



HAL
open science

Elaboration de tubes épais de SiC par CVD pour applications thermostructurales

Patxi Drieux

► **To cite this version:**

Patxi Drieux. Elaboration de tubes épais de SiC par CVD pour applications thermostructurales. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR15203 . tel-00958465

HAL Id: tel-00958465

<https://theses.hal.science/tel-00958465>

Submitted on 12 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR **PATXI DRIEUX**

Ingénieur de L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE LIMOGES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**ELABORATION DE TUBES EPAIS DE SiC PAR CVD POUR
APPLICATIONS THERMOSTRUCTURALES**

Soutenue le 19 décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. CHOLLON, Georges, Chargé de recherche CNRS	Directeurs de thèse
M. JACQUES, Sylvain, Chargé de Recherche CNRS	
Mme BONNAMY, Sylvie, Directrice de recherche CNRS	Rapporteurs
M. MAURY, Francis, Directeur de recherche CNRS	
Mme DUBLANCHE-TIXIER, Christelle, Professeur d'université	Examineurs
M. DAVID, Patrick, Ingénieur CEA	

Zer ikusi, hura ikasi
Voir, c'est apprendre

Remerciements

Les premières pages d'un manuscrit de thèse sont toujours l'occasion de mettre en évidence le nombre de personnes qui ont été impliquées dans cet aboutissement, de l'ébauche du sujet à l'évaluation du travail réalisé.

Bien entendu, je souhaite avant tout remercier Francis Teyssandier, directeur du LCTS, pour m'avoir ouvert les portes de son établissement ces trois dernières années. Il a su parfois me pointer l'essence de certains obstacles et j'ai ainsi pu les franchir.

J'adresse ma reconnaissance profonde et voue mon admiration la plus sincère à mes deux directeurs de thèse, Sylvain Jacques et Georges Chollon. Leur expérience dans le domaine et le recul dont ils ont su faire preuve face à plusieurs problématiques m'a impressionné. Je pense avoir beaucoup progressé à leurs côtés et leur en resterai redevable.

Je souhaite ensuite remercier l'ensemble des membres du jury, qui a accepté de juger ce travail avec une spontanéité touchante. J'espère que la lecture du présent mémoire les confortera dans cette décision. Je remercie plus particulièrement M. Francis Maury et Mme Sylvie Bonnamy d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, Mme Christelle Dublanche Tixier de représenter l'ENSIL (où j'ai passé trois belles années) dans ce jury et M. Patrick David d'avoir lancé ce sujet de recherche au LCTS.

Le travail présenté n'aurait pas pu être aussi diversifié sans l'aide des spécialistes avec lesquels j'ai collaboré, c'est pourquoi je tiens à louer les efforts de Guillaume Couégnat, Stéphane Jouannigot et Bruno Humez pour la partie mécanique, Nathalie Bertrand et Gérard Vignoles pour la modélisation, Michel Lahaye du CeCaMA et Patrick Weisbecker pour la caractérisation physicochimique, et enfin Thierry Buffeteau de l'ISM pour le calcul théorique de spectres IR. Je n'oublie pas Christophe Lorrette du CEA pour sa connaissance sur le sujet et sa participation aux corrections du mémoire, au même titre que Patrick W. d'ailleurs.

La mise en place du réacteur et sa maintenance n'aurait pas pu être aussi bonne sans le support technique de Bertrand Guillaume et surtout Pierre Bordenave, qu'ils trouvent dans ces mots toute ma reconnaissance.

Je remercie les personnes du CEA Le Ripault avec lesquelles j'ai pu échanger et faire avancer le projet, notamment Alexandre Allemand qui était à mes côtés ces 3 années, mais aussi Thierry Piquero, Joëlle Blein, Sabine Scheltz et Yannick Pierre. Le prototype que nous avons réussi à produire est une grande fierté et un aboutissement pour cette étude.

De jeunes scientifiques ont également pu participer à ce projet. J'adresse toute ma considération à mes stagiaires Kévin Dugois et Théo Calais, ainsi qu'à Guillaume Laduye, avec qui nous nous sommes arrachés les cheveux sur les calculs thermocinétiques. Théo et Guillaume, je ne doute pas que vous deviendrez dans quelques années d'excellents chercheurs.

Et puis il y a tous les autres, qui ont pu me donner un coup de main, discuter de certains points ou tout simplement me changer les idées lorsque rien ne fonctionnait. Ainsi, je tenais à remercier Sébastien Couthures, Muriel Alrivie, Marianne Dourges, Hervé Plaisantin, Jérôme Roger, Yann Le Petitcorps et le terrible trio Thierry Malard – Christian Duhau – Jean-Marc Leyssale entre autres permanents du LCTS, l'ensemble des doctorants que j'ai pu côtoyer, notamment mes collègues de bureau Camille et Florence. Sans elles, je ne sais pas si j'aurai pu tenir le choc lors de certains coups durs. Matthieu Herbreteau, toujours le mot pour rire, Christophe mon collègue marine et blanc, et tous ceux que je ne vais pas pouvoir citer.

J'adresse enfin un grand merci à mes amis et à ma famille pour leur soutien. Aita, ama, Emma eta Xabi, milesker ainitz. Ze xantza familia hain on batetan haunditzea.

Le mot de la fin est évidemment consacré à remercier Geneviève qui a dû me supporter lors des derniers mois, qui sont comme vous le savez les plus difficiles. Mission accomplie, je devrais pouvoir être plus agréable à présent. Falafel.

Résumé

L'objectif de la thèse était de synthétiser des tubes de SiC monolithiques pour améliorer l'étanchéité de la structure composite SiC/SiC d'une gaine de combustible nucléaire. Des revêtements tubulaires de 8 mm de diamètre et quelques centaines de micromètres d'épaisseur ont été produits par dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique à partir d'un mélange $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2/\text{H}_2$. Le procédé a été développé de manière à réaliser en continu des tubes de SiC de plusieurs dizaines de centimètres de long. La composition chimique et la microstructure des tubes ont été déterminées par microsonde de Castaing, spectroscopie Raman, DRX et microscopie électronique (MEB, MET). Les propriétés mécaniques des tubes ont été caractérisées par nanoindentation et à travers des essais de compression C-ring. Le comportement thermomécanique a également été étudié. L'étude du procédé comprend une analyse thermocinétique, un suivi de la phase gazeuse par IRTF et la modélisation 2D du réacteur.

Mots clés : Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ; Dépôt en continu ; Carbure de silicium (SiC) ; Gainage combustible ; Microstructure ; Spectroscopie Raman ; Essais C-ring.

Synthesis of tubular SiC thick CVD coatings for thermostructural applications

Abstract

SiC/SiC composites have excellent mechanical behavior under irradiation but their porosity prevents their use as fuel claddings in the future nuclear plants. A high strength and gas-tight SiC sheath could complete the composite structure and provide an efficient barrier to the fissile products. The aim of this work was to prepare long, free standing and high strength SiC tubes using a rapid and near net shape manufacturing process. The SiC tubes were produced by chemical vapor deposition (CVD) at atmospheric pressure using $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2/\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2$ precursor mixtures. Sliding the heating system along the substrate allowed the continuous deposition of long and a few micrometers-thick CVD-SiC sheaths. Their composition, microstructure and surface morphology were analyzed in details. C-ring specimens were cut from the tubes and submitted to compressive tests to assess the room temperature failure properties and the high temperature mechanical behavior. The deposition rate, Si/C ratio, crystalline state and surface roughness of the CVD-SiC tubes are related to the gas phase reactions along the hot zone. The high temperature properties can be improved by adjusting the composition gradient through thickness.

Key words: Chemical Vapour Deposition (CVD), Atmospheric pressure, continuous deposition, Silicon Carbide, Nuclear fuel cladding, C-ring mechanical tests.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I :	2
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET POSITIONNEMENT DU SUJET	2
A. CONTEXTE DE L'ETUDE	4
A.1. REACTEURS DU FUTUR.....	4
A.2. MATERIAUX COMPOSITES.....	6
B. CAHIER DES CHARGES D'UNE GAINÉ DE COMBUSTIBLE	7
B.1. INTRODUCTION	7
B.2. MATIERE FISSILE ET MATERIAUX DE GAINAGE.....	8
B.3. INNOVATIONS DANS LE DOMAINE DES MATERIAUX DE GAINAGE.....	9
C. ÉLABORATION DE CARBURE DE SILICIUM PAR APCVD.....	18
C.1. CARBURE DE SILICIUM.....	18
C.2. PROCÉDE CHIMIQUE DE DÉPÔT À PARTIR D'UNE PHASE GAZEUSE.....	21
C.3. CVD DU CARBURE DE SILICIUM	25
D. SiC-CVD POUR APPLICATIONS THERMOSTRUCTURALES.....	31
D.1. LES MONOFILAMENTS SiC POUR LE RENFORT DE COMPOSITES	31
D.2. AUTRES DÉPÔTS DE SiC-CVD	40
E. CONCLUSION.....	45
CHAPITRE II :	48
MISE AU POINT DU REACTEUR CVD POUR L'ÉLABORATION DE TUBES DE SiC, TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....	48
A. INTRODUCTION.....	47
B. CONCEPTION DU REACTEUR CVD.....	47
B.1. CAHIER DES CHARGES	47

B.2.	CHOIX DU PRECURSEUR DE SiC	49
B.3.	ASPECT TECHNIQUE : REALISATION ET DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE DE CVD	50
B.4.	CHOIX DU SUBSTRAT ET CONFIGURATION DE DEPOT.....	55
B.5.	CAS PARTICULIER DU DEPOT LPCVD DE PYROCARBONE.....	59
B.6.	CONCLUSIONS PARTIELLES	62
C.	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX COMPLEMENTAIRES.....	62
C.1.	REACTEUR DE PRECHAUFFAGE DU MELANGE REACTIF.....	62
C.2.	CARACTERISATION DE LA PHASE GAZEUSE.....	65
D.	CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET MORPHOLOGIQUE.....	67
D.1.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	67
D.2.	ANALYSES CHIMIQUES ASSOCIEES : EDS, WDS	68
D.3.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION	69
D.4.	DIFFRACTION DES RAYONS X	71
D.5.	MICROSPECTROSCOPIE RAMAN	72
D.6.	CARACTERISATION DE LA RUGOSITE DE SURFACE.....	74
E.	CARACTERISATION MECANIQUE.....	75
E.1.	PROPRIETES MECANQUES LOCALES.....	76
E.2.	ESSAIS MACROSCOPIQUES : PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	78
E.3.	COMPRESSION « C-RING ».....	82
E.4.	ANALYSE THERMOMECHANIQUE (ATM)	86
F.	CONCLUSION.....	88
	CHAPITRE III :.....	89
	ÉTUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DU PROCEDE :.....	89
	CALCUL THERMOCINETIQUE ET MODELISATION NUMERIQUE.....	89
A.	INTRODUCTION.....	89
B.	ÉTUDE THERMOCINETIQUE DU MELANGE REACTIF.....	89
B.1.	ÉTUDE THEORIQUE DE MECANISMES DE DECOMPOSITION : NOTIONS ESSENTIELLES.....	90
B.2.	ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS	95

B.3.	LOGICIEL EMPLOYE : CANTERA.....	98
B.4.	ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2/\text{H}_2$	98
B.5.	ÉTUDE CINETIQUE.....	106
B.6.	PREMIERES INDICATIONS DU MECANISME REACTIONNEL EN JEU.....	109
B.7.	CONCLUSIONS DE L'ETUDE.....	109
C.	MODELISATION NUMERIQUE DU REACTEUR APCVD.....	110
C.1.	DEMARCHE ADOPTEE, HYPOTHESES, PARAMETRES D'ENTREE ET SORTIE.....	110
C.2.	DESCRIPTION PHYSICO-CHIMIQUE DU PROBLEME CONSIDERE.....	114
C.3.	TRAITEMENT DU MODELE, SIMULATION SOUS FLUENT.....	118
C.4.	VALIDATION DE LA DESCRIPTION DES ECHANGES THERMIQUES ET ECOULEMENTS.....	121
C.5.	INTRODUCTION DE REACTIONS CHIMIQUES DANS LE MODELE.....	122
D.	CONCLUSION DU CHAPITRE.....	126
	CHAPITRE IV :.....	127
	ÉTUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DU PROCEDURE : ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE ET DEPOTS EN CONFIGURATION STATIQUE.....	127
A.	INTRODUCTION.....	127
B.	ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE.....	127
B.1.	MISE EN PLACE D'UN SYSTEME D'ANALYSE IRTF DE LA PHASE GAZEUSE.....	128
B.2.	RECONNAISSANCE ET ATTRIBUTION DE PICS DANS LE SYSTEME Si-C-Cl-H.....	130
B.3.	DECOMPOSITION D'UN MELANGE DCMS/ H_2 LORS DE L'APCVD DE SiC.....	134
C.	DEPOTS EN STATIQUE : ETUDE PARAMETRIQUE.....	144
C.1.	PARAMETRES DE DEPOT.....	144
C.2.	DEPOTS REALISES EN CONFIGURATION STATIQUE.....	144
C.3.	INFLUENCE DE LA DILUTION DU PRECURSEUR.....	149
C.4.	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DEPOT.....	151
C.5.	INFLUENCE DU TEMPS DE SEJOUR (DEBIT D'ENTREE TOTAL).....	154
C.6.	RETOUR SUR LA FORMATION DE SOUS-PRODUITS SOLIDES.....	156
C.7.	CONCLUSIONS DE L'ETUDE PARAMETRIQUE.....	156
D.	PROPOSITION D'UN MECANISME REACTIONNEL.....	158

D.1.	RETOUR SUR LES INFLUENCES DE T ET Q_{TOT} SUR LE DEPOT DE SiC.....	158
D.2.	MECANISME PROPOSE	159
D.3.	CONCORDANCE AVEC L'EVOLUTION DE LA NATURE DU DEPOT.....	159
E.	CONCLUSIONS.....	160
CHAPITRE V :.....		120
ÉLABORATION AU DEFILE ET CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DE TUBES DE SiC LONGS		120
A.	INTRODUCTION.....	162
B.	DEPOT AU DEFILE : INFLUENCE DU DEPLACEMENT.....	163
B.1.	PARAMETRES OPERATOIRES RETENUS.....	163
B.2.	CORRELATION STATIQUE/CONTINU	163
B.3.	LIEN AVEC LES ANALYSES IRTF ET LE MECANISME REACTIONNEL PROPOSE	168
B.4.	OBJECTIFS POUR LA FABRICATION DE TUBES DE SiC	169
C.	TUBES LONGS REALISES DANS DES CONDITIONS OPTIMISEES	169
C.1.	CARACTERISTIQUES MACROSCOPIQUES, EPAISSEUR, RUGOSITE	170
C.2.	MICROSTRUCTURE ET COMPOSITION CHIMIQUE	174
C.3.	CORRELATION AVEC LE DEPOT HOMOLOGUE SANS DEPLACEMENT	175
C.4.	CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE.....	176
C.5.	DIFFICULTES RENCONTREES, CONCLUSIONS DE L'ETUDE	183
D.	MODIFICATIONS DE LA COMPOSITION DES TUBES DE SiC	184
D.1.	ORIGINE DES CHANGEMENTS OPERATOIRES SELECTIONNES, APPLICATION.....	184
D.2.	AJOUT DE PROPYLENE	185
D.3.	UTILISATION D'UN DISPOSITIF DE PRECHAUFFAGE.....	190
E.	CONCLUSIONS.....	196
CHAPITRE VI :.....		198
CARACTERISATION MECANIQUE DES TUBES DE SiC :		198
RELATIONS STRUCTURE-PROPRIETES.....		198

A. INTRODUCTION.....	198
B. CARACTERISATION MECANIQUE DU TUBE DE REFERENCE	199
B.1. ÉTUDE DES PROPRIETES MECANQUES LOCALES.....	199
B.2. CARACTERISATION DE LA RUPTURE.....	201
B.3. COMPORTEMENT DU MATERIAU EN TEMPERATURE.....	208
C. RELATIONS STRUCTURE PROPRIETES.....	218
C.1. PRESENTATION DES DIFFERENTES CONDITIONS CONSIDEREES	218
C.2. COMPARAISON DES PROPRIETES LOCALES.....	218
C.3. PROPRIETES MECANQUES MACROSCOPIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE.....	223
C.4. ÉTUDE DES MODIFICATIONS DE TENUE MECANIQUE EN TEMPERATURE.....	226
D. CONCLUSIONS.....	232
CONCLUSION GENERALE.....	234
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	238

INTRODUCTION GENERALE

Le carbure de silicium SiC est une des céramiques thermosturales les plus étudiées. Ses propriétés mécaniques et thermiques exceptionnelles en font un matériau de choix dans de nombreux domaines tels que la synthèse chimique, la métallurgie, l'industrie des semi-conducteurs, l'aéronautique et l'aérospatiale. Il est employé à l'état massif mais aussi sous la forme de revêtements protecteurs et de composites à matrice céramique SiC/SiC. Plus récemment, d'autres secteurs, comme celui de l'énergie nucléaire, se sont mis eux-aussi à utiliser ce matériau pour leurs propres applications, au vu des bénéfices technologiques - et économiques - qu'apporterait le remplacement de parties métalliques par leurs équivalents composites. La recherche et l'élaboration d'un nouveau matériau adapté à la conception de gaines pour les combustibles nucléaires définit la problématique des travaux présentés dans ce mémoire.

Les besoins du secteur de l'énergie atomique sont différents de ceux des autres domaines d'application. L'utilisation du SiC massif dans les installations nucléaires actuelles a été écartée, principalement de par sa grande fragilité. En revanche, sous la forme de composites SiC/SiC tolérants aux dommages, il pourrait constituer un matériau de choix pour les réacteurs nucléaires de Génération IV. C'est en effet un matériau transparent aux neutrons, donc adapté aux futurs réacteurs à neutrons rapides. Mais la porosité élevée du composite, inhérente à son mode d'élaboration, est incompatible avec le rôle de barrière aux produits de fission et donc avec l'application en tant que matériau de gainage du combustible nucléaire.

Ce problème peut être résolu par l'ajout d'une couche étanche appelée "liner" à la structure composite. Ce complément, chargé d'assurer la première barrière vis-à-vis du combustible nucléaire, est envisagé sous forme métallique ou céramique. Pour le concept tout céramique, le dépôt chimique en phase gazeuse, ou CVD (Chemical Vapor Deposition), est particulièrement bien adapté pour réaliser cette gaine en carbure de silicium par revêtement d'un substrat cylindrique. Afin d'avoir un bon état de surface, peu de défauts et de bonnes propriétés mécaniques, la gaine de SiC-CVD doit être déposée sur un substrat lisse puis récupérée afin d'être obtenue sous forme monolithique.

La réalisation de ces tubes de carbure de silicium denses passe par la conception d'un nouveau réacteur CVD capable de (i) déposer du carbure de silicium sur des longueurs importantes et avec une composition chimique et une microstructure contrôlées, (ii) atteindre

une épaisseur de l'ordre de la centaine de micromètres, et (iii) obtenir des propriétés thermomécaniques compatibles avec l'application.

Dans le cadre de cette étude, un tel moyen a été mis en place et un accent tout particulier a été mis à la compréhension du procédé et aux mécanismes chimiques qui le régissent. Par la suite, des échantillons de tubes monolithiques de SiC ont été préparés et caractérisés d'un point de vue physicochimique et mécanique.

Le mémoire est composé de 6 chapitres :

- **Le premier chapitre** présente une étude du contexte industriel motivant ces recherches, puis une synthèse bibliographique sur le carbure de silicium, son élaboration par CVD, notamment dans des conditions permettant d'obtenir des dépôts épais et résistants de SiC-CVD.
- **Le deuxième chapitre** présente la conception du réacteur spécifique à ces travaux. Il s'attache également à décrire l'ensemble des méthodes et techniques de caractérisation physico-chimique des dépôts, l'analyse de la phase gazeuse et les essais mécaniques.
- **Le troisième chapitre** démarre l'étude du procédé mis en place avec une approche théorique. Il comprend les calculs de thermodynamique et de cinétique chimique, puis la modélisation numérique du réacteur permettant la simulation de réactions chimiques susceptibles de se produire lors de son utilisation.
- **Le quatrième chapitre** constitue le pendant expérimental de l'étude du procédé. Il décrit l'analyse de la phase gazeuse en sortie du réacteur lors de son utilisation, puis la caractérisation physicochimique des dépôts obtenus en fonction des paramètres opératoires. Ces informations sur les produits solides et gazeux lors de la CVD de SiC sont confrontées aux résultats théoriques du chapitre précédent pour aboutir à la proposition d'un mécanisme réactionnel plausible.

- **Le cinquième chapitre** détaille les efforts entrepris pour obtenir des tubes de SiC de plusieurs dizaines de centimètres de long, comme désiré. Après avoir analysé la spécificité du réacteur permettant l'élaboration d'échantillons de grande longueur, les différentes réalisations sont caractérisées du point de vue de la composition chimique et de la microstructure.

