exprime ma sympathie et ma gratitude la plus vive.*

*Messieurs les Professeurs **M. ONILLON** et **J.M. QUENISSET** m'ont apporté leur savoir et leur enthousiasme dans des domaines qui, grâce à eux, ne me sont plus totalement inconnus. Je leur exprime ici toute ma reconnaissance.*

*Que toutes les personnes du groupe "Céramiques et Composites à Matrice Métallique" de l'ICMCB (**Jean-Marc, Jean-François, Sylvie, Jean Claverie, Laurent, Christophe, Pierre, Agnes, Sansan, Narbet, Stéphane, Le From, Jean-Claude, Dany**) trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'esprit de travail dans la bonne humeur qu'elles ont contribué à créer au cours de trois années.*

# SOMMAIRE

<b><u>Introduction</u></b>	1
<hr/>	
<b><u>Chapitre I : Situation du sujet</u></b>	5
<b><u>I) Les renforts filamenteux obtenus par dépôt chimique en phase vapeur</u></b>	7
I.1) Les techniques de dépôt	8
I.2) Les propriétés des renforts	10
I.3) Utilisation des filaments	12
<b><u>II) Le filament 1140<sup>+</sup></u></b>	12
<u>II.1) Historique</u>	12
<u>II.2) Interaction âme/dépôt</u>	13
II.2.1) Le diagramme de phase W-Si-C	15
II.2.2) Etude thermodynamique, cinétique et mécanique du système W/SiC dans le filament 1140 <sup>+</sup>	16
II.2.2.1) Etude thermodynamique	16
II.2.2.2) Etude cinétique	17
II.2.2.3) Etude mécanique	18
<u>II.3) Sélection d'une barrière de diffusion</u>	19
II.3.1) Les exigences requises pour la barrière de diffusion	20
II.3.2) Les différents candidats	20
II.3.3) TiC comme barrière de diffusion	21
<u>II.4) Etude d'un paramètre influant sur les conditions de dépôt du SiC dans le procédé industriel du D.R.A. : le dioxyde de carbone</u>	24
<b><u>III. Description de l'appareillage C.V.D.</u></b>	25
III.1) Le dispositif d'alimentation en gaz	28
III.2) Le réacteur C.V.D.	29
III.3) Le système de défilement du substrat filamentaire	30

---

<b><u>Chapitre II : Dépôt de TiC par C.V.D.</u></b>	31
<b><u>I) Etude bibliographique du dépôt de TiC par C.V.D..</u></b>	34
<u>I.1) Propriétés et applications du carbure de titane (TiC)</u>	34
<u>I.2) Les précurseurs utilisés pour la CVD du TiC</u>	36
<u>I.3) Influence des paramètres opératoires sur la vitesse de croissance de TiC</u>	39
I.3.1) Influence du rapport C/Ti dans la phase gazeuse	39
I.3.2) Influence de la température	41
I.3.3) Influence du débit total et de la dilution des précurseurs	42
I.3.4) Influence de la nature du substrat	43
<u>I.4) Conclusions de l'étude bibliographique</u>	45
<b><u>II) Etude expérimentale des conditions de croissance de TiC sur un substrat filamentaire de tungstène</u></b>	47
<u>II.1) Définitions des paramètres opératoires caractérisant le procédé de dépôt de TiC</u>	48
<u>II.2) Etude des paramètres expérimentaux : I, Q<sub>tot</sub>, α</u>	50
II.2.1) Influence des paramètres opératoires sur la vitesse de croissance de TiC	50
II.2.2) Morphologie des dépôts	51
II.2.3) Détermination du mécanisme de formation de TiC	54
<u>II.3) Influence du rapport des deux précurseurs (<math>m^{C/Ti}</math>)</u>	57
II.3.1) Influence de $m^{C/Ti}$ sur la vitesse de croissance de TiC	57
II.3.2) Détermination de la composition du TiC déposé	61
<u>II.4) Etude de la vitesse de défilement du substrat (S)</u>	62
II.4.1) Influence de S sur la vitesse de croissance de TiC	62
II.4.2) Analyse du phénomène conduisant à une variation de température du substrat avec S	64
II.4.3) Détermination de la composition des dépôts de TiC	66

	<b>Page</b>
<u>II.5) Influence de la géométrie du réacteur</u>	66
II.5.1) Description des géométries des réacteurs	66
II.5.2) Influence de $L_0$ sur la vitesse de croissance de TiC	68
II.5.2.1) <i>Effet du substrat filamentaire</i>	69
II.5.2.2) <i>Effet de la composition de la phase gazeuse</i>	73
II.5.3) Variations de $m^{C/Ti}$ et de S lorsque $L_0 = 17$ cm	77
<u>II.6) Modélisation de la C.V.D. du carbure de titane sur substrat filamentaire de tungstène, à partir des précurseurs gazeux <math>TiCl_4-C_3H_6-H_2</math> dans un réacteur vertical à paroi froide et à pression atmosphérique</u>	80
II.6.1) Aspect géométrique	80
II.6.2) Aspect physico-chimique	81
II.6.3) Principe de résolution	81
II.6.4) Hypothèses concernant la chimie	83
II.6.5) Exploitation des résultats	84
II.6.5.1) <i>Champ de vitesse</i>	84
II.6.5.2) <i>Champ de température</i>	85
II.6.5.3) <i>Champ des fractions molaires de <math>TiCl_4</math></i>	85
II.6.5.4) <i>Champ des fractions molaires de <math>C_3H_6</math></i>	85
II.6.5.5) <i>Détermination de l'épaisseur de TiC déposée</i>	90
<u>II.7) Conclusions</u>	92

---

## **Chapitre III : Dépôt de SiC par C.V.D.**

<b><u>I) Etude bibliographique du dépôt de SiC par C.V.D..</u></b>	98
<u>I.1) Structure du carbure de silicium (SiC)</u>	98
<u>I.2) Propriétés et applications du SiC</u>	98
<u>I.3) L'obtention de SiC par dépôt chimique en phase vapeur (D.C.P.V. ou C.V.D.)</u>	100
I.3.1) Les précurseurs pour la C.V.D. du SiC	100
I.3.2) Caractéristiques physico-chimiques des dépôts de SiC élaborés par C.V.D.	101

	<b>Page</b>
<i>1.3.2.1) Processus de germination</i>	101
<i>1.3.2.2) Conditions de formation du SiC</i>	104
1.3.3) Analyse de la phase gazeuse	109
<i>1.3.3.1) Spectroscopie Infra-Rouge</i>	109
<i>1.3.3.2) Spectrométrie de masse</i>	110
<i>1.3.3.3) Spectroscopie avec excitation laser</i>	110
<i>1.3.3.4) Chromatographie en phase gazeuse</i>	111
<b><u>II) Etude des paramètres opératoires régissant la vitesse de croissance, la microstructure et la composition du dépôt de SiC élaboré par C.V.D..</u></b>	<b>112</b>
<u>II.1) Définitions des paramètres opératoires caractérisant le procédé de dépôt de SiC</u>	112
<u>II.2) Etude de la vitesse de croissance de SiC</u>	114
<u>II.3) Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure de SiC</u>	115
II.3.1) Etude de la microstructure des fibres au MEB	115
II.3.2) Etude de la microstructure des fibres au MET	119
<i>II.3.2.1) Ame de tungstène</i>	119
<i>II.3.2.1) Dépôt de SiC</i>	120
<u>II.4) Influence des conditions de dépôt sur la composition de SiC</u>	120
<b><u>III) Influence du CO<sub>2</sub> sur la germination du SiC</u></b>	<b>129</b>
<u>III.1) Influence du CO<sub>2</sub> sur les propriétés électriques des filaments</u>	129
<u>III.2) Influence du CO<sub>2</sub> sur la germination du SiC</u>	132
III .2.1) Etude expérimentale de la germination du SiC sur substrat filamenteux de W et de TiC	132
III .2.2) Discussion sur les mécanismes de germination	135
<b><u>IV) Conclusions</u></b>	<b>136</b>

<b><u>Chapitre IV : Etude du filament W/TiC/SiC</u></b>	139
<b><u>I) Etude de l'interphase synthétique de TiC comme barrière de diffusion</u></b>	142
<u>I.1) Mécanisme de protection par le TiC</u>	142
<u>I.2) Stabilité chimique des fibres W/TiC/SiC</u>	144
I.2.1) Analyse microstructurale	145
I.2.1.1) <i>Techniques expérimentales</i>	145
I.2.1.2) <i>Caractérisation des fibres à forte épaisseur de TiC</i>	146
I.2.2) Analyse chimique	146
I.2.3) Estimation de l'épaisseur de TiC la mieux adaptée sur le plan physico-chimique	151
I.2.3.1) <i>Préparation des échantillons</i>	151
I.2.3.2) <i>Etude des filaments en MEB, MET et spectrométrie des électrons Auger</i>	153
<u>I.3) Conclusions</u>	159
<b><u>II) Etude mécanique</u></b>	160
<u>II.1) Détermination des caractéristiques élastiques des dépôts</u>	160
II.1.1) Etude théorique	160
II.1.2) Etude expérimentale	162
<u>II.2) Comportement en traction du W revêtu (TiC et/ou SiC)</u>	164
II.2.1) Aspect prédictif	164
II.2.1.1) <i>Evaluation du champ de contraintes résiduelles d'origine thermique</i>	165
II.2.1.2) <i>Analyse du comportement à la rupture d'un filament W/TiC/SiC dans le cas où l'interphase TiC est fissurée.</i>	168
II.2.2) Etude expérimentale	171
II.2.2.1) <i>Comportement à la traction</i>	171
II.2.2.2) <i>Réflexion sur le comportement à la rupture des filaments W/SiC et W/TiC/SiC</i>	180
<u>II.3) Conclusions</u>	186

---

**Conclusions générales**

189

---

**Annexes**

197

Annexe I : Modélisation de la C.V.D. du TiC

199

Annexe II: Préparation d'échantillons pour le MET et pour le MEB

202

Annexe III : Elaboration de matériaux composites SiC/TA6V

204

Annexe IV : Procédure expérimentale des essais de traction sur filaments  
de tungstène revêtus d'un dépôt de TiC et/ou de SiC

205

---

**Références bibliographiques**

207

---

## INTRODUCTION

Les matériaux composites à hautes performances mécaniques sont constitués par (1) des renforts, généralement sous forme fibreuse, qui sont caractérisés par une rigidité spécifique et/ou une résistance à la rupture spécifique élevées et qui supportent l'essentiel de l'effort suivant la (ou les) direction(s) de sollicitation et (2) une matrice dont le rôle est de lier les renforts entre eux en leur distribuant la charge appliquée au matériau et en les protégeant des agressions par le milieu extérieur.

On distingue trois groupes de matériaux composites selon la nature de la matrice. Chacun d'entre eux est affecté d'un domaine d'emploi en température différent : (1) les composites à matrice organique ( $\theta_{\max} = 300^{\circ}\text{C}$ ), (2) les composites à matrice métallique et intermétallique ( $\theta_{\max} < 800^{\circ}\text{C}$ ), et (3) les composites à matrice céramique ( $\theta_{\max} > 1000^{\circ}\text{C}$ ).

Les besoins permanents en nouveaux matériaux destinés à améliorer les rendements des moteurs et à augmenter les vitesses de déplacement des structures aéronautiques ont conduit à développer des matériaux composites à matrice métallique renforcée par des filaments continus tels que les matériaux composites à matrice de titane renforcée par des fibres de carbure de silicium.

Ces matériaux allient d'excellentes propriétés mécaniques spécifiques pour des températures moyennes d'utilisation ( $600\text{-}650^{\circ}\text{C}$ ).

Dans cette étude qui s'inscrit dans le cadre du programme WG5 piloté par la DRET et le département de la défense anglaise (D.R.A., Defense Research Agency), nous nous sommes intéressés uniquement aux renforts filamentaires de carbure de silicium (SiC).

L'objectif du groupe de travail WG5 est de maintenir une activité de recherche sur le filament 1140<sup>+</sup>, dont la production est assurée par le D.R.A.. Ces filaments de carbure de silicium, de  $108\ \mu\text{m}$  de diamètre, sont élaborés par dépôt chimique en phase vapeur (D.C.P.V. ou C.V.D.) dans un réacteur à parois froides et à pression atmosphérique, sur un substrat de tungstène de  $14\ \mu\text{m}$  de diamètre qui est chauffé par effet Joule.



L'un des problèmes majeurs réside dans le fait que le filament 1140<sup>+</sup> constitue, sur le plan thermodynamique, un système hors équilibre dès son élaboration et pendant son utilisation à haute température. Aux températures élevées, l'âme de tungstène et le dépôt de carbure de silicium réagissent, et produisent une zone de réaction fragile, présentant une morphologie très irrégulière responsable de la rupture du filament par effet d'entaille des produits de la zone de réaction sur le SiC.

Lorsque le filament est maintenu à des températures supérieures à 1000°C, il perd ses caractéristiques mécaniques par l'extension de la zone de réaction qui suit une loi parabolique avec le temps, et par la croissance granulaire au sein de l'âme de tungstène.

L'interposition d'une barrière de diffusion non fragilisante s'avère donc être une condition nécessaire pour améliorer les performances de ce filament. Le grossissement des grains de tungstène et sa probable fragilisation montre qu'il faudra également que le dépôt de SiC soit découplé de l'âme de tungstène pour éviter que la rupture de l'âme, si elle doit avoir lieu, entraîne celle du carbure de silicium qui constitue le renfort.

Une simulation thermodynamique et une étude bibliographique ont permis de sélectionner le carbure de titane (TiC) comme composé stable avec le tungstène et le carbure de silicium. La résistivité électrique du TiC ( $50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) permet d'envisager l'élaboration de l'interphase par C.V.D., et en série avec celle du SiC en utilisant la configuration actuelle du réacteur.

Une étude préliminaire, réalisée entre l'I.C.M.C.B. et la société B.P. par Y. Le Petitcorps et R.A. Shatwell en 1992, a montré que l'interposition d'une couche de 0,5  $\mu\text{m}$  de TiC permettait de bloquer la réaction chimique à l'interface W/SiC et de découpler l'âme de tungstène du dépôt de carbure de silicium pour des durées de plusieurs dizaines d'heures à 1100°C [Le Petitcorps, 1994].

Notre sujet de thèse est un approfondissement de la compréhension des mécanismes de dépôts chimiques en phase vapeur lors de l'élaboration de filaments de carbure de silicium, et a les objectifs suivants :

- (1)- analyser les conditions de formation des composés TiC et SiC.
- (2)- comprendre les mécanismes aux interfaces W / SiC et W / TiC / SiC aussi bien sur le plan physico-chimique (diffusion) que mécanique (déviations de fissures).
- (3)- sur un plan pratique, collaborer avec le D.R.A. de façon à ce que les études amont menées soient transposables à l'échelle de la production.

Ce mémoire comporte quatre parties.

Le premier chapitre à caractère bibliographique présente, selon des critères thermodynamiques, cinétiques et mécaniques, l'intérêt d'interposer une barrière de diffusion de TiC à l'interface W/SiC, dans le but de limiter l'interaction W/SiC.

L'étude des mécanismes réactionnels conduisant au dépôt de carbure de titane élaboré par C.V.D. sur substrat filamentaire de tungstène, et l'optimisation des conditions d'obtention d'une interphase de TiC non fragilisante pour le filament font l'objet du deuxième chapitre. Une modélisation numérique des conditions de dépôt de TiC dans le réacteur C.V.D. permettra de préciser et de discuter les mécanismes réactionnels établis.

Le troisième chapitre comporte deux axes de recherche. D'une part, les mécanismes réactionnels permettant la croissance du carbure de silicium sur l'âme de tungstène seront étudiés. D'autre part, l'étape initiale de germination du SiC sur les substrats de tungstène et de TiC, ainsi que l'influence du dioxyde de carbone, utilisé dans le procédé industriel, sur l'étape de germination seront abordés.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du filament W/TiC/SiC dans son ensemble. La validation de la barrière de TiC sur l'interaction W/SiC sera étudiée à partir de traitements thermiques et d'analyses microstructurales de différents couples traités entre 1000 et 1100°C. Ces expériences permettront notamment d'établir certaines relations entre l'épaisseur de TiC déposée et la durée de la protection. Dans un deuxième temps, une étude mécanique du filament W/TiC/SiC sera réalisée. Après avoir déterminé de manière théorique et expérimentale les caractéristiques élastiques des dépôts, nous nous intéresserons au comportement en traction du filament de tungstène revêtu de TiC et/ou de SiC. La corrélation des résultats expérimentaux avec les observations micrographiques et une analyse micromécanique permettront de mettre en évidence le rôle du dépôt de TiC sur la rupture du filament.

Ces différents résultats seront validés partiellement au D.R.A pendant le déroulement de la thèse.



# Chapitre I

## Situation du sujet

<b><u>I) Les renforts filamenteux obtenus par dépôt chimique en phase vapeur</u></b>	<b>7</b>
I.1) Les techniques de dépôt	8
I.2) Les propriétés des renforts	10
I.3) Utilisation des filaments	12
<b><u>II) Le filament 1140<sup>+</sup></u></b>	<b>12</b>
<u>II.1) Historique</u>	12
<u>II.2) Interaction âme/dépôt</u>	13
II.2.1) Le diagramme de phase W-Si-C	15
II.2.2) Etude thermodynamique, cinétique et mécanique du système W/SiC dans le filament 1140+	16
II.2.2.1) Etude thermodynamique	16
II.2.2.2) Etude cinétique	17
II.2.2.3) Etude mécanique	18
<u>II.3) Sélection d'une barrière de diffusion</u>	19
II.3.1) Les exigences requises pour la barrière de diffusion	20
II.3.2) Les différents candidats	20
II.3.3) TiC comme barrière de diffusion	21
<u>II.4) Etude d'un paramètre influant sur les conditions de dépôt du SiC dans le procédé industriel du D.R.A. : le dioxyde de carbone</u>	24
<b><u>III. Description de l'appareillage C.V.D.</u></b>	<b>25</b>
III.1) Le dispositif d'alimentation en gaz	28
III.2) Le réacteur C.V.D.	29
III.3) Le système de défilement du substrat filamentaire	30

# Chapitre I

## Situation du sujet

Le tableau ci-dessous indique les modalités de présentation des épreuves.

1	Épreuve écrite	10 heures
2	Épreuve orale	10 heures
3	Épreuve écrite	10 heures

### 2.3. Modalités d'examen

#### 2.3.1. Évaluation

1	Épreuve écrite	10 heures
2	Épreuve orale	10 heures
3	Épreuve écrite	10 heures
4	Épreuve orale	10 heures
5	Épreuve écrite	10 heures
6	Épreuve orale	10 heures
7	Épreuve écrite	10 heures
8	Épreuve orale	10 heures
9	Épreuve écrite	10 heures
10	Épreuve orale	10 heures

#### 2.3.2. Modalités d'examen

1	Épreuve écrite	10 heures
2	Épreuve orale	10 heures
3	Épreuve écrite	10 heures
4	Épreuve orale	10 heures

Les modalités de présentation des épreuves sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

### 2.3.3. Modalités d'examen

1	Épreuve écrite	10 heures
2	Épreuve orale	10 heures
3	Épreuve écrite	10 heures
4	Épreuve orale	10 heures

# Chapitre I

## Situation du sujet

### I) Les renforts filamenteux obtenus par dépôt chimique en phase vapeur

Les filaments obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (D.C.P.V.) ou Chemical Vapor Deposition (C.V.D.) sont constitués de composés à caractère covalent tels que le bore, le carbure de bore ou de silicium. Le diamètre de ces filaments, de l'ordre de 100 à 200  $\mu\text{m}$ , est bien supérieur à celui des fibres de carbone (C), d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou de carbure de silicium (Nicalon) obtenus par filage puis pyrolyse d'un précurseur fibrable (diamètre de 7 à 20  $\mu\text{m}$ ). Les filaments se distinguent entre eux par la nature du substrat employé (carbone ou tungstène) et par le revêtement de surface qu'ils ont reçu. Les plus communs sont :

- les filaments de bore (âme de carbone ou de tungstène), produits par AVCO (E.U.),
- les filaments de bore revêtus de  $\text{B}_4\text{C}$  ou de SiC (âme de tungstène), produits par la SNPE, abandonnés aujourd'hui, et
- les filaments de SiC (âme de carbone ou de tungstène), produits par AVCO et DRA Sigma (G.B.).

Un des intérêts majeurs de la méthode de dépôt chimique en phase vapeur est la possibilité d'une mise en oeuvre réalisée à une température très inférieure à celle de fusion ou de décomposition du matériau déposé : le carbure de silicium, dont la température de décomposition est d'environ 2500°C peut être déposé à 1000°C. Cet atout explique que le procédé C.V.D. soit une méthode de choix pour réaliser des revêtements de matériaux réfractaires.



### I.1) Les techniques de dépôt

Les filaments de bore ou de carbure de silicium sont obtenus en faisant réagir des précurseurs gazeux sur un substrat filamentaire maintenu à haute température par effet Joule (1000 à 1400°C environ), défilant à vitesse contrôlée dans une ou plusieurs chambres de C.V.D., horizontales ou plus souvent verticales [Naslain, 1979]. Les précurseurs gazeux, constitués de une ou plusieurs combinaisons halogénées des éléments à déposer (B, SiC) sont réduits par l'hydrogène de dilution et se décomposent thermiquement sous forme solide au contact du substrat filamentaire chaud. Les réactions globales généralement mises en oeuvre sont les suivantes :

- les réactions de réduction

réduction d'halogénures par H<sub>2</sub> ou des métaux (Cd, Zn, Ti...)



- les réactions de décomposition thermique ou de dismutation

décomposition à haute températures d'halogénures



Cette méthode d'élaboration, dite C.V.D. à parois froides présente un profil de température à fort gradient dans le réacteur responsable d'un rendement effectif de dépôt faible. En effet, de par la faible surface de dépôt (le diamètre du substrat filamentaire de tungstène est de 13 µm), une très petite partie de la phase gazeuse (celle qui est au contact immédiat du substrat) participe à la réaction.

Par opposition, dans le réacteur C.V.D. à parois chaudes, le substrat est placé au centre d'une large zone isotherme, ce qui permet d'éviter la convection naturelle des gaz, mais 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.

Généralement, on s'accorde à considérer que le dépôt chimique en phase gazeuse est la résultante du processus suivant (figure I-1) :

- (1) Le transport par convection forcée des espèces gazeuses sources jusqu'au voisinage du substrat.
- (2) Les réactions chimiques en phase homogène : formation d'intermédiaires réactionnels (espèces gazeuses qui peuvent être saturées, insaturées, radicalaires) suite à la décomposition du précurseur dans la zone chaude près du substrat.

- (3) Le transport par diffusion des espèces réactives de la phase gazeuse vers la surface du substrat, à travers une "couche limite".
- (4) Les réactions chimiques hétérogènes de surface
  - adsorption de molécules et dissociation éventuelle
  - réactions entre espèces adsorbées ou entre espèces adsorbées et gazeuses
  - migration de surface
  - germination et croissance du dépôt
  - désorption des sous-produits de réaction
- (5) Le transport par diffusion des produits de réaction de la surface du substrat vers la phase gazeuse à travers la "couche limite".
- (6) L'évacuation par convection forcée des gaz produits et des gaz n'ayant pas réagi hors de la zone réactionnelle.

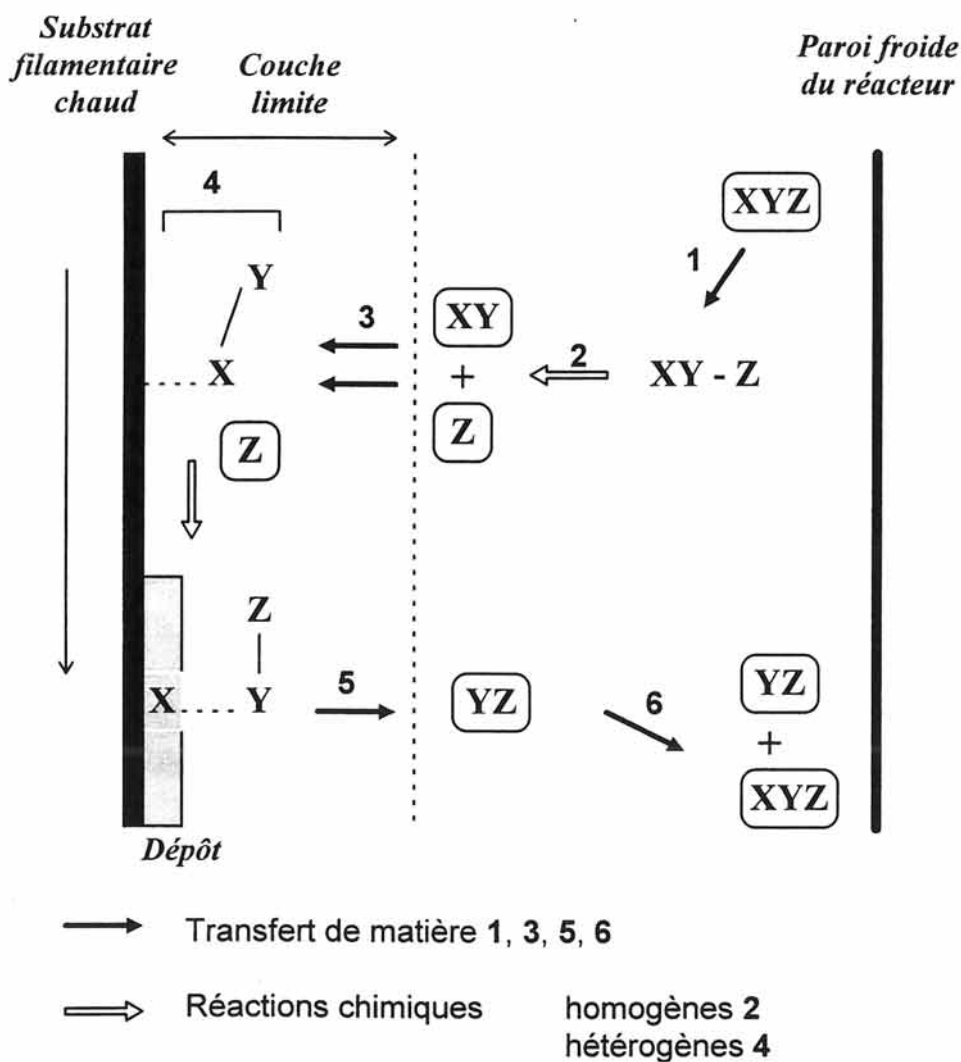


Figure I.1 : Schéma de principe du processus de dépôt d'un solide X à partir de l'espèce gazeuse source XYZ dans un réacteur C.V.D. vertical à parois froides :  $XYZ_{(g)} \rightarrow X_{(s)} + YZ_{(g)}$



Le procédé de fabrication du filament permet un dépôt protecteur de surface en fin de ligne ou sur un réacteur monté en série. Ce revêtement a pour fonction d'assurer le rôle de barrière de diffusion et d'améliorer la tenue à l'oxydation (revêtements de SiC ou de B<sub>4</sub>C dans le cas des filaments de bore), ou de protéger le filament des effets de l'abrasion mécanique due aux manipulations (couche de pyrocarbone pour les filaments de SiC).

### 1.2) Les propriétés des renforts

Tous ces renforts filamenteux allient les propriétés suivantes : légèreté ( $2 < d < 3,2$ ), rigidité ( $E = 400-450 \text{ GPa}$ ) et haute résistance à la rupture ( $\sigma_r = 3000 \text{ à } 5000 \text{ MPa}$ ).

Le tungstène, utilisé comme substrat, est un bon conducteur électrique ( $\rho = 30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  à  $1000^\circ\text{C}$ ) et a une excellente tenue mécanique. Sa contrainte à la rupture est en effet de l'ordre de  $3200 \text{ MPa}$  à température ambiante ; chauffé en atmosphère réductrice à des températures supérieures à  $1000^\circ\text{C}$ , elle ne chute pas de manière dramatique. Son coefficient de dilatation thermique est très proche de celui du SiC et du B, et sur un plan pratique, il est disponible sur de grandes longueurs. Ce substrat a cependant l'inconvénient majeur de réagir avec les dépôts de SiC et de B, formant à l'interface âme / dépôt une zone de réaction de l'ordre de  $100 \text{ à } 200 \text{ nm}$  d'épaisseur. Celle-ci représente un maillon faible pour le filament.

La résistance mécanique élevée en traction du tungstène permet de limiter son diamètre à  $13 \mu\text{m}$ , alors que pour le carbone, le diamètre est de  $33 \mu\text{m}$ . La proportion relative de SiC est alors plus importante dans le filament 1040 à âme de W pour un diamètre plus faible ( $100 \mu\text{m}$ ) que dans le filament SCS6 ( $140 \mu\text{m}$ ).

Le substrat de carbone a en effet une résistance mécanique moindre ( $\sigma_r = 800 \text{ MPa}$ ) mais il a les avantages d'être plus léger ( $d_{\text{carbone}} = 1,8$  ;  $d_{\text{tungstène}} = 19$ ), et surtout inerte chimiquement avec le dépôt. Il est cependant nécessaire d'intercaler une fine couche de pyrocarbone entre le dépôt de SiC et le substrat afin d'absorber les dilatations différentielles et d'assurer une meilleure conductivité électrique au substrat sur lequel se fait le dépôt.

Les filaments de bore ont une microstructure caractéristique dite en épis de maïs et le dépôt est amorphe aux rayons X. Dans les filaments de bore à âme de tungstène, le substrat filamenteux réagit fortement avec formation de  $\text{W}_2\text{B}_5$  et  $\text{WB}_4$  pendant l'opération du dépôt.

Les filaments de carbure de silicium ont une microstructure de surface plus lisse et sont à l'état polycristallin. Il existe pour ces filaments deux fournisseurs principaux dans le monde.

- Le filament SiC(W), de 108  $\mu\text{m}$  de diamètre, référencé 1140+ et commercialisé par le D.R.A. Sigma (Defense Research Agency) (G.B.), est constitué de  $\beta\text{SiC}$  pur près de l'âme et d'un codépôt  $\beta\text{SiC} + \text{Si}$  d'autant plus riche en silicium libre à mesure que la distance à l'axe augmente [Le Petitcorps, 1985]. Un revêtement de carbone de 4,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur permet de maintenir une stabilité thermo-chimique et thermomécanique acceptable dans les matrices de titane.
- Les filaments SiC(C) fournis par TEXTRON aux Etats-Unis (SCS- i avec i = 2, 6) font, quant à eux 140  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ils sont constitués (1) d'un codépôt SiC + C près de l'âme de carbone et (2) de SiC pratiquement pur dans la partie externe de la fibre. Les différences principales entre les filaments commercialisés par TEXTRON sont l'épaisseur et la composition chimique des sous-couches le composant [Le Petitcorps, 1985]. Le revêtement extérieur initialement composé de carbone pyrolytique s'est vu modifié en fonction des applications des filaments.

La fibre SCS-2 a un revêtement de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur riche en carbone, dont la composition chimique en silicium augmente en surface : cela lui permet de supporter pendant de longues périodes le contact de l'aluminium fondu et améliore le mouillage.

La fibre SCS-6 a été développée pour les matrices d'alliages de Ti. Ce filament possède un revêtement double, constitué majoritairement de carbone contenant des cristallites de SiC, et dont l'épaisseur totale est de 4  $\mu\text{m}$ .

Les propriétés mécaniques de ces filaments sont résumées dans le tableau I-1.

Filament	$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	E (GPa)	$\alpha$ ( $10^{-6}/\text{C}$ )	$\sigma_R$ (GPa)
<b>B</b>	140	2,2 à 2,5	400	5	3,1
<b>B(B<sub>4</sub>C)</b>	140	2,5	400	5	4
<b>SM 1140+</b>	108		390-400	3 à 5	3,6
<b>SCS-2</b>	142	3	385	3	3,3
<b>SCS-6</b>	143	3,4	360-400	3	3,6 - 4,0

Tableau I-1 : Caractéristiques thermo-élastiques des filaments élaborés par C.V.D.

### I.3) Utilisation des filaments

Ces filaments sont utilisés comme renforts dans des matériaux travaillant dans un domaine de température modérée (200-600°C) selon la matrice employée.

Les filaments de bore non revêtus sont essentiellement employés dans des matrices organiques dont la température d'utilisation est de 150°C pour les résines époxydes et de 250°C pour les résines de type polyimide. Le composite est alors élaboré par mise en forme de pré-imprégnés et polymérisation en autoclave.

Les filaments de bore revêtus (B(B<sub>4</sub>C) et B(SiC)) et de carbure de silicium sont utilisés comme renforts dans les matrices métalliques. Celles-ci sont constituées d'alliage à base d'aluminium, de magnésium ou de titane. Le domaine d'utilisation en température est plus élevé : 300 à 400°C pour l'aluminium et 450 à 600°C pour le titane. Les composites sont le plus souvent élaborés par compression à chaud d'un empilement alterné de feuillets métalliques et de nappes de filaments, ou par pulvérisation par plasma de la matrice sur les filaments, suivie d'une compression à chaud.

L'introduction de ces renforts dans les matrices métalliques permet l'obtention de propriétés mécaniques voisines de celles de l'acier ainsi que l'amélioration de la résistance à la fatigue, la tenue aux choc, le fluage, et ceci pour une densité deux fois plus faible.

## II) Le filament 1140+

### II.1) Historique

Au début des années 90, la société B.P. en Grande Bretagne fournissait un filament de base référencé 1040 de 100 µm de diamètre et constitué de carbure de silicium déposé sur une âme de tungstène. Différents revêtements ont été déposés sur ce filament : du carbone d'épaisseur 1 µm (filament 1140), un double revêtement C<sub>(1µm)</sub>/TiB<sub>x(1µm)</sub> (filament 1240) et un revêtement épais de 4 µm de carbone (filament 1140+).

Le filament SM1240 avait été conçu pour les matrices de titane et d'intermétalliques en raison de la stabilité thermo-chimique du TiB<sub>x</sub> avec ces dernières à condition de réaliser un gradient de composition en bore dans ce revêtement.

La difficulté pour réaliser dans un réacteur de production cet interphasage a entraîné l'abandon du renfort 1240 et l'effort s'est porté sur la série 1140.

Le filament 1140 possède un revêtement de carbone qui limite l'interaction avec la matrice de titane, mais n'est pas suffisant en épaisseur pour jouer le rôle de déviateur de fissures au voisinage de l'interface filament / matrice.

Un revêtement plus épais de carbone (4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) permet quant à lui de maintenir une stabilité thermo-chimique et thermomécanique acceptable pour ces filaments (1140+) dans les matrices de titane. Contrairement au revêtement du filament SCS-6, le dépôt de carbone est effectué en une seule étape et se trouve constitué uniquement de carbone pyrolytique.

Filament	$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	E (GPa)	$\alpha$ ( $10^{-6}/\text{C}$ )	$\sigma_R$ (GPa)
$\Sigma$ ou SM1040	100	3,2	400	3 à 5	3,3-3,5
SM1140+	108		400	3 à 5	3,6
SM1240	108	3,4	390	3 à 5	3,2

Tableau I-2 : Caractéristiques thermo-élastiques des filaments élaborés par B.P.

A la fin de l'année 1992, la société B.P. a décidé de céder cette activité au D.R.A. (Defense Research Agency) dont l'activité principale se trouve située à Farnborough en Grande Bretagne. Suite à cette décision, un groupe de travail (WG5) piloté par les ministères de la défense français et anglais s'est mis en place avec le soutien, d'industriels français (SNECMA) et anglais (Rolls Royce). L'objectif de ce groupe de travail est de maintenir une activité de recherche sur ce filament 1140+ alors que la production est assurée par le D.R.A..

## II.2) Interaction âme/dépôt

Le filament 1140+ est utilisé comme renfort continu dans les composites à matrice métallique, devant supporter des températures de l'ordre de 600°C à 800°C. Aux températures élevées, l'âme de tungstène et le dépôt de carbure de silicium réagissent, et produisent une zone de réaction fragile, présentant une morphologie très irrégulière susceptible d'initier des fissures (effet d'entaille dans le SiC) (figure I.2).

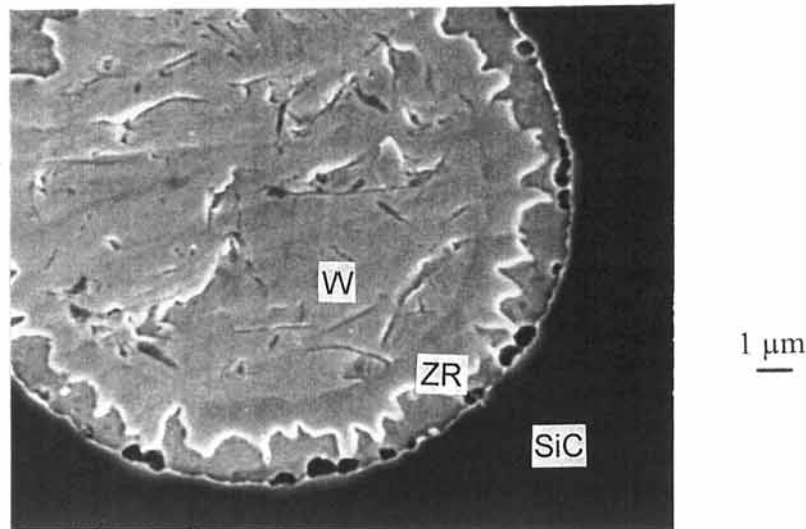


Figure I.2 : Zone de réaction fragile produite à l'interface W / SiC du filament Sigma 1040 après traitement thermique de 70 heures à 1100°C.

Des analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), ainsi que des observations microscopiques ont mis en évidence la formation de deux zones de réaction : une couche de siliciure de tungstène adjacente au carbure de silicium, et une couche de carbure de tungstène entre le siliciure et l'âme de tungstène. Un complément d'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier ces composés comme étant  $W_2C$  et  $W_5Si_3$  (figure I.3).

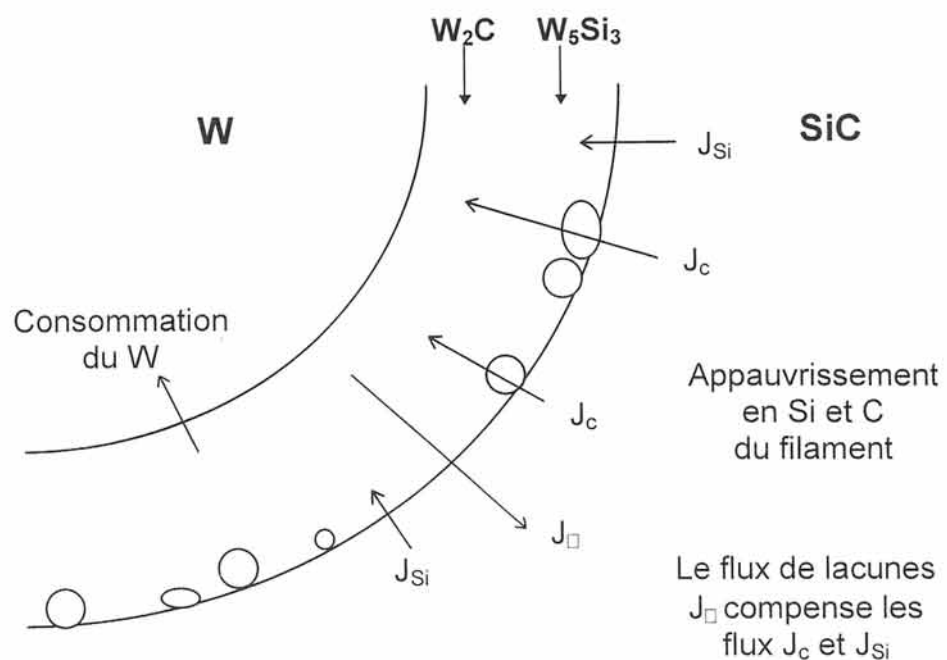


Figure I.3 : Schéma de la zone de réaction fragile produite à l'interface W / SiC du filament Sigma 1040 après traitement thermique de 70 heures à 1100°C.

Il y aurait diffusion simultanée de Si et de C (avec peut être prépondérance du flux de C) équilibrée par un flux lacunaire (effet Kirkendall) car le W ne diffuse pas dans SiC, provoquant une accumulation des lacunes à l'interface  $W_5Si_3$  / SiC.

On peut remarquer la croissance irrégulière de  $W_2C$ , qui peut être à l'origine de canaux privilégiés pour la diffusion du C.

Le paragraphe qui suit résume les travaux antérieurs réalisés sur l'évolution de la zone de réaction interfaciale du système W / SiC.

### II.2.1) Le diagramme de phase W-Si-C

La première évaluation de données thermodynamiques conduisant à la section isotherme du diagramme de phase W-Si-C fut étudiée par Brewer et Krikorian en 1956 [Brewer, 1956].

Beaucoup plus récemment, Baud et al se sont intéressés à la stabilité en température de films de tungstène déposés sur des monocristaux de  $\beta$ -SiC en réalisant des recuits de 60s aux températures de 600-1100°C [Baud, 1995].

Dès 950°C, il y a formation des phases  $W_2C$  et  $W_5Si_3$ . Des analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires montrent que le carbone diffuserait dans le tungstène avant le silicium. La formation de ces composés est stable jusqu'à 1100°C, température à laquelle tout le dépôt de tungstène (d'un micron d'épaisseur) est consommé.

La section isotherme à 1100°C du diagramme d'équilibre W-Si-C (figure I.4) indique que les produits de réaction ( $W_2C$  et  $W_5Si_3$ ) obtenus après les recuits de très courte durée ne sont pas stables.

Pour des durées plus importantes de recuit, les phases  $WSi_2$  et WC seraient attendues.

Les calculs thermodynamiques, ainsi que les résultats expérimentaux de Goesmann et Schmid-Fetzer sont en accord avec le diagramme d'équilibre de Baud, mais pour des températures plus élevées (1300°C). En effet, ces auteurs [Goesmann, 1995] suggèrent que  $W_2C$  est instable en dessous de 1250°C, ce qui serait en concordance avec les diagrammes de phases réalisés par Massalski [Massalski, 1990].



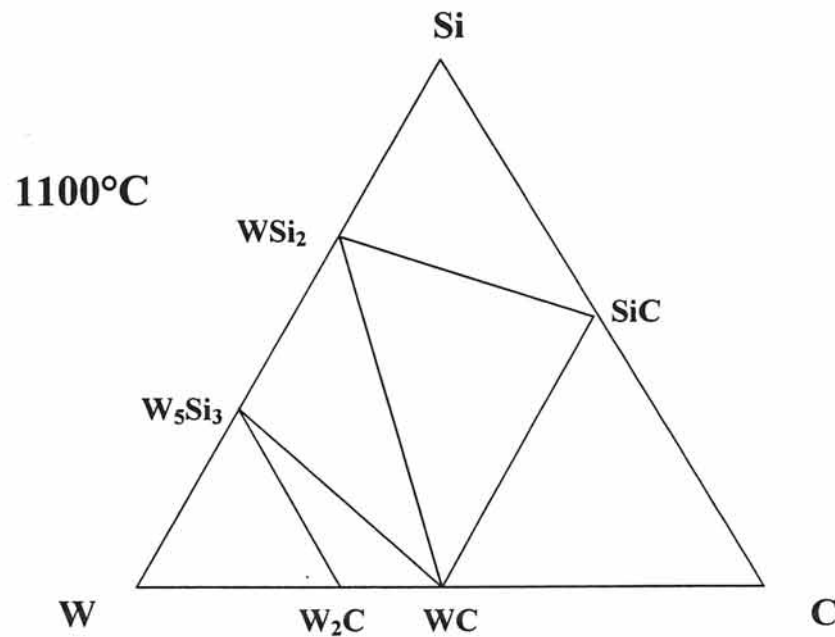


Figure I.4 : Section isotherme à 1100°C du diagramme d'équilibre W-Si-C [Baud, 1995]

## II.2.2) Etude thermodynamique, cinétique et mécanique du système W / SiC dans le filament 1140+

### II.2.2.1) Etude thermodynamique

Dans le procédé C.V.D. du D.R.A., les précurseurs gazeux utilisés pour réaliser le dépôt de carbure de silicium sur le substrat filamentaire de tungstène sont le D.C.M.S. (DiChloroMéthylSilane, de formule chimique  $(\text{CH}_3)\text{SiHCl}_2$ ) et l'hydrogène.

Boughey [Boughey, 1988] a réalisé une étude thermodynamique sur la stabilité du système W/SiC en considérant les étapes suivantes :

- (1)- réaction de DCMS/ $\text{H}_2$  avec la surface du tungstène
- (2)- réaction de DCMS/ $\text{H}_2$  avec la couche de produits de réaction issus de (1)
- (3)- stabilité de l'interface W/SiC

A l'interface solide-gaz (1), les phases  $\text{W}_2\text{C}$  et  $\text{W}_5\text{Si}_3$  sont attendues entre 600 et 1500°C. La réaction / décomposition du DCMS sur ces derniers (2) donne les

produits de réaction du  $\beta$ -SiC et du  $\text{WSi}_2$ . Enfin, le calcul thermodynamique effectué par Boughey prévoit  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{W}_2\text{C}$  et  $\beta$ -SiC comme produits issus de la réaction du tungstène solide et du carbure de silicium solide entre 600 et 1500°C (3), ce qui serait en contradiction avec les diagrammes de phases décrits ci-dessus et les observations expérimentales. Les différences entre calculs et expériences sont souvent dues à des données thermodynamiques imprécises qui conduisent à favoriser un chemin de diffusion plutôt qu'un autre.

### II.2.2.2) Etude cinétique

La variation de l'épaisseur de la zone de réaction à l'interface W / SiC du filament Sigma (1040) est contrôlée par un mécanisme de diffusion :

$$x = k \cdot (t)^{1/2} \quad (1)$$

avec  $x$  : épaisseur moyenne de la zone de réaction  
 $t$  : durée de la réaction  
 $k$  : coefficient de pénétration

Les phénomènes de diffusion à l'état solide étant activés thermiquement, le coefficient de pénétration suit une loi d'Arrhénius de la forme :

$$k = k_0 \cdot \exp^{-(E_a/2RT)} \quad (2)$$

avec  $k_0$  : une constante propre au système  
 $E_a$  : l'énergie d'activation de la diffusion  
 $T$  : la température en Kelvin  
 $R$  : 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, la constante des gaz parfaits

L'épaisseur de la zone de réaction à l'interface âme / dépôt de la fibre varie entre 50 et 200 nm selon les conditions de dépôt.

Suite à des traitements thermiques réalisés à 1000, 1050 et 1100°C sur le filament Sigma [Heath, 1990], l'épaisseur de la zone de réaction à l'interface W / SiC a été mesurée au MEB (figure I.5), permettant la détermination de l'énergie d'activation et de la constante  $k_0$  de ce système.



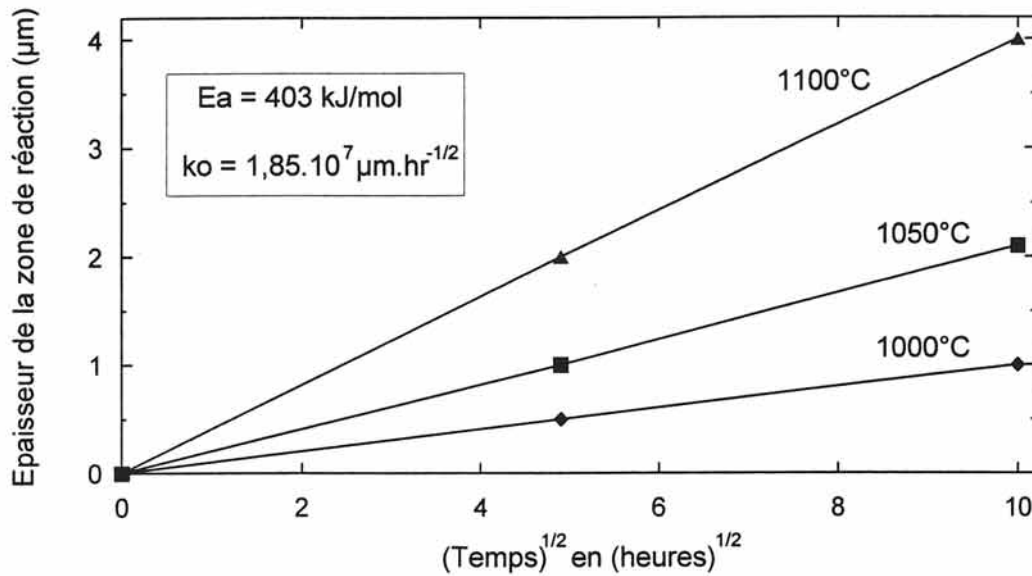


Figure I.5 : Epaisseur de la zone de réaction à l'interphase W / SiC en fonction du temps pour les trois températures : 1000; 1050 et 1100°C [Heath, 1990].

### II.2.2.3) Etude mécanique

Lorsque le filament est maintenu à des températures supérieures à 1000°C, il perd ses caractéristiques, d'une part par l'extension de la zone de réaction, et d'autre part par la croissance granulaire de l'âme de tungstène.

La figure I.6 montre l'effet d'un traitement de 1h sous argon pour différentes températures sur la résistance à la rupture en flexion et traction du filament.

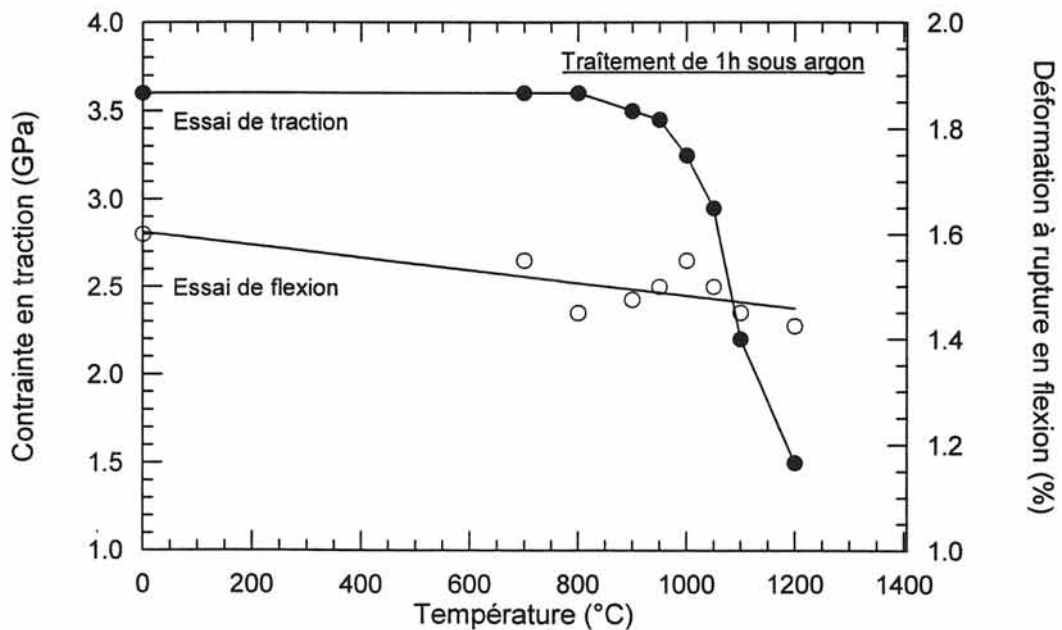


Figure I.6 : Contraintes à la rupture moyennes en traction et déformations à rupture en flexion des filaments traités en température 1h sous argon [Le Petitcorps, 1994]

L'essai de flexion a pour effet de solliciter d'avantage les défauts externes alors que l'essai de traction est moins sélectif.

La comparaison entre les deux essais illustre que la rupture est initiée au coeur du filament au delà de 1000°C, ce qui limite à ces conditions l'utilisation de ces filaments.

Dans ce cas, les filaments ne peuvent pas être employés dans des matrices plus réfractaires que les alliages de titane  $\beta$  ou  $\alpha+\beta$  ou pour des conditions de fabrication de pièces composites nécessitant des temps longs (par exemple lors d'une étape de fabrication par soudage - diffusion (Super Plastic Forming Diffusion Bonding)).

Les modèles conventionnels de mécanique de la rupture indiquent que la contrainte du filament est déterminée par [Davidge, 1979] :

$$\sigma = K_1 / (c (\pi a)^{1/2}) \quad (3)$$

avec  $\sigma$  : la contrainte en traction en GPa  
 $K_1$  : le facteur de concentration de contrainte  
 $a$  : la taille du défaut  
 $c$  : une constante géométrique

La valeur de  $c$  est égale à 1 pour un défaut de surface et à  $2/\pi$  pour un défaut interne [Edwards, 1986].

La comparaison

- des valeurs expérimentales des essais de traction en fonction de la taille des défauts avec

- les courbes théoriques calculées à l'aide de l'expression ci-dessus pour  $c = 1$  et  $c = 2/\pi$

suggère que la rupture initiée par le coeur du filament est préjudiciable pour ce dernier lorsque la taille de la zone de réaction excède **0,5  $\mu\text{m}$**  [Thompson, 1991].

### II.3) Sélection d'une barrière de diffusion

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la perte des caractéristiques mécaniques du filament 1140+, lorsqu'il est maintenu à haute température, est due à l'extension de la zone de réaction à l'interface W / SiC, qui suit une loi de croissance parabolique avec le temps.

L'interposition d'une barrière de diffusion non fragilisante s'avère donc être une condition nécessaire pour améliorer les performances de ce filament.

### II.3.1) Les exigences requises pour la barrière de diffusion

La barrière de diffusion envisagée doit remplir les conditions suivantes :

- l'interface doit être stable au moins deux heures à 1100°C
- la même technologie de dépôt doit être utilisée (C.V.D. sur un substrat filamentaire de tungstène chauffé par effet Joule)
- la vitesse de dépôt doit être compatible avec le procédé C.V.D. de SiC
- l'interface ne doit pas agir comme un défaut critique.

### II.3.2) Les différents candidats

Dans un premier temps, le dépôt d'une interphase de pyrocarbone a été envisagée afin que le dépôt de SiC soit découplé de l'âme de tungstène, ceci pour éviter que la rupture de l'âme entraîne celle du carbure de silicium. Ce procédé a cependant entraîné de nombreuses difficultés expérimentales. En effet, il se produit une réaction exothermique entre l'hydrocarbure utilisé comme gaz précurseur et le filament de tungstène, qui a pour conséquence de rompre le substrat lors du dépôt. De plus l'interface W / C n'est pas thermodynamiquement stable. Cette approche a donc été rapidement abandonnée après quelques expériences préliminaires infructueuses.

Une simulation thermodynamique a permis de sélectionner le nitrure de titane et le carbure de titane comme composés stables avec le W et le SiC [Bougey, 1988].

Néanmoins, d'autres conditions doivent être remplies pour assurer le rôle d'interphase. Le coefficient de dilatation thermique du carbure de silicium est très proche de celui du tungstène :  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $4,45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  respectivement pour  $\Delta T = -1000^\circ\text{C}$ .

Or, la différence des coefficients de dilatation thermique du nitrure de titane ( $\alpha_{\text{TiN}} = 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) avec W et SiC est plus importante [Wolff, 1987] que dans le cas du carbure de titane ( $\alpha_{\text{TiC}} = 6,7-8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), ce qui laisse supposer la présence de contraintes résiduelles de tension plus marquée dans TiN que dans TiC.

En 1992, la société B.P. a pris alors la décision de mettre en place un programme de recherche sur l'étude de TiC en tant que barrière de diffusion à l'interface W / SiC du filament Sigma, dans le but d'augmenter la tenue en température de ce filament [Le Petitcorps, 1994].

## II.3.3) TiC comme barrière de diffusion

Les constantes physiques et mécaniques des constituants W-TiC-SiC sont données dans le tableau I-3.

	W	TiC	SiC- $\beta$
<b>Cristallographie</b>			
système	cubique	cubique faces centrées	cubique faces centrées
a, b, c (Å)	3,1648	4,3274	4,3590
<b>Physique</b>			
densité	19,3	4,93	3,2
$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	4,45	6,7-8,1	4,5
Température de fusion / décomposition ( $^{\circ}\text{C}$ )	3400	3160	2500
$\rho$ ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) ( $1000^{\circ}\text{C}$ )	30	50	8000
<b>Mécanique</b>			
Contrainte en traction (MPa)	3000	1400	4000
Module d'Young (GPa)	407	440	400
$\varepsilon^R$ (%)	> 10	0,3	1
$\nu$	0,33	0,19	-
$K_{IC}$ ( $\text{MPa m}^{1/2}$ )	-	2,5-3	2,83
Hv	-	2800	2600

Tableau I-3 : Constantes cristallographiques, physiques et mécaniques du W, du TiC et du SiC  
[Le Petitcorps, 1992].

Des expériences de dépôt de TiC ont été réalisées dans un réacteur C.V.D. similaire aux réacteurs de production, à un facteur d'échelle près. La résistivité électrique du TiC (de l'ordre de  $50 \mu\Omega.cm$ ) permet en effet d'envisager l'élaboration de l'interphase C.V.D. et en série celle du carbure de silicium avec la configuration actuelle du réacteur.

Les précurseurs utilisés pour déposer le carbure de titane sont le tétrachlorure de titane ( $TiCl_4$ ), le propène ( $C_3H_6$ ) et l'hydrogène. Le dépôt de TiC ainsi réalisé est d'autant plus rugueux que son épaisseur augmente. Les dépôts épais de TiC semblent se décoller de l'âme de tungstène, et la cohésion à l'interface entre le TiC et le SiC est faible quelle que soit l'épaisseur des couches de TiC.

Les filaments W-TiC-SiC ont été traités thermiquement pendant 75 heures à  $1100^\circ C$  dans des ampoules de silice scellées sous vide. L'examen de ces filaments au MEB sur les surfaces de rupture ou les sections polies ne révéla aucune zone de réaction aux différentes interfaces pour une épaisseur de TiC de  $0,3 \mu m$ . De plus, aucun carbure ou siliciure de tungstène ne fut détecté par diffraction des rayons X, et la cohésion des dépôts à l'interface TiC/SiC est restée faible.

Des essais de traction sur filaments W / TiC et W / TiC / SiC ont été réalisés à température ambiante. La figure I-7 montre l'évolution de la contrainte à la rupture du filament W / TiC en fonction de l'épaisseur du dépôt. Les filaments présentent deux types de comportement en traction en fonction de l'épaisseur de TiC :

Pour une épaisseur de TiC inférieure à  $0,5 \mu m$ , il y a une déformation plastique de l'âme de tungstène avant la rupture du filament.

Pour une épaisseur de TiC supérieure à  $0,5 \mu m$ , aucun écoulement n'est constaté, et la rupture semble être initiée par le dépôt de TiC.

L'effet de l'épaisseur du dépôt de TiC sur la contrainte à la rupture en traction des filaments W / TiC et W / TiC / SiC est illustrée à la figure I-8.

Un changement de comportement des filaments apparaît ici aussi pour une épaisseur de TiC critique de  $0,5 \mu m$ .

Il est à noter que les filaments de carbure de silicium réalisés dans cette étude présentent de faibles contraintes à la rupture. La réalisation de filaments offrant de bonnes propriétés mécaniques aurait demandé des techniques de dépôt plus sophistiquées que celles disponibles.

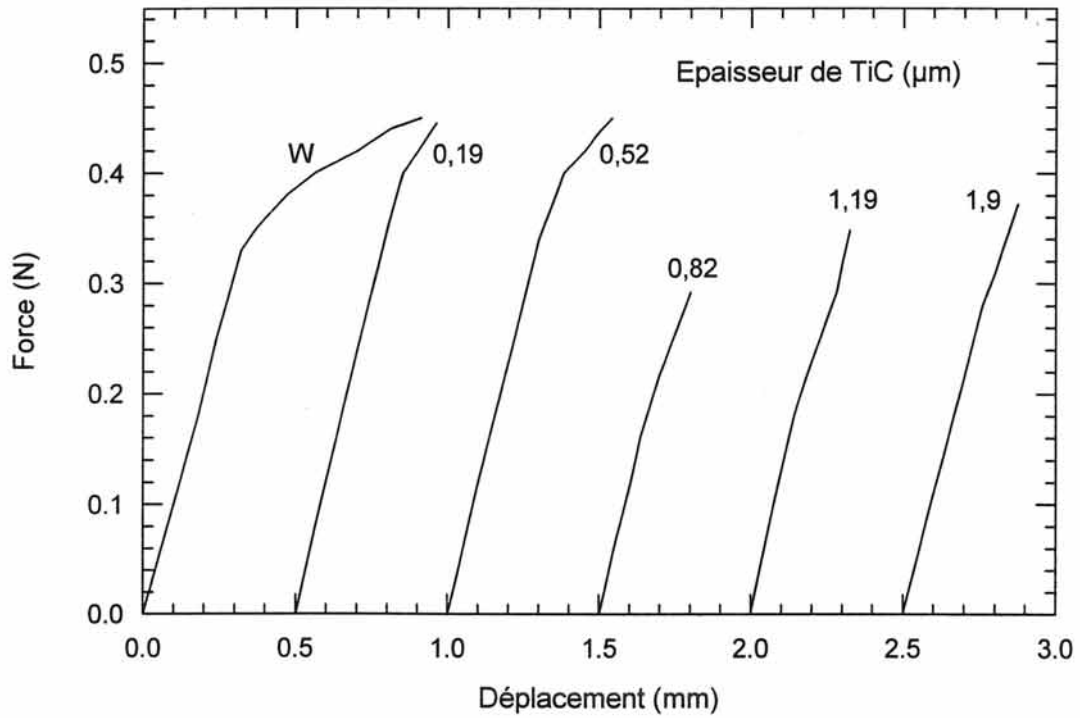


Figure I-7 : Influence de l'épaisseur du dépôt de TiC sur le comportement en traction des filaments W/TiC [Le Petitcorps, 1994].

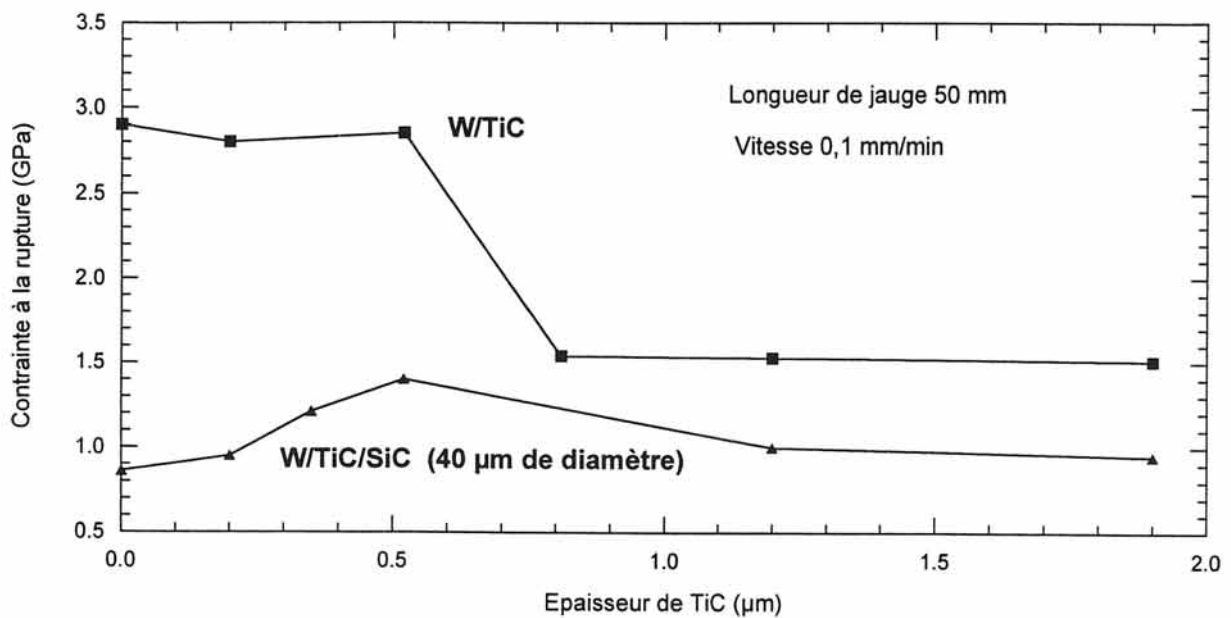


Figure I-8 : Contraintes à la rupture en traction des filaments W/TiC et W/TiC/SiC en fonction de l'épaisseur de TiC [Le Petitcorps, 1994].

Cette étude préliminaire, réalisée entre l'I.C.M.C.B. et la société B.P. par Y. Le Petitcorps et R.A. Shatwell en 1992, a donc montré que l'interposition d'une couche de 0,5 microns de TiC permettait :

- de bloquer la réaction chimique à l'interface W / SiC
- de découpler l'âme de tungstène du dépôt de carbure de silicium.

#### II.4) Etude d'un paramètre influant sur les conditions de dépôt du SiC dans le procédé industriel du D.R.A. : le dioxyde de carbone

Dans le procédé de fabrication du filament Sigma, un grand nombre de paramètres ont été établis dans le but de réaliser des fibres présentant de bonnes propriétés mécaniques avec un rendement optimum (vitesse du dépôt de SiC et vitesse de défilement du filament dans le réacteur élevées). Ces paramètres sont résumés dans le tableau I-4.

Concentration molaire du DCMS dans H <sub>2</sub>	29 %
Vitesse de défilement du substrat filamentaire	13 m/mn
Intensité délivrée dans le filament	358 mA
Débit total des gaz	17,5 l/mn
Longueur du réacteur	4 m

Tableau I-4 : Liste des paramètres établis pour le procédé de fabrication du dépôt de SiC dans les filaments Sigma

Il reste néanmoins un paramètre qu'il est possible de faire varier afin d'améliorer les propriétés mécaniques du filament : il s'agit de la quantité d'un additif utilisé dans le procédé : le dioxyde de carbone.

En effet, lorsque le filament sort du réacteur de dépôt, il se forme à son contact des arcs électriques qui peuvent soit le rompre, soit perturber la croissance des premières couches atomiques de carbure de silicium et, de ce fait, les filaments ont une contrainte à la rupture affaiblie.

Pour éviter la formation de ces arcs, un flux de CO<sub>2</sub> est alors injecté à l'entrée du réacteur, les conditions de dépôt et les propriétés du filament s'en trouvent améliorées à condition de contrôler les teneurs en CO<sub>2</sub> injectées.



La suppression des arcs électriques au niveau de l'électrode de sortie est liée à l'effet du dioxyde de carbone, qui minimise la résistance de contact à l'interface W / SiC [Shatwell, 1991].

Cet effet est confiné dans les premiers microns de dépôt de carbure de silicium.

Le rôle du CO<sub>2</sub> est donc de doper cette couche avec ses atomes d'oxygène, qui pourraient agir comme des donneurs de type n, et réduire la résistance de contact dans des régions où la densité de courant est élevée.

La modification de l'interface tungstène / DCMS, et le fort dopage des premières couches de SiC peuvent affecter la microstructure du dépôt.

En présence de TiC, cet effet reste le même puisque la résistance de contact à l'interface âme / SiC ne dépend pas de la nature de l'âme. Le dopage du carbure de silicium en présence de l'interphase de TiC sera donc tout aussi nécessaire.

### **III. Description de l'appareillage C.V.D.**

Un dispositif de dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique a été conçu de façon à réaliser, en continu, des revêtements de TiC et de SiC sur un substrat filamentaire de tungstène.

Ce réacteur C.V.D. est tout à fait similaire aux réacteurs de production situés au D.R.A., à un facteur d'échelle près puisque les réacteurs de production ont une longueur de 4 m, alors que celui-ci ne mesure que 30 cm. Les différentes parties du réacteur décrites ci-dessous (électrodes, tubes en verre, raccords d'étanchéité, débitmètres, système de défilement du filament, alimentation, frein magnétique) proviennent du D.R.A..

L'appareillage décrit à la figure I-9 comprend trois parties essentielles :

- (1) un dispositif de distribution des gaz
- (2) un réacteur de dépôt
- (3) un système de défilement du filament



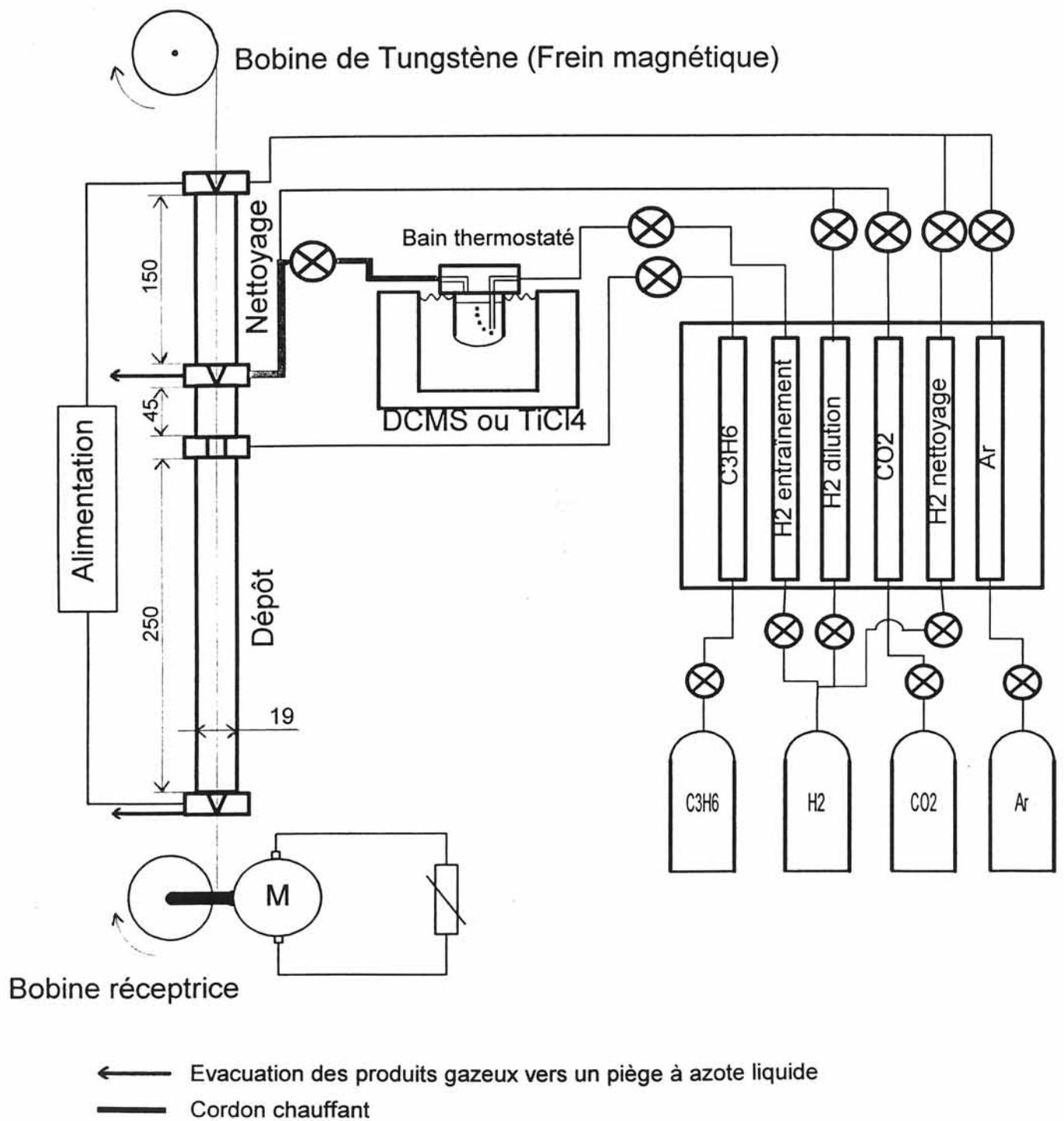


Figure I.9 : Schéma de l'appareillage C.V.D. permettant d'obtenir des dépôt de TiC et de SiC en continu sur substrat filamenteux.



- (1) réacteur de dépôt
- (2) cellule de nettoyage
- (3) cellule de dépôt
- (4) électrodes en acier inoxydable
- (5) bain thermostaté
- (6) bulleur contenant  $TiCl_4$  ou DCMS
- (7) bobine émettrice
- (8) frein magnétique
- (9) alimentation en courant continu
- (10) système de contrôle du frein magnétique
- (11) dispositif de distribution des gaz
- (12) bobine réceptrice motorisée
- (13) enceinte ventilée

Figure I.10 : Dispositif expérimental : appareillage C.V.D. permettant d'obtenir des dépôt de TiC et de SiC en continu sur substrat filamentaire.

### III.1) Le dispositif d'alimentation en gaz

Le précurseur utilisé pour le dépôt de SiC est le dichlorométhysilane (DCMS), de formule chimique  $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2\text{H}$ , liquide à température ambiante, incolore, dont les caractéristiques physiques sont les suivantes : température d'ébullition =  $41^\circ\text{C}$ , rapidement hydrolysé à l'air, et conduisant à la formation de HCl.

La nécessité de disposer de DCMS gazeux a imposé son entraînement par un gaz vecteur ( $\text{H}_2$ ) qui a la particularité d'être aussi un gaz réducteur. La température du bain thermostaté, dans lequel plonge le bulleur contenant le précurseur a été fixée à  $20^\circ\text{C}$ . Toutefois, la connaissance de la concentration en précurseur est délicate. La pression partielle de DCMS entraîné ne peut en effet être exactement prise comme sa tension de vapeur saturante à  $20^\circ\text{C}$ , dans la mesure où le phénomène est dynamique, et donc la cinétique de vaporisation intervient. Le système est hors-équilibre thermodynamique et le déplacement de l'équilibre se fait d'autant plus que le débit du gaz vecteur est élevé. Cependant, dans toute la suite de l'étude, cette approximation sera faite, à savoir que nous considérerons que la pression partielle de DCMS entraîné sera égale à la tension de vapeur saturante de ce dernier à  $20^\circ\text{C}$ , soit de 49 kPa [Zanta, 1969].