- **Le sixième et dernier chapitre** concerne la caractérisation mécanique de ces différents tubes de SiC. Les propriétés du matériau sont étudiées à l'échelle locale comme au niveau macroscopique, et à température ambiante comme à très haute température. Les comportements observés sont corrélés avec les propriétés physicochimiques déterminées dans le chapitre précédent.

CHAPITRE I :

Étude bibliographique et positionnement du sujet

A. CONTEXTE DE L'ETUDE	4
A.1. REACTEURS DU FUTUR.....	4
A.2. MATERIAUX COMPOSITES.....	6
A.2.a. <i>Introduction</i>	6
A.2.b. <i>Matériaux composites à matrice céramique</i>	6
A.2.c. <i>Matériaux multicouches</i>	7
B. CAHIER DES CHARGES D'UNE GAINÉ DE COMBUSTIBLE	7
B.1. INTRODUCTION	7
B.2. MATIERE FISSILE ET MATERIAUX DE GAINAGE.....	8
B.3. INNOVATIONS DANS LE DOMAINE DES MATERIAUX DE GAINAGE.....	9
B.3.a. <i>Genèse</i>	9
B.3.b. <i>Concepts autour des CMC</i>	13
B.3.c. <i>Cadre de l'étude</i>	17
C. ÉLABORATION DE CARBURE DE SILICIUM PAR APCVD.....	18
C.1. CARBURE DE SILICIUM.....	18
C.1.a. <i>Introduction</i>	18
C.1.b. <i>Cristallographie de SiC</i>	19
C.1.c. <i>Propriétés et applications</i>	19
C.2. PROCÉDE CHIMIQUE DE DÉPÔT À PARTIR D'UNE PHASE GAZEUSE.....	21
C.2.a. <i>Principe</i>	21
C.2.b. <i>Régimes de dépôt</i>	23
C.2.c. <i>APCVD et autres procédés CVD</i>	24
C.2.d. <i>Parois chaudes et parois froides</i>	25
C.3. CVD DU CARBURE DE SILICIUM	25
C.3.a. <i>Histoire et applications</i>	25
C.3.b. <i>Paramètres de mise en œuvre</i>	26
C.3.c. <i>Temps de séjour en CVD de SiC</i>	29
C.3.d. <i>Importance du rapport Surface / Volume</i>	29
D. SIC-CVD POUR APPLICATIONS THERMOSTRUCTURALES.....	31

D.1.	LES MONOFILAMENTS SiC POUR LE RENFORT DE COMPOSITES	31
D.1.a.	<i>Introduction</i>	31
D.1.b.	<i>Propriétés physicochimiques des monofilaments</i>	33
D.1.c.	<i>Propriétés thermomécaniques associées</i>	37
D.2.	AUTRES DEPOTS DE SiC-CVD	40
D.2.a.	<i>SiC CNTD</i>	40
D.2.b.	<i>Billes de combustible HTR</i>	42
D.2.c.	<i>Tubes de SiC de diamètre important</i>	44
E.	CONCLUSION	45

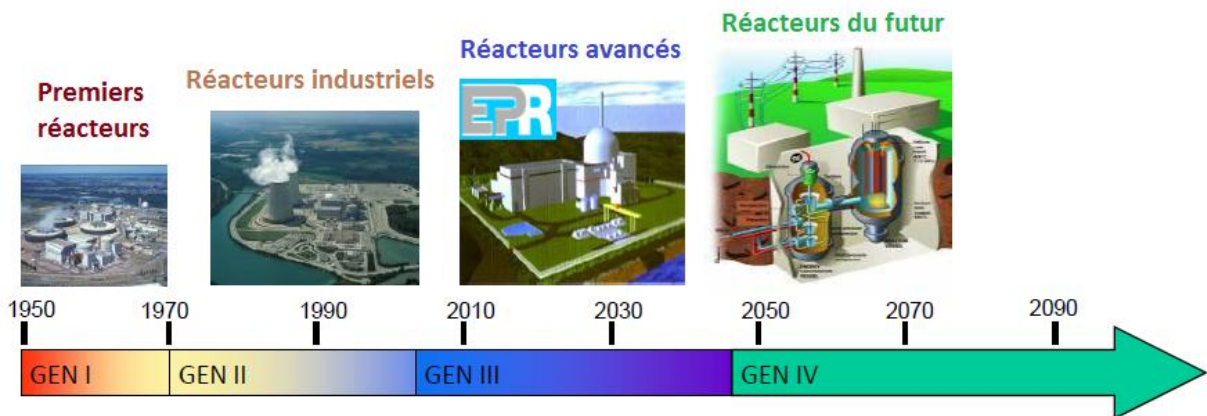
A. Contexte de l'étude

Les recherches menées au sein des secteurs industriels de pointe comme l'aérospatiale, l'aéronautique ou le nucléaire, permettent régulièrement d'aboutir à des avancées technologiques. Ces travaux témoignent de progrès à deux niveaux : le premier concerne les innovations apportées aux réacteurs nucléaires du futur, et le second le développement des matériaux composites à matrice céramique et des matériaux céramiques multicouches.

A.1. Réacteurs du futur

Dans le secteur de l'énergie nucléaire, la recherche de systèmes permettant l'amélioration des rendements, l'optimisation des ressources, une meilleure gestion des déchets et une sûreté de fonctionnement accrue, est à l'origine des évolutions passées et à venir. Ces recherches sont motivées par les enjeux économiques et environnementaux imposés par l'accroissement des besoins énergétiques mondiaux.

Des premiers modèles des années 50 aux projets prévus pour le futur, les grandes filières de réacteurs sont classées par génération. La figure I-F. 1 illustre la chronologie des technologies nucléaires, depuis leur apparition jusqu'aux prévisions pour le milieu du 21^{ème} siècle [CLE 2010A].



I-F. 1 : Générations passées et futures de réacteurs nucléaires

La première génération s'étend jusqu'aux années 70 et comprend le premier Réacteur à Eau Bouillante (REB) de Dresden 1 (USA) et le Réacteur à Eau Pressurisée (REP) de Shippingport (USA), ainsi que les premiers Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR) et les

premières centrales Magnox en Europe. La présence de RNR dans cette première génération, alors que ce sont les modèles désormais envisagés pour l'avenir, montre l'ambiguïté de la notion de génération à cheval entre époque et technologie. La deuxième génération rassemble les réacteurs construits dans les années 70 et 80, à savoir des REP et REB plus aboutis, ainsi que les réacteurs à eau lourde (PHWR – Pressurized Heavy Water Reactor) tels que le CANDU (CANada Deuterium Uranium). Elle comprend également les réacteurs refroidis au gaz en service au Royaume-Uni et le RNR à caloporteur sodium français Superphénix. La troisième génération, dont le développement a commencé dans les années 90, présente des caractéristiques de sûreté améliorées par rapport à la génération précédente. Elle est constituée des réacteurs à eau lourde sous pression (le CANDU-6) et de plusieurs réacteurs à eau ordinaire (par exemple, le réacteur américain AP600). La génération III+, qui comprend entre autres l'EPR (European Pressurized Reactor) de Flamanville, en est une sous-catégorie importante. Les réacteurs de cette génération sont ceux actuellement en cours d'installation.

Les réacteurs nucléaires de génération IV sont en cours de développement. Contrairement à la génération III qui est une amélioration de concepts éprouvés, les installations de génération IV seront de tous nouveaux systèmes, qui auront pour but de répondre aux enjeux d'une production d'énergie durable, notamment par la minimisation des déchets radioactifs et l'utilisation optimisée des ressources naturelles en combustible. Ces réacteurs du futur doivent notamment être régénérateurs (ou surgénérateurs) en produisant autant (ou plus) de matière fissile qu'ils n'en consomment. La plupart des systèmes de quatrième génération mettent en jeu des réacteurs à neutrons rapides associés à un cycle du combustible fermé. Une sélection de six filières de réacteurs innovants de quatrième génération (Génération IV) a été établie lors de la proposition américaine en 2001 d'inaugurer un Forum entre un certain nombre de pays concernés [ABR 2008].

Chacune de ces solutions nécessite des matériaux innovants qui doivent satisfaire les critères physicochimiques – transparence aux neutrons pour les RNR – thermomécaniques – allongement à la rupture, réfractarité – et de résistance à l'irradiation escomptés.

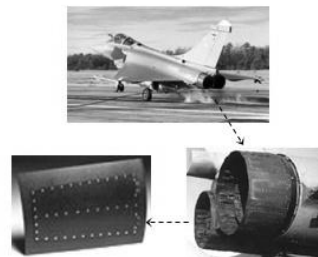
A.2. Matériaux composites

A.2.a. Introduction

Les grandes familles de matériaux sont définies par un ensemble de propriétés physicochimiques et de comportements thermomécaniques bien distincts. La connaissance et la maîtrise progressive des procédés de mise en forme ont abouti à une utilisation optimale des matériaux de base, mais elles ont également révélé leurs limites. Pour autant, la recherche et l'innovation scientifique ont permis de repousser ces frontières en synthétisant des matériaux hybrides, tirant parti de la combinaison de différents types de matériaux : les matériaux composites.

A.2.b. Matériaux composites à matrice céramique

Dans les applications proches de la température ambiante, les matériaux polymères et les composites à matrice organique ont peu à peu remplacé les métaux en raison de leur faible densité, de leur excellente résistance à la corrosion et de leur bon comportement au choc. À plus haute température, les besoins du domaine du spatial en matériaux de structure combinant légèreté, rigidité et résistance, ont conduit au développement des matériaux composites à matrice métallique, carbone ou céramique [NAS 1985]. Ces matériaux sont caractérisés par la présence d'un renfort, sous la forme de fibres ou de particules, au sein d'une matrice. Les types de renfort et de matrice, la morphologie des constituants du renfort (particules, fibres courtes ou longues) ou encore leur organisation au sein de la matrice (alignées, tissées) sont autant de paramètres agissant sur les propriétés du matériau final. Un exemple de composite à matrice céramique (CMC) à fibres longues tissées est illustré en figure I-F. 2 avec l'utilisation de composites C/SiC pour les volets secondaires de l'avion Rafale.



I-F. 2 : Volet secondaire de Rafale (composite C/SiC)

A.2.c. Matériaux multicouches

L'utilisation de matériaux dans des environnements extrêmes (hautes températures, hautes pressions, corrosion, irradiation) nécessite en outre l'association de différents constituants aux propriétés complémentaires au sein d'une même structure. Le concept de matériau multicouche [CLE 1992] [DAV 2000] présente alors une alternative ou un complément aux matériaux composites.

Il est possible de combiner les deux concepts "matériau composite" et "multicouche" [LAC 1997]. Le matériau ainsi conçu bénéficie alors de propriétés nouvelles dévolues aux modes de sollicitation thermomécanique et à l'environnement visés. Par exemple, certains travaux ont associé des interfaces multiséquentées Si-B-C au sein de matrices de matériaux composites afin de permettre l'autocicatrisation [GOU 1994] [LAM 1999].

B. Cahier des charges d'une gaine de combustible

B.1. Introduction

Parmi les six concepts de réacteur conservés lors du Forum International Génération IV, deux sont particulièrement étudiés par les équipes de recherche du CEA. Il s'agit des RNR à caloporteur gaz (ou GFR pour Gas cooled Fast Reactor) et des RNR à caloporteur sodium (ou SFR). Les réacteurs de type SFR présentent l'avantage d'avoir été largement étudiés et testés en France (Rapsodie, Phénix, Superphénix) jusqu'en 1998, avant d'être abandonnés, principalement pour des raisons de sûreté, cette technologie n'étant pas encore mature à l'époque. La principale singularité de ce RNR est la nature du caloporteur, le sodium liquide, qui possède des caractéristiques favorables d'un point de vue neutronique (période du Na_{22} : 2,6 ans) et thermique. Dans le cas du GFR, le caloporteur est donc à l'état gazeux. L'hélium ou le dioxyde de carbone peuvent être choisis pour assurer cette fonction. Le développement de cette filière réclame la réalisation d'un réacteur expérimental qui pourrait être réalisé en Europe – le réacteur ALLEGRO - avec un soutien réclamé à la France et au CEA.

Une haute température de fonctionnement est requise dans chacun de ces deux concepts. La température du combustible en conditions nominales sera de l'ordre de 400 °C à 550 °C

pour la solution SFR et de 850 °C à 1000 °C pour le concept GFR, mais pourra atteindre 1600 °C, voire 2000 °C en conditions accidentelles [ABR 2008] [CLE 2010B] [CAB 2009]. L'utilisation de matériaux de gainage à haut point de fusion est alors impérative.

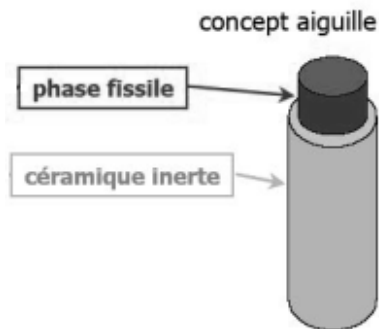
B.2. Matière fissile et matériaux de gainage

L'élément combustible est composé d'un matériau fissile contenu dans un matériau de gainage. Cet ensemble doit répondre à plusieurs exigences :

- La production d'énergie par fission sous flux neutronique rapide implique une forte densité d'atomes fissiles et l'utilisation de matériaux de gainage transparents aux neutrons.
- La transmission de la puissance thermique produite au caloporteur nécessite l'utilisation d'un matériau de gainage à conductivité thermique élevée.
- La résistance mécanique aux niveaux élevés de température pouvant être atteints réclame l'utilisation d'un matériau réfractaire.
- Les produits de fission doivent être confinés afin d'éviter la contamination du caloporteur. L'étanchéité aux produits de fission est impérative. Le matériau de gainage est alors qualifié de « première barrière » vis-à-vis du combustible.
- L'ensemble doit non seulement présenter une résistance mécanique suffisante aux températures élevées, mais aussi démontrer une aptitude à la déformation, écartant l'emploi de céramiques monolithiques.

La matière fissile employée dans les concepts SFR serait un mélange d'oxyde d'uranium et de MOX (combustible nucléaire constitué d'environ 7 % de plutonium et 93 % d'uranium appauvri). Pour les réacteurs à caloporteurs gaz, des carbures d'uranium et de plutonium seraient privilégiés. Les produits de fission sont majoritairement des isotopes du plutonium et des actinides mineurs (l'américium par exemple) [CEA 2006].

Le seul concept d'élément combustible retenu à partir de 2009 est le concept aiguille, illustré en figure I-F. 3. Il est similaire aux crayons employés actuellement dans les centrales en cours d'exploitation.



I-F. 3 : Concept d'élément combustible retenu à partir de 2009

Les travaux présentés dans cette thèse s'intéressent plus particulièrement au concept aiguille, dans lequel le combustible est contenu dans une gaine longitudinale. Afin de fonctionner dans les RNR, les matériaux de gainage actuels – des alliages métalliques comme les différentes nuances de Zircaloy – doivent être remplacés par des matériaux à la fois plus réfractaires et transparents aux neutrons.

Considéré indépendamment de la phase fissile qu'il contient, le matériau de gainage choisi doit être capable de supporter des températures explicitées plus haut, tout en permettant de garantir simultanément le confinement de la matière fissile – sous forme de pastilles – et des produits gazeux issus du processus de fission. Il doit aussi participer à l'intégrité mécanique du cœur de réacteur. Ces nouveaux concepts de réacteur fonctionnant sous flux de neutrons rapides intenses, le matériau de gainage doit également pouvoir à la fois supporter l'irradiation (pas de gonflement sous pression ni de détérioration des propriétés thermomécaniques), et ne pas modérer – thermaliser – les neutrons mis en jeu.

B.3. Innovations dans le domaine des matériaux de gainage

B.3.a. Genèse

Les critères très restrictifs requis pour les concepts sélectionnés peuvent laisser envisager dans un premier temps pour le matériau de gainage des céramiques réfractaires, plus particulièrement le carbure de silicium SiC, de zirconium ZrC, de titane TiC, ainsi que le nitrure de titane TiN et le ternaire Ti_3SiC_2 [NAP 2009] [CAB 2009]. Ces céramiques combinent une faible densité, une résistance mécanique élevée à haute température et sont inertes

chimiquement dans de nombreux milieux. Le carbure de silicium peut par exemple résister en atmosphère oxydante jusqu'à 1500 °C [COS 86] [JOR 1959] [OGB 1995] [OPI 1994]. Ces carbures ou nitrures présentent une température de fusion ou de décomposition élevée, ainsi qu'une rigidité importante. Enfin, ils sont généralement peu sensibles à l'irradiation à haute température [SNE 2007].

Cependant, contrairement aux métaux, ils ne peuvent se déformer de manière plastique à température ambiante et sont fragiles par nature. En effet, ces céramiques sont des matériaux développant des liaisons principalement à caractère covalent ou partiellement ionique. Leur utilisation en tant que composant structural peut alors conduire à des ruptures catastrophiques [VdV 1996], [BAĬ 2000], [NAS 2003] [DUP 2004].

De plus, ces composés sont très sensibles aux défauts de surface (effet d'entaille) et de fabrication (impuretés, hétérogénéité) qui sont le siège de concentration de contraintes qui fragilisent le matériau et sont responsables d'une grande dispersion de la résistance à rupture [LAB 1980], [MID 1992], [BAĬ 2000]. Le tableau I-T. 1 permet de répertorier les qualités et défauts des céramiques monolithiques par rapport à leurs homologues métalliques [BER 1998].

	CÉRAMIQUES	MÉTAUX
Qualités	<ul style="list-style-type: none"> - réfractarité - bonne inertie chimique - faible masse volumique - conservation de bonnes propriétés mécaniques à chaud 	<ul style="list-style-type: none"> - plasticité - ténacité - sensibilité aux chocs thermiques modérée - élaboration facile
Défauts	<ul style="list-style-type: none"> - fragilité - faible ténacité - aptitude à la déformation faible - élaboration délicate (pour éviter la présence de défauts) 	<ul style="list-style-type: none"> - faibles performances à haute température - oxydabilité/corrosion - densité élevée

I-T. 1 : Qualités et défauts des céramiques et métaux

Les composites à matrice céramique sont alors des candidats adaptables aux problématiques de matériaux de gainage de combustible nucléaire. Ces matériaux permettent d'associer les propriétés chimiques et thermiques des céramiques monolithiques à une certaine tolérance aux déformations et à l'endommagement. Parmi les CMC, les composites SiC/SiC fibreux sont les matériaux de référence dans le domaine de l'aérospatiale, notamment pour leur résistance à l'oxydation [FIL 1991]. Ils présentent des propriétés *a priori* intéressantes pour une application matériau de gainage.

Dans un CMC, l'association d'une matrice fragile et d'un renfort fibreux fragile conduit à l'obtention d'un matériau non fragile (« endommageable »). Dans le cas du composite SiC/SiC, une matrice SiC est directement déposée sur des fibres céramiques longues à base de SiC. Ces fibres peuvent être élaborées selon divers procédés, le plus notable historiquement étant la pyrolyse d'un précurseur organosilicié liquide, préalablement filé et rendu infusible [OKA 1990], [TAK 1993], [CHO 1995]. Il est indispensable de citer ici les fibres Nicalon, Hi-Nicalon, et enfin Hi-Nicalon S, de dernière génération, qui sont les plus intéressantes actuellement pour l'application visée [HIN 2002]. L'utilisation de fibres de génération antérieure, contenant de l'oxygène et du carbone excédentaire, peut en effet conduire sous irradiation à la délamination et à une dégradation de la tenue mécanique du matériau [MIC 2011]. Les fibres Tyranno sont également régulièrement employées, notamment la fibre SA3 dont l'emploi sera détaillé plus loin.

La matrice est généralement obtenue par CVD ou CVI (Chemical Vapor Infiltration). Concernant le carbure de silicium, il est synthétisé à partir d'un précurseur gazeux issu du système Si-C-Cl-H, comme le methyltrichlorosilane CH_3SiCl_3 . Le dépôt CVD/CVI à partir de ce précurseur chimique fait référence, et a été largement étudié au cours des dernières décennies [LES 1992], [LOU 1993], [JOS 1995], [BES 1992], [CHE 1987]. L'infiltration de cette matrice au sein de la préforme fibreuse permet d'obtenir le composite SiC/SiC, la géométrie de la préforme fibreuse – type de tissage, directions de renfort – aboutissant à des propriétés différentes [KO 1989]. Le procédé PIP (Polymer Infiltration and Pyrolysis) est également régulièrement employé, mais la pureté de la matrice et les propriétés mécaniques des composites obtenus sont nettement inférieures [KOT 2003]. Enfin, le composite SiC/SiC peut être obtenu par voie céramique à l'aide du procédé NITE (Nanopowder Infiltration and

Transient Eutectoid) [KAT 2002] [KOY 2004]. Le précurseur consiste cette fois-ci en une suspension de poudres de carbure de silicium dans laquelle sont également introduits des ajouts de frittage du SiC (Al_2O_3 , Y_2O_3) ainsi que des liants fugitifs (type polycarbosilane). Des renforts fibreux 2D préalablement recouverts d'une interphase de pyrocarbone (PyC) sont imprégnés par cette barbotine, séchés puis empilés les uns sur les autres. Ils subissent alors un traitement de frittage sous pression (15 à 20 MPa), à des températures de l'ordre de 1800 °C. Ce procédé permet d'obtenir un composite présentant une porosité inférieure à 5 %. Toutefois, les paramètres opératoires (notamment les températures d'élaboration) nécessaires à cette densification sont très contraignants vis-à-vis des fibres de SiC utilisables. Le procédé RMI (Reactive Melt Infiltration), qui consiste à faire réagir du carbone avec du silicium infiltré sous forme liquide, présente d'ailleurs le même inconvénient. De plus, ces composites devraient présenter une résistance au fluage ainsi que des propriétés mécaniques en température réduites, en raison de la présence de phases secondaires [PAI 2005]. Enfin, les composés oxydes introduits en tant qu'ajouts de frittage devraient s'activer sous irradiations neutroniques, d'où une mauvaise tenue en tant que matériau de gainage du combustible [BEN 2006].

Une des particularités des composites SiC/SiC concerne leur comportement mécanique, dit « inverse », puisque la matrice présente une déformation à la rupture inférieure à celle des fibres. De même, le module de Young de la matrice est généralement supérieur à celui des fibres. Lors de sollicitations mécaniques, la matrice se fissure au-delà de sa limite élastique. Les fibres assurent alors la cohésion du matériau composite, à condition que la liaison entre fibre et matrice ne soit pas trop forte [PRE 1988] [NAS 1998] [BER 1998].

Envisagés sous forme tubulaire pour remplacer les gaines actuelles en Zircaloy (I-F. 4), ces matériaux présentent une grande perméabilité inhérente à leur procédé de fabrication, et qui peut être encore exacerbée par la fissuration matricielle en cas de sollicitation mécanique. Ce manque d'étanchéité au gaz n'est pas compatible avec la fonction de première barrière que constitue le matériau de gaine.



I-F. 4 : Crayons (Zircaloy) de combustible en fuseaux (a)- préforme et tubes composites SiC/SiC (b)

B.3.b. Concepts autour des CMC

Les projets de gaines de combustible fondés sur l'utilisation de composites SiC/SiC sont principalement ceux de deux équipes, Ceramic Tubular Products LLC aux États-Unis, et le CEA en France. Chacun prend en compte le besoin d'adjoindre une couche supplémentaire chargée d'assurer l'étanchéité de la gaine vis-à-vis de la matière fissile. Les deux points de ce paragraphe s'attachent à présenter les spécificités et performances de chacun de ces deux concepts.

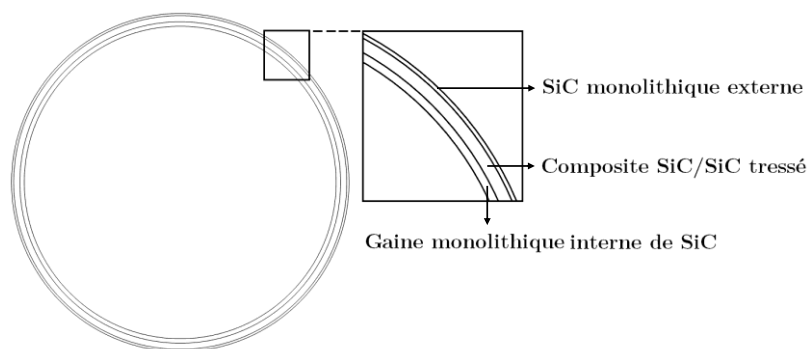
B.3.b.i. Le brevet « Triplex »

L'équipe américaine à l'origine du concept a suggéré en 2002 [FEI 2002] la réalisation d'un tube double-couche en carbure de silicium, au sein duquel la couche interne serait constituée de SiC monolithique à haute densité, chargé d'assurer l'imperméabilité du tube, tandis que la couche externe serait composée d'un composite SiC/SiC, capable de supporter les éventuelles contraintes thermomécaniques auxquelles la gaine serait exposée. Les mises en application du concept n'ont pas abouti puisque l'élaboration de ce matériau a fait face à plusieurs difficultés.

La couche interne, réalisée par frittage, contient des traces d'ajouts de frittage (bore, alumine) qui peuvent subir de fortes altérations sous irradiation. De plus, le carbure de silicium résultant de cette voie traditionnelle de synthèse est de structure cristallographique hexagonale SiC_α , contrairement au carbure de silicium constituant la matrice du composite de la couche externe, qui est typiquement sous forme cubique SiC_β . La phase SiC_α subit un taux de gonflement sous irradiation neutronique plus important que la phase SiC_β [JON 2008], ce qui peut conduire à une délamination en cours d'utilisation.

La couche externe est synthétisée à partir d'une préforme de fibres de SiC, densifiée par les procédés usuels comme la CVI ou des cycles de PIP. La préforme n'est pas précontrainte en tension sur la couche interne, alors que cette astuce permettrait d'augmenter la limite élastique de cette dernière.

Le brevet sous sa forme aboutie, "Multi-Layered Ceramic Tube for Fuel Containment Barrier And Other Applications In Nuclear And Fossil Power Plants", communément appelé brevet « Triplex » a été déposé en 2006 [FEI 2006]. Il propose une amélioration aux travaux précédents, c'est à dire la réalisation d'un tube multicouche en céramique, composé d'une couche interne en SiC monolithique, une couche centrale en composite SiC/SiC, et une couche externe elle aussi en SiC monolithique (d'où le terme « triplex »). Contrairement aux travaux initiaux, les couches de carbure de silicium monolithique seraient produites par des procédés aboutissant à une structure cristallographique comparable à celle de SiC constitutif du composite central, c'est-à-dire majoritairement cubique. Un schéma de ce tube multicouche est donné en figure I-F. 5.



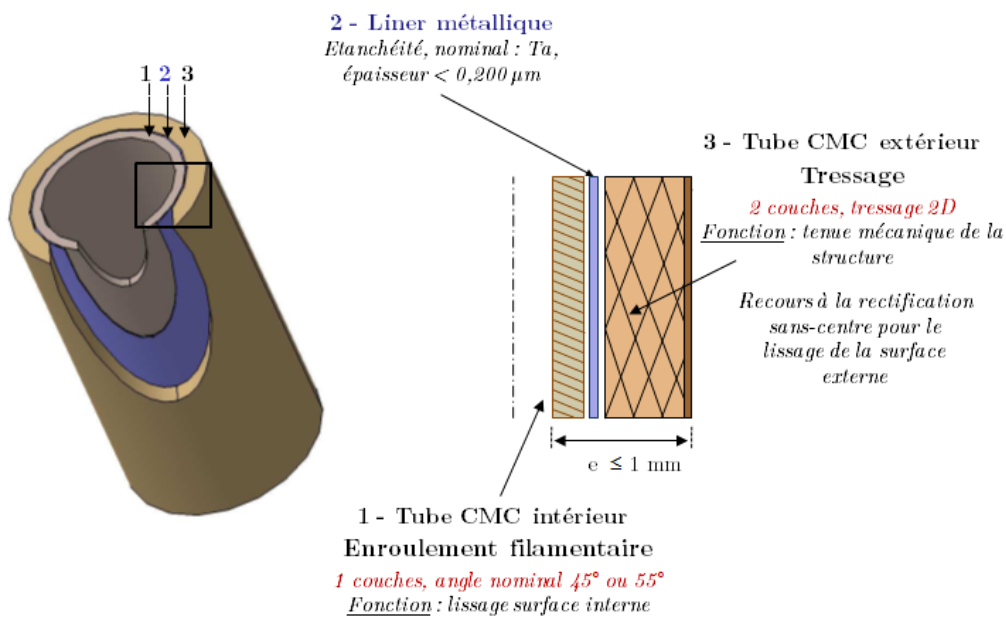
**I-F. 5 : Constituants d'une gaine « Triplex »
telle qu'envisagée dans le brevet américain [FEI 2006]**

Le carbure de silicium de la couche interne pourrait être élaboré par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), afin d'obtenir les propriétés physicochimiques désirées (pureté et structure cristalline). Le composite central serait obtenu par CVI d'une matrice SiC dans un tressage SiC commercial. Cette tresse est constituée de 500 à 1600 fibres de 8 à 14 μm de diamètres. En raison de la pureté désirée, il est possible de supposer qu'il s'agit de fibres de dernière génération du type Hi-Nicalon S (Nippon Carbon Co.) [ICH 2000], ou de fibres Tyranno SA3 (UBE Ind.) [MIC 2011]. Le tressage est adapté de façon à améliorer la résistance radiale, notamment en pression interne. La résistance au délaminage est également optimisée à l'aide du type de tressage. Afin d'assurer de bonnes propriétés mécaniques à l'assemblage final, la contribution de la couche composite doit être prépondérante. L'épaisseur de cette couche centrale doit alors être environ deux fois supérieure à celle de la couche monolithique interne. La couche externe serait également déposée par CVD, et l'état de surface sera éventuellement ajusté par des préparations mécaniques de surface. Le rôle de cette nouvelle couche est une protection de la gaine vis-à-vis de l'extérieur, afin de limiter la dégradation éventuelle de la couche centrale par l'environnement.

Le brevet précise également qu'en cas de difficulté d'obtention de longueurs suffisantes, notamment au niveau de l'élaboration de la couche interne, il est possible d'employer des techniques d'assemblage par brasage [NGU 2011] ou pyrolyse micro-ondes de polymères précéramiques [DON 1995],[KOH 2002] afin d'assembler plusieurs tubes de SiC plus courts. Les couches supplémentaires seraient alors rajoutées par la suite. Il paraît envisageable d'effectuer le tressage autour d'un tube assemblé, et éventuellement la densification par CVI, bien que cela requiert un temps particulièrement long. Cependant, même pour des tubes de longueurs modestes nécessitant un assemblage, l'épaisseur visée par CVD demande des vitesses de dépôt très élevées, pour lesquelles les auteurs ne donnent pas de protocole particulier. Les idées exposées n'ayant pas encore fait l'objet de réalisations concrètes, ce concept mérite d'être considéré avec prudence.

B.3.b.ii. Le brevet « Sandwich »

Le concept « sandwich » adopte une démarche similaire, en combinant les notions de composites à matrice céramique et d'une structure multicouche, mais en intervertissant les positions des parties denses et en composite. Ainsi, le brevet "Tube multicouche amélioré en matériau composite à matrice céramique (CMC), gaine de combustible nucléaire en résultant et procédé de fabrication associés" [ZAB 2011], déposé par le CEA en 2011, propose d'enfermer une couche dense entre deux tubes composites SiC/SiC. Ce concept est illustré dans la figure I-F. 6.

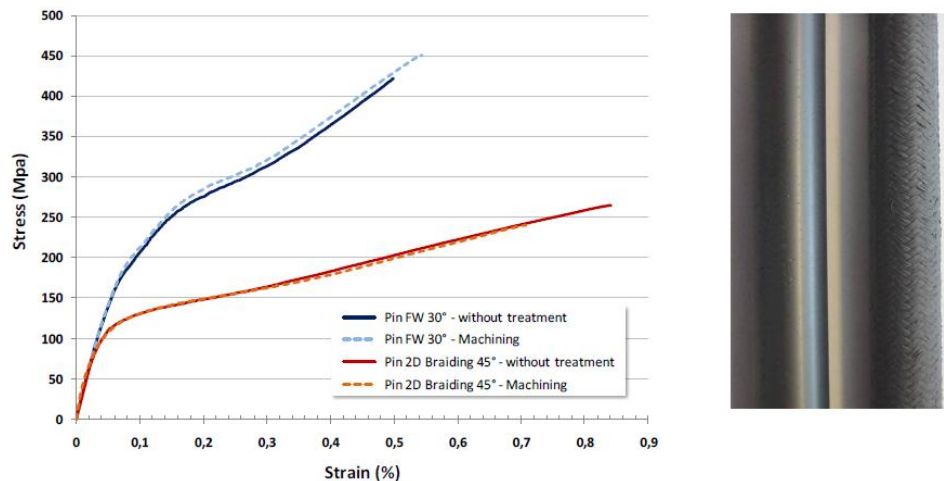


I-F. 6 : Constituants d'une gaine "sandwich" telle que présentée par les équipes du CEA [ZAB 2011]

La couche centrale est préférentiellement constituée d'un liner métallique insensible à l'irradiation de neutrons, comme le tantale Ta ou le niobium Nb. Il s'éloigne en ce point du concept précédent qui privilégiait un assemblage tout SiC. En revanche, l'utilisation d'un liner métallique permet d'assurer l'étanchéité de la structure pour des déformations très importantes. Une couche de tantale de 100 μm peut par exemple présenter un allongement à la rupture de près de 15 %, contrairement au carbure de silicium qui reste un matériau céramique et donc intrinsèquement fragile. L'épaisseur du liner métallique doit être comprise entre 50 et 100 μm afin d'assurer ce rôle.

Les deux tubes CMC qui l'entourent sont élaborés avec des fibres de carbure de silicium de dernière génération, c'est-à-dire des fibres Hi-Nicalon S ou Tyranno SA3 (UBE Ind.). La texturation des deux couches composites est néanmoins différente. Ainsi, s'ils sont tous deux densifiés par CVI, le renfort du tube intérieur est préférentiellement réalisé par enroulement filamentaire alors que le tube externe fait appel à un tressage 2D ou 3D interlock. L'enroulement filamentaire permet d'avoir une surface interne de la gaine relativement lisse, alors que le tube SiC/SiC tressé confère des propriétés mécaniques élevées, exigées dans le cahier des charges. Selon l'angle de tressage choisi, il est possible de favoriser la résistance à la pression interne (renfort radial) ou l'allongement à la rupture (renfort axial).

Alors que la surface interne de la gaine multicouche est relativement lisse grâce à l'enroulement filamentaire, la structure tressée ne permet pas d'aboutir à une surface externe acceptable sans recours à des opérations supplémentaires. Le lissage est assuré par des opérations d'usinage dit de rectification sans centre et d'un dépôt supplémentaire par CVD, sans que ce traitement n'abaisse les propriétés mécaniques de l'assemblage (I-F. 7) [LOR 2011]. Les principales difficultés associées à ce concept sont liées à l'utilisation du liner métallique réfractaire (mise en forme, assemblage, interaction thermomécaniques et physicochimiques).



I-F. 7 : Influence de l'usinage externe sur les propriétés mécaniques [LOR 2011]

B.3.c. Cadre de l'étude

Les travaux présentés dans cette thèse concernent la mise en place d'un procédé de dépôt capable d'élaborer une gaine monolithique tubulaire de carbure de silicium SiC apte à

satisfaire le concept présenté dans le brevet américain. L'objectif est de réaliser une couche de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur, de composition chimique contrôlée, et présentant des propriétés mécaniques supérieures à celles de dépôts CVI classiques. Un accent tout particulier est donné à l'obtention d'un état de surface lisse. Un tel revêtement pourrait trouver des applications dans plusieurs autres domaines industriels. En effet, le comportement mécanique médiocre de revêtements épais de SiC issus de procédés d'élaboration "classiques" est un frein à leur exploitation pour des applications thermostructurales.

C. Élaboration de carbure de silicium par APCVD

Les études et concepts évoqués plus haut montrent l'intérêt du carbure de silicium parmi les céramiques réfractaires, pour la fabrication des CMC. Cette partie s'attache à présenter en détails ce matériau, puis à en expliquer la synthèse par CVD à pression atmosphérique, qui sera le procédé d'élaboration retenu pour cette étude.

C.1. Carbure de silicium

C.1.a. *Introduction*

Le carbure de silicium est un matériau introuvable sur Terre à l'état naturel. Berzélius l'obtint au cours d'expérimentations en 1824, mais c'est Acheson qui proposa en 1891 la première synthèse reproductible. Il s'agit de porter à très haute température un mélange de silice et de coke au travers duquel circule un courant via des électrodes en graphite [KNI 1963]. Il a ainsi donné son nom au procédé, actuellement employé dans l'industrie de fabrication de poudre de SiC.

Cette méthode d'élaboration conduit à des matériaux pulvérulents et impurs, ce qui a limité l'utilisation de SiC jusqu'à l'apparition de nouveaux procédés. Étudié dans les laboratoires et parvenant dans les industries aussi diverses que la microélectronique, l'aérospatiale ou le nucléaire, le carbure de silicium connaît un nouvel essor depuis les années 60, et les applications ne cessent de se développer encore aujourd'hui.

C.1.b. Cristallographie de SiC

Le motif de base du carbure de silicium est un tétraèdre de carbone au centre duquel est placé un atome de silicium (ou inversement un tétraèdre de silicium centré sur un atome de carbone). La distance interatomique Si-C est égale à 1,89 Å, et la liaison est à caractère fortement covalent (88 %). SiC n'a pas de domaine de non-stœchiométrie, ainsi tout écart d'un rapport atomique Si/C égal à 1 se traduit par l'apparition d'une phase supplémentaire de silicium ou de carbone [LOU 1995].

SiC peut se trouver sous plus de 200 structures cristallographiques différentes, appelées polytypes [VER 1966]. Quelle que soit la structure considérée, elle est composée de bicouches compacts élémentaires silicium / carbone, et la différence de structure est uniquement due à la façon dont ils sont empilés. Le cristal de SiC correspond à l'empilement de bicouches constitués de ces tétraèdres SiC₄ ou CSi₄, et selon le polytype, la structure varie de celle de la blende (symétrie cubique) à celle de la wurtzite (symétrie hexagonale) en passant par bien d'autres mailles hexagonales ou rhomboédriques de plus grande taille [JEP 1983].

Les différents polytypes de SiC sont généralement désignés par la notation de Ramsdell, par [NX], avec N le nombre de bicouches formant la maille élémentaire, et X la symétrie du réseau, les symétries les plus courantes étant les symétries cubique C, hexagonale H et rhomboédrique R. Peu de structures présentent un intérêt technologique majeur, ce sont principalement les formes hexagonales SiC-2H, SiC-4H et SiC-6H (ou SiC_{*α*}), ainsi que la structure blende SiC-3C, (ou SiC_{*β*}) qui sont le plus souvent rencontrées.

C.1.c. Propriétés et applications

Les propriétés intrinsèques de SiC varient selon la pureté (dopage) et le polytype, qui dépendent eux-mêmes de la méthode d'élaboration. Il est néanmoins possible de donner les caractéristiques moyennes de ce matériau. Parmi ses homologues carbures et nitrures réfractaires cités en B.3.a., SiC est généralement connu pour son extrême dureté (comprise entre 9 et 9,5 dans l'échelle de Mohs, entre l'alumine et le diamant) [MUN 1997], ce qui en fait un candidat de choix pour la réalisation d'outils de coupe. Il possède un caractère fragile marqué, comme l'ensemble des céramiques techniques. Sa densité théorique est de 3,21.

Au niveau des propriétés mécaniques, il possède un module de Young élevé ($400 \text{ GPa} < E < 500 \text{ GPa}$) [MUN 1997] et sa résistance mécanique est également élevée, pouvant atteindre 620 MPa en flexion et 4500 MPa en compression.

SiC est inerte chimiquement. Il est très résistant aux acides (HNO_3 , H_2SO_4), et seules quelques bases concentrées à haute température (KOH) l'affectent. D'un point de vue thermique, il ne subit pas d'altération jusqu'à 2500 °C environ. Sa conductivité thermique élevée ($\lambda = 250 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) rend son emploi usuel dans des systèmes d'échangeurs thermiques, particulièrement en atmosphère corrosive en tirant profit de son inertie chimique. Il s'oxyde la plupart du temps de manière passive, pour aboutir à une couche d'oxyde protectrice SiO_2 , ce qui en fait un candidat idéal pour les applications sous air jusqu'à 1400 - 1500 °C.

D'autre part, le caractère covalent de la liaison Si-C confère au carbure de silicium un faible coefficient de dilatation thermique ($\alpha = 5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$), ainsi qu'une très bonne aptitude au polissage, ce qui permet son utilisation pour des applications optiques (miroirs, lentilles). Résistant aux radiations, il peut également être utilisé dans des domaines comme l'aérospatiale (satellites) ou bien sûr le nucléaire, comme discuté dans les parties précédentes.

Enfin, avec une importante bande interdite, variant de 2,4 à 3,3 eV [CAS 1996], SiC appartient à la famille des semi-conducteurs. Ces valeurs de gap relativement élevées lui confèrent un champ électrique de claquage important. Combiné à sa conductivité thermique élevée, ces propriétés lui donnent une excellente tenue en tension, et une excellente aptitude au passage de très fortes densités de courant. Le carbure de silicium est ainsi devenu le matériau de prédilection pour la réalisation des composants électriques de puissance.