Le dioxyde de carbone, utilisé pour éviter la formation d'arcs électriques, est injecté avec le DCMS et de l'hydrogène de dilution dans l'électrode d'entrée du réacteur de dépôt.

Les précurseurs utilisés pour le dépôt de TiC sont le tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ) et le propène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ). Le  $\text{TiCl}_4$  est liquide à température ambiante, incolore et ses caractéristiques physiques sont les suivantes : température d'ébullition =  $136,4^\circ\text{C}$ , rapidement hydrolysé à l'air (fumées blanches abondantes), et conduisant à la formation de HCl.

Tout comme le DCMS, le  $\text{TiCl}_4$  est entraîné par l'hydrogène. Son point d'ébullition étant plus élevé que celui du DCMS, le chauffage du bain-marie thermostaté à des températures de l'ordre de  $60^\circ\text{C}$  se révèle nécessaire pour entraîner une quantité significative de  $\text{TiCl}_4$ . La connaissance de la pression partielle de ce précurseur est tout aussi délicate, pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment. La valeur de cette dernière sera prise par approximation à la tension de vapeur saturante du  $\text{TiCl}_4$  à  $60^\circ\text{C}$ , à savoir 7,4 kPa [Pearce, 1965], [Touanen, 1990]. Un cordon chauffant porté à une température supérieure à celle du bain thermostaté est enroulé autour de la canalisation allant du bulleur au réacteur, afin d'éviter la liquéfaction du  $\text{TiCl}_4$  entraîné.

En ce qui concerne le dépôt de TiC, deux entrées séparées de gaz vecteurs ont été conçues dans un premier temps pour les lignes de  $TiCl_4$  et de  $C_3H_6$ . En effet, il pourrait se produire une réaction exothermique entre les atomes de carbone de l'hydrocarbure et le substrat de tungstène, qui aurait pour conséquence de casser le filament. Pour pallier ce problème, le  $TiCl_4$  est injecté avant l'hydrocarbure afin de refroidir l'âme de tungstène avec une fine couche de titane : il peut ainsi y avoir formation d'une solution solide ductile "tungstène/titane" en périphérie du tungstène.

L'hydrogène de dilution est donc injecté avec le  $TiCl_4$  via l'électrode d'entrée du réacteur de dépôt, alors que le propène entre dans le réacteur au moyen d'une électrode particulière, ne contenant pas de mercure, et située 4,5 cm en aval de l'entrée du  $TiCl_4$ .

Etant données les propriétés corrosives des précurseurs gazeux chlorés ( $TiCl_4$  et DCMS), les conduites gazeuses, et les raccords sont soit en acier inoxydable de qualité 316L, soit en téflon, tout comme les vannes, dont le corps intérieur est en monel.

L'alimentation du réacteur en hydrogène (de pureté N55), en argon, en dioxyde de carbone et en propène est assurée par l'intermédiaire de débitmètres à billes appropriés placés sur un tableau de commande.

### III.2) Le réacteur C.V.D.

Un réacteur à parois froides comprend deux cellules : une pour éliminer l'oxyde de surface de tungstène, l'autre pour effectuer le dépôt. Chaque cellule est constituée d'un tube en verre de 19 mm de diamètre intérieur, obturé à chaque extrémité par une électrode en acier inoxydable. Les cellules sont positionnées verticalement et le mélange gazeux les parcourt de haut en bas. Le stade supérieur permet de nettoyer le fil de tungstène de traces d'oxydes, en le chauffant en atmosphère réductrice hydrogène / argon. Ce dernier gaz a pour effet d'aider au contrôle de la température par une modification de la conductivité des gaz.

Des raccords en téflon terminés de joints toriques en viton permettent d'assurer l'étanchéité entre les tubes de verre et les électrodes, et de réduire ainsi au maximum la pollution du milieu réactif par l'oxygène. Les électrodes contiennent du mercure sur une profondeur de 5 mm. En bas de la cavité contenant le mercure, un rubis, percé à un diamètre de 120 microns, permet à la fibre de passer, tout en empêchant le mercure de tomber grâce à sa tension de surface. De plus, ces électrodes permettent l'entrée et la sortie des gaz par un accès latéral et assurent un contact électrique sur le filament par l'intermédiaire du bain de mercure. Elles possèdent également un système périphérique d'ailettes de refroidissement pour



empêcher toute élévation de température du mercure, dont les émanations sont particulièrement toxiques. Cependant, par mesure de sécurité, le réacteur C.V.D. a été conçu dans une cage ventilée.

Le chauffage du fil de tungstène est assuré par effet Joule à l'aide d'une alimentation, opérant à courant constant : cela permet de découpler l'une de l'autre les deux parties du réacteur. En effet, la résistance du fil de tungstène est affectée de manière significative par les réactions ayant lieu dans chaque partie du réacteur. Si l'alimentation opérait à tension constante, une variation de la résistance du premier réacteur (initiée par le changement du rapport  $H_2/Ar$ , par exemple) affecterait la dissipation d'énergie, et donc les réactions chimiques ayant lieu dans le second réacteur.

Le contrôle de la température du substrat filamentaire lors du dépôt est effectué à l'aide d'un pyromètre optique quand cela est possible (condensation de composés sur les parois du réacteur).

### III.3) Le système de défilement du substrat filamentaire

Le système de défilement du filament comprend deux bobines qui permettent le déroulement du substrat de haut en bas, de manière identique au sens de déplacement des gaz.

La bobine réceptrice est motorisée, tournant à vitesse variable (de 0,2 à 15 m/mn). Pour éviter que le filament traité ne se chevauche tout en se bobinant et entraîne un endommagement du dépôt, un moteur pas à pas permet un décalage progressif de l'enroulement sur toute la largeur de la bobine.

La bobine émettrice (bobine commerciale de fil de tungstène, de 14 microns de diamètre) est fixée sur un frein magnétique situé en amont du réacteur, qui lui impose une tension mécanique constante.

Pour les dépôts de carbure de silicium sur substrat filamentaire de TiC (élaboré lors d'un premier passage dans le réacteur), la bobine émettrice, de même taille que la bobine réceptrice, est très légèrement freinée mécaniquement afin d'empêcher tout dévidage incontrôlé de filament lors du dépôt.

## Chapitre II

### Dépôt de TiC par C.V.D.

<b><u>I) Etude bibliographique du dépôt de TiC par C.V.D..</u></b>	<b>34</b>
<u>I.1) Propriétés et applications du carbure de titane (TiC)</u>	34
<u>I.2) Les précurseurs utilisés pour la CVD du TiC</u>	36
<u>I.3) Influence des paramètres opératoires sur la vitesse de croissance de TiC</u>	39
I.3.1) Influence du rapport C/Ti dans la phase gazeuse	39
I.3.2) Influence de la température	41
I.3.3) Influence du débit total et de la dilution des précurseurs	42
I.3.4) Influence de la nature du substrat	43
<u>I.4) Conclusions de l'étude bibliographique</u>	45
<b><u>II) Etude expérimentale des conditions de croissance de TiC sur un substrat filamentaire de tungstène</u></b>	<b>47</b>
<u>II.1) Définitions des paramètres opératoires caractérisant le procédé de dépôt de TiC</u>	48
<u>II.2) Etude des paramètres expérimentaux : <math>I</math>, <math>Q_{tot}</math>, <math>\alpha</math></u>	50
II.2.1) Influence des paramètres opératoires sur la vitesse de croissance de TiC	50
II.2.2) Morphologie des dépôts	51
II.2.3) Détermination du mécanisme de formation de TiC	54

<u>II.3) Influence du rapport des deux précurseurs (<math>m^{C/Ti}</math>)</u>	57
II.3.1) Influence de $m^{C/Ti}$ sur la vitesse de croissance de TiC	57
II.3.2) Détermination de la composition du TiC déposé	61
<u>II.4) Etude de la vitesse de défilement du substrat (S)</u>	62
II.4.1) Influence de S sur la vitesse de croissance de TiC	62
II.4.2) Analyse du phénomène conduisant à une variation de température du substrat avec S	64
II.4.3) Détermination de la composition des dépôts de TiC	66
<u>II.5) Influence de la géométrie du réacteur</u>	66
II.5.1) Description des géométries des réacteurs	66
II.5.2) Influence de $L_0$ sur la vitesse de croissance de TiC	68
<i>II.5.2.1) Effet du substrat filamentaire</i>	69
<i>II.5.2.2) Effet de la composition de la phase gazeuse</i>	73
II.5.3) Variations de $m^{C/Ti}$ et de S lorsque $L_0 = 17$ cm	77
<u>II.6) Modélisation de la C.V.D. du carbure de titane sur substrat filamentaire de tungstène, à partir des précurseurs gazeux <math>TiCl_4</math>-<math>C_3H_6</math>-<math>H_2</math> dans un réacteur vertical à paroi froide et à pression atmosphérique</u>	80
II.6.1) Aspect géométrique	80
II.6.2) Aspect physico-chimique	81
II.6.3) Principe de résolution	81
II.6.4) Hypothèses concernant la chimie	83
II.6.5) Exploitation des résultats	84
<i>II.6.5.1) Champ de vitesse</i>	84
<i>II.6.5.2) Champ de température</i>	85
<i>II.6.5.3) Champ des fractions molaires de <math>TiCl_4</math></i>	85
<i>II.6.5.4) Champ des fractions molaires de <math>C_3H_6</math></i>	85
<i>II.6.5.5) Détermination de l'épaisseur de TiC déposée</i>	90
<u>II.7) Conclusions</u>	92



## **Chapitre II**

### ***Dépôt de TiC par C.V.D.***

Cette partie aborde l'étude des mécanismes réactionnels conduisant au dépôt de TiC par C.V.D. sur substrat filamentaire de tungstène, dans un réacteur vertical à parois froides.

Dans un premier temps, nous rappellerons les différents travaux réalisés sur le dépôt chimique en phase vapeur du carbure de titane, en tentant de souligner l'influence des nombreux paramètres opératoires sur la vitesse de croissance du TiC et sur les morphologies de dépôts rencontrés.

Nous entreprendrons ensuite une étude expérimentale du dépôt de TiC dans le but d'optimiser les conditions d'obtention d'une interphase de TiC non fragilisante et de morphologie contrôlée pour le filament.

Une modélisation numérique du dépôt de TiC dans le réacteur C.V.D., réalisée au LCTS par C. Descamps, F. Varon et G. Vignolles, permettra de préciser et de discuter les mécanismes réactionnels établis.

## I) Etude bibliographique du dépôt de TiC par C.V.D.

### I.1) Propriétés et applications du carbure de titane (TiC)

Le carbure de titane de composition TiC est une poudre métallique gris clair. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées, de type NaCl, c'est-à-dire sous la forme d'un réseau cubique à faces centrées d'atomes de titane, les atomes de carbone étant localisés dans les interstices octaédriques.

TiC admet un large domaine d'existence ( $\text{TiC}_x$  avec  $0,59 < x < 0,98$  à 1100K [Storm, 1967]).

Le carbure de titane présente une fusion congruente pour des compositions légèrement sous-stoechiométriques, puis un eutectique avec le C à plus fortes concentrations en carbone. La solubilité du carbone dans le titane est très faible, qu'il s'agisse de la forme basse température (Ti- $\alpha$ , structure hexagonale compacte) ou de la forme haute température (Ti- $\beta$ , structure cubique centrée).

Il existe quelques différences entre les diagrammes présentés par les différents auteurs [Rudy, 1965], [Storm, 1967], [Uhrenius, 1984], mais les domaines d'existence des diverses phases (Ti, C et  $\text{TiC}_x$ ) sont complètement connus.

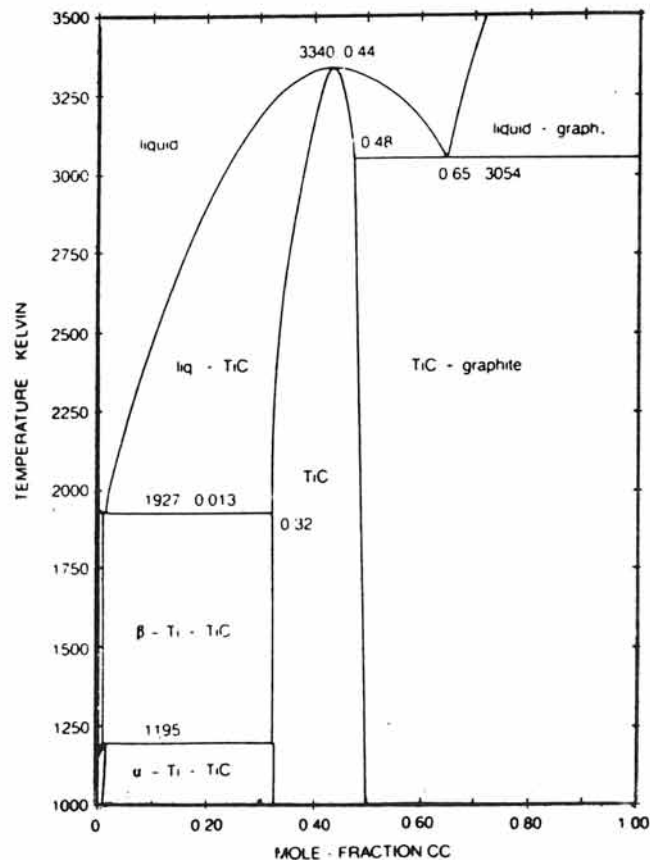


Figure II.1 : Diagramme de phase Ti - C calculé [Uhrenius, 1984].

Le paramètre de maille varie entre 4,29 et 4,33 Å, suivant la composition (figure II.2). Ce comportement peut s'expliquer par l'apparition de lacunes de carbone.

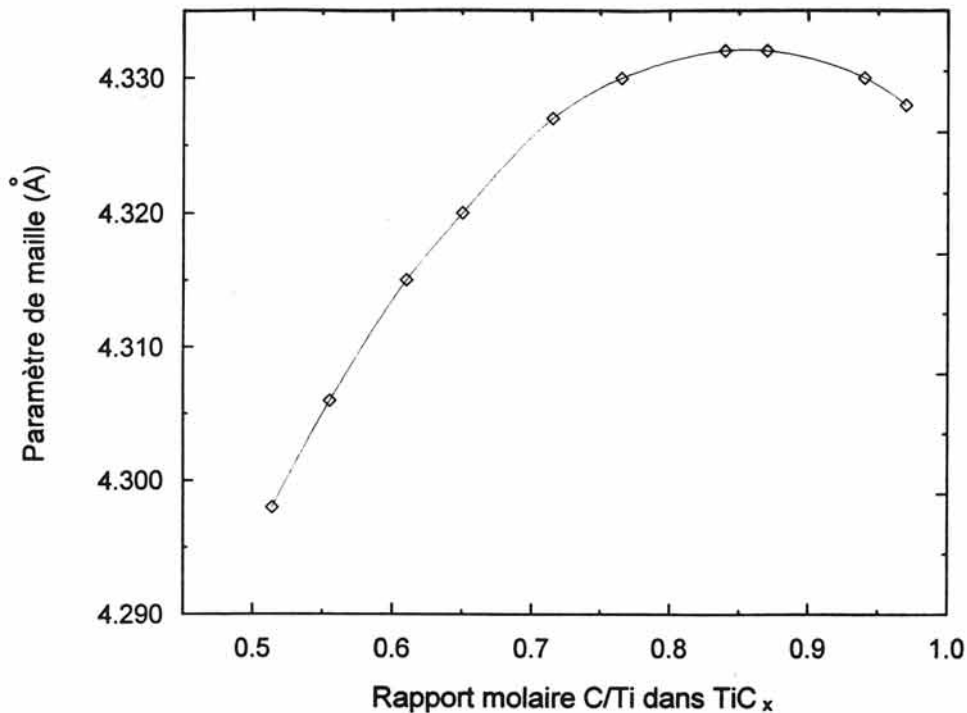


Figure II.2 : Variation du paramètre de maille du carbure de titane en fonction de la composition [Storms, 1967].

Le carbure de titane est un matériau réfractaire présentant une très grande dureté (8 à 10 dans l'échelle de Mohs). Sa principale application est d'être utilisé comme revêtement sur les outils de coupe (WC-Co) afin d'augmenter la durée de vie de ces matériaux.

Chimiquement très stable, il est très résistant aux acides (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mais peut être attaqué par un mélange HNO<sub>3</sub> + HF ou des solutions de sels alcalins fondus.

La résistance du carbure de titane à l'oxydation est assez faible. Un gain de masse peut être observé lorsque TiC est traité sous des pressions d'oxygène comprises entre 4 et 16 kPa, pour des températures aussi basses que 350°C [Shimada, 1992]. Les oxycarbures et les sous-oxydes de titane (TiO<sub>x</sub>, x < 2) se formeraient au début du processus d'oxydation. Une couche protectrice d'anatase (TiO<sub>2</sub>) ne se produirait pas avant 700°C. Une oxydation quasi complète de TiC est réalisée après une heure de traitement sous oxygène sec à 850°C [Racault, 1993].

Doté d'un module d'Young élevé, il présente une résistance à la déformation assez faible et un caractère fragile marqué de par sa faible résistance à la fissuration.

Cependant, sa faible résistivité électrique lui permet d'être élaboré par C.V.D. à l'aide de la présente technologie.

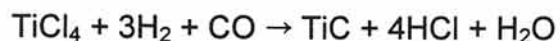
Propriétés physiques et mécaniques	TiC <sub>x</sub>	Références
Densité	4,51-4,91	[Nickl, 1971]
$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) (0 - 1000°C)	6,8 ± 0,5 7,6	[Nickl, 1971] [Touloukian, 1967]
Résistivité spécifique ( $\mu\Omega \text{ cm}$ ) (1000°C)	50	[Friederich, 1925]
Température de fusion (°C)	3340	[Uhrenius, 1984]
Module d'Young (GPa)	440	[Le Petitcorps, 1992]
Déformation à la rupture $\epsilon^R$ (%)	0,3	[Le Petitcorps, 1992]
Ténacité $K_{Ic}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	2,5 - 3	[Le Petitcorps, 1992]
Coefficient de Poisson	0,19	[Le Petitcorps, 1992]
Microdureté (kg/mm <sup>2</sup> )	2000 - 3000	[Nickl, 1971]
Dureté (échelle de Mohs)	8 à 10	[Friederich, 1925]

Tableau III.1 : Quelques propriétés physiques et mécaniques du TiC.

### I.2) Les précurseurs utilisés pour la C.V.D. du TiC

Le carbure de titane peut être déposé par de nombreuses méthodes, les conditions de dépôt (pressions partielles, débits volumiques, température) sont de plus très variables selon le procédé.

Le dépôt chimique en phase vapeur est réalisé en atmosphère réductrice :



C'est le procédé qui permet de préparer un carbure très pur, polycristallin ou monocristallin. La méthode est basée sur une décomposition et réaction simultanées d'un mélange gazeux d'un chlorure métallique avec oxyde de carbone, ou hydrocarbure sur une surface chaude d'un filament en tungstène ou en carbone.

Un trait commun regroupe les techniques C.V.D. : le vecteur de titane est généralement du tétrachlorure de titane.

En revanche, les espèces transportant le carbone peuvent être très variées.

La vitesse de croissance du dépôt de TiC dépend du type d'hydrocarbure utilisé (figure II.3).

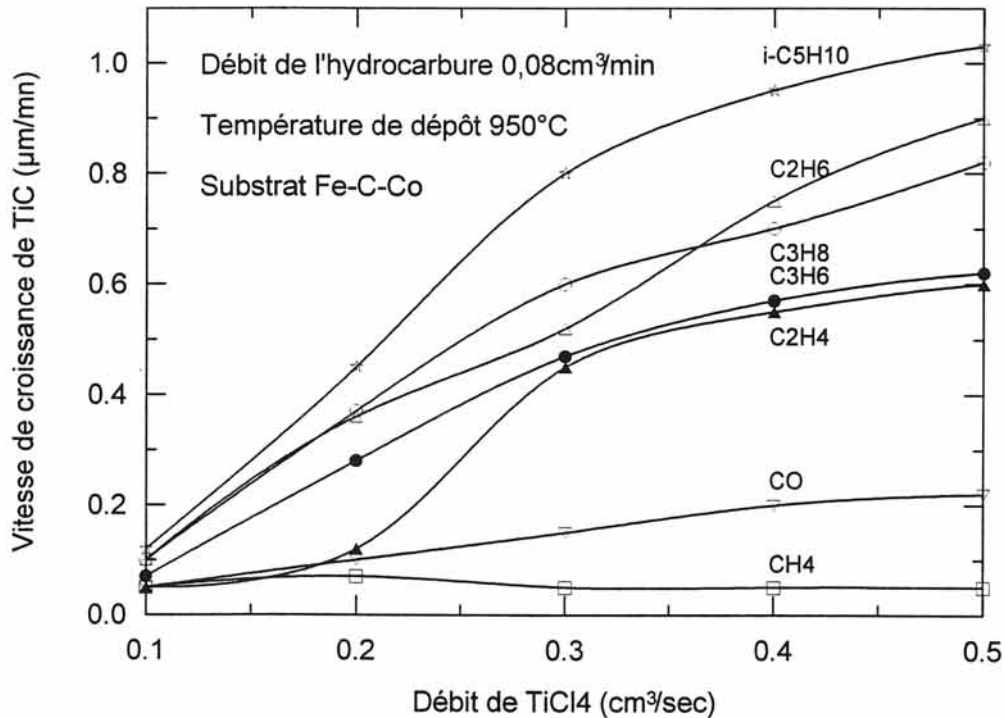


Figure II.3 : Influence de l'espèce hydrocarbonée sur la vitesse de croissance du TiC [Takahashi, 1967]

La vitesse de croissance du dépôt de TiC est d'autant plus importante que le précurseur hydrocarboné est instable.

augmentation de la vitesse de croissance de TiC



CH<sub>4</sub>, CO < alcènes (propène, éthylène) < alcanes (propane, i-pentane).

De même, Bartsch montre qu'il existe une différence importante entre les réactivités des hydrocarbures aliphatiques à longue chaîne, et les aromatiques [Bartsch, 1992]. Les vitesses de croissance des dépôts de TiC sont classées ainsi :

CH<sub>4</sub> < benzène < xylène << cyclohexane < n-heptane.

La nature du composé carboné affecte la vitesse de croissance mais aussi la structure de la couche. Par exemple, des couches de TiC déposées à partir du benzène sont constituées d'un dépôt initial de microstructure très fine, puis de

cristaux colonnaires. En remplaçant le benzène par l'heptane, seule la structure colonnaire constituée de grains larges est présente sur toute l'épaisseur.

Vandenbulcke a réalisé une étude thermodynamique de la C.V.D. du TiC non-stoechiométrique dans le système Ti-C-H-Cl à 1300-1500 K [Vandenbulcke, 1981]. Il a ensuite comparé ses calculs avec les résultats de différents travaux expérimentaux utilisant des hydrocarbures divers pour déposer TiC par C.V.D. :

- La plupart des études expérimentales et des applications industrielles utilisent le méthane associé au  $TiCl_4$  pour déposer TiC sous pression réduite à 1300 K. La très grande différence entre les résultats expérimentaux d'auteurs utilisant ce mélange [Jonsson, 1980] avec les prévisions thermodynamiques de Vandenbulcke montre clairement que ce système est très loin de l'équilibre thermodynamique. Pour ce mélange, le procédé est limité par la cinétique de décomposition de  $CH_4$ . Une sursaturation élevée de méthane est alors nécessaire pour optimiser la vitesse de dépôt et la composition des dépôts de TiC.
- Le tétrachlorure de carbone est une espèce utilisée par Reichle et Nickl dans un réacteur à parois froides, à pression atmosphérique et dans une gamme de température de 1200 à 1600°C [Nickl, 1971]. La comparaison de leurs résultats expérimentaux avec les calculs thermodynamiques réalisés par Vandenbulcke montre que des conditions proches de l'équilibre ont été atteintes avec ce système à l'interface solide - gaz.
- De même, avec le propane, utilisé par Takahashi pour déposer TiC dans des réacteurs à parois chaudes, les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les calculs thermodynamiques, ce qui prouve qu'avec ce précurseur hydrocarboné, le dépôt de TiC est réalisé dans des conditions très proches de l'équilibre [Takahashi, 1967].
- Enfin, le mélange  $TiCl_4$ - $C_7H_8$ - $H_2$  a été utilisé par Subrahmanyam [Subrahmanyam, 1980]. Pour des débits relativement faibles ( $450 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ), la vitesse de dépôt est contrôlée par le transfert de masse des réactifs vers le substrat à des températures supérieures à 1050°C. Pour des températures plus faibles, les réactions chimiques hétérogènes de surface contrôlent le processus.

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur est donc influencé par la nature de l'hydrocarbure. La limitation cinétique intervient lors de la décomposition de l'espèce carbonée, principalement lorsque le méthane est utilisé.

Dans le cas des paraffines, les mécanismes de décomposition impliquent la participation de radicaux libres et le procédé se fait par des réactions en chaîne.

La pyrolyse du méthane procède différemment des autres hydrocarbures car la liaison carbone-carbone est beaucoup plus faible qu'une liaison carbone-hydrogène. La constante de vitesse de la réaction d'initiation de pyrolyse du méthane est en effet 25000 fois plus faible que celle de l'éthylène [Vandenbulcke, 1981].

Pour le procédé de dépôt chimique de TiC réalisé en continu sur substrat filamentaire de tungstène, la vitesse de dépôt du TiC doit être suffisamment importante car le temps de séjour des espèces gazeuses dans le réacteur est court (de l'ordre de 3,3 secondes). Un hydrocarbure aliphatique au moins en "C<sub>2</sub>" (oléfine ou paraffine) sera donc choisi préférentiellement au méthane ou aux hydrocarbures aromatiques.

### 1.3) Influence des paramètres opératoires sur la vitesse de croissance de TiC

#### 1.3.1) Influence du rapport C/Ti dans la phase gazeuse

Un des paramètres important qui caractérise le dépôt de TiC est le rapport des atomes de carbone sur ceux de titane dans la phase gazeuse. Ce paramètre, appelé **M** ou  $m^{C/Ti}$  est défini de la manière suivante pour le méthane et le propane :

$$m^{C/Ti} = [CH_4] / [TiCl_4]$$

$$m^{C/Ti} = 3x[C_3H_8] / [TiCl_4]$$

où  $[CH_4]$ ,  $[TiCl_4]$  et  $[C_3H_8]$  sont les concentrations respectives de ces composés.

Différents auteurs ont utilisé  $TiCl_4$ ,  $CH_4$  et  $H_2$  pour déposer  $TiC_x$  sur des substrats de carbures cémentés (WC-Co) ou d'alumine dans des réacteurs à parois chaudes entre 950 et 1060°C et sous pression réduite [Lindström, 1973], [Hintermann, 1973], [Stjernberg, 1977], [Hara, 1977].

Dans tous les cas, la vitesse de croissance de TiC augmente lorsque  $m^{C/Ti}$  augmente ( $1/4 < m^{C/Ti} < 4$ ).

Lorsque le gain de masse du dépôt de TiC réalisé sur le substrat de carbure cémenté est tracé en fonction du temps de dépôt à 1000°C (figure II.4), le comportement est linéaire, excepté au début de l'expérience où il augmente rapidement : une partie de carbone requis pour la formation de TiC provient du substrat, et le reste de la phase gazeuse. Initialement, le carbone est facilement



prélevé dans le substrat riche en carbone, ce qui implique une vitesse de croissance rapide (C.V.D. réactive). Ceci est d'autant plus marqué pour des températures inférieures à 1000°C où la phase gazeuse n'est pas suffisamment réactive pour fournir le carbone nécessaire. Mais, au fur et à mesure que le TiC croît, le carbone de la partie superficielle du substrat est consommé et la distance diffusionnelle augmentée.

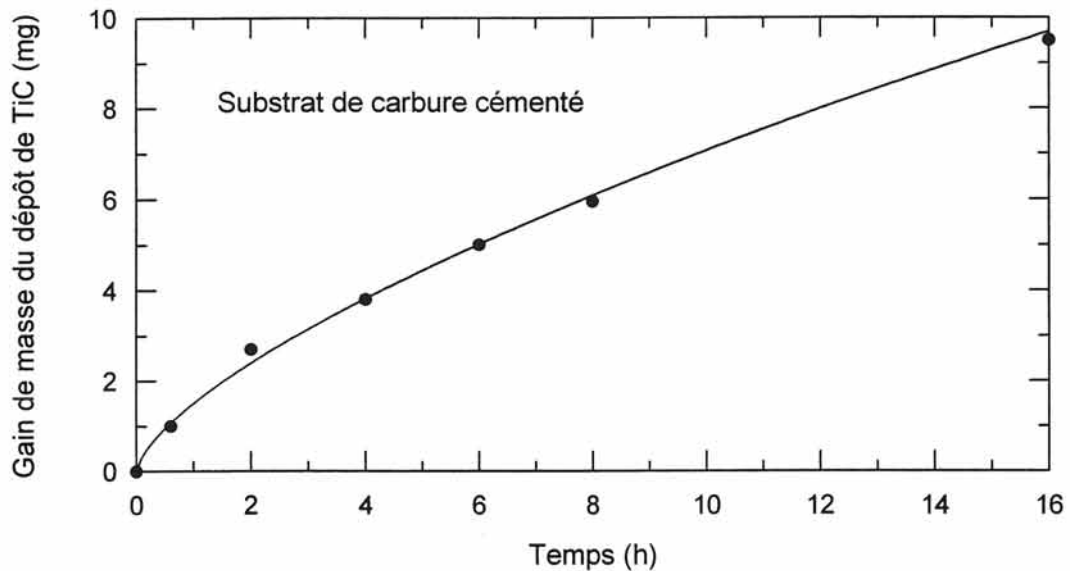


Figure II.4 : Gain de masse du dépôt de TiC en fonction du temps de dépôt [Stjernberg, 1977].

Derre, Ducarroir et Teyssandier ont étudié l'influence des nombreux paramètres contrôlant le dépôt de TiC sur de l'acier dans un réacteur à parois froides au moyen de plans d'expériences [Derre, 1989]. Le facteur qui semble avoir le plus d'influence sur le gain de poids de l'échantillon et l'épaisseur du dépôt est la fraction molaire de méthane dans la phase gazeuse.

Eroglu a plus récemment étudié le système  $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  dans un réacteur à parois chaudes à 10,7 kPa et 1100°C sur un substrat plan de graphite [Eroglu, 1995]. Dans ces conditions, la vitesse de dépôt de TiC croît linéairement jusqu'à des valeurs de  $m^{C/Ti}$  pouvant atteindre 18. Cependant, cette variation de  $m^{C/Ti}$  n'implique pas une variation de composition de  $\text{TiC}_x$ . Ce dernier, analysé en spectrométrie des électrons Auger et par diffraction des rayons X, serait dans tous les cas de composition  $\text{TiC}_{0,98}$ .

Lorsque TiC est déposé à partir du mélange gazeux  $\text{TiCl}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$  dans un four à 1000°C et à pression atmosphérique sur un substrat plan de fer [Takahashi, 1967], sa vitesse de croissance augmente avec le rapport  $m^{C/Ti}$ . Cette vitesse tend vers une valeur limite lorsque  $m^{C/Ti}$  est proche de l'unité.

D'autres auteurs ont étudié l'influence de ce mélange gazeux dans des conditions similaires, hormis la nature du substrat (substrat plan de carbure cémenté). Il apparaît de même que la vitesse de croissance du dépôt de TiC croît linéairement avec le rapport  $m^{C/Ti}$ , jusqu'à une valeur limite qui peut varier d'un auteur à l'autre :  $m^{C/Ti} = 1,6$  [Baik, 1984], ou  $m^{C/Ti} = 0,9$  [Kim, 1985].

Au delà de cette valeur limite, il y aurait formation de suies qui interrompraient la formation de TiC. La pyrolyse du propane serait en effet activée par l'effet catalytique du titane et de ses sous-chlorures, ce qui produirait des suies amorphes [Cullis, 1974], [Yamina, 1972].

Reichle et Nickl [Nickl, 1971] ont établi une relation expérimentale entre le taux de carbone dans la phase gazeuse (système  $TiCl_4-CCl_4-H_2$ ) et dans le dépôt. Lorsque  $m^{C/Ti}$  varie de 0,1 à 1, la composition du carbure de titane déposé oscille entre  $TiC_{0,82}$  et  $TiC_{0,98}$ .

De même, Lee et Richman établissent une relation linéaire entre l'épaisseur de TiC déposé sur un substrat plan de carbure cémenté à 1050°C et le débit de toluène entrant dans un réacteur à parois froides et à pression atmosphérique [Lee, 1973]. Compte tenu du nombre important d'atomes de carbone dans le toluène, les valeurs de  $m^{C/Ti}$  calculées pour ces expériences sont très élevées ( $17,5 < m^{C/Ti} < 98$ ).

### 1.3.2) Influence de la température

Quels que soient le type de réacteur (parois chaudes ou froides) et l'hydrocarbure associé au  $TiCl_4$ , la température du substrat et de la phase gazeuse sont des paramètres très influents sur la vitesse de croissance du dépôt.

Pour le système  $TiCl_4-C_7H_8-H_2$ , et dans un réacteur à parois froides, la vitesse de dépôt de TiC croît avec la température jusqu'à 1100°C : la cinétique de croissance du dépôt est limitée par les réactions de surface pour  $T < 1100^\circ C$ . Au dessus de cette température, elle est limitée par le transfert de masse et la vitesse de dépôt dépend du débit total des précurseurs gazeux [Lee, 1973] (figure II.5).

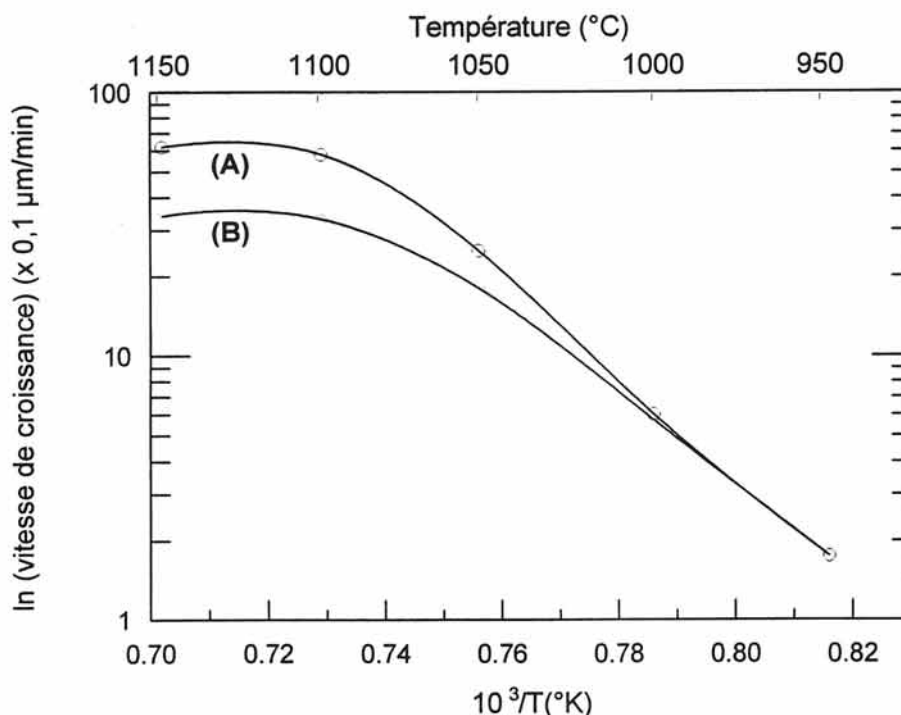


Figure II.5 : Influence de la température et du débit total sur la vitesse de croissance du dépôt de TiC à partir du mélange  $\text{TiCl}_4\text{-C}_7\text{H}_8\text{-H}_2$  [Lee, 1973]  
 Courbe (A) :  $1500 \text{ cm}^3/\text{mn}$  de  $\text{H}_2$  entraînant le toluène à  $-18^\circ\text{C}$   
 Courbe (B) :  $1000 \text{ cm}^3/\text{mn}$  de  $\text{H}_2$  entraînant le toluène à  $-18^\circ\text{C}$ .

Takahashi, ainsi que Kim ont étudié l'influence de la température ( $850 < T < 1050^\circ\text{C}$ ) sur le dépôt de TiC à partir du propane, du  $\text{TiCl}_4$  et de l'hydrogène dans des réacteurs à parois chaudes et sur des substrats de carbure cimenté. La vitesse de dépôt augmente avec la température puis diminue ensuite. La diminution de la vitesse de dépôt pour des températures supérieures serait due à la nucléation homogène en phase gazeuse, qui réduit la concentration effective des réactifs à la surface du substrat. En dessous de  $850^\circ\text{C}$ , seules des suies seraient observées sur le substrat.

Selon Takahashi, l'optimum de la vitesse de croissance en fonction de la température dépend du rapport  $m^{\text{C/Ti}}$ . Il se situe vers  $1000^\circ\text{C}$  pour des valeurs de  $m^{\text{C/Ti}}$  comprises entre 0,5 et 1, et vers  $950^\circ\text{C}$  pour  $m^{\text{C/Ti}}$  égal à 0,25 [Takahashi, 1967].

### I.3.3) Influence du débit total et de la dilution des précurseurs

Pearce et Marek ont étudié les mécanismes de formation du TiC à partir de  $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  pour différentes pressions partielles d'hydrogène. Dans chaque cas, les spectres de diffraction des rayons X indiquent que seul le TiC dit "stoéchiométrique"

serait formé. De plus, la dilution des précurseurs dans l'hydrogène n'engendre aucune incidence sur la vitesse de croissance de TiC [Pearce, 1968].

Pour le même mélange gazeux, des résultats de plan d'expériences ont montré que le débit total avait une très faible influence sur la prise de poids et l'épaisseur du dépôt [Derre, 1989]. Ces résultats confirment que dans la gamme de température 950-1050°C, la cinétique de formation de TiC n'est pas limitée par le transfert diffusionnel des précurseurs en phase gazeuse.

Lee a en effet montré que le débit total des réactifs commençait à avoir une influence sur la vitesse de croissance du dépôt à partir de 1100°C, lorsque le transport des réactifs devient l'étape limitante à la formation de TiC [Lee, 1973] (figure II.5).

Par conséquent, la cinétique de formation de TiC est limitée, de manière classique, par les réactions hétérogènes de surface aux faibles températures de dépôt et par la diffusion des réactifs en phase gazeuse aux températures de dépôt élevées.

#### I.3.4) Influence de la nature du substrat

De nombreux auteurs ont étudié la C.V.D. du TiC sur les carbures cimentés WC-Co à partir des précurseurs  $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  [Konyaschin, 1994] :

Il existe un mécanisme d'interaction entre les espèces gazeuses contenant du chlore (Cl, HCl, etc, issus de la réduction de  $\text{TiCl}_4$  en sous-chlorures) et la surface du substrat de carbure cimenté :

- dans un premier temps, les espèces chlorées interagissent avec la phase de Co. En effet, la vitesse de chloration du Co est supérieure à celle de WC [Zelikman, 1977], [Zelikman, 1978]. Ainsi sont formés des chlorures volatils de Co ( $\text{CoCl}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ), et de W dissout dans la phase au Co ( $\text{WCl}_2$ ). Le carbone dissout dans la phase au Co ne réagit pas avec les espèces gazeuses chlorées, mais avec les sous-chlorures de titane volatils  $\text{TiCl}_x$ , formant un germe de TiC. Ainsi, la germination du dépôt de TiC a lieu sur la surface de la phase contenant du cobalt, et non sur la phase WC,

- simultanément, le carbone diffuse à travers la phase au Co, et il y a formation d'une phase décarburée ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  ou  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ), nommée phase  $\eta$ . Le processus de chloration et de redéposition du Co, ainsi que la diffusion du Co dans la couche de

TiC apparaît alors, avec pour conséquence des concentrations de Co relativement élevées dans le dépôt,

- de la même manière, la chloruration de WC conduit à la formation de chlorures de tungstène et de carbone libre, qui peut alors réagir avec les sous-chlorures de titane. Les chlorures de tungstène peuvent conduire à un dépôt de tungstène au sein du dépôt de TiC.

L'interaction entre le substrat et la phase gazeuse diminue après la formation d'une couche continue de TiC. Le dépôt croît, jusqu'à formation d'une couche initiale de 1 à 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La vitesse de croissance de cette couche initiale est supérieure à celle du dépôt total (voir figure II.4) ; elle dépend de la concentration en carbone dans le substrat, mais pratiquement pas de la concentration de méthane dans la phase gazeuse.

La couche initiale est composée de fins cristaux, d'environ 100 nm, alors que la taille des cristaux de TiC dans la couche supérieure (d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$ ) peut atteindre 1 à 2  $\mu\text{m}$  de diamètre.

La figure II.6 montre l'influence du rapport  $\text{CH}_4 / \text{TiCl}_4$  dans la phase gazeuse sur la vitesse de dépôt de TiC, sur des substrats contenant du cobalt et du nickel, ainsi que sur de l'alumine.

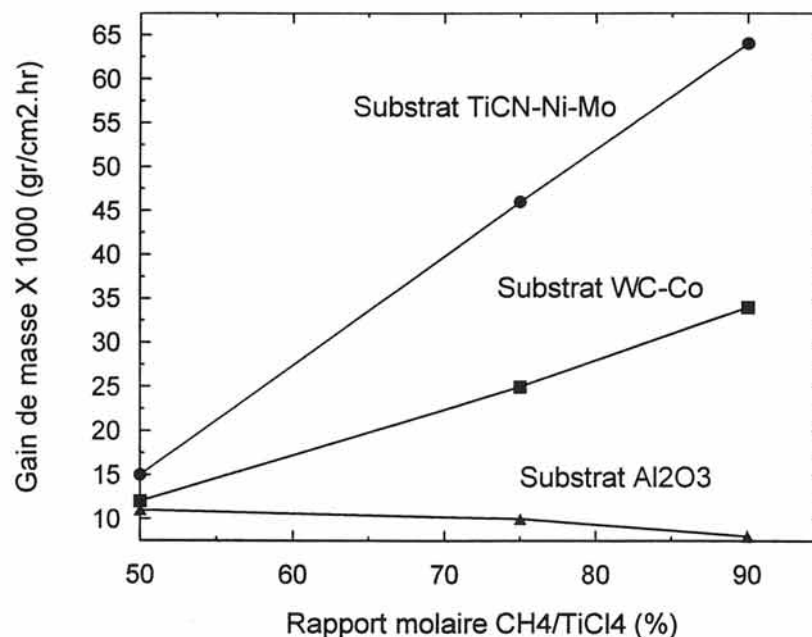


Figure II.6 : Influence du substrat et du rapport molaire  $\text{CH}_4 / \text{TiCl}_4$  sur la vitesse de croissance de TiC

$T = 1050^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $m^{C/\text{Ti}} = 8$  et  $Q_{\text{tot}} = 150 \text{ l/h}$  [Konyashin, 1996].

L'influence des métaux du groupe du fer (Fe, Ni, Co) sur la vitesse de croissance de TiC est donc reliée de manière évidente à la décomposition des hydrocarbures (dans ce cas, le méthane) sur la surface de croissance du dépôt.

L'allure des courbes de la figure II.6 est due à la présence (ou l'absence) de surface libre nécessaire pour permettre l'adsorption des espèces gazeuses. Cela entraîne une augmentation (ou une diminution) de la réactivité des molécules de méthane adsorbées sur le substrat. De plus, il apparaît que les substrats contenant du C semblent favoriser une vitesse de croissance de TiC importante.

Sur substrat plan de tungstène, il a été établi que pendant les premières étapes du dépôt, des monocristaux de TiC de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre se forment [Hauptfear, 1993] : cela suggère que le dépôt de TiC sur le tungstène se fait par le mode de croissance de Volmer-Weber (voir figure III.3 du chapitre III).

#### I.4) Conclusions de l'étude bibliographique

Nous avons vu dans cette première partie de chapitre que les paramètres importants pour la C.V.D. du TiC sont la nature des précurseurs gazeux, ainsi que leur proportion dans la phase gazeuse, la température du substrat et/ou de la phase gazeuse selon que le procédé utilisé est la C.V.D. à parois froides ou chaudes, le débit total des précurseurs, ainsi que leur dilution dans l'hydrogène ou l'argon et la nature du substrat.

Les précurseurs généralement utilisés sont le tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ) et un hydrocarbure, alors que l'hydrogène sert de gaz vecteur et réducteur. La nature de l'hydrocarbure influe sur la vitesse de croissance et la structure du dépôt de TiC. La vitesse de croissance du dépôt est d'autant plus importante que le précurseur hydrocarboné est instable. En effet, une limitation cinétique intervient lors de la décomposition de l'espèce carbonée, principalement lorsque le méthane est utilisé. Un hydrocarbure aliphatique au moins en " $\text{C}_2$ " (dans notre étude, notre choix s'est porté sur le propène  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) sera donc choisi préférentiellement afin de s'affranchir de cette limitation cinétique.

La proportion des précurseurs dans la phase gazeuse (rapport C/Ti) et la température du substrat et/ou de la phase gazeuse sont les paramètres qui semblent avoir le plus d'incidence sur la vitesse de croissance du dépôt du TiC. Cette dernière croît dans un premier temps lorsque le rapport C/Ti et la température augmentent. La vitesse de croissance de TiC tend vers une valeur limite ensuite pour de forts taux de carbone en phase gazeuse (formation de suies qui viennent inhiber la



formation de TiC) ou des températures du substrat ou de la phase gazeuse élevées (cinétique de dépôt limitée par le transport des réactifs dans la phase gazeuse).

La composition du  $TiC_x$  déposé peut varier avec le rapport C/Ti dans la phase gazeuse. Cette relation dépend néanmoins de la nature de l'hydrocarbure, et des conditions d'équilibre du système utilisé.

La dilution des précurseurs et leur débit total n'ont d'influence sur la vitesse de croissance du TiC qu'aux températures élevées de dépôt ( $T > 1100^\circ C$ ), lorsque la cinétique de dépôt est limitée par la diffusion des réactifs en phase gazeuse.

Enfin, la nature et la composition du substrat viennent modifier la décomposition des hydrocarbures (surface catalytique) et par conséquent la vitesse de croissance du dépôt de TiC.



## II) Etude expérimentale des conditions de croissance de TiC sur un substrat filamentaire de tungstène

Cette étude de l'influence des paramètres opératoires (température, débits des précurseurs, vitesse de défilement du substrat, géométrie du réacteur) a été entreprise dans le but, d'une part, de comprendre les mécanismes réactionnels régissant le dépôt de TiC dans un réacteur vertical à parois froides et, d'autre part, d'obtenir les conditions optimales pour le dépôt d'une interphase de TiC non fragilisante pour le filament, avec, si possible, une composition chimique et une morphologie contrôlées.

La réalisation d'une interphase de TiC a déjà été abordée entre l'I.C.M.C.B. et le D.R.A. par Y. Le Petitcorps et R.A. Shatwell en 1992 [Le Petitcorps, 1994].

Une étude préliminaire a montré que l'interposition d'une couche de 0,5 µm de TiC permettait :

- d'éviter la réaction chimique W / SiC
- de découpler mécaniquement l'âme de W du dépôt de carbure de silicium.

Les précurseurs utilisés pour le dépôt de TiC sont le **tétrachlorure de titane**, TiCl<sub>4</sub>, entraîné par l'hydrogène, et le **propène**. Ce dernier a été sélectionné pour son faible coût, sa disponibilité sur le site de production et sa relative facilité à se pyrolyser (par rapport au méthane par exemple).

Ces précurseurs se décomposent au contact du filament de tungstène chauffé par effet Joule et se condensent en un dépôt de carbure de titane selon la réaction globale :



Deux entrées séparées de gaz vecteurs ont été conçues pour les lignes de TiCl<sub>4</sub> et de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (voir figure I.9).

Il se produit, en effet, une réaction exothermique entre les atomes de carbone de l'hydrocarbure pyrolysé et le substrat de tungstène, qui a pour conséquence de former un carbure et de rompre le filament. Pour pallier ce problème, le TiCl<sub>4</sub> est injecté avant l'hydrocarbure, afin de revêtir l'âme de tungstène par une fine couche de titane ; il peut ainsi y avoir formation d'une solution solide ductile "tungstène/titane" en périphérie du tungstène, puis croissance du TiC à partir de ce nouveau substrat.

## II.1) Définitions des paramètres opératoires caractérisant le procédé de dépôt de TiC

Le dépôt de TiC peut être caractérisé par les paramètres opératoires suivants :

1. **I** l'intensité délivrée par l'alimentation dans le filament, en mA.
2. **Q<sub>tot</sub>** le débit total des gaz, en cm<sup>3</sup> / mn, dans les conditions standards.
3. **α** le rapport de dilution Q<sub>tot</sub> / Q<sub>TiCl<sub>4</sub></sub> dans la phase gazeuse.
4. **m<sup>C/Ti</sup>** le rapport des atomes de carbone sur ceux de titane dans la phase gazeuse.
5. **S** la vitesse de défilement de la fibre, en m / mn.

Nous avons vu dans le chapitre I lors de la description de l'appareillage que la lecture de la température du filament dans le réacteur de verre se fait à l'aide d'un pyromètre optique. Or, au cours de l'expérience de dépôt de TiC, il se forme, suite à la réduction du précurseur chloré, un dépôt rose de TiCl<sub>3</sub>, qui se condense sur les parois froides du réacteur et empêche la lecture pyrométrique.

Les paramètres choisis dans cette étude pour caractériser de manière précise et reproductible l'apport thermique transmis au substrat filamentaire sont donc l'intensité délivrée par l'alimentation et la mesure de la tension aux bornes des électrodes du réacteur de dépôt (figure I.9).

Pour la détermination des débits partiels, des débitmètres à bille contrôlent les débits volumiques dans les conditions standards (25°C et 1atm) des gaz : hydrogène, argon, et propène. Trois sources d'hydrogène sont utilisées (voir figure I.9) :

- H<sub>2net</sub> : l'hydrogène pour la cellule de nettoyage
- H<sub>2vap</sub> : l'hydrogène d'entraînement du TiCl<sub>4</sub>
- H<sub>2dil</sub> : l'hydrogène de dilution dans le réacteur de dépôt.

Le débit total des gaz dans la cellule de nettoyage est Q<sub>Ar</sub> + Q<sub>H<sub>2net</sub></sub> ; il est maintenu constant pour tous les dépôts réalisés. Ces gaz sont ensuite éliminés.

Le débit total des gaz dans le réacteur de dépôt,  $Q_{tot}$  mentionné ci-dessus, est :

$$Q_{tot} = Q_{TiCl_4} + Q_{H_2vap} + Q_{H_2dil} + Q_{C_3H_6}$$

Or,  $Q_{TiCl_4} = Q_{H_2vap} / \beta,$

ce facteur  $\beta$  étant défini par:

$$\beta = (P_{tot} - P_{TiCl_4}) / P_{TiCl_4}$$

La pression totale est égale à 1atm et la pression partielle de  $TiCl_4$  est estimée à sa tension de vapeur saturante à 60°C, soit à 50 mmHg [Pearce, 1965], [Touanen, 1990]. Donc  $\beta$  est égal à 14,2 et :

$$Q_{tot} = 1,07 \times Q_{H_2vap} + Q_{H_2dil} + Q_{C_3H_6}$$

Le paramètre  $\alpha$ , défini comme le rapport de dilution du  $TiCl_4$  peut alors se calculer ainsi :

$$\alpha = 14,2 \times (Q_{tot} / Q_{H_2vap})$$

Enfin, le paramètre  $m^{C/Ti}$  a été choisi de par son utilisation dans la littérature. Il se calcule de la manière suivante :

$$m^{C/Ti} = \frac{3 \times [C_3H_6]}{[TiCl_4]}$$

où  $[TiCl_4]$  et  $[C_3H_6]$  sont les concentrations respectives de ces composés.

soit :

$$m^{C/Ti} = 42,6 \times (Q_{C_3H_6} / Q_{H_2vap})$$

Dans la suite de cette étude, et afin de déterminer les paramètres influant sur la vitesse de croissance de TiC et sa morphologie, des expériences ont été réalisées, pour lesquelles un seul des cinq paramètres énumérés ci-dessus varie.

## II.2) Etude des paramètres expérimentaux : I, $Q_{tot}$ et $\alpha$

### II.2.1) Influence des paramètres opératoires sur la vitesse de croissance de TiC

L'intensité délivrée permet de mettre en évidence l'effet de la température sur la vitesse de dépôt (figure II.7), alors que le débit total des gaz ( $Q_{tot}$ ), ainsi que la dilution des précurseurs gazeux dans l'hydrogène ( $\alpha$ ) n'agissent pas sur l'épaisseur déposée (figure II.8).

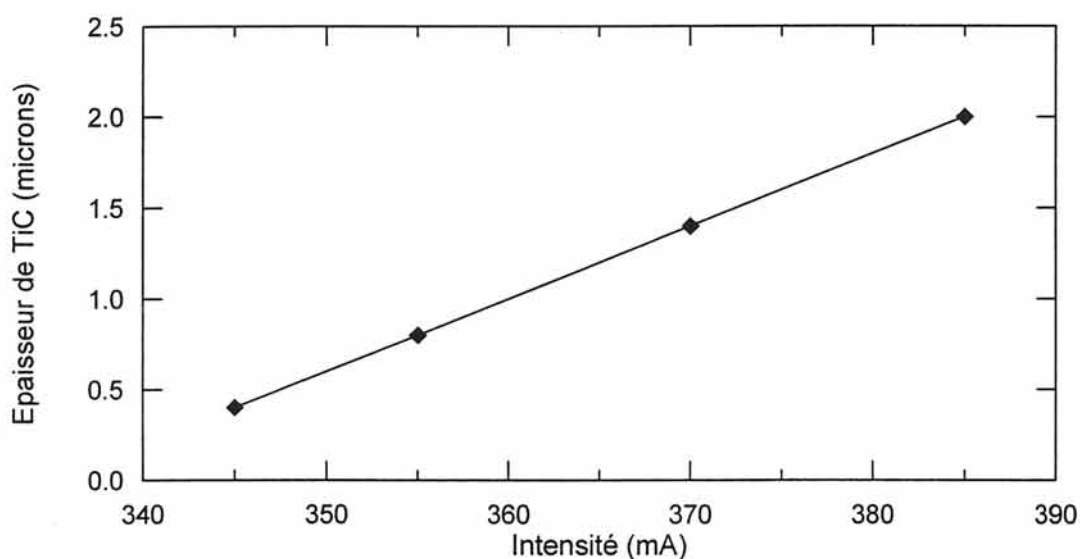


Figure II.7 : Influence de l'intensité délivrée par l'alimentation sur l'épaisseur de TiC déposé.

$Q_{tot} = 1400 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ,  $\alpha = 30$ ,  $m^{C/Ti} = 2$ ,  $S = 4 \text{ m}/\text{mn}$ .

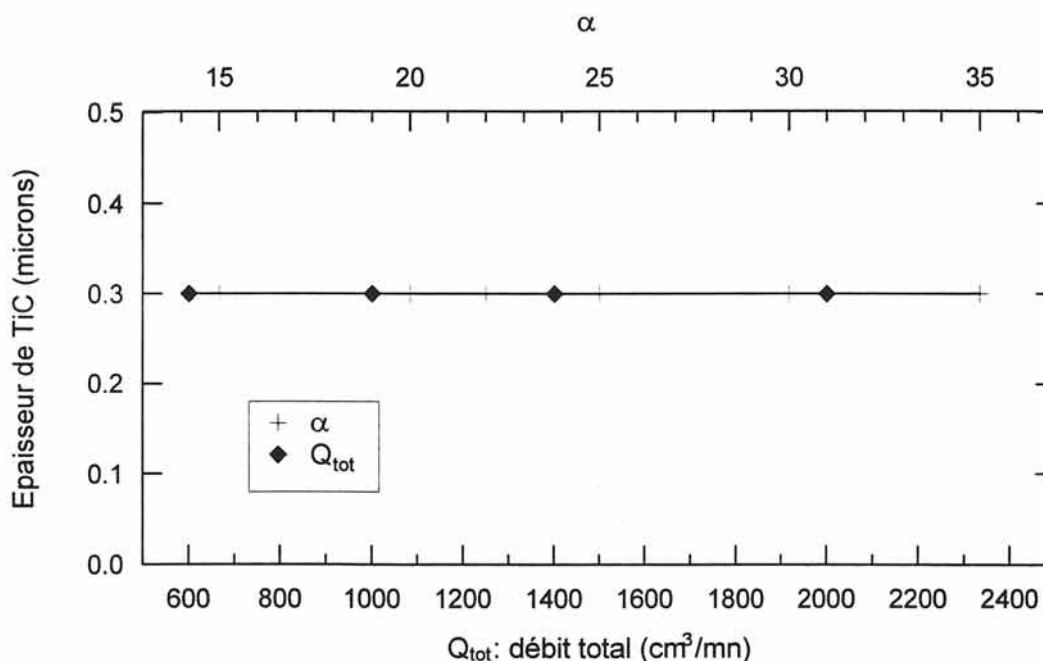


Figure II.8 : Influence du débit total des gaz et de  $\alpha$  sur l'épaisseur de TiC déposée.

$I = 355 \text{ mA}$ ,  $m^{C/Ti} = 3$ ,  $S = 2 \text{ m}/\text{mn}$ ,  $\alpha = 30$  lorsque  $Q$  varie,  $Q_{tot} = 1400 \text{ cm}^3/\text{mn}$  lorsque  $\alpha$  varie.

Une limitation de la cinétique par le transport des réactifs dans la phase gazeuse s'accompagnerait d'une faible variation de la vitesse de dépôt pour les températures élevées.

De plus, le temps de séjour des précurseurs gazeux dans le réacteur ne semble avoir aucune influence sur l'épaisseur de TiC déposée (figure II.8).

Ceci nous laisserait penser que nous ne nous trouvons pas dans un régime de diffusion. En effet, l'augmentation du flux total devrait se traduire par une diminution de l'épaisseur de la couche limite et ainsi conduire à une augmentation de la vitesse de dépôt. Ce résultat est plutôt caractéristique d'un régime de réaction de surface, pour lequel la vitesse de dépôt est indépendante du débit total.

La pression partielle d'hydrogène (figure II.8) ne modifie pas la vitesse de croissance du dépôt de TiC, ce qui semble montrer que les réactions se déroulant en phase gazeuse sont de moindre importance par rapport aux réactions hétérogènes de surface prenant place sur le substrat de tungstène.

## II.2.2) Morphologies des dépôts

L'analyse des dépôts par diffraction X confirme que le TiC est cristallisé.

Dans l'ensemble, le dépôt de TiC a une morphologie à gros grains, sa rugosité augmente avec l'épaisseur déposée.

Pour de faibles épaisseurs de TiC (0,3  $\mu\text{m}$ ), le dépôt semble lié au substrat de tungstène et la fibre est relativement lisse (figure II.9). Sa surface épouse les nombreuses stries longitudinales du substrat, issues du tréfilage du tungstène. L'ensemble "substrat + dépôt" reste ductile (figure II.10).

Pour des épaisseurs plus importantes (2  $\mu\text{m}$ ), le dépôt n'est plus adhérent au tungstène, et l'ensemble "substrat + dépôt" devient fragile. Le dépôt est alors très rugueux, il est formé de cristaux allongés de 1 à 2  $\mu\text{m}$  de longueur (figure II.11).

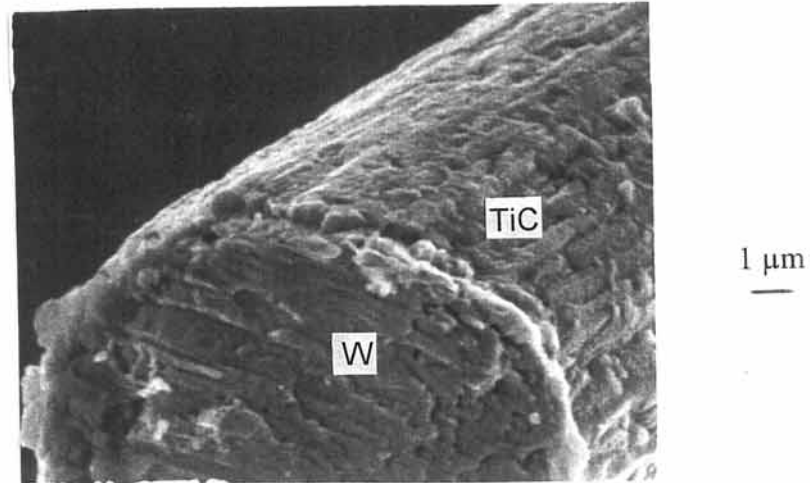


Figure II.9 : Micrographie du dépôt de TiC de 0,3 μm d'épaisseur.  
 $I = 345 \text{ mA}$ ,  $\alpha = 30$ ,  $Q_{\text{tot}} = 1400 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ,  $m^{C/Ti} = 2$ ,  $S = 2 \text{ m/mn}$ .

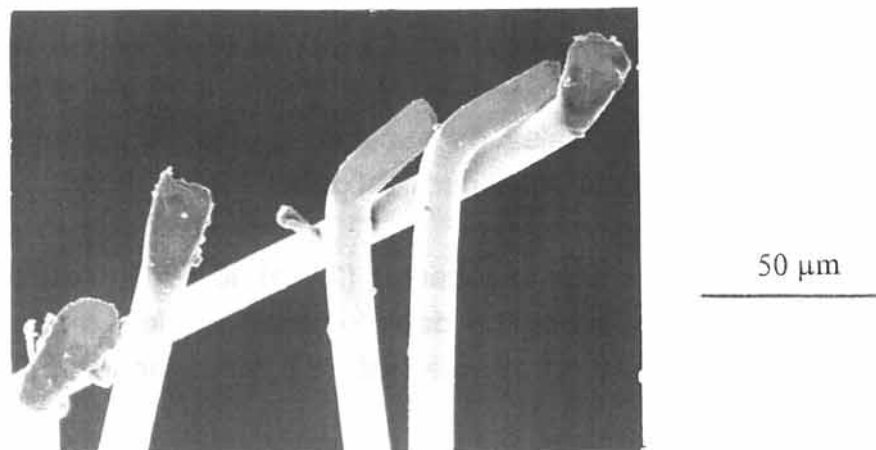


Figure II.10 : Micrographie de la fibre "W + TiC", montrant un comportement ductile.  
Epaisseur de TiC : 0,3 μm.

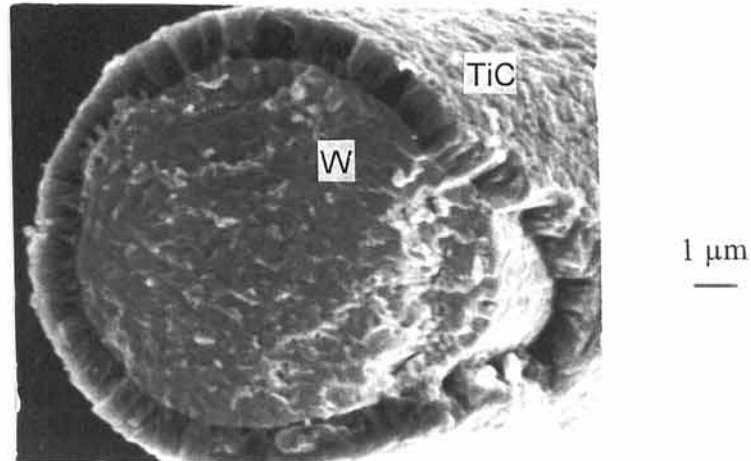


Figure II.11 : Micrographie du dépôt de TiC de 2 µm d'épaisseur.  
 $I = 385 \text{ mA}$ ,  $\alpha = 30$ ,  $Q_{\text{tot}} = 1400 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ,  $m^{C/\text{Ti}} = 2$ ,  $S = 2 \text{ m/mn}$ .

Les morphologies des dépôts obtenus pour les différentes valeurs de  $Q_{\text{tot}}$  ou  $\alpha$  sont très similaires. Il n'apparaît pas de différence notable.

Pour réaliser le filament de SiC, il faut que les conditions de dépôts de TiC soient choisies de façon à conserver la rugosité initiale du tungstène.

Sur l'unité de production des fibres Sigma du D.R.A., un laser permet de déterminer par diffraction le diamètre, et la rugosité de la fibre de SiC en continu. Les mesures de rugosité de surface (**S**urface **R**oughness **M**easurement, **SRM**) sont arbitrairement comprises entre 0 et 2000. La valeur 0 est attribuée à une fibre très lisse, la valeur 2000 à une fibre très rugueuse. Le SRM moyen d'une fibre Sigma (1040) est compris entre 600 et 800, celui du filament de tungstène est de 50.

Des mesures de rugosité de surface des fibres de TiC élaborées à l'I.C.M.C.B. ont été faites au D.R.A.. Les valeurs de SRM s'étalent de 80 à 1700. Ces résultats sont en assez bon accord avec l'approche qualitative que l'on pouvait avoir des photos de M.E.B. de ces échantillons. Ces résultats sont très satisfaisants car les conditions opératoires permettent de réaliser des dépôts de TiC de faible épaisseur (0,2 - 0,4 µm) dont la rugosité est du même ordre de grandeur que celle de l'âme de tungstène.



### II.2.3) Détermination du mécanisme de formation de TiC

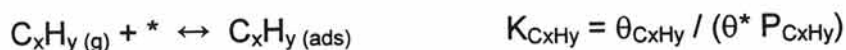
Parmi les trois paramètres étudiés précédemment, seule l'intensité délivrée dans le filament de tungstène agit sur la vitesse de croissance de TiC.

La dilution des précurseurs gazeux, donc le nombre de moles de précurseurs, n'influe pas sur l'épaisseur du dépôt. La diffusion des réactifs ne constitue donc pas une étape limitante dans le procédé C.V.D. de TiC, ce dépôt semble uniquement contrôlé par les réactions de surface : il s'agit donc d'un **régime cinétique**.

La réaction prend place probablement entre des atomes ou des radicaux adsorbés sur des sites voisins, c'est-à-dire selon un mécanisme de **Langmuir-Hinshelwood** [Stjernberg, 1977], [Hauptfear, 1993], [Somorjai, 1995], [Loumagne, 1993], [Josiek, 1995].

Le propène et le  $TiCl_4$  sont pyrolysés ou réduits partiellement par l'hydrogène en phase gazeuse et donnent des espèces carbonées et chlorées que nous désignons sous l'appellation générique de  $C_xH_y$  et  $TiCl_z$ .

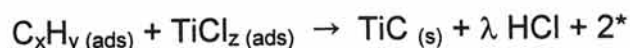
Ces espèces s'adsorbent sur la surface. L'adsorption et la désorption des deux réactifs sont supposées rapides.



où :

- $K_i$  est la constante d'équilibre adsorption / désorption ( $Pa^{-1}$ )
- $\theta_i$  est la fraction de sites occupés par l'espèce  $i$ , dont la pression partielle est  $P_i$ ,
- $\theta^*$  la fraction de sites vacants.

L'étape limitante est alors supposée être la réaction de surface entre les espèces adsorbées :



La vitesse de formation de TiC (en  $mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$ ) est donc  $r_R = k_r \theta_{C_xH_y} \theta_{TiCl_z}$   
 où  $k_r$  ( $mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$ ) est la constante de vitesse de la réaction de surface.

Ce mécanisme est schématisé à la figure II.12

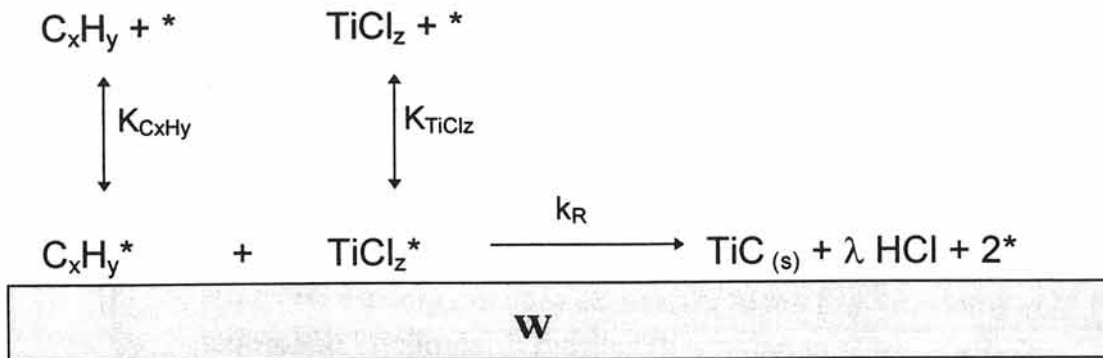


Figure II.12 : Schéma de principe du mécanisme de Langmuir - Hinshelwood [Somorjai, 1995].

Formation du dépôt de TiC sur le substrat de tungstène à partir des espèces gazeuses  $\text{C}_x\text{H}_y$  et  $\text{TiCl}_z$ .

- $K_i$  : constante d'équilibre adsorption / désorption
- $*$  : site disponible à la surface du tungstène
- $k_R$  : constante de vitesse de la réaction de surface.

Bien que la littérature sur les dépôts de TiC par C.V.D. soit abondante, seuls très peu d'articles traitent des mécanismes réactionnels conduisant au dépôt de TiC par C.V.D..

En 1977, Stjernberg étudie les conditions de croissance du TiC à partir du mélange  $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  sur des substrats de carbure cémenté et d'alumine [Stjernberg, 1977].

Il affirme que le procédé de dépôt est contrôlé par les réactions de surface, qui ont probablement lieu entre atomes adsorbés ou radicaux, c'est-à-dire selon le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.

Cette hypothèse est confirmée plus récemment par Haupfear [Haupfear, 1993], qui étudie les cinétiques de surface de la C.V.D. de TiC, à partir de  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{C}_3\text{H}_8$  sur substrat plan de tungstène, en mesurant par spectrométrie de masse la quantité de HCl, produit par la réaction globale :



Une relation de linéarité entre la quantité de HCl formé et la vitesse de croissance du dépôt de TiC est expérimentalement établie.

Les observations expérimentales de cette étude sont décrites par un simple modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

$$r_R = (k_r K_{C_3H_8} K_{TiCl_4} P_{C_3H_8} P_{TiCl_4}) / (1 + K_{C_3H_8} P_{C_3H_8} + K_{TiCl_4} P_{TiCl_4})^2$$

où :

$r_R$  ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) est la vitesse de réaction globale de l'équation (1)

$K_i$  ( $\text{Pa}^{-1}$ ) est la constante d'équilibre adsorption / désorption

$k_r$  ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) est la constante de vitesse de la réaction de surface

$P_i$  (Pa) est la pression partielle.

L'étude réalisée par Haupfear illustre l'importance d'une meilleure compréhension de la cinétique, afin de modéliser plus précisément les réactions ayant lieu dans le réacteur. Cependant, un simple modèle de Langmuir-Hinshelwood peut décrire la cinétique dans de petites régions de l'espace ; ainsi, les auteurs ont pu modéliser des étapes multiples telles que l'attaque séquentielle de  $C_3H_8$  adsorbé par  $TiCl_4$  adsorbé.

Ce modèle cinétique sera utilisé dans notre étude au paragraphe II.6 dans le but de réaliser une modélisation numérique du dépôt de TiC dans notre réacteur C.V.D..

Ainsi, après avoir déterminé, grâce à la simulation, les pressions partielles des espèces gazeuses ( $P_{TiCl_4}$ ,  $P_{C_3H_6}$ ,  $P_{H_2}$ ) en tous points du réacteur, la vitesse de formation de TiC ( $r_R$ ) sera calculée avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood à l'aide des constantes ( $K_i$ ,  $k_r$ ) déterminées par Haupfear.

### II.3) Influence du rapport des deux précurseurs $m^{C/Ti}$

La composition du dépôt de  $TiC_x$  réalisé par C.V.D. peut dépendre des conditions opératoires avec lesquelles il est élaboré, et principalement du rapport des deux précurseurs  $TiCl_4$  et  $C_3H_6$ . L'étude de l'influence du rapport  $m^{C/Ti}$  sur la vitesse de croissance de TiC, sur sa microstructure, mais aussi sur sa composition est donc nécessaire.

#### II.3.1) Influence de $m^{C/Ti}$ sur la vitesse de croissance de TiC

Des expériences de dépôt ont été réalisées avec différentes valeurs de  $m^{C/Ti}$ , et pour trois intensités différentes (figure II.13).