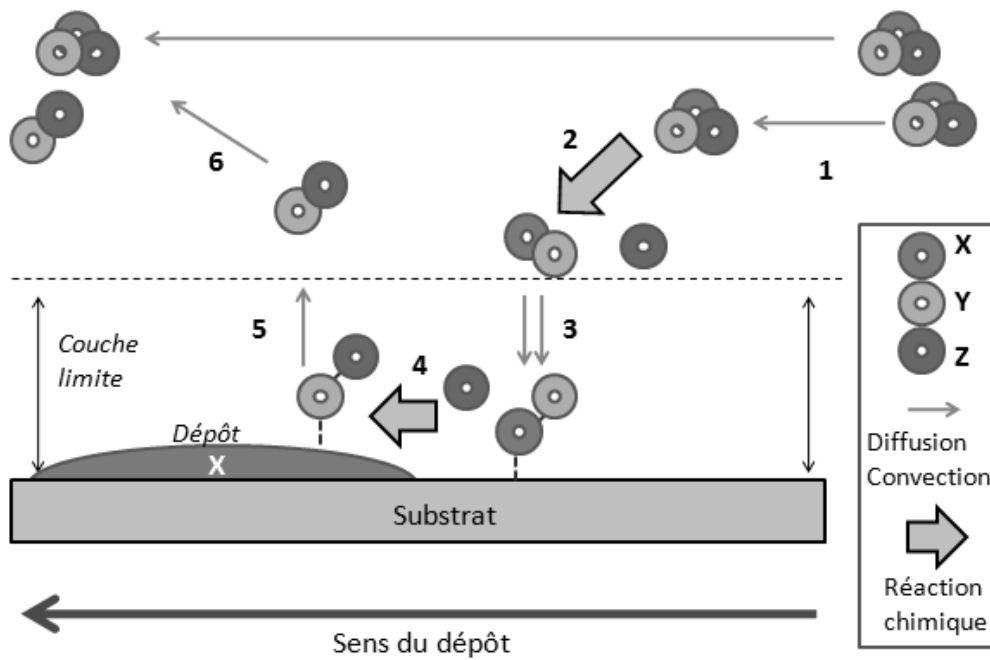
Ce remarquable matériau, initialement utilisé en tant qu'abrasif ou comme élément réfractaire, se rencontre désormais dans divers nouveaux domaines. Les méthodes d'élaboration se sont diversifiées, et conduisent à des variations de caractéristiques assez importantes. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une des techniques d'élaboration adaptée à l'obtention de SiC de grande pureté et aux propriétés mécaniques élevées. Les parties suivantes s'attachent à décrire ce procédé et son application pour la synthèse de carbure de silicium.

C.2. Procédé chimique de dépôt à partir d'une phase gazeuse

C.2.a. Principe

L'élaboration par voie gazeuse est obtenue par des réactions chimiques qui transforment à la surface d'un substrat massif des molécules présentes dans la phase gazeuse en un solide minéral. Les réactions chimiques devant être activées, le substrat est chauffé, mais à une température largement inférieure à la température de frittage, de fusion ou de décomposition du matériau à déposer [PAR 2001][CHO 2003][PAU 2004]. C'est ce dernier point qui rend cette technique d'élaboration particulièrement intéressante. Par exemple, SiC est élaboré environ à 1000°C en CVD alors que sa température de frittage est typiquement de 2000°C. Lorsque le dépôt a lieu à la surface du substrat, la technique employée est la CVD (Chemical Vapor Deposition), alors qu'au sein de la porosité du substrat, le terme de CVI (Chemical Vapor Infiltration) est préféré. Le procédé CVD s'avère une technique de choix pour l'élaboration de films protecteurs, car il permet l'obtention de matériaux très purs et denses, dont les propriétés physico-chimiques (morphologie, structure, composition...) peuvent être largement modifiées en jouant sur les paramètres d'élaboration (pression, température, composition de la phase gazeuse) et sur les caractéristiques géométriques et thermiques du réacteur. Il permet en outre de revêtir des substrats de géométrie complexe. Le revêtement élaboré par CVD est le résultat d'un processus physico-chimique complexe, illustré dans la figure I-F. 8, qui peut être décrit par la séquence d'étapes suivante :

- ① Transport du mélange gazeux, par convection forcée, vers la zone chaude.
- ② Réactions homogènes en phase vapeur conduisant à la décomposition du précurseur et à la formation d'intermédiaires réactionnels.
- ③ Diffusion des intermédiaires réactifs, à travers la couche limite, vers la surface du substrat.
- ④ Réactions hétérogènes au contact du substrat, menant à la formation du dépôt : (i) adsorption des espèces réactives, (ii) réactions entre espèces adsorbées, ou entre espèces adsorbées et espèces en phase gazeuse, (iii) désorption des produits de réaction vers la phase gazeuse.
- ⑤ Transport des espèces produites et n'ayant pas réagi, par diffusion à travers la couche limite, puis par convection forcée vers la sortie du réacteur.



I-F. 8 : Processus de la CVD

Deux étapes successives sont responsables de la formation du solide : la nucléation et la croissance [PLA 2007]. L'étape de nucléation correspond aux toutes premières étapes de la formation du dépôt. Elle résulte de l'adsorption d'espèces puis leur agglomération sur le substrat sous la forme d'un germe. Suivant l'intensité des liaisons entre substrat et dépôt, et plus généralement selon les conditions de dépôt (T, P, sursaturation...), ce dernier peut apparaître localement sous la forme de germes tridimensionnels ou de façon beaucoup plus continue via une monocouche. L'étape de croissance du dépôt s'effectue ensuite par adsorption de nouvelles espèces sources provenant de la phase vapeur, par diffusion à la surface et incorporation au niveau des zones de défauts.

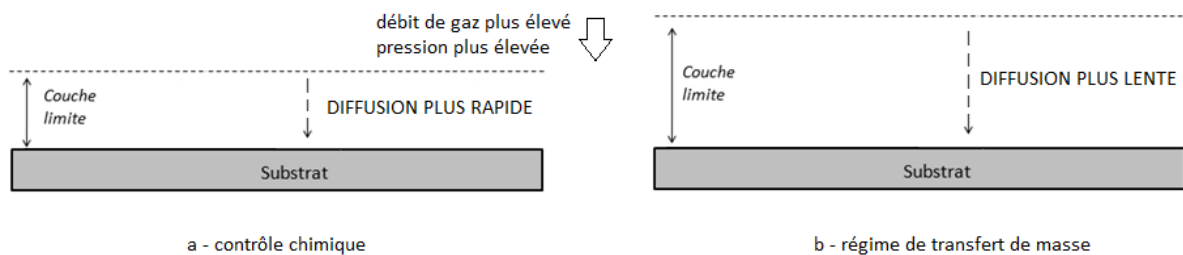
Deux types d'adsorption des espèces intermédiaires sur le substrat sont à distinguer : la chimisorption et la physisorption [LOU 1995] [SOU 1997] [THI 2010]. La chimisorption implique des modifications structurales de la molécule : dissociations et créations de liaisons chimiques avec le substrat pour créer une couche monomoléculaire. C'est ce type d'adsorption qui est principalement mis en œuvre dans la CVD de SiC. La physisorption met en jeu des liaisons plus faibles, de type Van der Waals. Ce type d'adsorption peut jouer dans certains cas

un rôle prépondérant, par exemple lors de fortes maturations de la phase gazeuse dans le cas du dépôt de pyrocarbone PyC [BEN 1996].

Le procédé CVD met donc en jeu des processus physico-chimiques, complexes et multiples, qui regroupent des phénomènes de transport de matière, ainsi que des réactions chimiques homogènes et hétérogènes. Le processus global de dépôt est régi à la fois par des considérations d'ordre thermodynamique et cinétique.

C.2.b. Régimes de dépôt

Les étapes précédemment énumérées ne sont pas indépendantes les unes des autres. Dans un processus où les étapes sont en série, l'étape ayant la vitesse la plus faible limite la vitesse globale du processus. En CVD, celle-ci est généralement considérée comme la vitesse de dépôt de la phase solide. Deux cas se rencontrent fréquemment [PIE 1992]. Dans le premier, les réactions menant au dépôt sont lentes (étape 2 et 4) par rapport au transport de matière (étape 1 et 3). Le régime cinétique est alors contrôlé par les réactions chimiques (I-F. 9). Le système est alors dit en contrôle chimique, et il peut être soit homogène soit hétérogène, en fonction des réactions qui limitent la cinétique. Dans le deuxième cas, les réactions sont très rapides par rapport au transport de matière qui est alors l'étape limitante. Le système est alors dit en régime de transfert de masse. Ce régime peut être soit convectif soit diffusionnel. L'ensemble des paramètres de la CVD détermine la nature du phénomène limitant.



I-F. 9 : Principes de la CVD – considérations cinétiques d'après Pierson [PIE 1992]

Un régime cinétique contrôlé par les réactions chimiques peut être généralement établi pour des conditions de CVD à faible température, à faible pression totale et à débit total élevé. Cependant, la vitesse de dépôt dans ces conditions est faible, ce qui augmente le temps d'élaboration des matériaux. Pour obtenir des vitesses de dépôt élevées, une température

relativement élevée et une pression totale plus importante sont alors favorables. Ces conditions, plus propices à un régime de transfert de masse, peuvent se révéler pénalisantes en termes d'uniformité de vitesse de dépôt. En effet, celle-ci est fortement influencée par l'écoulement du gaz autour du substrat.

C.2.c. APCVD et autres procédés CVD

Il existe un nombre important de variantes de procédé CVD, qui sont adaptées à certaines applications. Il est ainsi possible de citer la CVD pulsée (PCVD), au cours de laquelle des gaz de nature différentes sont injectés successivement par pulses, la PECVD, qui utilise un plasma (Plasma Enhanced) pour activer les réactions chimiques à plus basse température, ou encore la RCVD (Réactive), variante encore marginale où une partie du substrat réagit avec le gaz et est consommée pour aboutir à la formation du revêtement.

Les pressions réduites tendent à limiter les réactions en phase gazeuse non désirées et augmentent l'uniformité des films le long des substrats. La plupart des procédés CVD actuels fonctionnent ainsi en basse pression (LPCVD) voire en vide très poussé (UHVCVD).

Par opposition à ces procédés usuels, la CVD à pression atmosphérique, ou APCVD, est plus difficile à maîtriser mais peut conduire à des vitesses de dépôts bien plus élevées. La CVD à pression atmosphérique possède en outre l'avantage de s'affranchir des systèmes de vide poussé, permettant la mise en place d'équipements plus volumineux. En particulier, elle peut être employée pour des procédés en continu, tant dans les domaines de l'électronique [GOR 2001] que des composites [BOI 1992].

Ainsi, la nécessité d'obtenir des dépôts de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur et la volonté de réaliser ces revêtements en continu tend à favoriser l'utilisation d'un procédé à pression atmosphérique dans le cadre de cette étude. Des systèmes de dépôt APCVD ont déjà été mis en place pour l'obtention de SiC par CVD. C'est notamment le cas pour des équipements de recherche et des installations industrielles travaillant sur le dépôt de SiC-CVD sur des monofilaments en continu, qui seront détaillés plus loin.

C.2.d. Parois chaudes et parois froides

Les techniques de CVD peuvent également se différencier par leur système de chauffage. Les réacteurs à parois chaudes, pour lesquels parois et substrat sont chauffés simultanément, sont ainsi à distinguer des réacteurs à parois froides, où seul le substrat est porté à haute température.

Les réacteurs à parois chaudes sont le plus souvent des fours conventionnels, et le dépôt s'y produit sur les parois de la chambre aussi bien que sur le substrat, ce qui entraîne des difficultés de maintenance et un rendement plus faible. Au sein des réacteurs à parois froides, le substrat est chauffé soit par effet Joule, soit, le plus souvent, par induction via un champ haute fréquence émis par une bobine.

Dans un réacteur isotherme (cas des parois chaudes), les gaz subissent une décomposition due aux réactions en phase homogène avant d'atteindre le substrat. Dans le cas des réacteurs à gradient de température (parois froides), les gaz arrivent à proximité du substrat sans avoir préalablement réagi. Les réacteurs à parois froides présentent ainsi l'avantage de ne pas générer de revêtement parasite sur les parois de la chambre réactionnelle, ce qui tend à augmenter le rendement de dépôt sur le substrat, mais un écoulement irrégulier des gaz peut engendrer des inhomogénéités. Inversement, les réacteurs à parois chaudes assurent une bonne homogénéité de la phase gazeuse autour du substrat et donc à la surface de la pièce.

C.3. CVD du carbure de silicium

C.3.a. Histoire et applications

Le procédé CVD a été adapté à la synthèse de revêtements fins ou épais de carbure de silicium depuis bientôt 50 ans [GUL 1968]. Deux systèmes ont été largement étudiés dans la littérature : Si-C-H puis Si-C-H-Cl. Le mélange réactif est en général associé à un gaz vecteur, l'hydrogène H_2 ou parfois l'argon Ar. Pour quasiment tous les mélanges du premier système chimique, l'utilisation de précurseurs distincts est nécessaire pour fournir le carbone et le silicium du dépôt de SiC. Le silane SiH_4 est associé à un hydrocarbure saturé C_3H_8 [HAR 1986] [STI 1984] [VEI 1992] ou insaturé C_2H_2 [KOM 1990]. C'est également le cas pour certains mélanges du système Si-C-H-Cl. Par exemple, les mélanges gazeux $SiCl_4/CH_4$ ou $SiHCl_3/C_3H_8$

sont des systèmes silane/hydrocarbure parfois utilisés. Des systèmes chimiques plus complexes, peuvent également être rencontrés, comme $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{HCl}$ [OSH 1989]. Dans le cas de la voie Si-C-H-Cl, les organosiliciés utilisés dans la recherche comme dans l'industrie permettent d'apporter simultanément le silicium et le carbone dans le mélange réactif. Il s'agit principalement du méthyltrichlorosilane (MTS), et plus rarement du dichlorométhylsilane (DCMS) [BOI 1992] et du diméthylchlorosilane (DMDS) [CAG 1993].

Le revêtement obtenu par CVD est généralement de structure cubique (SiC_β) (avec beaucoup de fautes d'empilement dans le cas d'une CVD à basse température et avec forte sursaturation de la phase gazeuse) [CHI 1977] [SCH 1980] [NAN 1991].

L'excès de l'un ou l'autre des éléments conduisant à l'apparition d'une seconde phase [LOU 1995], les dépôts sont de type $\text{SiC} + \text{C}$ en cas d'excès de carbone ou $\text{SiC} + \text{Si}$ en présence de silicium excédentaire.

Le dépôt de SiC par CVD est régulièrement employé à l'échelle industrielle dans le domaine des semi-conducteurs pour la synthèse de wafers [NISH 1982] mais également pour les composants des chambres de réacteurs chimiques à haute température, dans le domaine de l'optique (pour la réalisation de miroirs spatiaux), et également en tant que revêtement de protection, par exemple pour l'enrobage d'éléments combustibles nucléaires ou pour l'électronique de puissance. Le procédé CVI est quant à lui la méthode de prédilection pour la densification de composites fibreux SiC/SiC . Les renforts fibreux céramiques constitués de fibres de très petit diamètre ($\phi \approx 10 \mu\text{m}$), peuvent ainsi être densifiés suivant des processus pouvant durer plusieurs semaines.

C.3.b. Paramètres de mise en œuvre

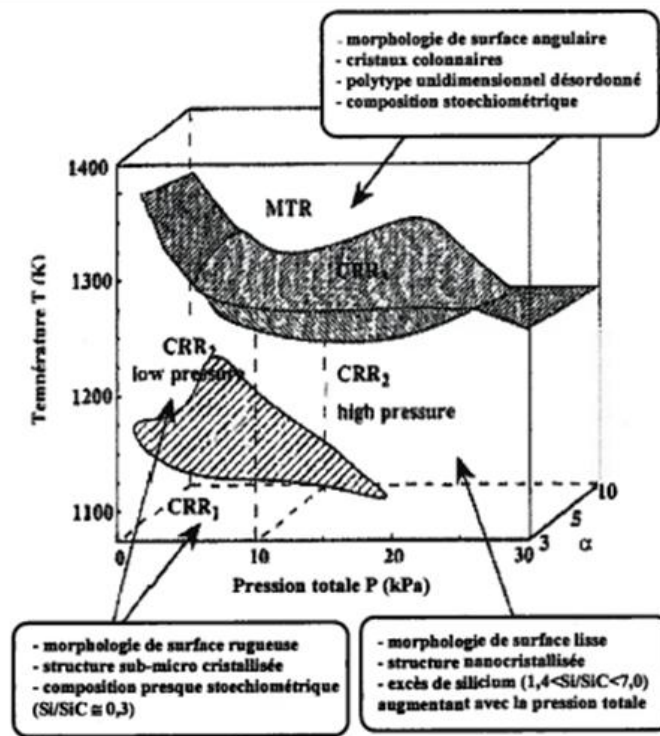
La CVD du carbure de silicium dépend principalement des conditions de température, de pression totale au sein du réacteur, de débit total auquel le mélange de gaz est introduit et de la nature du mélange initial injecté. Le débit total influe sur le temps de séjour des espèces réactives au sein de la zone chaude et donc sur l'avancement des réactions chimiques homogènes, alors que la constitution du mélange influe sur la pression partielle des espèces (précurseurs et intermédiaires) siliciées et carbonées au voisinage du substrat, disponibles pour les réactions de dépôt.

Dans le cas d'un précurseur réactif constitué d'une molécule contenant à la fois le silicium et le carbone, il est usuel de définir le paramètre α correspondant à la dilution du précurseur dans l'hydrogène.

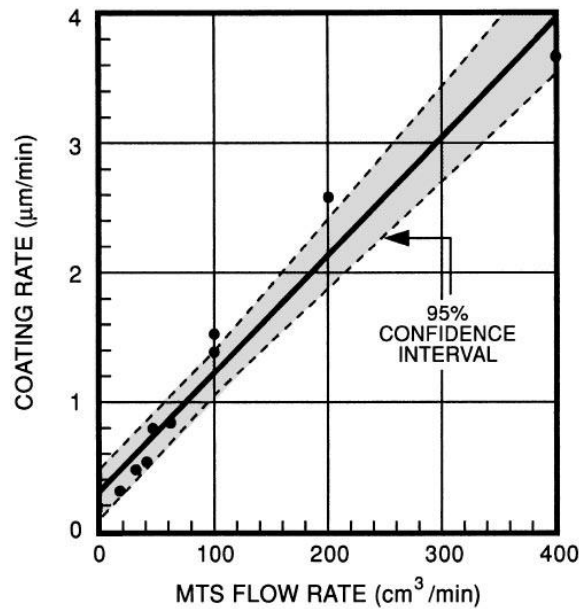
$$\alpha = \frac{Q_{H_2}}{Q_{pr\acute{e}curseur}}$$

Le lien entre les paramètres de dépôt et le régime de dépôt qui en résulte a été établi pour le système MTS/H₂ [LOU 1995] pour des dilutions variant entre 3 et 10. La gamme de température explorée était comprise entre 900 °C et 1100 °C, et la pression de 1 à 30 kPa. La figure I-F. 10 qui résume cette étude [LOU 1993], confirme les tendances décrites en C.2.b, et en particulier l'observation d'un régime de transfert de masse à température et pression élevées. A plus basse température, des régimes contrôlés par les réactions chimiques de natures différentes peuvent être observés selon les conditions de P, T et α étudiées.

Pour des dépôts réalisés à pression atmosphérique et à haute température, il est alors assez naturel de s'attendre à un régime de transfert de masse. L'étude de dépôts en continu de SiC [LAC 1998] sur des fibres de carbone a permis de confirmer cette tendance. Dans ces travaux, les dépôts sont réalisés à 1250 °C et à pression atmosphérique, la fibre de carbone défilant dans un réacteur à parois froides de 3,2 cm de diamètre. La vitesse de dépôt observée augmente linéairement avec le débit de MTS introduit dans le réacteur (I-F. 11), ce qui est caractéristique d'un régime de transfert de masse.



I-F. 10 : Diagramme corrélant les conditions de dépôts à la cinétique et aux propriétés physico-chimiques des dépôts [LOU 1993]



I-F. 11 : Dépendance des cinétiques de dépôt sur l'apport de MTS [LACK 1998]

C.3.c. Temps de séjour en CVD de SiC

Le temps de séjour dans la zone chaude dépend de la pression de travail, de la température et du débit total, et peut être défini ainsi :

$$t_{\text{séjour}} = \frac{L_{\text{ZC}}}{v_{\text{gaz}}} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0} = \frac{L_{\text{ZC}}}{\frac{Q_{\text{tot}}}{A}} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0}$$

Où L_{ZC} correspond à la longueur considérée comme étant le siège de réactions, T_0 et P_0 les pressions et températures standard, et Q_{tot} le débit total injecté, donné pour ces mêmes conditions. A est la section traversée par le mélange gazeux.