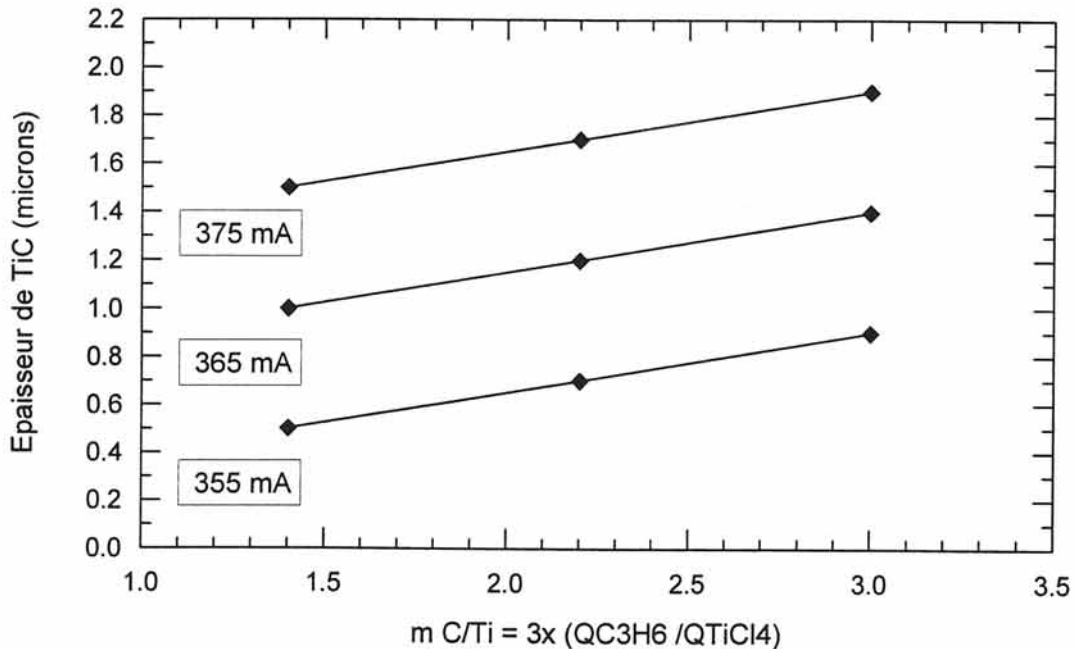


Figure II.13 : Influence de  $m^{C/Ti}$  sur l'épaisseur de TiC déposée.

$$Q_{tot} = 1400 \text{ cm}^3/\text{mn}, \alpha = 30, S = 3 \text{ m/mn}$$

Il apparaît que l'épaisseur du dépôt augmente linéairement avec le rapport  $m^{C/Ti}$ , lorsque celui-ci varie de 1 à 3, et ceci avec la même pente pour les trois valeurs d'intensité.

Ainsi, bien que la concentration des précurseurs gazeux (lorsque leur rapport est maintenu constant) n'ait pas d'influence sur la vitesse de croissance de TiC, la quantité d'un des précurseurs par rapport à l'autre est un paramètre influant sur la vitesse de dépôt.

Sur un plan pratique, une même épaisseur de TiC peut être obtenue avec des valeurs de  $I$  et  $m^{C/Ti}$  différentes.

La vitesse de croissance du TiC est linéaire avec le taux d'hydrocarbure dans la phase gazeuse, ce qui corrèle assez bien les résultats de la littérature [Lee, 1973], [Kim, 1985] [Baik, 1984].

La détermination de l'énergie d'activation de la formation du TiC à partir du toluène (84 - 94 Kcal/mole) a conduit Lee à conclure que le procédé est limité par la cinétique chimique, et que la dissociation de l'hydrocarbure est l'étape limitante pour le dépôt de TiC, l'énergie d'activation du dépôt de pyrocarbone à partir du toluène étant de 90 Kcal/mole.

Kim et Chun ont étudié la C.V.D. du TiC à partir du  $TiCl_4$  et du propane, mélange assez proche de celui utilisé pour notre étude. Le dépôt a été réalisé sur un carbure cémenté dans un four (C.V.D. à parois chaudes). Ils ont ainsi établi que la vitesse de dépôt de TiC variait linéairement avec  $m^{C/Ti}$ , jusqu'à une valeur limite où il y a formation de suies qui semblent inhiber la formation de TiC. Cette valeur limite est la valeur pour laquelle le dépôt de  $TiC_x$  est le plus riche en carbone ( $TiC_{0,98}$ ).

Bien que nous travaillions en C.V.D. à parois froides, nous pouvons nous attendre à obtenir une valeur maximale de la vitesse de croissance de TiC, au delà de laquelle il y aurait formation de suies. Cette valeur maximale nous assure également l'obtention d'un TiC riche en carbone ( $TiC_{0,98}$ ).

De plus, nous pouvons nous attendre à ce que la composition du dépôt de TiC varie lorsque  $m^{C/Ti}$  varie.

L'étude que nous avons réalisée nécessite donc des expériences supplémentaires ( $m^{C/Ti} > 3$ ) pour vérifier cette hypothèse.

Nous avons donc effectué d'autres expériences avec des valeurs de  $m^{C/Ti}$  supérieures à 3.

La courbe expérimentale (figure II.14) montre que le dépôt de TiC continue à croître jusqu'à une valeur de  $m^{C/Ti}$  égale à 7.

Pour établir de manière fine la composition de ces dépôts, des profils Auger en profondeur ont été réalisés par décapage ionique ( $Ar^+$ ) à partir de la surface des filaments. La vitesse moyenne de décapage a pu être établie avec une assez bonne précision lorsque l'épaisseur du dépôt était mesurable par microscopie.

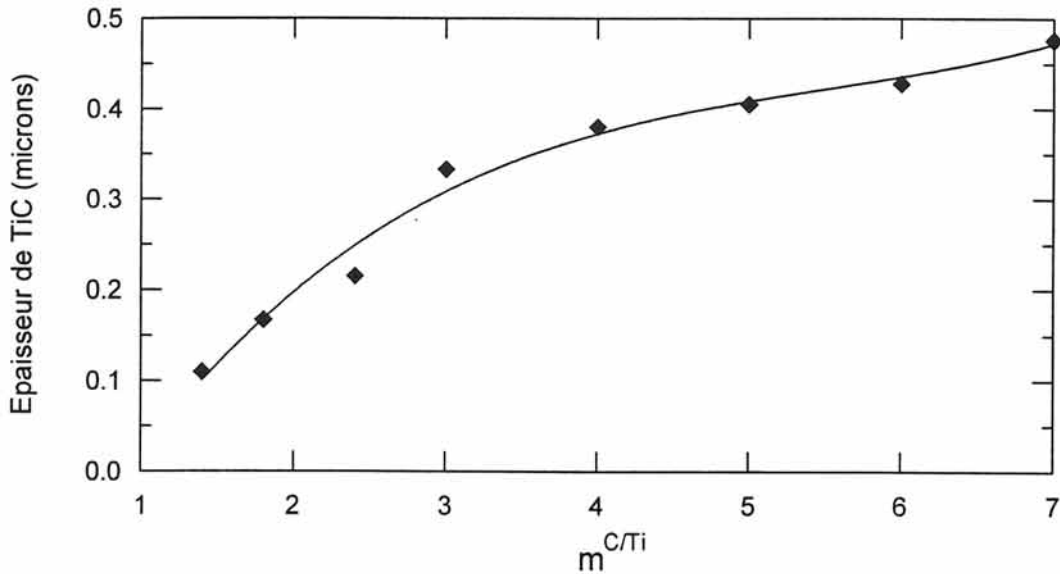


Figure II.14 : Influence de  $m^{C/Ti}$  sur l'épaisseur de TiC déposée.

$I = 345 \text{ mA}$ ,  $Q_{\text{tot}} = 1400 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ,  $\alpha = 30$ ,  $S = 3 \text{ m/mn}$ .

Bien que la croissance de TiC ne soit plus linéaire et semble tendre vers une limite, la microanalyse par spectrométrie Auger en profondeur des filaments de TiC montre qu'il n'y a pas de formation de carbone libre pour des valeurs de  $m^{C/Ti}$  élevées (figure II.16). De plus, il n'y avait pas de dépôt de carbone (suies) sur les parois de réacteur.

Ce résultat diffère de celui trouvé par Takahashi, qui détecte la présence de suies pour une valeur de  $m^{C/Ti}$  égale à 1. Cependant, il est intéressant de noter la similitude des deux courbes (figures II.14 et II.15).

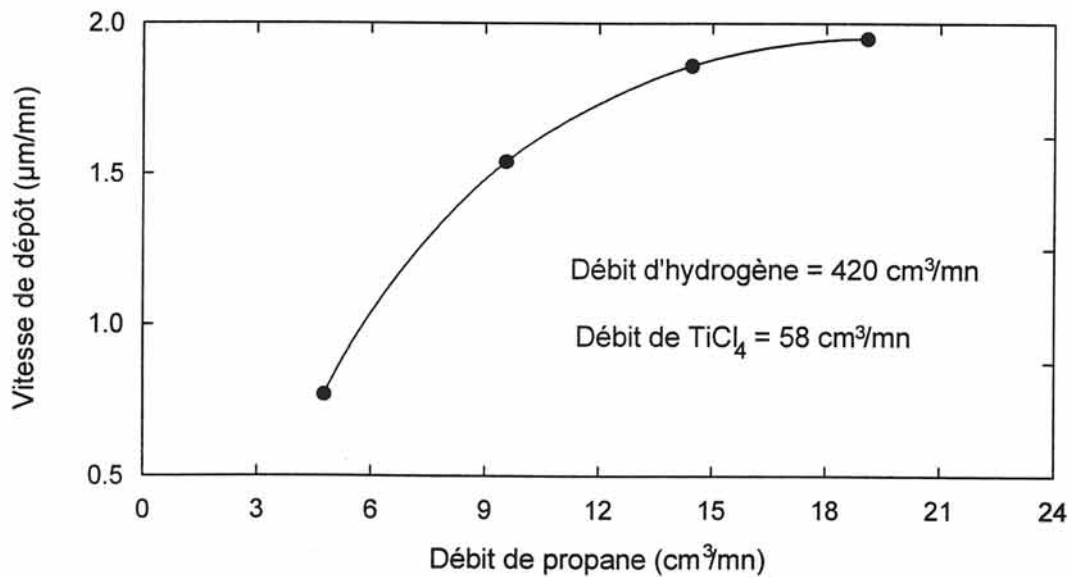


Figure II.15 : Influence de  $m^{C/Ti}$  sur la vitesse de dépôt de TiC. [Takahashi, 1967].

$T = 1000^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $0,25 < m^{C/Ti} < 1$   
système  $\text{TiCl}_4 - \text{C}_3\text{H}_8 - \text{H}_2$ , substrat plan de fer.

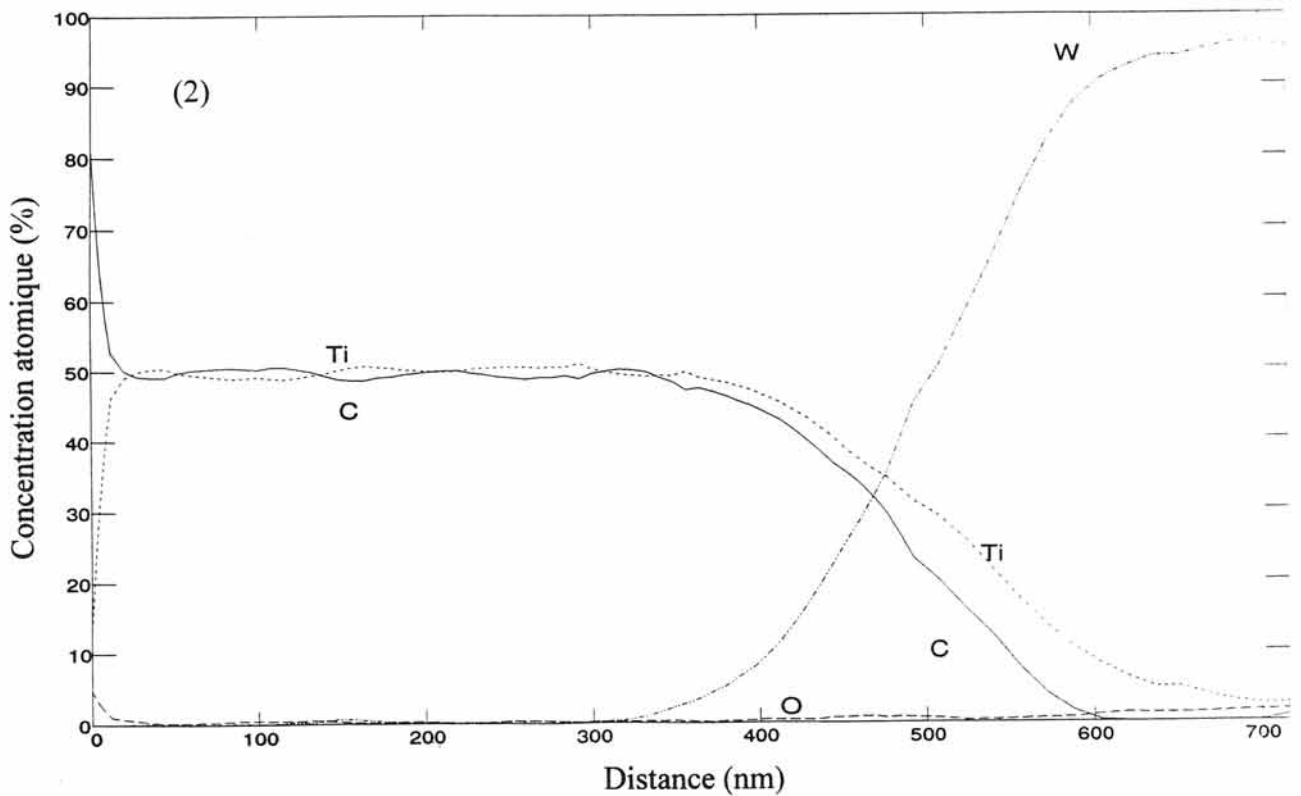
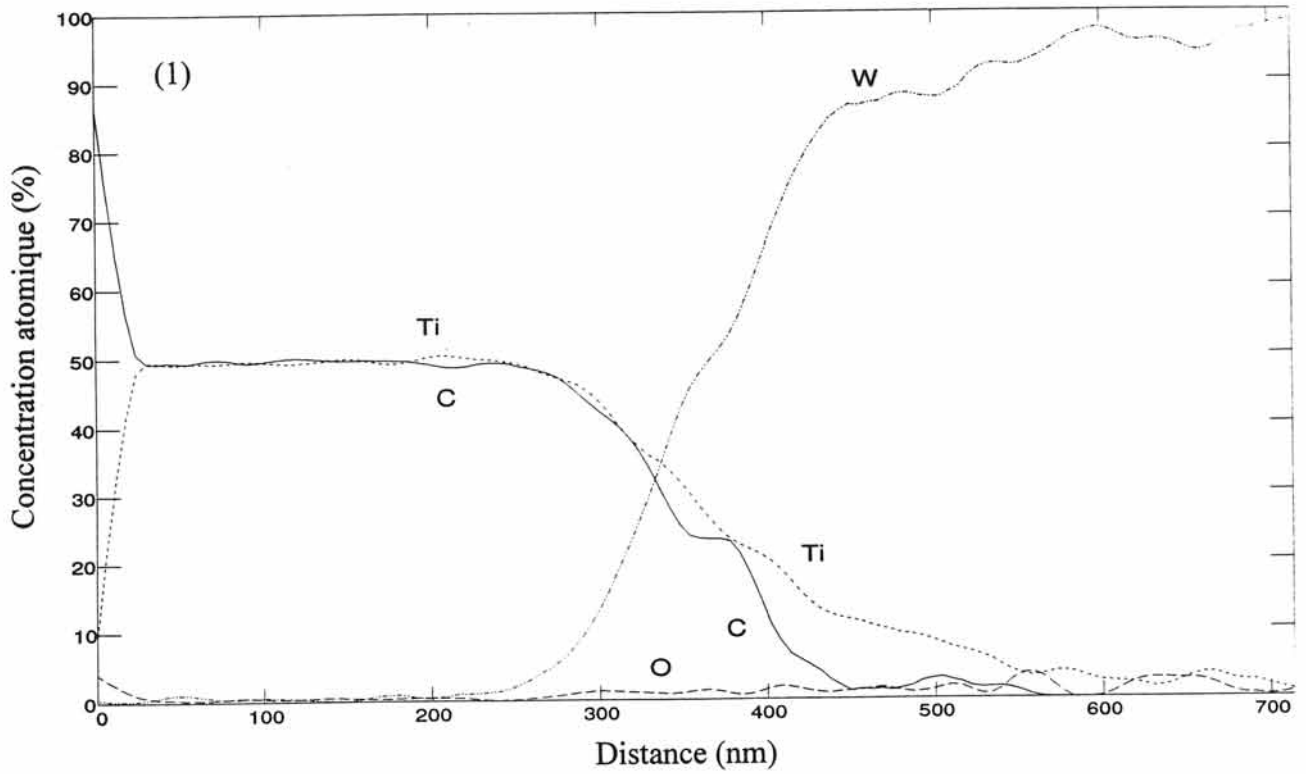


Figure II.16 : Profils Auger en profondeur pour le titane (TiLM3), le carbone (CKL1) et le tungstène (WMN3) du dépôt de TiC élaboré à (1)  $m^{C/Ti} = 3$  et (2)  $m^{C/Ti} = 7$ .



Bien que similaires à notre système en ce qui concerne la nature des précurseurs (système  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{H}_2$ ), les études précédemment citées diffèrent en deux points importants, à savoir que le dépôt de TiC est réalisé en statique et dans un réacteur C.V.D. à parois chaudes. Le rendement des précurseurs est dans ce cas bien plus important.

Dans un réacteur comme le nôtre, les gaz se décomposent au seul contact du substrat, ce qui a pour conséquence de conduire à un rendement de dépôt très faible.

Cette différence majeure peut expliquer la raison pour laquelle le dépôt de TiC continue de croître malgré une forte proportion en propène, puisque seule une petite fraction de celui-ci sera au contact du substrat chaud.

### II.3.2) Détermination de la composition chimique du TiC déposé

Des analyses en spectrométrie Auger sur des filaments découpés en profondeur sont réalisées pour les différentes valeurs de  $m^{C/Ti}$ . Les pics Auger ( $E.N(E) = f(E)$ ) du titane et du carbone ont été préalablement étalonnés avec une poudre commerciale (Aldrich) de TiC de composition  $\text{TiC}_{0,98}$ . Cet étalonnage reste cependant très grossier car le matériau ne présente pas la même microstructure ni le même aspect surfacique que les dépôts C.V.D. réalisés.

Bien que non quantitative en absolu, l'analyse par spectrométrie Auger des filaments (figure II.16) ne montre aucune différence significative entre les spectres des deux échantillons élaborés avec les conditions  $m^{C/Ti} = 3$  et  $m^{C/Ti} = 7$ . Les deux dépôts de  $\text{TiC}_x$  semblent avoir une composition quasi identique, et l'interphase TiC / W est similaire dans les deux cas.

Le rapport  $m^{C/Ti}$  a donc un effet sur la vitesse de croissance de TiC, mais la **composition** de ce dernier **reste constante**.

La détermination de la composition des dépôts de TiC est réalisée par analyse EPMA sur des dépôts de carbure de titane de plus de  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Les fibres, incorporées dans une matrice de titane allié (TA6V) sont polies sur leur section.

Afin de s'affranchir d'une éventuelle contamination par le carbone lors de l'analyse, les mesures sont réalisées alternativement sur le dépôt de TiC, et sur la matrice de titane adjacente, naturellement exempte de carbone.

Le pourcentage de carbone de contamination présent dans la matrice de titane varie de 0,2 à 4 % atomique. Cette valeur est alors systématiquement déduite de la valeur du carbone détecté dans le dépôt de TiC. Le signal de l'oxygène est du même ordre de grandeur que celui du bruit de fond.

Les analyses sont effectuées sur différents points d'une même section de dépôt et sur différentes sections correspondant à différentes conditions d'élaboration.

Dans tous les cas, la composition la plus stable obtenue par C.V.D. correspond au carbure de titane "stoechiométrique"  $\text{TiC}_{0,98}$ .

#### II.4) Etude de la vitesse de défilement du substrat (S)

##### II.4.1) Influence de S sur la vitesse de croissance de TiC

La motorisation de la bobine réceptrice située en dessous du réacteur C.V.D. permet de travailler avec une gamme de vitesse de défilement du substrat allant de 0,2 à 15 m/mn.

Nous avons fait varier cette vitesse de défilement de 1 à 8 m/mn, et avons mesuré les épaisseurs des dépôts correspondants au M.E.B. (figure II.17).

La tension mesurée aux bornes du réacteur pendant la série d'expériences a également été déterminée (figure II.18).

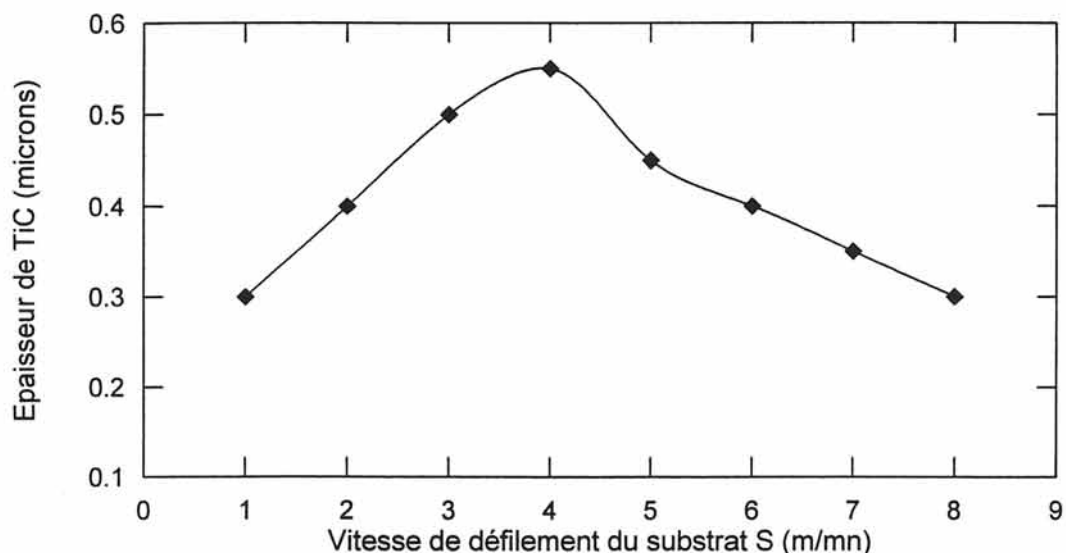


Figure II.17 : Influence de S sur l'épaisseur de TiC déposée.

$$I = 355 \text{ mA}, Q_{\text{tot}} = 1400 \text{ cm}^3/\text{mn}, \alpha = 30, m^{C^M} = 1,4.$$

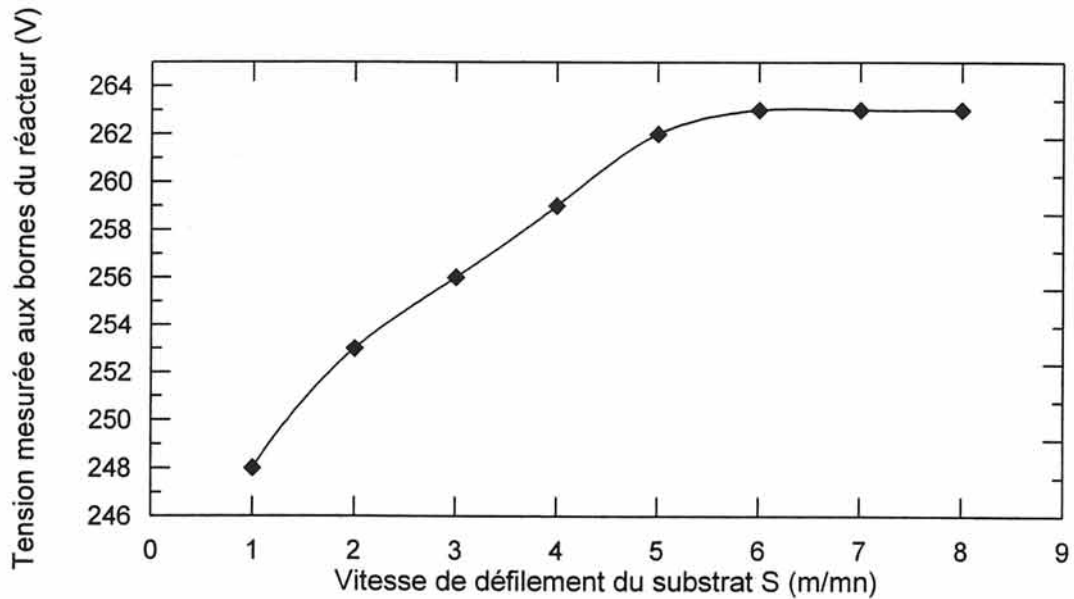


Figure II.18 : Influence de S sur la tension mesurée aux bornes du réacteur.  
 $I = 355 \text{ mA}$ ,  $Q_{\text{tot}} = 1400 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ,  $\alpha = 30$ ,  $m^{C/\text{Ti}} = 1,4$ .

Nous sommes donc en présence de deux régimes : un régime transitoire pour lequel la vitesse de dépôt et la tension mesurée aux bornes du réacteur augmentent lorsque la vitesse de défilement de la fibre augmente, et un régime permanent, plus classique en C.V.D., où la vitesse de croissance de TiC diminue lorsque le temps de séjour du substrat dans le réacteur diminue.

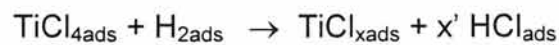
La première portion de courbe (figure II.17, de  $S = 1$  à  $S = 4 \text{ m/mn}$ ) traduit que l'épaisseur du dépôt augmente lorsque le temps de séjour du substrat en contact avec la phase gazeuse diminue, ce qui paraît surprenant (régime transitoire). Or, l'augmentation simultanée de la tension mesurée, donc de la puissance dissipée, traduit une augmentation de la température moyenne ou une variation de résistivité du substrat. Ce dépôt étant principalement régi par les réactions hétérogènes de surface, l'augmentation de la température du substrat est donc prépondérante sur la diminution du temps de séjour de ce dernier.

Inversement, la seconde portion de courbe (figure II.17, de  $S = 4$  à  $S = 8 \text{ m/mn}$ ) traduit de manière plus classique que l'épaisseur du dépôt diminue avec le temps de séjour du substrat (régime permanent). La tension mesurée pour ces vitesses est constante donc, dans ce domaine, la température moyenne du substrat est constante. Seul le temps de séjour du substrat en contact avec la phase gazeuse semble intervenir ici.

II.4.2) Analyse du phénomène conduisant à une variation de température du substrat avec S.

L'augmentation de la température lors du régime transitoire pourrait être due à un phénomène *chimique* (adsorption d'espèces) ou *physique* (électrique).

Dans le premier cas, nous pourrions poser l'hypothèse de la formation d'un produit de réaction avant l'entrée du propène, qui viendrait inhiber le dépôt de TiC. En effet, dans les 5 premiers cm de réacteur, seuls  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{H}_2$  sont présents, au contact du tungstène. Il peut se produire alors la réaction :



Lorsque la vitesse de défilement du filament est faible, une quantité importante de HCl ou de sous-chlorures de titane peuvent s'adsorber sur le filament, qui vont alors inhiber le dépôt de TiC. Le dépôt est donc moins épais à faible vitesse de défilement (figure II.19).

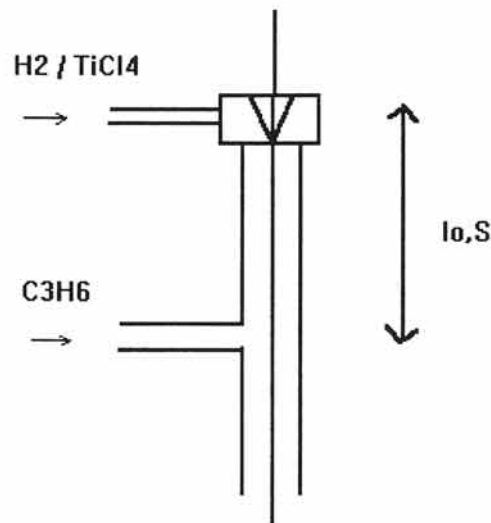


Figure II.19 : Géométrie d'une partie du réacteur, montrant les entrées séparées des 2 précurseurs gazeux, favorisant la production de HCl ou de  $\text{TiCl}_x$ .

Un effet inhibiteur de HCl a déjà été rencontré en C.V.D. pour des dépôts de TiC [Stjernberg, 1977], [Haupfear, 1993] ou de SiC [Lespiaux, 1992].

Pour une meilleure compréhension des réactions dans le réacteur, nous avons réalisé une série d'expériences **en atmosphère hydrogène** seule afin de s'affranchir des réactions chimiques dans le réacteur C.V.D.. L'intensité délivrée dans le filament de tungstène, ainsi que le débit total des gaz (ici, débit total d'hydrogène) sont les mêmes que pour les expériences précédentes.

Il apparaît alors que la variation de la tension mesurée aux bornes du réacteur C.V.D. en fonction de la vitesse de défilement du tungstène a la même allure que pour le système  $\text{TiCl}_4\text{-C}_3\text{H}_6\text{-H}_2$  (figure II.20).

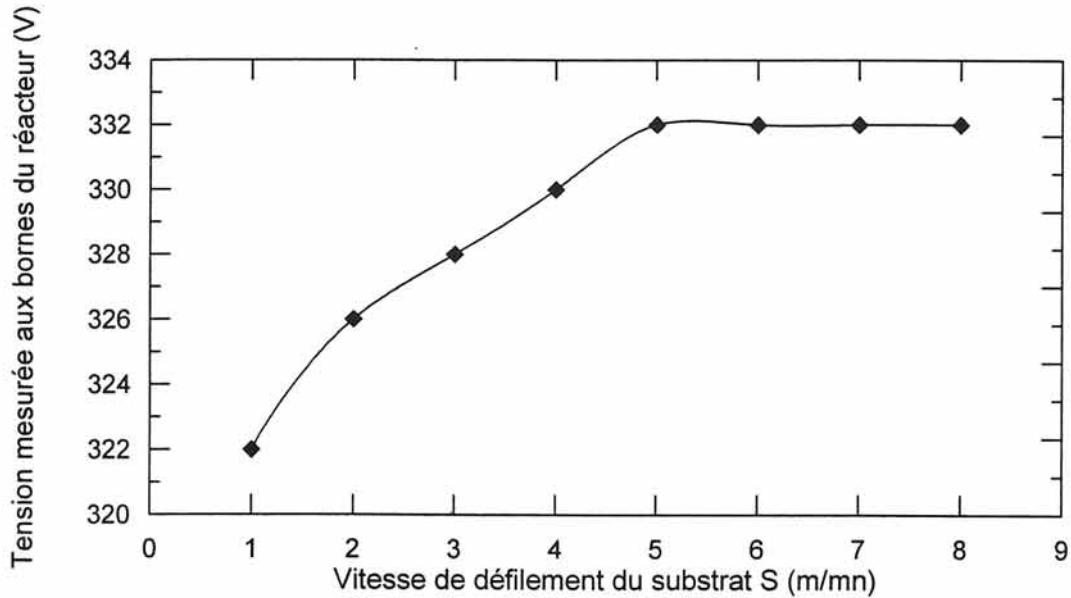


Figure II.20 : Influence de S sur la tension mesurée aux bornes du réacteur.

$I = 355 \text{ mA}$ ,  $Q_{\text{H}_2} = 1400 \text{ cm}^3/\text{mn}$ .

La variation de tension n'est donc pas liée aux réactions chimiques dans le réacteur mais provient de la **configuration du réacteur**.

L'augmentation de la tension (donc de la résistivité électrique du W) mesuré expérimentalement pour  $1 < S < 5 \text{ m/mn}$  provient très certainement d'une augmentation de la température moyenne du substrat filamentaire (figure II.21).

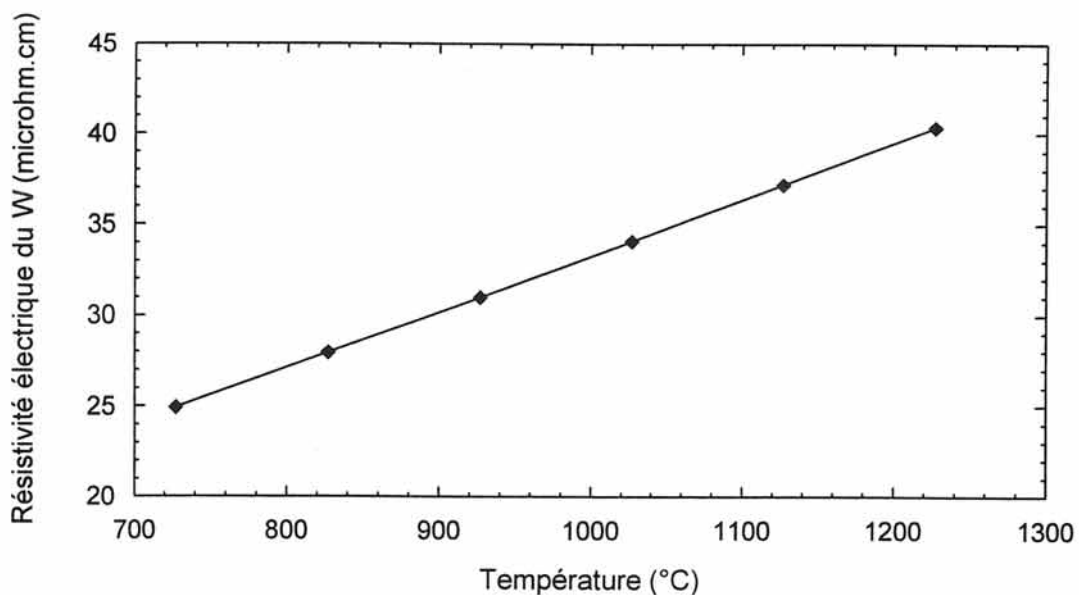


Figure II.21 : Variation de la résistivité électrique du W avec la température [Weast, 1968]

En effet, lorsque le substrat défile lentement dans le réacteur, il est plus longtemps au contact du gaz froid : sa température moyenne diminue jusqu'à une température  $T_{eq}$  correspondant à une situation d'équilibre. Au contraire, lorsque la vitesse de défilement du substrat est élevée ( $S > 5$  m/mn), le filament n'est pas en équilibre thermique avec les parois du réacteur et sa température en sortie de réacteur est supérieure à la température d'équilibre.

L'augmentation de la résistivité électrique du W peut également provenir de sa teneur en impuretés ou de sa recristallisation [Fallou, 1996]; qui évolueraient avec la vitesse de défilement, donc avec le temps de séjour du métal dans le réacteur.

#### II.4.3) Détermination de la composition des dépôts de TiC

Des profils Auger en profondeur ont été réalisés par décapage ionique ( $Ar^+$ ) à partir de la surface des filaments pour deux vitesses de défilement (ex : figure II.17, à  $S = 1$  m/mn et  $S = 8$  m/mn).

Nous avons voulu vérifier que pour deux dépôts de même épaisseur, réalisés avec deux vitesses de défilement différentes, la composition chimique du dépôt était la même (figure II.22).

### II.5) Influence de la géométrie du réacteur

#### II.5.1) Description des géométries des réacteurs

Jusqu'à présent, le réacteur était constitué de deux entrées de gaz vecteurs séparées d'une distance de 4,5 cm, le propène étant introduit en aval du  $TiCl_4$ . Cette distance de 4,5 cm ayant été choisie arbitrairement, il nous a paru intéressant de la faire varier.

Nous noterons dorénavant  $L_0$  la longueur entre les deux entrées des gaz précurseurs, et  $L_1$  la distance entre l'entrée de propène et la sortie du réacteur.

Deux autres séries d'expériences ont donc été réalisées avec des valeurs de  $L_0$  égales à 0 et à 17 cm, la valeur de  $L_1$  étant conservée constante à 27 cm. Le schéma de la figure II.23 décrit les différentes configurations.



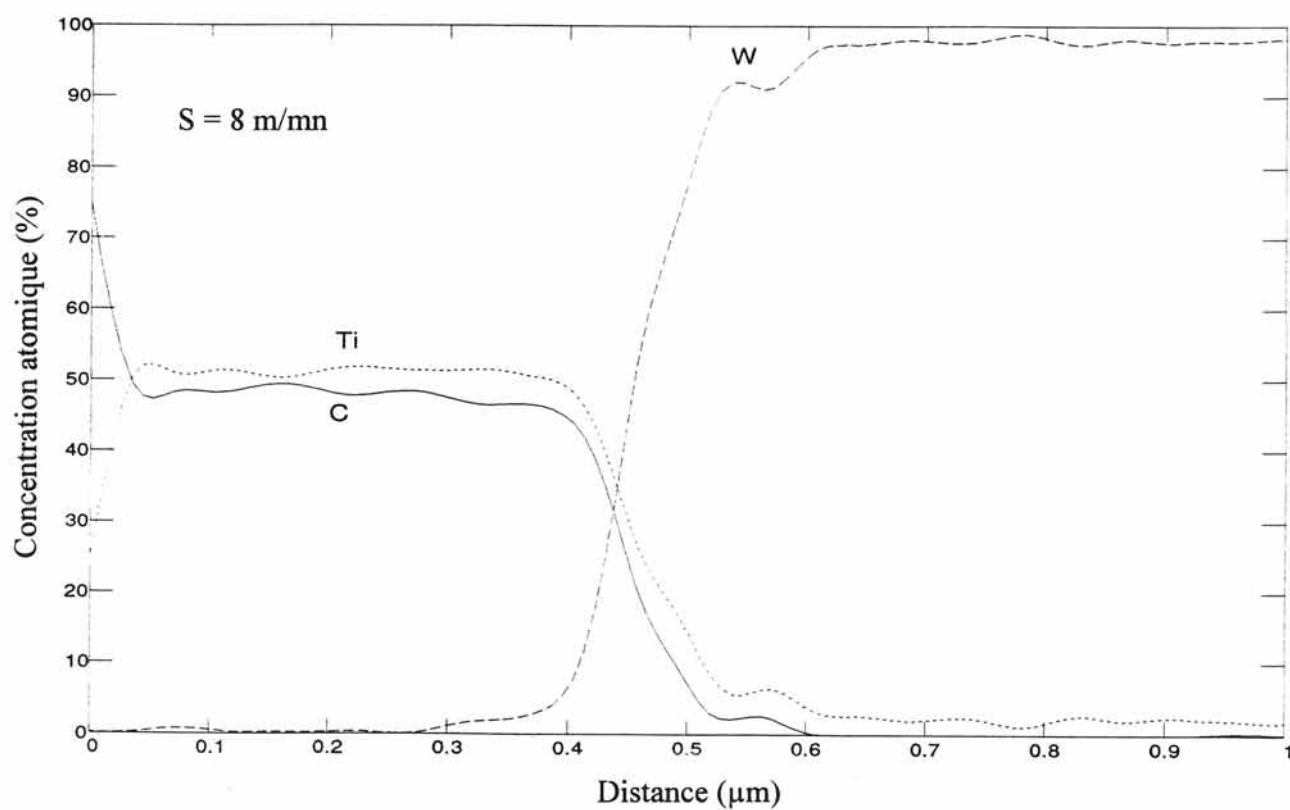
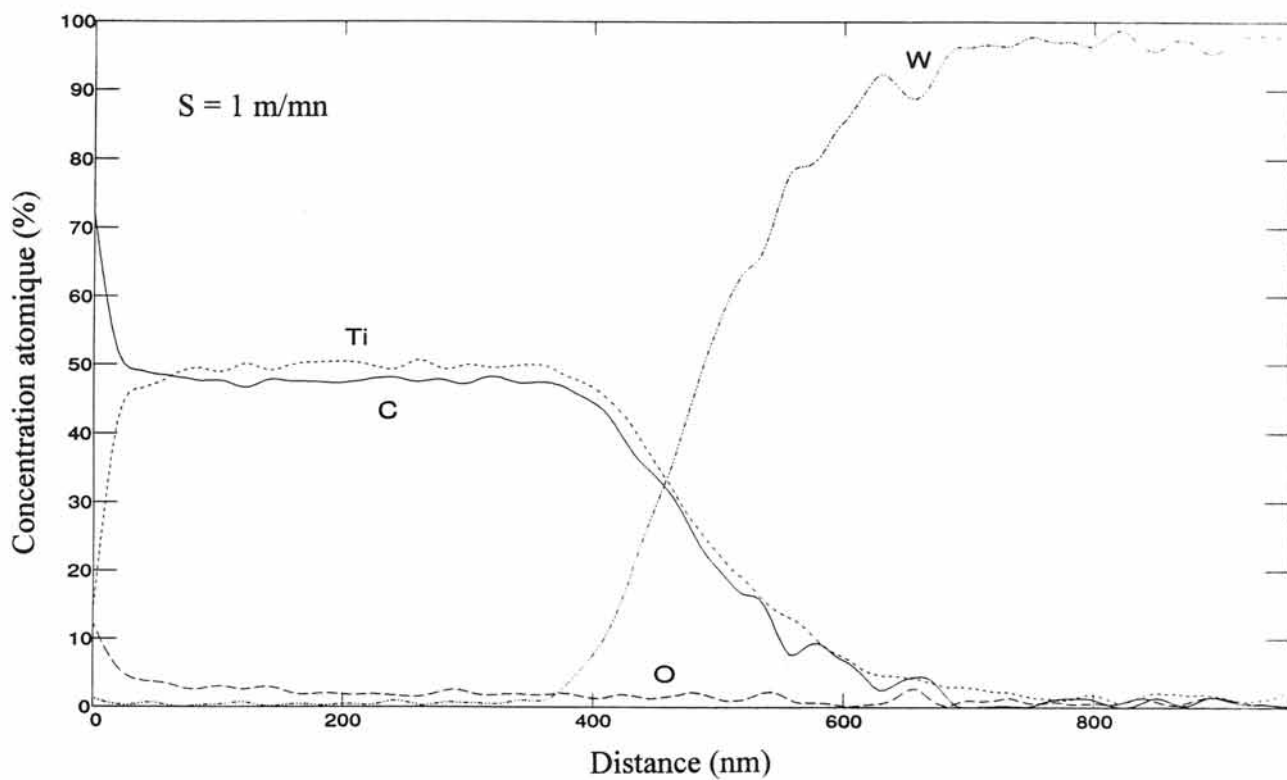


Figure II.22 : Profils Auger en profondeur pour le titane (TiLM3), le carbone (CKL1) et le tungstène (WMN3) des dépôts de TiC élaborés à  $S = 1 \text{ m/mn}$  et à  $S = 8 \text{ m/mn}$ .

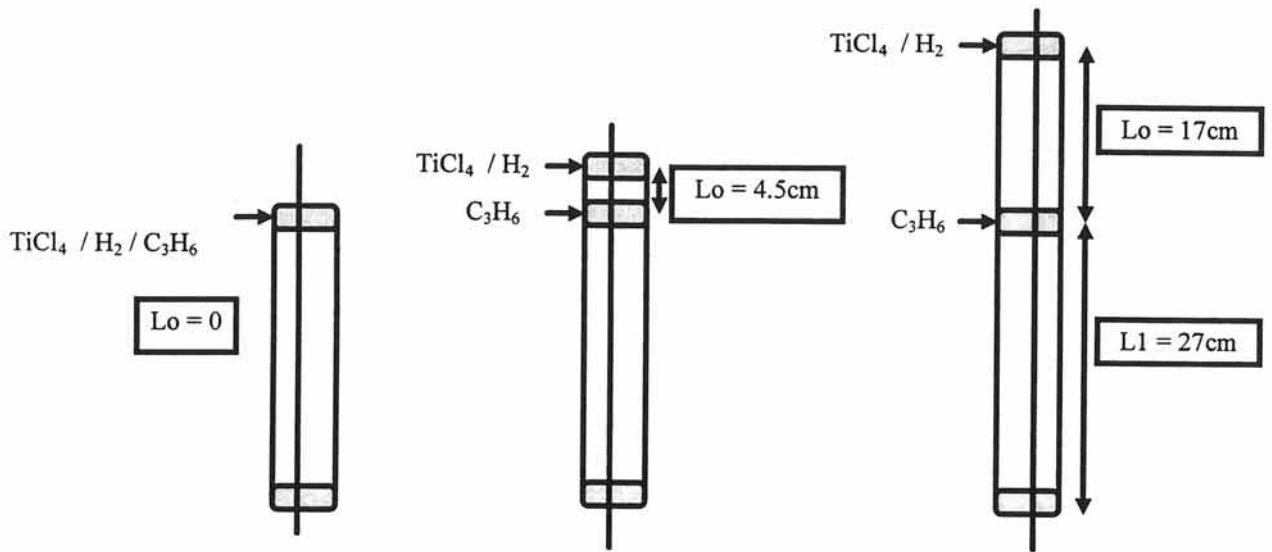


Figure II.23 : Schéma des trois configurations des réacteurs C.V.D.

II.5.2) Influence de  $L_o$  sur la vitesse de croissance de TiC (figure II.24)

Les différentes configurations peuvent avoir pour conséquences :

- (1) de faire varier la composition de surface du tungstène (espèces adsorbées)
- (2) de faire varier la composition de la phase gazeuse autour du filament.

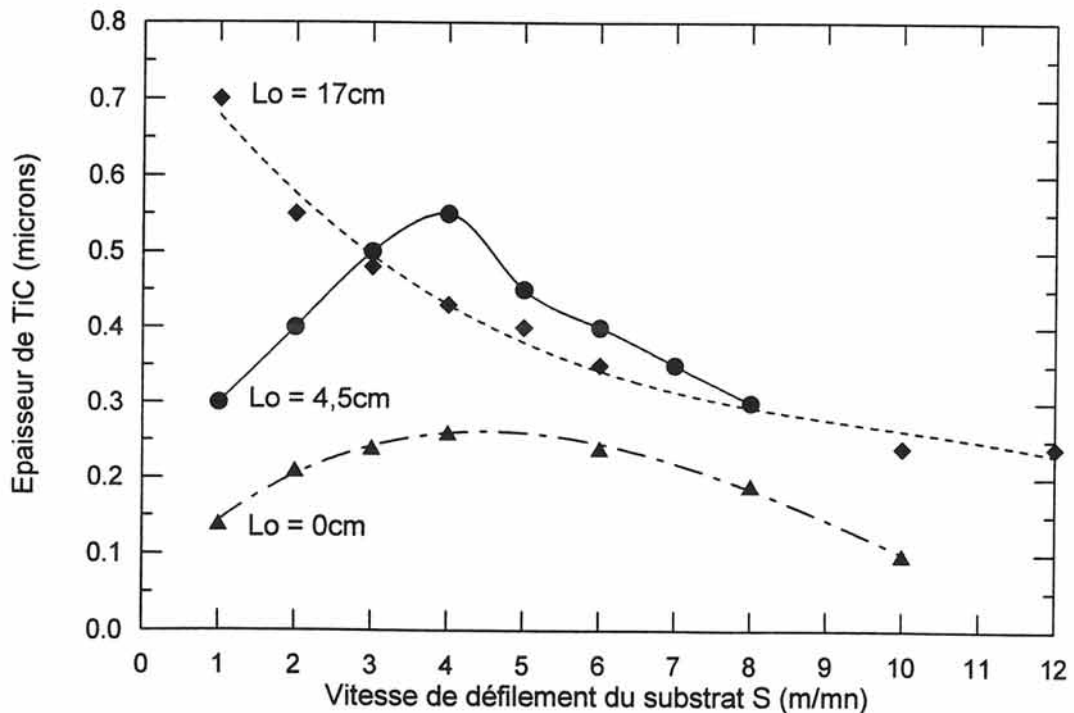


Figure II.24 : Influence de  $S$  sur l'épaisseur de TiC déposée pour les trois géométries de la figure II.23.  $I = 355\text{ mA}$ ,  $Q_{\text{tot}} = 1400\text{ cm}^3/\text{mn}$ ,  $\alpha = 30$ ,  $m^{C/Ti} = 1,4$ .

Nous allons tenter d'expliquer les résultats issus des différentes configurations (figure II.24) en nous intéressant dans un premier temps à l'effet du substrat, puis dans un second temps à l'effet de la composition de la phase gazeuse.

On notera cependant que pour une vitesse de défilement supérieure à 10 m/mn, qui correspond aux conditions du D.R.A. ( $S = 13$  m/mn) les trois courbes convergent vers le même comportement.

#### *II.5.2.1) Effet du substrat filamentaire*

La question est de savoir si il y a eu dépôt de titane dans la partie Lo du réacteur.

L'utilisation de tétrachlorure de titane pour déposer Ti en C.V.D. semble difficile, et les résultats de la littérature dans ce domaine sont très restreints.

La réduction de  $TiCl_4$  en présence d'hydrogène sur du fer entre 1220 K et 1470 K a été mentionnée il y a une dizaine d'années [Mc. Donald, 1979]. Dans ce cas, les couches obtenues sont constituées de solutions solides Ti - Fe.

Par ailleurs, Kidin et col. [Kidin, 1970] ont montré que  $TiCl_4$  pouvait être réduit directement par le fer au-dessus de 1220 K : le processus de dépôt étant alors une réaction d'échange par l'intermédiaire des chlorures.

Sur le plan théorique, Yean et Ritter [Yean, 1974] ont étudié l'équilibre chimique complexe résultant d'un mélange  $TiCl_4 / H_2$ . Leurs calculs entre 1000 et 6000 K indiquent la présence de titane seulement au dessus de 2000 K, alors que celui-ci est liquide.

Wakefield [Wakefield, 1966] montre la faisabilité du dépôt de titane sur niobium, à partir de  $TiCl_4 + H_2$  sous pression totale atmosphérique et optimise la vitesse de dépôt en ayant recours à un plan d'expérience.

A partir de considérations thermodynamiques sur les étapes de réduction de  $TiCl_4$ , puis de  $TiCl_3$  par  $H_2$ , l'auteur souligne l'intérêt d'une préréduction de  $TiCl_4$  et prévoit l'augmentation du rendement avec la pression partielle de cet halogénure.

Il apparaît que seuls la température du dépôt et le débit gazeux jouent un rôle significatif sur la vitesse de dépôt. Du Ti a pu être déposé sur le substrat de niobium dès 1470 K.

Konyashin réalise à 1050°C des dépôts par C.V.D. sur des substrats métalliques à partir du mélange  $TiCl_4 / H_2$  [Konyashin, 1996]. L'analyse par

diffraction des rayons X des dépôts effectués sur les substrats de Co ou de Ni révèle la formation de composés intermétalliques  $\text{Co}_2\text{Ti}$  ou  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ .

La grande stabilité des chlorures de titane rend, en théorie, le dépôt de titane impossible à cette température. Cependant, si les molécules contenant du titane qui sont adsorbés sur la surface du substrat sont liées au substrat métallique, formant un composé stable par rapport à sa chloration, le dépôt devient faisable.

Teyssandier étudie les conditions du dépôt chimique de titane sur molybdène à partir de mélanges  $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$  en fonction de la fraction molaire de  $\text{TiCl}_4$  et de la température [Teyssandier, 1986]. Il apparaît que la formation de titane est nettement favorisée par les faibles fractions molaires de  $\text{TiCl}_4$ .

La thermodynamique utilisée par les auteurs ne prend pas en compte le substrat de molybdène. L'apparition de titane se fait alors pour des températures élevées ( $T > 1500 \text{ K}$ ) et des dilutions du  $\text{TiCl}_4$  dans l'hydrogène très importantes (rapport  $\text{H}_2 / \text{TiCl}_4$  élevé). Il existe une concentration seuil en  $\text{TiCl}_4$  comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  au-dessus de laquelle l'obtention du dépôt n'est pas possible.

Des expériences de dépôt de titane ont été réalisées en parallèle dans un réacteur à parois froides sur du molybdène chauffé par induction électromagnétique. Les mêmes tendances ont été constatées, à savoir que *le rendement augmente lorsque la fraction molaire de précurseur diminue*, et lorsque la température du substrat augmente.

Il apparaît cependant un décalage entre les données théoriques et les résultats expérimentaux qui a lieu pour diverses raisons. D'une part, les phénomènes de transport, ainsi que les réactions homogènes en phase gazeuse, qui ont été négligés dans les calculs thermodynamiques, ont cependant une influence importante sur les concentrations à l'interface. D'autre part, ce décalage pourrait provenir de l'interaction avec le substrat : la solution solide  $\text{TiMo}$  permet un dépôt de titane dans un domaine de concentration en  $\text{TiCl}_4$  où le titane pur ne peut théoriquement plus se former.

Nous avons donc réalisé des expériences avec différentes fractions molaires de précurseur ( $\text{TiCl}_4$ ).

Les dépôts ont été effectués dans un réacteur C.V.D. de 27 cm de long et dans les conditions suivantes :

$$I = 355 \text{ mA}, Q_{\text{tot}} = 1400 \text{ cm}^3 / \text{mn}, S = 4 \text{ m/mn}$$

$$\alpha = 15 ; 30 ; 60 \text{ et } 140.$$

Les filaments ont été analysés par spectrométrie Auger avec un décapage en profondeur pour les différentes valeurs de  $\alpha$  ( figure II.25).

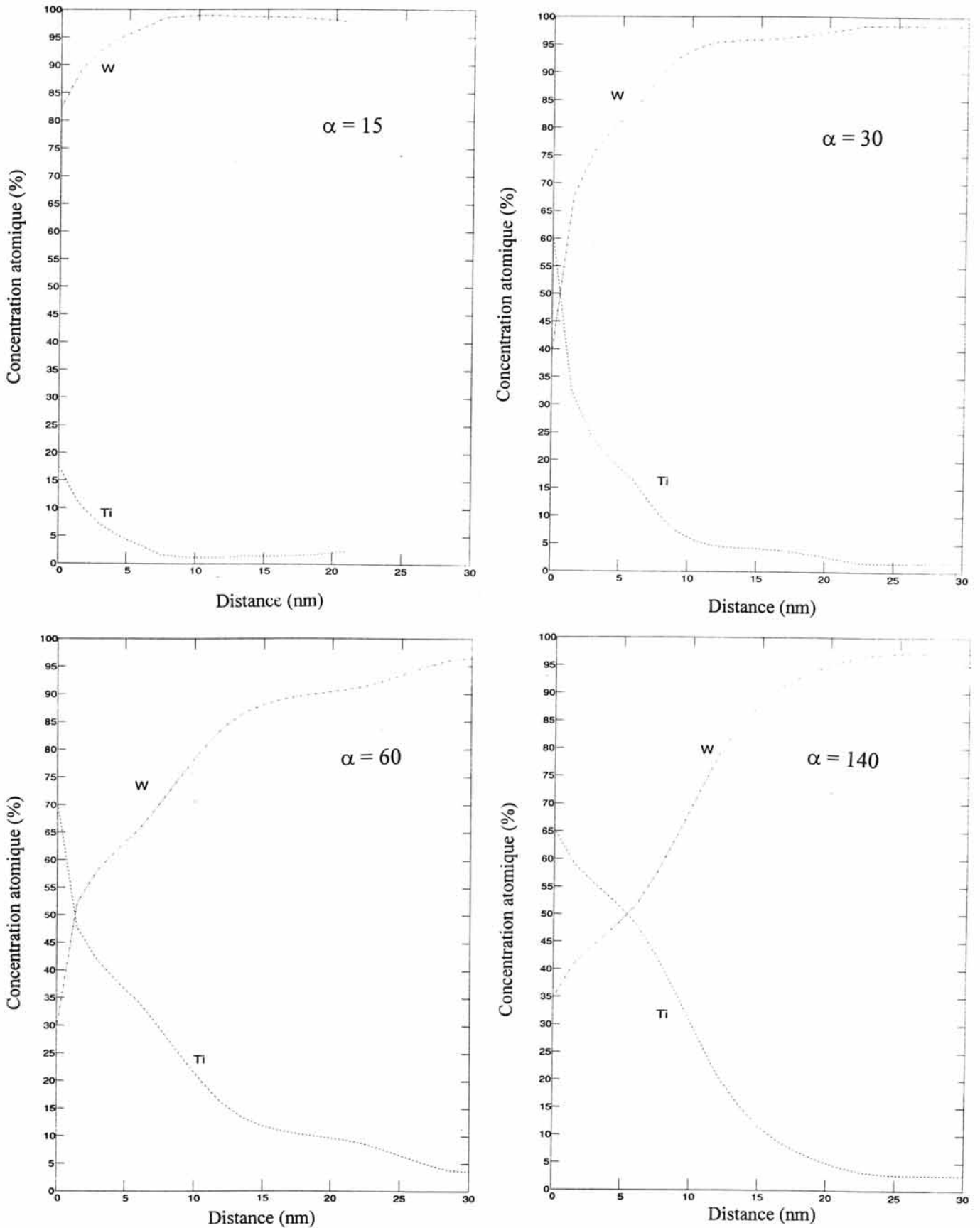


Figure II.25 : Profils Auger en profondeur pour le titane (TiLM3) et le tungstène (WMN3) des dépôts de Ti élaborés à  $\alpha = 15, 30, 60$  et  $140$ .

La présence de titane est détectée sur une plus grande épaisseur (15 nm) lorsque  $\alpha$  est élevé, donc quand le  $\text{TiCl}_4$  est très dilué dans l'hydrogène.

Dans tous les cas, il y a formation d'une solution solide titane - tungstène d'autant plus riche en titane que la pression partielle de  $\text{TiCl}_4$  est faible.

Afin de déterminer si le dépôt de TiC est réalisé dans notre réacteur sur un substrat filamentaire de tungstène, de titane, ou sur une solution solide de titane dans le tungstène, nous avons réalisé les deux séries d'expériences suivantes :

\* dans un réacteur C.V.D. de **4,5 cm de long**,  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{H}_2$  ont été injectés dans les proportions classiques, l'intensité passant dans le filament de tungstène étant celle couramment employée, à savoir 355 mA.

\* même expérience que précédemment mais avec un réacteur C.V.D. de **17 cm**.

Ces deux expériences simulent parfaitement les configurations utilisées, *avant entrée de propène*, ce qui permet l'analyse des substrats filamenteux avant l'entrée de ce deuxième précurseur.

Pour une longueur  $L_0 = 4,5$  cm, le titane n'a pas été détecté en spectrométrie Auger sur le filament décapé en profondeur.

Pour  $L_0 = 17$  cm, la présence de titane a été détectée conjointement au tungstène sur une épaisseur maximum de **50 nm** dans le cas où  $S = 1$  m/mn, l'épaisseur de titane décroissant avec l'augmentation de la vitesse de défilement du substrat filamentaire (figure II.26).

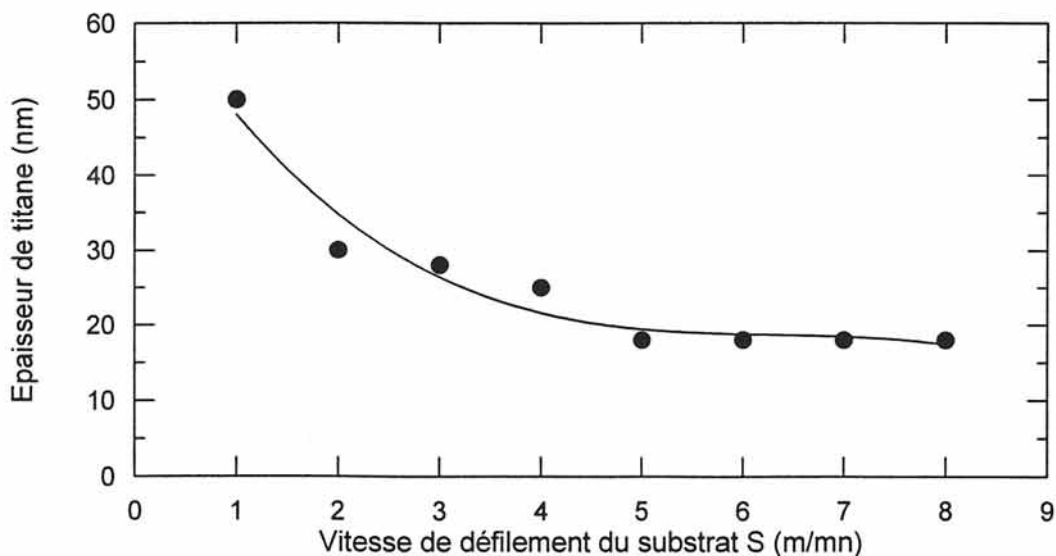


Figure II.26 : Influence de S sur la formation de titane dans un réacteur C.V.D. de 17 cm de long.

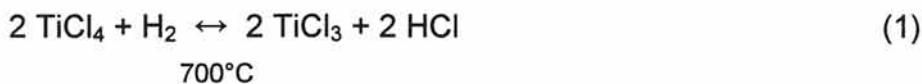
$$I = 355 \text{ mA}, Q_{\text{tot}} = 1400 \text{ cm}^3/\text{mn}, \alpha = 30$$



Compte tenu des épaisseurs mesurées (10-50 nm) avec une longueur  $L_0$  de 17 cm, on peut conclure qu'il y a une solution solide titane-tungstène. Par contre, il n'est pas impossible que pour  $L_0 = 4,5$  cm il y ait du titane, mais en très faible concentration.

### II.5.2.2) Effet de la composition de la phase gazeuse

Lorsque  $TiCl_4$  en présence d'hydrogène est chauffé à suffisamment haute température, il est réduit par ce dernier en trichlorure de titane et HCl [Clark, 1966].



La forme  $\alpha$  du  $TiCl_3$  solide, de couleur violette, est produite à cette température.

	Masse Molaire (g/mol)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Couleur
$TiCl_4$	189,71	-24	136,4	incolore
$TiCl_3$	154,26	Sublimation à 425°C, sous vide		rose-violet
$TiCl_2$	118,81	1035	1500	noir

Tableau II.1 : Propriétés physiques de certains halogénures de titane [Clark, 1966].

La réduction complète de  $TiCl_4$  par l'hydrogène jusqu'au titane n'est possible qu'à de très hautes températures.

D'autres agents réducteurs peuvent donc être utilisés, tels que les métaux (Ti, Sn, Ag, Hg, Al...). Ainsi, des rendements bien plus importants de  $TiCl_3$  ont pu être obtenus en réduisant  $TiCl_4$  avec de l'hydrogène sur la surface d'un fil de tungstène incandescent, porté à 1000 - 1100°C [Sherfey, 1951].

Plus récemment, Haupfear, dans son étude expérimentale de dépôt de TiC sur un substrat plan de tungstène, observe le trichlorure de titane présent sous forme de poudre violette sur les surfaces froides de son réacteur [Haupfear, 1993]. Des plaquettes de verre sont alors disposées en différents points du réacteur afin de préciser les zones de condensation de ce composé, et il est observé que  $TiCl_3$  se condense sur les plaquettes situées autour du substrat. Les auteurs concluent donc que  $TiCl_3$  se forme seulement sur le substrat chaud, puis désorbe et diffuse rapidement vers les parois froides du réacteur.

TiCl<sub>3</sub> (s) et TiCl<sub>2</sub> (s) ne sont pas réduits par l'hydrogène à hautes températures, car ce sont des agents plus réducteurs que l'hydrogène. En conséquence, lorsque ces sous-chlorures sont chauffés, une dismutation a lieu, même en présence d'une grande quantité d'hydrogène.

TiCl<sub>3</sub> (s) se sublime sous vide (0,001 mm Hg) à 425 - 440°C [Clark, 1966]. A 450°C, la dismutation apparaît, selon l'équation suivante :



Le dichlorure de titane peut être préparé en faisant réagir une vapeur de TiCl<sub>4</sub>, diluée dans l'argon, sur un métal porté à une température légèrement supérieure au point d'ébullition du dichlorure (1035°C).

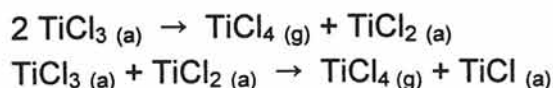
Le dichlorure se dismute pour redonner le TiCl<sub>4</sub> et le titane dès que la température est supérieure à 475°C.



La succession des réactions de réduction (1) et de dismutation (2) et (3) a pour conséquence de libérer du titane solide, qui peut être incorporé au dépôt de TiC et ainsi augmenter la vitesse de formation de ce dernier.

Chen a récemment étudié les interactions de TiCl<sub>4</sub> sur la surface (100) du tungstène en utilisant les techniques de désorption programmée en température (TPD), de spectroscopie des photoélectrons X (XPS), de spectroscopie des électrons Auger (AES) et de diffraction des électrons à faible énergie (LEED) [Chen, 1996]. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- TiCl<sub>4</sub> est adsorbé par le tungstène à 100 K.
- la liaison entre le W et TiCl<sub>4</sub> implique une interaction donneur-accepteur entre la surface de W riche en électrons et le Ti déficient en électrons.
- la dissociation de TiCl<sub>4</sub> en TiCl<sub>3</sub> (a) et Cl (a) entre en compétition avec la désorption moléculaire autour de 200 K.
- le trichlorure adsorbé réagit à 450 K, probablement par dismutation, conduisant aux espèces TiCl<sub>4</sub> (g) et TiCl<sub>2</sub> (a). La stabilité de TiCl<sub>3</sub> (a) peut être liée au fait que la liaison Ti - Cl est environ de 70 kJ.mol<sup>-1</sup> plus forte que la liaison W - Cl (494 contre 423 kJ.mol<sup>-1</sup>). Les réactions de dismutation sont les suivantes :



Le dichlorure adsorbé se décompose rapidement en espèces atomiques Ti, Cl et TiCl adsorbées.

- Cl<sub>(a)</sub> et Ti<sub>(a)</sub> retournent finalement en phase gazeuse respectivement à 1500 et 2000 K sous la forme de Ti<sub>(g)</sub> et de W<sub>x</sub>Cl<sub>y(g)</sub>.

La conclusion de l'auteur concernant cette étude est que le tungstène est très actif pour la dissociation d'un grand nombre de liaisons Ti - Cl.

La C.V.D. du TiC à partir de TiCl<sub>4</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> est, en effet, rapidement initiée sur le tungstène, alors qu'un substrat de platine semble complètement inactif pour la croissance de ce dépôt.

La géométrie du réacteur utilisé par Piton et Drouin pour déposer TiC à température modérée est très similaire à la configuration de notre réacteur lorsque Lo est grand [Piton, 1990] [Drouin, 1990].

En effet, leur dispositif est composé d'un réacteur à parois chaudes comprenant un four à deux zones. La première permet de préréduire le tétrachlorure de titane par des copeaux de titane portés à une température de 1050°C, la seconde zone étant la zone de dépôt, dont la température est de 680°C.

Une étude thermodynamique a permis de calculer la composition moyenne à l'équilibre du mélange d'halogénures de titane obtenu dans la première zone. Le sous-chlorure prépondérant est TiCl<sub>3</sub> et le mélange a pour composition globale Cl / Ti = 3,0071.

L'observation des rendements des halogénures de titane (figure II.27) montre que l'utilisation du mélange de sous-halogénures (TiCl<sub>3,0071</sub>) à la place de TiCl<sub>4</sub> dans le mélange initial augmente les rendements de TiCl<sub>3</sub> et TiCl<sub>2</sub>, et diminue celui de TiCl<sub>4</sub> lorsque la fraction molaire d'hydrocarbure (dans cette étude, le butane) est faible.

Dans la région monophasée de formation de TiC, et dans le cas de l'utilisation du mélange de sous-chlorures de titane, les concentrations en TiCl<sub>3</sub> et TiCl<sub>2</sub> diminuent alors que le rendement de TiCl<sub>4</sub> augmente simultanément lorsque la concentration initiale en butane croît.

Il apparaît donc que pour le mélange initial TiCl<sub>3,0071</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> - H<sub>2</sub>, le TiCl<sub>4</sub> est produit par la dismutation des sous-chlorures, et il y a ainsi libération simultanée du titane.

Cette étude montre qu'une pré réduction du TiCl<sub>4</sub> par le titane dans une première zone de réacteur favorise les réactions de dismutation des sous-halogénures et permet la libération du titane pouvant être incorporé au dépôt.

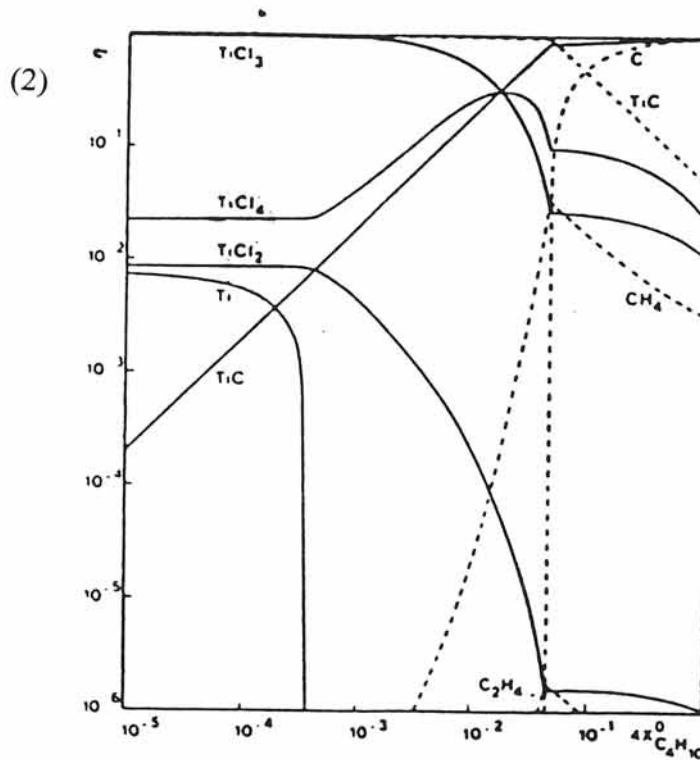
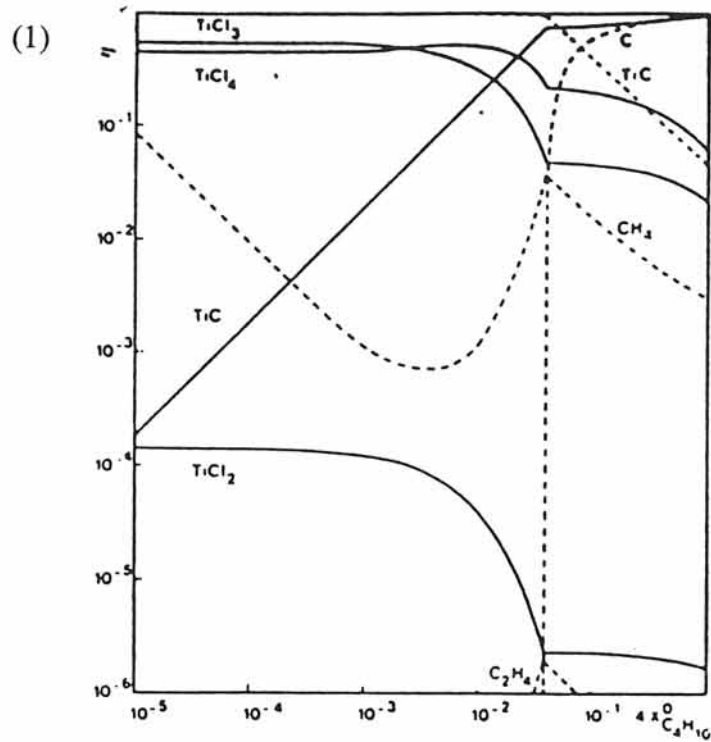


Figure II.27 : Variations des rendements à l'équilibre des principales espèces en fonction de la concentration initiale en hydrocarbure à

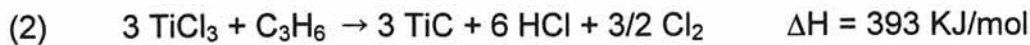
- (1)  $X^{\circ}\text{TiCl}_4 = 5 \cdot 10^{-2}$

- (2)  $X^{\circ}\text{TiCl}_{3,0071} = 5 \cdot 10^{-2}$

dans le cas de TiC stoechiométrique à  $T = 1100 \text{ K}$  et  $P = 5,33 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  [Piton, 1987].

Lorsque  $L_0$  est suffisamment grand, il y a de manière tout à fait similaire préréduction du  $TiCl_4$  par le substrat de tungstène chauffé à  $1000^\circ C$ , et les réactions de réduction et de dismutation peuvent avoir lieu avant l'entrée du propène. Cette préréduction a pour conséquence d'augmenter la vitesse de formation de TiC (figure II.24,  $L_0 = 17$  cm, faibles vitesses de défilement).

D'autre part, les données thermodynamiques à  $1000^\circ C$  prévoient des enthalpies de formations de TiC d'autant plus négatives que le propène réagit avec un sous-chlorure de titane de rapport Ti / Cl élevé.



Lors de l'expérience de C.V.D., il apparaît une "exotherme" sur le filament de tungstène, qui se traduit par une incandescence nette et brutale. Cet allumage laisse présumer que la réaction de formation de TiC est exothermique.

Une réaction exothermique (réactions (3) ou (4)) aura pour conséquence d'augmenter l'apport thermique, et, par un effet d'emballlement (feed back), d'augmenter la vitesse de croissance du dépôt de TiC.

Cette préréduction de  $TiCl_4$  peut expliquer l'allure des courbes de la figure II.24 pour  $L_0 = 0$  et  $L_0 = 4,5$  cm. Les deux courbes sont en effet très similaires, la vitesse de croissance du TiC étant doublée lorsqu'il y a préréduction de  $TiCl_4$  par l'hydrogène et le tungstène.

### II.5.3) Variations de $m^{C/Ti}$ et de S lorsque $L_0 = 17$ cm

Nous avons constaté expérimentalement (au paragraphe II.3.1) une augmentation de la vitesse de croissance du dépôt de TiC lorsque le rapport des deux précurseurs  $m^{C/Ti}$  passe de 1 à 7. Un excès de propène dans la phase gazeuse semble donc avoir un effet catalytique sur la formation de TiC.

Nous avons d'autre part postulé l'hypothèse (au paragraphe II.5.2) que la préréduction du  $TiCl_4$  en sous-chlorures, notamment par le biais de réactions de dismutation prenant place sur le substrat de tungstène chauffé, avait pour conséquence d'augmenter sensiblement la vitesse de croissance de TiC.

Afin de mettre en évidence le rôle du propène sur la vitesse de croissance de TiC, il a été réalisé l'expérience suivante : dans un réacteur C.V.D. permettant une préréduction du  $\text{TiCl}_4$  en sous-halogénures (configuration de réacteur avec  $L_0 = 17$  cm), nous avons réalisé des dépôts de TiC avec différents rapports  $m^{C/Ti}$ , et pour deux vitesses  $S$ .

La figure II.28 montre l'évolution des épaisseurs des dépôts, mesurées au M.E.B, en fonction de ces paramètres.

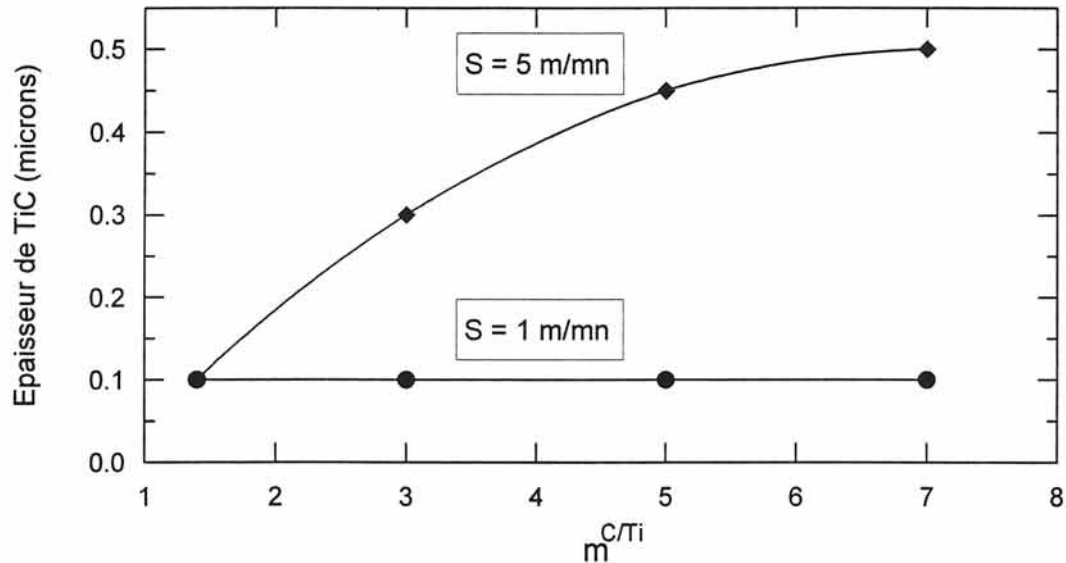


Figure II.28 : Influence de  $m^{C/Ti}$  et de  $S$  sur l'épaisseur de TiC déposée

Configuration de réacteur où  $L_0 = 17$  cm.

$I = 345$  mA,  $Q_{tot} = 1400$  cm<sup>3</sup>/mn,  $\alpha = 30$ .

L'évolution de l'épaisseur de TiC avec  $m^{C/Ti}$  pour  $S = 5$  m/mn est tout à fait similaire à l'allure de la courbe II.14, qui représente l'épaisseur de TiC en fonction de  $m^{C/Ti}$  dans un réacteur ayant la configuration  $L_0 = 4,5$  cm.

L'épaisseur de TiC réalisée à  $S = 1$  m/mn dans le réacteur de configuration  $L_0 = 17$  cm ne varie pas avec le rapport  $m^{C/Ti}$  de la phase gazeuse.

En effet, pour une grande valeur de  $L_0$  (17 cm), et une faible vitesse de défilement du substrat ( $S = 1$  m/mn), le temps de séjour du substrat dans le réacteur avant l'entrée du propène est important. Les réactions de réduction du  $\text{TiCl}_4$  et de dismutation des sous-chlorures, prenant place sur la surface catalytique du tungstène sont donc favorisées. Le propène entre ainsi en contact avec un mélange de sous chlorures. Et il apparaît dans ces conditions qu'un excès de propène dans la phase gazeuse ne semble plus avoir d'effet catalytique sur la formation de TiC. Soulignons que la faible épaisseur de TiC (0,1  $\mu\text{m}$ ) n'est pas la conséquence d'un phénomène chimique mais de la configuration du réacteur (voir paragraphe II.4.2).



A l'opposé, lorsque la vitesse de défilement du substrat est relativement élevée ( $S = 5 \text{ m/mn}$ ), les réactions de réduction et de dismutation dans la première partie du réacteur ne sont plus favorisées, donc le propène entre majoritairement en contact avec du  $\text{TiCl}_4$ . Dans ce cas, un taux croissant de propène dans la phase gazeuse vient activer la formation de TiC.

De ces expériences, nous pouvons supposer que le propène a pour effet catalytique de favoriser la réduction et/ou la dismutation du  $\text{TiCl}_4$  en sous-halogénures, et ainsi d'augmenter la vitesse de formation de TiC.

Lorsque le  $\text{TiCl}_4$  est déjà préréduit en sous-chlorures, la quantité de propène dans la phase gazeuse n'a donc plus d'influence sur la vitesse de croissance de TiC.

Le schéma de principe du processus de dépôt de TiC à partir du système  $\text{TiCl}_4\text{-C}_3\text{H}_6\text{-H}_2$  dans le réacteur C.V.D. est donné à la figure II.29.

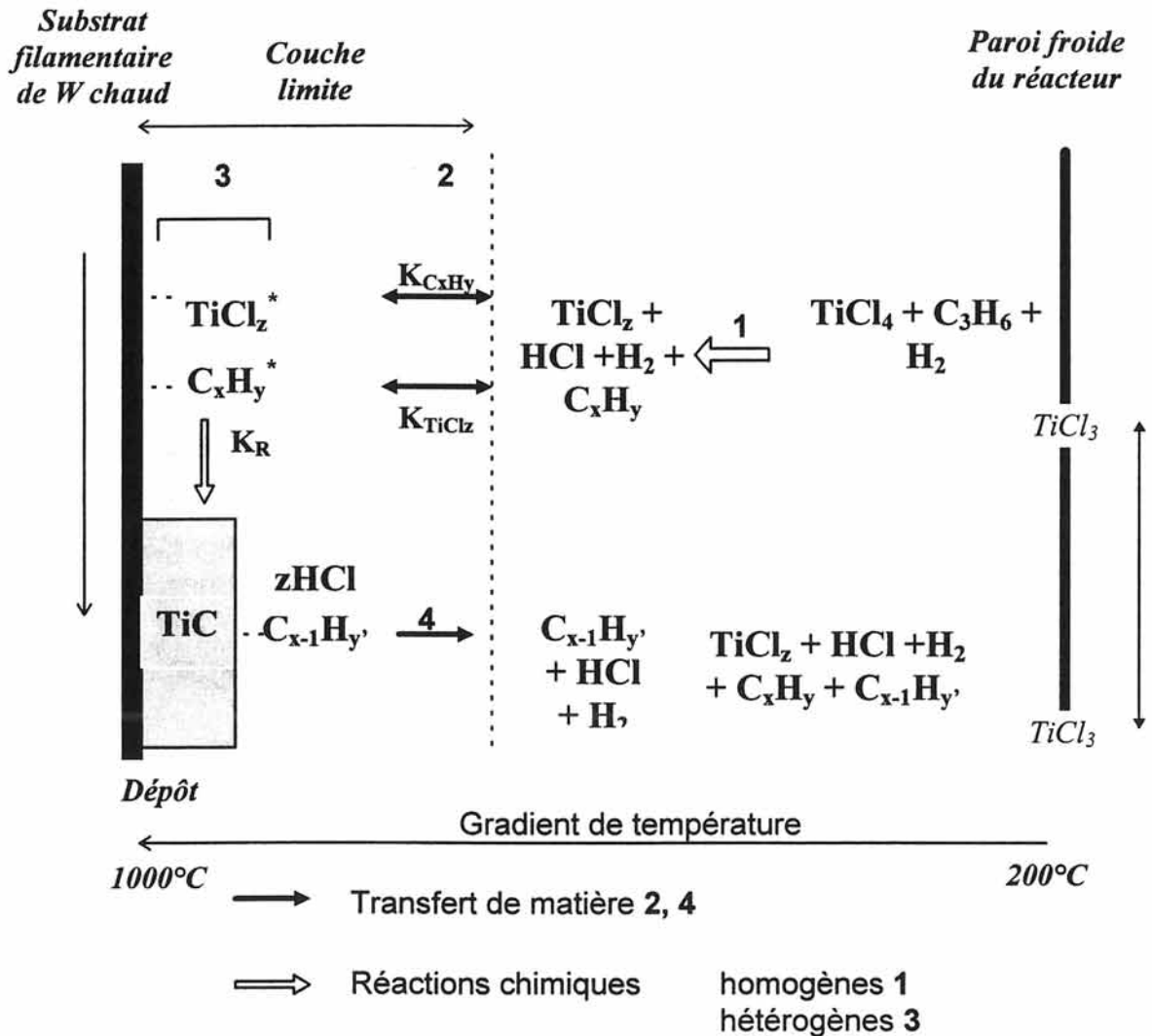
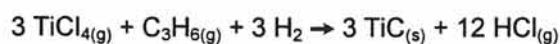


Figure II.29 : Schéma de principe du processus de dépôt du solide TiC à partir des espèces gazeuses sources  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  et  $\text{H}_2$  dans un réacteur C.V.D. vertical à parois froides :





II.6) Modélisation de la C.V.D. du carbure de titane sur substrat filamentaire de tungstène, à partir des précurseurs gazeux  $\text{TiCl}_4$  -  $\text{C}_3\text{H}_6$  -  $\text{H}_2$ , dans un réacteur vertical à paroi froide et à pression atmosphérique

La simulation a été réalisée sur le code de calcul Flux-Expert en utilisant la méthode des éléments finis. La partie spécifique du code a été développée au LCTS par C Descamps, F. Varon et G. Vignolles.

La modélisation d'un procédé nécessite au préalable l'**identification** de la géométrie et des phénomènes physico-chimiques susceptibles d'intervenir, suivie de leur **mise en équation**. Ensuite, diverses hypothèses simplificatrices sont émises, pour parvenir à une méthode de résolution numérique approchée. Les résultats seront ensuite présentés et dissertés.

II.6.1) Aspect géométrique

Pour permettre des confrontations avec l'expérience dans le cadre d'une approche globale et macroscopique, tout en gardant des temps de calcul raisonnables, on a opté pour une géométrie 2D-axisymétrique. Cette géométrie s'applique effectivement au réacteur C.V.D, excepté pour les entrées et sorties des gaz. Toutes les variables et tous les coefficients physico-chimiques seront donc des fonctions implicites de la distance radiale  $r$  et de la distance longitudinale  $z$ .

Un maillage plan d'une section diamétrale de la moitié du réacteur a été réalisé (figure II.30). Un facteur d'échelle longitudinal de 0,1 a été utilisé afin de s'affranchir des problèmes dus aux fortes différences entre largeur et longueur. Ce facteur d'échelle permet aussi d'économiser d'une part la place mémoire, et d'autre part d'améliorer la visualisation des résultats.

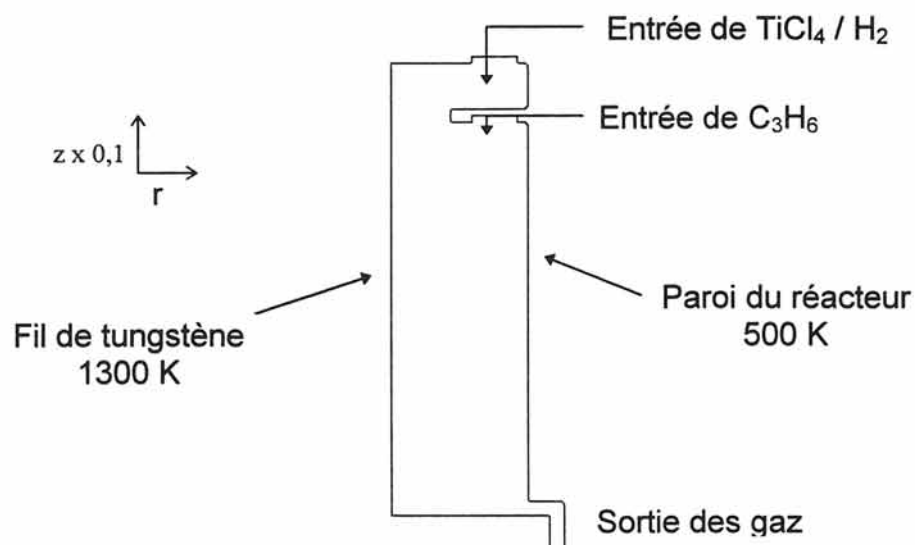


Figure II.30 : Schéma du réacteur C.V.D. en résolution axisymétrique 2D.

## II.6.2) Aspect physico-chimique

Pour modéliser le dépôt de carbure de titane, il est nécessaire de déterminer les champs de concentration des espèces contribuant au dépôt, ce qui suppose d'obtenir aussi une estimation des écoulements convectifs et du transport de la chaleur. Les paramètres physico-chimiques pris en compte sont les suivants:

- Vitesse radiale,  $v_r$
- Vitesse longitudinale,  $v_z$
- Pression,  $P$
- Température,  $T$
- Fraction molaire de  $TiCl_4$ ,  $X_{TiCl_4}$
- Fraction molaire de  $C_3H_6$ ,  $X_{C_3H_6}$

La résolution des équations de bilan sur les grandeurs conservatives (Quantité de mouvement, énergie, masse, espèces) permet d'obtenir les champs de vitesse, pression, température et fractions molaires.

D'une manière générale, ces équations peuvent se décomposer de la manière suivante :

$$\{\text{Variation temporelle}\} = \{\text{Apport convectif}\} + \{\text{Apport diffusif}\} + \{\text{Source}\}$$

Dans notre cas, on cherche à décrire un état stationnaire, donc les termes de variation temporelle sont nuls par hypothèse.

Ces équations de conservations, ainsi que les conditions aux limites sont détaillées en annexe I.

## II.6.3) Principe de résolution

La résolution des équations a été réalisée en couplage faible : le système d'équations non linéaires a été découplé en deux sous-systèmes faiblement couplés numériquement.

Le premier système comprend les vitesses, la température et la pression (calcul de l'écoulement). Le deuxième système comprend les fractions molaires de  $TiCl_4$  et  $C_3H_6$  (calcul de la diffusion notamment).

Ces deux systèmes sont résolus successivement jusqu'à convergence, selon le schéma présenté à la figure II.31. Ceci revient à considérer d'une part le comportement global du gaz, et d'autre part la composition locale de ce gaz.

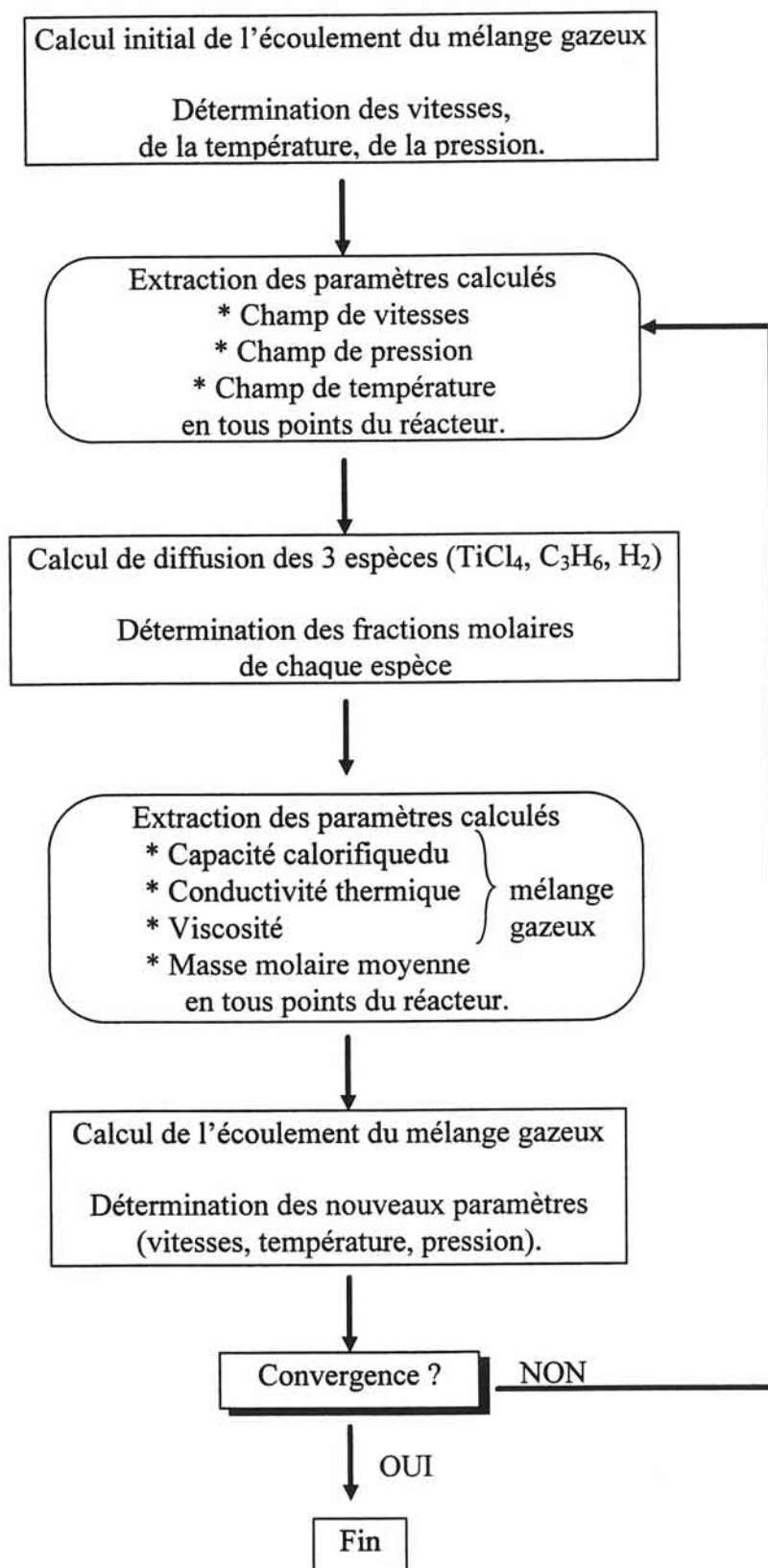


Figure II.31 : Algorithme de calcul.

Couplage faible entre le calcul de l'écoulement et celui de la diffusion

Cette méthode n'est possible que si la composition de la phase gazeuse n'a qu'une faible influence sur le comportement hydrodynamique du gaz, en particulier lorsque les réactions chimiques en phase homogène sont négligeables. En fait, le couplage entre les deux systèmes d'équations intervient essentiellement par l'intermédiaire des propriétés de transport ( $\mu$ ,  $\lambda$ ,  $C_p$ ) et également par l'intermédiaire de la masse molaire moyenne  $\bar{M}$ .

Pour les procédés de C.V.D., les gaz réactifs sont généralement dilués dans un gaz vecteur. Les propriétés physico-chimiques du mélange sont alors essentiellement guidées par celles du gaz vecteur, ce qui justifie notre approche.

#### II.6.4) Hypothèses concernant la chimie

Très peu de données concernant la chimie du dépôt de carbure de titane sont disponibles dans la littérature.

Cependant, il a été déterminé expérimentalement que pour ce dépôt, seules les réactions chimiques hétérogènes constituent l'étape limitante. En effet, des variations de concentrations des précurseurs n'influent pas sur l'épaisseur du dépôt.

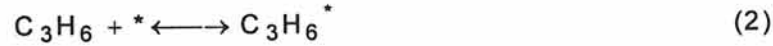
Il a donc été considéré qu'il n'y avait pas de réactions en phase homogène. En outre,  $TiCl_4$  est largement dilué dans  $H_2$ , et  $C_3H_6$  est injecté à faible vitesse par rapport au mélange  $TiCl_4/H_2$ . Comme les calculs l'ont confirmé,  $H_2$  prédomine sur l'ensemble du four. Ceci montre que les propriétés de mélange sont largement conditionnées par celles de  $H_2$ .

Seules des réactions hétérogènes ont donc été considérées et un modèle de Langmuir-Hinshelwood a été appliqué.

Hauptfear et Schmidt ont utilisé un tel modèle dans le cas du dépôt de TiC à partir de  $TiCl_4$  et  $C_3H_8$  [Hauptfear, 1993]. En l'absence de données pour le propène, il a été considéré que les données disponibles pour le propane constituaient une bonne base de travail. Ces données pourront être modifiées à terme en fonction des résultats des simulations numériques.

Une autre hypothèse importante qui a été effectuée est de négliger l'éventuel effet des réactions chimiques sur la composition chimique de la phase gazeuse. Ceci est justifié si le taux de la réaction chimique est faible ou encore si la surface réactive est faible. C'est effectivement le cas pour le dépôt de TiC réalisé dans un réacteur à parois froides et sur substrat filamentaire de tungstène (diamètre de 13  $\mu m$ ).

Les différentes réactions de formation de carbure de titane programmées sont :



où : \* est un site libre,

$\text{TiCl}_4^*$  et  $\text{C}_3\text{H}_6^*$ , les molécules adsorbées sur le substrat de tungstène.

On suppose, selon le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood que la réaction (3) est limitante.

Les sous-produits gazeux HCl et  $\text{Cl}_2$  n'ont pas été considérés comme tels dans la simulation : ils ont été remplacés par leur équivalent en masse de  $\text{H}_2$ . Ceci permet de limiter à trois le nombre d'espèces prises en compte ( $\text{H}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{C}_3\text{H}_6$ ).

### II.6.5) Exploitation des résultats

Les paramètres opératoires choisis sont ceux les plus fréquemment utilisés pour le dépôt de TiC élaboré par C.V.D., à savoir :

- $\alpha = 30$
- $Q_{\text{tot}} = 1400 \text{ cm}^3/\text{mn} = 1400 \text{ sccm}$
- $m^{\text{C/Ti}} = 1$
- $S = 3 \text{ m/mn} = 0,05 \text{ m/s}$ .

La température du substrat de tungstène est présumée uniforme à 1300 K, alors que les parois du réacteur sont à une température de 500 K.

Les différents champs ont été estimés après deux calculs de convection et un calcul de diffusion. Des difficultés pour obtenir la convergence des calculs, ainsi que des problèmes numériques nous amènent à regarder ces résultats plutôt comme des **tendances**.

#### II.6.5.1) Champ de vitesse

Selon les conditions aux limites, les profils de vitesses aux deux entrées sont paraboliques, et la vitesse du gaz sur le fil est égale à la vitesse de défilement du substrat.

Plusieurs boucles de convection se forment dans le réacteur (figures II.32). La vitesse des gaz, élevée au niveau de l'étranglement après la première entrée de  $\text{TiCl}_4/\text{H}_2$ , est importante dans la région proche du substrat. Les gaz descendent donc rapidement le long du substrat et remontent lentement le long de la paroi froide. On observe également un volume mort, dans la première partie du réacteur, où une autre boucle de recirculation se forme.

#### *II.6.5.2) Champ de température*

Seuls les phénomènes de conduction et de convection interviennent dans l'équation de la conservation de l'énergie utilisée pour cette modélisation. Il n'a pas été tenu compte des phénomènes de rayonnement.

La zone chaude est localisée près du fil (réacteur à parois froides) (figures II.33). Cependant, plus la distance parcourue dans le réacteur est importante, plus la zone chaude a tendance à s'étaler radialement : ceci est dû à la convection de  $\text{TiCl}_4/\text{H}_2$  qui a été chauffé le long du substrat (figure II.34).

#### *I.6.5.3) Champ des fractions molaires de $\text{TiCl}_4$*

$\text{TiCl}_4$  est injecté au niveau de la première entrée avec la totalité de l'hydrogène ( $X_{\text{TiCl}_4} = 0,0357$ ). Il est majoritairement entraîné par convection dans une zone entourant le substrat, et il s'appauvrit dans la boucle qui descend car la présence du propène provoque un effet de mélange (figures II.34).  $\text{TiCl}_4$  se trouve aussi largement présent près de la paroi froide du réacteur, et au niveau de la boucle de recirculation très lente : c'est en effet une zone quasi stagnante dans laquelle la diffusion domine, car la vitesse des gaz y est très faible.

#### *I.6.5.4) Champ des fractions molaires de $\text{C}_3\text{H}_6$*

$\text{C}_3\text{H}_6$  est injecté pur au niveau de la seconde entrée. Sa fraction molaire chute brutalement par dilution (figure II.35). L'essentiel du  $\text{C}_3\text{H}_6$  est propagé par diffusion car sa vitesse d'entrée est faible. On observe ainsi un enrichissement progressif du propène en bas du réacteur près du substrat par diffusion radiale (figure II.36).

Il est à noter que l'augmentation de la vitesse du fil (S) n'a pas d'incidence notable sur la répartition des espèces dans le réacteur.



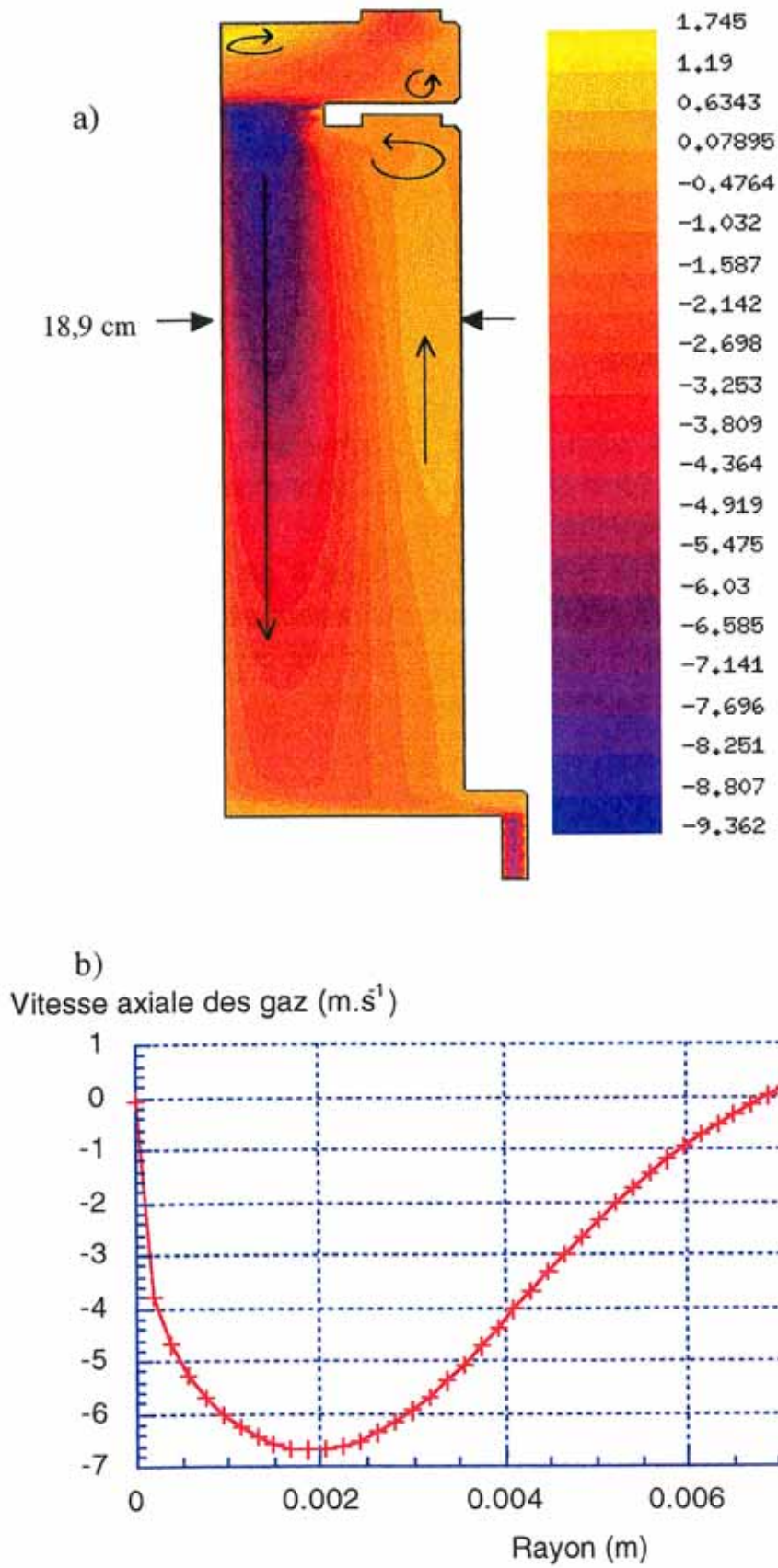


Figure II.32 : a) Champ de vitesse dans le réacteur  
b) Profil radial de vitesse à  $z = 18,9$  cm.



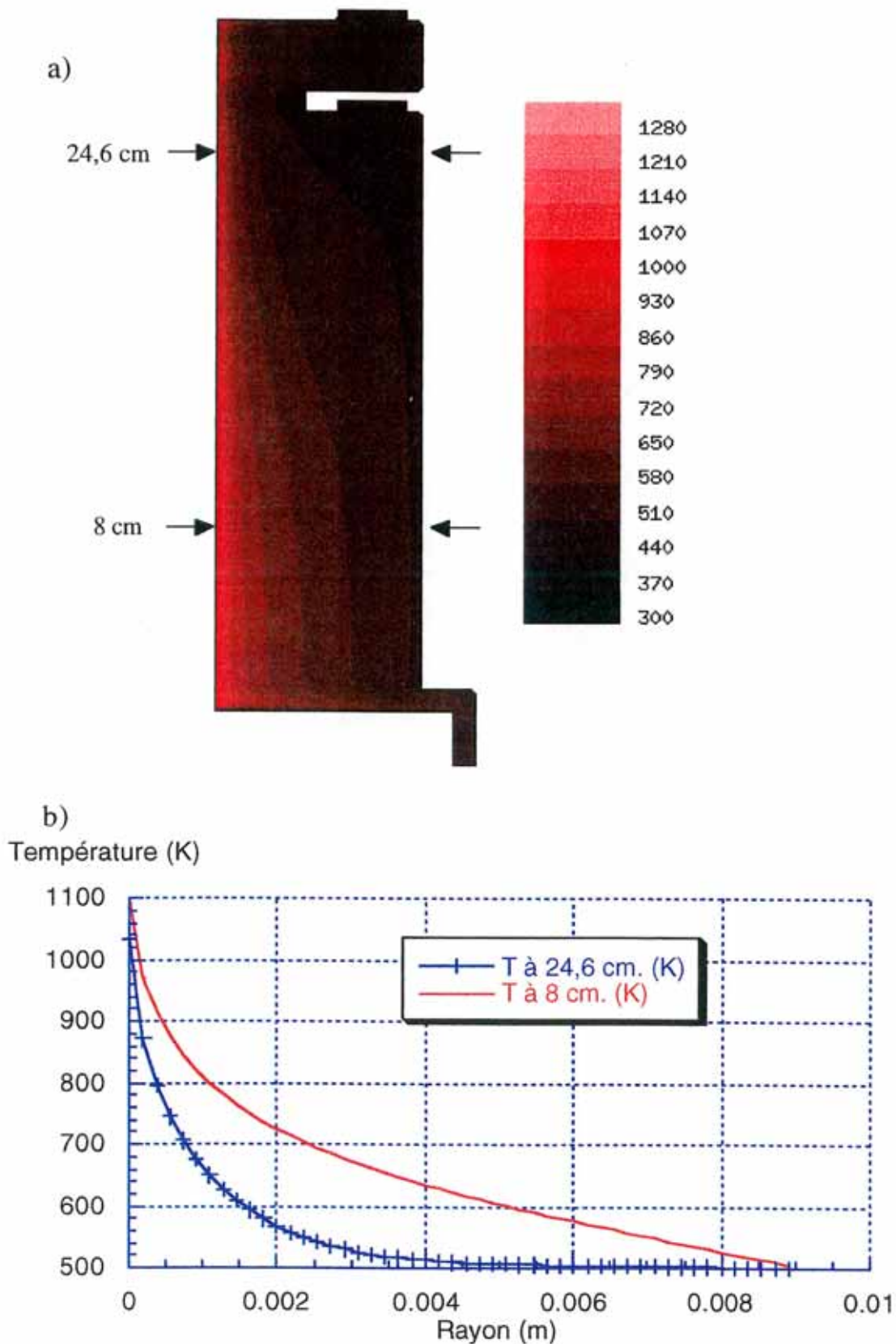
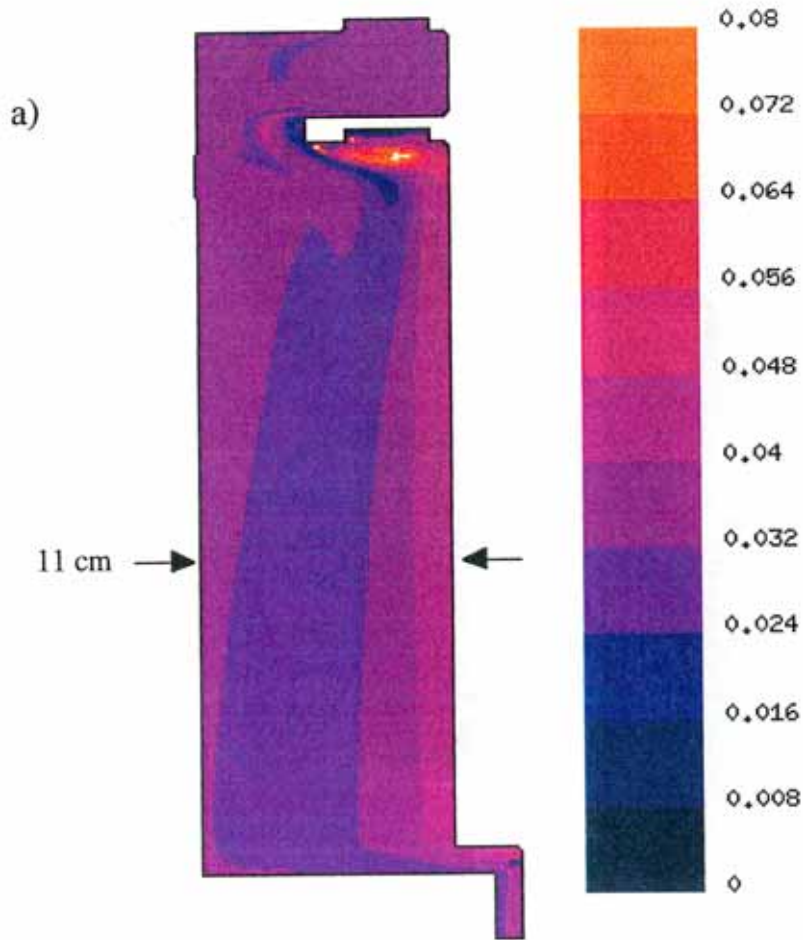


Figure II.33 : a) Champ de température dans le réacteur  
b) Profil radiaux de température à  $z = 8$  cm et  $z = 24,6$  cm.



b)  
Fractions molaires de  $TiCl_4$

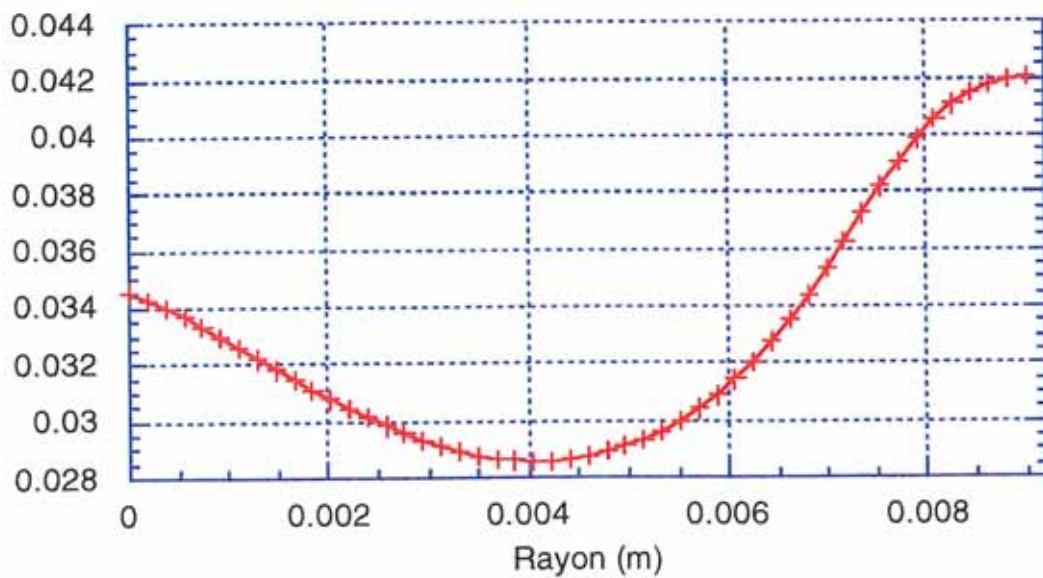


Figure II.34 : a) Champ des fractions molaires de  $TiCl_4$  dans le réacteur  
b) Profil radial des fractions molaires de  $TiCl_4$  à  $z = 11$  cm.

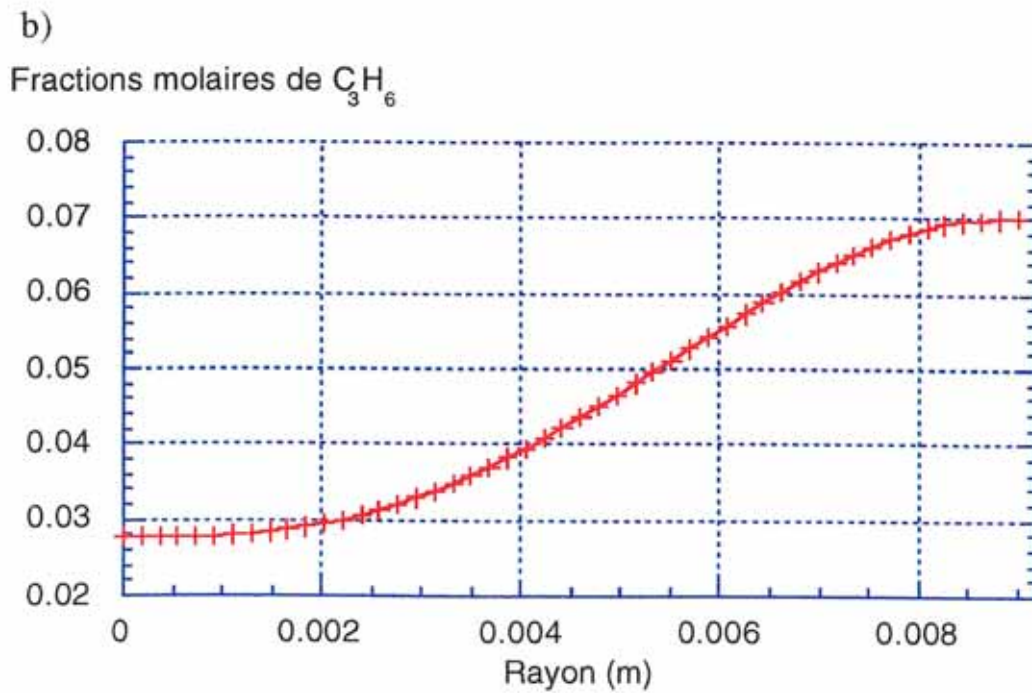
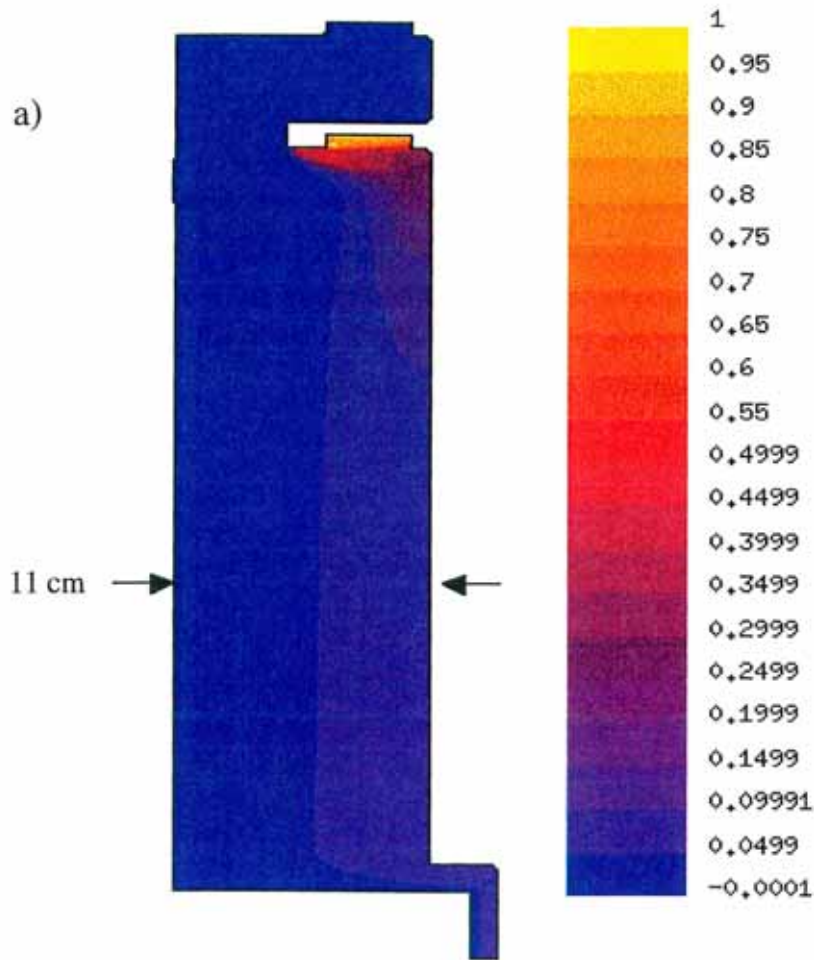


Figure II.35 : a) Champ des fractions molaires de  $C_3H_6$  dans le réacteur

b) Profil radial des fractions molaires de  $C_3H_6$  à  $z = 11$  cm.



### 1.6.5.5) Détermination de l'épaisseur de TiC déposée

Après avoir déterminé les pressions partielles des éléments ( $P_{\text{TiCl}_4}$ ,  $P_{\text{C}_3\text{H}_6}$ ,  $P_{\text{H}_2}$ ) en tous points du réacteur, nous nous sommes intéressés aux pressions partielles au voisinage du substrat car seules les réactions hétérogènes ont été considérées dans cette modélisation.

La figure II.36 présente les fractions molaires de  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{C}_3\text{H}_6$  à une distance arbitraire de  $50 \mu\text{m}$  du substrat de tungstène. Alors que la fraction molaire de  $\text{TiCl}_4$  est à peu près constante sur toute la longueur du substrat, le propène n'est présent que  $7,5 \text{ cm}$  après la première entrée du réacteur, puis sa fraction molaire augmente graduellement ensuite.

Fractions molaires

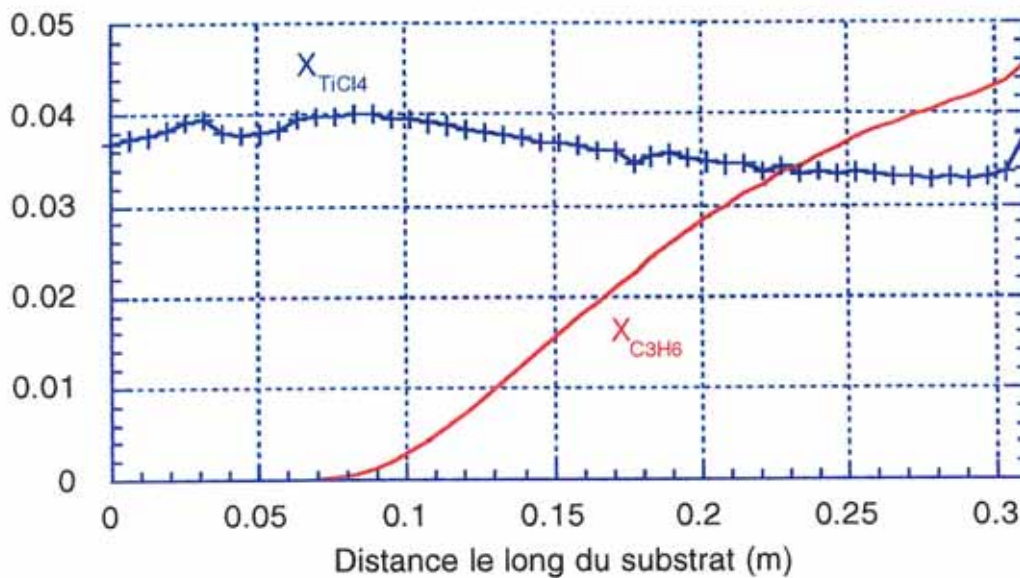


Figure II.36 : Fractions molaires de  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{C}_3\text{H}_6$  à une distance de  $50 \mu\text{m}$  du substrat de tungstène.

Lors de l'expérience de C.V.D, il apparaît une "exotherme" sur le filament de tungstène qui se traduit par une incandescence nette et brutale. Cet allumage laisse présumer que la réaction de formation de TiC est exothermique. Or, il a été constaté au cours de l'expérience qu'une augmentation relative de propène ( $m^{\text{C/Ti}}$  augmente) se traduit par une exotherme qui commence quelques centimètres plus en amont dans le réacteur. La localisation du propène sur le filament semble donc être un facteur prépondérant pour la réaction de formation de TiC.

La vitesse de formation de TiC ( $r_R$ ) a été calculée avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood à l'aide des constantes ( $K_{TiCl_4}$ ,  $K_{C_3H_8}$ ,  $k_r$ ) déterminées par Haupfear [Haupfear, 1993].

$$r_R = (k_r K_{C_3H_8} K_{TiCl_4} P_{C_3H_8} P_{TiCl_4}) / (1 + K_{C_3H_8} P_{C_3H_8} + K_{TiCl_4} P_{TiCl_4})^2$$

où  $r_R$  ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) est la vitesse de formation de TiC  
 $K_i$  ( $\text{Pa}^{-1}$ ) est la constante d'équilibre adsorption / désorption  
 $k_r$  ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) est la constante de vitesse de la réaction de surface  
 $P_i$  (Pa) est la pression partielle.

Après intégration de la vitesse de croissance de TiC sur tous les éléments de longueur  $dz$  du filament, l'épaisseur de TiC a été calculée :  $e_{TiC} = 0,054 \mu\text{m}$ .

Or, il a été déterminé expérimentalement pour ces conditions opératoires que l'épaisseur de TiC déposée était de  $0,1 \mu\text{m}$ .

L'épaisseur de TiC déterminée par les calculs de simulation est donc du bon ordre de grandeur. Néanmoins, plusieurs points peuvent expliquer la différence de résultats :

(1) la réactivité du propène est supérieure à celle du propane, ce qui laisse présumer une constante de vitesse de la réaction de surface  $TiCl_4/C_3H_6$  supérieure, donc une vitesse de croissance de TiC supérieure pour le système  $TiCl_4-C_3H_6-H_2$ ,

(2) les constantes utilisées ont été déterminées par comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux d'Haupfear, tous les deux très différents de notre modèle et de nos conditions expérimentales,

(3) les réactions en phase gazeuse ont été ignorées, ainsi que les phénomènes de thermodiffusion et de rayonnement de la chaleur.

## II.7) Conclusions

Les mécanismes réactionnels du dépôt de TiC réalisé en continu sur un substrat filamentaire de tungstène dans un réacteur C.V.D. à parois froides à partir des précurseurs gazeux  $\text{TiCl}_4 - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{H}_2$  ont été étudiés à l'aide de séries d'expériences pour lesquelles un paramètre caractérisant le procédé variait ( $l$ ,  $Q_{\text{tot}}$ ,  $\alpha$ ,  $m^{\text{C/Ti}}$ ,  $S$  et la longueur  $L_0$  de réacteur avant l'entrée de l'hydrocarbure), les autres étant gardés constants.

Pour ce dépôt, seules les réactions chimiques hétérogènes constituent l'étape limitante, il n'apparaît pas de phénomène de diffusion à travers une couche limite car la variation du débit total des précurseurs n'influe pas sur l'épaisseur du dépôt. D'autre part, la formation de TiC semble suivre un mécanisme de Langmuir - Hinshelwood.

L'épaisseur de TiC déposée sur le substrat filamentaire de tungstène croît avec le rapport  $m^{\text{C/Ti}}$  des deux précurseurs ( $\text{C}_3\text{H}_6$  et  $\text{TiCl}_4$ ) et il n'y a pas formation de suies même pour des valeurs de  $m^{\text{C/Ti}}$  élevée. La composition du dépôt de TiC a été déterminée par microanalyse X : quels que soient les paramètres opératoires choisis, TiC a un taux de carbone maximum ( $\text{TiC}_{0,98}$ ).

L'influence de la vitesse du substrat filamentaire ( $S$ ) sur la vitesse de dépôt comprend un régime transitoire de 1 à 4 m/mn pour lequel la vitesse de dépôt et la tension mesurée aux bornes du réacteur augmentent, et un régime permanent de 4 à 8 m/mn, plus classique en C.V.D., où l'épaisseur de dépôt de TiC diminue lorsque  $S$  augmente, donc lorsque le temps de séjour du substrat dans le réacteur diminue. Il a été déterminé que l'augmentation de la tension, donc de la température moyenne du substrat était due à la seule configuration du réacteur. L'augmentation de la vitesse de croissance de TiC pour  $S$  variant de 1 à 4 m/mn est donc la conséquence d'une variation du profil de température dans le réacteur avec  $S$ , de par la géométrie de ce dernier.

La vitesse de croissance de TiC dépend aussi de la distance  $L_0$  séparant les deux entrées de gaz précurseurs  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{C}_3\text{H}_6$ . En augmentant cette longueur  $L_0$ ,  $\text{TiCl}_4$  a le temps d'être réduit par l'hydrogène et le substrat chaud de tungstène, et il y a formation d'une solution solide du tungstène dans le titane  $\text{Ti(W)}$  en périphérie du tungstène, donc variation du substrat filamentaire pour le dépôt de TiC à venir. D'autre part, la préréduction de  $\text{TiCl}_4$  dans la première partie  $L_0$  du réacteur a pour conséquence d'augmenter la vitesse de croissance de TiC. En effet, les sous-chlorures issus de cette réduction ont la possibilité de se dismuter pour libérer du titane solide et reformer  $\text{TiCl}_4$ . Cette réaction de dismutation permet d'augmenter le

rendement de TiC formé. La thermodynamique prévoit en effet des réactions de formation de TiC d'autant plus exothermiques que le propène réagit avec un sous-chlorure de titane de rapport Ti / Cl élevé.

Une série d'expériences réalisée dans un réacteur C.V.D. pour lequel  $L_0 = 17$  cm, et pour différentes valeurs de  $m^{C/Ti}$  et de  $S$  a permis de postuler que le propène a pour effet de favoriser la réduction du  $TiCl_4$  en sous-chlorures et la dismutation de ces derniers en titane, et ainsi d'augmenter la vitesse de formation de TiC.

Enfin, une modélisation du procédé de C.V.D. de TiC sur fil en four à parois froides, incluant une évaluation de la convection des gaz, du transfert thermique, et de la diffusion des précurseurs du TiC a été effectuée numériquement par la méthode des éléments finis, en géométrie 2D axisymétrique. Les résultats du calcul, malgré de nombreuses simplifications, permettent de retrouver l'ordre de grandeur des épaisseurs de dépôt. Une information intéressante que nous pouvons en retirer est que le dépôt semble n'avoir lieu que dans la deuxième moitié du réacteur, là où le propène se trouve en quantité appréciable près du fil.

Ces premiers résultats encourageants permettent d'envisager ultérieurement d'utiliser cette simulation pour expliquer les variations des épaisseurs déposées en fonction des divers paramètres expérimentaux.





## Chapitre III

### Dépôt de SiC par C.V.D.

<b><u>I) Etude bibliographique du dépôt de SiC par C.V.D..</u></b>	<b>98</b>
<u>I.1) Structure du carbure de silicium (SiC)</u>	98
<u>I.2) Propriétés et applications du SiC</u>	98
<u>I.3) L'obtention de SiC par dépôt chimique en phase vapeur (D.C.P.V. ou C.V.D.)</u>	100
I.3.1) Les précurseurs pour la C.V.D. du SiC	100
I.3.2) Caractéristiques physico-chimiques des dépôts de SiC élaborés par C.V.D.	101
I.3.2.1) <i>Processus de germination</i>	101
I.3.2.2) <i>Conditions de formation du SiC</i>	104
I.3.3) Analyse de la phase gazeuse	109
I.3.3.1) <i>Spectroscopie Infra-Rouge</i>	109
I.3.3.2) <i>Spectrométrie de masse</i>	110
I.3.3.3) <i>Spectroscopie avec excitation laser</i>	110
I.3.3.4) <i>Chromatographie en phase gazeuse</i>	111

<b><u>II) Etude des paramètres opératoires régissant la vitesse de croissance, la microstructure et la composition du dépôt de SiC élaboré par C.V.D..</u></b>	<b>112</b>
<u>II.1) Définitions des paramètres opératoires caractérisant le procédé de dépôt de SiC</u>	112
<u>II.2) Etude de la vitesse de croissance de SiC</u>	114
<u>II.3) Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure de SiC</u>	115
II.3.1) Etude de la microstructure des fibres au MEB	115
II.3.2) Etude de la microstructure des fibres au MET	119
II.3.2.1) Ame de tungstène	119
II.3.2.1) Dépôt de SiC	120
<u>II.4) Influence des conditions de dépôt sur la composition de SiC</u>	120
<b><u>IV) Influence du CO<sub>2</sub> sur la germination du SiC</u></b>	<b>129</b>
<u>IV.1) Influence du CO<sub>2</sub> sur les propriétés électriques des filaments</u>	129
<u>IV.2) Influence du CO<sub>2</sub> sur la germination du SiC</u>	132
IV .2.1) Etude expérimentale de la germination du SiC sur substrat filamentaire de W et de TiC	132
IV .2.2) Discussion sur les mécanismes de germination	135
<b><u>V) Conclusions</u></b>	<b>136</b>

## **Chapitre III**

### **Dépôt de SiC par C.V.D.**

Ce troisième chapitre présente deux axes de recherche, qui sont d'une part la compréhension des mécanismes réactionnels des conditions de croissance du carbure de silicium dans un réacteur vertical à parois froides et d'autre part, l'étude des mécanismes de germination du SiC sur les substrats de tungstène et de TiC, ainsi que l'influence du dioxyde de carbone sur l'étape de germination.

Dans un premier temps, après avoir rappelé les propriétés et les applications du carbure de silicium, nous résumerons les caractéristiques physico-chimiques des dépôts de SiC élaborés par C.V.D., ainsi que les différentes méthodes d'analyse de la phase gazeuse dans le réacteur.

Nous réaliserons ensuite une étude expérimentale du dépôt de SiC afin d'établir des relations entre les paramètres opératoires, d'une part, et la vitesse de croissance du dépôt, sa composition et sa morphologie, d'autre part.

Les caractérisations microstructurales (MET, MEB à haute résolution) ont été réalisées au LEM (ONERA-CNRS) par L. Potez.

Nous verrons enfin l'influence du dioxyde de carbone, utilisé dans le procédé industriel pour des raisons pratiques (éviter la formation d'arcs électriques à l'interface W / SiC au niveau de l'électrode de sortie), sur la germination de SiC sur les deux substrats : le tungstène et le TiC.

## **I) Etude bibliographique du dépôt de SiC par C.V.D.**

### **I.1) Structure du carbure de silicium (SiC)**

Le carbure de silicium est un matériau de grand intérêt sur le plan industriel [Somiya, 1991]. Le carbone (C) et le silicium (Si) sont les éléments les plus légers possédant quatre électrons de valence, et donc aptes à former des composés stables (C, Si et SiC).

Dans un cristal de SiC, chaque atome de carbone est placé au centre d'un tétraèdre, formé par quatre atomes de silicium. De par la faible différence d'électronégativité entre le carbone et le silicium, la liaison présente un fort caractère covalent.

Les cristaux de SiC sont de structure blende (symétrie cubique) ou wurtzite (symétrie hexagonale), ou existent sous forme de polytypes variant entre ces deux structures [Verma, 1966]. La notation de Ramsdell est souvent utilisée pour caractériser les différents polytypes. Dans cette notation, le nombre de bicouches nécessaires pour décrire le motif de base est suivie d'une lettre, caractéristique du groupe de symétrie du cristal (C = système cubique, H = système hexagonal, R = système rhomboédrique).

La forme cubique à faces centrées, dite SiC- $\beta$  ou SiC-3C (en notation de Ramsdell) de paramètre de maille  $a = 4,3590 \text{ \AA}$  est une structure couramment observée dans le cas des dépôts de SiC élaborés par C.V.D. [Schlichting, 1980], [Chin, 1977], [Nanlin, 1991]. Plusieurs auteurs [So, 1988], [Chin, 1977] ont également mis en évidence l'anisotropie de la croissance de SiC suivant la direction  $\langle 111 \rangle$ , cette dernière pouvant varier lors d'une augmentation de température. L'obtention de SiC hexagonal par C.V.D. est rarement rapportée et, dans tous les cas, elle est en présence de la forme cubique [Galasso, 1966].

En pratique, l'écart à la stoechiométrie dans un cristal de SiC est très faible puisque remplacer des atomes de Si (ou de C) par des atomes de C (ou de Si) déstabiliserait la structure cristalline. Tout excès de Si ou C conduit à un mélange biphasé (SiC + C ou SiC + Si) [Loumagne, 1995].

### **I.2) Propriétés et applications du SiC**

Les caractéristiques mécaniques du SiC sont souvent supérieures à celles de nombreux matériaux céramiques (Tableau III.1).

Connu pour sa dureté élevée (13 dans l'échelle de Mohs), il n'est précédé dans ce classement que par le nitrure de bore cubique (BN), le carbure de bore ( $B_4C$ ) et le



diamant (duretés de 14 à 15). Cette caractéristique fait du SiC un excellent matériau pour le polissage et qui peut être utilisé dans les outils de coupe.

Doté d'un module d'Young et d'une résistance à la déformation élevés, il présente cependant un caractère fragile marqué de par sa faible résistance à la fissuration.

Propriétés mécaniques et physiques	SiC massif, fritté
Module d'Young (GPa)	400
Contrainte en traction (GPa)	2-4
Déformation à la rupture $\epsilon^R$ (%)	0,5-1
Ténacité $K_{Ic}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	2,83
Coefficient de Poisson	0,16
Densité	3,2
$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	4,5
Résistivité spécifique ( $\mu\Omega$ cm) (1000°C)	8000
Température de décomposition (°C)	2500

Tableau III.1 : Quelques propriétés mécaniques et physiques de SiC compact [Le Petitcorps, 1992].

Sa stabilité thermique jusqu'à 2400 - 2500°C en atmosphère inerte fait de lui un candidat idéal pour l'élaboration de pièces de structure dans le cas d'application à hautes températures où ses caractéristiques mécaniques sont conservées.

Très résistant aux acides (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), il ne peut être attaqué que par des solutions de sels fondus : Na<sub>2</sub>O ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, et par HF.

De même, sa grande résistance à l'oxydation rend possible des applications sous air et à haute température.

De plus, sa conductivité thermique élevée (146 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) lui permet d'être utilisé comme échangeur de chaleur, en particulier lorsque l'utilisation se fait en atmosphère corrosive.

Le SiC est semi-conducteur avec une bande interdite dont la largeur varie selon le polytype.

De 2,2eV dans le cas d'une symétrie cubique (SiC 3C), et de 3eV environ pour une symétrie hexagonale (SiC 6H par exemple), il est de type N dopé à l'azote et de type P dopé à l'aluminium.

### I.3) L'obtention du SiC par dépôt chimique en phase vapeur (D.C.P.V. ou C.V.D.)

#### I.3.1) Les précurseurs pour la C.V.D. du SiC

Les principaux précurseurs utilisés pour la C.V.D. de SiC sont  $\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4$ ,  $\text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4$ , et les composés de la famille  $(\text{CH}_3)_x\text{H}_y\text{SiCl}_{4-x-y}$  [Schlichting, 1980]. Les plus couramment employés sont :

- $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  (le dichlorodiméthylsilane ou DDS)
- $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  (le trichlorométhylsilane ou TCMS)
- $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$  (le dichlorométhylsilane ou DCMS).

Ces précurseurs ont, en outre, l'avantage d'avoir une tension de vapeur saturante élevée à de faibles températures (figure III.1).

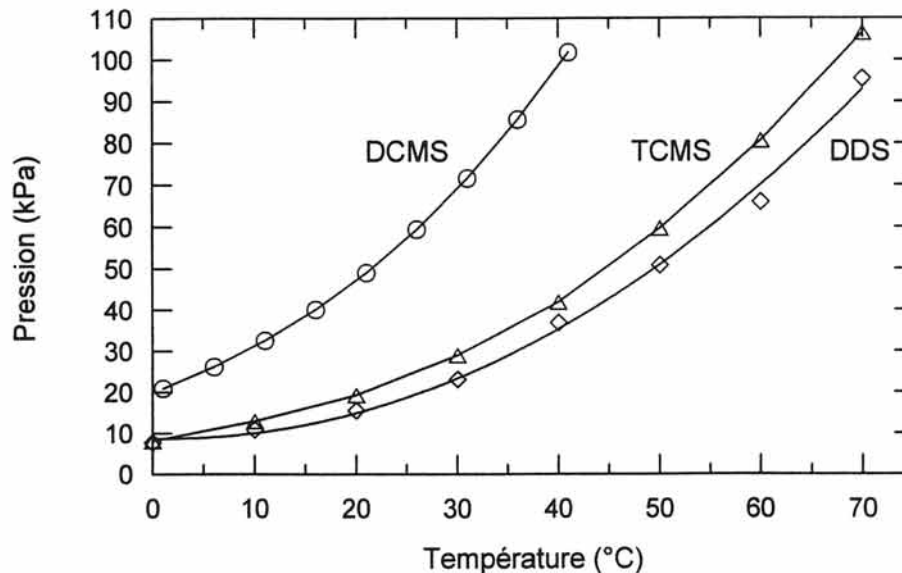


Figure III.1 : Variation de la tension de vapeur saturante du DCMS, du TCMS et du DDS avec la température [Le Petitcorps, 1985], [Bougey, 1988].

Dans de nombreux cas, et en particulier pour des applications à haute pression, l'hydrogène (ou plus rarement l'argon) est utilisé comme gaz vecteur. L'hydrogène a l'avantage d'être réducteur, et ainsi de favoriser la pyrolyse des précurseurs gazeux.

L'élaboration de fibres de SiC sur substrat filamentaire de carbone ou de tungstène peut se réaliser à partir d'un de ces précurseurs, ou de mélange de deux d'entre eux : DDS et DCMS dans l'hydrogène [Debolt, 1973] ou TCMS et DCMS dans l'hydrogène [Nanlin, 1991].

Le dichlorométhylsilane (DCMS) est le précurseur choisi dans cette étude. En effet, c'est un produit au prix de revient peu élevé qui se décompose à plus basse



température que le TCMS [Galasso, 1966], couramment employé dans l'industrie pour l'élaboration de la matrice des CMC [Naslain, 1981], [Lamicq, 1986].

Sa pyrolyse dans l'hydrogène sous pression atmosphérique commence en effet dès 550°C, alors qu'il faut attendre 760°C pour que le TCMS ne commence à se pyrolyser dans les mêmes conditions [Shatwell, 1990]. Sa vitesse de décomposition est effectivement bien plus importante que celle du TCMS à 1050K (tableau III.2). Cette grande réactivité du DCMS par rapport au TCMS est liée à la présence de la liaison Si-H dans le DCMS, plus vulnérable aux attaques radicalaires que les liaisons Si-C et Si-Cl dans les réactions secondaires.

Composé	$k_{1000\text{ K}} / \text{s}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	$4,49 \times 10^{-2}$
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	$1,79 \times 10^{-3}$
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$2,44 \times 10^{-2}$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$8,04 \times 10^{-2}$
$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$	$1,02 \times 10^{-1}$

Tableau III.2 : Vitesses de décomposition de quelques méthylchlorosilanes à 1050 K [Puntambekar, 1995].

D'autre part, le DCMS a un rapport Si / C égal à 1, contrairement au DDS (Si / C = 0,5) qui peut favoriser un codépôt de C avec le SiC [Debolt, 1981].

### I.3.2) Caractéristiques physico-chimiques des dépôts de SiC élaborés par C.V.D.

#### I.3.2.1) Processus de germination

Une grande variété de structures, fortement dépendantes des conditions opératoires, peuvent être obtenues par C.V.D. : dépôts amorphes, dépôts polycristallins, monocristaux, whiskers, films épitaxiaux. La température et la sursaturation sont les paramètres opératoires qui régissent majoritairement l'évolution de la microstructure des revêtements (figure III.2).

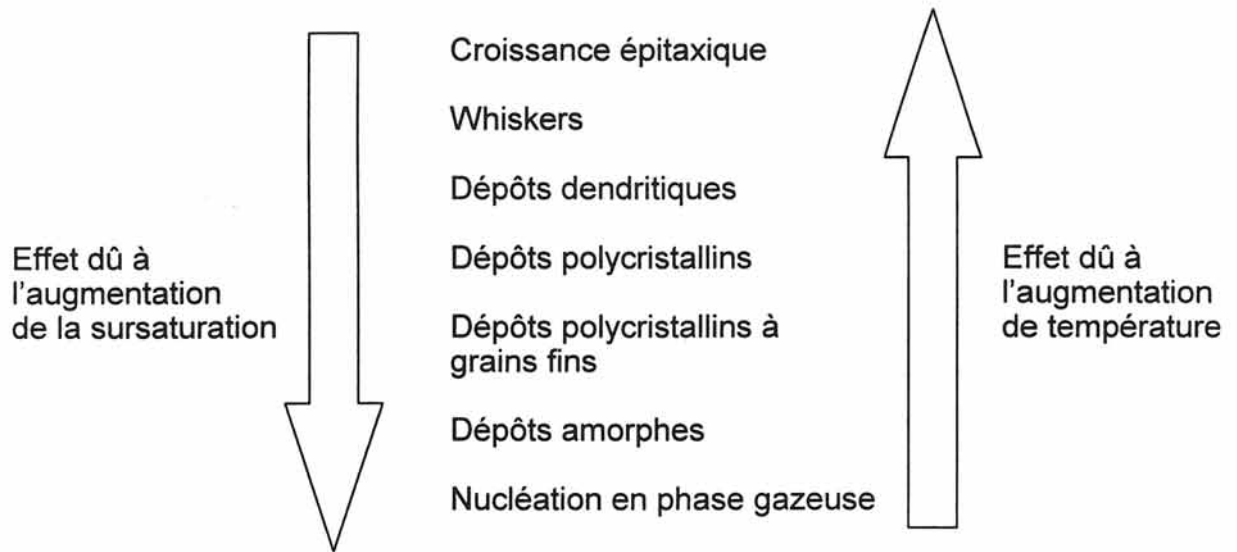


Figure III.2 : Influence de la sursaturation et de la température sur la morphologie des dépôts [Blocher, 1974].

Les étapes élémentaires décrivant la "naissance" d'un dépôt réalisé par C.V.D. sont les suivantes [Chopra, 1969].

Dans un premier temps, il y a adsorption des espèces réactives sur le substrat. Puis, après diverses réactions de surface, certaines espèces adsorbées migrent sur des sites privilégiés de la surface (minimisant l'énergie libre du système) et s'agglomèrent pour donner naissance à des germes qui, à partir d'une certaine taille, constituent un nucleus stable.

Après croissance latérale et normale de ces germes, il y a coalescence éventuelle jusqu'au recouvrement complet de la surface.

On distingue trois modes de germination (figure III.3) :

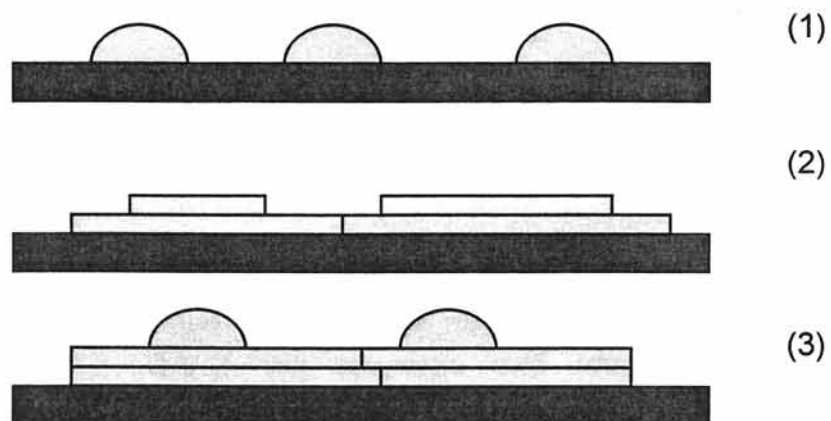


Figure III.3 : Germination et croissance de cristallites

- (1) Mode Volmer - Weber
- (2) Mode Franck - Van der Merwe
- (3) Mode Stranski - Krastanov.

(1) Le mode **Volmer - Weber** est le plus commun en C.V.D.. Il se rencontre dans le cas où les liaisons entre le dépôt et le substrat sont faibles. Le dépôt se fait sous la forme de **germes en trois dimensions**, ce qui conduit à la formation d'un dépôt polycristallin.

(2) Le mode **Franck - Van der Merwe** apparaît en particulier lorsque les liaisons entre le dépôt et le substrat sont fortes. Les atomes restent condensés sous la forme d'une **monocouche**, ce qui conduit à un dépôt monocristallin. C'est le mode de germination rencontré lors de la croissance par épitaxie.

(3) Dans le mode **Stranski - Krastanov**, le dépôt donne naissance à des îlots en trois dimensions après un début de germination couche par couche.

Lespiaux a mené une étude du processus de germination du carbure de silicium à partir du système  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 / \text{H}_2$  dans un four et sous pression réduite, sur substrat plan de silice ou de SiC [Lespiaux, 1992]. Ces travaux ont montré l'importance de la sursaturation  $\gamma$  dans le contrôle des propriétés microstructurales liées au processus de germination hétérogène qui se fait, dans tous les cas étudiés, suivant le mode Volmer - Weber. Ainsi, pour des conditions de faible sursaturation (T et P élevées), la densité surfacique de germes est d'environ  $6,5 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ . Ceci conduit à un dépôt sub-microcristallisé, avec des cristallites colonnaires et une morphologie facettée. Au contraire, pour des valeurs élevées de  $\gamma$ , obtenues dans des conditions de basse température et de basse pression, la densité de germes est d'environ de  $1,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ . Le dépôt est nanocristallisé et isotrope avec une morphologie de surface lisse.

Il s'avère que la morphologie et la microstructure des revêtements sont principalement déterminées par les processus de germination et de croissance, normale et latérale des cristallites. Trois facteurs apparaissent prépondérants lors de cette croissance : (1) le flux d'espèces dirigé vers la surface, (2) la mobilité en surface liée à la température du substrat et (3) l'orientation cristalline de la surface.

La croissance d'un germe résulte donc de l'adsorption directe sur le substrat d'atomes provenant de la phase gazeuse, et de la diffusion sur la surface de ces atomes. Si on se place à basse température où la mobilité superficielle est faible, la croissance normale d'un germe sera favorisée au détriment de sa croissance latérale. On observera, ainsi, une croissance préférentielle sur les excroissances du substrat qui se traduira par le développement d'une morphologie colonnaire. Dans certains cas, l'anisotropie des vitesses de croissance des différentes faces cristallines va permettre aux grains ayant l'orientation la plus favorable de croître plus rapidement que ceux d'orientation moins favorable. Ceci conduit souvent à l'apparition d'une texture cristallographique avec des grains colonnaires. A plus haute température, la migration superficielle est plus grande, ce qui favorise la formation de grains plus gros et facettés [Bertrand, 1996].

### 1.3.2.2) Conditions de formation du SiC

#### *Etudes thermodynamiques*

Le calcul de l'équilibre thermodynamique est basé sur la minimisation de l'énergie libre du système. Il permet, dans une large gamme de paramètres (pression, température et composition de la phase gazeuse), de mettre en évidence les espèces gazeuses réactives prépondérantes dans le processus de dépôt, les phases solides formées et l'influence du substrat sur la nature du dépôt.

Pour des conditions de température et de pression suffisamment élevées, la convection et la diffusion sont lentes par rapport aux réactions chimiques. Dans ce cas, le calcul de l'équilibre thermodynamique hétérogène décrit correctement le système chimique. Par contre, beaucoup de dépôts se font dans des conditions de basse température et sous pression réduite. Le système chimique est alors loin de l'équilibre, les réactions chimiques limitent la cinétique du processus. Les études thermodynamiques ne peuvent donc rendre compte de l'expérience de façon rigoureuse, mais sont à considérer comme des indicateurs pour l'obtention des dépôts.

Kingon et al ont étudié les systèmes Si-C-H et Si-C-H-Cl pour des mélanges précis de gaz réactifs et des conditions variées de température (1000-2000 K) et de pression ( $10^2$ - $10^6$  Pa) [Kingon, 1983]. Tous ces paramètres influencent fortement la nature des phases présentes et leur domaine d'obtention. Dans le cas du mélange  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 / \text{H}_2$ , SiC est déposé dans une large gamme de conditions :  $P = 10^2$ - $10^5$  Pa,  $T = 1000$ - $2000$  K et  $\alpha = \text{PH}_2 / \text{PCH}_3\text{SiCl}_3 = 100$ - $1000$ . Le codépôt SiC + C apparaît pour des valeurs de  $\alpha$  inférieures à 100. Le remplacement de l'hydrogène par de l'argon conduit à un codépôt SiC + C quelles que soient les conditions.

Ces résultats sont en accord avec certains travaux expérimentaux [Popper, 1967], [Kobayashi, 1975]. Cependant, dans un grand nombre de cas, il est rapporté que le silicium est codéposé avec le SiC pour des rapports  $\alpha = \text{PH}_2 / \text{PCH}_3\text{SiCl}_3$  élevés [Münch, 1978], [Turpin, 1973], [Chin, 1977]. Ce résultat doit être attribué au fait que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint pour ces études.