Différentes études de la CVD de SiC ou du PyC mettent en évidence l'influence du temps de séjour sur les propriétés du dépôt [LOU 1995] [MOU 2004] [LPO 2005].

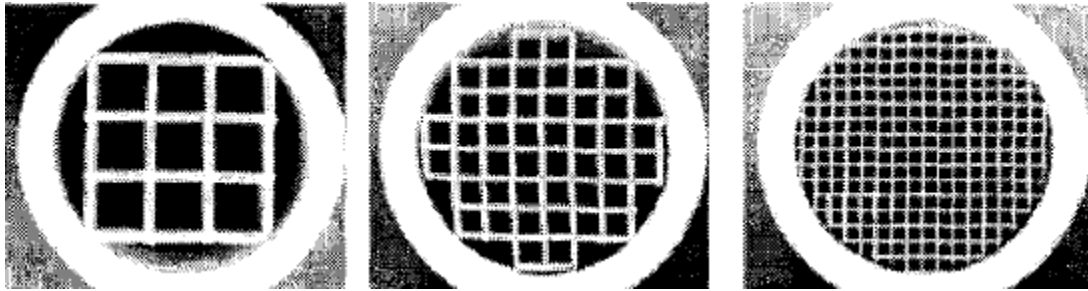
C.3.d. Importance du rapport Surface / Volume

Plusieurs études ont mis en lumière l'influence de la proportion de surface réactive A_s disponible dans le volume réactionnel V_r . Cette notion a été introduite par Hüttinger en 1998 [HUT 1998], qui pour la première fois fait apparaître ce rapport de manière explicite et le présente comme le "troisième paramètre" de la CVD, en complément de la température et des pressions totales et partielles (c'est-à-dire de chaque constituant du mélange). Dans cette étude de dépôt de carbone pyrolytique (PyC) par CVD, il précise que certaines études précédentes [MEY 1993] [SCO 1988] tendaient déjà à prouver l'importance de ce paramètre, bien que pas encore clairement identifié.

Les procédés CVD mettent en compétition les réactions en phase gazeuse et celles au niveau du substrat, les réactions hétérogènes, aboutissant au dépôt solide (*cf* C.2.). Le rapport A_s/V_r influe sur cette compétition : le volume réactionnel agit comme un réservoir de mélange réactif, tandis que la surface de substrat disponible correspond à un lieu de consommation des espèces réactives. Réduire le premier ou augmenter la seconde ont alors la même influence, à savoir favoriser les réactions hétérogènes.

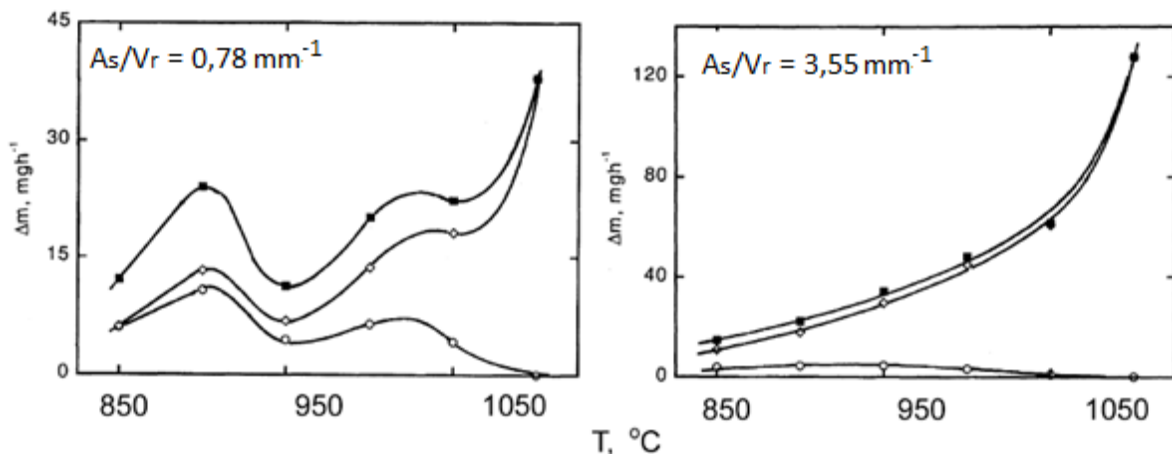
Pour la CVD du carbure de silicium, les cinétiques de dépôt et les compositions obtenues pour des rapports surface sur volume A_s/V_r variables ont été étudiées

[ZHA 2001A][ZHA 2001B] [REZ 2002] en utilisant des substrats alvéolaires de tailles différentes (I-F. 12).



I-F. 12 : Grilles en cordiérite offrant des ratios A_s/V_r croissants [ZHA 2001A]

Les paramètres choisis pour cette étude sont une pression élevée de 90 kPa, l'utilisation du MTS en tant que précurseur de SiC, et une température de dépôt comprise entre 800 °C et 1100 °C. Des temps de séjour variables ont été appliqués, compris entre 0,3 s et 0,9 s. Au niveau cinétique, un comportement très singulier a été mis en avant pour les plus faibles ratios A_s/V_r , avec l'apparition de deux maximums de vitesses de dépôt successifs en fonction de T, l'un se situant aux alentours de 900 °C, et le suivant à 1025 °C (I-F. 13). Ce phénomène n'étant pas observé pour les ratios A_s/V_r plus importants, il est uniquement dû à l'influence des réactions en phase gazeuse qui sont prépondérantes dans ce cas de figure. Le temps de maturation avant dépôt permet l'obtention d'un second régime réactionnel.



I-F. 13 : Cinétiques de dépôt de SiC, Si et totale pour des ratios A_s/V_r croissants [ZHA 2001A]

L'étude du dépôt montre par ailleurs que la partie déposée à plus basse température donne lieu à un revêtement largement excédentaire en silicium, alors que le dépôt à plus haute

température est proche de la stœchiométrie. Cette caractéristique a été relevée par la plupart des équipes travaillant sur la CVD du carbure de silicium [JOS 1996] [BES 1992] [YEH 1995]. A faible température, le co-dépôt de silicium est favorisé car les cinétiques des réactions hétérogènes impliquant les précurseurs effectifs de silicium sont plus élevées que celles mettant en jeu les précurseurs de carbone.

La disparition de l'excès de Si en augmentant le ratio A_s/V_r , tous les autres paramètres étant fixés, montre une influence forte de ce "troisième paramètre" : la consommation par les réactions hétérogènes des espèces siliciées plus réactives se traduit par un rééquilibre de la stœchiométrie du dépôt.

D. SiC-CVD pour applications thermostructurales

Le procédé, la CVD à pression atmosphérique, ayant été retenu pour l'élaboration des tubes de SiC monolithiques, il est nécessaire de passer en revue les propriétés des différents dépôts réalisés dans des conditions similaires. Les méthodes décrites permettent d'aboutir à des revêtements de SiC-CVD qui se rapprochent du cahier des charges décrit plus haut, que ce soit par leurs caractéristiques physicochimiques, le processus de croissance du dépôt, les vitesses de dépôt importantes ou leurs propriétés mécaniques élevées.

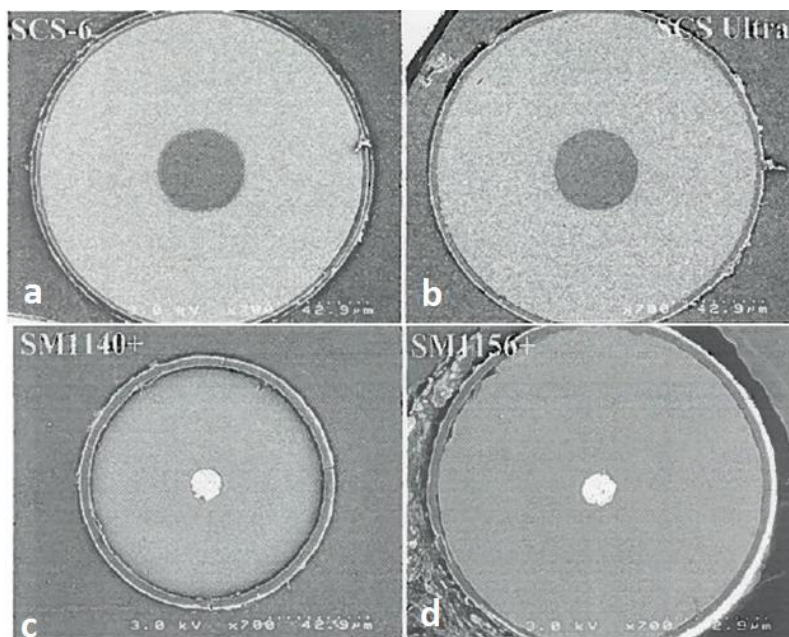
D.1. Les monofilaments SiC pour le renfort de composites

D.1.a. Introduction

Les filaments de SiC-CVD sont sans doute les revêtements de carbure de silicium de référence en termes de propriétés thermomécaniques. Plusieurs études ont été consacrées à la caractérisation détaillée des filaments élaborés par CVD. Des corrélations entre les propriétés physico-chimiques et thermomécaniques ont été établies.

Les filaments principalement étudiés sont produits soit par l'américain Textron Speciality Materials, soit par une équipe britannique, actuellement TiSiCs (utilisant des procédés initialement mis au point par BP puis par la DERA, Defense Evaluation and Research Agency). Les filaments Textron analysés sont les filaments SCS-6 et SCS Ultra, ce

dernier étant un filament de dernière génération. Ils sont formés d'un dépôt de SiC-CVD sur une âme de carbone de 33 μm de diamètre défilant en continu dans le réacteur. Les monofilaments de Textron mesurent autour de 140 μm de diamètre. Les filaments SiC-CVD de TiSiCs sont eux déposés sur une âme de tungstène de 15 μm de diamètre. Les monofilaments commerciaux, nommés Sigma, ont un diamètre de 100 μm pour les références SM1140, et 140 μm pour les références SM1156. En vue d'une utilisation dans les composites SiC/Ti, les monofilaments Textron et TiSiCs sont recouverts d'une couche de pyrocarbone externe de 3 à 5 μm . Les filaments cités sont illustrés en figure I-F. 14 .



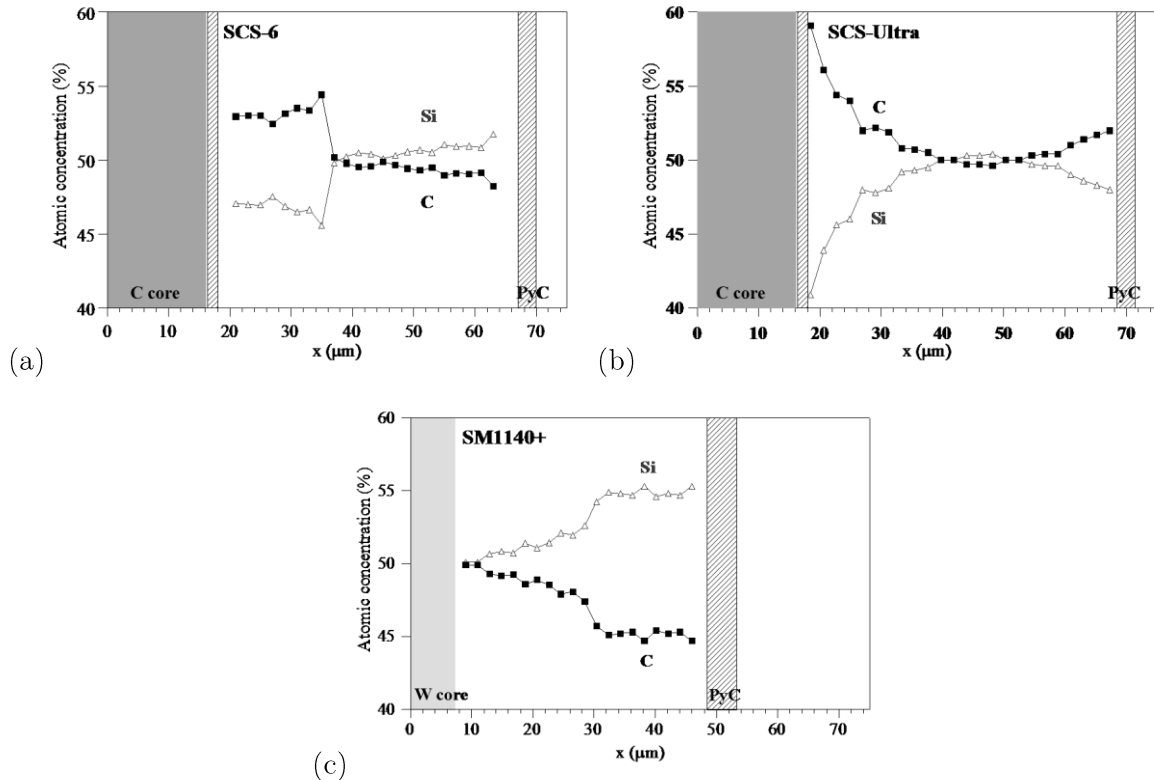
I-F. 14 : Coupes transverses de filaments SiC-CVD (SCS-6 (a), SCS Ultra (b), SM1140+ (c), SM1156+ (d))

Le dépôt de carbure de silicium est obtenu en faisant réagir sur les substrats filamenteux chauffés par effet Joule, un mélange d'un précurseur organosilicié (le dichlorométhylsilane (DCMS) dans le cas des filaments Sigma), d'hydrogène et éventuellement d'un hydrocarbure, à pression atmosphérique. La décomposition du précurseur se produit uniquement à proximité du substrat, le réacteur employé étant alors en configuration "parois froides". L'âme circule en continu dans des réacteurs verticaux de plusieurs mètres de long. La température diminue le long du substrat du fait de l'épaississement du filament, modifiant ainsi localement les conditions de dépôt, les phénomènes de nucléation-croissance et donc la microstructure.

D.1.b. Propriétés physicochimiques des monofilaments

D.1.b.i. Analyses EPMA

Afin d'évaluer la composition chimique élémentaire des dépôts, des analyses EPMA (Electron Probe Micro Analysis) ont été réalisées le long de l'épaisseur sur des sections transverses polies (I-F. 15).



I-F. 15 : Profil radial EPMA des filaments (SCS-6 (a), SCS-Ultra (b) et SM1140+ (c))

D'après les études menées par différents auteurs, le filament SCS-6 présente un excès de carbone par rapport à la stœchiométrie ($C/Si=1$) à proximité de l'âme de carbone. Cet excès de carbone est à peu près constant sur une épaisseur d'environ 20 μm (environ 5 % at. de carbone libre) puis chute brutalement pour se stabiliser, sur une épaisseur d'environ 25 μm jusqu'à la surface, à une composition proche de la stœchiométrie [NIN 1991] [CHO 2000] [FER 2002].

Le profil de concentration du filament SCS Ultra est différent du précédent. La teneur en carbone libre du filament SCS Ultra est considérablement plus élevée à proximité de l'âme de carbone (environ 60% at. de carbone soit 20% at. de carbone libre) que pour les filaments

SCS-6. Elle diminue progressivement en s'éloignant du centre du filament pour atteindre une valeur proche de la stœchiométrie vers le milieu du dépôt (de 35 à 60 μm du centre). Malheureusement, aucune information sur les conditions d'élaboration n'a été dévoilée par Textron.

A l'opposé des filaments de Textron, le filament SM1140+ possède une composition proche de $C/\text{Si}_{\text{at}} = 1$ à l'interface avec l'âme de tungstène. La composition s'enrichit régulièrement en silicium en s'éloignant du centre jusqu'à 20 μm de l'interface W/SiC ($C/\text{Si}_{\text{at}} = 48/52$), puis de manière plus abrupte de 20 à 25 μm . Sur les 16 μm jusqu'à la surface, la composition se stabilise à une valeur d'environ $C/\text{Si}_{\text{at}} = 45/55$, soit un excès de silicium d'environ 10% at. Cet enrichissement en silicium a été attribué à la diminution progressive de la température du substrat. Des filaments élaborés avec un ajout de propylène dans la phase gazeuse ont permis d'obtenir un dépôt de SiC relativement pur sur toute l'épaisseur. Il est possible que l'ajout contrôlé d'hydrocarbure soit aussi à l'origine des profils de composition particuliers des filaments Textron.

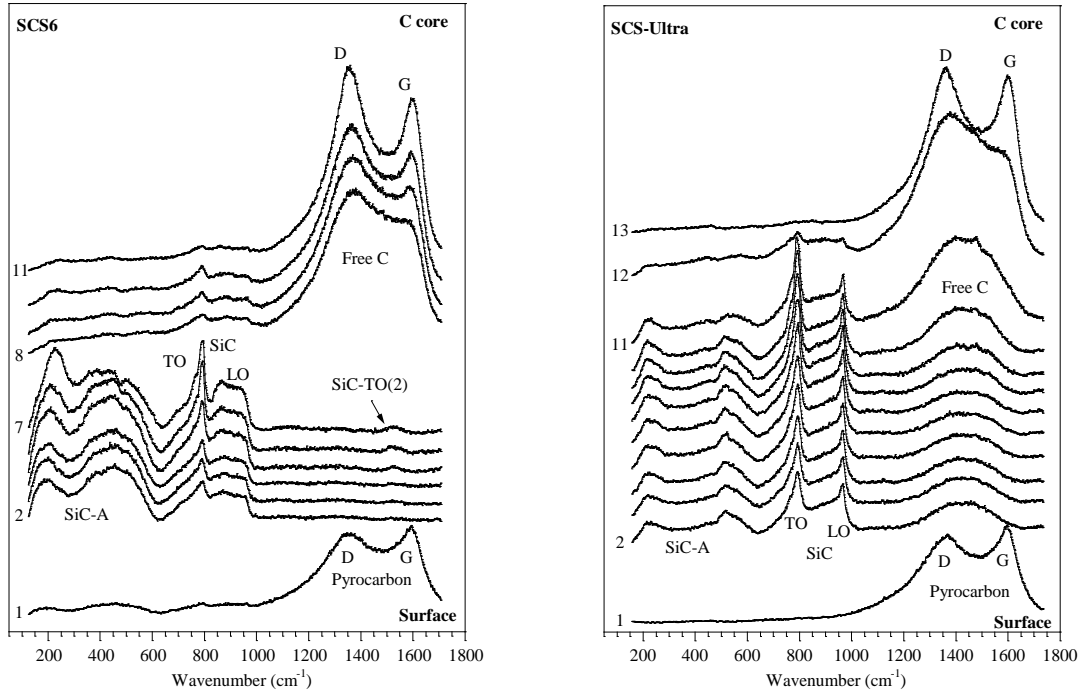
D.1.b.ii. Spectroscopie Raman

L'analyse par Microspectroscopie Raman des monofilaments a permis d'évaluer la répartition des phases présentes le long du rayon des différents échantillons (I-F. 16) [CHO 2002]. Seule une phase de SiC cristallisé (principalement SiC_{β}) est mise en évidence dans la gaine de SiC du filament SCS-6 de l'interphase jusqu'à une profondeur d'environ 25 μm (mode TO fin à 796 cm^{-1}). L'apparition de bandes D et G relatives au carbone dans la partie interne du filament (sur environ 20 μm) est révélatrice d'un excès de carbone significatif.

La phase SiC est très nettement discernable en dessous de l'interphase de pyrocarbone du filament SCS Ultra (I-F. 16), avec deux pics intenses et étroits à 793 cm^{-1} (mode TO) et à 967 cm^{-1} (mode LO). La présence des bandes D et G intenses dans la partie interne du filament, près de l'âme de carbone, est là-encore révélatrice d'un excès de carbone libre important. Conformément aux profils EPMA, l'intensité des bandes relatives au carbone chute rapidement en s'éloignant du centre du filament.