Parmi 45 espèces gazeuses et 3 phases condensées (Si, C et SiC), Fischman et Petuskey ont effectué une analyse thermodynamique des phases condensées les plus stables en fonction des rapports C / Si et  $\text{H}_2$  / Si pour un rapport Cl / Si égal à 3 [Fischman, 1985]. La comparaison des calculs thermodynamiques avec les résultats expérimentaux provenant d'études effectuées dans un réacteur C.V.D. à parois froides est donnée à la figure III.4.

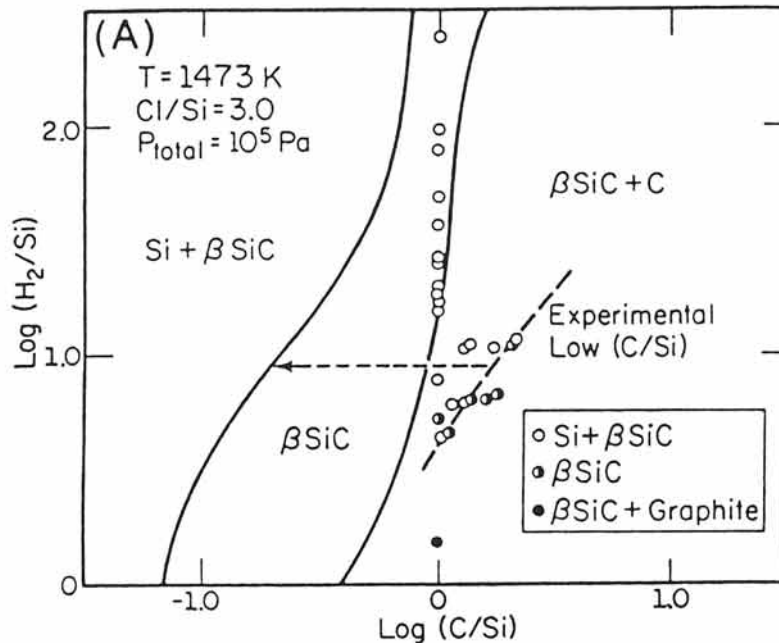


Figure III.4 : Comparaison des données expérimentales d'expériences C.V.D. (cercles et ligne discontinue) avec les diagrammes de phases calculés thermodynamiquement (lignes continues) à  $10^5$  Pa et 1473K [Fischman, 1985]. Les données correspondent aux expériences réalisées par [Knippenberg, 1973], [Willkens, 1981], [Turpin, 1973], [Chin, 1977], et [Münch, 1978].

Cette comparaison indique que les dépôts contiennent un excès de silicium dans des régions où du SiC pur est prévu à l'équilibre. Cela implique que les molécules gazeuses contenant du silicium sont plus réactives avec la surface du substrat que les molécules carbonées. Les molécules primaires transportant le silicium sont les chlorures ( $\text{SiCl}_2$  et  $\text{SiCl}_3$ ) et les chlorosilanes ( $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{SiHCl}_3$ ), qui sont des molécules polaires, alors que les molécules primaires transportant le carbone sont de simples hydrocarbures ( $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), qui sont apolaires.

La croissance de SiC, dans ces conditions, prend place selon la direction [111], qui semble aussi être la direction du silicium libre. Puisque ces faces sont fortement polaires, de par l'orientation des liaisons libres, la probabilité de collage et les influences d'orientation des molécules siliciées ont tendance à être plus importantes que pour les molécules carbonées. Par conséquent, les vitesses d'adsorption et de réaction devraient donc être plus importantes pour les molécules contenant du silicium, et proportionnelles à la fréquence avec laquelle les molécules ont un impact sur la surface.

La croissance de SiC impliquerait donc la formation rapide d'une couche de silicium, suivie de la formation plus lente de carbone sur la surface de base [Smith, 1979].



Les réactions de dépôt chimique en phase vapeur se font à des températures suffisamment élevées ( $T > 1000$  K) pour que des espèces radicalaires (trichloro-silyl  $\cdot\text{SiCl}_3$ ) ou insaturées (dichloro-silylène :  $\text{SiCl}_2$ ) soient formées. De plus, les silylènes sont connus pour être fort réactifs vis à vis d'espèces carbonées insaturées, comme  $\text{C}_2\text{H}_2$  ou  $\text{C}_2\text{H}_4$  [Gaspar, 1981].

De même, la réactivité des hydrocarbures eux-mêmes avec les substrats de silicium varie largement en fonction du degré d'insaturation de la molécule. Les espèces saturées, telles que  $\text{C}_3\text{H}_8$ , qui est couramment utilisé pour déposer du SiC par épitaxie, a un coefficient de collage sur Si (111) de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  [Stinespring, 1989], alors que les molécules insaturées telles que  $\text{C}_2\text{H}_2$  réagissent avec une forte probabilité [Mogab, 1974] de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$ . Les espèces radicalaires sont encore plus réactives, avec un coefficient de collage proche de l'unité [Robertson, 1989], [Noorbach, 1984].

Cette faible réactivité des précurseurs initiaux par rapport à leurs produits de décomposition implique qu'une décomposition par pyrolyse en phase gazeuse est nécessaire pour réaliser un dépôt avec ces réactifs. Cette conversion peut être le facteur limitant pour le dépôt de SiC sous certaines conditions.

### *Etudes cinétiques*

La cinétique globale du processus de dépôt peut être évaluée en mesurant la vitesse de croissance  $R$  (en  $\text{mg}\cdot\text{mn}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , si on mesure la prise de masse, ou en  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  si on se réfère à l'épaisseur). La cinétique est contrôlée soit par les transferts de masse dans la phase gazeuse, soit par les réactions chimiques.

Pour une composition initiale de la phase gazeuse, la cinétique dépend des conditions d'élaboration : pression totale  $P$ , température  $T$  et débit total  $Q$ . C'est à partir des courbes donnant les variations de la vitesse de dépôt  $R$  en fonction de  $T$ ,  $P$  et  $Q$  que l'on peut déterminer expérimentalement la transition entre le régime de transfert de masse (RTM) ou de contrôle chimique (RCC). D'une manière générale, quand  $R$  dépend de  $T$ , de  $P$  mais est indépendant de  $Q$ , les réactions chimiques constituent l'étape limitante (RCC). Inversement, lorsque  $R$  est indépendant de  $T$ , de  $P$  mais est fonction de  $Q$ , les transferts de masse constituent alors l'étape limitante (RTM).

Dans son étude expérimentale de dépôt de SiC à partir de  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 / \text{H}_2$  dans un réacteur C.V.D. à parois froides, Choi a ainsi déterminé une transition entre les deux domaines : la vitesse de dépôt est contrôlée par les réactions de surface pour



des températures inférieures à 1250°C, et par la diffusion pour des températures supérieures [Choi, 1991]. Il a alors montré que la vitesse de dépôt augmente linéairement avec la fraction molaire de TCMS entrant dans le réacteur C.V.D..

Besmann invoque un mécanisme associé à la diminution des espèces réactives dans la phase gazeuse pour expliquer la croissance linéaire de la vitesse de dépôt du SiC avec le débit total Q, à partir du mélange TCMS / H<sub>2</sub> à 1392 K [Besmann, 1992].

Dans les domaines de température et de pression de 1100-1400°C et 200-500 torrs, So a étudié la cinétique de dépôt du carbure de silicium dans un réacteur C.V.D. à parois froides [So, 1988]. La forte dépendance de la vitesse de croissance du dépôt avec T, P, [TCMS], et son invariabilité avec le débit total Q démontrent que la réaction de dépôt est limitée dans ces domaines par la réaction de surface.

### *Nature des dépôts*

L'utilisation fréquente de SiC en tant que revêtement protecteur (anti-usure le plus souvent) a conduit à de nombreuses études concernant la morphologie des dépôts.

Une élévation de la température d'élaboration peut induire une transition de morphologie à la surface de type lisse - rugueux - facetté, qui correspond en fait à une croissance plus importante des cristallites de SiC au sein de la couche périphérique.

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 températures 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 sources.

La microstructure dépend aussi de la pression de dépôt et du rapport de dilution du précurseur gazeux [So, 1988], (figure III.5).

Les paramètres opératoires (T, P,  $\alpha$ ) régissant les microstructures des dépôts peuvent se traduire en terme de sursaturation  $\gamma$ , définissant l'écart à l'équilibre des espèces gazeuses à la surface du substrat [Lespiaux, 1992].

$$\gamma = P / P_e$$

où P<sub>e</sub> et P sont respectivement les pressions de l'équilibre solide / gaz et de la phase gazeuse sursaturée.

La nature du substrat et sa rugosité peuvent aussi avoir une influence sur la microstructure du dépôt de SiC [Park, 1989]. Celle-ci aura en effet tendance à reproduire les imperfections de surface du substrat utilisé.

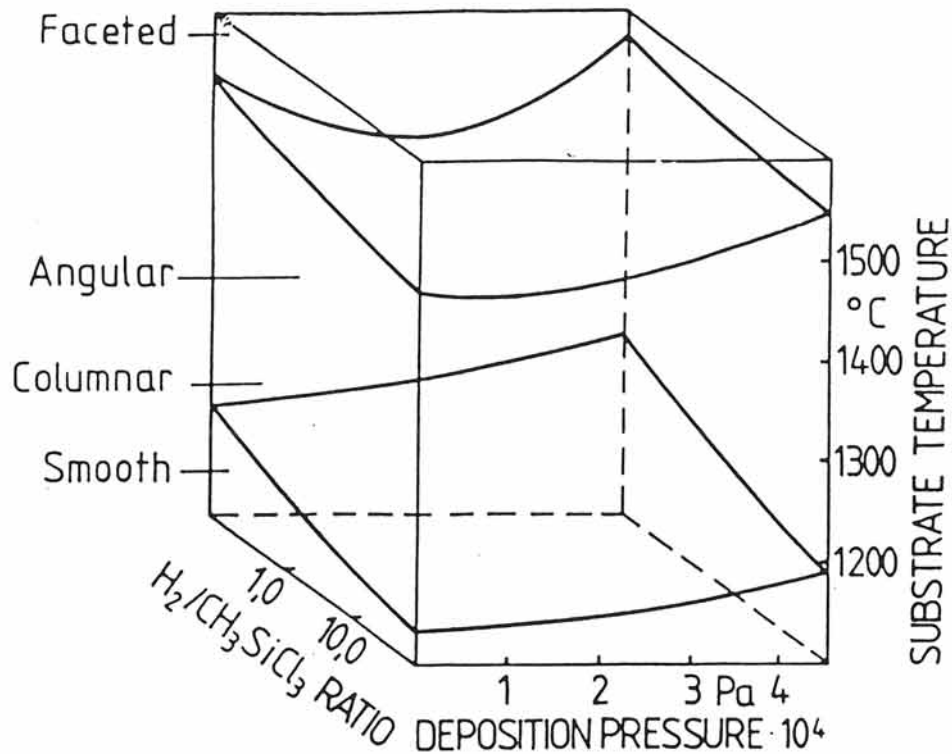


Figure III.5 : Relations entre la morphologie et les paramètres d'élaboration dans un réacteur C.V.D. de SiC [Chin, 1977].

La composition chimique des films C.V.D. à base de SiC a également été largement étudiée (figure III.6).

Les dépôts ont tendance à comporter un excès de silicium à basse température [Park, 1989], [Choi, 1991], haute pression [Motojima, 1990], [Loumagne, 1993], et pour des phases gazeuses riches en H<sub>2</sub> [Neuhaüser, 1994].

Inversement, pour des températures élevées, des pressions faibles et des phases gazeuses pauvres en H<sub>2</sub>, du carbone peut être présent dans le solide [Van Kemenade, 1972]. Ce phénomène est aussi rencontré lorsque l'argon est utilisé comme gaz vecteur à la place de l'hydrogène, ou lorsque l'alkylsilane utilisé comme précurseur gazeux a un rapport C / Si élevé [Johnson, 1993].

Il est intéressant de noter dans certains cas le rapprochement effectué entre une structure micro voire nanocristalline et un codépôt SiC + Si [Josiek, 1995],

[Neuhaüser, 1994], [Choi, 1991]. Dans ce cas, le silicium est supposé inhiber la croissance des cristallites de carbure de silicium, ce qui conduit à une structure faiblement organisée.

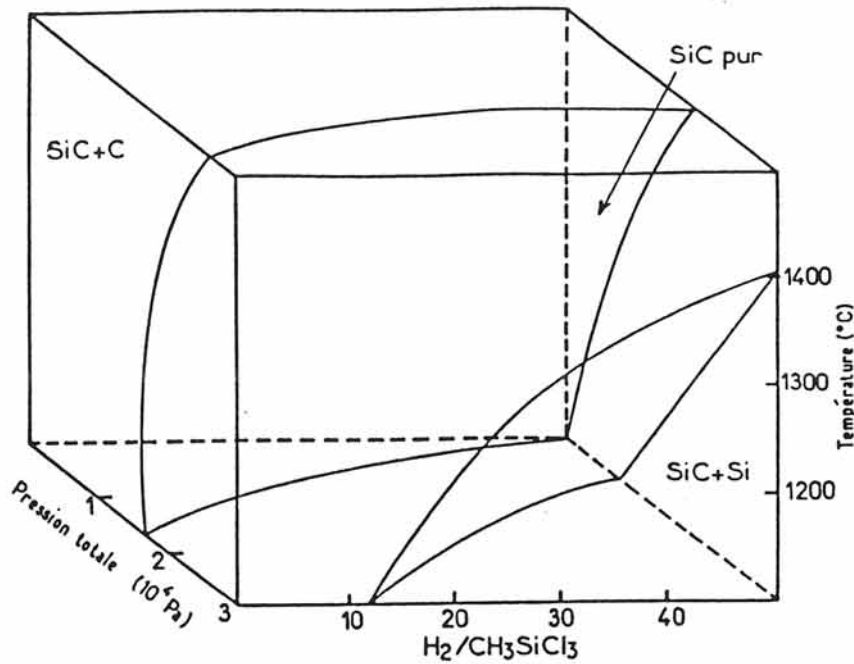


Figure III.6 : Composition chimique du SiC dans un réacteur C.V.D. [Chin, 1977].

### 1.3.3) Analyse de la phase gazeuse

La caractérisation expérimentale d'intermédiaires réactionnels est une étape nécessaire pour déterminer le plus sûrement les mécanismes du dépôt. Le but de ce qui suit n'est pas de faire une présentation exhaustive des techniques de caractérisation des espèces gazeuses, mais de présenter des techniques mises en oeuvre dans un réacteur C.V.D. lors du dépôt de SiC.

#### 1.3.3.1) Spectroscopie Infra-Rouge

La décomposition du mélange  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$  a été étudiée à l'aide d'analyse spectroscopique IR [Burgess, 1974] et FTIR [Jonas, 1995]. Les principaux produits de décomposition identifiés sont  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{CH}_4$ .

Un 1<sup>er</sup> ordre cinétique de décomposition a alors été établi pour le TCMS, et un ordre nul pour l'hydrogène, ainsi qu'une énergie d'activation de 336 kJ/mole, équivalente à l'énergie d'activation de la réaction initiale de fission C-Si [Voorhoeve, 1967].

#### *1.3.3.2) Spectrométrie de masse*

La spectrométrie de masse a les avantages de présenter une forte sensibilité et une grande rapidité de mesure. Cependant, l'analyse quantitative peut être rendue difficile (1) par le fait que plusieurs espèces conduisent à des fragments de masse identique et (2) par une obstruction du capillaire par des produits condensés de réaction. Lorsque le prélèvement se fait très près de la zone chaude, le temps de parcours jusqu'à la zone d'analyse est alors suffisamment court pour que la phase gazeuse ne soit pas modifiée. C'est alors une technique d'analyse quasi in-situ.

La pression partielle d'une espèce  $i$  est directement proportionnelle à l'intensité du ou des pics correspondant(s). Dans les systèmes chimiques Si-Cl-H et Si-C-H-Cl, la difficulté provient du fait que les espèces  $\text{SiCl}_x\text{H}_y$  donnent des fragments identiques [Ban, 1975]. On retranche alors successivement du spectre du mélange réactionnel le spectre de chacune des espèces (établi précédemment dans des conditions d'analyse identiques à celles du mélange).

#### *1.3.3.3) Spectroscopie avec excitation Laser*

Les techniques dérivées des spectroscopies Raman et de fluorescence, où l'excitation des molécules se fait par un faisceau laser, sont de véritables moyens d'investigation in-situ de la phase gazeuse dans la mesure où aucun prélèvement n'est effectué, aucune sonde n'est introduite dans la zone d'analyse. Ces techniques ne sont pas exploratoires puisqu'une seule espèce peut être étudiée à la fois et les niveaux électroniques, ainsi que les fréquences de vibration et de rotation de l'espèce recherchée doivent être connues, ce qui est rarement le cas pour les espèces du système Si-C-H-Cl.

La Fluorescence induite par Laser (FIL) a été mise en oeuvre pour analyser qualitativement et quantitativement des espèces radicalaires. Ainsi,  $\text{HSiCl}$  a été mis en évidence dans un réacteur C.V.D. après la pyrolyse de  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  [Ho, 1983]. Une étude récente a permis de mettre en évidence  $\text{SiCl}_2$  et  $\text{SiCl}$  lors de la pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  en présence d'hydrogène, dans un réacteur à parois froides [Dorval, 1993]. La détection a eu lieu en aval de la zone réactionnelle, ce qui montre la stabilité relative de ces espèces. Cependant, de par le manque de données spectroscopiques, aucune mesure quantitative n'a été possible.

### 1.3.3.4) Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse a l'avantage d'être d'un coût peu élevé et d'une mise en oeuvre relativement simple. Cependant, cette technique a été peu utilisée dans la caractérisation de la phase gazeuse lors d'un procédé C.V.D. car, dans certains cas, l'exploitation des résultats demande un traitement informatique lourd du fait que certains produits sont peu séparés.

Debolt a analysé par chromatographie en phase gazeuse les produits de décomposition d'un mélange d'alkylsilanes (DDS + DCMS) dans l'hydrogène en sortie d'un réacteur C.V.D. vertical à parois froides dans le cadre de dépôt en continu de SiC sur substrat filamentaire de carbone ou de tungstène [Debolt, 1973]. Les principaux produits de réaction volatils sont HCl, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, HSiCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub> et le TCMS. Des produits à hauts points d'ébullition ont aussi pu être identifiés. Ils sont de la forme :

≡ Si - Si ≡	disilane
≡ Si- O- Si ≡	siloxane
≡ Si (CH <sub>2</sub> ) Si ≡	disilmethylene
-[ Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O ] <sub>n = 3, 4, 5</sub>	cyclique

attachés à des groupements Cl, H et CH<sub>3</sub>.

Cagliostro, quant à lui, a quantifié les produits de réaction du DDS dans l'hydrogène ou l'argon [Cagliostro, 1990], [Cagliostro, 1994]. Les principaux produits de pyrolyse identifiés sont SiCl<sub>4</sub>, HSiCl<sub>3</sub>, le TCMS et le méthane. Il a été établi que les sous-produits de décomposition du DDS sont majoritairement pyrolysés à des températures supérieures à 1000°C, et forment du silicium et du carbone, qui réagissent alors pour former le dépôt de carbure de silicium.

De plus, la substitution de l'argon par de l'hydrogène comme gaz vecteur favorise la formation d'un codépôt SiC + Si à des températures inférieures à 1000°C. Cagliostro invoque la réduction du DDS par l'hydrogène en H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, lui-même réduit en silicium pour expliquer ce phénomène.

Puntambekar a étudié la pyrolyse du DCMS dans l'hydrogène entre 773 et 1022K à l'aide d'un chromatographe couplé à un spectromètre de masse [Puntambekar, 1995]. Les produits majoritaires observés sont H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, HSiCl<sub>3</sub> et le TCMS, alors que SiCl<sub>4</sub> est minoritaire.

En outre, l'étude de la pyrolyse du DCMS en présence de molécules "pièges" (qui forment avec un radical un composé stable identifiable par chromatographie), telles que SF<sub>6</sub>, le buta-1,3-diène ou le toluène, a pu mettre en évidence la présence de composés qui sont formés à partir de mécanismes radicalaires, avec implication de radicaux silyls ( $\cdot$ SiCl<sub>3</sub>,  $\cdot$ SiMeHCl et  $\cdot$ SiHCl<sub>2</sub>) et de silylène ( $\cdot$ :SiCl<sub>2</sub>).

Des expériences réalisées sur la pyrolyse du mélange DCMS/H<sub>2</sub> dans un four tubulaire ont montré que les produits principaux analysés par chromatographie sont dans l'ordre décroissant HSiCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>SiCl, H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> et SiCl<sub>4</sub> [Shatwell, 1990]. Le méthane est certainement un produit majoritaire, mais la colonne utilisée ne peut le séparer des autres gaz légers. Il est cependant important de signaler que HCl n'a pas été détecté comme produit de la pyrolyse du DCMS, contrairement au TCMS.

## II) Etude des paramètres opératoires régissant la vitesse de croissance, la microstructure et la composition du dépôt de SiC élaboré par C.V.D..

Le précurseur utilisé pour le dépôt de SiC est le **dichlorométhylsilane (DCMS)**, de formule chimique (CH<sub>3</sub>HSiCl<sub>2</sub>), entraîné par l'hydrogène. Ce précurseur, utilisé sur le procédé industriel du D.R.A., a été sélectionné pour son faible coût et sa forte tension de vapeur saturante.

Il se décompose dans l'hydrogène au contact du filament de tungstène chauffé par effet Joule et se condense en un dépôt de carbure de silicium (voir réactions ci-dessus).

Le dioxyde de carbone, utilisé pour éviter la formation d'arcs électriques, est injecté avec le DCMS et l'hydrogène dans l'électrode supérieure du réacteur de dépôt.

### II.1) Définitions des paramètres opératoires utilisés dans le procédé de dépôt de SiC

Le dépôt de SiC peut être influencé par les paramètres opératoires suivants :

1. **I** l'intensité délivrée par l'alimentation dans le filament, en mA.
2. **Q<sub>tot</sub>** le débit total des gaz, en cm<sup>3</sup> / mn, dans les conditions standards.
3. **α** le rapport de dilution Q<sub>tot</sub> / Q<sub>DCMS</sub> dans la phase gazeuse.
4. **α<sub>CO2</sub>** le rapport de dilution Q<sub>tot</sub> / Q<sub>CO2</sub> dans la phase gazeuse.
5. **S** la vitesse de défilement de la fibre, en m / mn.



Les paramètres choisis pour caractériser de manière précise et reproductible l'apport thermique transmis au substrat filamentaire sont l'intensité délivrée par l'alimentation et la mesure de la tension aux bornes des électrodes du réacteur de dépôt.

Des débitmètres à billes contrôlent les débits volumiques dans les conditions standards (25°C et 1atm) des gaz hydrogène, argon, et dioxyde de carbone. Trois sources d'hydrogène sont utilisées (voir figure 1.9) :

- $H_{2net}$  : l'hydrogène pour la cellule de nettoyage
- $H_{2vap}$  : l'hydrogène d'entraînement du DCMS
- $H_{2dil}$  : l'hydrogène de dilution dans le réacteur de dépôt.

Le débit total des gaz dans la cellule de nettoyage est  $Q_{Ar} + Q_{H2net}$  ; il est maintenu constant pour tous les dépôts réalisés. Ces gaz sont ensuite éliminés.

Le débit total des gaz dans le réacteur de dépôt,  $Q_{tot}$  mentionné ci-dessus, est :

$$Q_{tot} = Q_{DCMS} + Q_{H2vap} + Q_{H2dil} + Q_{CO2}$$

Or, 
$$Q_{DCMS} = Q_{H2vap} / \beta,$$

ce facteur  $\beta$  étant défini par :

$$\beta = (P_{tot} - P_{DCMS}) / P_{DCMS}$$

La pression totale est égale à 1atm et la pression partielle de DCMS est estimée à sa tension de vapeur saturante à 21°C, soit à 49 kPa [Boughey, 1988]. Donc  $\beta$  est égal à 1,07 et :

$$Q_{tot} = 1,93 \times Q_{H2vap} + Q_{H2dil} + Q_{CO2}$$

Le paramètre  $\alpha$ , défini comme le rapport de dilution du DCMS peut alors se calculer ainsi :

$$\alpha = 1,07 \times (Q_{tot} / Q_{H2vap})$$

## II.2) Etude de la vitesse de croissance de SiC

L'intensité délivrée permet de mettre en évidence l'effet de la température pour deux rapports de dilution du DCMS (figure III.7).

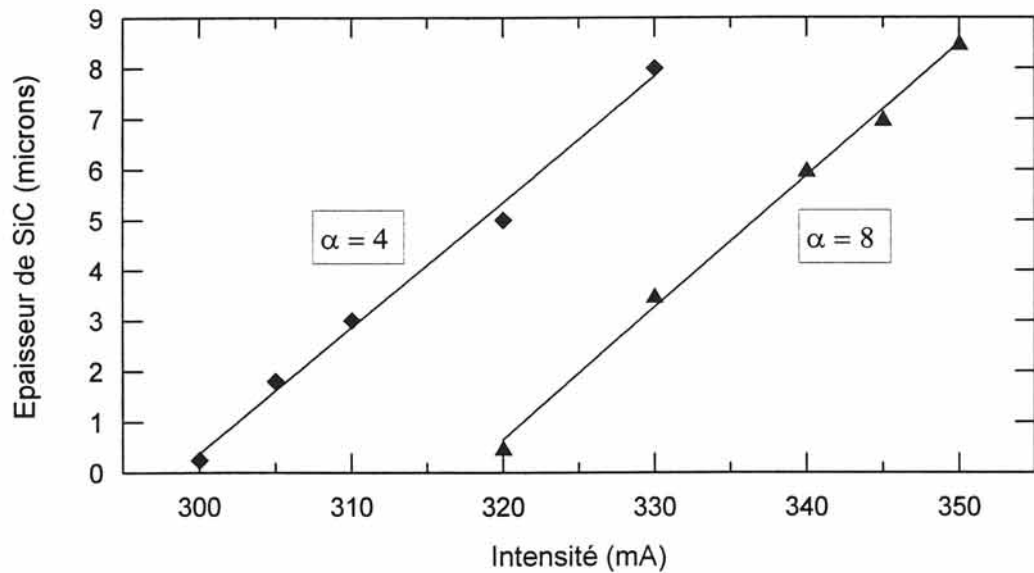


Figure III.7 : Influence de l'intensité délivrée par l'alimentation sur l'épaisseur de SiC déposée.

$$Q_{\text{tot}} = 400 \text{ cm}^3/\text{mn}, \alpha_{\text{CO}_2} = 40, S = 4\text{m}/\text{mn}.$$

L'épaisseur du dépôt de SiC varie aussi linéairement avec la fraction molaire en DCMS (figure III.8).

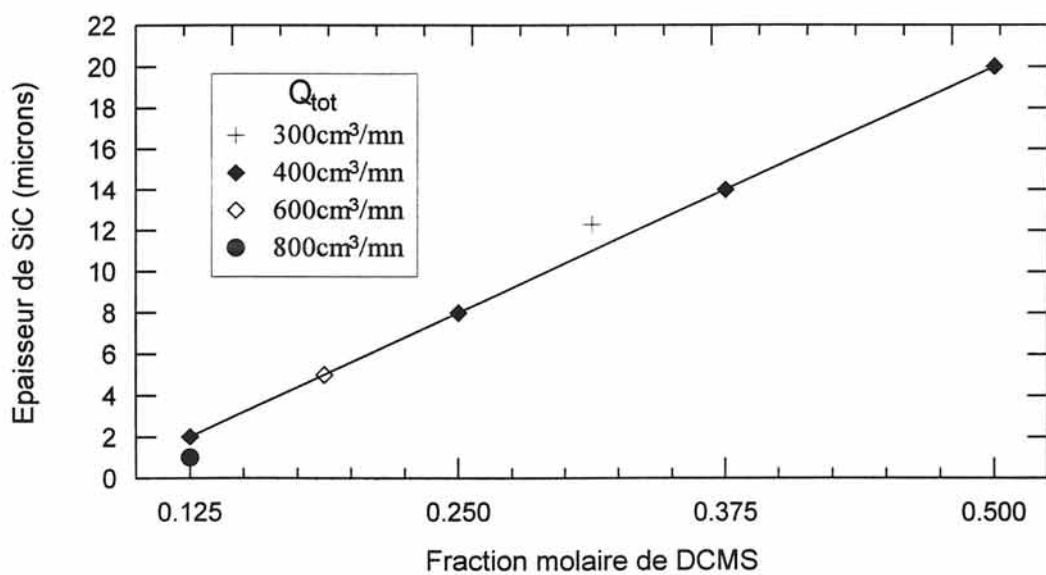


Figure III.8 : Influence de la fraction molaire de DCMS sur l'épaisseur de SiC déposée.

$$I = 330\text{mA}, \alpha_{\text{CO}_2} = 40, S = 4\text{m}/\text{mn}.$$

Habituellement, la vitesse de dépôt passe par un maximum lorsque la température du dépôt augmente. La position de ce maximum est une fonction de la concentration des réactifs et de la vitesse des gaz. La position de ce maximum est donnée à 1800°C pour le TCMS lorsqu'il est peu dilué, alors qu'elle diminue à 1500°C lorsque sa dilution augmente [Van Kemenade, 1972]. Pour d'autres précurseurs, aucun maximum n'a pu être trouvé [Münch, 1978].

La température du substrat filamentaire dans notre étude est un paramètre difficile à estimer. Des mesures de température, à l'aide d'un pyromètre optique, sont régulièrement réalisées pendant l'élaboration ; cependant, certains phénomènes (condensations d'espèces polymérisées sur les parois froides du réacteur, formation de microgouttelettes) faussent ces mesures. Néanmoins, il est possible d'affirmer que la température du substrat pendant l'élaboration ne dépasse jamais 1250°C ( $900 < T < 1150^\circ\text{C}$ ).

Il apparaît donc que pour les fractions molaires de DCMS étudiées ( $\alpha = 4$  et  $\alpha = 8$ ), la vitesse de croissance de SiC augmente continuellement avec la température, sans passer par ce maximum (figure III.7).

De plus, l'évolution de la figure III.8 est caractéristique d'un **régime de réactions de surface** car la vitesse de dépôt est indépendante du débit total. Fischman et al [Fischman, 1985] ont déterminé pour le système Si-C-H-Cl que pour des températures de 1473 et 1600 K, la cinétique de dépôt est contrôlée par un mécanisme de réactions de surface. De même, dans son expérience de dépôt de SiC à partir de TCMS/H<sub>2</sub> dans un réacteur C.V.D. à parois froides, So démontre à partir de courbes donnant la vitesse de dépôt R en fonction de T, P et Q que la réaction de dépôt est limitée par la cinétique de surface [So, 1988].

### II.3) Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure de SiC

Les expériences de dépôt ont montré qu'il était possible de faire varier la microstructure du dépôt de SiC, ainsi que l'épaisseur de la zone de réaction W/SiC.

Les morphologies obtenues varient fortement avec les conditions de dépôt étudiées précédemment (I et  $\alpha$ ).

#### II.3.1) Etude de la microstructure des fibres au MEB

##### *Variation avec $\alpha$*

Pour  $\alpha = 8$  (fraction molaire de DCMS = 0,125), le dépôt est polycristallin, et sa surface est lisse (figure III.10). Il ne présente pas d'interphase marquée avec le W.

Pour  $\alpha = 4$  (fraction molaire de DCMS = 0,25), le dépôt présente une croissance anisotrope des cristaux de SiC au voisinage de l'interphase ; ensuite, la croissance ne semble plus colonnaire au niveau de la partie externe de la fibre (figure III.11). Sa surface présente des dômes, et une interphase d'une épaisseur de  $0,2 \mu\text{m}$  peut être décelée.

Pour  $\alpha = 2$  (fraction molaire de DCMS = 0,5), le dépôt a une morphologie complexe, constituée d'une croissance radiale marquée au voisinage de l'interface, d'une structure plus lisse au milieu, et d'une texture poreuse au niveau de la partie externe (figure III.12). Sa surface est constituée d'aiguilles. La fibre présente une interphase marquée ( $0,5 \mu\text{m}$ ), constituée de  $\text{W}_2\text{C}$  et de  $\text{W}_5\text{Si}_3$ . L'analyse de ce dépôt par rayons X montre aussi la présence de silicium en excès dans le dépôt de SiC.

Enfin, pour des concentrations en précurseur trop faibles ( $\alpha = 16$ ), aucun dépôt de SiC n'a été décelé.

En ce qui concerne la formation d'interphase pour les faibles valeurs de  $\alpha$ , il a été noté pendant l'expérience que le potentiel appliqué aux bornes du réacteur augmentait lorsque  $\alpha$  diminuait (figure III.9).

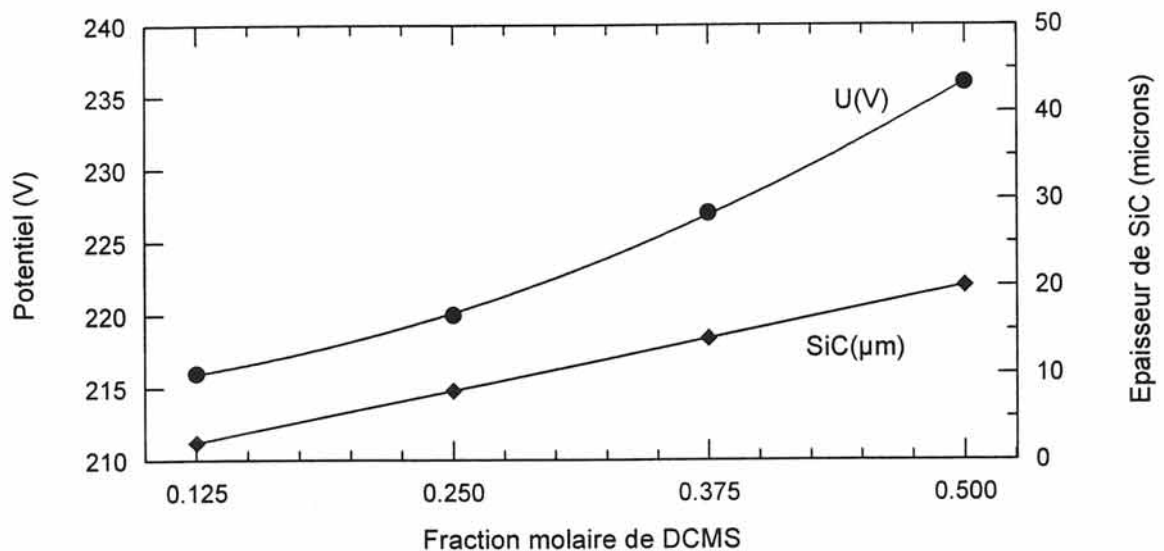


Figure III.9 : Variation du potentiel appliqué aux bornes du réacteur en fonction de la fraction molaire en DCMS

Il a été constaté expérimentalement par mesures pyrométriques que la température du filament augmente lorsque la concentration en précurseur augmente. L'exothermicité de la formation de SiC entraîne ainsi une augmentation de l'épaisseur du dépôt.

Le courant délivré dans le filament est constant (330 mA), le filament devient donc plus résistif lorsque la concentration en précurseur augmente (figure III.9). En effet, la résistivité de SiC à 1000°C ( $\rho_{\text{SiC}} = 8000 \mu\Omega.\text{cm}$ ) est nettement supérieure à celle du substrat de tungstène ( $\rho_{\text{W}} = 50 \mu\Omega.\text{cm}$ ), donc la résistivité globale du filament, et la tension mesurée expérimentalement vont augmenter d'autant plus que l'épaisseur de SiC déposée est importante.

Dès 950°C, le tungstène réagit avec SiC pour donner  $\text{W}_5\text{Si}_3$  et  $\text{W}_2\text{C}$  [Baud, 1995]. Bien qu'imprécises pour les raisons évoquées précédemment, les lectures pyrométriques donnaient des températures de filament supérieures à 1000°C pour  $\alpha = 4$  et  $\alpha = 2$ .

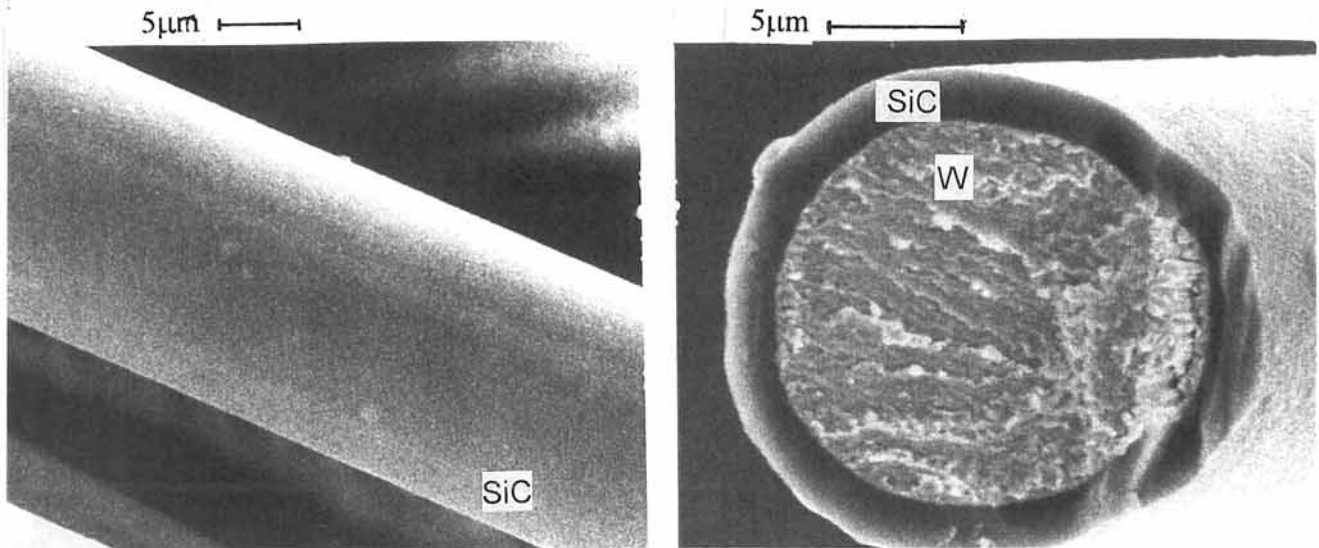


Figure III.10: Micrographies du dépôt de SiC,  $\alpha = 8$   
 $I = 330\text{mA}$ ,  $Q_{\text{tot}} = 400\text{cm}^3/\text{mn}$ ,  $\alpha_{\text{CO}_2} = 40$ ,  $S = 4\text{m}/\text{mn}$

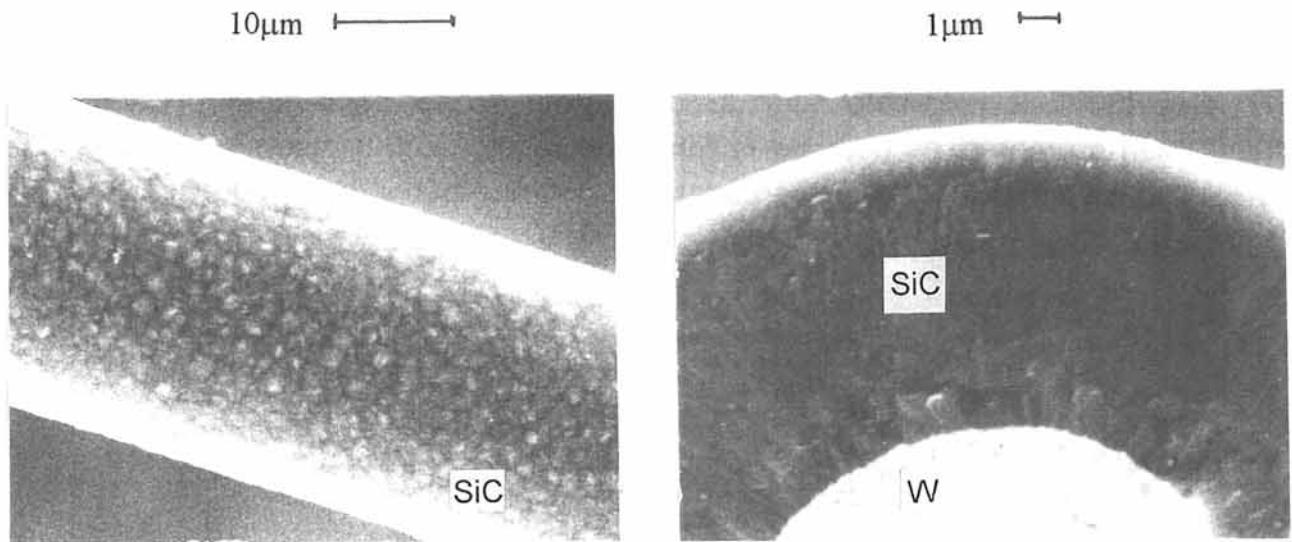


Figure III.11: Micrographies du dépôt de SiC,  $\alpha = 4$   
 $I = 330\text{mA}$ ,  $Q_{\text{tot}} = 400\text{cm}^3/\text{mn}$ ,  $\alpha_{\text{CO}_2} = 40$ ,  $S = 4\text{m}/\text{mn}$

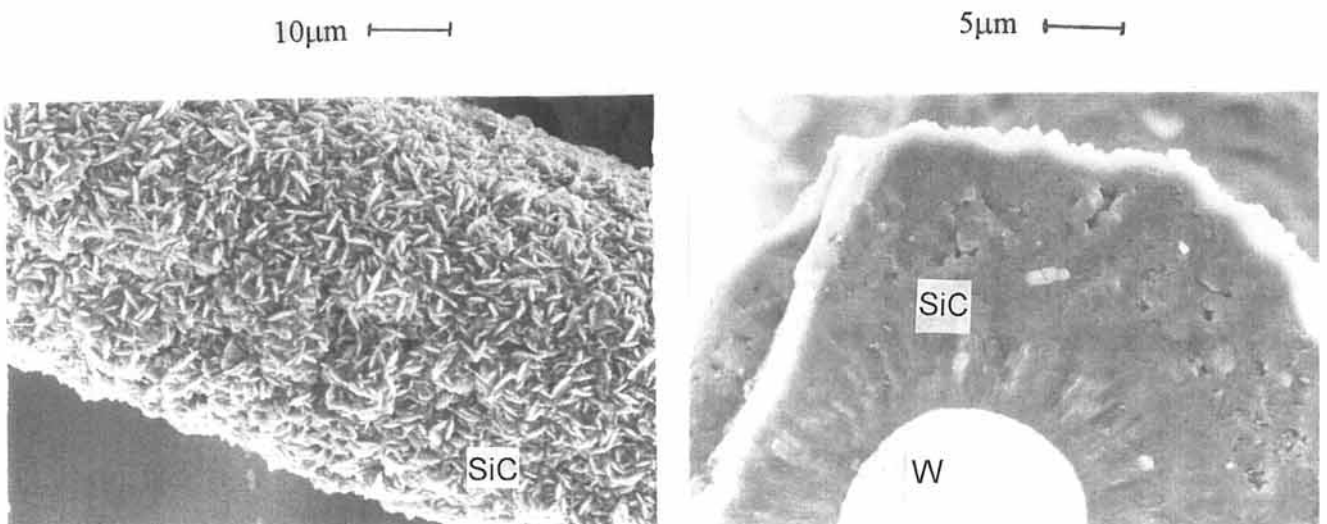


Figure III.12: Micrographies du dépôt de SiC,  $\alpha = 2$   
 $I = 330\text{mA}$ ,  $Q_{\text{tot}} = 400\text{cm}^3/\text{mn}$ ,  $\alpha_{\text{CO}_2} = 40$ ,  $S = 4\text{m}/\text{mn}$



### Variation avec I

Nous observons les mêmes transitions dans les morphologies des dépôts (microstructure, épaisseur de la zone réactionnelle) avec l'intensité et la fraction molaire de précurseur.

En effet, la formation de SiC étant exothermique, une fraction molaire croissante de DCMS a pour conséquence d'augmenter la température du substrat (augmentation du rendement de formation de SiC), tout comme une intensité croissante.

Les transitions de morphologie de surface lisse - rugueux - facetté sont donc observées de manière similaire avec l'élévation de l'intensité, tout comme l'épaisseur croissante de la zone réactionnelle à l'interface W / SiC.

### II.3.2) Etude de la microstructure des fibres au MET

L'observation de fibres par MET peut se faire sur des sections transverses ou longitudinales. La première méthode permet de caractériser principalement la microstructure du dépôt de SiC, alors que la seconde, d'examiner l'interface.

Les conditions de préparation et d'amincissement des lames pour le MET sont décrites en détail en annexe II.

#### II.3.2.1) Ame de tungstène

L'âme de W est constituée de grains colonnaires de tungstène, orientés dans l'axe de filage, dont le diamètre est compris entre 100 et 200 nm et la longueur supérieure à 1  $\mu\text{m}$  (figure III.13).

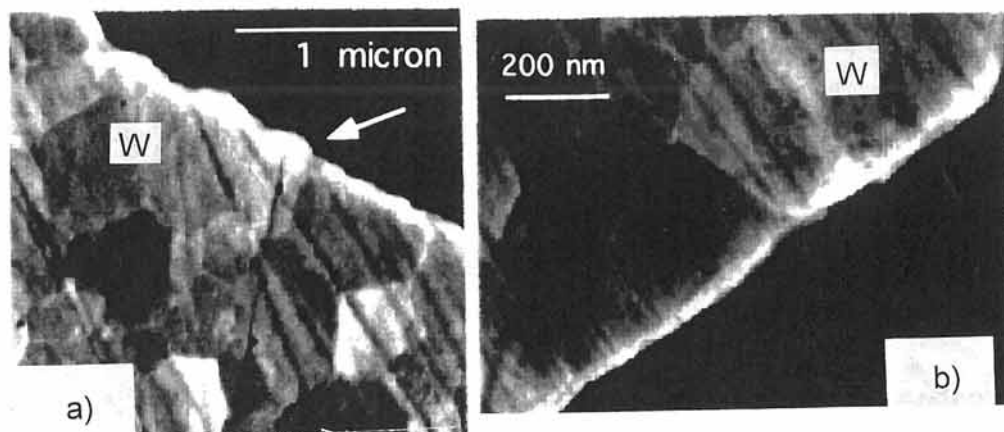


Figure III.13 : Grains colonnaires de tungstène

### II.3.2.2) Dépôt de SiC

Le filament de SiC étudié a été élaboré dans les conditions suivantes :  $I = 345$  mA,  $Q_{\text{tot}} = 400 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ,  $\alpha = 4$  et  $S = 2 \text{ m/mn}$ . L'épaisseur du dépôt de SiC est de  $10 \mu\text{m}$ .

Quatre zones distinctes sont mises en évidence dans l'épaisseur du dépôt. Il faut noter que les mesures d'épaisseur sont relatives car l'amincissement sur coupe longitudinale ne permet pas de localiser la zone mince dans l'épaisseur de la fibre. Les figures III.14 et III.15 sont des images détaillées sur l'épaisseur du dépôt de SiC et ont été réalisées respectivement en champ clair et sombre.

**Région IV** : proche de l'interface avec le tungstène, cette couche est constituée de grains colonnaires d'un diamètre d'environ  $50 \text{ nm}$  et de longueur de l'ordre de  $100 \text{ nm}$ . Ces grains présentent une forte texture  $\langle 111 \rangle$  et sont bien cristallisés.

**Région III** : les grains présentent également une texture  $\langle 111 \rangle$  mais sont considérablement plus gros (largeur  $200 \text{ nm}$ , longueur  $600 \text{ nm}$ ).

**Région II** : elle présente un contraste sombre et diffus en champ clair mais seuls les anneaux du SiC sont discernables sur les clichés de diffraction.

**Région I** : la croissance des grains est dendritique. Leur taille est inférieure à ceux de la région IV, comme le montre le cliché de diffraction de la figure III.14-b.

Dans toutes les zones, seule la forme cubique ( $\beta$ ) du SiC apparaît. Les grains présentent une texture de croissance prononcée dans la direction  $\langle 111 \rangle$ .

### II.4) Influence des conditions de dépôt sur la composition de SiC

Les compositions des filaments ont été déterminées par microsondes à spectrométrie X et d'électrons Auger. Etant donné l'extrême dureté des dépôts et leur fragilité, les filaments ont été incorporés dans une matrice de titane allié (Ti-6Al-4V) (voir les conditions d'élaboration en annexe IV). Après tronçonnage, les coupes métallographiques ont été polies perpendiculairement à la fibre.

Le dosage élémentaire des dépôts a été fait par microanalyse X en mesurant l'intensité de la raie  $K\alpha$  du silicium et en la comparant à celle émise par un témoin monocristallin de SiC.

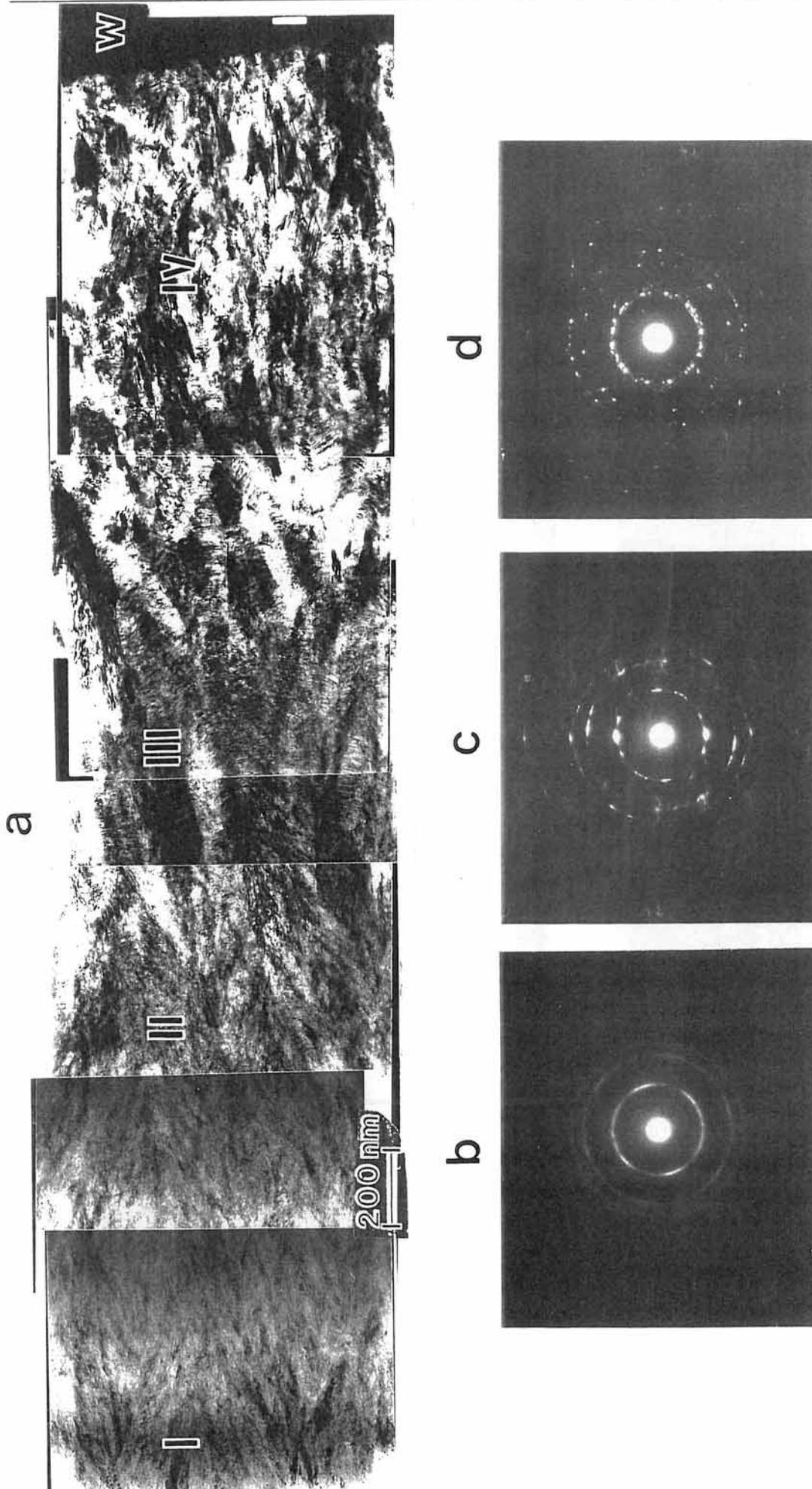


Figure III.14 : Microstructure détaillée du dépôt de SiC : a) champ clair général b), c) et d) clichés de diffraction associés respectivement aux zones I, III et IV

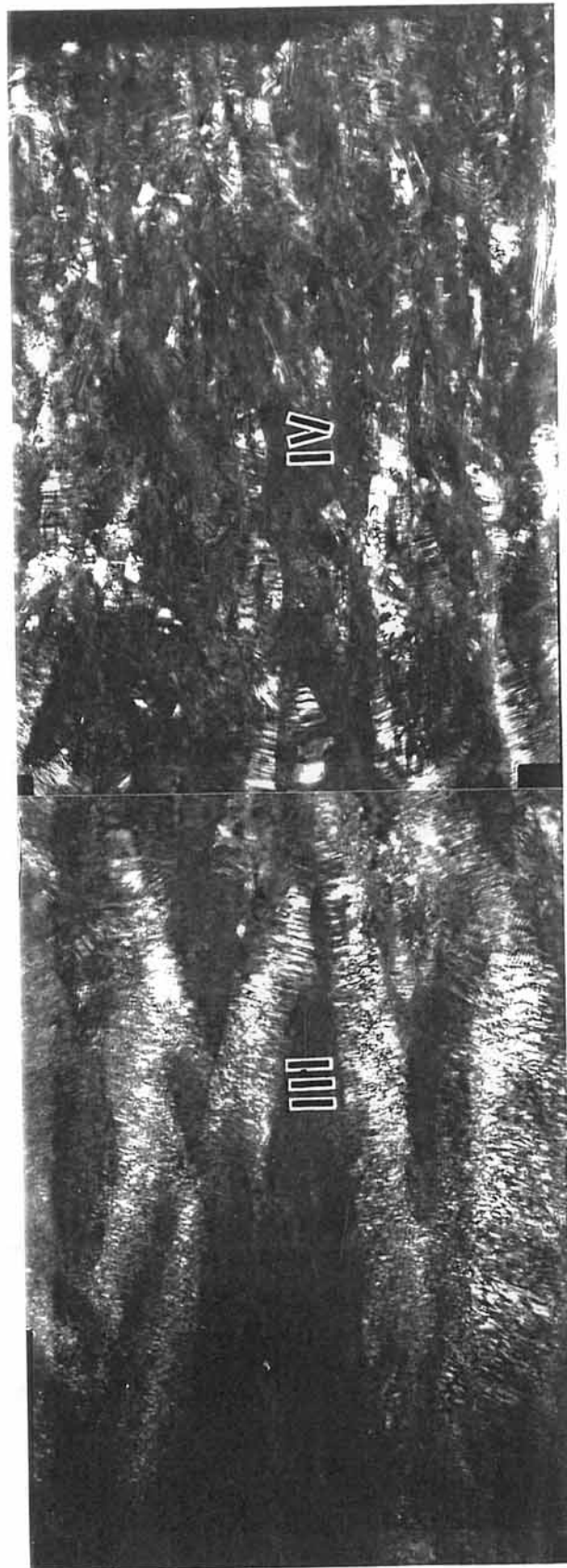


Figure III.15 : Image en champ sombre réalisée en sélectionnant une portion de l'anneau (111) du SiC, mettant en évidence l'évolution de la taille de grains en fonction de l'épaisseur.

Des profils Auger en ligne ont été réalisés en mesurant l'intensité du carbone (CKL1), du silicium (SiKL1), du tungstène (WMN3) et de l'oxygène (OKL1) dans le dépôt. Un décapage par bombardement ionique sur une profondeur d'environ 10 Å a été effectué entre chaque analyse le long du profil afin d'éviter la présence d'oxygène de contamination.

Les analyses montrent que le dépôt est constitué de SiC pur près de l'âme de tungstène, et d'un codépôt SiC + Si dans la partie externe de la fibre (figures III.16 et III.17). Une faible quantité d'oxygène est présente dans le substrat de tungstène, le dépôt de SiC en est exempt. Il ne semble pas non plus y avoir une quantité notable d'oxygène localisé à l'interface W / SiC.

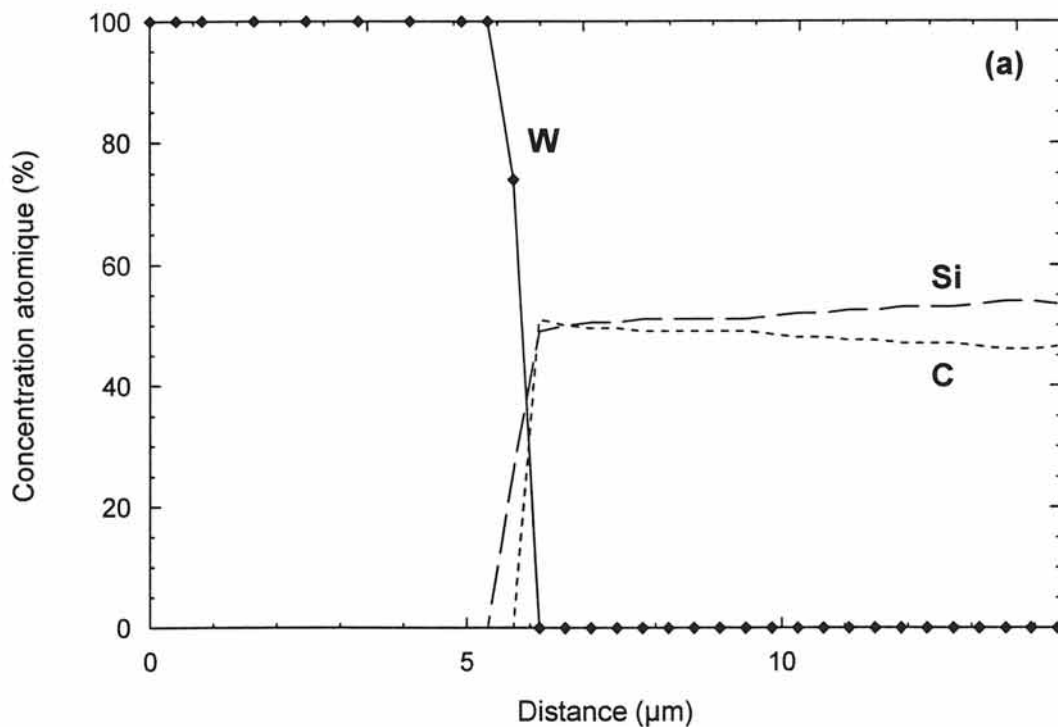


Figure III.16 : Profils de composition (en ligne) obtenus par microanalyse X du filament de SiC élaboré avec les conditions :

$I = 330 \text{ mA}$ ,  $Q_{\text{tot}} = 300 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ,  $\alpha = 3$ ,  $\alpha_{\text{CO}_2} = 40$ ,  $S = 2 \text{ m/mn}$ .

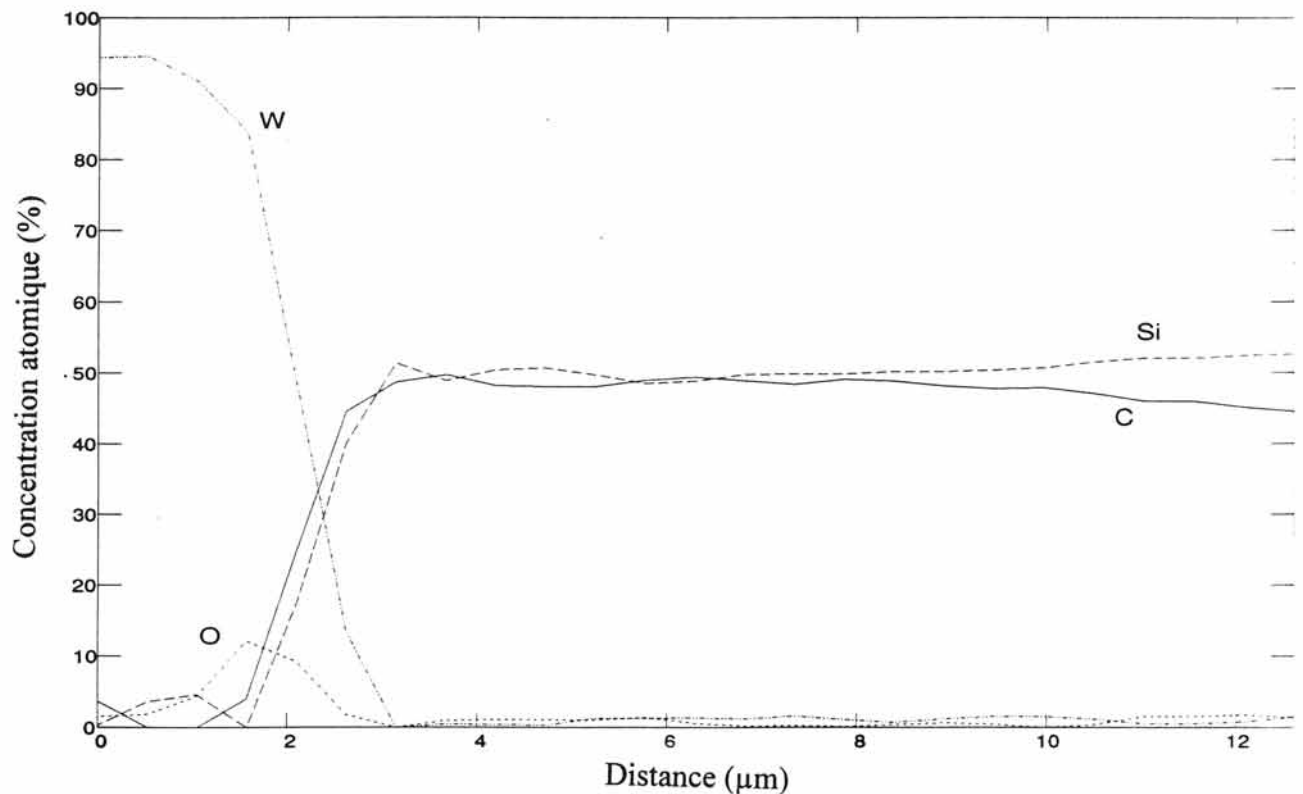


Figure III.17 : Profils Auger en ligne pour le carbone (CKL1), le silicium (SiKL1), le tungstène (WMN3) et l'oxygène (OKL1) du dépôt de SiC élaboré avec les conditions de la figure III.16.

Afin de localiser l'excès de silicium libre, les filaments ont été caractérisés par TEM en section transverse.

Une caractérisation systématique a été effectuée en fonction de l'épaisseur (figure III.18). Du silicium en excès est présent dans une large bande couvrant les trois quarts de l'épaisseur du dépôt (d'une distance de 5 μm de l'âme de W à la périphérie de la fibre).

L'imagerie à haute résolution (figure III.19) indique que le silicium se présente sous la forme de cristallites d'un diamètre de 5-10 nm.



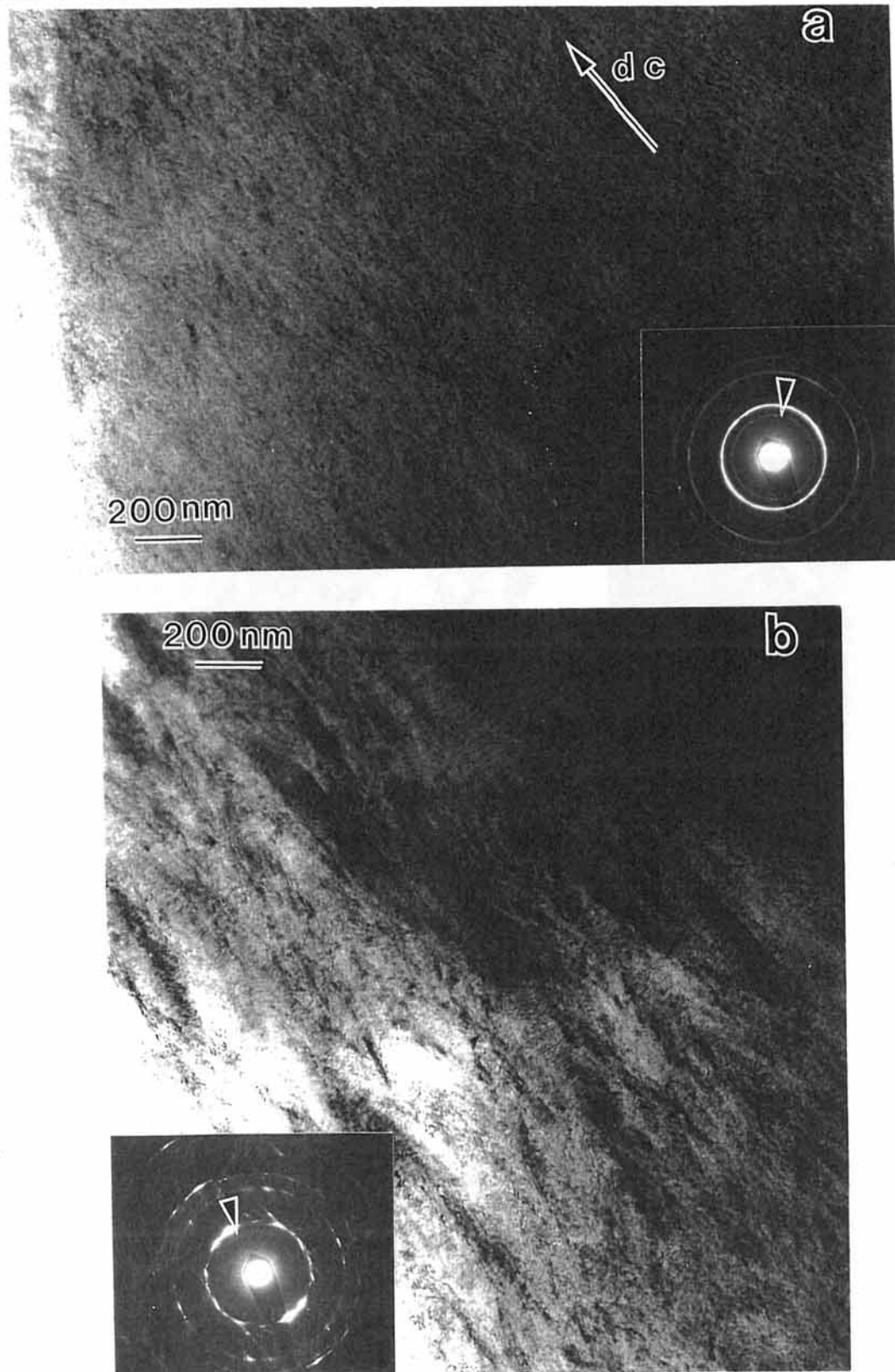


Figure III.18 : Evolution microstructurale du SiC avec l'épaisseur du dépôt ( $12\ \mu\text{m}$ ) dans la fibre élaborée dans les conditions de la figure III.16. Images réalisées en champ clair.  
a) région située à la périphérie de la fibre (à  $10\ \mu\text{m}$  de l'âme de W) : grains fins de SiC et microcristallites de Si en excès. b) région située à  $8\ \mu\text{m}$  de l'âme de W : grains colonnaires de SiC : ligne de diffraction plus faible du silicium.

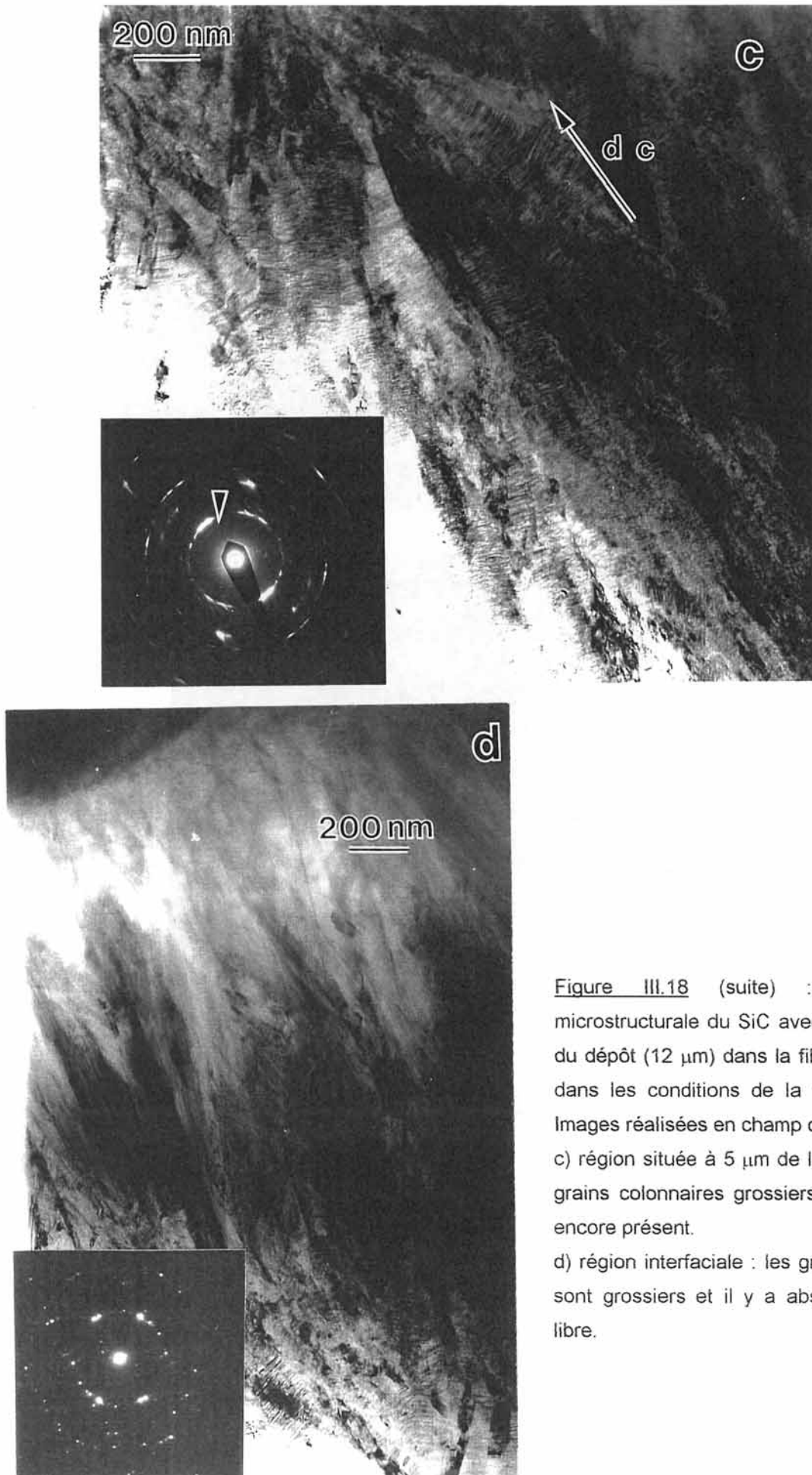


Figure III.18 (suite) : Evolution microstructurale du SiC avec l'épaisseur du dépôt ( $12\ \mu\text{m}$ ) dans la fibre élaborée dans les conditions de la figure III.16. Images réalisées en champ clair.

c) région située à  $5\ \mu\text{m}$  de l'âme de W : grains colonnaires grossiers de SiC. Si encore présent.

d) région interfaciale : les grains de SiC sont grossiers et il y a absence de Si libre.

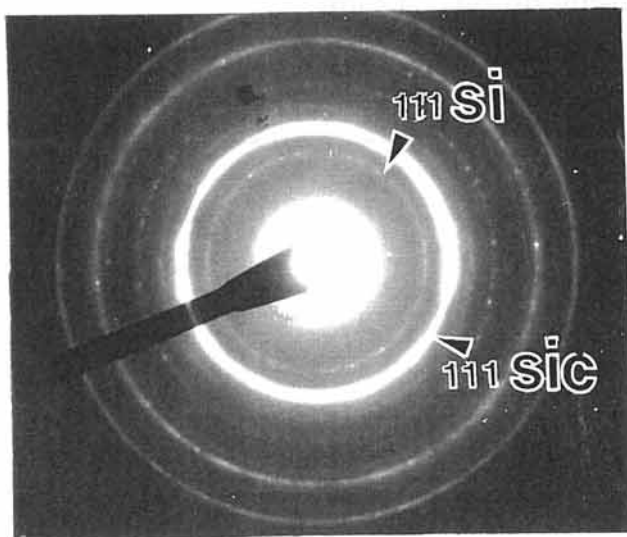
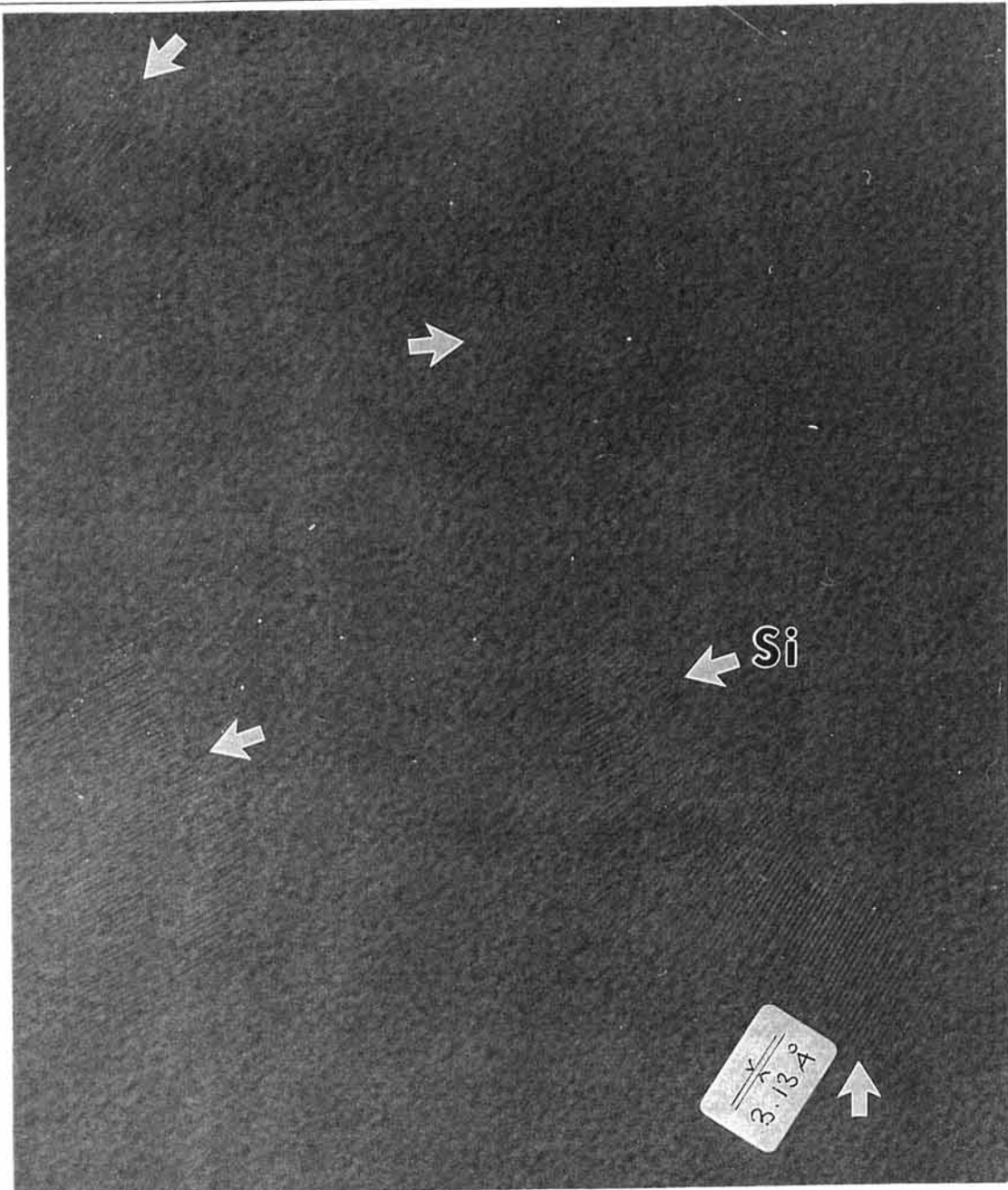


Figure III.19 : Image à haute résolution réalisée en sélectionnant l'anneau diffus correspondant aux plans de type {111} du Si : formation de microcristallites de Si dans le SiC.

L'évolution de la microstructure des fibres au travers du SiC est schématisée ci-dessous (figure III.20).

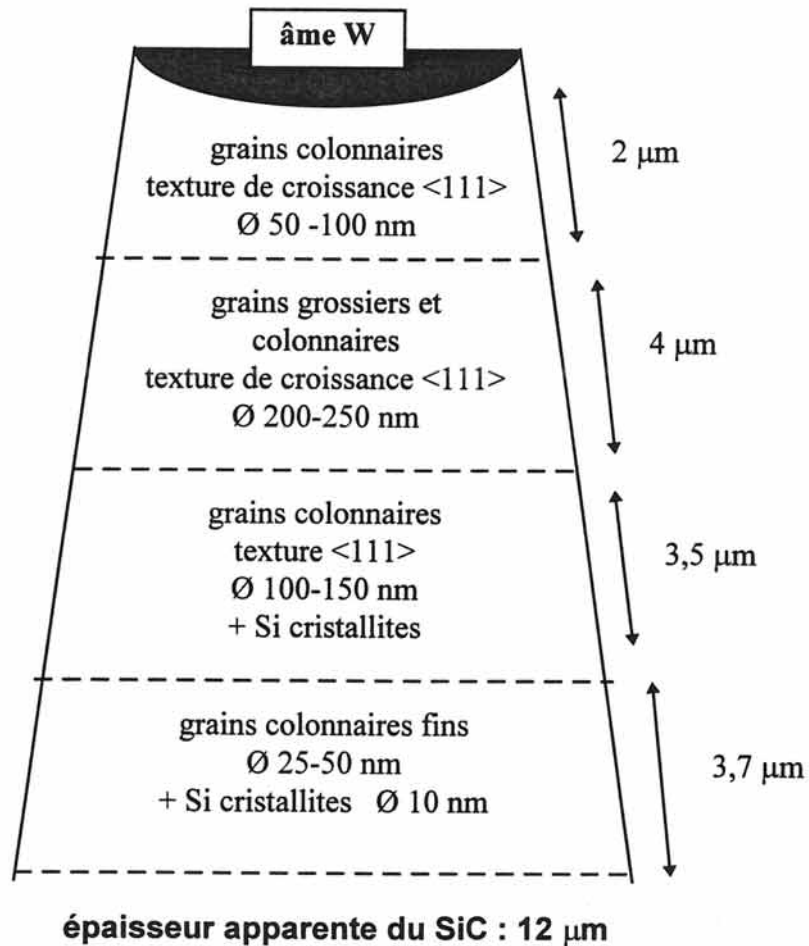


Figure III.20 : Evolution de la microstructure du SiC dans les filaments élaborés dans les conditions :  
 $I = 330 \text{ mA}$ ,  $Q_{\text{tot}} = 400 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ,  $\alpha = 4$ ,  $\alpha_{\text{CO}_2} = 40$ ,  $S = 2 \text{ m/mn}$ .

### III) Influence du CO<sub>2</sub> sur la germination du SiC

#### III.1) Influence du CO<sub>2</sub> sur les propriétés électriques des filaments

Lorsque le filament de carbure de silicium sort du réacteur de dépôt, il se forme à son contact des arcs électriques (figure III.21) qui peuvent soit le rompre, soit perturber la croissance des premières couches atomiques de carbure de silicium à l'entrée du réacteur et, de ce fait, les filaments ont une contrainte à la rupture affaiblie.

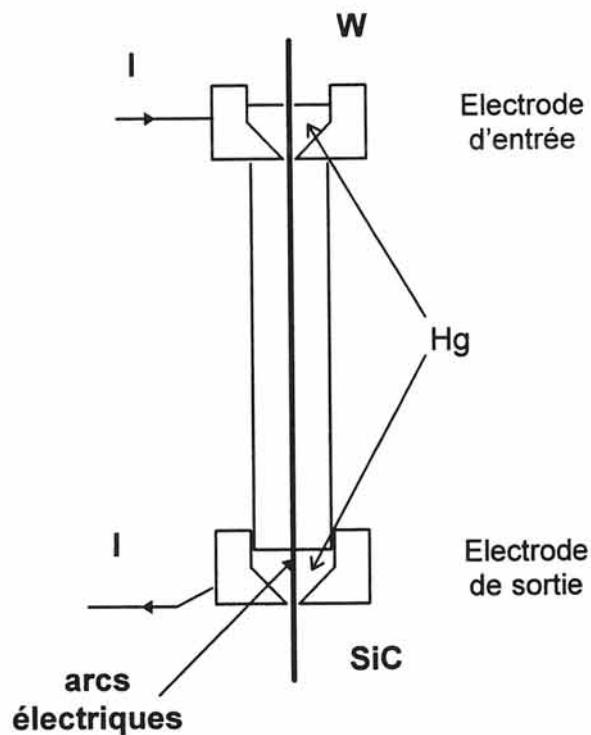


Figure III.21 : Formation d'arcs électriques en sortie de réacteur.

Pour éviter la formation de ces arcs, un flux de CO<sub>2</sub> est injecté à l'entrée du réacteur, les conditions de dépôt et les propriétés du filament s'en trouvent améliorées à condition de contrôler les teneurs en CO<sub>2</sub> injectées.

La suppression des arcs électriques au niveau de l'électrode de sortie est liée à l'effet du dioxyde de carbone, qui minimise la résistance de contact à l'interface W / SiC [Shatwell, 1991]. Cet effet est confiné dans les premiers microns de dépôt de carbure de silicium.

Le rôle du CO<sub>2</sub> est donc de doper cette couche avec ses atomes d'oxygène, qui pourraient agir comme des donneurs de type n, et réduire la résistance de contact dans des régions où la densité de courant est élevée.

La modification de l'interface tungstène / DCMS, et le fort dopage des premières couches de SiC peuvent affecter la microstructure de ces couches.

Afin de mesurer l'influence de la quantité de CO<sub>2</sub> injectée sur le comportement électrique de la fibre dans l'électrode de sortie, une électrode de référence couplée à un voltmètre de forte impédance a été installée en dessous du réacteur C.V.D.. Le mécanisme de l'opération peut être assimilé à un circuit équivalent à celui de la figure III.22.

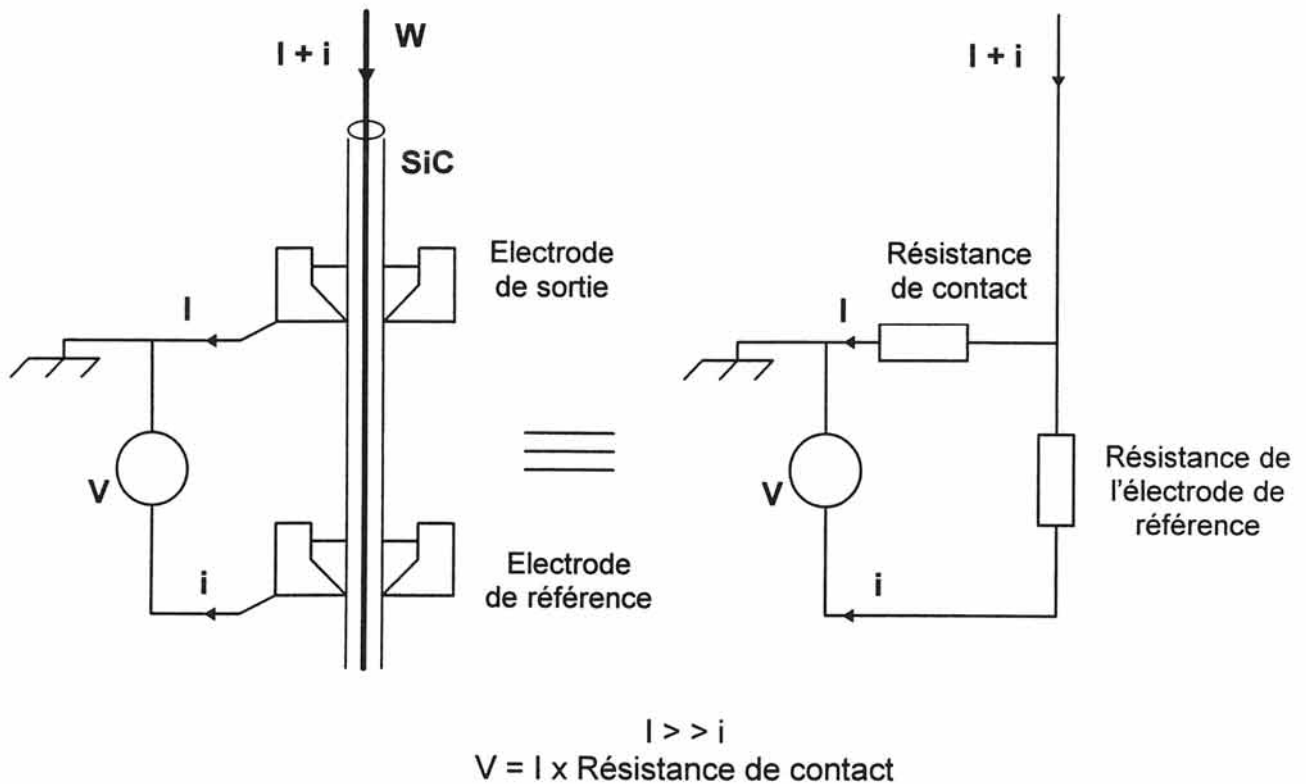


Figure III.22 : Principe de l'électrode de référence.

La majorité du courant ( $I$ ) traverse le tungstène et passe dans le SiC, à l'électrode de sortie. La portion de monofilament entre les électrodes de sortie et de référence peut être assimilée à une forte impédance, et le courant ( $i$ ) passant dans l'électrode de référence est négligeable. Le potentiel mesuré est donc essentiellement dû au courant passant de l'âme de tungstène à travers le SiC et dans le mercure. Ce potentiel de référence donne donc une mesure directe de la **résistance électrique de contact**.



Afin de mesurer l'effet du  $\text{CO}_2$  sur la croissance des premières couches du SiC, des expériences de dépôt ont été réalisées au D.R.A. dans un petit réacteur d'une vingtaine de centimètres de longueur, et les conditions opératoires choisies pour déposer 2 à 3  $\mu\text{m}$  de carbure de silicium sur le substrat filamentaire de tungstène [Shatwell, 1991].

Le potentiel mesuré à l'électrode de référence pour le tungstène (seul ou en présence de  $\text{CO}_2$ ) est de l'ordre de quelques millivolts. En présence de DCMS, le potentiel augmente rapidement à plusieurs Volts : il traduit la résistance à l'interface W/SiC.

Lorsqu'on introduit du  $\text{CO}_2$ , le potentiel mesuré diminue brusquement à quelques millivolts : le dopage des premières couches de dépôt diminue la résistance de contact. La diminution du potentiel mesuré est d'autant plus marquée que la quantité de  $\text{CO}_2$  injectée est importante, jusqu'à une valeur limite de  $\text{CO}_2$  pour laquelle le potentiel ne décroît plus de manière significative.

Des expériences de dépôts de SiC réalisées au D.R.A. sur un réacteur de production avec différents débits de  $\text{CO}_2$  illustrent ce phénomène à la figure III.23.

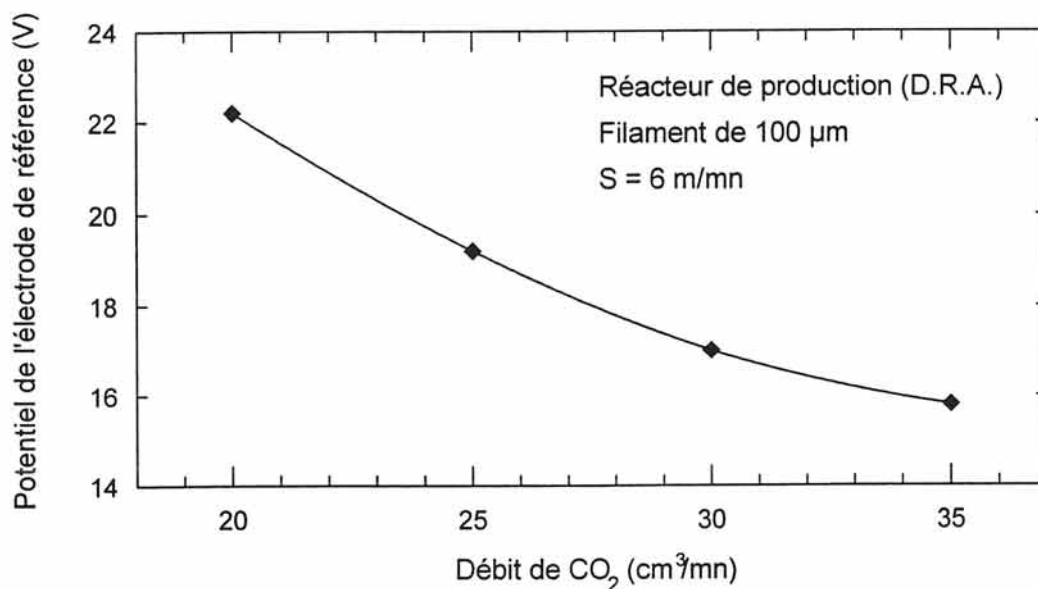


Figure III.23 : Influence de la quantité de  $\text{CO}_2$  injectée dans le procédé de dépôt de SiC sur le potentiel de l'électrode de référence.

### III.2) Influence du CO<sub>2</sub> sur la germination du SiC

Pour obtenir des germes de carbure de silicium, il faut favoriser les paramètres opératoires qui conduisent à augmenter les sites de germination.

Les expériences de dépôt de SiC sur substrat filamentaire sont donc réalisées avec une intensité délivrée dans le filament plus faible et un rapport  $\alpha$  plus important.

La vitesse de croissance de SiC étant linéairement proportionnelle avec  $I$  et la fraction molaire de DCMS, les droites de proportionnalité réalisées expérimentalement (figures III.7 et III.8) ont permis de procéder à la formation des germes de SiC dans une gamme des paramètres opératoires assez précise.

#### III .2.1) Etude expérimentale de la germination du SiC sur substrat filamentaire de W et de TiC

Pour l'étude de la germination du SiC sur substrat de TiC, une première couche de TiC d'une cinquantaine de nanomètres d'épaisseur est déposée sur le substrat filamentaire de tungstène afin de s'assurer que le substrat est uniformément recouvert de TiC (voir chapitre IV).

Les dépôts sont réalisés avec des quantités de CO<sub>2</sub> injectées croissantes. Les surfaces des fibres sont ensuite observées au MEB.

Le dépôt réalisé sans CO<sub>2</sub> est polycristallin, sa surface est lisse et laisse deviner la forme du substrat tréfilé de tungstène. L'épaisseur de dépôt est de 1  $\mu\text{m}$  (figures III.24a et 25a).

Lorsqu'une petite quantité de CO<sub>2</sub> (5  $\text{cm}^3/\text{mn}$ ) est injectée dans le réacteur, l'allure de la surface du dépôt change : les germes de carbure de silicium peuvent être de tailles variables, éloignés les uns des autres, laissant apparaître d'importantes surfaces du substrat non recouvertes (figure III.24b), ou accolés les uns aux autres (figure III.25b).

Lorsque le taux de CO<sub>2</sub> est augmenté à 15  $\text{cm}^3/\text{mn}$ , deux types de germes peuvent apparaître sur la même fibre : une multitude de cristaux recouvrant la surface du substrat, sur lesquels des dômes plus importants de SiC se sont formés (figures III.24c et 25c).

Le profil de température le long du fil de W n'est pas identique avec ou sans CO<sub>2</sub>. L'adjonction de CO<sub>2</sub> dans le réacteur semble avoir pour conséquence de retarder l'apparition sur le filament d'une transition brutale lumineuse habituellement observée, et associée au dépôt de SiC exothermique.

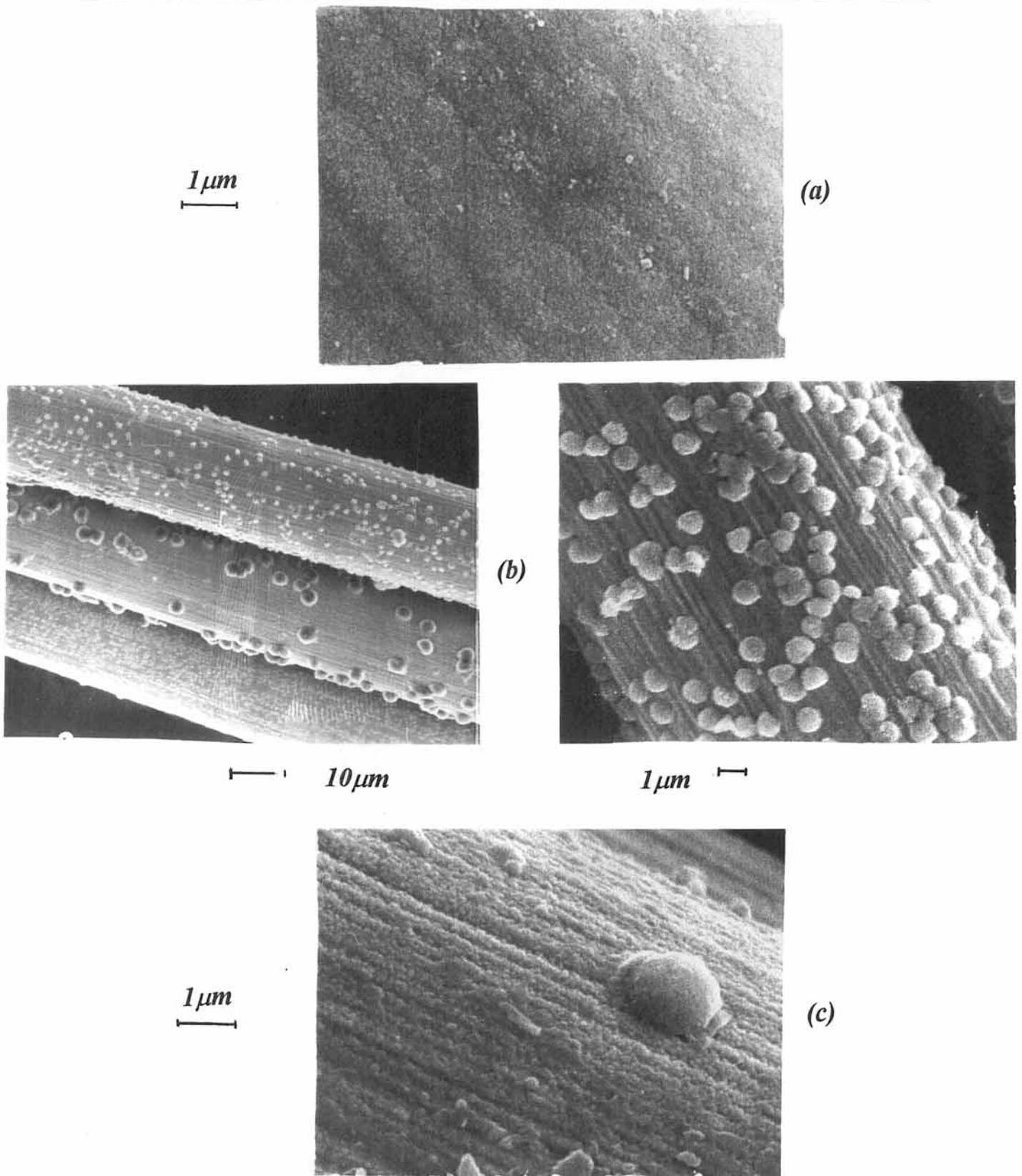


Figure III.32 : Micrographie des dépôts de SiC sur substrat de W réalisées

(a) sans  $\text{CO}_2$  : dépôt lisse et polycristallin

(b) avec  $\text{CO}_2$  : formation de germes de SiC éparses

(c) avec  $\text{CO}_2$  : formation de deux types de germes de SiC.

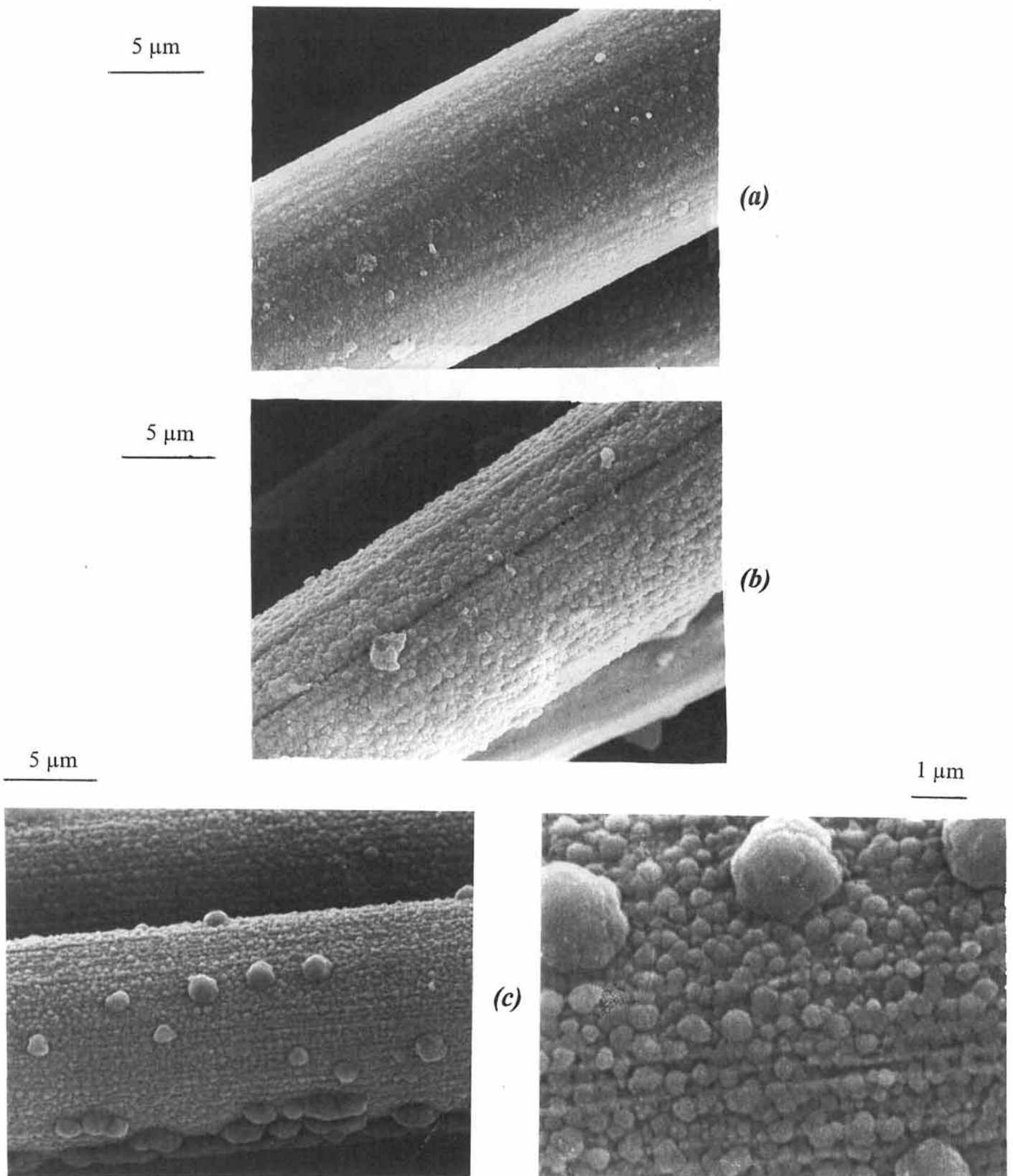


Figure III.33 : Micrographie des dépôts de SiC sur substrat de TiC réalisées

(a) sans  $\text{CO}_2$  : dépôt lisse et polycristallin

(b) avec  $Q_{\text{CO}_2} = 5 \text{ cm}^3/\text{mn}$  : formation de germes de SiC éparses

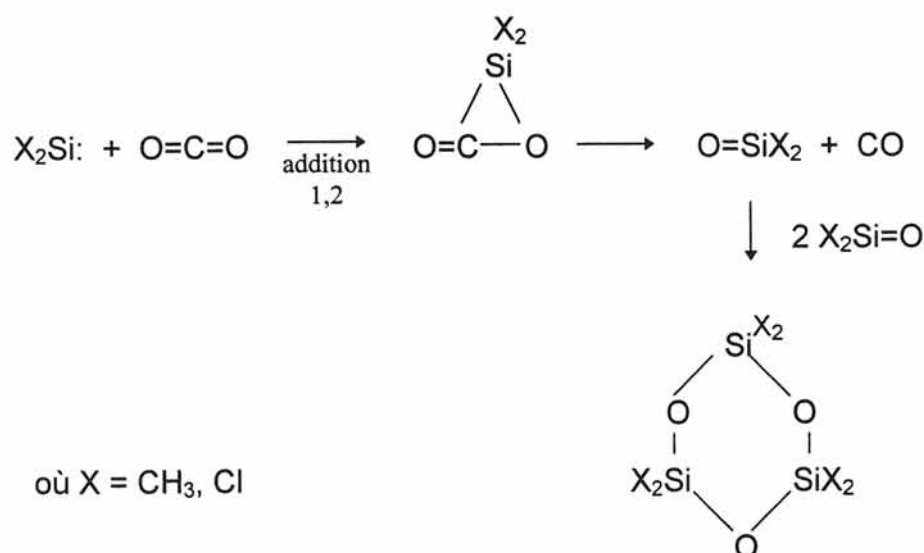
(c) avec  $Q_{\text{CO}_2} = 15 \text{ cm}^3/\text{mn}$  : formation de deux types de germes de SiC.

### III .2.2) Discussion sur les mécanismes de germination

Le même phénomène est constaté pour les deux substrats lorsqu'une quantité de CO<sub>2</sub> est ajoutée au procédé : le dioxyde de carbone semble agir comme un inhibiteur pour le dépôt de SiC.

Les résultats expérimentaux suggèrent l'existence d'une réaction compétitive, qui consomme le CO<sub>2</sub> avant la réaction de dopage du dépôt de carbure de silicium.

D'une part, il faut prendre en compte la modification du profil de température sur le filament et d'autre part, il a été mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse la formation de siloxanes cycliques lorsqu'un mélange gazeux de DCMS et de CO<sub>2</sub> est pyrolysé à 950 K [Puntambekar, 1995]. L'auteur suggère le mécanisme suivant , à partir des radicaux silylènes :



La formation de ces siloxanes prend place dans la phase gazeuse à 400°C environ, c'est-à-dire à des températures bien inférieures aux températures de pyrolyse conduisant à la formation de SiC.

Ces siloxanes relativement stables, sont catalysés, et prennent place sur la surface du tungstène, puis se désorbent et sont emportés par le flux gazeux vers la sortie du réacteur.

Durant la période d'adsorption de ces siloxanes, ou de toute autre molécule résultant de l'addition du CO<sub>2</sub> sur un sous produit du DCMS, le carbure de silicium ne peut se déposer sur ces molécules adsorbées, ce qui pourrait expliquer la

distribution éparses de gros noyaux. De plus, la consommation d'une partie du DCMS par le  $\text{CO}_2$  pour former ces molécules diminue la concentration réelle de DCMS nécessaire à la formation du dépôt de SiC.

Un tel phénomène a déjà été observé avec l'oxygène pour le dépôt de SiC sur substrat plan de  $\text{SiO}_2$  [Lespiaux, 1992]. Il semble donc que ce sont les atomes d'oxygène issus de la pyrolyse du  $\text{CO}_2$  dans le réacteur qui sont responsables de cet effet inhibiteur.

#### **IV) Conclusions**

Les mécanismes du dépôt de SiC réalisé en continu par C.V.D. sont mieux compris, grâce à des séries d'expériences pour lesquelles les paramètres  $I$ ,  $\alpha$  et  $Q$ , caractérisant le procédé varient.

Le dépôt de SiC est limité par les réactions de surface (régime cinétique). Sa vitesse de croissance augmente linéairement avec l'intensité délivrée dans le filament et la fraction molaire de DCMS.

Les transitions de morphologie de surface "lisse - rugueux - facetté" sont observées de manière similaire pour les deux paramètres  $I$  et  $\alpha$ , et il y a formation d'interphases à l'interface W/SiC pour des températures d'élaboration ou des concentrations en précurseurs gazeux élevées. La séquence des produits de réaction est alors : W /  $\text{W}_2\text{C}$  /  $\text{W}_5\text{Si}_3$  / SiC.

Une étude de la microstructure des fibres au MET, par microanalyse X et par spectrométrie des électrons Auger a permis de mettre en évidence quatre zones distinctes dans l'épaisseur du dépôt. Globalement, du silicium en excès est présent dans une large bande externe, couvrant les trois quarts de l'épaisseur du dépôt, la taille des cristallites du silicium allant de manière croissante du coeur vers la périphérie de la fibre. Ces tendances sont également observées sur la fibre SM1140, hormis dans la partie périphérique du filament, qui est constituée de SiC nanocristallin, sans excès de silicium.



Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons abordé l'influence du  $\text{CO}_2$  sur la germination du SiC.

Il apparaît que le dioxyde de carbone agit comme un inhibiteur pour le dépôt de SiC sur les deux substrats de W ou de TiC. En effet, alors que le dépôt de SiC réalisé sans  $\text{CO}_2$  est lisse, polycristallin et d'épaisseur  $1 \mu\text{m}$ , l'adjonction de petites quantités de  $\text{CO}_2$  a pour conséquence d'obtenir un dépôt de plus faible épaisseur, constitué de germes de plus gros diamètres, éparses ou adjacents.

Cette étude a permis de suggérer l'existence d'une réaction compétitive, qui consomme le  $\text{CO}_2$  avant la réaction de dopage du dépôt de carbure de silicium : il s'agirait de la formation de siloxanes cycliques, formés à partir de radicaux silylènes et de  $\text{CO}_2$ .



## Chapitre IV

### Etude du filament W/TiC/SiC

<b><u>I) Etude de l'interphase synthétique de TiC comme barrière de diffusion</u></b>	<b>142</b>
<u>I.1) Mécanisme de protection par le TiC</u>	142
<u>I.2) Stabilité chimique des fibres W/TiC/SiC</u>	144
I.2.1) Analyse microstructurale	145
I.2.1.1) <i>Techniques expérimentales</i>	145
I.2.1.2) <i>Caractérisation des fibres à forte épaisseur de TiC</i>	146
I.2.2) Analyse chimique	146
I.2.3) Estimation de l'épaisseur de TiC la mieux adaptée sur le plan physico-chimique	151
I.2.3.1) <i>Préparation des échantillons</i>	151
I.2.3.2) <i>Etude des filaments en MEB, MET et spectrométrie des électrons Auger</i>	153
<u>I.3) Conclusions</u>	159

<b><u>II) Etude mécanique</u></b>	160
<u>II.1) Détermination des caractéristiques élastiques des dépôts</u>	160
II.1.1) Etude théorique	160
II.1.2) Etude expérimentale	162
<u>II.2) Comportement en traction du W revêtu (TiC et/ou SiC)</u>	164
II.2.1) Aspect prédictif	164
II.2.1.1) <i>Evaluation du champ de contraintes résiduelles d'origine thermique</i>	165
II.2.1.2) <i>Analyse du comportement à la rupture d'un filament W/TiC/SiC dans le cas où l'interphase TiC est fissurée.</i>	168
II.2.2) Etude expérimentale	171
II.2.2.1) <i>Comportement à la traction</i>	171
II.2.2.2) <i>Réflexion sur le comportement à la rupture des filaments W/SiC et W/TiC/SiC</i>	180
<u>II.3) Conclusions</u>	186

## **Chapitre IV**

### **Etude du filament W/TiC/SiC**

Dans ce dernier chapitre, sont abordées les études physico-chimiques et mécaniques du filament W/TiC/SiC.

Dans un premier temps, après avoir considéré les diagrammes ternaires et les aspects thermodynamiques, une analyse microstructurale (MEB à haute résolution et MET) et chimique (spectrométrie des électrons Auger) va permettre d'étudier la stabilité chimique des fibres W/TiC/SiC. Une estimation de l'épaisseur de TiC la mieux adaptée sur le plan physico-chimique sera alors effectuée.

Les caractérisations microstructurales (MET, MEB à haute résolution, EDX, PEELS) ont été réalisées au LEM (ONERA-CNRS) par L. Potez.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude mécanique du filament W/TiC/SiC. Après avoir déterminé de manière théorique et expérimentale les caractéristiques élastiques des dépôts, nous nous sommes intéressés au comportement en traction du filament de tungstène revêtu de TiC et/ou de SiC. La corrélation des résultats expérimentaux avec les observations micrographiques et une analyse micromécanique permettent de mettre en évidence l'influence du dépôt de TiC sur le comportement global du filament.

Cette étude a été réalisée au L.G.M. (Université de Bordeaux I) par E. Martin et A. Faucon [Faucon, 1998].

## I) Etude de l'interphase synthétique de TiC comme barrière de diffusion

### I.1) Mécanisme de protection par le TiC

Pour que le TiC agisse comme une barrière de diffusion entre le tungstène et le carbure de silicium, il faut prendre en compte l'activité chimique du tungstène, du silicium et du carbone dans chacun des constituants (W, TiC, SiC).

La figure IV.1 montre une coupe isotherme à 1500°C du diagramme d'équilibre Ti-C-W. Lors du dépôt de TiC, le  $TiCl_4$  est injecté avant l'hydrocarbure afin de revêtir l'âme de tungstène avec une fine couche de titane, pour éviter la rupture du filament : il y a ainsi formation d'une solution solide tungstène-titane en périphérie du tungstène. Certaines compositions de cette solution solide sont en équilibre thermodynamique (liaisons par une conode sur le diagramme) avec  $TiC_x$ , x variant avec la composition de la solution solide. Les phases en présence semblent donc être : W / Ti(W) / TiC. Le procédé (deux entrées séparées de gaz vecteurs pour les lignes de  $TiCl_4$  et de  $C_3H_6$ ) est donc intéressant du point de vue diffusionnel puisqu'il évite la formation de carbures fragiles ( $W_2C$ , WC) habituellement rencontrés et permet de former cette solution solide nécessaire pour la stabilité chimique.

La figure IV.2 montre une coupe isotherme à 1100°C du diagramme d'équilibre Ti-Si-C. Pour un certain domaine de x, lorsqu'il est riche en carbone,  $TiC_x$  est en équilibre thermodynamique avec SiC.

Il résulte de ces deux diagrammes que d'une part,  $TiC_x$  est en équilibre avec W ou la solution solide Ti(W) pour les valeurs faibles de x, et que d'autre part,  $TiC_x$  est en équilibre avec SiC pour les valeurs de x élevées du domaine d'existence de  $TiC_x$ .

Or, il a été déterminé au chapitre II que la composition du TiC déposé par C.V.D. dans cette étude est la plus riche en carbone, soit de composition  $TiC_{0,98}$ .

La réaction du propène sur la solution solide Ti-W peut conduire par C.V.D. réactive à la formation de la phase  $\delta$  : (Ti,W)C. La germination et la croissance du  $TiC_{0,98}$  se ferait alors sur cette phase  $\delta$ . Cette séquence devrait alors stabiliser le système W / (Ti,W)C /  $TiC_{0,98}$  / SiC.



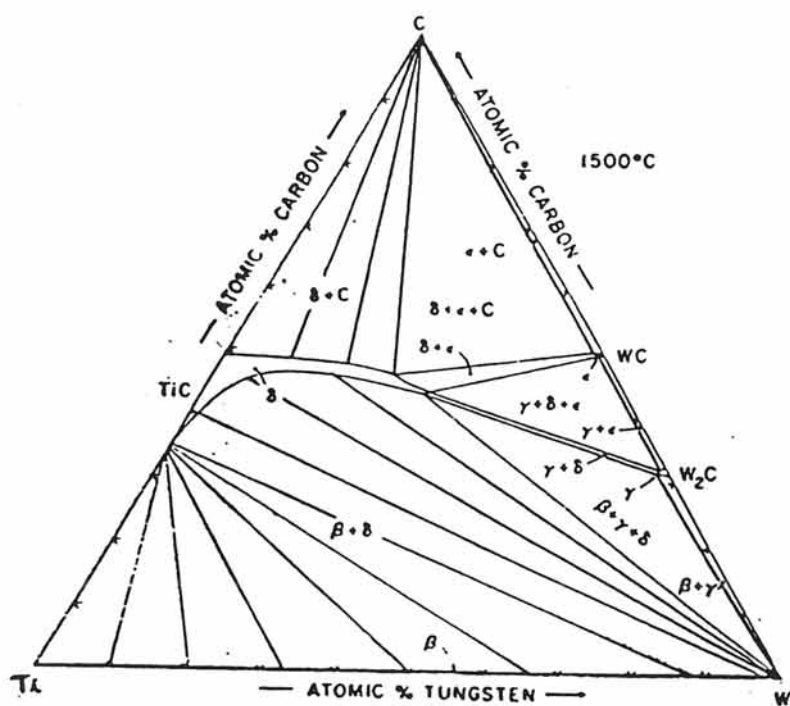


Figure IV.1 : Coupe isotherme à 1500°C du diagramme d'équilibre Ti-C-W.  
[Rudy, 1973], [Uhrenius, 1984]

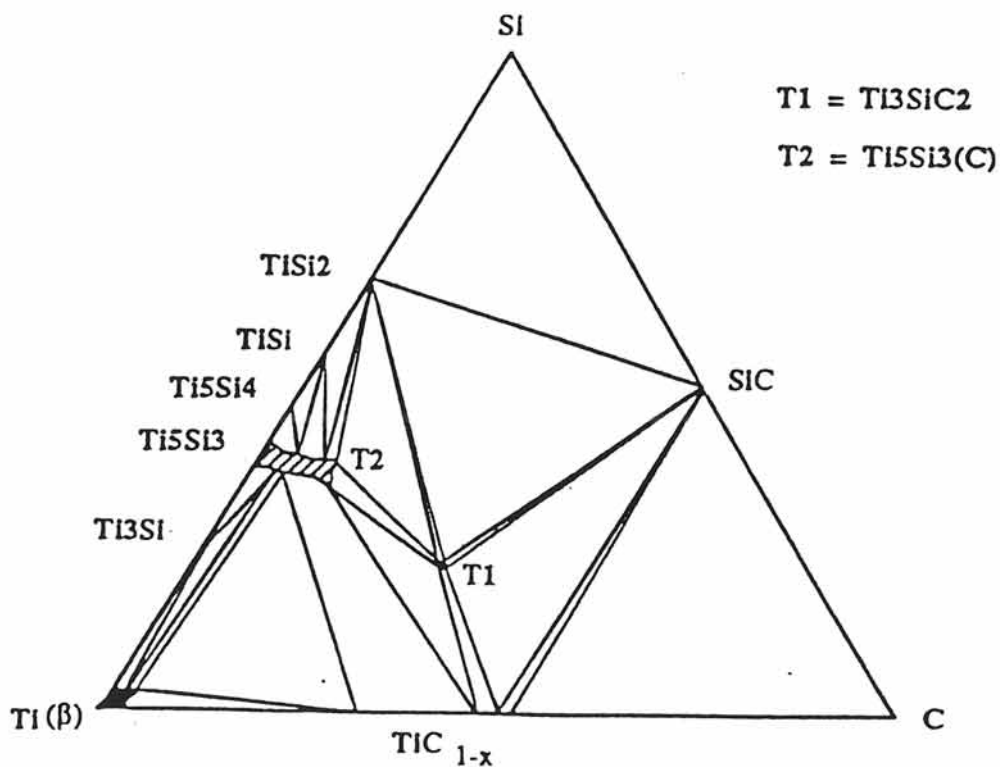


Figure IV.2 : Coupe isotherme à 1100°C du diagramme d'équilibre Ti-Si-C  
[Wakelkamp, 1991]

## I.2) Stabilité chimique des fibres W/TiC/SiC

Des dépôts de carbure de silicium ont été réalisés par C.V.D. sur des dépôts de  $\text{TiC}_x$  de  $0,4 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Les différents dépôts ont été mis en évidence par microanalyse X (EDS) et par diffraction X, leur épaisseur déterminée au MEB (figure IV.3).

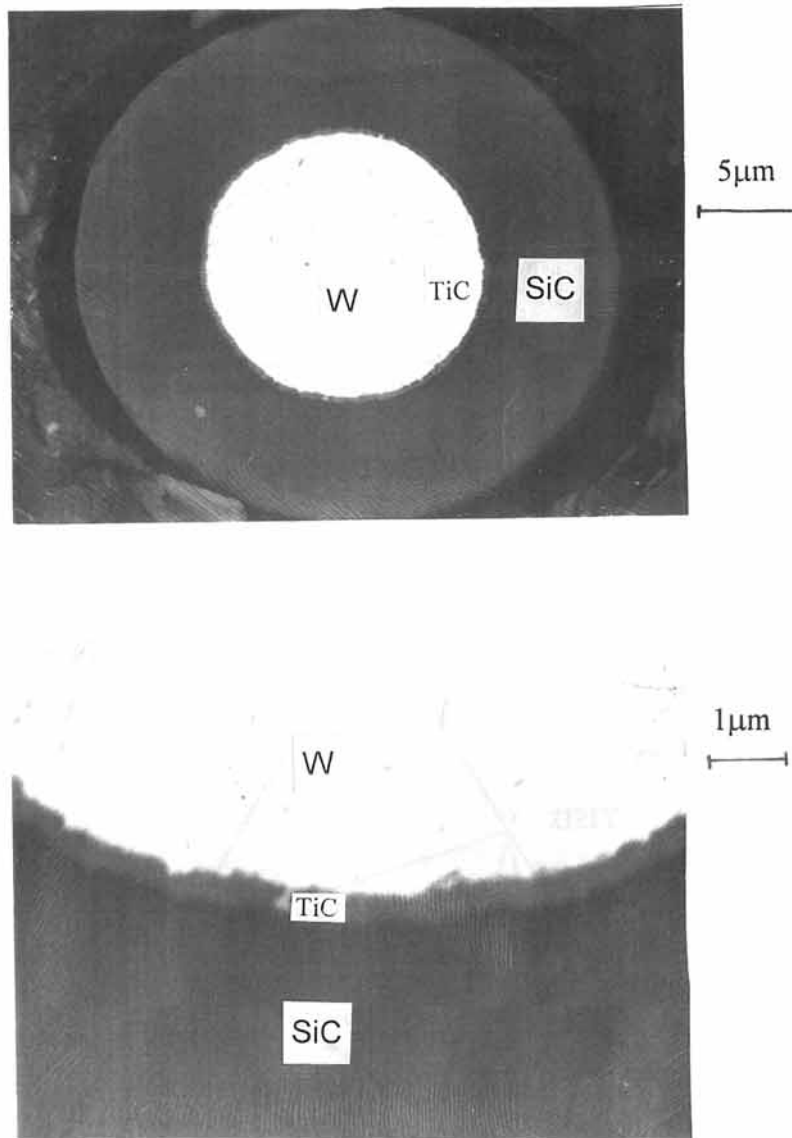


Figure IV.3 : Micrographies des fibres W/TiC/SiC (BSEI).

L'épaisseur de l'interphase de TiC est de  $0,4 \mu\text{m}$ .

## 1.2.1) Analyse microstructurale

### 1.2.1.1) Techniques expérimentales

Les conditions de préparation et d'amincissement des lames pour le MET sont décrites en détail dans l'annexe II.

Les analyses ont été réalisées à la fois sur des sections transverses, de façon à caractériser principalement la microstructure du dépôt de SiC, et sur des sections longitudinales, pour examiner l'interface.

Outre les caractérisations en contraste de diffraction et par imagerie haute résolution, des analyses chimiques sur lames minces ont été réalisées en utilisant deux techniques : la spectrométrie d'émission X (EDX) et la spectrométrie à acquisition parallèle des pertes d'énergie des électrons (PEELS).

L'information extraite est de nature qualitative pour EDX et semi-quantitative pour le PEELS.

- Le microscope Philips CM20 est équipé d'un analyseur X de type Kevex avec un angle de détection de 20°. Les tailles de sonde utilisées sont comprises entre 20 et 40 nm.
- L'analyseur PEELS est un Gatan 666, monté sur le JEOL 4000FX opérant à 400 kV. Les tailles de sonde utilisées sont comprises entre 20 et 70 nm. Les spectres sont ensuite déconvolués avec le logiciel EL/P.

Les échantillons préparés pour le MEB sont des coupes transverses soigneusement polies de fibres enrobées dans du Nickel (annexe II).

Toutes les observations ont été réalisées sur le microscope à émission de champ GEMINI (Zeiss DSM 982) en utilisant soit le contraste des électrons rétro-diffusés (BSE) qui est proportionnel au numéro atomique des éléments chimiques, soit le contraste des électrons secondaires, qui donne une information d'ordre principalement topologique. La résolution du microscope est de l'ordre du nm.

Ce microscope est équipé d'un analyseur EDS NORAN-Voyageur dont l'angle d'émergence est de 35° et qui permet de détecter les éléments légers.

Les analyses qualitatives EDS ont été pratiquées à 10 kV.

### 1.2.1.2) Caractérisation des fibres à forte épaisseur de TiC

Nous avons choisi d'étudier dans un premier temps et pour des raisons pratiques les fibres à dépôt épais et continu de TiC (épaisseur : 0,4  $\mu\text{m}$ ).

Nous avons comparé les microstructures des fibres W/SiC et W/TiC/SiC (figure IV.4).

Nous pouvons observer en figure IV.4-a, la présence de phases réactionnelles sur une épaisseur de 50 nm. Cette zone de réaction se présente sous la forme de particules plus ou moins allongées dans la direction de la fibre (figure IV.5). Aucune relation d'orientation n'a pu être mise en évidence entre ces particules et le tungstène ou le SiC. Une seule phase a été clairement identifiée : il s'agit du siliciure de tungstène  $\text{W}_5\text{Si}_3$ .

Néanmoins, pour des filaments élaborés à plus haute température (épaisseur de la zone réactionnelle plus importante), il a été possible de mettre en évidence par diffraction X Debye Scherrer les deux phases réactionnelles  $\text{W}_5\text{Si}_3$  et  $\text{W}_2\text{C}$ .

Le dépôt de TiC (observé en section transverse sur la figure IV.4-b) est une monocouche polycristalline constituée de grains anguleux d'un diamètre moyen de 300 nm. Des observations réalisées en coupe longitudinale montrent qu'ils sont allongés dans le sens de la fibre avec une longueur moyenne de 0,8  $\mu\text{m}$ . Le composé TiC a été identifié en diffraction électronique (figure IV.6). Il est important de noter qu'en théorie, la diffraction électronique ne permet pas de différencier les phases SiC et TiC, en raison de leur similarité cristallographique. Nous nous sommes donc aussi appuyés sur des critères morphologiques pour identifier sans ambiguïté la phase TiC à l'interface. Par ailleurs, aucune autre phase réactionnelle n'a été mise en évidence aux interfaces.

### 1.2.2) Analyse chimique

Les filaments W/TiC/SiC, ainsi que des fibres commerciales (1140<sup>+</sup>) sont exposés au même traitement thermique. Les filaments sont enveloppés dans des feuilles de molybdène pour les protéger de l'oxydation, puis placés dans des ampoules de silice scellées sous vide primaire et traités thermiquement pendant **70 heures à 1100°C**.

Les filaments bruts ou recuits sont ensuite insérés dans du titane allié (voir annexe IV) pour faciliter le polissage. Les sections polies perpendiculairement à la fibre sont observées au MEB (figure IV.7).

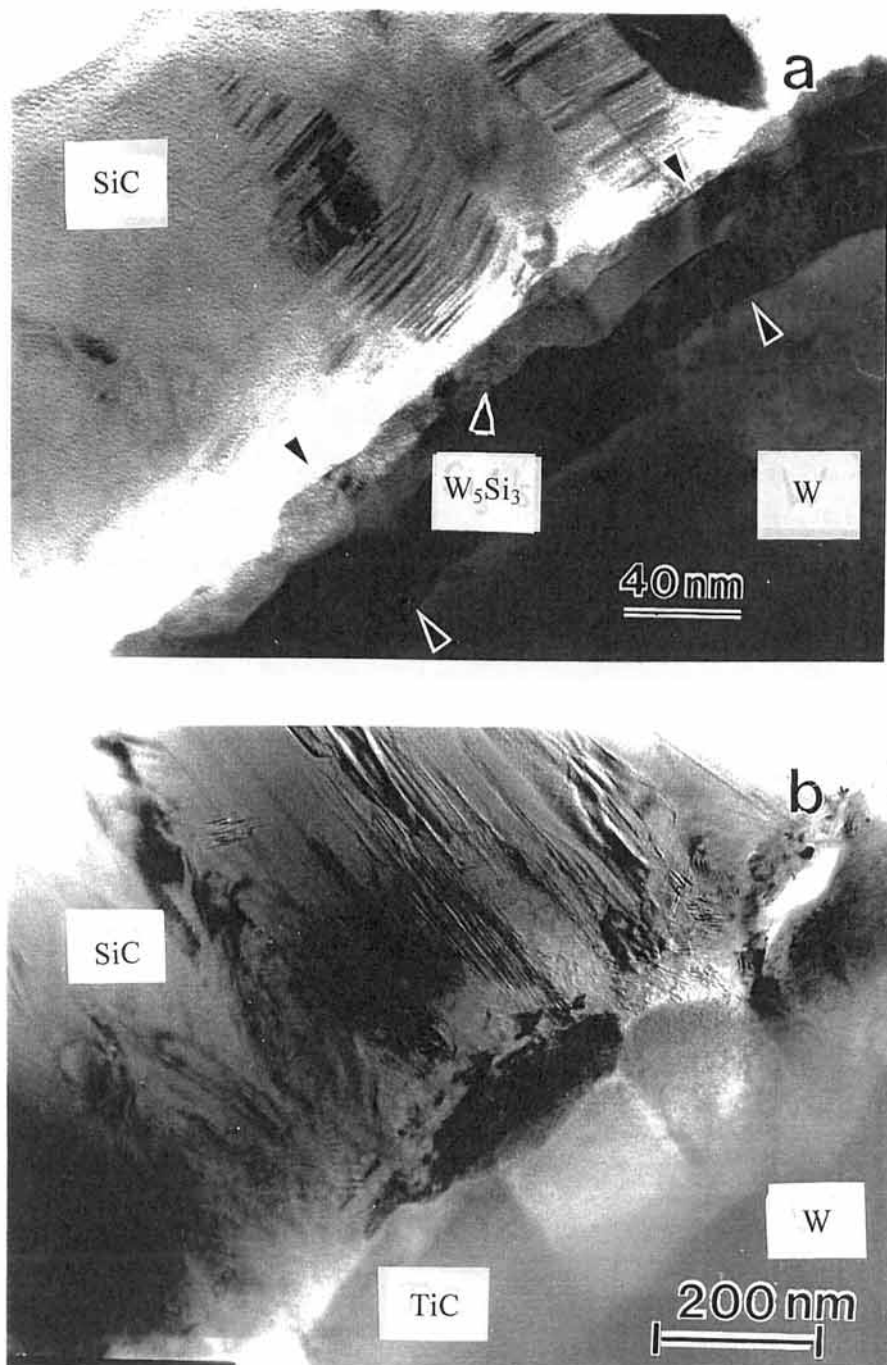
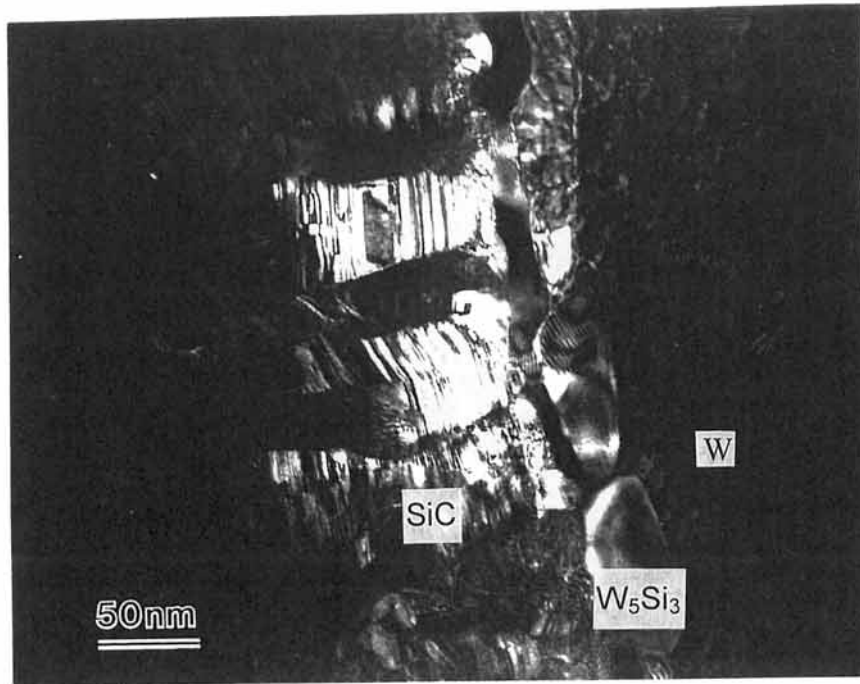


Figure IV.4 : Structure des l'interfaces. Images réalisées en champ clair sur lame transverse.

- a) fibre W/SiC : mise en évidence d'une zone de réaction constituée de siliciures de W.
- b) fibre W/TiC/SiC : dépôt polycristallin et régulier de TiC sur le W : aucune autre phase réactionnelle n'est détectée.

(a)



(b)

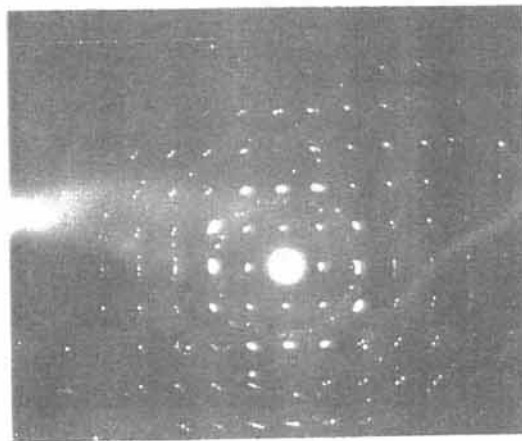


Figure IV.5 : Mise en évidence d'une zone de réaction à l'interface W/SiC.

a) Champ sombre : les particules sont préférentiellement orientées le long de l'axe de la fibre.

b) Coupe de diffraction [101] : identification de la phase  $W_5Si_3$  à l'interface W/SiC.



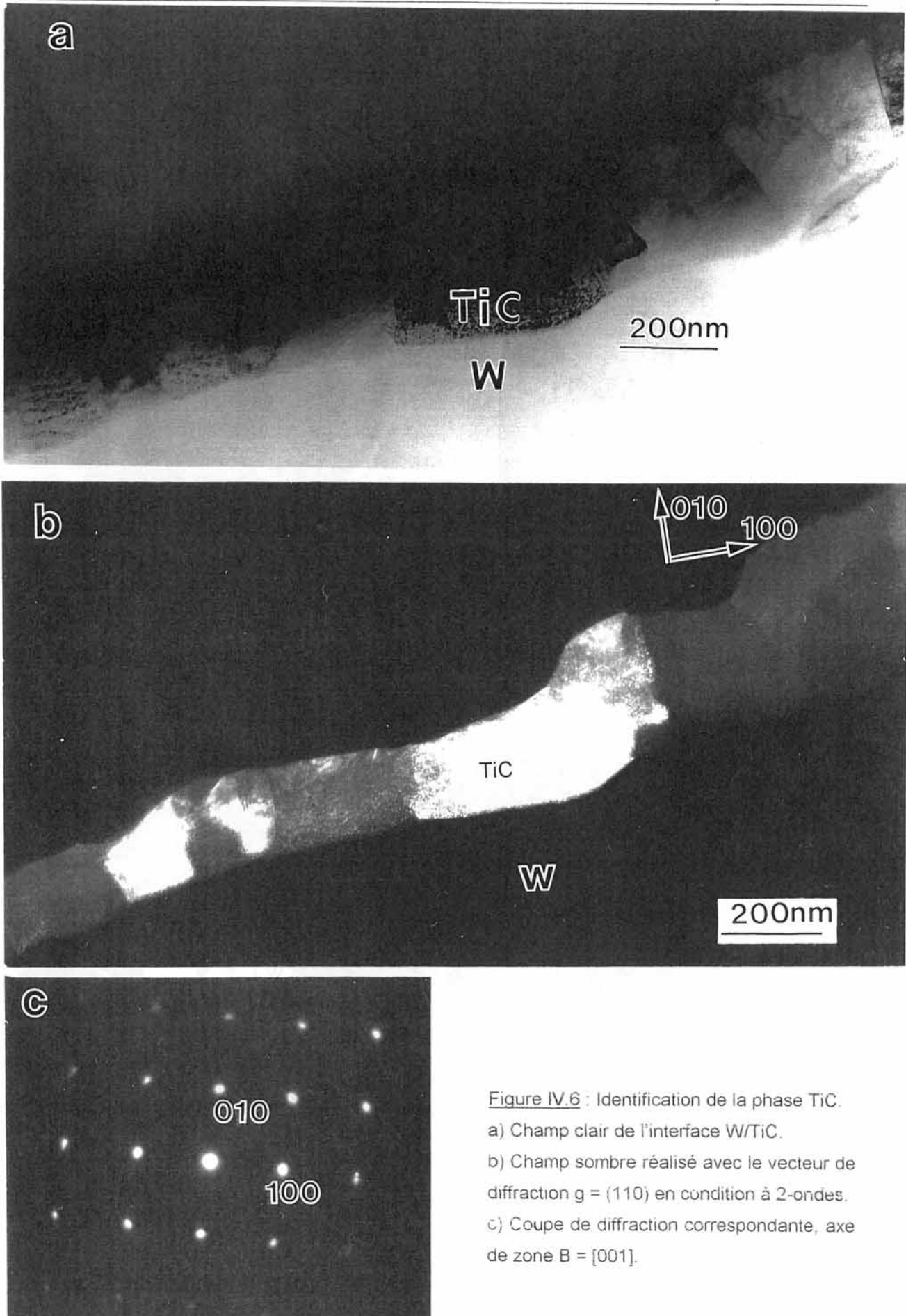


Figure IV.6 : Identification de la phase TiC.

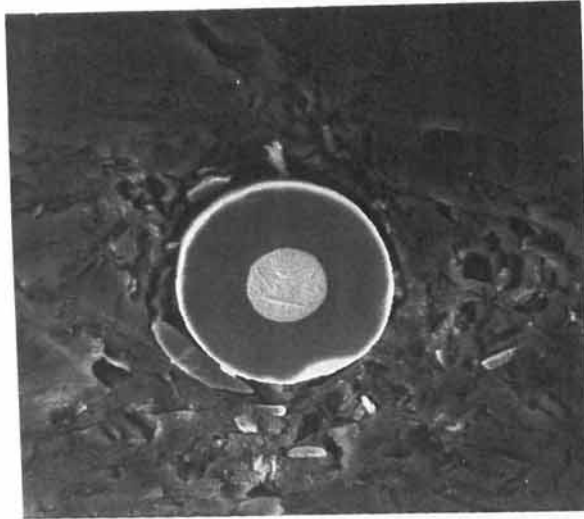
a) Champ clair de l'interface W/TiC.

b) Champ sombre réalisé avec le vecteur de diffraction  $g = (110)$  en condition à 2-ondes.

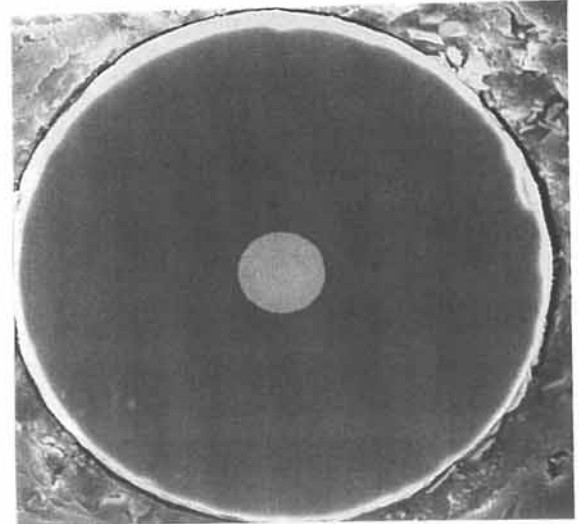
c) Coupe de diffraction correspondante, axe de zone B = [001].

W/TiC(0,4  $\mu\text{m}$ )/SiC

1140



10  $\mu\text{m}$



1  $\mu\text{m}$

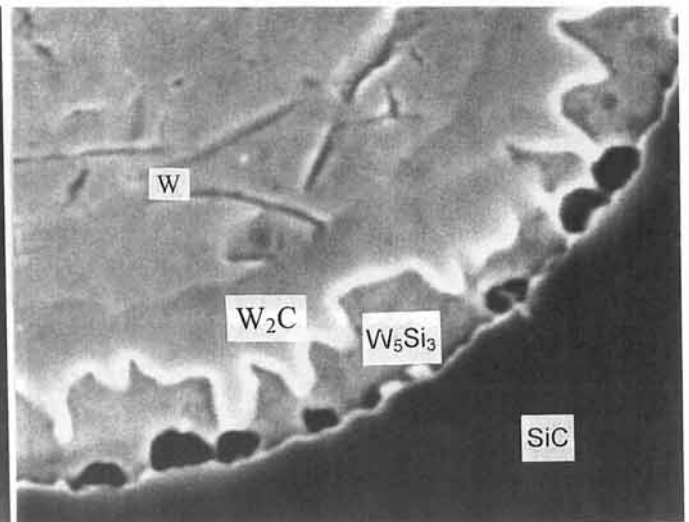
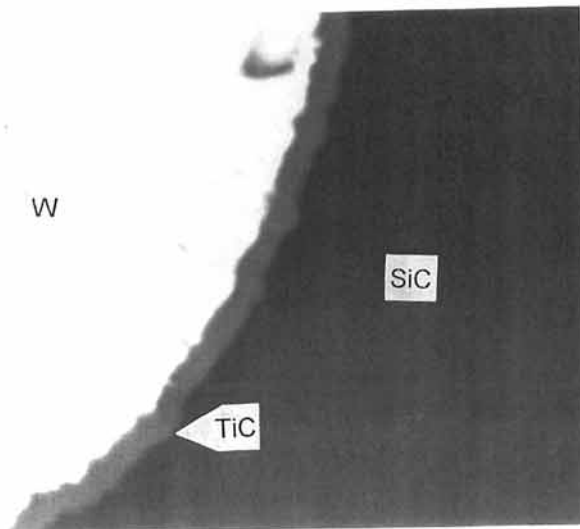


Figure IV.7 : Micrographies des fibres W/TiC(0,4  $\mu\text{m}$ )/SiC et 1140, traitées à 1100°C pendant 70 heures.

Le choix de TiC comme barrière de diffusion s'est révélé très judicieux car TiC a un effet considérable sur la stabilité des interfaces W/TiC/SiC. En effet, alors que la fibre commerciale 1140 présente après traitement thermique une zone réactionnelle de 2  $\mu\text{m}$  constituée de carbures et de siliciures de tungstène, qui représente 50% de surface de tungstène consommé par la réaction W/SiC, le tungstène de la fibre protégée par le TiC, n'a pas réagi.

De plus, pour établir de manière fine l'efficacité de ce dépôt en tant que barrière de diffusion, des profils Auger en profondeur ont été réalisés par décapage ionique ( $\text{Ar}^+$ ) à partir de la surface des filaments (figure IV.8). Les différentes interfaces W/TiC et TiC/SiC ne présentent pas d'interdiffusion notable.

Il est intéressant de remarquer la présence d'oxygène à l'interface TiC/SiC. En effet, les dépôts de TiC et de SiC par C.V.D. sont réalisés en parallèle, et non en série comme pour le procédé industriel. Cet oxygène est probablement lié au fait que le TiC est relativement sensible à l'oxydation, et peut être présent au coeur du dépôt de TiC ou en surface suite à la trempe à l'air en sortie du réacteur de dépôt de TiC. Le nettoyage du filament revêtu de TiC avant le dépôt de SiC ne suffit donc probablement pas à éliminer l'oxygène. Lors de l'élaboration du SiC, l'oxygène peut alors diffuser depuis la couche de TiC vers l'interface TiC/SiC. Des études antérieures ont montré qu'il pouvait se former un oxycarbure  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  avec un large domaine d'existence ( $0,7 < x+y < 1$ ) ou une solution solide TiC-TiO [Chermant, 1969].

### 1.2.3) Estimation de l'épaisseur de TiC la mieux adaptée pour la protection chimique

Il s'agit de déterminer l'épaisseur optimale de l'interphasage synthétique de TiC qui permet d'assurer le rôle de barrière de diffusion à l'interface âme/dépôt, tout en palliant l'effet mécanique préjudiciable dû à la fragilité de cette couche et à sa morphologie granulaire très prononcée.

#### 1.2.3.1) Préparation des échantillons

Cette étude a été réalisée en effectuant sur le substrat de tungstène divers dépôts par C.V.D. de TiC d'épaisseurs variables. Une épaisseur d'une dizaine de microns de SiC est déposée dans un deuxième temps. Les filaments sont traités dans les mêmes conditions que précédemment. Des profils Auger en profondeur sont réalisés par décapage ionique ( $\text{Ar}^+$ ) sur les surfaces des filaments W/TiC afin de déterminer les différentes épaisseurs de TiC déposées. La vitesse moyenne de décapage a pu être établie à partir des mesures des épaisseurs réalisées au MEB.

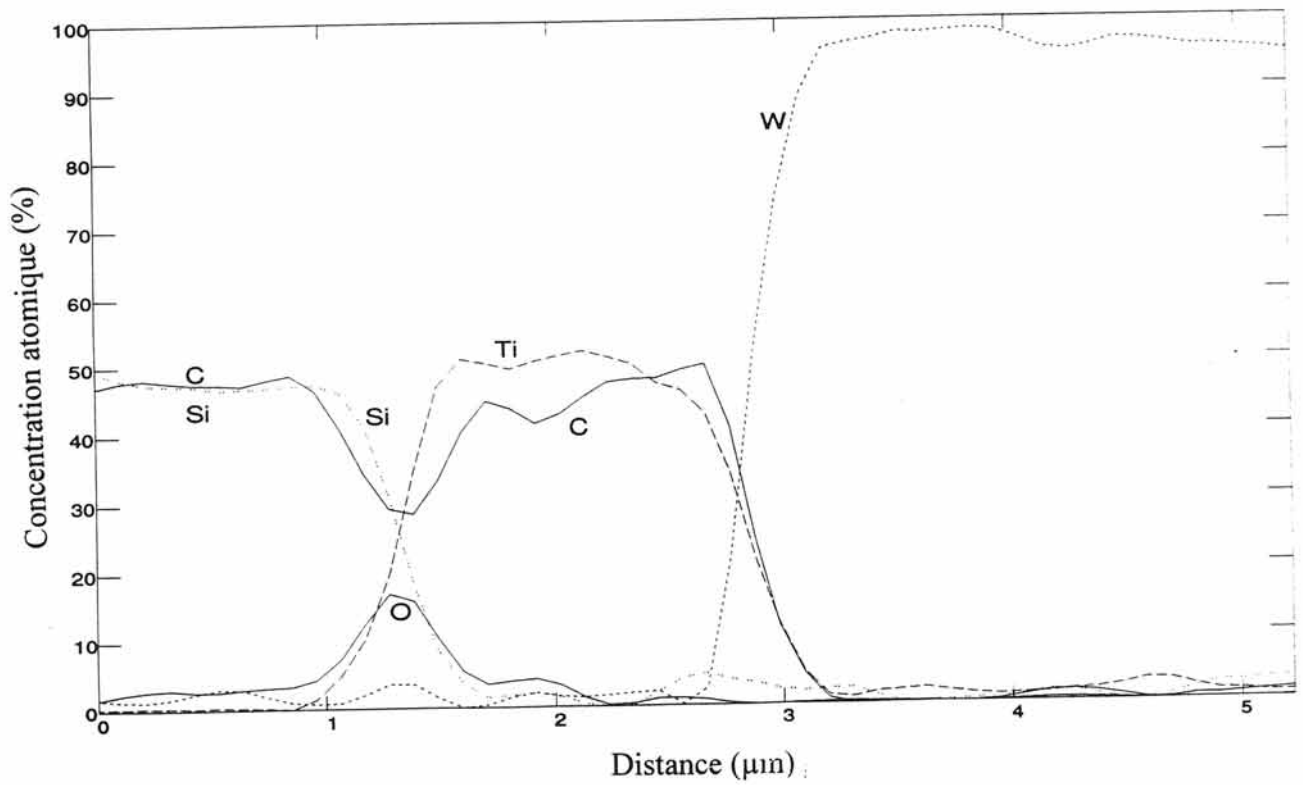


Figure IV.8 : Profils Auger en profondeur pour le silicium (Si KL1), le carbone (C KL1), le titane (Ti LM3), le tungstène (W MN3) et l'oxygène (O KL1) sur les dépôts de SiC et TiC, après traitement thermique de 70 h à 1100°C.

1.2.3.2) Etude des filaments en MEB, MET et spectroscopie des électrons Auger

Pour une épaisseur, estimée en spectrométrie Auger, de **25 nm** de carbure de titane, les fibres W/TiC(25 nm)/SiC (fibres que nous nommons TiC-a), présentent après traitement thermique une zone réactionnelle de 2  $\mu\text{m}$  constituées de carbures et de siliciures de tungstène (figure IV.9-a).

Pour une épaisseur, estimée en spectrométrie Auger, de **50 nm** de carbure de titane, les différentes interfaces W/TiC et TiC/SiC des fibres W/TiC(50 nm)/SiC (fibres que nous nommons TiC-b), ne présentent pas d'interdiffusion notable (figure IV.9-b).

La détermination des épaisseurs de TiC par décapage en profondeur en spectrométrie Auger donne une information approximative de l'épaisseur du dépôt en un ou deux points. Cette information ne permet cependant pas d'affirmer que l'épaisseur mesurée est la même en tous points du filament.

L'analyse de ces filaments avant traitement thermique, réalisée au LEM en microscopie électronique à balayage à haute résolution, montre en effet que le dépôt de TiC de la fibre TiC-a n'est pas présent sur toute la surface du substrat filamentaire de tungstène (figure IV.10-a), et le SiC se trouve être en contact direct avec le W.

Le dépôt de TiC de la fibre TiC-b, en revanche, est régulier et une épaisseur de 70 nm a été mesurée (figure IV.10-b). Les observations réalisées en MET sur des lames longitudinales semblent cohérentes avec cette estimation.

Néanmoins, une seconde couche est observée entre le TiC et le SiC : d'épaisseur légèrement inférieure à celle du TiC, cette couche n'est pas continue et de morphologie globulaire plus ou moins allongée.