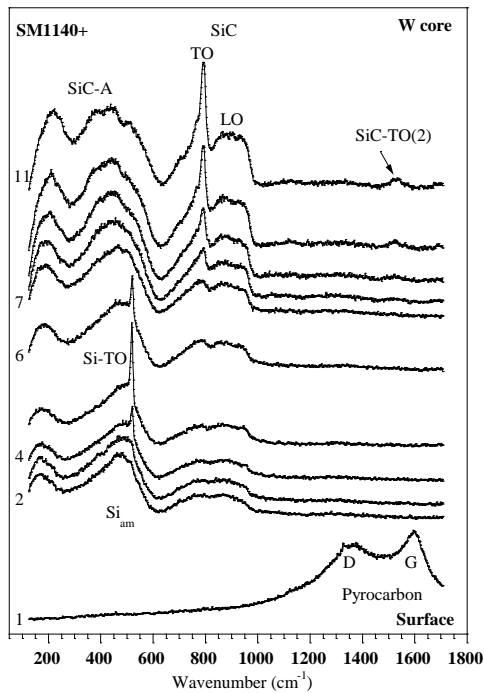
Les spectres de la gaine du filament SM1140+, située immédiatement en dessous de l'interphase, sont sensiblement différents de ceux enregistrés pour le filament SCS-6. Une

nouvelle composante large et intense attribuée au silicium amorphe est visible à 400-500 cm^{-1} , et un pic intense et très étroit caractéristique du silicium cristallisé (mode TO) apparaît à 520 cm^{-1} à partir d'environ 5-10 μm de l'interface SiC/pyrocarbone.



a

b



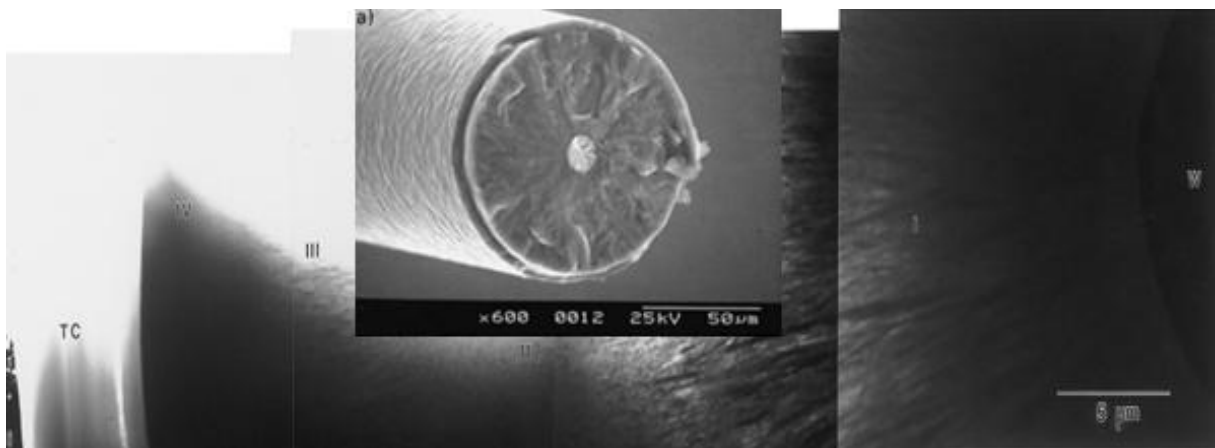
c

I-F. 16 : Spectres Raman enregistrés le long d'un rayon des filaments SiC-CVD (SCS 6 (a), SCS Ultra (b), SM1140+ (c))

D.1.b.iii. Observations MEB et MET

Des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) ont également été conduites, que ce soit pour les monofilaments américains ou britanniques [NIN 1991] [CHE 1999] [CHO 2005].

Les clichés MET des fibres SM 1140+ [CHE 1999] permettent de constater la présence de quatre zones bien distinctes lors de la croissance du revêtement de SiC (I-F. 17).



I-F. 17 : Coupe d'un filament SM 1140+ et mise en évidence des 4 zones de croissance distinctes [CHE 1999][SHA 2001]

Le même type de dépôt stratifié radialement a pu être observé pour les filaments SCS-6 et SCS Ultra [NIN 1991] [CHO 2005]. Ainsi, les filaments SCS-6 sont décrits par Ning et Pirouz comme un multicouche formé de nombreuses couches plus ou moins riche en SiC et en carbone. Le premier dépôt, de 50 μm de diamètre, est constitué de quatre couches concentriques, la première étant constituée de grains nanométriques répartis aléatoirement, mais prenant peu à peu la direction de croissance (111) du SiC_β , comme dans la couche 2. Les grains y deviennent progressivement plus gros, jusqu'à la 3^{ème} couche, où les grains colonnaires sont de l'ordre du micromètre. Ces trois couches sont situées dans la zone excédentaire en carbone. La partie présentant le rapport $\text{C}/\text{Si}_{\text{at}} = 1$ constitue la 4^{ème} couche.

L'évolution de la microstructure des monofilaments Ultra SCS est globalement similaire, mais l'évolution radiale de la microstructure est beaucoup plus régulière.

D.1.c. Propriétés thermomécaniques associées

D.1.c.i. Propriétés mécaniques des différents filaments

Les valeurs relatives aux principales propriétés mécaniques de filaments SiC-CVD sont rassemblées dans les tableaux I-T. 2, I-T. 3 et I-T. 4 [DYO 1998] [BHA 1998] [CHO 2005]. Les valeurs de contrainte à la rupture σ_R des filaments SCS-6 mais surtout SCS-Ultra sont très élevées (≈ 6 GPa). Les faciès de rupture montrent une décohésion du filament au niveau de l'interphase de PyC entre l'âme et le revêtement de SiC. Pour les modules en traction et en flexion fournis par Chollon *et al.* [CHO 1995], le filament étudié est le SM1156+, transposition du SM 1140+ en diamètre de 147 μm .

Pour les filaments SM1140+, la rupture en traction s'amorce également souvent à l'interface W/SiC. Il y existe une zone de réaction dans laquelle se forme W_2C , responsable d'une adhésion forte entre le tungstène et SiC [DYO 1998]. En revanche, l'origine de la rupture en flexion intervient à la surface externe des filaments, à un niveau de déformation deux fois plus important qu'en traction (1,8% contre 0,9%).

Filament étudié	Diamètre (μm)	σ_R (GPa) traction	ϵ_R flexion (%)
SM 1140+	105	3,24	1,74
SCS-6	142	4,2	1,60
SCS Ultra	142	5,97	2,50

I-T. 2 : Propriétés mécaniques de filaments SiC-CVD [DYO 1998] [BHA 1998]

Filament étudié	E_{tens} (GPa)	Écart type	E_{bend} (GPa)	Écart type
SM 1156+	331	4	310	8
SCS-6	356	5	385	10
SCS Ultra	385	5	380	10

I-T. 3 : Module élastique de filaments SiC-CVD à température ambiante [CHO 2005]

Filament étudié	Charge (N)	Hv (kg/mm ²)	Écart type
SM 1140+	0,98	2508	408
SM 1140+	1,96	1897	499
SCS-6	0,98	2514	483
SCS-6	1,96	2744	137
SCS Ultra	0,98	3511	619
SCS Ultra	1,96	2736	568

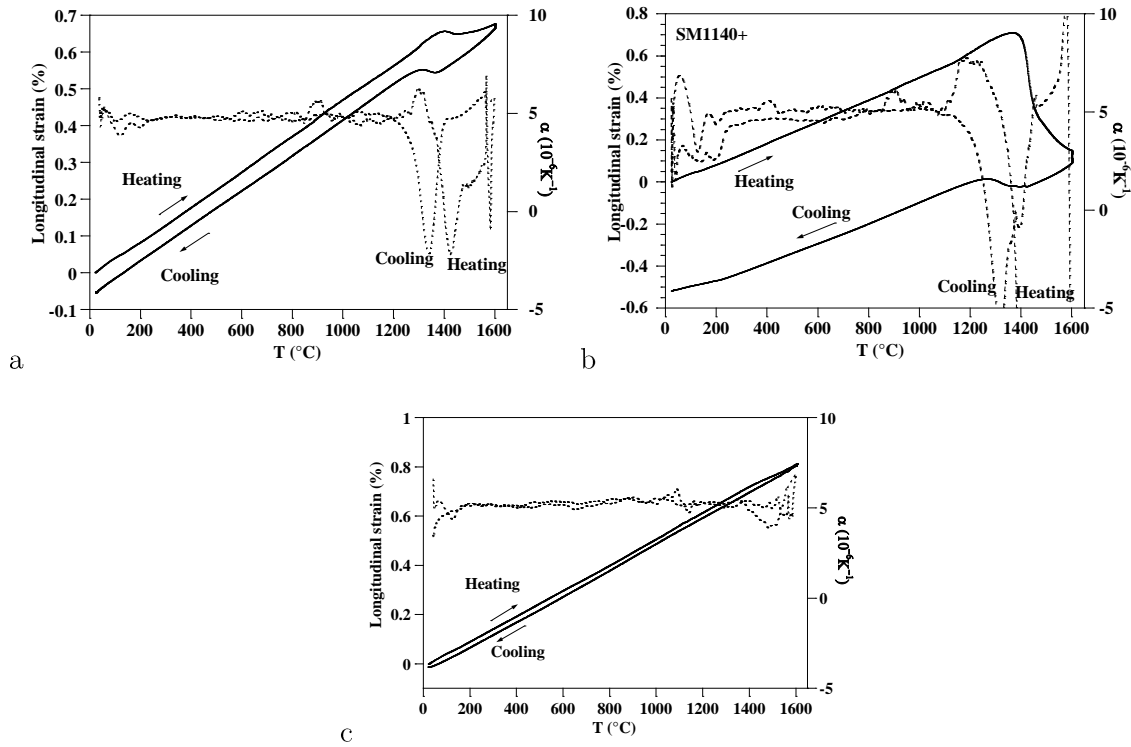
I-T. 4 : Dureté Vickers de filaments SiC-CVD [DYO 1998]

Enfin, l'allongement à la rupture de ces filaments est remarquable, atteignant d'après ces études jusqu'à 2,5 % pour les filaments SCS Ultra. En comparaison, l'allongement à la rupture de SiC-CVD commercial est indiqué entre 0,1 % et 0,2 % seulement.

D.1.c.ii. Comportement à haute température

Les différents filaments ont été caractérisés d'un point de vue thermomécanique à l'aide d'analyses dilatométriques à haute température. Le comportement thermomécanique des filaments (**I-F. 18**) a été discuté à la lumière des caractéristiques physico-chimiques décrites précédemment.

La déformation du filament SCS-6 augmente de façon linéaire de l'ambiante à 1600°C, avec un coefficient de dilatation stable aux alentours de 5.10^6K^{-1} (**I-F. 18**). Une légère chute de la déformation intervient à environ 1350-1420°C (= - 0,06 %), réversible mais formant une boucle d'hystérésis au cours du refroidissement (1350-1380 °C). Ce phénomène déjà décrit par d'autres auteurs est attribué à la fusion du silicium libre qui serait présent en faible quantité dans le filament SCS-6 et en particulier dans sa partie externe, comme semble l'indiquer l'EPMA. La fusion du silicium (1410 °C), qui s'accompagne d'une contraction, provoquerait un retrait sensible du filament, discernable par TMA. Le décalage de la température de solidification pourrait être attribuable à l'existence de contraintes résiduelles d'origine thermique (coefficients de dilatation différents : $\alpha_{\text{SiC}} = 5.10^6 \text{K}^{-1}$ et $\alpha_{\text{Si}} = 3.10^6 \text{K}^{-1}$ à 25 °C et/ou changement d'état : $\Delta V/V_{\text{Si}} = 9 \%$ à la solidification).



I-F. 18 : Dilatation thermique longitudinale des filaments SiC-CVD (SCS-6 (a), SM1140+ (b), SCS-Ultra (c))

Le comportement thermique du filament SM1140+ se distingue notablement de celui du filament SCS-6 (**I-F. 18**). Le même phénomène de contraction est observé aux alentours de 1350-1420°C mais avec une amplitude considérablement plus grande. Un phénomène analogue d'hystérésis est observé, mais la contraction/dilatation est cette fois-ci largement irréversible. Le coefficient de dilatation des deux filaments demeure voisin de celui du filament SCS-6 pour des températures inférieures à 1200 °C, aussi bien à température croissante que décroissante.

Après retour à l'ambiante, la déformation résiduelle est de $\epsilon_R = -0,5\%$ pour le filament SM1140+. Là encore, un tel comportement est consécutif à la présence de silicium libre mise en évidence par EPMA et spectroscopie Raman L'amplitude du retrait aux alentours de 1400 °C est due à la quantité de silicium libre particulièrement grande dans le filament SM1140+ (10 % at. à la périphérie du dépôt).

Cet excès de silicium ne présente aucun inconvénient tant que la température d'utilisation des filaments est limitée (jusqu'à 800-900 °C). Au contraire, il permet d'aboutir, en limitant la croissance des grains, à une microstructure très fine et sans défauts du SiC-CVD. La présence de Si se traduit par une diminution sensible du module de Young des filaments

($E_{SM1140+}=380$ GPa contre $E_{SiC}=420$ GPa et $E_{Si}=170$ GPa). Dans le cas d'application à plus haute température, l'excès en silicium peut toutefois se révéler problématique, puisqu'il entraîne une chute brutale du module d'élasticité au-delà de 900 °C, température à laquelle il commence à fluer.

D.2. Autres dépôts de SiC-CVD

D.2.a. SiC CNTD

Le procédé CVD de dépôt par nucléation contrôlée CNTD (Controlled Nucleation Thermochemical Deposition), développé dans les années 80, permet d'aboutir à des couches dures nanocristallines de carbure de silicium SiC [BHA 2005].

Selon la relation de Hall-Petch [SMI 2006], l'amélioration des propriétés mécaniques d'un matériau peut s'obtenir par l'affinement de la taille des grains qui constituent le dépôt, et à la réduction voire l'élimination de la croissance colonnaire :

$$H = H_o + k/\sqrt{d}$$

Où H est la dureté du matériau, d la taille de grain, H_o une valeur constante et k le paramètre lié au matériau. Cependant, il ne faut pas négliger l'effet de la température d'élaboration. En effet, des contraintes résiduelles, dues au refroidissement du dépôt sur son substrat, peuvent fausser la valeur de dureté obtenue à température ambiante.

La technique dite CNTD n'est qu'une variation de la CVD conventionnelle, pour laquelle des approches spécifiques ont permis d'aboutir à l'élaboration de dépôts de microstructure particulière. L'anisotropie des dépôts généralement élaborés par CVD, typiquement colonnaires, n'est pas adaptée pour les domaines où la sollicitation mécanique est importante. Ainsi des céramiques élaborées par CVD de SiC, Si_3N_4 ou WC, ont des propriétés mécaniques bien plus élevées que leur homologue obtenus par des techniques plus traditionnelles, par frittage par exemple, mais leur caractère anisotrope et colonnaire les rend peu tenaces et sensibles à la dégradation chimique dans des atmosphères oxydantes ou corrosives.

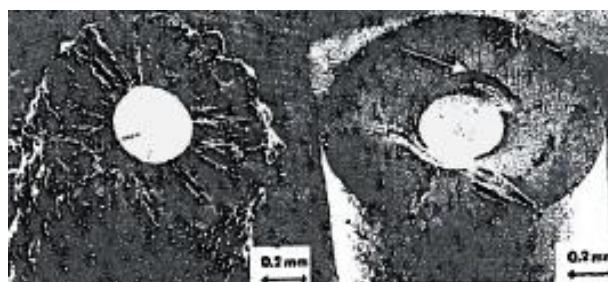
Le but du procédé CNTD est d'inhiber la croissance colonnaire des cristallites [STI 1980] en mettant en place des perturbations volontaires favorisant la nucléation par

rapport à la croissance, que ce soit par la mise en compétition avec le co-dépôt d'une autre phase, le contrôle des précurseurs injectés, ou un jeu entre les régimes limitants de dépôt : de transfert de masse ou de réaction à la surface du dépôt (cf C.2.b.). Pour un système CVD à couche limite fixe, ces transitions de régime sont quantifiées par un nombre, appelé nombre CVD (CVD#) [PAU 2004]. L'équation, proposée par Van Den Brekel [VdB 1977] décrit l'équilibre entre les deux régimes.

$$CVD\# = \frac{p_s - p_g}{p_s - p_{eq}}$$

Où les différents p correspondent aux pressions partielles aux abords du substrat (s), à proximité de la couche de convection (g pour gaz) et à l'équilibre (eq). Il est alors possible de manipuler les cinétiques de nucléation et croissance pendant le dépôt en faisant varier le nombre CVD, ce qui permet de contrôler la morphologie du revêtement, notamment la taille des grains. Plus précisément, si le nombre CVD est largement inférieur à 1, alors p_s est équivalent à p_g , et le dépôt est régi par les réactions chimiques en surface. À l'inverse, si le nombre CVD est très grand, p_s est proche de p_{eq} et le régime de transfert de masse prévaut.

Alors qu'un dépôt CVD « classique » aboutit généralement à la formation d'un matériau à structure colonnaire, les dépôts CNTD présentent un aspect nanostructuré, voire amorphe [DUT 1980]. Les photographies MEB de la figure I-F. 19 [BHA 2005] illustrent cette différence de croissance pour des dépôts de SiC élaborés à partir de MTS à près de 1250 °C dans un réacteur à parois froides et sous pression relativement élevée ($P = 30$ kPa) :



I-F. 19 : Revêtements de SiC CVD (a) et CNTD (b) sur âmes de W [BHA 2005]

Une remarque importante dans le cadre des travaux sur le procédé CNTD est l'observation de la formation d'un dépôt jaune sur le substrat lors du dépôt [STI 1980]. Ce composé liquide, a pu être isolé et analysé (I-F. 20), il s'agirait d'un dérivé chloré qui précède

la formation de SiC sur le substrat. Sous couvert de difficultés à exprimer un mécanisme atomistique exact, il est envisagé que ce produit soit issu d'une réduction partielle du précurseur, de type $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_{2.6} \rightarrow (\text{SiCl}_{2.6})_n$ [BHA 2005].

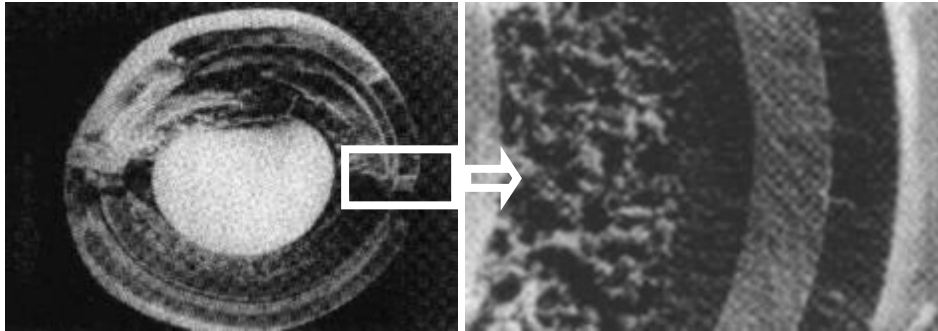


I-F. 20 : Intermédiaire réactionnel observé au cours de dépôt de SiC CNTD [BHA 2005]

De la même manière, d'autres céramiques ont pu être déposées : AlN, Si₃N₄, W_xC [STI 1980]. Pour chacune d'entre elles, l'amélioration des propriétés mécaniques vis-à-vis de leurs homologues CVD « classique » est notable.

D.2.b. Billes de combustible HTR

Dans le cadre de travaux de recherche dans le domaine des réacteurs nucléaires à caloporteur gaz (hélium par exemple), un combustible de forme sphérique a été envisagé. Plusieurs modèles ont été proposés dans les années 80 [LEF 1977] [LOH 1988] [NAB 1984], et des études plus récentes se sont intéressées au concept, via notamment le type SFE en Chine [TAN 2000] et le type TRISO, mis en place et étudié au CEA [HEL 2008]. Son enveloppe, constituée de quatre couches successives, doit retenir les produits de fission dans les conditions d'irradiation et en cas d'accident. Une observation de la constitution de ces billes est donnée en figure I-F. 21.

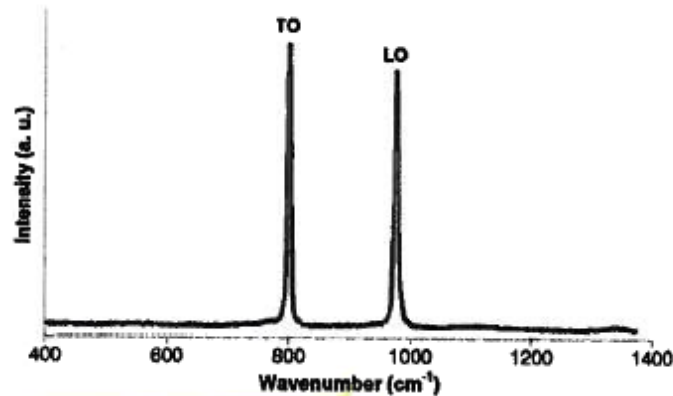


I-F. 21 : Coupe d'une particule TRISO pour réacteur HTR

Les quatre couches distinguées sont ainsi, du centre vers l'extérieur : une couche de PyC de faible densité, une couche de PyC de densité plus importante, une couche de SiC, et enfin une couche de PyC dense externe. La couche de SiC déposée est intéressante dans la mesure où ses fonctionnalités finales sont similaires à celles des gaines tubulaires. En effet, le SiC_β déposé sert à la fois de renfort structural et de barrière principale aux produits de fission. Les travaux de Héлары *et al.* [HEL 2008] précisent certaines caractéristiques de ce dépôt, réalisé par CVD en lit fluidisé. Ce procédé est une technologie particulièrement adaptée pour déposer des matériaux divers à la surface de particules, de façon reproductible et uniforme. Le lit fluidisé assure l'homogénéité du traitement en maximisant les transferts thermiques et transferts de matières entre les particules et la phase réactive gazeuse. Les températures de dépôt de SiC sont de 1500-1600 °C, et le précurseur est le méthyltrichlorosilane (MTS). Des travaux ont été menés afin de déterminer l'intérêt d'ajouter un précurseur de carbone dans la phase gazeuse [LOP 2008]. Pour cela, le propylène et l'éthyne ont été testés. L'utilisation de propylène permet d'ajuster le ratio Si/C en cas d'excès de Si. L'utilisation d'autres hydrocarbures paraît moins efficace.

La morphologie de la couche de SiC élaborée présente une microstructure qui évolue durant le dépôt, avec une granulométrie fine près de la couche de PyC interne et plus grossière en fin de dépôt. C'est un résultat analogue à celui observé sur les filaments SiC-CVD. La direction de croissance des grains est préférentiellement parallèle à la direction $\langle 111 \rangle$, ce qui est assez commun pour du carbure de silicium cubique réalisé par CVD. Des défauts d'empilement sont également constatés, mais qui ne correspondent pas à la présence de SiC_α d'après les résultats obtenus par spectroscopie Raman ou DRX. Les dépôts sont strictement composés de SiC cubique et le ratio Si/C est de 1,02. Les spectres Raman obtenus montrent à

la fois la stœchiométrie par l'absence de tout autre pic que ceux de SiC et la nature du polytype déposé, puisque les bandes sont au nombre de deux et extrêmement fines (I-F. 22).



I-F. 22 : Spectre Raman d'un échantillon de SiC de particule TRISO [HEL 2008]

La présence de résidus de chlore dans le dépôt, rédhibitoire dans le cadre des applications nucléaires, a été mise en évidence à l'extrême surface du dépôt.

Un essai mécanique adapté à la géométrie de ces billes, le "Brittle Ring", a permis d'obtenir la dureté et le module de Young de la couche de SiC [BON 1976]. Ces valeurs sont respectivement évaluées à 500 MPa et entre 200000 et 600000 MPa, la dureté du SiC étant plus élevée pour des températures de dépôt plus basses [ZHA 2012]. Par nanoindentation, les résultats sur bille ne sont pas satisfaisants et donnent des valeurs faibles, du fait de la déformation des dépôts de PyC et de la résine d'enrobage utilisée pour la réalisation de l'essai [POI 2007].

D.2.c. Tubes de SiC de diamètre important

Les travaux de Lloyd et Howard [LLO 1968] sur la réalisation de tubes (I-F. 23) de 5 pouces de diamètre (12,7 cm) se révèlent particulièrement intéressants dans la mesure où ils se concentrent sur le même type d'applications que celles envisagées dans notre étude. Les tubes de SiC sont élaborés sur des cylindres de graphite portés à haute température par induction. Par rotation du substrat, un dépôt épais et uniforme est obtenu, à une vitesse de dépôt avoisinant 381 $\mu\text{m}/\text{h}$. Lors du refroidissement, la plupart des dépôts se fissurent, indiquant la présence de fortes contraintes d'origine thermique. En conséquence, les tests de dureté des spécimens aboutissent à des résultats décevants.



I-F. 23 : Tube de SiC de large diamètre [LLO 1968]

Réalisé dans une enceinte à pression atmosphérique par pyrolyse de méthyltrichlorosilane (MTS) dilué dans l'hydrogène, à une température de 1400°C, le tube final possède une épaisseur visée de 1,5 mm. L'aspect de surface est dit botryoïde (en forme de grappe), ce qui signifie qu'il a un aspect nodulaire. En outre, un point particulièrement intéressant de ces recherches réside dans l'étude du dépôt obtenu au sein de l'injecteur des gaz précurseurs en alumine. Ce dépôt présente une microstructure plus fine ainsi que des propriétés mécaniques supérieures. Cela peut être expliqué en partie par une température de dépôt plus faible.

Le substrat de graphite est éliminé soit par oxydation, soit par dissolution dans une solution acide composée dans les proportions 70/30 de H₂SO₄ et HNO₃.

Concernant la caractérisation mécanique, les tubes ont été découpés en tronçons et soumis à des essais de compression radiale.

E. Conclusion

Ce premier chapitre présente le besoin d'un matériau de gainage de combustible permettant de satisfaire les critères de fonctionnement des réacteurs nucléaires de 4^{ème} génération. Il est nécessaire de disposer d'un matériau présentant une réfractarité jusqu'à près de 2000 °C, une bonne conductivité thermique, mais aussi une transparence aux neutrons, une tolérance à l'endommagement et, surtout, un caractère imperméable afin d'assurer le rôle de première barrière vis-à-vis de la matière fissile. Les concepts retenus dans les recherches actuelles font appel aux composites à renforts fibreux SiC/SiC, auxquels une couche dense doit être adjointe afin d'assurer cette dernière fonction.

L'objectif principal de cette étude est de réaliser une gaine de SiC monolithique pouvant être combinée à une ou plusieurs couches de composite SiC/SiC afin de satisfaire l'ensemble des critères grâce à la structure multicouche. Pour cela, il est nécessaire d'obtenir un tube dense aux propriétés mécaniques supérieures à celles des céramiques base SiC traditionnelles, ainsi qu'une géométrie bien particulière. En effet, le diamètre externe du tube doit être de 8 mm pour correspondre aux standards du gainage combustible de type "aiguille", et présenter environ 200 μm d'épaisseur.

La technique retenue, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), dont le principe a été détaillé dans ce chapitre, devra être conduit à pression atmosphérique (APCVD) pour atteindre des vitesses de dépôt suffisantes. La CVD du carbure de silicium permet d'obtenir des dépôts de structure SiC β , qui est généralement privilégiée pour l'application envisagée. Le dépôt de SiC par APCVD a déjà été conduit et a notamment abouti à l'élaboration de monofilaments SiC-CVD particulièrement performants mécaniquement. Bien que la configuration du réacteur, et notamment le rapport A_s/V_r soient très différents, ces monofilaments restent une référence pour notre étude. Leur microstructure radiale et leurs propriétés mécaniques sont pilotées par leurs conditions d'élaboration particulières, par défilement du substrat de tungstène ou de carbone, aboutissant à un dépôt en continu. Pour démontrer la faisabilité de gaines monolithiques de grandes longueurs, un procédé en continu devra également être retenu. D'autres types de dépôts de SiC par CVD aux propriétés intéressantes ont également été abordés, notamment les coques de SiC-CVD des particules TRISO pour réacteurs HTR, les dépôts nanostructurés SiC-CNTD, ou encore les tubes larges de SiC réalisés par APCVD, là encore pour des applications nucléaires.

Le chapitre II est consacré à la description du procédé mis en place, en exposant ses spécificités techniques et ses originalités. Le système chimique choisi pour la CVD de SiC sera décrit, ainsi que les substrats employés pour aboutir à un tube monolithique. A la suite, les outils de caractérisation physicochimique, mécanique et d'analyse de la phase gazeuse seront présentés.

CHAPITRE II :

**Mise au point du réacteur CVD pour
l'élaboration de tubes de SiC, techniques
de caractérisation**

A. INTRODUCTION.....	47
B. CONCEPTION DU REACTEUR CVD.....	47
B.1. CAHIER DES CHARGES	47
<i>B.1.a. Description d'un dispositif usuel de dépôt par CVD</i>	<i>48</i>
<i>B.1.b. Particularités du réacteur mis en place.....</i>	<i>48</i>
B.2. CHOIX DU PRECURSEUR DE SiC	49
<i>B.2.a. Systèmes chimiques envisagés.....</i>	<i>49</i>
<i>B.2.b. Choix du dichlorométhylsilane.....</i>	<i>49</i>
B.3. ASPECT TECHNIQUE : REALISATION ET DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE DE CVD	50
<i>B.3.a. Système d'alimentation en gaz précurseurs.....</i>	<i>50</i>
<i>B.3.b. L'enceinte du réacteur CVD</i>	<i>52</i>
<i>B.3.c. Système de chauffage.....</i>	<i>53</i>
<i>B.3.d. Translation du coffret d'induction</i>	<i>53</i>
<i>B.3.e. Eléments de sécurité</i>	<i>54</i>
B.4. CHOIX DU SUBSTRAT ET CONFIGURATION DE DEPOT.....	55
<i>B.4.a. Dépôts externes sur barreaux de graphite</i>	<i>55</i>
<i>B.4.b. Dépôt à l'intérieur de tubes de silice.....</i>	<i>58</i>
B.5. CAS PARTICULIER DU DEPOT LPCVD DE PYROCARBONE.....	59
<i>B.5.a. Le pyrocarbone (PyC).....</i>	<i>59</i>
<i>B.5.b. PyC en tant qu'interphase</i>	<i>59</i>
<i>B.5.c. Paramètres opératoires.....</i>	<i>60</i>
<i>B.5.d. Caractérisation de l'interface déposée.....</i>	<i>61</i>
B.6. CONCLUSIONS PARTIELLES	62
C. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX COMPLEMENTAIRES.....	62
C.1. REACTEUR DE PRECHAUFFAGE DU MELANGE REACTIF.....	62
<i>C.1.a. Objectifs.....</i>	<i>62</i>
<i>C.1.b. Principe.....</i>	<i>63</i>
<i>C.1.c. Dispositif mis en place</i>	<i>63</i>
C.2. CARACTERISATION DE LA PHASE GAZEUSE.....	65
<i>C.2.a. Objectifs.....</i>	<i>65</i>

C.2.b.	<i>Principe de l'IRTF</i>	65
C.2.c.	<i>Dispositif mis en place</i>	66
D.	CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET MORPHOLOGIQUE.....	67
D.1.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	67
D.2.	ANALYSES CHIMIQUES ASSOCIEES : EDS, WDS	68
D.3.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION	69
D.3.a.	<i>Principe</i>	69
D.3.b.	<i>Préparation de lames minces</i>	70
D.4.	DIFFRACTION DES RAYONS X	71
D.5.	MICROSPECTROSCOPIE RAMAN	72
D.5.a.	<i>Principe</i>	72
D.5.b.	<i>Application au matériau d'étude</i>	73
D.6.	CARACTERISATION DE LA RUGOSITE DE SURFACE.....	74
E.	CARACTERISATION MECANIQUE.....	75
E.1.	PROPRIETES MECANQUES LOCALES.....	76
E.1.a.	<i>Nanoindentation : Objectif et équipement</i>	76
E.1.b.	<i>Comportement attendu et formules analytiques</i>	76
E.2.	ESSAIS MACROSCOPIQUES : PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	78
E.2.a.	<i>Préparation d'éprouvettes en C</i>	78
E.2.b.	<i>Essai préliminaire : usinage par un sous-traitant</i>	78
E.2.c.	<i>Protocole de préparation d'éprouvettes en C</i>	79
E.3.	COMPRESSION « C-RING ».....	82
E.3.a.	<i>Norme ASTM pour les essais de compression sur anneau</i>	82
E.3.b.	<i>Matériel employé et paramètres d'essai</i>	84
E.3.c.	<i>Calculs de validation des formules analytiques</i>	84
E.4.	ANALYSE THERMOMECANIQUE (ATM)	86
E.4.a.	<i>Principe et équipement</i>	86
E.4.b.	<i>Types de caractérisations effectuées</i>	87
F.	CONCLUSION.....	88

A. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'appareillage mis en place pour l'élaboration de tubes de SiC par CVD à pression atmosphérique (APCVD), ainsi que les différentes techniques de caractérisation des matériaux utilisées pendant la thèse.

La conception particulière du réacteur sera abordée en détails dans une première partie. Cela comprend la mise en place du système de chauffage, du système de circulation des gaz et du substrat, ainsi que la description du système de translation permettant la réalisation de dépôts en continu. De plus, le choix du précurseur de carbure de silicium et les spécificités de ce dernier sont détaillés.

L'élaboration de tubes de SiC avec le réacteur mis en place a donné lieu à des caractérisations physico-chimiques ainsi qu'à la réalisation d'essais mécaniques. Les techniques de caractérisation employées sont ainsi décrites dans une deuxième partie, tandis que les trois dispositifs différents employés pour les essais mécaniques sont présentés dans la troisième. Celle-ci présente par ailleurs le protocole de préparation des éprouvettes nécessaires aux essais mécaniques macroscopiques choisis.

Enfin, des moyens expérimentaux complémentaires sont détaillés, notamment la méthode et le matériel mis en jeu pour caractériser la phase gazeuse en sortie d'un réacteur CVD et un réacteur de préchauffage employé pendant l'étude.

B. Conception du réacteur CVD

La mise en place d'un nouvel équipement capable de répondre aux besoins imposés par le cahier des charges a constitué une partie importante du travail de thèse présenté. Cette partie s'attache à définir précisément les attentes technologiques vis-à-vis du procédé recherché, et à en expliquer la mise en place complète.

B.1. Cahier des charges

L'objectif premier est de réaliser des tubes de carbure de silicium de 8 mm de diamètre externe, d'épaisseur de paroi de 100 μm au minimum, de pureté élevée (ratio atomique Si/C

proche de 1), et présentant des propriétés mécaniques intéressantes, notamment en terme d'allongement à la rupture.

Il est également nécessaire de mettre en place un procédé capable de réaliser cette géométrie tubulaire sur de grandes longueurs, à savoir quelques dizaines de centimètres.

B.1.a. Description d'un dispositif usuel de dépôt par CVD

Les dispositifs de CVD sont le plus souvent constitués d'une enceinte verticale ou horizontale en matériau réfractaire (quartz, alumine) dans laquelle est placé le substrat. Les gaz y sont injectés par un ensemble de débitmètres régulateurs, et expulsés vers un évent (si le réacteur fonctionne à pression atmosphérique) ou un système de pompage (cas des réacteurs fonctionnant à pression réduite). La montée en température du substrat est obtenue par chauffage résistif, inductif, ou par rayonnement, et le chauffage peut concerner le substrat uniquement ou l'ensemble de l'enceinte dans laquelle circulent les gaz. Dans le cas des réacteurs CVD à parois chaudes avec chauffage par induction, le suscepteur est généralement placé autour de l'enceinte.

B.1.b. Particularités du réacteur mis en place

Afin de réaliser rapidement des dépôts d'épaisseur suffisante, le procédé retenu a été la CVD à pression atmosphérique. De plus, la réalisation de pièces tubulaires monolithiques réclame un choix de substrat judicieux. L'objectif étant également de démontrer qu'il est possible d'obtenir des tubes de grandes longueurs, le réacteur doit pouvoir soit (i) disposer d'une zone chaude suffisamment grande, soit (ii) pouvoir permettre le déplacement du substrat dans le réacteur, ou soit (iii) pouvoir déplacer la zone chaude le long d'un substrat de grande longueur. Pour des raisons technologiques évidentes, la première voie a été rapidement écartée.

B.2. Choix du précurseur de SiC

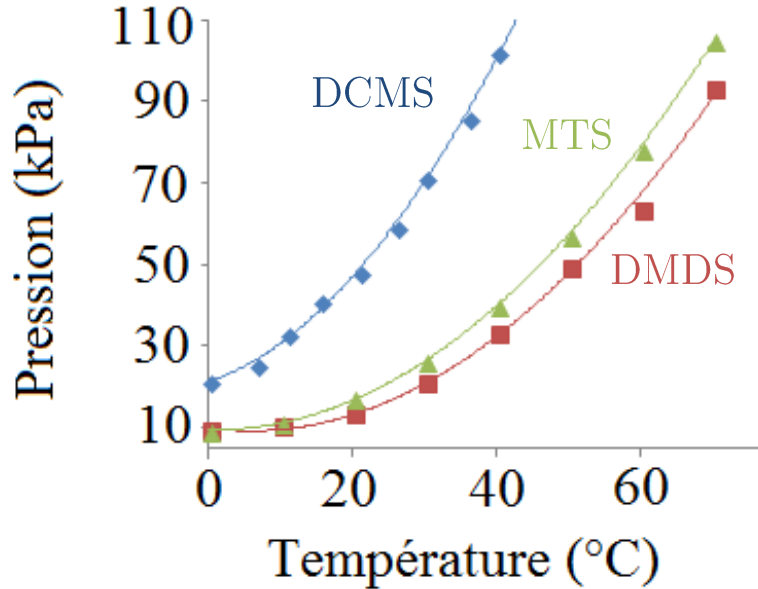
B.2.a. Systèmes chimiques envisagés

Le chapitre précédent a permis de passer en revue différents mélanges réactifs permettant d'aboutir à des dépôts par CVD de carbure de silicium, à partir des systèmes chimiques Si-C-H ou Si-C-Cl-H. Pour des raisons pratiques, il est plus aisé de faire appel à des molécules organosiliciées, comme le dichlorométhylsilane (DCMS ou $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$) et le méthyltrichlorosilane (MTS ou CH_3SiCl_3). Le MTS est couramment employé, aussi bien en laboratoire que dans l'industrie. C'est un produit au prix de revient peu élevé, qui se décompose dès les basses températures ($\approx 700\text{ }^\circ\text{C}$ à 101 kPa ou $\approx 900\text{ }^\circ\text{C}$ à 10 kPa) [BOI 1997] et dont le rapport atomique initial Si/C est égal à 1. Liquide dans les conditions standards de température et de pression, le MTS doit être évaporé (sous pression réduite) ou entraîné au moyen d'un gaz vecteur (à pression atmosphérique), qui est le plus souvent le dihydrogène (qui joue aussi un rôle réducteur vis-à-vis des chlorosilanes) et plus rarement l'argon. Ce précurseur doit être utilisé avec précaution en raison de son caractère inflammable et corrosif lorsqu'il est exposé à l'air, de sa volatilité et sa réaction très exothermique avec l'eau.

B.2.b. Choix du dichlorométhylsilane

Le précurseur choisi pour cette étude est le dichlorométhylsilane (DCMS), du fait de sa plus grande réactivité chimique que le MTS (il se décompose vers $600\text{ }^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique) et de sa pression de vapeur saturante élevée (48 kPa à $20\text{ }^\circ\text{C}$) [BOU 1988] [BOI 1997]. Cela rend son utilisation à pression atmosphérique intéressante, puisqu'il est possible d'entraîner à l'aide d'un gaz vecteur une quantité de DCMS plus importante que pour les précurseurs comme le MTS ou le diméthylchlorosilane (DMDS). Les différences de pressions de vapeur saturante sont données dans la figure II-F. 1.

Ce précurseur dilué dans H_2 a été utilisé par la DERA (puis TiSiCs) pour réaliser les monofilaments SiC-CVD dont les propriétés ont été citées dans le chapitre I [CHE 1999] [CHO 2005].



II-F. 1 : Pressions de vapeur saturante des différents précurseurs de SiC

Enfin, les particularités du DCMS en tant que précurseur de SiC d'un point de vue chimique, sont le rapport atomique Si/C égal à 1 (comme MTS et contrairement au DMDS) et la présence d'une liaison Si-H (contrairement à MTS et DMDS) [DEB 1973].

B.3. Aspect technique : réalisation et description de l'appareillage de CVD

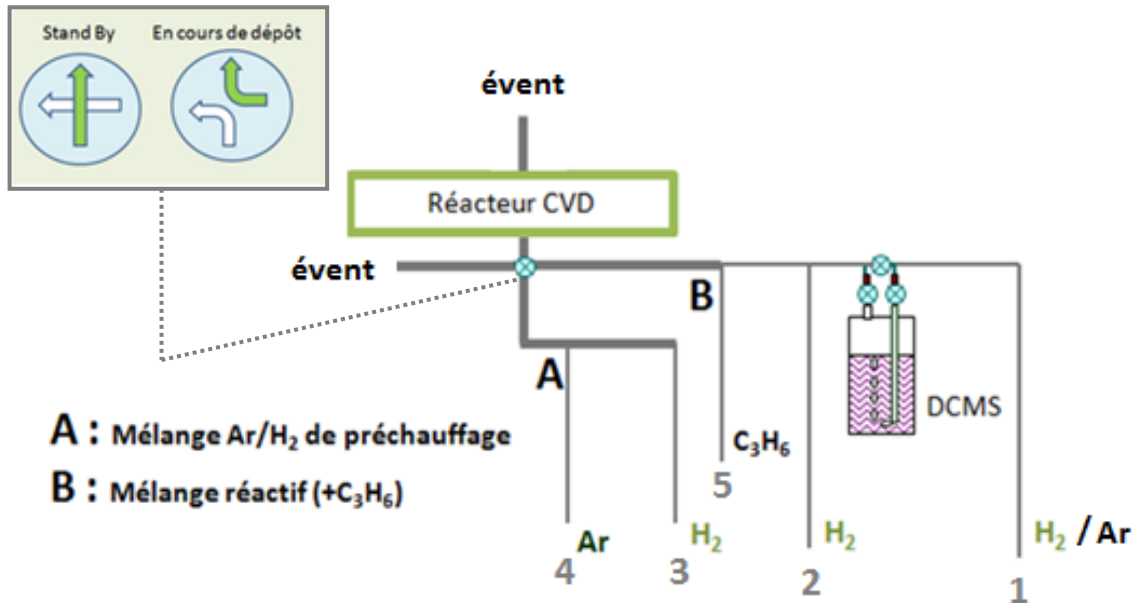
Le réacteur conçu est l'assemblage de différents constituants permettant (i) l'injection du mélange gazeux, (ii) la mise en place d'un substrat de taille et de géométrie désirée, (iii) son chauffage, et (iv) la réalisation de dépôts de grande longueur. Les différentes parties du réacteur sont ainsi respectivement le système d'alimentation et de mélange des gaz comprenant les divers débitmètres et vannes, l'enceinte du réacteur, le générateur HF à induction et son coffret déporté, et un système de rails et d'entraînement motorisé permettant d'assurer le dépôt au défilé.