Nous avons procédé à une analyse EDX sur une telle zone (figure IV.11) et les spectres obtenus ne permettent pas d'identifier clairement la présence d'oxydes à l'interface, bien que confirmant un certain enrichissement local en oxygène.

Cet enrichissement local en oxygène peut être dû à un oxyde de titane :  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{TiO}$ , dont nous savons qu'il forme une solution solide avec TiC à haute température, ou un oxycarbure de titane  $\text{TiO}_x\text{C}_y$ .

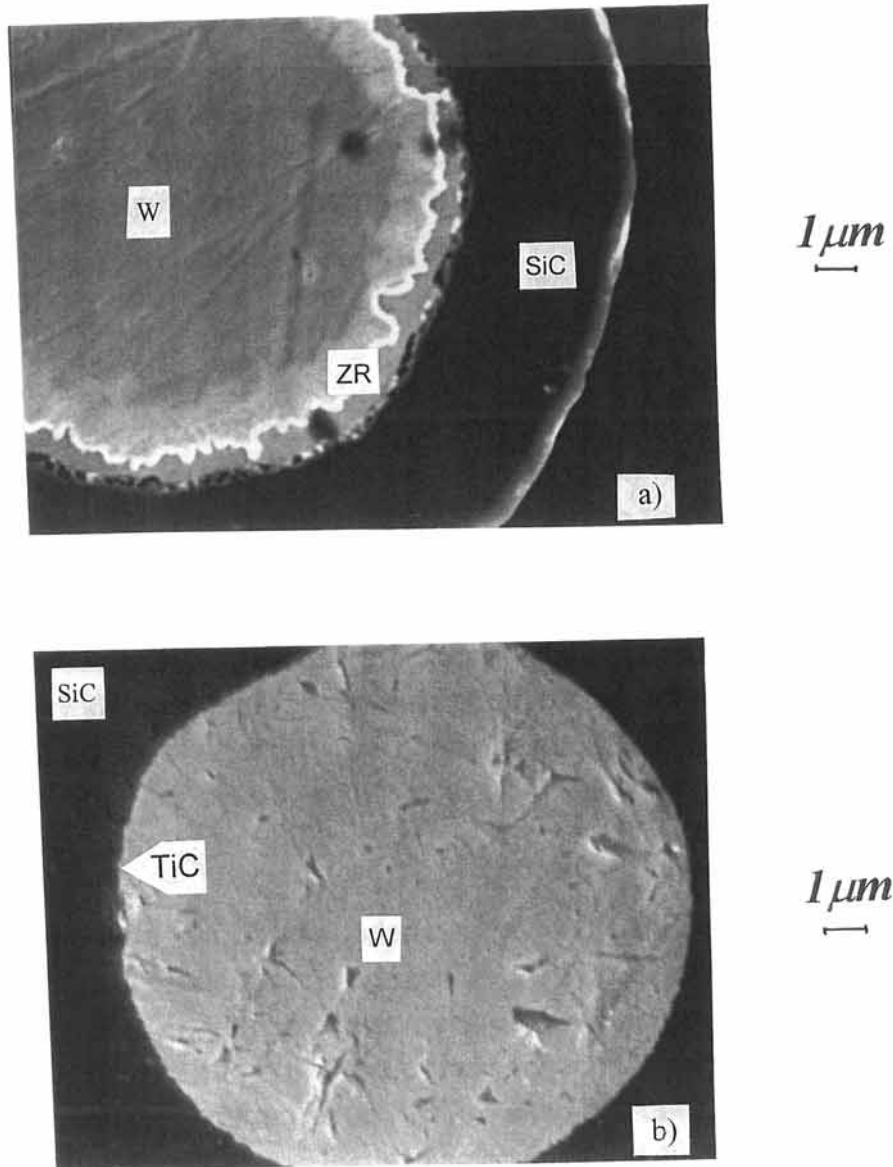


Figure IV.9 : Micrographies des fibres traitées pendant 70 heures à 1100°C. Les épaisseurs de TiC sont estimées par spectrométrie Auger avant traitement thermique.

(a) W/TiC(25 nm)/SiC ou TiC-a

(b) W/TiC(50 nm)/SiC ou TiC-b.



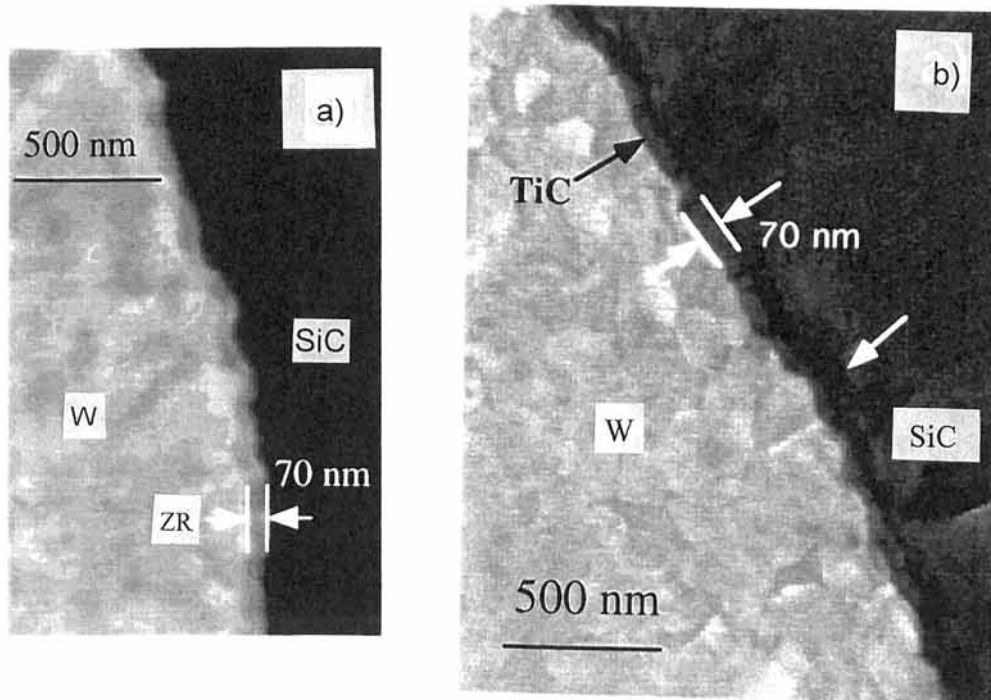


Figure IV.10 : Micrographies des fibres avant traitement thermique. Images BSE de la section polie.

(a) fibre TiC-a : dépôt irrégulier de TiC

(b) fibre TiC-b : dépôt régulier de TiC.

La fibre TiC-b a été caractérisée en MET et spectroscopie des électrons Auger après traitement thermique sous ampoule de 70 h à 1100°C. Les figures IV.12 et IV.13 présentent la microstructure typique de l'interface. Aucune phase réactionnelle n'a été observée.

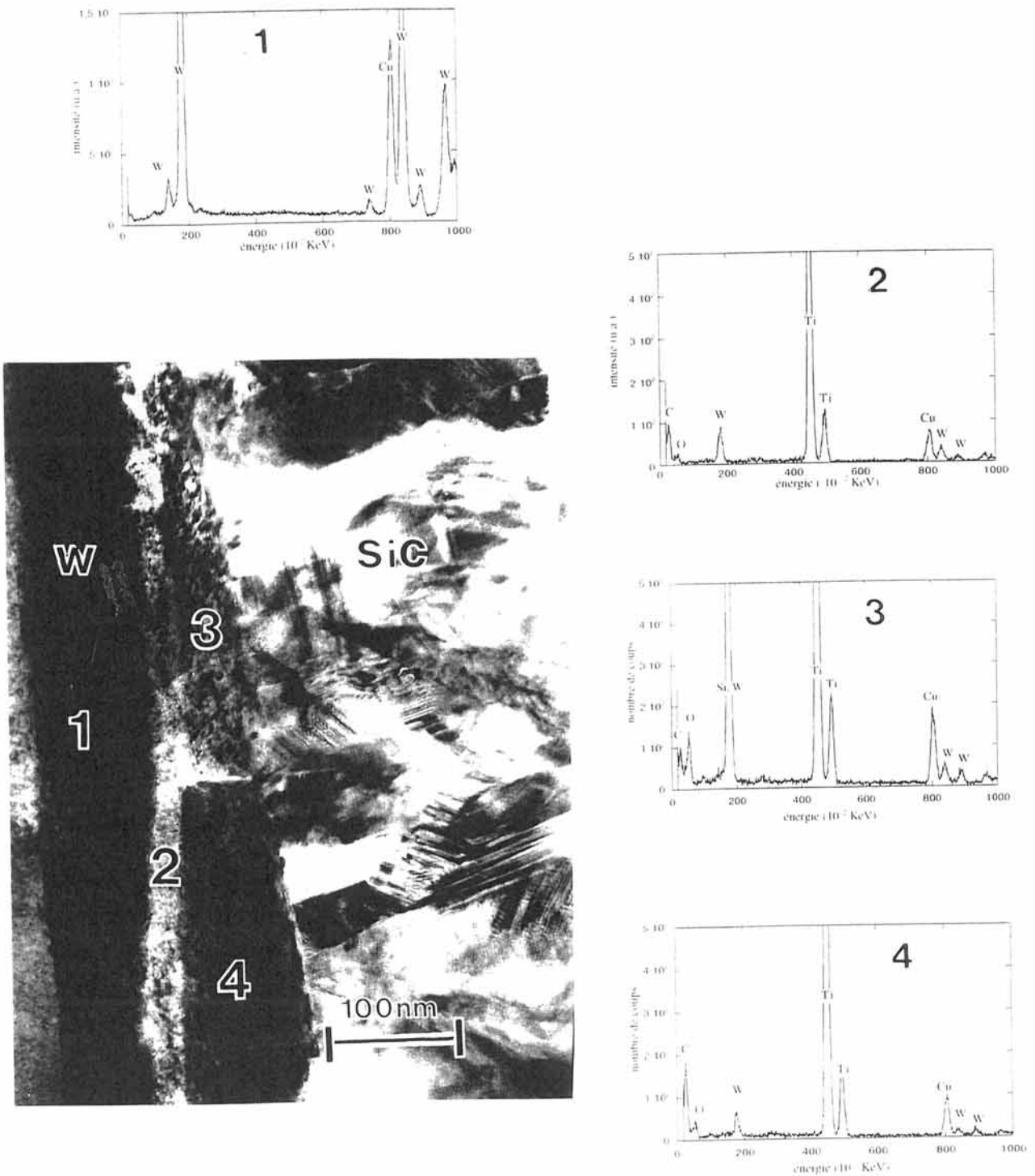


Figure IV.11 : Image en champ clair de l'interface W/TiC/SiC dans la fibre TiC-b, et spectres EDX associés. Mise en évidence de deux couches riches en titane et à rapport C/O variable.

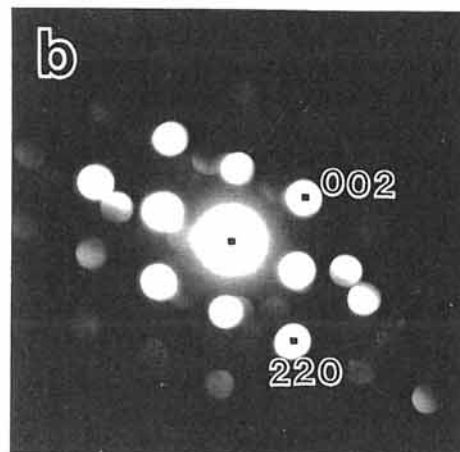
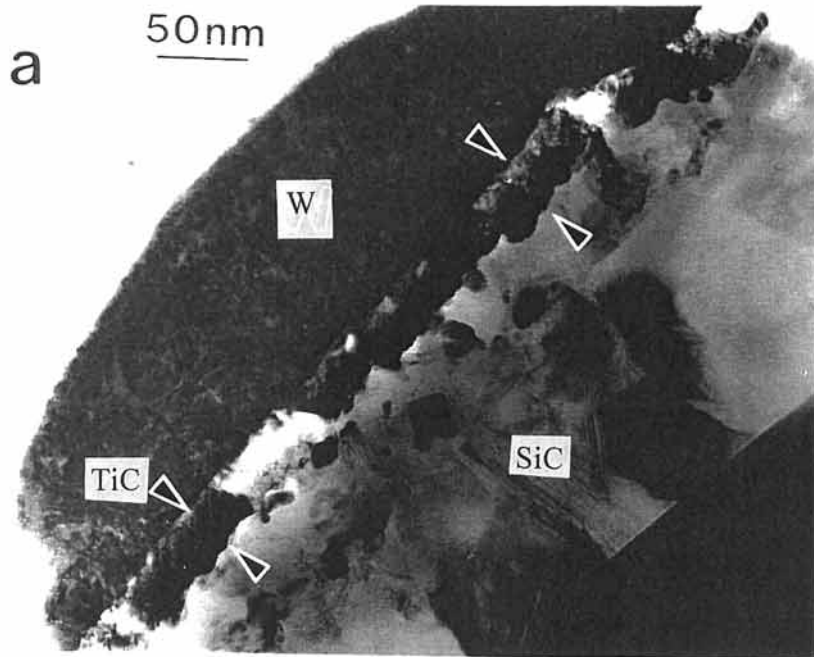


Figure IV.12 : Microstructure inchangée de la fibre TiC-b après recuit de 70 h à 1100°C.  
a) champ clair mettant en évidence un dépôt régulier dont le cliché de diffraction (b) correspond à la structure TiC suivant l'orientation  $B = [110]$ .

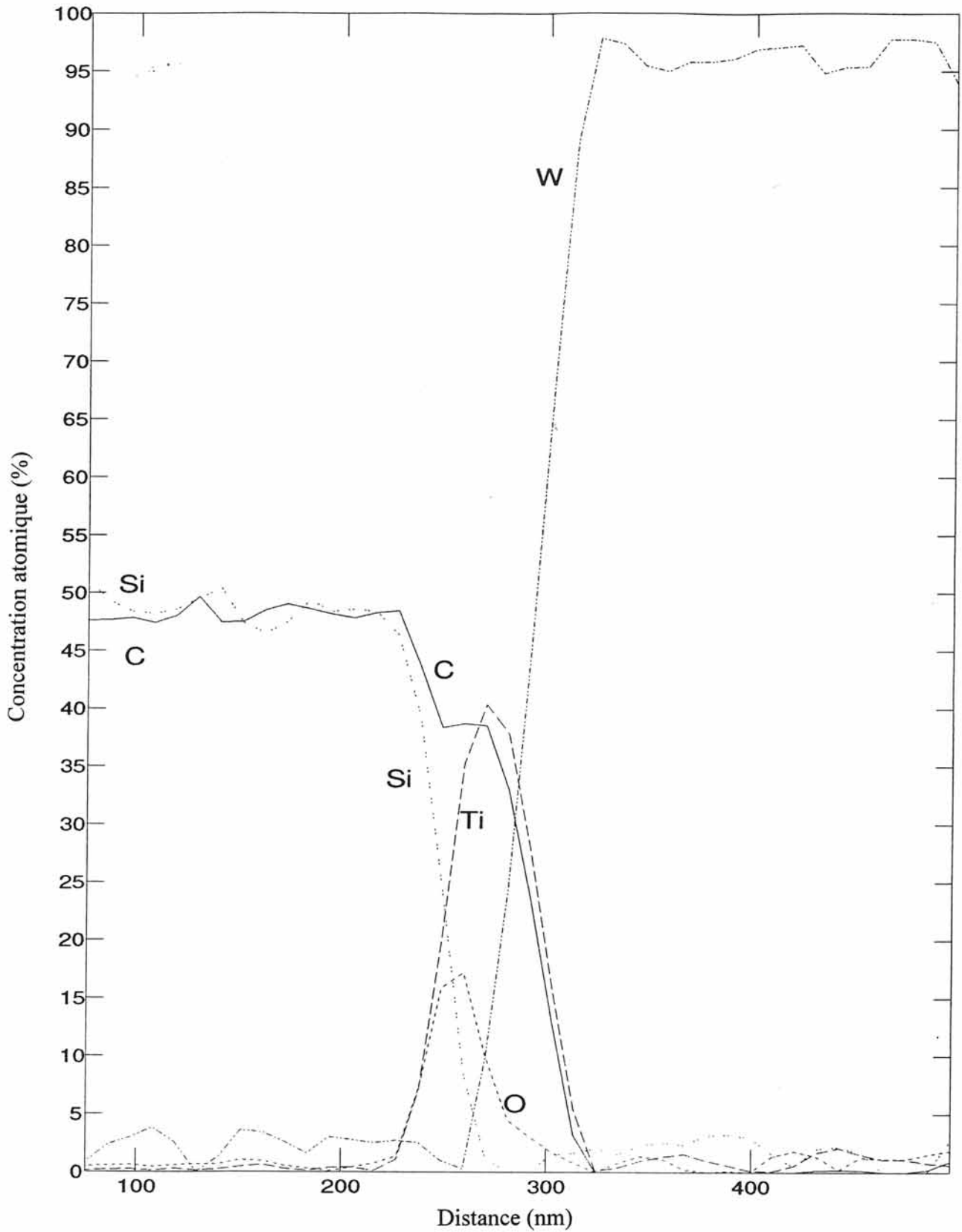


Figure IV.13 : Profils Auger en profondeur pour le silicium (Si KL1), le carbone (C KL1), le titane (Ti LM3), le tungstène (W MN3) et l'oxygène (O KL1) sur les fibres TiC-b, après traitement thermique de 70 h à 1100°C.

### I.3) Conclusions

L'interphase de TiC est une monocouche polycristalline constituée de grains anguleux, allongés dans le sens de la fibre. Par exemple, lorsque l'épaisseur de TiC est de 300 nm, le diamètre moyen des grains est de 300 nm alors que leur longueur moyenne est de 0,8  $\mu\text{m}$ .

Il apparaît que le dépôt de TiC agit comme une barrière de diffusion lorsqu'il est d'épaisseur constante et quand il remplit les nombreuses stries longitudinales issues du tréfilage du tungstène : c'est le taux de recouvrement minimal du TiC sur le substrat de tungstène.

Une épaisseur estimée de TiC de **50-70 nm** semble donc la mieux adaptée sur le plan physico-chimique. C'est en effet l'épaisseur minimum, donc la moins fragilisante d'un point de vue mécanique, qui assure le rôle de barrière de diffusion à l'interface W/SiC après des traitements thermiques à 1100°C dont la durée est bien plus importante que celle requise pour l'élaboration et le fonctionnement de matériaux composites SiC/Ti.

La présence d'oxygène a été caractérisée à l'interface TiC/SiC. Celle-ci devrait cependant être évitée lors de la réalisation des dépôts de TiC et de SiC en série, comme pour le procédé industriel.

## II) Etude mécanique

### II.1) Détermination des caractéristiques élastiques des dépôts

#### II.1.1) Etude théorique

Le module d'Young du  $TiC_x$  a été calculé en fonction de sa composition par S. Matar de l'ICMCB (figure IV.14). Cette étude est basée sur des calculs auto-cohérents qui utilisent la méthode ASW (Augmented Spherical Wave) [Matar, 1992].

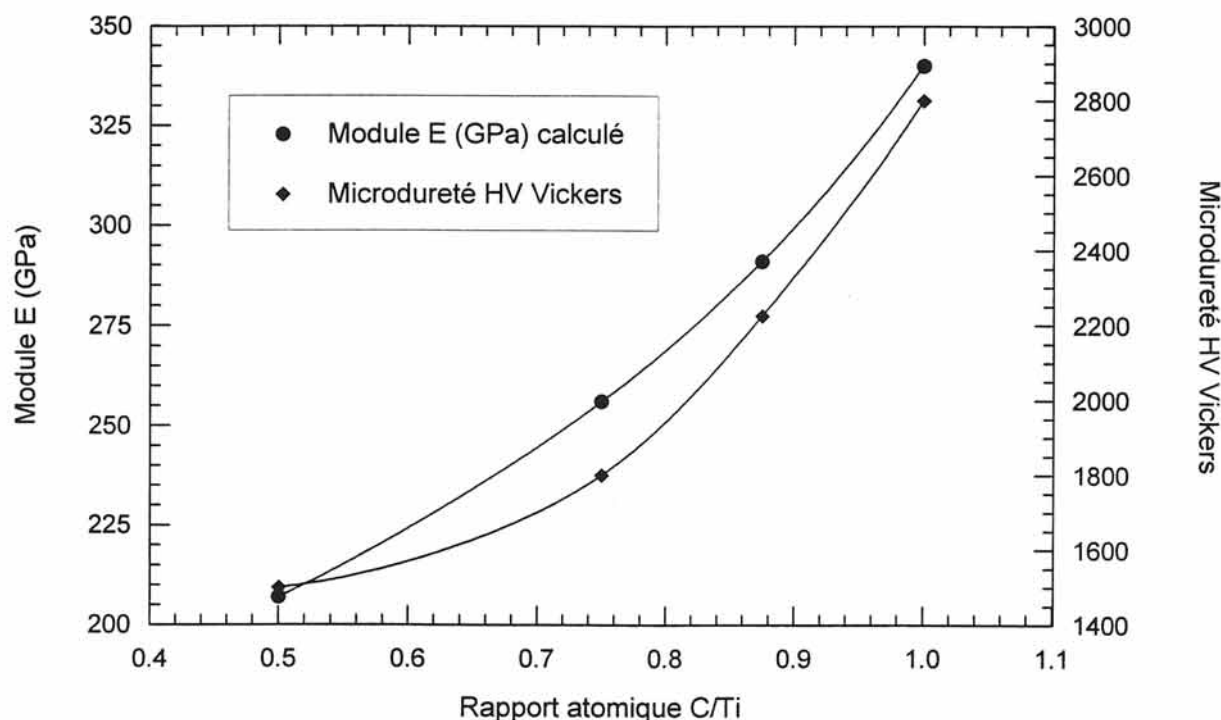


Figure IV.14 : Influence du rapport atomique C/Ti de  $TiC_x$  sur :  
 - la microdureté [Chermant, 1969] et  
 - le module d'Young (calculé).

Le module d'Young calculé prend en compte les interactions Ti-Ti et Ti-C (figure IV.15).

D'après ce calcul, on constate que plus le TiC a une composition proche de la stoechiométrie, plus il est rigide.

Cette constatation est d'ailleurs remarquée sur des mesures expérimentales de la dureté du TiC. La littérature donne une grande dispersion des valeurs de  $E_{TiC}$  (tableau IV.1).

Compte tenu de ces calculs et des dosages faits sur le TiC déposé par C.V.D., on peut penser que le TiC aura un module élevé ( $> 400$  GPa) et un coefficient de dilatation probablement faible ( $7-8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ).



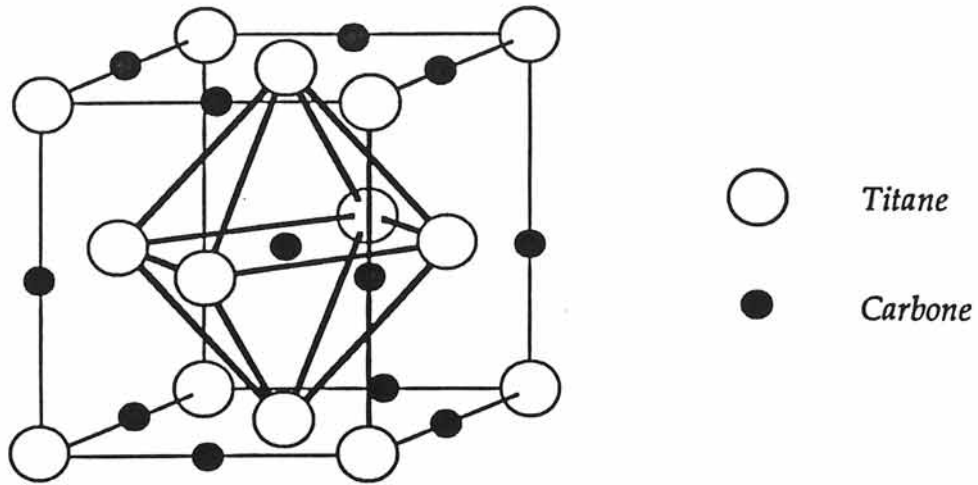


Figure IV.15 : Structure cristalline cubique faces centrées de la maille de TiC.

L'atome de carbone est situé dans une cellule octaédrique constituée uniquement par des atomes de titane.

	[Chollet, 1990]	[Sasaki, 1990]	[Suga, 1988]	[Choy, 1995]	[Metcalf e, 1974]	[Asada, 1993]	[Eroglu, 1993]
Module d'Young (GPa)	350-591	550	318	379	455	473-513	450
Coefficient de dilatation ( $10^{-6} \text{C}^{-1}$ )		6,7	7,7	8,1			7,5
	Dépôt CVD 5 à 20 $\mu\text{m}$	Dépôt CVD		Dépôt CVD 2,6 $\mu\text{m}$		Dépôt CVD 5 $\mu\text{m}$	Dépôt CVD

Tableau IV.1 : Valeurs du module d'Young et du coefficient de dilatation du carbure de titane relevées dans la littérature.

On remarque aussi que les valeurs calculées du module d'Young du carbure de titane sont inférieures à celles indiquées dans la littérature. La méthode ASW donne en effet des valeurs souvent inférieures de 20% aux valeurs mesurées expérimentalement.

### II.1.2) Etude expérimentale

Les valeurs des modules d'Young des dépôts de carbure de titane et de carbure de silicium ont été déterminées à l'aide des résultats des essais de traction réalisés sur les filaments W/TiC, et W/SiC du paragraphe II.2.2.1.

Pour les dépôts de carbure de titane, neuf épaisseurs ont été réalisées, de 0,17 à 2,55  $\mu\text{m}$ . Pour le carbure de silicium, les essais de traction se sont portés sur deux épaisseurs  $\text{SiC}_1 = 4,2 \mu\text{m}$  et  $\text{SiC}_2 = 11 \mu\text{m}$ .

Dans le cas d'un filament non revêtu, on déduit le module d'Young du filament testé par la relation :

$$E = L / CS$$

avec

L : longueur de jauge  
C : complaisance du filament  
S : section du filament

L'utilisation de la loi des mélanges (en négligeant les écarts entre les coefficients de Poisson) dans le cas des systèmes W/TiC et W/SiC (figures IV.16 et IV.17) permet d'obtenir une estimation du module du carbure de titane et du carbure de silicium.

Dans un premier temps, nous observons que les incertitudes expérimentales des résultats concernant le TiC sont très importantes (figure IV.16). En effet, les complaisances déterminées pour les filaments revêtus sont trop voisines des valeurs de la complaisance du filament non revêtu pour être significatives. La faible épaisseur du dépôt de TiC rend donc difficile l'évaluation de son module d'Young à l'aide d'essais de tractions sur filaments.

Pour les faibles épaisseurs de dépôt de TiC ( $e_{\text{TiC}} < 1 \mu\text{m}$ ), le module d'Young est compris entre 450 et 500 GPa, ce qui est compatible avec ce que l'on attend. Pour les épaisseurs de TiC supérieures à 1  $\mu\text{m}$ , la microffisuration probable du dépôt de TiC avant l'essai de traction (voir paragraphes II.2.1.1 et II.2.2.1) fait chuter le module d'Young ( $300 < E_{\text{TiC}} < 400 \text{ GPa}$ ).

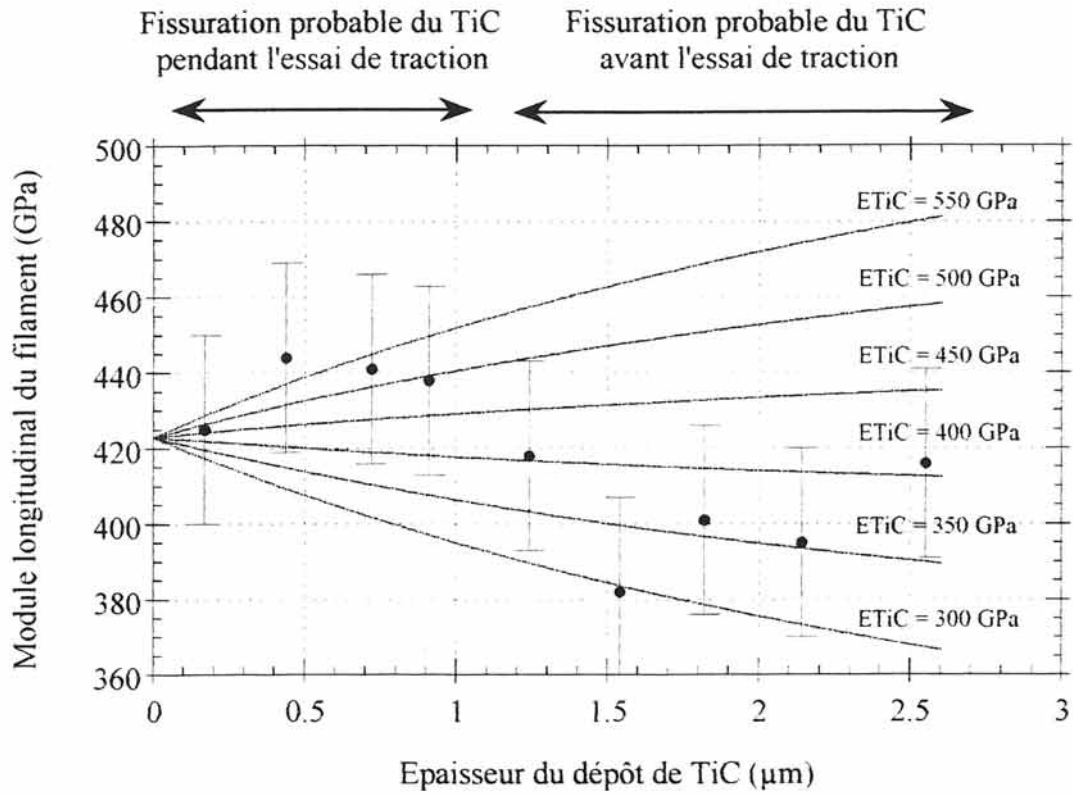


Figure IV.16 : Evaluation du module du dépôt de TiC à l'aide du module longitudinal des filaments W/TiC.

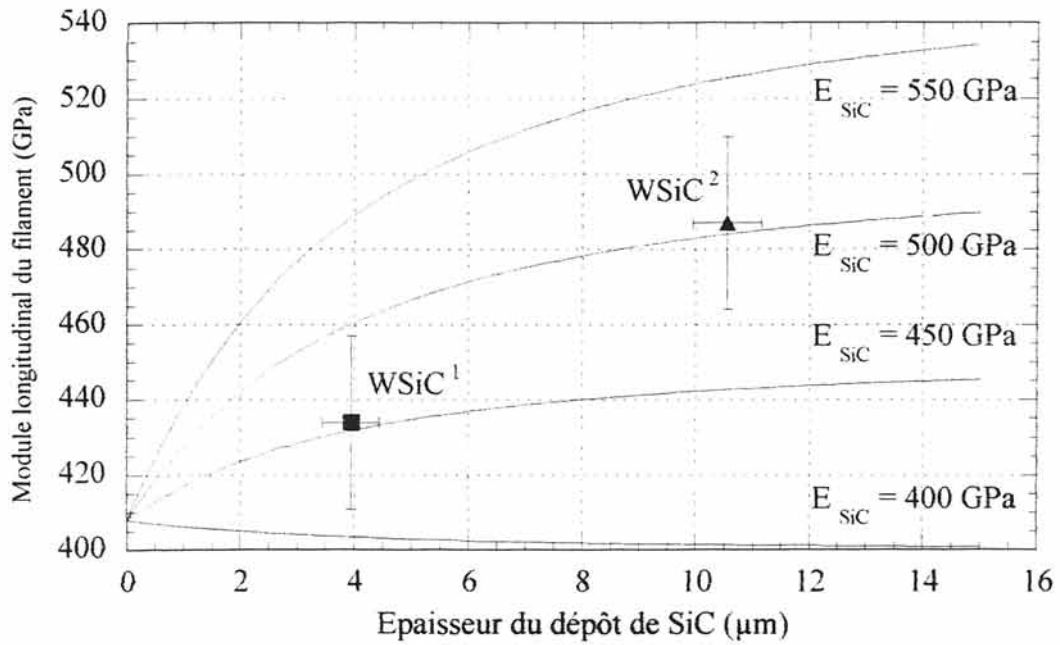


Figure IV.17 : Evaluation du module du dépôt de SiC à l'aide du module longitudinal des filaments W/SiC.

En ce qui concerne l'évaluation du module d'Young de SiC, on notera une différence de 10% entre les valeurs obtenues pour les dépôts SiC<sub>1</sub> (450 GPa) et SiC<sub>2</sub> (500 GPa). Cette différence peut être attribuée à un effet d'épaisseur du dépôt, de microstructure et/ou de composition. Ces valeurs restent néanmoins supérieures à celles référencées dans la littérature (tableau IV.2).

	Filament Sigma 1040	[Samsonov, 1968]	[Debray, 1995]
Module d'Young (GPa)	400	420	430

Tableau IV.2 : Valeurs du module d'Young du carbure de silicium relevées dans la littérature.

L'hypothèse du développement d'une fissuration annulaire et régulièrement répartie dans le dépôt de TiC lors des essais de traction a conduit le L.G.M. à estimer la ténacité du dépôt de TiC à 25 J/m<sup>2</sup> dans le cas d'une épaisseur de 1 µm [Faucon, 1998]. Cette valeur est cependant surestimée car elle néglige la présence de contraintes résiduelles de tension dans TiC.

## II.2) Comportement en traction du W revêtu (TiC et/ou SiC)

### II.2.1) Aspect prédictif

Le comportement mécanique du système filamentaire W/TiC/SiC est analysé afin de savoir si l'interposition d'une phase fragile (TiC) n'est pas rédhibitoire pour les performances mécaniques du filament.

La géométrie étudiée est celle d'un filament comprenant une âme de tungstène (diamètre 14 µm), une interphase de TiC d'épaisseur maximale 1 µm et une couche de carbure de silicium (diamètre final du filament : 100 µm).

Afin de dégager les tendances principales, les caractéristiques thermoélastiques du tungstène et du carbure de silicium sont supposées identiques :

- $E_w = E_{SiC} = E = 420 \text{ GPa}$
- $\alpha_w = \alpha_{SiC} = \alpha = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- $\nu_w = \nu_{SiC} = \nu = 0,2$

Bien que les caractéristiques thermoélastiques de l'interphase de TiC ne soient pas connues avec précision, compte tenu des mesures réalisées et des prédictions faites pour le  $\text{TiC}_{0,98}$ , les valeurs estimées de son module, de son coefficient de dilatation et du coefficient de Poisson sont [Le Petitcorps, 1992] :

$$- E_{\text{TiC}} = 450 \text{ GPa}$$

$$- \alpha_{\text{TiC}} = 8.10^{-6} (\text{°C})^{-1}$$

$$- \nu_{\text{TiC}} = 0,2.$$

On a supposé ici que la différence de température entre les phases d'élaboration et d'utilisation était de  $\Delta T = -1000^\circ\text{C}$ .

#### *II.2.1.1) Evaluation du champ de contraintes résiduelles d'origine thermique*

L'évaluation du champ de contraintes résiduelles survenant au sein d'un système filamentaire après élaboration est basée sur l'analyse d'un ensemble de cylindres concentriques [Mikata, 1985].

Le modèle suppose une géométrie axisymétrique de longueur infinie. Les liaisons entre le tungstène et l'interphase (W/TiC), et entre l'interphase et le carbure de silicium (TiC/SiC) sont parfaites, et le comportement de chaque constituant est élastique linéaire.

Les conditions d'élaboration du dépôt de TiC sur le substrat filamentaire de tungstène (système W/TiC) provoquent après refroidissement la mise en compression longitudinale du filament de tungstène, la mise en traction longitudinale du dépôt de TiC, et l'apparition d'une contrainte de compression radiale à l'interface W/TiC (figure IV.18). Ces tendances laissent présumer une bonne cohésion entre l'âme de tungstène et le dépôt de TiC, et une possible fissuration de ce dernier.

Si nous considérons le système global W/TiC/SiC (réalisation en une seule étape des deux dépôts de TiC puis de SiC, et refroidissement du filament) (figure IV.19), nous voyons que l'interphase de TiC est soumise à de fortes contraintes axiales et orthoradiales tandis que l'interface TiC/SiC est en tension radiale.

On remarque, de plus, que les contraintes de tension longitudinales du dépôt de TiC sont plus élevées dans le filament W/TiC/SiC que dans W/TiC.

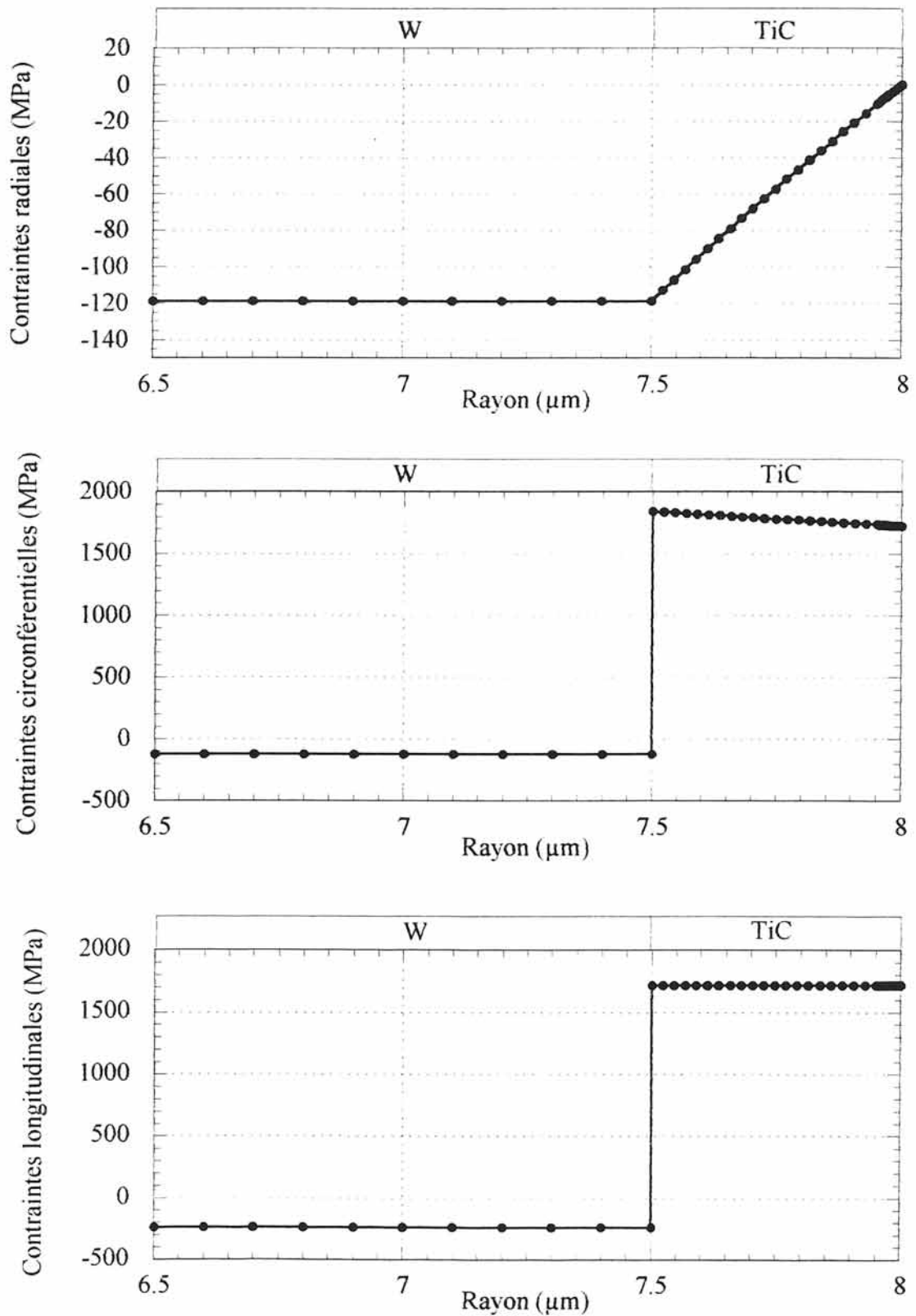


Figure IV.18 : Répartition des contraintes résiduelles d'origine thermique au voisinage de l'interface dans un filament W/TiC ( $e = 0,5 \mu\text{m}$ ).



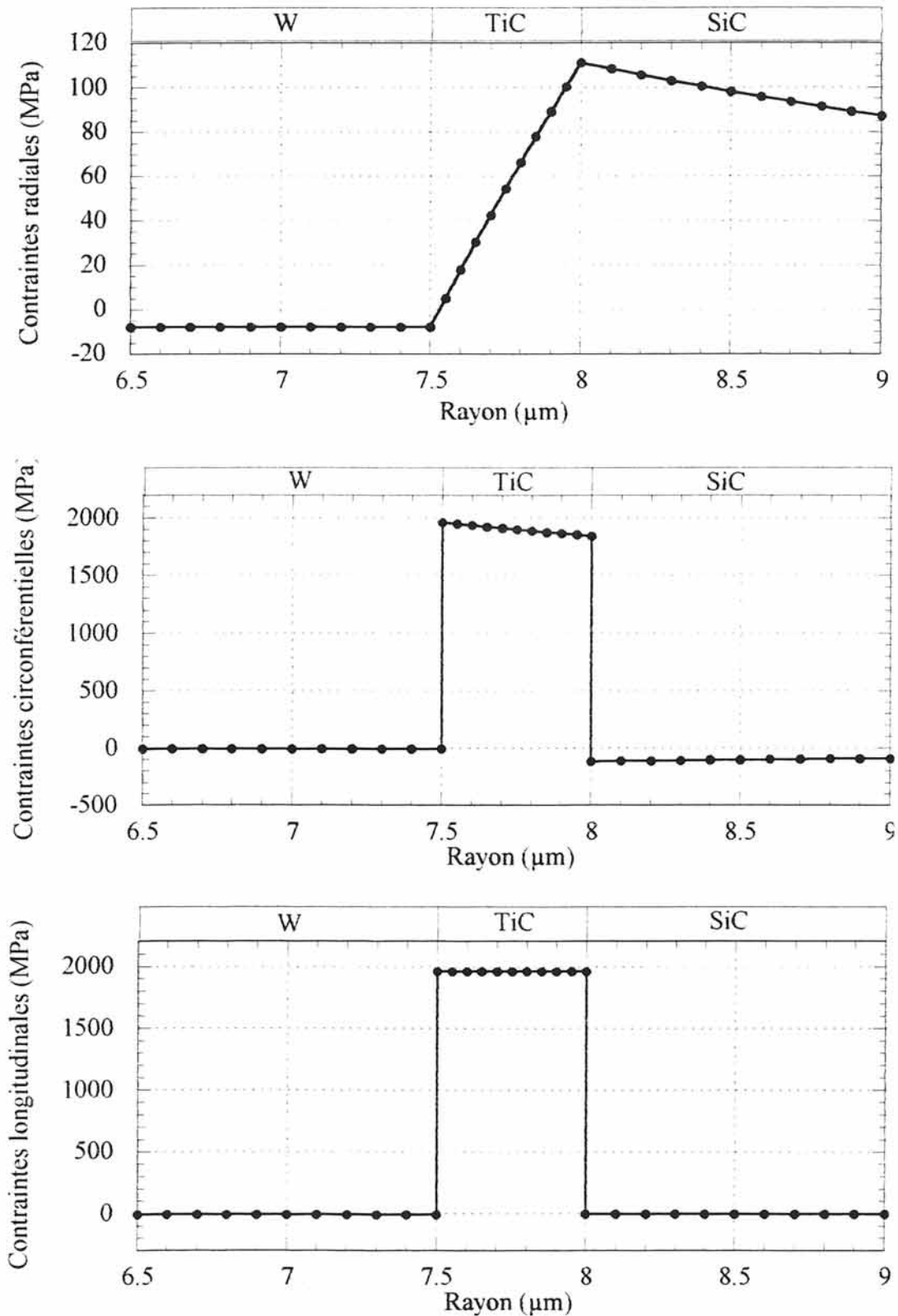


Figure IV.19 : Répartition des contraintes résiduelles d'origine thermique au voisinage de l'interphase dans un filament W/TiC/SiC ( $e_{TiC} = 0,5 \mu m$ ).

Les résultats précédents montrent donc que le refroidissement après élaboration peut être à l'origine d'un niveau élevé de contraintes susceptible de provoquer :

- une décohésion à l'interface TiC/SiC et
- la fissuration de l'interphase de TiC.

Cette dernière possibilité justifie l'analyse du comportement à la rupture du filament W/TiC/SiC possédant une interphase fissurée.

### II.2.1.2) Analyse du comportement à la rupture d'un filament W/TiC/SiC dans le cas où l'interphase TiC est fissurée

On considère un filament W/TiC/SiC possédant une fissure annulaire qui s'est développée dans l'interphase (figure IV.20).

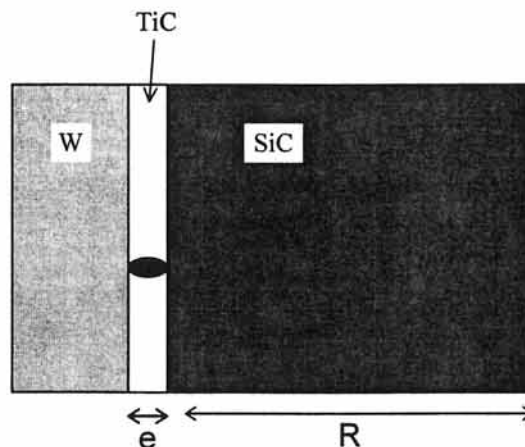


Figure IV.20 : Représentation schématique d'un filament W/TiC/SiC possédant une fissure annulaire dans l'interphase.

Lorsque ce filament est soumis à un chargement axial, cette fissure est susceptible de se propager dans le tungstène ou dans le carbure de silicium, et d'entraîner la rupture du filament.

L'emploi d'un critère énergétique permet de définir la contrainte d'amorçage de la fissure présente dans l'interphase :

$$G(e) = A(e) (\sigma^c)^2 = G^c \quad \text{où :}$$

- $G(e)$  est le taux de restitution d'énergie de la fissure pour le mode de pénétration dans le tungstène ou dans le carbure de silicium.

- $A(e)$  est un coefficient qui ne dépend que des coefficients d'élasticité et de la géométrie des constituants du filament.

- ( $\sigma^c$ ) est la contrainte axiale qu'il faut appliquer au filament pour amorcer la fissure annulaire.

-  $G^c$  est la ténacité du matériau à pénétrer (W ou SiC).

Cette relation a été utilisée pour étudier l'influence de deux paramètres :

- l'épaisseur de l'interphase de TiC et
- la présence d'une zone de décohésion interfaciale

sur la contrainte d'amorçage de la fissure annulaire et donc sur l'effet d'entaille de l'interphase fissurée sur le SiC.

La géométrie utilisée est identique à celle définie dans le paragraphe précédent.

Le taux de restitution d'énergie normalisé a été évalué à l'aide d'un modèle numérique qui a été décrit par ailleurs [Martin, 1997].

#### *Influence de l'épaisseur de l'interphase sur la contrainte d'amorçage du défaut dans le SiC*

Compte tenu de la faible épaisseur de l'interphase par rapport à l'épaisseur de SiC, les résultats obtenus montrent que l'influence de l'épaisseur de l'interphase sur l'effet d'entaille se traduit par la relation :

$$\frac{\sigma_1^c}{\sigma_2^c} = \left[ \frac{\frac{e_2}{R_2}}{\frac{e_1}{R_1}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

où  $\sigma^c$  est la contrainte d'amorçage d'un défaut présent dans l'interphase d'épaisseur  $e$  et se propageant dans le SiC d'épaisseur  $R$ .

Dans le cas où l'on considère une épaisseur de SiC constante, l'influence de l'épaisseur de l'interphase sur la contrainte d'amorçage se traduit par :

$$\frac{\sigma_1^c}{\sigma_2^c} = \left[ \frac{e_2}{e_1} \right]^{\frac{1}{2}}$$

La contrainte d'amorçage de la fissure annulaire est donc d'autant plus faible que l'épaisseur relative  $e/R$  de TiC est importante.

### Influence de la présence d'une zone de décohésion interfaciale sur la contrainte d'amorçage du défaut

Les résultats précédents ont toujours supposé des conditions de contact parfaites aux interfaces W/TiC et TiC/SiC.

Dans le cas où l'énergie de rupture de ces interfaces est faible, on peut envisager l'apparition d'une certaine longueur de décohésion (figure IV.21), provoquée par l'augmentation de la contrainte radiale après élaboration ou par le développement d'une fissure annulaire dans l'interphase.

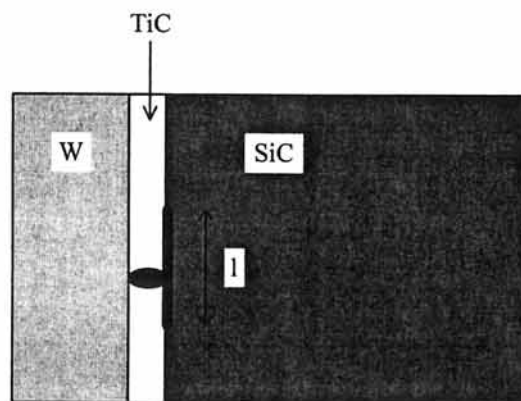


Figure IV.21 : Représentation schématique d'un filament W/TiC/SiC possédant une fissure annulaire dans l'interphase et une décohésion à l'interface TiC/SiC.

Les calculs montrent que la présence de la longueur de décohésion à l'interface TiC/SiC augmente la contrainte d'amorçage de la fissure dans le SiC et donc diminue l'effet d'entaille de l'interphase fissurée (figure IV.22).

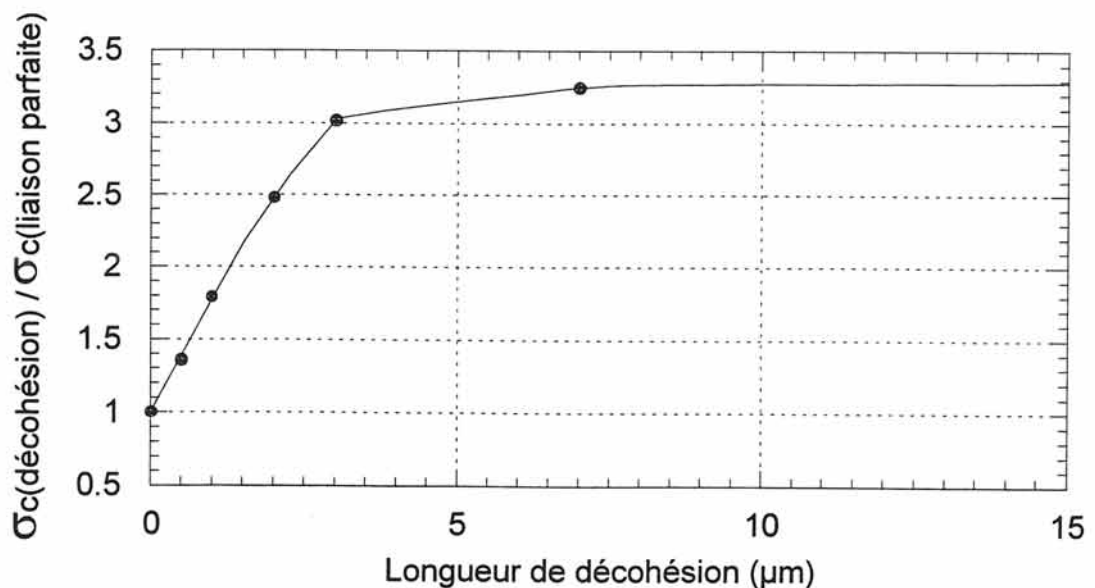


Figure IV.22 : Influence de la présence d'une longueur de décohésion  $l$  à l'interface TiC/SiC sur la contrainte d'amorçage du défaut présent dans l'interphase ( $e = 1 \mu\text{m}$ ), se propageant dans le SiC.

## II.2.2) Etude expérimentale

### II.2.2.1) Comportement à la traction

#### □ Dépôt de TiC sur filament de tungstène

Le comportement mécanique de filaments de tungstène revêtus par un dépôt de TiC a été évalué à l'aide d'essais de tractions. La procédure expérimentale développée au LGM (Laboratoire de Génie Mécanique de Bordeaux) utilise un dispositif spécifique installé sur une machine de traction électromécanique (annexe V).

Les résultats présentés concernent des lots de filaments revêtus d'un dépôt d'épaisseur variable. Parmi les cinq paramètres expérimentaux définissant les conditions d'élaboration, seule la valeur de l'intensité  $I$  a été modifiée pour obtenir l'épaisseur désirée. Une vingtaine d'essais de traction a été réalisée pour chaque lot tandis que les épaisseurs de dépôt ont été déterminées à l'aide d'une méthode optique (mesure de l'interfrange obtenue après diffraction du rayon laser par le filament revêtu).

La figure IV.23 montre l'allure typique des courbes force-déplacement qui ont été utilisées pour obtenir les caractéristiques mécaniques du filament en fonction de l'épaisseur du dépôt (tableau IV.3).

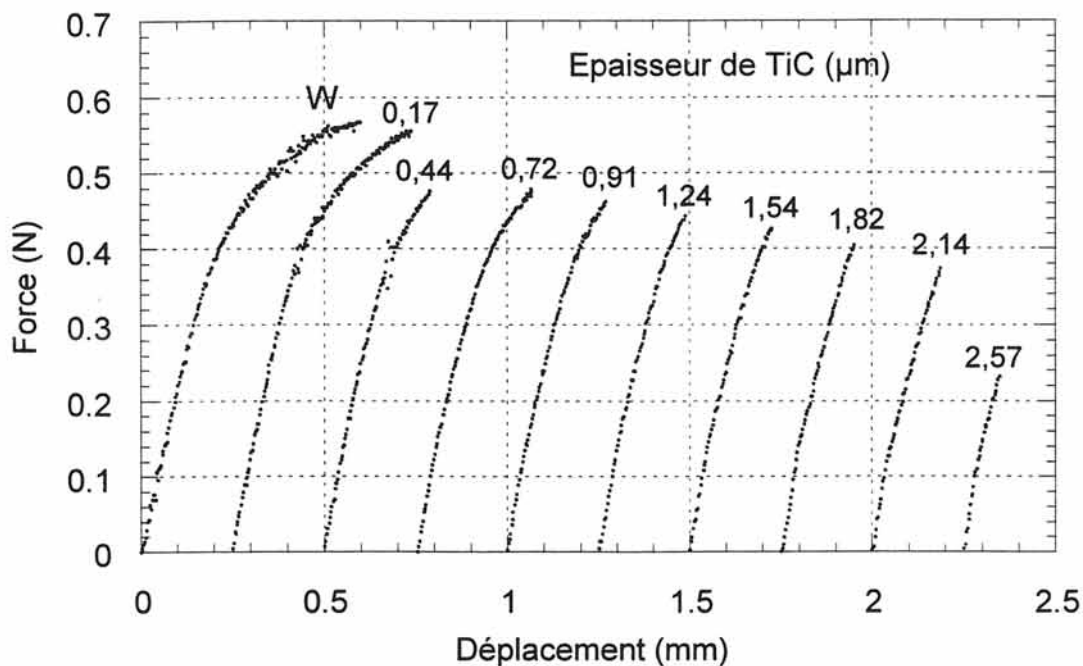


Figure IV.23 : Influence de l'épaisseur du dépôt de TiC sur le comportement en traction des filaments W/TiC.

Épaisseur de TiC (µm)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
0	3420 ± 120	1,9 ± 0,16
0,17	3114 ± 159	1,56 ± 0,34
0,44	2531 ± 109	0,94 ± 0,11
0,72	2386 ± 67	0,98 ± 0,08
0,91	2181 ± 128	0,87 ± 0,12
1,24	1965 ± 92	0,78 ± 0,07
1,54	1731 ± 89	0,71 ± 0,07
1,82	1560 ± 83	0,63 ± 0,07
2,14	1332 ± 130	0,55 ± 0,09

Tableau IV.3 : Contrainte et déformation à rupture obtenues lors des essais de traction sur filaments de tungstène revêtus d'un dépôt de TiC.

□ *Mise en évidence du comportement endommageable du dépôt de TiC*

L'endommagement progressif du dépôt au cours de l'essai de traction a été mis en évidence grâce :

- (1) à l'observation d'une microfissuration progressive lors d'essais de traction réalisés sous MEB,
- (2) à la présence d'émission acoustique enregistrée lors de l'essai de traction.

(1) Les filaments W/TiC ont été soumis à des essais de traction réalisés dans l'enceinte d'un microscope électronique à balayage (J.C. Sangleboeuf, LMS - Palaiseau). La vitesse de déplacement imposée est de 0,2 mm/mn et la longueur de jauge de 10 mm.

Les observations durant les essais de traction montrent le développement d'un réseau de fissures dans le dépôt (figure IV.25).

Compte tenu de la résolution du MEB utilisé, ces fissures ne sont décelables qu'à partir d'une épaisseur de TiC de 0,44 µm. Ces fissures sont orientées perpendiculairement à la direction de chargement. Elles résultent de l'effet de



traction qui vient se superposer aux contraintes résiduelles de tension axiale. Au fur et à mesure que le chargement s'accroît, la longueur des fissures existantes augmente, ou de nouvelles fissures apparaissent. A partir de  $0,9 \mu\text{m}$  d'épaisseur, quelques fissures sont observées avant l'application du chargement. Ce phénomène peut être une conséquence de la manipulation du filament, ou résulter de la phase de refroidissement après élaboration.

La propagation de ces fissures semble se faire entre les grains de TiC (figure IV.24).

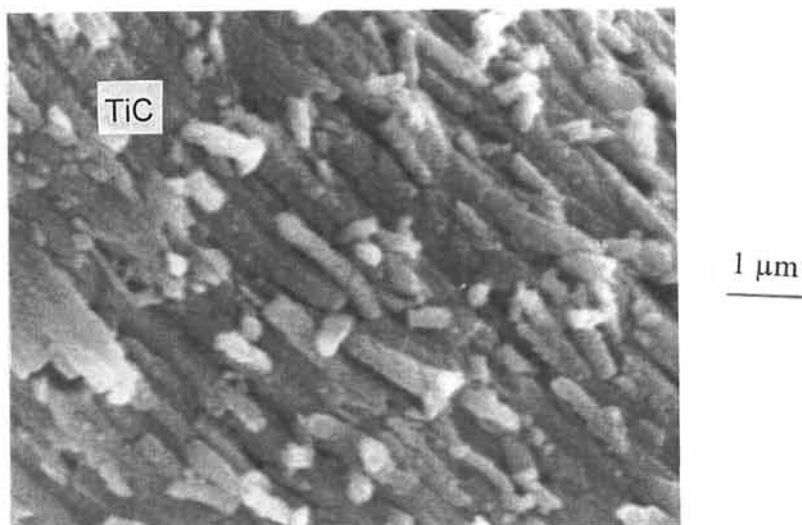


Figure IV.24 : Micrographie d'un dépôt de TiC lors d'un essai de traction d'un filament W/TiC, mettant en évidence la propagation de fissures intergranulaire ( $e_{\text{TiC}} = 170 \text{ nm}$ ).

Le système de mise en charge utilisé lors des observations au MEB ne permettait pas de connaître avec précision le déplacement imposé au filament, de sorte qu'il fut impossible d'estimer l'évolution de la densité de fissuration au cours du chargement.

Néanmoins, la figure IV.26 présente la valeur de ce paramètre (obtenue à l'aide de la distance moyenne entre fissures relevée le long d'une génératrice du filament) évaluée avant l'essai de traction, et pendant l'essai de traction, juste avant la rupture du filament en fonction de l'épaisseur du dépôt.

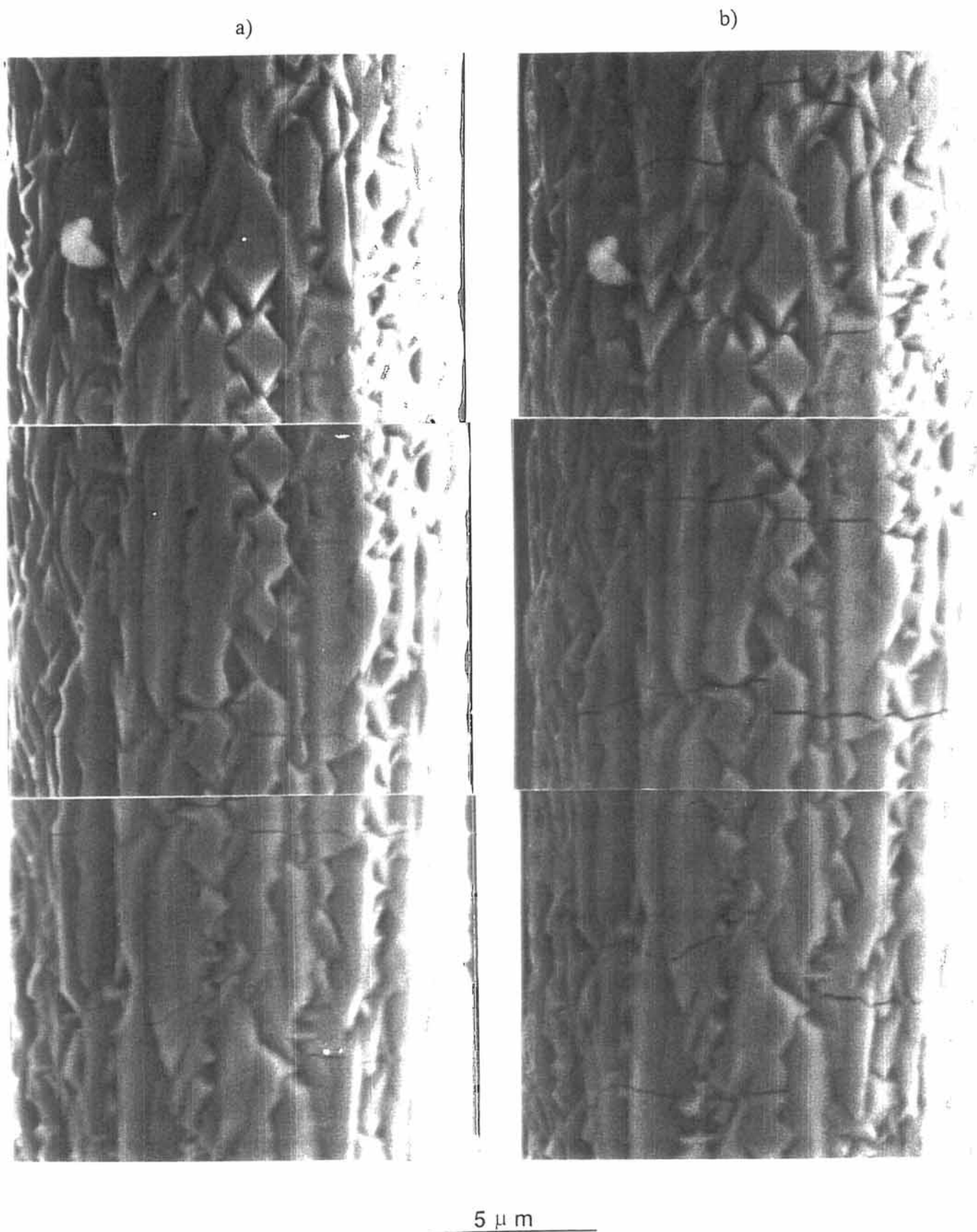


Figure IV.25 : Observation micrographique de la surface du dépôt de TiC ( $e_{TiC} : 2,57 \mu m$ )

a) avant un essai de traction

b) lors d'un essai de traction.

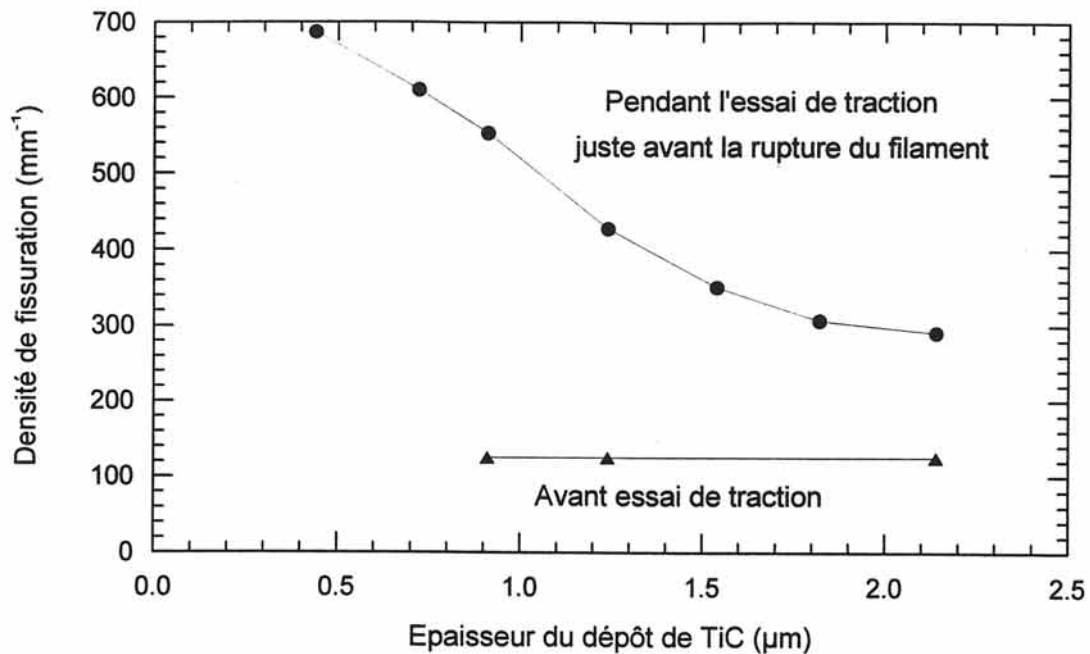


Figure IV.26 : Valeur de la densité de fissuration évaluée en fonction de l'épaisseur du dépôt de TiC

a) avant l'essai de traction

b) pendant l'essai de traction, juste avant la rupture du filament.

On constate que la densité de fissuration avant rupture diminue lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. Les forces à la rupture étant très différentes suivant les épaisseurs de dépôt (l'effet d'entaille augmente avec l'épaisseur de dépôt), il est difficile de comparer équitablement la densité de fissuration estimée en fonction de l'épaisseur de dépôt.

Cependant, pour des épaisseurs de dépôts croissantes, le dépôt a de moins en moins de temps pour se fissurer car sa rupture a lieu de plus en plus tôt au cours de l'essai de traction.

La rupture catastrophique du filament en fin d'essai provoque la création de nombreux fragments, et ne facilite pas l'examen des faciès de rupture. Les observations réalisées ont parfois mis en évidence le décollement de fragments de dépôts (figures II.11 et IV.27), ce qui ne permet pas d'avoir une idée précise sur l'adhésion W/TiC.

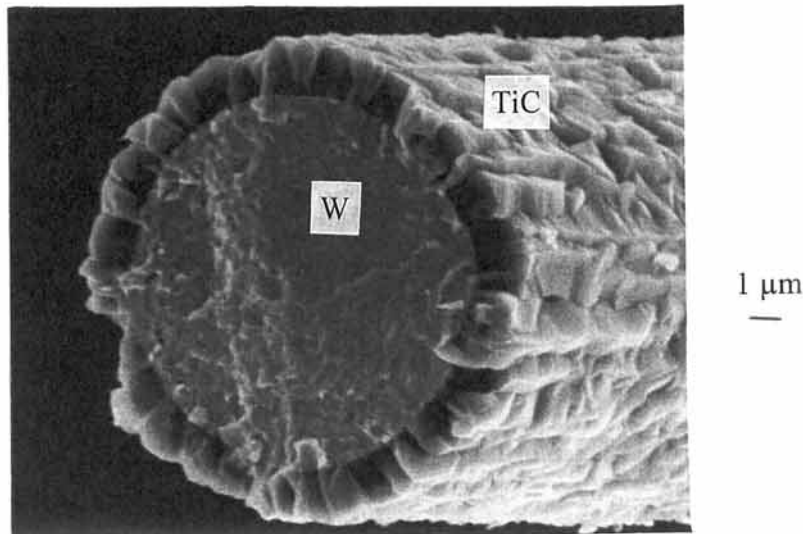


Figure IV.27 : Observation micrographique du faciès de rupture d'un filament de tungstène revêtu d'un dépôt de carbure de titane (épaisseur : 2,57 μm).

(2) Quelques essais de traction ont été instrumentés par un système d'enregistrement de l'émission acoustique qui comprend un capteur et un amplificateur (40 dB) reliés à un matériel d'acquisition de données (système MISTRAS de la société EPA). Un capteur de faible diamètre (9,5 mm) a été fixé sur le mors mobile. Le seuil de détection a été réglé à 31 dB.

La fissuration du dépôt au cours d'un essai de traction est confirmée par la présence d'une activité acoustique (figure IV.30).

Les événements acoustiques correspondants possèdent une énergie faible (environ cent fois plus faible que celle générée lors de la rupture du filament) et ne sont décelables à l'aide du montage utilisé que si l'épaisseur du dépôt est supérieure à 1,2 μm. L'endommagement du dépôt est initié pour une déformation appliquée inférieure à 0,1%.

On remarque également que la croissance du nombre de coups cumulés est plus rapide durant la phase initiale de l'essai de traction.

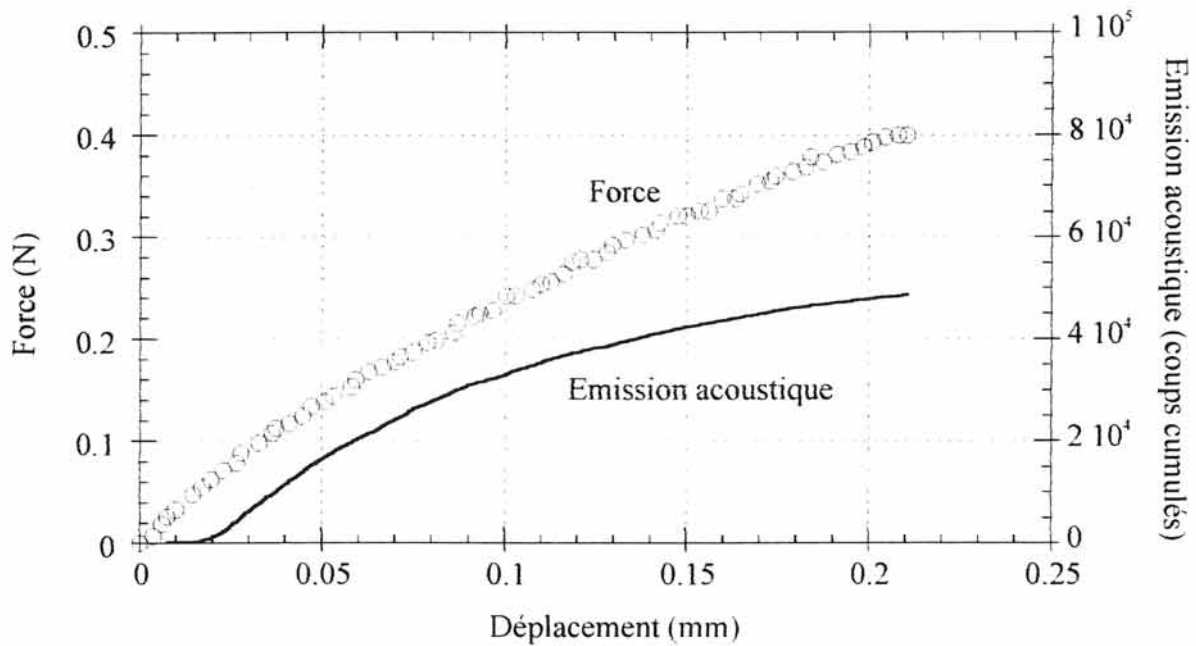


Figure IV.30 : Détection d'activité acoustique lors d'un essai de traction d'un filament W/TiC.  
Evolution du nombre de coups cumulés en fonction du déplacement ( $e_{TiC} = 2,14 \mu m$ ).

#### □ Dépôt de SiC sur filament de tungstène ou de tungstène revêtu de TiC

Plusieurs lots de filaments de tungstène ont été revêtus d'un dépôt de carbure de titane, d'un dépôt de carbure de silicium ou d'un double dépôt carbure de titane/carbure de silicium par dépôt chimique en phase vapeur.

Les conditions de dépôt sont résumées dans le tableau IV.4.

Dépôt	I (mA)	$\alpha$	S (m/mn)	$M^{C/Ti}$	$Q_{tot}$ (cm <sup>3</sup> /mn)	Epaisseur du dépôt	Diamètre du filament ( $\mu m$ )
TiC	347,4	30	6	1,8	1400	170 nm	14
SiC <sub>1</sub>	330	8	2	-	400	4,2 $\mu m$	22,4
SiC <sub>2</sub>	335	4	2	-	400	11 $\mu m$	36

Tableau IV.4 : Conditions d'élaboration des dépôts de TiC et SiC  
Les paramètres sont définis aux chapitres II et III.

Pour des raisons pratiques, les dépôts de TiC et de SiC ont été réalisés en parallèle et non en série comme sur le réacteur industriel. Les conditions d'élaboration ont permis d'obtenir des dépôts de SiC possédant des épaisseurs différentes. Le dépôt de TiC présente une épaisseur suffisante pour jouer le rôle de barrière de diffusion.

Les essais de traction ont été réalisés selon la procédure expérimentale décrite en annexe V.

Les résultats des essais de traction sont résumés dans le tableau IV.5, qui donne leurs caractéristiques à la rupture.

Les courbes force-déplacement des systèmes W/SiC montrent une évolution différente de contrainte à la rupture en présence de l'interphase de TiC (figures IV.31 et IV.32).

Type de filaments revêtus	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
W	3300 ± 200	1,63 ± 0,30
W/TiC	3160 ± 50	1,87 ± 0,15
W/SiC <sub>1</sub>	2590 ± 480	0,68 ± 0,14
W/TiC/SiC <sub>1</sub>	1720 ± 280	0,43 ± 0,12
W/SiC <sub>2</sub>	1030 ± 280	0,24 ± 0,06
W/TiC/SiC <sub>2</sub>	2160 ± 300	0,49 ± 0,10

**Tableau IV.5** : Contrainte et déformation à rupture obtenues lors des essais de traction sur filaments de tungstène revêtus d'un dépôt de TiC et/ou de SiC.



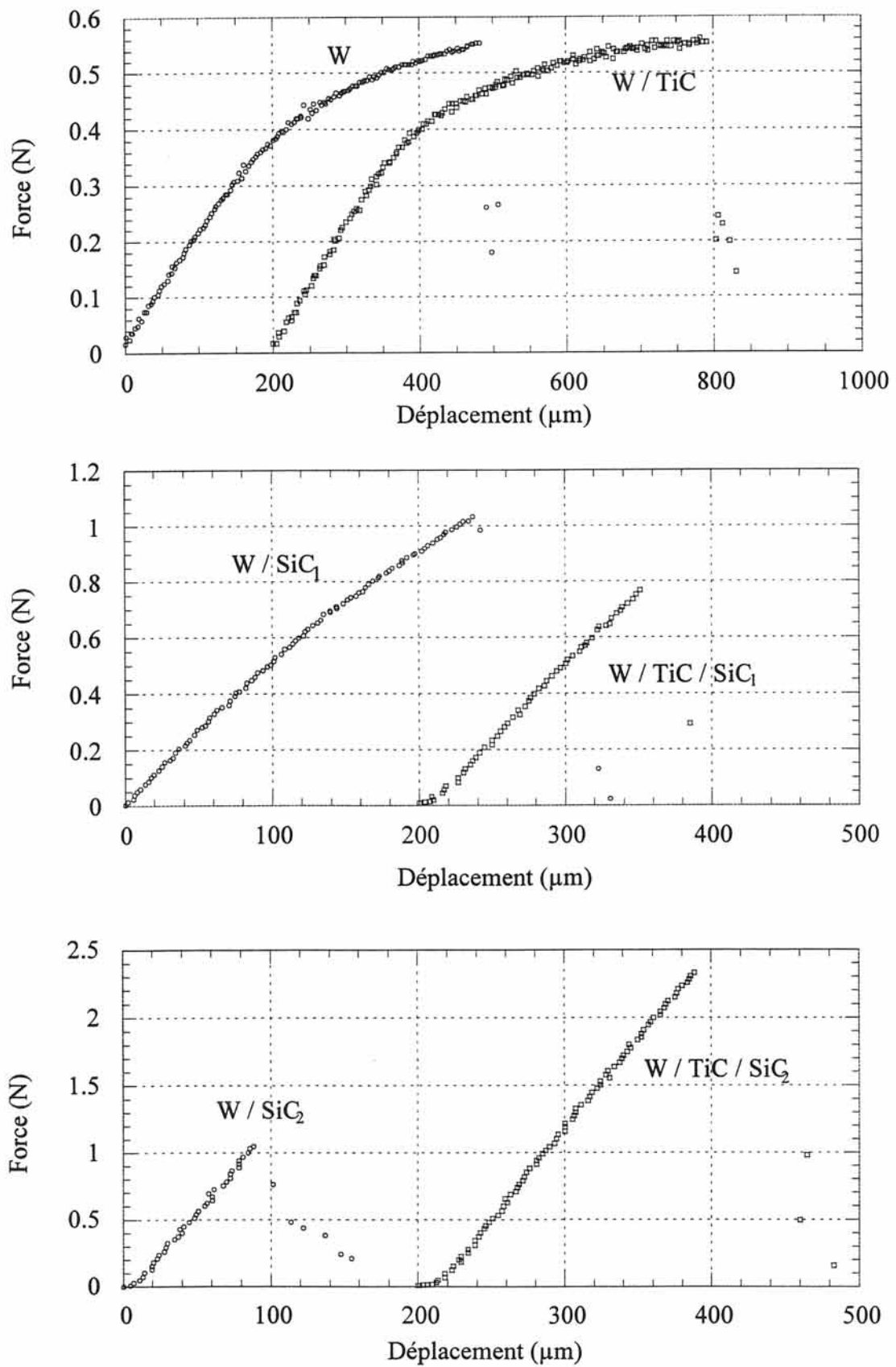


Figure IV.31 : Allure des courbes force-déplacement obtenues lors des essais de traction sur les filaments W/SiC et W/TiC/SiC.

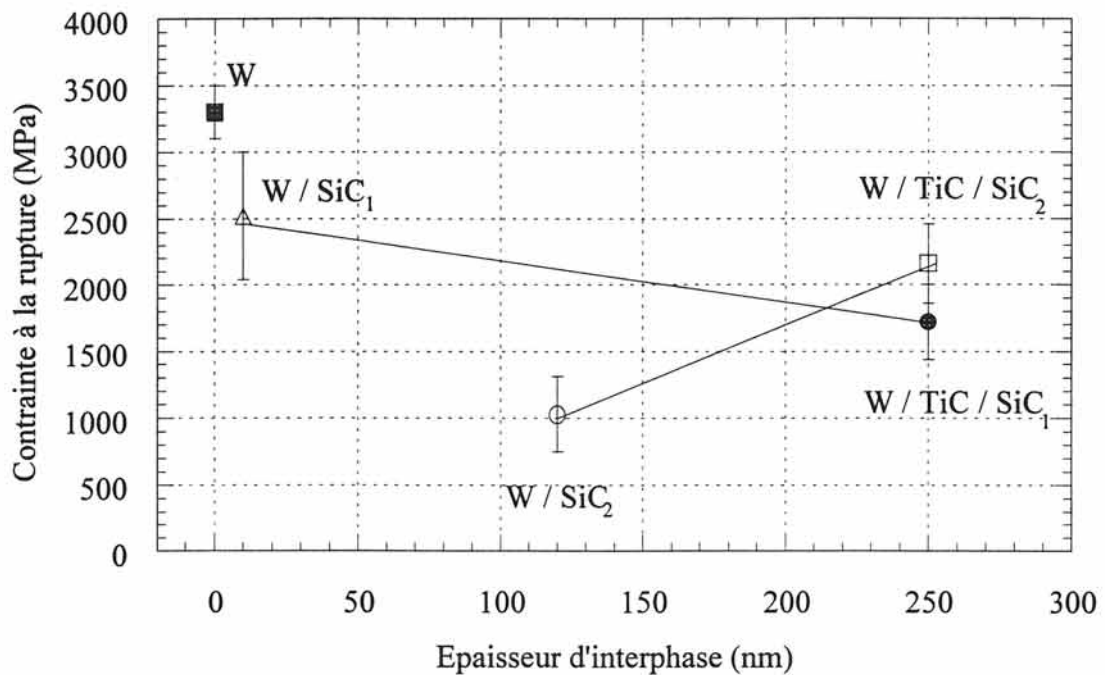


Figure IV.32 : Evolution des contraintes des filaments W/TiC/SiC en fonction de l'épaisseur de l'interphase.

### II.2.2.2) Réflexion sur le comportement à la rupture des filaments W/SiC et W/TiC/SiC

Les observations micrographiques ont révélé les points suivants :

Il existe au sein des systèmes W/SiC une zone de réaction constituée des composés  $W_5Si_3$  et  $W_2C$ . L'épaisseur de cette zone de réaction est inférieure à 10 nm dans le cas du système W/SiC<sub>1</sub>, mais possède une épaisseur d'environ 120 nm dans le cas du W/SiC<sub>2</sub>, qui est élaboré à plus haute température (figures IV.32 et IV.33).

Rappelons que l'épaisseur de la zone réactionnelle à l'interface W/SiC du filament 1040 est comprise entre 100 et 200 nm.

Cette zone de réaction est absente dans le cas du système W/TiC/SiC<sub>2</sub>, pour lequel la zone interfaciale comprend une couche de TiC d'épaisseur 170 nm, et une couche d'oxyde d'épaisseur 90 nm (figures IV.34). Cette couche d'oxyde n'est pas continue, et de morphologie globulaire plus ou moins allongée.

Une caractérisation détaillée en MET associée à une analyse par spectroscopie PEELS a été réalisée. L'étude de cette fibre en coupe longitudinale met en évidence la présence de deux couches à l'interface W/SiC (figure IV.35). Les coupes de diffraction correspondant respectivement à la couche 1 et à la couche 2 s'indexent toutes les deux comme des coupes de la structure TiC.

En procédant à une analyse PEELS de cette région, on obtient deux spectres différents (figure IV.36) : l'un correspond à du TiC et l'autre à une phase de type Ti(C,O).

L'analyse des diagrammes ternaires Ti-O-C [Chermant, 1969] montre d'une part que la phase TiO a la même structure et un paramètre de maille très proche de la phase TiC, et d'autre part qu'il existe à haute température une solution solide continue entre TiC et TiO.

Il est à noter que la forme des seuils EELS est caractéristique de la nature des liaisons chimiques. Or, la forme du seuil du carbone dans la cas de la phase riche en oxygène est complètement différente de celle du seuil caractéristique des carbures (cas du spectre TiC).

Les observations micrographiques sont résumées dans le tableau IV.6 qui indique les épaisseurs de l'interphase observée au sein de chaque système.

Type de filaments revêtus	Epaisseur d'interphase ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur de SiC ( $\mu\text{m}$ )	Contrainte à la rupture (MPa)
W/SiC <sub>1</sub>	< 0,01	4,2	2590
W/TiC/SiC <sub>1</sub>	0,25	4,2	1720
W/SiC <sub>2</sub>	0,12	11	1030
W/TiC/SiC <sub>2</sub>	0,25	11	2160

Tableau IV.6 : Données obtenues à partir des observations micrographiques et des essais de traction.

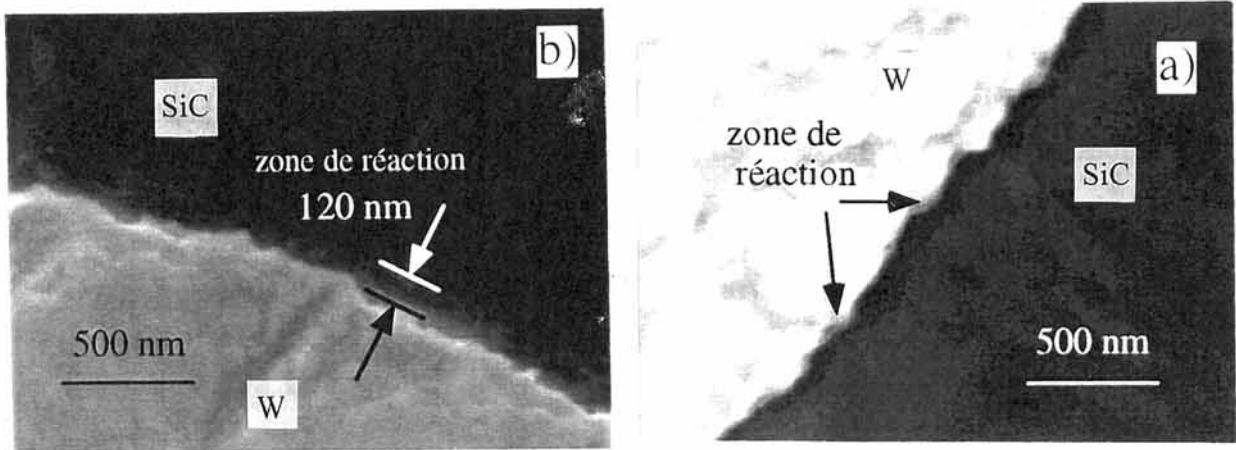


Figure IV.33 : Influence de la température de dépôt du SiC sur la formation d'une zone de réaction

a) W/SiC<sub>1</sub> : épaisseur de la zone de réaction inférieure à 10 nm

b) W/SiC<sub>2</sub> : épaisseur de la zone de réaction de 120 nm.

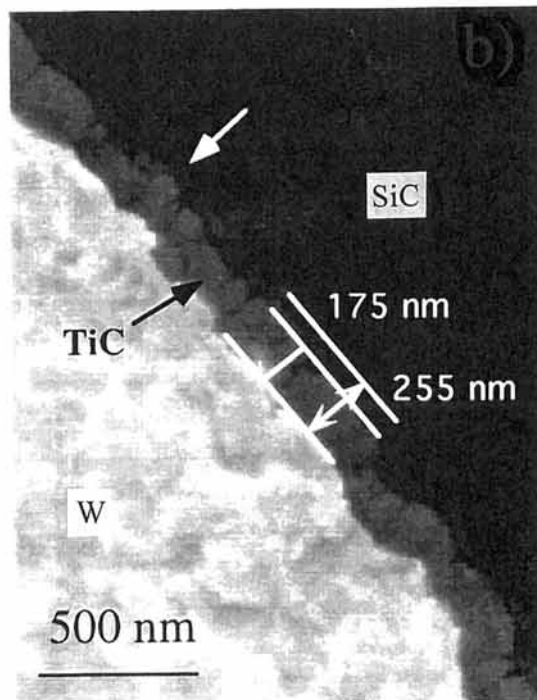


Figure IV.34 : Micrographie du filament W/TiC/SiC<sub>2</sub>  
 images BSE de la section polie de la fibre.

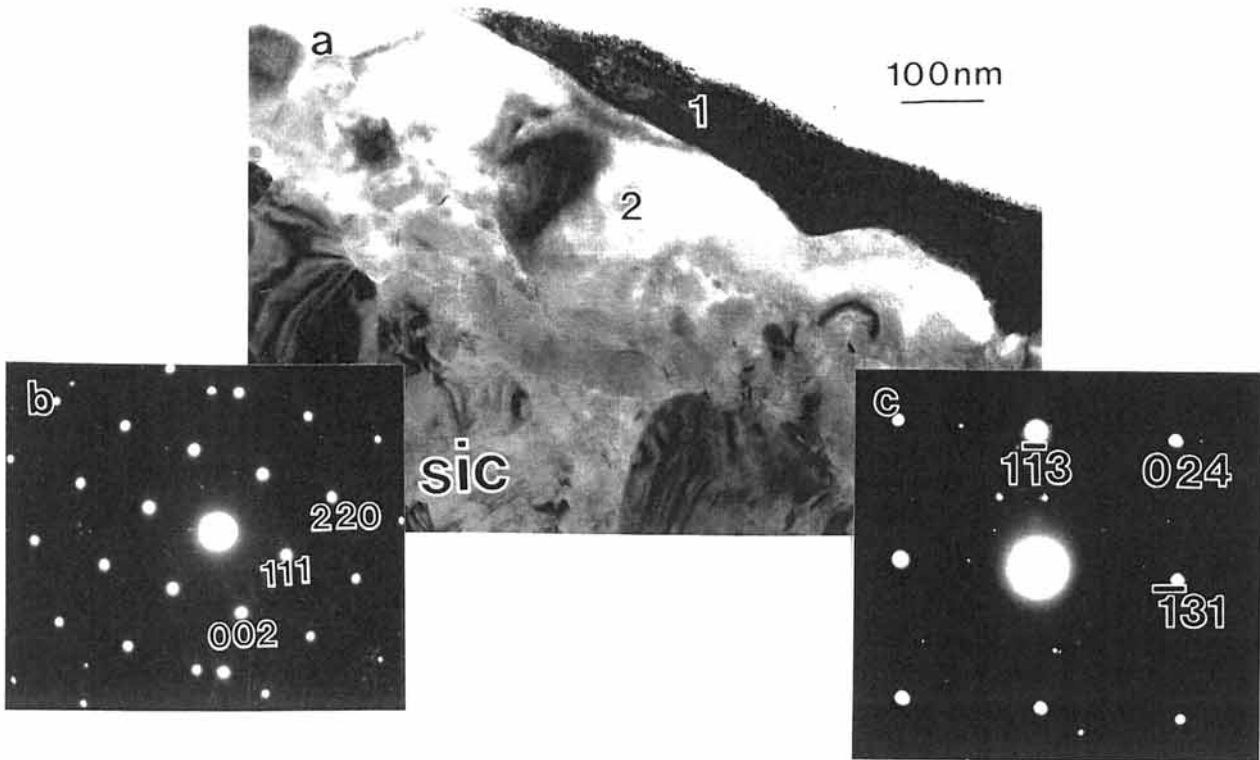


Figure IV.35 : Caractérisation de l'interface W/TiC/SiC :

- a) image en champ clair d'une double couche de structure TiC
- b) cliché de diffraction de la couche 1, B = [110]
- c) cliché de diffraction de la couche 2, B = [521].

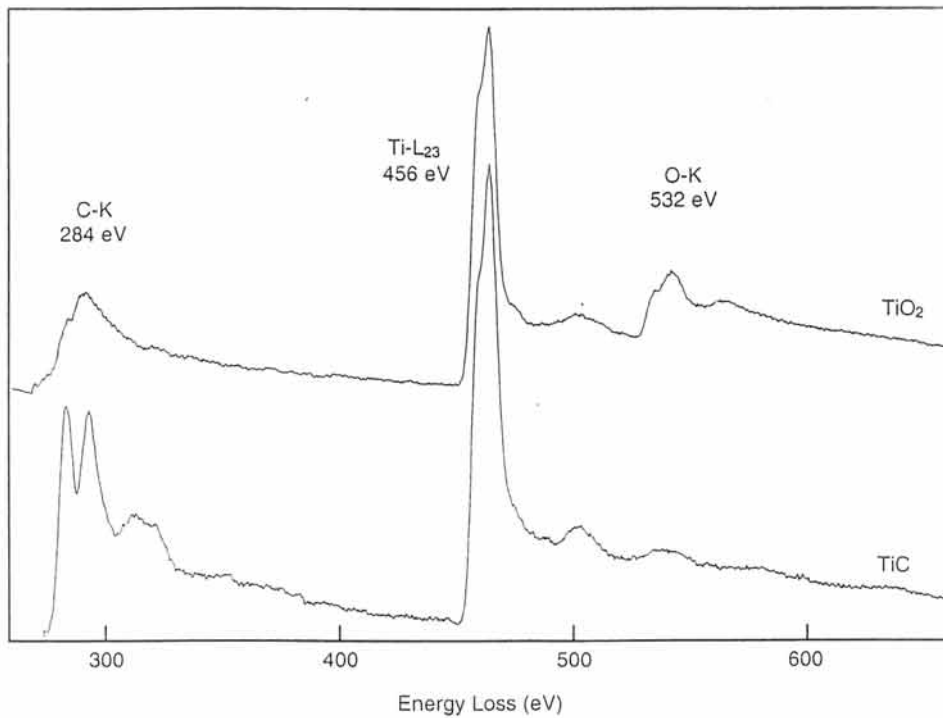


Figure IV.36 : Spectres PEELS enregistrés au seuil du C, de l'O et du Ti. On note la forme différente du seuil du carbone en présence d'oxygène.

Compte tenu des remarques faites au paragraphe II.2.1.2, il est possible par le calcul d'estimer l'effet d'entaille de l'interphase fissurée sur le carbure de silicium.

Le tableau IV.7 compare le rapport des contraintes à la rupture obtenues expérimentalement avec le rapport des contraintes d'amorçage résultant d'un effet d'entaille dans le SiC de l'interphase supposée fissurée dans le cas :

- de contacts parfaits aux interfaces
- d'une longueur de décohesion à l'interface TiC/SiC ( $l = 7,5 \mu\text{m}$ ).

Système 1	Système 2	$\frac{\sigma_1^r}{\sigma_2^r}$ (exp.) Essais de traction	$\frac{\sigma_1^c}{\sigma_2^c}$ (calcul) Contact parfait aux interfaces	$\frac{\sigma_1^c}{\sigma_2^c}$ (calcul) Longueur de décohésion $l$ à l'interface TiC/SiC
W/SiC <sub>2</sub>	W/SiC <sub>1</sub>	0,4	0,45	1,3
W/TiC/SiC <sub>1</sub>	W/SiC <sub>1</sub>	0,66	0,2	0,6
W/TiC/SiC <sub>2</sub>	W/SiC <sub>2</sub>	2	0,7	2,1

**Tableau IV.7 :** Données obtenues à partir des essais de traction et des calculs sur la contrainte d'amorçage de la fissure annulaire dans le TiC dans le cas :

- de contact parfait aux interfaces
- d'une longueur de décohesion  $l = 7,5 \mu\text{m}$  à l'interface TiC/SiC.

$\frac{\sigma_1^r}{\sigma_2^r}$  : rapport des contraintes à la rupture (exp.) ;  $\frac{\sigma_1^c}{\sigma_2^c}$  : rapport des contraintes d'amorçage (calcul).

On peut ainsi constater que :

(i) La comparaison des systèmes W/SiC<sub>1</sub> et W/SiC<sub>2</sub> confirme l'hypothèse d'un effet d'entaille résultant de l'accroissement de l'épaisseur de l'interphase (zone de réaction, (ZR)) et provoquant une chute de contrainte à rupture. Les différentes interfaces W/ZR et ZR/SiC semblent très cohésives.



(ii) La comparaison des systèmes W/TiC/SiC<sub>1</sub> et W/SiC<sub>1</sub> montre que la présence de l'interphase synthétique de TiC dégrade la contrainte à la rupture du filament. En effet, dans le système W/SiC<sub>1</sub>, l'épaisseur de la zone réactionnelle est presque négligeable. L'interposition d'une couche fragile de 0,25 µm ne peut donc que dégrader les caractéristiques mécaniques du filament, d'autant plus que l'épaisseur de dépôt de SiC<sub>1</sub> est faible.

De plus, le dépôt de SiC<sub>1</sub>, élaboré à intensité et temps de séjour des gaz faibles (tableau IV.4) ne devrait contenir que très peu de Si en excès dans la partie périphérique du filament. La mise en compression quasi inexistante de la surface du filament laisserait donc présumer que la rupture du filament W/SiC<sub>1</sub> est initiée en surface. L'interposition de TiC fragile aurait pour conséquence de changer le mode de rupture (initiation dans la phase TiC et/ou à l'interface TiC/SiC).

(iii) La comparaison des systèmes W/SiC<sub>2</sub> et W/TiC<sub>2</sub>/SiC<sub>2</sub> montre l'influence bénéfique de la présence de l'interphase de TiC : la présence d'une zone de réaction d'épaisseur 125 nm au sein du système W/SiC<sub>2</sub> est bien plus pénalisante que la présence d'une interphase synthétique d'épaisseur 250 nm.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'influence différente de l'interphase de TiC par rapport à celle de la zone de réaction (carbures et siliciure de tungstène) :

- On peut supposer que le mélange W<sub>2</sub>C/W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> a une déformation à la rupture inférieure à celle du TiC.
- Une liaison interfaciale plus faible entre l'interphase de TiC et le SiC diminue l'effet d'entaille sur le SiC. La comparaison du rapport des contraintes à la rupture obtenues expérimentalement avec le rapport des contraintes d'amorçage résultant d'un effet d'entaille dans le SiC de l'interphase supposée fissurée laisse présumer l'existence d'une décohésion à l'interface TiC/SiC. Cette décohésion a d'ailleurs été mise en évidence au MEB sur des fractures de filaments testés en traction (figure IV.45).
- La présence de l'interphase de TiC permet d'éviter la formation d'une zone de réaction possédant une morphologie "en dents de scie" responsable d'un effet d'entaille accru.

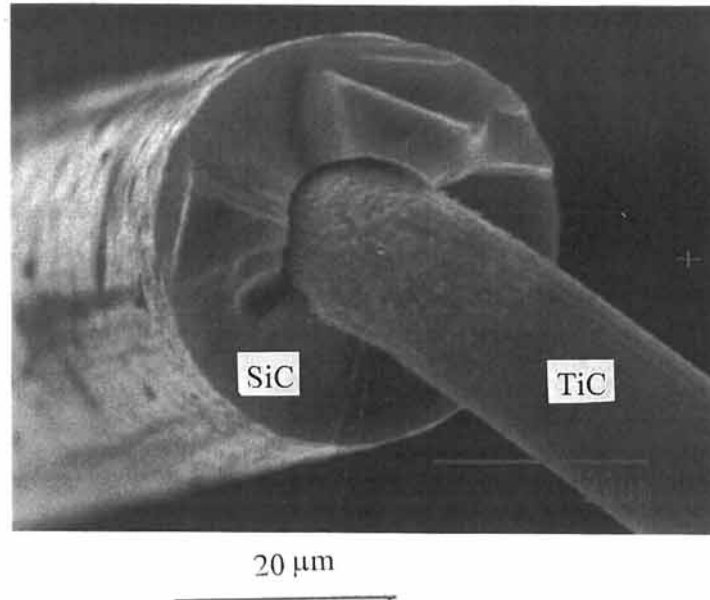


Figure IV.45 : Micrographie du filament W/TiC/SiC<sub>2</sub> testé en traction, mettant en évidence une décohésion à l'interface TiC/SiC.

### II.3) Conclusions

Dans un premier temps, les caractéristiques élastiques des dépôts (modules d'Young de TiC et SiC, ténacité du TiC) ont été déterminées par le calcul (méthode ASW) ou de manière expérimentale.

Pour les faibles épaisseurs de dépôt de TiC ( $e_{TiC} < 0,9 \mu m$ ), épaisseurs pour lesquelles le dépôt n'est probablement pas fissuré avant l'essai de traction, le module d'Young est compris entre 450 et 500 GPa : cette valeur est compatible avec les valeurs de module attendues suite aux calculs ASW et aux dosages faits sur le TiC déposé par C.V.D..

La ténacité du dépôt de TiC a été estimée par le L.G.M. à  $25 J/m^2$  dans le cas d'une épaisseur de TiC de  $1 \mu m$ .

En ce qui concerne l'évaluation du module d'Young de SiC, les valeurs expérimentales (450-500 GPa) sont supérieures à celles référencées dans la littérature.

Dans un second temps, les champs de contraintes résiduelles d'origine thermique ont été déterminés pour les filaments W/TiC et W/TiC/SiC. Les résultats montrent donc que le refroidissement après élaboration peut être à l'origine d'un niveau élevé de contraintes susceptible de provoquer une décohésion à l'interface TiC/SiC et la fissuration de l'interphase de TiC.

Cette dernière possibilité a justifié l'analyse du comportement à la rupture du filament W/TiC/SiC possédant une interphase fissurée. Il a été alors établi que la contrainte d'amorçage de la fissure annulaire dans le SiC augmente lorsque l'épaisseur d'interphase diminue et que la longueur de décohésion à l'interface TiC/SiC augmente.

Des essais de traction réalisés sur des filaments W/TiC ont ensuite permis de montrer qu'un dépôt de faible épaisseur ( $e_{TiC} \leq 0,5 \mu m$ ) ne dégradait pas les performances mécaniques du filament revêtu.

Le comportement du dépôt est cependant fortement endommageable : un réseau de fissures intergranulaires se développe dans le dépôt lors de sa mise en charge. Cet endommagement a été confirmé par la présence d'émission acoustique enregistrée lors de l'essai de traction. De plus, certaines de ces fissures sont initialement présentes dans le dépôt lorsque son épaisseur est supérieure à  $0,9 \mu m$ .

Enfin, des essais de traction réalisés sur des filaments W/TiC/SiC ont permis de montrer que la présence de l'interphase synthétique de TiC s'est révélée très bénéfique pour des filaments au sein desquels une zone de réaction de 120 nm se serait formée sans barrière de diffusion (épaisseur de la zone réactionnelle comparable à celle présente dans les filament 1040).



## **CONCLUSIONS GENERALES**

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES



## CONCLUSIONS GENERALES

Les objectifs de cette étude étaient de :

- (1)- réaliser les dépôts de TiC et SiC par C.V.D. et comprendre les mécanismes de formation de des composés,
- (2)- comprendre les mécanismes aux interfaces W / SiC et W / TiC / SiC aussi bien sur le plan physico-chimique (diffusion) que mécanique (déviations de fissures),
- (3)- sur un plan pratique, améliorer les performances intrinsèques du filament SIGMA en collaboration avec le D.R.A..

Dans un premier temps, nous avons mené une étude critique sur les aspects thermodynamiques, cinétiques et mécaniques de l'évolution de la zone de réaction interfaciale du système W / SiC. Cela nous a conduit à présenter l'intérêt d'interposer une barrière de diffusion de TiC à l'interface W/SiC. Une étude préliminaire a en effet montré que l'interposition d'une couche de 0,5  $\mu\text{m}$  de TiC permettait de bloquer la réaction chimique à l'interface W / SiC et de découpler l'âme de tungstène du dépôt de carbure de silicium [Le Petitcorps, 1994].

Afin d'étudier les dépôts de TiC et de SiC, nous avons réalisé un appareillage permettant le revêtement en continu sur un substrat filamentaire de tungstène par dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique. L'optimisation des conditions de dépôt a nécessité pour chacun des revêtements la recherche des mécanismes réactionnels responsables de leurs formations.

Dans le cas du dépôt de TiC, nous avons ainsi mis en évidence, pour la gamme de conditions utilisée, que la cinétique de dépôt est limitée par un régime de réaction de surface. La formation de TiC semble suivre un mécanisme de Langmuir - Hinshelwood.

Il a été déterminé expérimentalement que la vitesse de croissance du TiC dépendait de plusieurs facteurs expérimentaux, tels que le rapport C/Ti dans la

phase gazeuse, l'intensité délivrée dans le filament, la vitesse de défilement du substrat, la distance séparant les deux entrées de gaz précurseurs ( $\text{TiCl}_4$  et  $\text{C}_3\text{H}_6$ ). Ces expériences ont permis de préciser les points suivants :

- le propène aurait pour effet de favoriser la réduction du  $\text{TiCl}_4$  en sous-chlorures et la dismutation de ces derniers en titane, et ainsi d'augmenter la vitesse de formation de  $\text{TiC}$ ,

- la préréduction de  $\text{TiCl}_4$  par l'hydrogène et le substrat chaud de tungstène dans la première partie du réacteur aurait pour conséquence de former une solution solide titane-tungstène en périphérie du tungstène, donc de modifier la nature du substrat filamentaire pour le dépôt de  $\text{TiC}$  à venir, et d'augmenter la vitesse de croissance de  $\text{TiC}$  par le mécanisme suivant : les sous-chlorures issus de cette réduction ont la possibilité de se dismuter pour libérer du titane solide et reformer  $\text{TiCl}_4$ . Cette réaction de dismutation permet d'augmenter le rendement de  $\text{TiC}$  formé. La thermodynamique prévoit en effet des réactions de formation de  $\text{TiC}$  d'autant plus exothermiques que le propène réagit avec un sous-chlorure de titane de rapport  $\text{Ti} / \text{Cl}$  élevé.

Dans tous les cas, les conditions de dépôts permettent l'obtention d'une monocouche polycristalline de  $\text{TiC}$ , constituée de grains anguleux allongés dans le sens de la fibre, et de composition quasi stoechiométrique ( $\text{TiC}_{0,98}$ ), la plus riche en carbone.

Une modélisation du procédé de C.V.D. de  $\text{TiC}$  sur le filament de tungstène dans un réacteur à parois froides, incluant une évaluation de la convection des gaz, du transfert thermique, et de la diffusion des précurseurs du  $\text{TiC}$  a été effectuée numériquement par la méthode des éléments finis, en géométrie 2D axisymétrique. Les résultats du calcul, malgré de nombreuses simplifications, permettent de retrouver l'ordre de grandeur des épaisseurs de dépôt. Une information intéressante que nous pouvons en retirer est que le dépôt semble n'avoir lieu que dans la deuxième moitié du réacteur, là où le propène se trouve en quantité appréciable près du fil.

Ces premiers résultats encourageants permettent d'envisager ultérieurement d'utiliser cette simulation pour expliquer les variations des épaisseurs déposées en fonction des divers paramètres expérimentaux et pour étudier d'autres géométries de réacteur.

Le dépôt de SiC réalisé en continu par C.V.D. est limité par les réactions de surface (régime cinétique). Sa vitesse de croissance augmente linéairement avec l'intensité délivrée dans le filament et la fraction molaire de précurseur gazeux (DCMS). Les transitions de morphologie de surface "lisse - rugueux - facetté" sont observées de manière similaire pour ces deux paramètres, et il y a formation d'interphases à l'interface W/SiC pour des températures d'élaboration ou des concentrations en précurseurs gazeux élevées. La séquence des produits de réaction est alors : W / W<sub>2</sub>C / W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> / SiC.

Une étude de la microstructure des fibres au MET, par microanalyse X et par spectrométrie des électrons Auger a permis de mettre en évidence quatre zones distinctes dans l'épaisseur du dépôt. Globalement, un affinement et une diminution de la texture [111] des grains de SiC est constatée au fur et à mesure que l'on s'éloigne du coeur de la fibre, alors que du silicium en excès est présent dans une large bande externe, couvrant les trois quarts de l'épaisseur du dépôt, la taille des cristallites du silicium allant de manière croissante du coeur vers la périphérie de la fibre. Ces tendances sont également observées sur la fibre SM1140, hormis dans la partie périphérique du filament, qui est constituée de SiC nanocristallin, sans excès de silicium.

L'état des contraintes internes d'un revêtement étant en partie contrôlé par l'étape de germination, nous avons abordé l'étude de la germination du SiC sur les deux substrats de W ou de TiC. Il apparaît alors que le dioxyde de carbone, utilisé comme dopant dans le procédé industriel, agit comme un inhibiteur pour le dépôt de SiC. Cette étude a permis de suggérer l'existence d'une réaction compétitive, qui consomme le CO<sub>2</sub> avant la réaction de dopage du dépôt de carbure de silicium.

La validation de la barrière de TiC sur l'interaction W/SiC a ensuite été étudiée à partir de traitements thermiques et d'analyses microstructurales de différents couples traités entre 1000 et 1100°C.

Il apparaît que le dépôt de TiC agit comme une barrière de diffusion lorsqu'il est d'épaisseur constante et quand il remplit les nombreuses stries longitudinales issues du tréfilage du tungstène : c'est le taux de recouvrement minimal du TiC sur le substrat de tungstène. Une épaisseur estimée de TiC de **50-70 nm**, inférieure à l'épaisseur de la zone de réaction qui se forme naturellement dans le W/SiC, semble la mieux adaptée sur le plan physico-chimique.

La présence d'oxygène a été caractérisée à l'interface TiC/SiC. Celle-ci devrait cependant être évitée grâce à la réalisation des dépôts de TiC et de SiC en série, comme pour le procédé industriel.

Les filaments W/TiC/SiC ont ensuite été caractérisés mécaniquement.

Dans un premier temps, les caractéristiques élastiques des dépôts ont été déterminées par le calcul (méthode ASW pour le TiC) ou de manière expérimentale (modules d'Young pour TiC et SiC, ténacité du TiC). Pour les faibles épaisseurs de dépôt de TiC ( $e_{\text{TiC}} < 0,9 \mu\text{m}$ ), épaisseurs pour lesquelles le dépôt n'est probablement pas fissuré avant l'essai de traction, le module d'Young est compris entre 450 et 500 GPa : cette valeur est compatible avec les valeurs de module attendues suite aux calculs ASW.

Dans un second temps, les champs de contraintes résiduelles d'origine thermique ont été déterminés pour les filaments W/TiC et W/TiC/SiC. Les résultats montrent que le refroidissement après élaboration peut être à l'origine d'un niveau élevé de contraintes susceptible de provoquer une décohésion à l'interface TiC/SiC et la fissuration de l'interphase de TiC. Cette dernière possibilité a justifié l'analyse du comportement à la rupture du filament W/TiC/SiC possédant une interphase fissurée. Il a été alors établi que la contrainte d'amorçage de la fissure annulaire dans le SiC augmente lorsque l'épaisseur d'interphase diminue et que la longueur de décohésion à l'interface TiC/SiC augmente.

Des essais de traction réalisés sur des filaments W/TiC ont ensuite permis de montrer qu'un dépôt de faible épaisseur ( $e_{\text{TiC}} \leq 0,5 \mu\text{m}$ ) ne dégradait pas les performances mécaniques du filament revêtu. Le dépôt est cependant susceptible de s'endommager très tôt : un réseau de fissures intergranulaires se développe lors de la mise en charge du filament. Cet endommagement a été confirmé par la présence d'émission acoustique enregistrée lors de l'essai de traction et par observation au MEB sous charge.

Enfin, des essais de traction réalisés sur des filaments W/TiC/SiC ont permis de montrer que la présence de l'interphase synthétique de TiC s'est révélée plus bénéfique qu'une zone de réaction de 120 nm de  $\text{W}_2\text{C}$  et  $\text{W}_5\text{Si}_3$  qui se forme à l'élaboration en l'absence du TiC.

Plusieurs résultats importants issus de cette étude ont permis de dégager des perspectives qu'il serait intéressant d'approfondir :

(1) Une réalisation des dépôts de TiC et de SiC en série, comme dans le procédé industriel, permettrait d'éliminer la possibilité de formation d'oxyde à l'interface TiC/SiC due aux deux étapes de dépôt. Avec cette nouvelle configuration du réacteur, il s'agirait alors de vérifier si l'utilisation de CO<sub>2</sub> à l'entrée du réacteur de dépôt de SiC a pour effet de former un oxyde ou un oxycarbure de titane sur le nouveau substrat de TiC,

(2) Une modification de la nature du dopant serait nécessaire pour deux raisons : outre le fait de se préserver de la formation d'un éventuel oxyde à l'interface TiC/SiC, un autre dopant (azoté, par exemple) permettrait d'éviter l'effet inhibiteur de germination rencontré avec le CO<sub>2</sub>, préjudiciable sur la qualité de la microstructure finale du dépôt de SiC,

(3) Enfin, afin d'augmenter la densité de germination du SiC, un préchauffage des précurseurs gazeux avant l'entrée du réacteur est envisageable, dans le but d'améliorer le rendement de formation des espèces réactives directement responsables du dépôt de SiC.



# **ANNEXES**



ANNEXES

## Annexe I

### Equations pour la modélisation de la C.V.D. du TiC

La résolution des équations de bilan sur les grandeurs conservatives (quantité de mouvement, énergie, masse, espèces) permet d'obtenir les champs de vitesse, pression, température et fractions molaires.

#### 1) Calcul de l'écoulement du mélange gazeux

##### 1.1) Quantité de mouvement

Le bilan des quantités de mouvement selon r et selon z conduit aux équations de Navier-Stokes. La résolution du système non linéaire permet de remonter aux valeurs des champs de vitesse radial et longitudinal.

Dans le cas général d'un fluide dilatable compressible, on a, en régime stationnaire :\*

$$\underbrace{\nabla \cdot (\rho \bar{v} \bar{v})}_{\text{convection}} + \underbrace{\nabla \cdot \bar{\tau}}_{\text{diffusion}} + \underbrace{\nabla \cdot \bar{\Pi} - \rho \bar{g}}_{\text{source}} = 0$$

avec  $\bar{\tau}$ , tenseur des contraintes visqueuses:  $\bar{\tau} = -\mu \left[ \nabla \bar{v} + (\nabla \bar{v})^t \right] + \frac{2}{3} (\nabla \cdot \bar{v}) \bar{\delta}$

et  $\bar{\Pi}$ , tenseur de pression:  $\bar{\Pi} = P \bar{\delta}$

##### 1.2) Conservation de la masse

L'équation de conservation de la masse ou équation de continuité s'écrit :

$$\nabla \cdot (\rho \bar{v}) = 0$$

Cette équation permet de remonter à la valeur de la pression, et est couplée aux équations de Navier-Stokes

##### 1.3) Conservation de l'énergie

L'équation de l'énergie se limite à une équation de convection/conduction de chaleur dont l'inconnue est la température. Les termes de dissipation visqueuse ont

\* Les significations des différentes variables et symboles sont reportées dans la liste de symboles à la fin de l'annexe I. 199

notamment été négligés, et il n'a pas été tenu compte de la production de chaleur due aux réactions chimiques. Dans l'hypothèse de l'état stationnaire, on obtient :

$$\nabla \cdot (\rho \bar{v} C_p T) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = 0$$

La capacité calorifique du mélange obéit à une loi polynomiale fonction de la température. La viscosité dynamique de chaque espèce est estimée selon la méthode de Chung et la conductivité thermique en est déduite avec la relation modifiée d'Eucken [Poling, 1987]. Pour le mélange gazeux, les relations de Wilke et Wassiljewa sont utilisées pour calculer la viscosité et la conductivité thermique.

#### 1.4) L'équation d'état

Pour la masse volumique  $\rho$ , on applique la loi des gaz parfaits.

$$\rho = \frac{P\bar{M}}{\mathcal{R}T}$$

#### 2) Calcul de la diffusion des espèces

Bilan de matière [Bird, 1960], [Hirschfelder, 1964], [Taylor, 1993]

Pour le bilan des espèces, convection et diffusion sont équilibrées par les réactions chimiques.

$$\nabla \cdot \left( \underbrace{\rho \bar{v} \frac{M_i}{M} x_i}_{\text{convection}} + \underbrace{\bar{J}_i^D}_{\text{diffusion}} \right) = \underbrace{\sum_i^{nr} v_i^j \prod_k^n c x_k^{v_k^i}}_{\text{réactions}}$$

Le flux diffusif  $\bar{J}_i^D$  s'exprime sous la forme :

$$\bar{J}_i^D = \sum_j^n D_{ij} \nabla (c x_j)$$

Les coefficients de diffusion apparents sont calculés en accord avec les lois de Stéfán-Maxwell.

$$\nabla (c x_i) = \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{\mathcal{D}_{ij}} (\bar{J}_j^D x_i - \bar{J}_i^D x_j)$$

Cette dernière relation doit être inversée pour permettre d'obtenir les  $D_{ij}$  (coefficients de diffusion multicomposants) à partir des  $D_{ij}$  (coefficients de diffusion binaires). Ces derniers sont évalués à partir de la formule d'Hirschfelder.

### 3) Conditions aux limites

- le long des parois :  $V_r = 0$   
 $V_z = 0$   
 $T = 500 \text{ K}$ .
- le long du fil :  $V_r = 0$   
 $V_z = -0,05 \text{ m/s}$   
 $T = 1300 \text{ K}$ .
- pression atmosphérique en sortie.
- à l'entrée de  $\text{TiCl}_4$  :  $x_{\text{TiCl}_4} = 0,0357$   
 $x_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0$ .
- à l'entrée de  $\text{C}_3\text{H}_6$  :  $x_{\text{TiCl}_4} = 0$   
 $x_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1$ .

Lorsque les conditions aux limites ne sont pas spécifiées explicitement, il s'agit de conditions de Neumann homogènes (gradient normal égal à zéro).

## Liste de symboles

$\lambda$	Conductivité thermique	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\mu$	Viscosité dynamique	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\nabla$	Opérateur Nabla	
$\rho$	Masse volumique	$\text{kg m}^{-3}$
$c$	Concentration totale	$\text{mol m}^{-3}$
$C_p$	Capacité calorifique	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$D_{ii}$	Coefficient de multidiffusion apparent	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{ij}$	Coefficient de diffusion binaire	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\bar{g}$	Gravité	$\text{m s}^{-2}$
$\bar{j}_i^D$	Flux diffusif de i	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$
$M_i$	Masse molaire de l'espèce i	$\text{kg mol}^{-1}$
$\bar{M}$	Masse molaire moyenne	$\text{kg mol}^{-1}$
$\bar{N}_i$	Flux molaire total de l'espèce i	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
$p$	Pression	Pa
$\mathfrak{R}$	Constante des gaz parfaits	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$T$	Température	K
$\vec{V}$	Vecteur vitesse	$\text{m s}^{-1}$
$x_i$	Fraction molaire de l'espèce i	

## Annexe II

### Préparation d'échantillons pour le MET et pour le MEB

#### I) Préparation d'échantillons pour le MET

L'observation de fibres par MET a été réalisée sur des sections transverses et longitudinales.

La procédure utilisée est résumée à la figure 1.

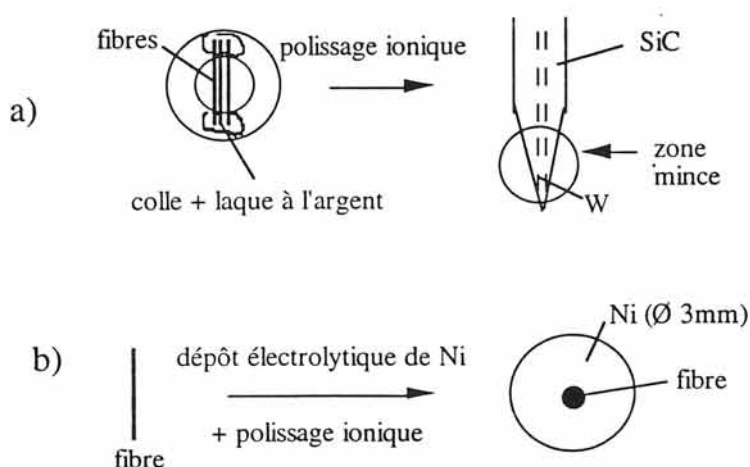


Figure 1 : Préparation des échantillons pour le MET.

a) coupe longitudinale permettant l'observation fine des interfaces

b) coupe transverse permettant l'étude de la microstructure dans toute l'épaisseur

#### I.1) Coupe longitudinale

Quelques fibres sont collées sur une rondelle de cuivre d'un diamètre extérieur de 3mm. La faible épaisseur des fibres ( $30\mu\text{m}$ ) permet d'éviter l'étape de cuvetage. Les échantillons sont ensuite amincis par bombardement ionique sous un double faisceau d'ions Argon avec un angle d'incidence de  $13^\circ$  à  $15^\circ$ . Le support est refroidi par une circulation d'azote liquide pour éviter une élévation de température sur l'échantillon. La tension appliquée est de 6 kV et l'intensité du faisceau est de 10mA pour chaque canon.

La vitesse d'amincissement du SiC étant beaucoup plus élevée que celle du W, il est difficile d'obtenir simultanément de larges zones minces du dépôt de SiC et de l'interface. Par ailleurs, l'échantillon se charge parfois sous le faisceau dégradant ainsi l'image.

## I.2) Coupe transverse

La préparation consiste en un enrobage de plusieurs fibres dans une matrice Ni par dissolution anodique. Pour assurer une distribution régulière des fibres dans cette matrice, des morceaux de fibres d'environ 5 cm de longueur sont insérées au travers de deux grilles de Cu de 3 mm de diamètre et de maillage inférieur à 100  $\mu\text{m}$ . La partie supérieure du montage est recouverte de laque d'argent afin d'assurer une bonne conductivité électrique et la partie inférieure qui plonge dans l'électrolyte est recouverte de Lacomit pour éviter un nickelage préférentiel sur la grille.

Le composite ainsi formé est découpé à la scie diamantée en tranches de 0,2 mm. Ces tranches sont polies mécaniquement pour former des lames de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur qui sont finalement amincies ioniquement dans les mêmes conditions que les lames longitudinales.

## II) Préparation d'échantillons pour le MEB

L'observation des fibres par MEB ainsi que l'analyse à la microsonde électronique nécessitent la préparation de sections transverses rigoureusement polies. Pour ce faire, il est nécessaire d'enrober les fibres dans une matrice support. Nous avons choisi une méthode d'enrobage électrochimique par dissolution anodique de Ni. Cette méthode ne dénature pas la microstructure de la fibre car elle opère à faible température (43°C) et assure une adhésion correcte entre le Ni et la fibre.

Pour éviter la formation d'un relief à l'interface SiC/W dû à la différence de dureté entre ces phases, la procédure de polissage après enrobage se décompose comme suit :

- 1) polissage mécanique sur papier abrasif au carbure de silicium de grade 400 et 800
- 2) polissage sur disque diamanté de 9  $\mu\text{m}$  et de 6  $\mu\text{m}$  pour mettre à niveau l'âme et le dépôt
- 3) polissage sur drap dur imprégné d'une suspension diamant de 6  $\mu\text{m}$  puis  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ .

## Annexe III

### Elaboration de matériaux composites SiC/TA6V

L'introduction des filaments de SiC dans une matrice de titane allié (TA6V ou Ti-6Al-4V) est réalisée en densifiant, par compression à chaud, un empilement alterné de feuillets d'alliage de titane et de couches de renforts filamenteux positionnés unidirectionnellement par collage (colle constituée d'un mélange de polystyrène et de toluène, qui s'évapore totalement dès 300°C).

Le sandwich "feuillets/renforts" est placé, au sein d'une enceinte close, dans un moule en carbone qui est chauffé par induction et sur lequel agit uniaxialement un piston actionné par un groupe hydraulique. La densification à chaud est alors possible soit sous flux d'argon purifié, soit sous vide primaire ; c'est cette seconde option que nous avons choisie pour l'élaboration des MC.

L'enceinte est mise sous vide primaire pendant deux heures, alors qu'une très légère pression est appliquée sur le piston pour conserver la direction des fibres, mais sans les casser. Le générateur est ensuite réglé à une température de 300°C afin d'évaporer la colle pendant une durée de deux heures. Puis, la pression (80 MPa) et la température (850°C) sont appliquées pendant 45 mn, afin d'obtenir une densification maximale, tout en évitant la formation indésirée d'interphases trop importantes aux interfaces SiC/Ti ou TiC/Ti.

La pastille composite densifiée, de 10 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, est ensuite polie, puis tronçonnée en plusieurs échantillons.



## Annexe IV

### Procédure expérimentale des essais de traction sur filaments de tungstène revêtus d'un dépôt de TiC et/ou de SiC

La caractérisation mécanique en traction des filaments a été réalisée, à température ambiante, sur une machine de traction de type Instron, équipée d'un capteur de force de Newtons, et munie de mâchoires pneumatiques. Une des deux mâchoires est immobile, l'autre est fixée sur une traverse qui se déplace verticalement à la vitesse souhaitée. Tous les essais ont été effectués à une vitesse de déplacement de la traverse de 0,2 mm/mn et une longueur de jauge de 30 mm a été choisie. De plus, un capteur de déplacement, lié à la traverse mobile, est utilisé pour enregistrer avec exactitude la différence de positionnement entre l'état initial et l'état au moment de la rupture de l'échantillon.

Pour réaliser les éprouvettes de traction, les extrémités de chaque filament sont collées (à l'aide d'une colle cyanoacrylate) sur un support en papier ajouré afin de maintenir le filament aligné et d'éviter son endommagement par les mâchoires lors de son positionnement et du serrage. De plus, ce système réduit significativement les glissements et ruptures dans les mors. Une fois en place et juste avant l'essai, le filament est désolidarisé de son support en papier (figure 1).

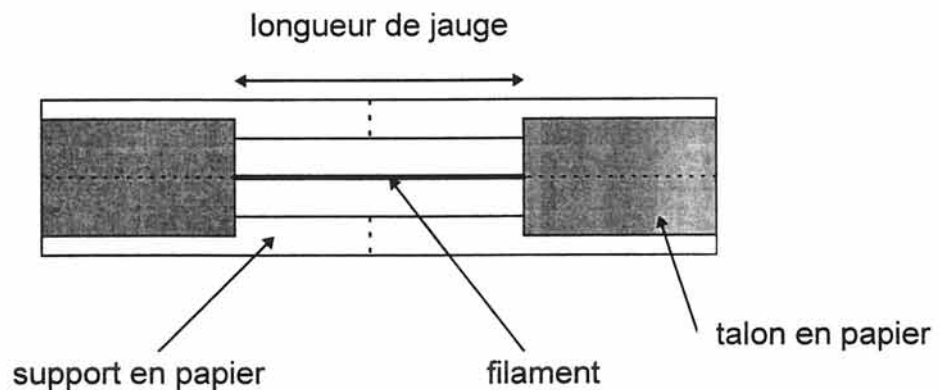


Figure 1 : Epreuve de traction sur filament

Compte tenu des différentes épaisseurs de dépôt conduisant à des niveaux de charges différents, la complaisance du système expérimental a été évaluée dans chaque cas.

Une vingtaine d'éprouvettes ont été testées environ pour chaque lot fourni. Le diamètre des filaments revêtus a été évalué grâce à une méthode interférométrique et/ou par microscopie à balayage.



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## Références bibliographiques

- Asada H.**, Kishi Y., Hirose Y., "Measurement of Young's moduli of TiC-coated film by X-ray method", *Thin Solid Films*, 236, 247, (1993).
- Baik D.S.**, Kim M.S., Chun J.S., "Chemical vapor deposition of TiC using propane", *Proc. of the 9th Intern. Conf. on CVD*, Electrochem. Soc., 745, (1984).
- Ban V.S.**, Gilbert S.L., "Chemical processes in vapor deposition of silicon", Part I. "Deposition from  $\text{SiCl}_2\text{H}_2$  and etching by HCl", *J. Electrochem. Soc.*, 122[10], 1382, (1975), and Part II. "Deposition from  $\text{SiCl}_3\text{H}$  and  $\text{SiCl}_4$ ", *J. Electrochem. Soc.*, 122[10], 1389, (1975).
- Bartsch K.**, Leonhardt A., Wolf E., "Deposition of multilayer coatings using kinetically controlled chemical vapour deposition processes", *Surface and Coatings Technology*, 54/55, 193-197 (1992).
- Baud L.**, Jaussaud C., Madar R., Bernard C., Chen J.S., Nicolet M.A., "Interfacial reactions of W thin film on single-crystal (001)  $\beta$ -SiC", *Materials Science and Engineering B29* (1995) 126-130.
- Besmann T.M.**, Sheldon B.W., Moss T.S., Kaster M.D., "Depletion effects of silicon carbide deposition from methyltrichlorosilane" *J. Am. Ceram. Soc.*, 75[10], 2899, (1992).
- Beuth J.L.**, Kling Beil N.W., *J. Mech. Phys. Solids*, Vol.44, n°9, 1411, (1996).
- Bird R.**, Stewart W., Lightfoot E., "Transport Phenomena", (1960).
- Blocher J.M.**, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11, [4], 680, (1974).
- Boughey J.**, "An investigation into the thermodynamic stability of a silicon carbide - tungsten composite", and "Application of thermodynamics to chemical vapour deposition (C.V.D.) : TiC C.V.D. diagrams", Branch report N° 32 539 (1988).

- Brewer L;** Krikorian O., "Reactions of refractory silicides with carbon and nitrogen", J. Electrochem. Soc., 103, 38-51, (1956).
- Burgess J.N.,** Lewis T.J., "Kinetics of the reduction of methyltrichlorosilane by hydrogen", Chemistry and Industry, 76, Jan. (1974).
- Cagliostro D.E.,** Riccitiello S.R., "Analysis of the pyrolysis products of dimethyldichlorosilane in the chemical vapor deposition of silicon carbide in argon", J. Am. Ceram. Soc., 73[3], 607, (1990).
- Cagliostro D.E.,** Riccitiello S.R., "Comparison of the pyrolysis products of dichlorodimethylsilane in the chemical vapor deposition of silicon carbide on silica on hydrogen or argon", J. Am. Ceram. Soc., 77[10], 2721, (1994).
- Chen W.,** Roberts J.T., "Surface chemistry of  $TiCl_4$  on W(100)", Surface science, 93-106, (1996).
- Chermant J.L.,** "Contribution à l'étude du carbure de titane : réactions de formation et propriétés mécaniques", Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract., 6, 299, (1969).
- Chin J.,** Gantzel P.K. and Hudson R.G., "The structure of chemical vapor deposited silicon carbide", Thin Solid Films, 40, 57, (1977).
- Choi B.J.,** Kim D.R., "Growth of silicon carbide by chemical vapour deposition", J. Mat. Sci. Let., 10, 860, (1991).
- Chollet L.,** Bisellic C., "Young's modulus of TiN and TiC coatings", Mechanics of Coatings, Tribology Series 17, Elsevier (16th Leeds-Lyon Symposium), Editors D. Dawson, C.M. Taylor, M. Godet, 217-222, (1990).
- Chopra K.L.,** "Thin Film Phenomena", Ed. by K.L. Chopra, McGraw-Hill Book Company, (1969).
- Choy K.L.** et al, Composites, 26, 531-539, (1995).
- Clark H.C.,** The chemistry of Titanium and Vanadium, Chap.2, (1966).
- Cullis C.F.,** Norris A.C., Carbon, 12, 216, (1974).

- Davidge R.W.**, "Mechanical Behaviour of Ceramics", Published by Cambridge University Press (1979).
- Debolt H.E.**, Krukonis V.J., Wawner F.E., "High strength, high modulus silicon carbide filament via chemical vapor deposition", Third Int. Conf. on silicon carbide, Miami, (1973).
- Debolt H.E.**, Suplinskas J., Demande de brevet d'invention n° 81 14604, n° de publication 2 487732, (1981).
- Debray K.**, "Amélioration du couplage fibre-matrice au sein de matériaux composites à matrice d'alliage de titane", Thèse de l'Université de Bordeaux I (1995).
- Derre A.**, Ducarroir M., Teyssandier F., "Deposition Parameters Controlling C.V.D. of TiC on steel", J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No 3, (1989).
- Dorval N.**, "Analyse optique in-situ de la phase gazeuse au cours du dépôt de carbure de silicium par décomposition thermique du mélange MTS/H<sub>2</sub>", Thèse, Orsay, (1993).
- Drouin B.**, "Etude des dépôts chimiques à partir de la phase gazeuse de carbure et de nitrure de titane à température modérée", Thèse, Orléans, (1990).
- Edwards H.L.**, Wanhill R.J.H., Fracture Mechanics, Published by Edward Arnolds (1986).
- Eroglu S.** et al, "Residual stresses in chemically vapor deposited coatings in the Ti-C-N system", J. Phys.IV, Colloque C3, 155-162, (1993).
- Eroglu S.**, Gallois B., "Growth and structure of TiC coatings chemically vapour deposited on graphite substrates", Journal of Materials Science, 30, 1754, (1995).
- Fallou M.**, "Résistivité des métaux", Techniques de l'Ingénieur, K3, Constantes physico-chimiques, K 710-4, (1996).
- Faucon A.**, "Influence des zones interfaciales sur les mécanismes d'endommagement au sein d'un matériau composite à matrice d'alliage de titane", Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1998).



- Fischman G.S.**, Petuskey W.T., "Thermodynamic analysis and kinetic implications of chemical vapor deposition of SiC from Si-C-Cl-H gas systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [4], 185, (1985).
- Friederich**, Sittig, *Z. anorg. Chem.*, 144, 169, (1925).
- Fromentin J.F.**, "Réalisation et comportement d'interphases à gradient de composition et de propriétés : application au matériau composite SiC/Ti", Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1997).
- Galasso F.**, Basche M., Kuehl D., "Preparation, structure and properties of continuous silicon carbide filaments", *App. Physics letters*, 9(1); 37, (1966).
- Gaspar P.P.**, "Silylenes", in *Reactional Intermediates*, Tome 2, Wiley, 335-380, (1981).
- Goesmann F.**, Schmid-Feizer R., "Stability of W as electrical contact on 6H-SiC : phase relations and interface reactions in the ternary system W-Si-C", *Materials Science and Engineering B34* (1995) 224-231.
- Grateau L.**, Thèse de l'Université Paris Sud, n°779, (1987).
- Hara A.**, Yamamoto T., Tokioba M., in *Nineth Plansee Seminar*, Vol.2, 1 (1977).
- Hauptfear E.A.**, Schmidt L.D., "Kinetics and multiple steady states in the chemical vapor deposition of titanium carbide", *J. Electrochem. Soc.*, 140, 6, (1993).
- Heath S.P.**, "Temperature capabilities of Sigma monofilament", Branch report N° 137 724 (1990).
- Hintermann H.E.**, Gass H., "The chemical vapour deposition of titanium carbide onto cemented carbides", *Proc. of the 4<sup>th</sup> Intern. Conf. on CVD*, *Electrochem. Soc.*, 107, (1973).
- Hirschfelder J.O.**, Curtiss C.F., Bird R.B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", (1964).
- Ho P.**, Breiland W.G., "Observation of HSiCl in a chemical vapor deposition reactor by laser excited fluorescence", *Appl. Phys. Lett.*, 43(1), 125, (1983).

- Jonas S.**, Paluszkiewicz C., Ptak W.S., Sadowski W., "Composition of the gas phase during deposition of SiC layers from reactive mixture  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{Ar} + \text{H}_2$ ", *Journal of Molecular Structure*, 349, 73, (1995).
- Jonsson H.**, Hintermann H.E., Proc. of the 3<sup>rd</sup> Eur. Conf. on CVD, H.E.Hintermann Ed., LSRH, Neuchâtel-Switzerland, 200, (1980).
- Johnson A.D.**, Perrin J., Mucha J.A., Ibbotson D.E., "Kinetics of SiC CVD : surface decomposition of silacyclobutane and methylsilane", *J. Phys. Chem.* 97, 12937, (1993).
- Josiek A.**, "CVD dans le système  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$  : cinétiques expérimentales de dépôt de SiC et SiC + Si, modélisation", Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1995).
- Kidin I.N.**, Andryushechkin V.I., Ragimov M.M., *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Chern. Met.*, 13, N°5, 123, (1970).
- Kim D.G.**, Yoo J.S., Chun J.S., "Effect of deposition variables on the chemical vapor deposition of TiC using propane", *J. Vac. Sci. Technol. A4* (2), (1986).
- Kingon A.I.**, Lutz L.J., Liaw P., Davis R.F., "Thermodynamics calculations for the chemical vapor deposition of silicon carbide", *J. of the Am. Ceram. Soc.*, 66 [8], 558, (1983)
- Knippenberg W.F.**, Verspui G., von Kemenade W.C., "Growth mechanisms of silicon carbide in vapour deposition", *Silicon Carbide, Proc. Int. Conf. 3rd*, 92, (1973).
- Kobayashi F.**, Ikawa K., Iwamoto K., "Formation of carbon-excess SiC from pyrolysis of  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ", *J. Crystal Growth*, 28, 395, (1975).
- Konyaschin I.Y.**, "The mechanism of interaction between Cl-containing gaseous phase and cemented carbides in the chemical vapour deposition process", *Thin Solid Films*, 249, 174, (1994).
- Konyaschin I.Y.**, "The influence of Fe-group metals on the C.V.D. of titanium carbide", *Chem. Vap. Deposition*, 2, No 5, (1996).
- Lamicq P.J.**, Bernhart G.A., Dauchier M.M., Mace J.G., "Silicon carbide / silicon carbide composite ceramics", *Am. Ceram. Soc; Bulletin*, 65(2), 336, (1986).

- Lee M.**, Richman M.H., "Chemical vapor deposition of a TiC Coating on a Cemented-Carbide cutting tool", J. Electrochem. Soc. Vol 120, No 7, 993, (1973).
- Le Petitcorps Y.**, "Caractérisations physico-chimique et mécanique de filaments C.V.D. de carbure de silicium ou de bore. Application aux matériaux composites 1D-SiC / Ti-6Al-4V", Thèse présentée à l'Université de Bordeaux I, N° 22, (1985).
- Le Petitcorps Y.**, Research program to increase the high temperature performance of the Sigma fibre, (1992).
- Le Petitcorps Y.**, Thompson I. and Shatwell R.A., ICCE1 Conference, David Hiu (ed.), New Orleans, Etats Unis (1994).
- Lespiaux D.**, "Processus de nucléation / croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par C.V.D. / C.V.I. dans le système Si-C-H-Cl", Thèse présentée à l'Université de Bordeaux I, N° 766, (1992).
- Lindström J.N.**, Amberg S., "A simple relationship between growth rate and process conditions for the C.V.D. of TiC layers onto cemented carbides", Proc. of the 4<sup>th</sup> Intern. Conf. on CVD, Electrochem. Soc. , 115, (1973).
- Loumagne F.**, Langlais F., Naslain R., Schamm S., Dorignac D., Sevely J., "Physicochemical properties of SiC-based ceramics deposited by low pressure chemical vapor deposition from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>", Thin Solid Films, 254, 75, (1995).
- Loumagne F.**, "C.V.D. du carbure de silicium à partir de CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> : processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurale.", Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1993).
- Mc Donalds H.D.**, Stephenson J.B., Bureau of Mines Information Circular 1979, IC 8794.
- Martin E.**, Peters P.W.M., Leguillon D., Quenisset J.M., accepté pour publication dans Materials Science and Engineering A, (1997).
- Massalski M.I.** (ef.) Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edn., American Society for Metals, Metals Park, OH, (1990).

- Matar S.**, "The magnetic properties of iron nitride : Fe<sub>8</sub>N", Z. Phys. B. Condensed Matter, 87, 91-96, (1992).
- Metcalfe A.G.** et al, Interfaces in Metal Matrix Composites, Academic Press, New York, 125-168, (1974).
- Mikata Y.**, Taya M., Journal of Composite Materials, 19, 554, (1985).
- Mogab C.J.**, Leamy H.J., J. Appl. Phys., 45, 1075, (1989).
- Motojima S.**, Hasegawa M., "Chemical vapour deposition of SiC layers from a gas mixture of CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> + Ar", Thin Solid Films, 186, L39, (1990).
- Münch von W.**, Pettenpaul E., "Preparation of pure and doped silicon carbide by pyrolysis of silane compounds", J. Electrochem. Soc., 125 [2], 294, (1978).
- Nairn J.A.**, Kim S.R., Eng. Fract. Mechanics, Vol.42, n°1, 195, (1992).
- Nanlin S.**, Xinchun C., Fei X., "SiC filament made by radio frequency heating C.V.D.", Proc. Intern. Conf. on Composite Materials, 8th, 3, (1991).
- Naslain R.**, Introduction aux matériaux composites, 2. Matrices métalliques et céramiques, Editions du C.N.R.S., (1979).
- Naslain R.**, Rossignol J.Y., Hagenmuller P., Christin F., Heraud L., Choury J.J., "Synthesis and properties of new composite materials for high temperature applications based on carbon fibers and C-SiC or C-TiC hybrid matrices", Rev. Chim. Min., 18, 544, (1981).
- Neuhaüser J.**, Plänitz H., Wagner W., "Structural investigations of silicon-rich CVD-SiC", fresenius J. Anal. Chem., 349, 162, (1994).
- Nickl J.J.**, Reichle M., J. Less\_Common Metals, 24, (1), 63, (1971).
- Noorbacha I.**, Raff L.M., Thompson D.L., J. Chem. Phys., 81, 3715, (1984).
- Park Y.S.**, Kim M.H., Lee J.Y., "The effect of substrate materials on the microstructure and phases of silicon carbide prepared by chemical vapour deposition (CVD)", J. Mat. Sci. Let., 8, 321, (1989).

- Pearce M.L.**, McCabe N.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 8, 1876, (1965).
- Pearce M.L.**, Marek R.W., "Formation of silicon and titanium carbides by chemical vapor deposition", *J. Am. Cer. Soc.*, 51, 84, (1968).
- Piton J.P.**, Ladouce B., Vandembulcke L., "Thermodynamic approach of the C.V.D. of titanium carbide at 750-850°C", Euro C.V.D. 6th. Proceeding of the 6th European Conference on C.V.D., R. Porat, Ed., Iscar Ltd, Naharya Israel, 120, (1987).
- Piton J.P.**, Thèse, Orléans, (1990).
- Poling B.E.**, Prausnitz J.M., Reid R.C., "The properties of Gases and Liquids", (1987).
- Popper P.**, Riley F.L., "The texture of Pyrolytic silicon carbide", *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 7, 99, (1967).
- Puntambekar S.**, "Mechanism of pyrolysis of Methylchlorosilanes", Thesis of the University of Leicester, (1995).
- Racault C.**, "Elaboration par voie solide et gazeuse et caractérisation physico-chimique de céramiques à base de  $Ti_3SiC_2$ ", Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1993).
- Robertson R.M.**, Rossi M.J., *J. Chem. Phys.*, 91, 5037, (1989).
- Rudy E.**, Harmon D.P. and Brukl S.E., AFML-TR-65-2, Part I, Vol II, Air Force Materials Lab. R O T Div., Ohio, (1965).
- Rudy E.**, "Constitution of ternary titanium - tungsten - carbon alloys", *J. Less Common Metals*, 33, 245, (1973).
- Samsonov**, "Handbook of the physico-chemical properties of the elements", (1968).
- Sasaki M.** et al, "Thermomechanical properties of CVD TiC-C nano-composites", First International Symposium, FGM, Sendai, 231-235, (1990).
- Schlichting J.**, "Chemical vapour deposition of silicon carbide", *Powder Metall. Int.*, 12(3), 141-147 et 12(4) 196-200, (1980).

- Shatwell R.A.**, "The pyrolysis of methychlorosilane / hydrogen mixtures", Branch Report N° 123 869, (1990).
- Shatwell R.A.**, "The influence of carbon dioxide on the electrical properties of the W / SiC interface in silicon carbide monofilaments", BPMC/RAS/010394, (1991).
- Sherfey J.M.**, J. Res. Nat. Bur. Std., 46, 299, (1951).
- Shimada S.**, Kozeki M., "Oxidation of TiC at low temperatures", J. Mater. Sci., 27, 1869, (1992).
- Smith F.W.**, Meyerson B., "Reactions of acetylene and ammonia with the Si (111) surface at high temperatures", Thin Solid Films, 60, 227, (1979).
- Smith F.W.**, "Reactions of ethylene with the Si (111) and (100) surfaces at high temperatures : critical conditions for the growth of SiC", Surf. Sci., 80, 388, (1979).
- So M.G.**, Chun J.S., "Growth and structure of chemical vapor deposited silicon carbide from methyltrichlorosilane and hydrogen in the temperature range of 1100 to 1400°C", J. Vac. Sci. Technol., A6(1), 5, (1988).
- Somiya S.**, Inomata Y., "Silicon Carbide Ceramics", Vol. 1 et 2, Elsevier Applied Science, (1991).
- Somorjai G.A.**, Delplancke M.P., "Chimie des surfaces et catalyse", Ediscience International, 360, (1995).
- Stinespring C.D.**, Wormhoudt J.C., J. Appl. Phys., 65, 1733, (1989).
- Stjernberg K.G.**, "The rate of chemical vapor deposition of TiC", Thin Solid Films, 10, 81, (1977)
- Storms E.K.**, "The refractory carbides", Academic Press, New-York & London, (1967).
- Subrahmanyam J.**, Lahiri A.K., Abraham K.P., J. Electrochem. Soc., 127-6, 1394, (1980).
- Suga T.** et al, "Composites parameters and mechanical compatibility of materials joints ", J. Compos. Materials, 22, 917-934, (1988).

- Sundgren J.E.**, Rockett A., Greene J.E., Helmersson U., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4, 2770, (1986).
- Takahashi T.**, Sugiyama K., Tomita K., "The chemical vapor deposition of titanium carbide coatings on iron", *J. Electrochem. Soc.*, 114, 12, 1230, (1967).
- Taylor R.**, Krishna R., "Multicomponent Mass Transfert", (1993).
- Teyssandier F.**, Ducarroir M., Bernard C., "Etude des conditions du dépôt chimique de titane sur molybdène à partir de mélanges  $TiCl_4-H_2$ ." *Ann. Chim. Fr.*, 11, 543, (1986).
- Thompson I.**, "A fracture mechanics approach to the effect of the tungsten - silicon carbide reaction on the tensile strength of Sigma monofilament", Branch report N° 138 166 (1991).
- Touanen M.**, Thèse présentée à l'Université de Perpignan, n°89C, (1990).
- Touloukian Y.S.**, Thermophysical properties of high temperature solid materials, Vol.5, McMillan, NY (1967).
- Turpin M.**, Robert A., "Structure of SiC ribbons and continuous fibres grown by chemical vapour deposition", *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 22, 337, (1973).
- Uhrenius B.**, "Calculation of the Ti-C, W-C and Ti-W-C phase diagrams", *Calphad*, Vol.8 No.2, 101-119, (1984).
- Vandenbulcke L.**, "Thermodynamic approach to the chemical vapor deposition of non-stoichiometric titanium carbide at 1300-1500 K ; comparison with experimental results", *Proc. 8th Intern. Conf. on Chemical Vapour Deposition*, 32-43, (1981).
- Van Kemenade A.W.C.**, Stemfoort C.F., "On the formation of  $\beta$ -SiC from pyrolysis of  $CH_3SiCl_3$  in hydrogen", *J. of Crystal Growth*, 12, 13, (1972).
- Verma A.A.**, Krishna P., "Polymorphism and polytypism in crystals", Wiley, New York (1966).
- Voorhoeve R.J.H.**, "Organohalosilanes", Amsterdam : Elsevier, (1967).
- Wakefield G.F.**, Report AFML-TR-66-397, (1966).



- Wakelkamp W.J.J.**, "Diffusion and phase relations in the systems Ti-Si-C and Ti-Si-N", Thèse présentée à l'Université d'Eindhoven (Pays-Bas), (1991).
- Weast R.C.**, "Handbook of Chemistry and Physics", 49<sup>th</sup> Edition, (1968).
- Willkens C.A.**, "Chemical vapor deposition of materials in the Silicon-Aluminium-Carbon-Nitrogen system", M.S. Thesis. Departement of Ceramic Engineering, University of Illinois, Urbana, IL, (1981).
- Wolff L.R.**, Hermans J.H., Michorius M.M., "SiC coating on W", Proc. Eur. Conf. Chem. Vap. Dep. 6th, 198, (1987).
- Yamina S.**, Hirai T., Hayase H., Carbon, 10, 367, (1972).
- Yean D.H.**, Ritter J.R., Metall. Trans., 5, N°11, 2473, (1974).
- Zanta J.**, Laskafeld D., Chem. Prum., 19, 539, (1969).
- Zelikman A.**, Leonova L., Univ. Trans., Non-Ferrous Met., 6, 23, (1977).
- Zelikman A.**, Leonova L., Univ. Trans., Non-Ferrous Met., 5, 54, (1978).