B.3.a. *Système d'alimentation en gaz précurseurs*

Les lignes de gaz comportent des débitmètres régulateurs massiques numériques, contrôlés par ordinateur. Les quatre premières sont reliées aux alimentations en argon et dihydrogène, et peuvent indifféremment être utilisées pour introduire chacun de ces deux gaz dans le réacteur. Une cinquième ligne, alimentée en propylène C_3H_6 , est aussi présente. Son but

premier est de pouvoir ajouter un précurseur de carbone assez réactif [VIG 2004] dans le mélange réactif afin d'augmenter la teneur en C du dépôt [FER 1999] [KAS 2001] [KIM 2002].

Un schéma simplifié de ces deux alimentations en gaz est proposé en figure II-F. 2.



II-F. 2 : Schéma simplifié d'alimentation en gaz du réacteur CVD

Afin d'alimenter le réacteur en précurseur de SiC, la ligne 1 est reliée à un flacon bulleur de 250 mL contenant le DCMS. Celui-ci est placé dans un bain maintenu à 20 °C grâce à un cryothermostat déporté. Comme indiqué dans la figure II-F. 1, la pression de vapeur saturante du DCMS est alors fixée à 48 kPa.

Comme évoqué dans le chapitre précédent, le coefficient α est un des paramètres importants pour définir les conditions de dépôt en CVD. Ici, le débit d'hydrogène $Q(\text{H}_2)$ est la somme du débit d'hydrogène $Q_{\text{H}_2\text{vap}}$ envoyé pour entrainer le DCMS et du débit $Q_{\text{H}_2\text{dil}}$ employé pour diluer et ajuster le rapport α désiré. Le débit total prend également en compte la quantité de DCMS entrainé ainsi que l'ajout éventuel d'un autre gaz, que ce soit du propylène ou un gaz neutre, augmentant le débit total sans modifier α .

$$Q_{\text{tot}} = Q_{\text{H}_2\text{vap}} + Q_{\text{DCMS}} + Q_{\text{H}_2\text{dil}} (+ Q_{\text{autre}}) \quad (\text{II.1.})$$

Le protocole d'introduction des gaz est similaire à celui décrit dans la référence [FER 2002]. Il permet de réaliser le chauffage du substrat sous balayage de gaz inerte et de n'introduire le mélange réactif qu'une fois la température stabilisée au sein du réacteur, de façon à contrôler précisément l'étape de dépôt. En amont du réacteur, les gaz sont conduits à travers des tubes en Téflon-PFA de 6 mm de diamètre. Un panneau de commande intermédiaire permet de réaliser les opérations d'introduction de gaz inerte/mélange réactif.

Ainsi, en début de manipulation, après purge, tests de tenue au vide et balayage à l'argon pour remonter à la pression atmosphérique, un mélange Ar-H₂ est introduit au sein du réacteur. La composition de ce mélange est ajustée pour avoir une conductivité thermique proche de celle du mélange réactif, de façon à ce que la température reste stable lors de l'introduction du mélange réactif dans le réacteur. Peu avant cette opération, le mélange réactif est préalablement ajusté et est envoyé parallèlement vers l'évent (position « standby »), de façon à ce que l'entraînement du précurseur par le gaz vecteur soit déjà stabilisé [BOI 1997].

B.3.b. L'enceinte du réacteur CVD

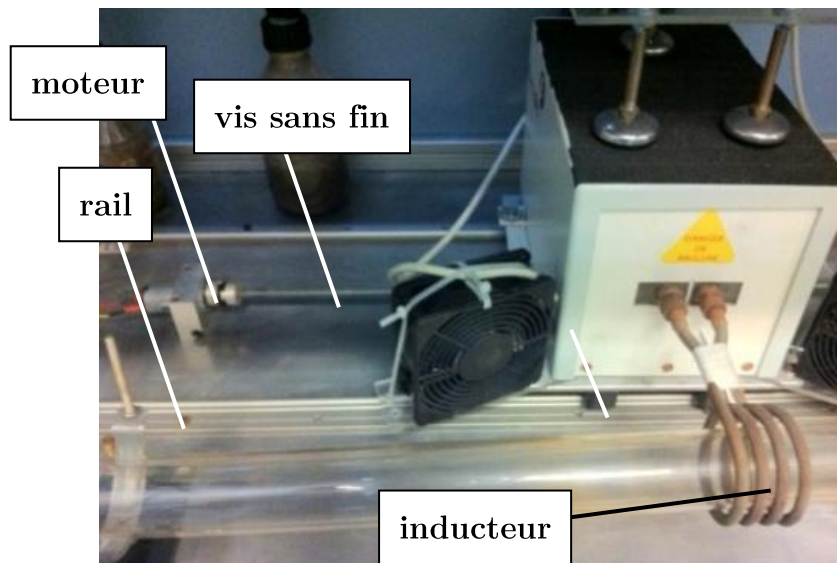
L'enceinte du réacteur est constituée d'un tube en silice d'un mètre de long pour un diamètre externe de 50 mm et une épaisseur de paroi de 2 mm. Les embouts constitués d'un système de joints toriques et d'entretoises assurent l'étanchéité du réacteur, et sont munis d'un système de refroidissement par eau pour les expérimentations au cours desquelles le système de chauffage est amené à se rapprocher des extrémités. En sortie, un tube en PFA de 10 mm de diamètre conduit les gaz vers l'évacuation suivant deux trajets possibles, l'un conduisant vers l'évent et l'autre étant relié à une pompe primaire permettant de faire le vide dans l'enceinte. Le pompage est utilisé pour des phases de purges, des tests de tenue au vide ou bien des essais effectués à plus basse pression. Une vanne trois voies permet le choix de la sortie.

B.3.c. Système de chauffage

Le réacteur CVD emploie un système de chauffage inductif. Le générateur Fives Celes de type MP 6/400 relié au réacteur peut délivrer une puissance allant jusqu'à 6 kW par l'intermédiaire du coffret capacitif muni d'un inducteur solénoïde mesurant 5 cm de long. Ce mode de chauffage implique l'utilisation soit d'un substrat conducteur chauffé directement, soit d'un suscepteur qui assure indirectement la montée en température du substrat considéré. Quelle que soit la configuration, il est possible de monter jusqu'à 1450 °C, ce qui est amplement suffisant pour déposer rapidement du carbure de silicium à pression atmosphérique. Le contrôle de la température peut être effectué manuellement en fixant une puissance, ou en régulation en imposant une température de consigne. La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre dichromatique Impac ISQ 5.

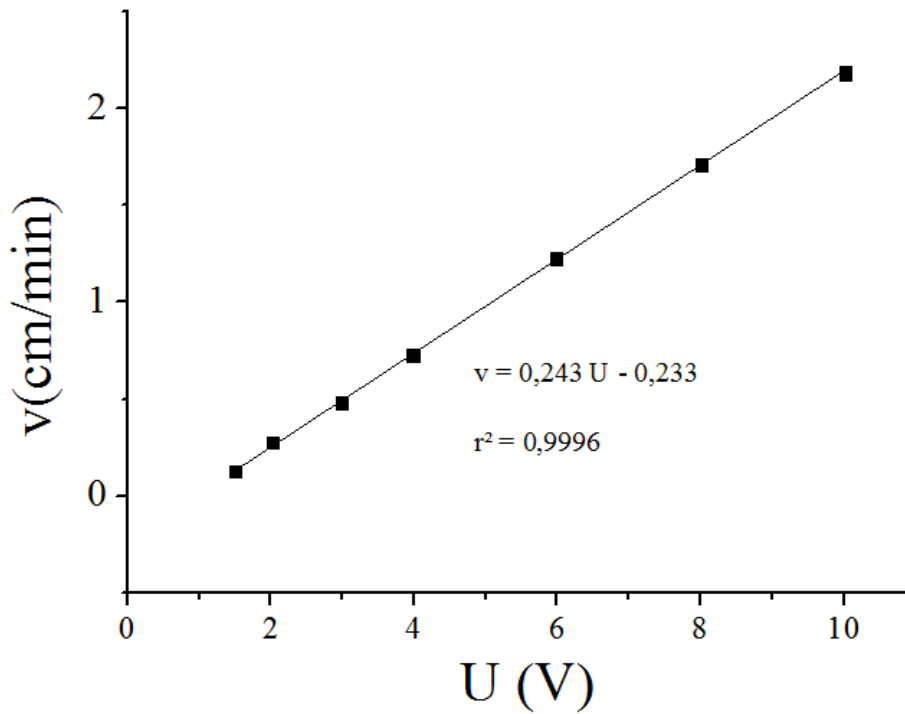
B.3.d. Translation du coffret d'induction

La mise en place du système de translation du coffret d'induction, permettant la réalisation de tubes de SiC de plusieurs dizaines de centimètres de long est l'une des particularités de cette étude. Le coffret d'induction a ainsi été équipé d'un système de patins sans frottement placé sur deux rails. L'entraînement est assuré par vis sans fin reliée à un motoréducteur fonctionnant sous 12 V. Le système de translation est présenté dans la figure II-F. 3.



II-F. 3 : Coffret d'induction équipé du rail de translation

Équipé d'une alimentation à tension variable, ce système permet une translation du coffret à des vitesses contrôlées comprises entre 0 et 2,7 cm/min, comme montré sur la figure II-F. 4. Le réglage s'effectue par le biais du variateur de tension délivrée aux bornes du moteur. Les trajets retour sont effectués par simple inversion des bornes du moteur.



II-F. 4 : Vitesse de déplacement du coffret d'induction sur rails

B.3.e. *Éléments de sécurité*

Tout le système est équipé de dispositifs de sécurité qui comprennent le capotage et l'extraction d'air tout autour du plan de travail, des détecteurs de flamme et d'hydrogène, un capteur de pression capable de repérer une surpression dans le réacteur ainsi qu'un capteur de défaut d'aspiration. L'ensemble des capteurs est relié à une armoire électrique qui peut couper l'alimentation du coffret d'induction en cas de défaut. L'alimentation en gaz est aussi coupée automatiquement en cas de problème, grâce à une vanne pneumatique installée juste avant l'entrée des gaz dans le réacteur. L'installation est présentée dans la figure II-F. 5.

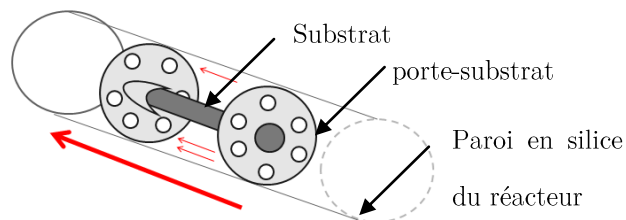


II-F. 5 : Réacteur CVD à pression atmosphérique installé au LCTS

B.4. Choix du substrat et configuration de dépôt

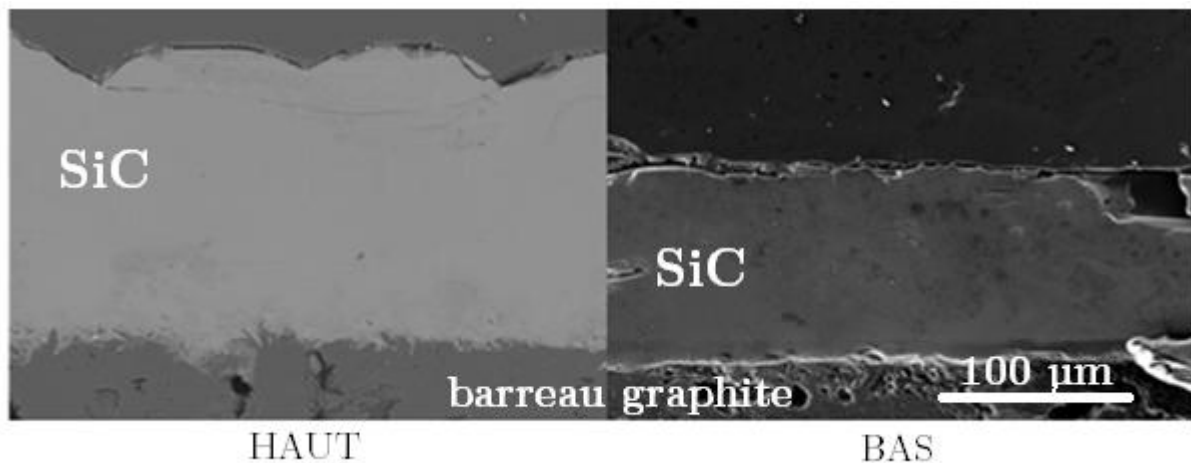
B.4.a. *Dépôts externes sur barreaux de graphite*

A l'origine, les dépôts de SiC ont été réalisés sur des barreaux cylindriques de graphite de diamètre adapté. L'objectif était alors de déposer SiC sur des barreaux pleins et de les éliminer par la suite pour récupérer les tubes de SiC monolithiques. Le réacteur est alors en configuration « parois froides » puisque le substrat est directement induit par la spire haute fréquence et suffisamment petit par rapport au diamètre de l'enceinte pour considérer que la paroi de celle-ci est quasiment froide. Cette configuration est présentée dans la figure II-F. 6.



II-F. 6 : Schéma de la configuration « parois froides » du réacteur

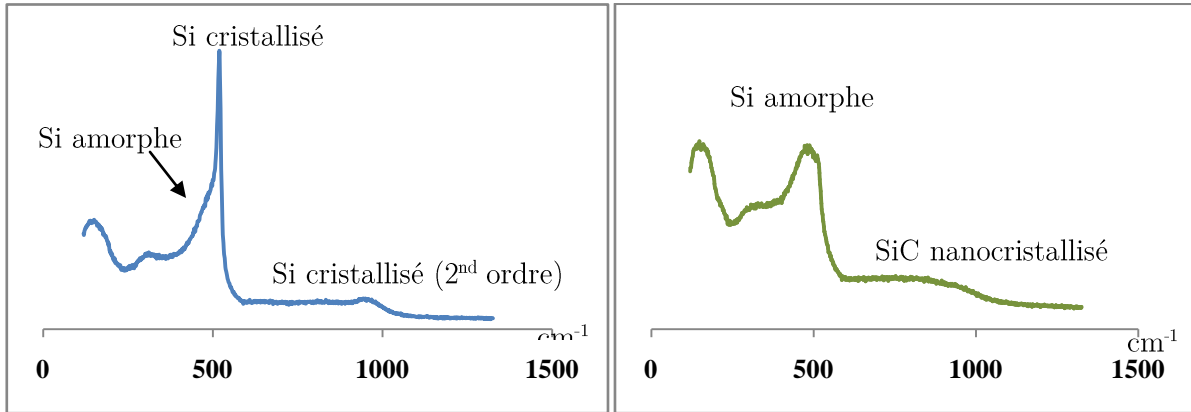
La caractérisation d'un des dépôts réalisés a donné des informations intéressantes sur cette configuration de dépôt. Un dépôt a été élaboré à 1100°C pendant 10 minutes. Le paramètre α est fixé à 4, pour un débit total de 500 sccm (centimètres cubes par minute dans les conditions standard, unité de référence de débit dans l'ensemble de l'étude). L'expérience est conduite en configuration statique, c'est-à-dire sans déplacement du coffret d'induction. Après découpe en plusieurs tronçons espacés d'un centimètre, la caractérisation permet d'obtenir des informations sur les cinétiques de dépôt et la morphologie des revêtements élaborés dans cette configuration particulière. Une épaisseur maximale de dépôt de 61 μm est trouvée au centre de la zone chaude, qui correspond à une vitesse de dépôt locale de 365 $\mu\text{m}/\text{h}$. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure II-F. 7 montrent un état de surface très rugueux et une différence notable entre l'épaisseur au dessus et en dessous du substrat. Cet écart s'explique par la convection de la phase gazeuse due à la configuration à « parois froides », qui induit des gradients de température et une variation du temps de séjour des gaz autour du substrat.



II-F. 7 : Images MEB au dessus et en dessous du substrat au niveau de la zone chaude

Les spectres Raman présentés en figure II-F. 8 et les analyses ponctuelles EDS (Energy Dispersive X-ray spectrometry) montrent respectivement une différence de cristallinité (probablement due à une différence de température du substrat) et un large excès de silicium libre, qui laisse penser que les conditions utilisées pour cette première étude sont inadéquates.

La composition chimique varie de 64 % à 70 % atomique en silicium, auxquels s'ajoutent le carbone et une faible quantité d'oxygène (< 2% at.). Une telle concentration en oxygène peut s'expliquer par une purge insuffisante du réacteur en début de manipulation, de la contamination de surface durant les étapes de préparation ou par des imprécisions dans la mesure par EDS.



II-F. 8 : Spectre Raman au dessus du substrat (cristallisé) et en dessous (amorphe)

Les principaux problèmes rencontrés dans la configuration précédente sont ainsi la rugosité du substrat qui se répercute sur celle du dépôt, l'inhomogénéité radiale en épaisseur et en composition du dépôt, mais aussi la difficulté à se débarrasser du barreau de graphite pour ne garder que le dépôt de SiC. Des tentatives d'oxydation du graphite ont en effet conduit à un dépôt multifissuré, du fait de l'état de surface très médiocre et probablement aussi de contraintes d'origine thermique. La figure II-F. 9 illustre ces difficultés.

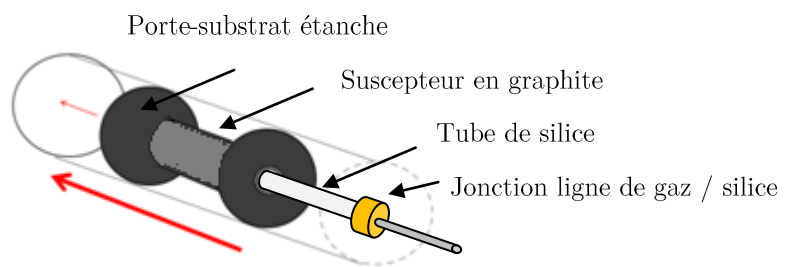


II-F. 9 : Inhomogénéité radiale du dépôt de SiC sur barreau de graphite

B.4.b. Dépôt à l'intérieur de tubes de silice

Ces problèmes amènent à utiliser un autre substrat pour déposer SiC. Un substrat de silice a l'avantage de présenter un état de surface parfaitement lisse. L'idée proposée, pour contourner les difficultés décrites ci-dessus, est de réaliser le dépôt de SiC à l'intérieur d'un tube de silice, pour profiter d'une part de son état de surface, et d'autre part d'une différence de coefficients de dilatations favorable, afin de provoquer un décollement spontané du tube de SiC de son substrat, lors du refroidissement. En effet, le coefficient de dilatation thermique du carbure de silicium est usuellement estimé à 5.10^{-6} K^{-1} , alors que celui de la silice est environ 10 fois inférieur. Dans le cas d'un dépôt sur la paroi interne d'un tube de silice de petit diamètre, servant de gabarit au tube de SiC, le procédé se situe dans une configuration de type «réacteur à parois chaudes », puisque la température du gaz au sein du tube est constante radialement. Dans ce cas, contrairement au cas précédent, il faut utiliser des porte-substrats étanches, afin de forcer le passage du gaz dans le tube substrat. Plus efficacement, une injection forcée des gaz à l'aide d'une jonction entre la ligne d'arrivée des gaz et le tube substrat permet d'assurer cette étanchéité.

Les nouveaux substrats sont des tubes de silice de 10 mm de diamètre extérieur, 8 mm de diamètre intérieur. La nouvelle configuration est décrite dans la figure II-F. 10.



II-F. 10 : Dépôt dans un tube de silice, configuration « parois chaudes »

Le dépôt de SiC devrait être homogène selon la circonférence, comme attendu pour un dépôt réalisé dans un réacteur à parois chaudes. En effet, la température homogène des gaz dans cette configuration devrait se traduire par un écoulement laminaire parallèle à l'axe du tube substrat (voir modélisation numérique en IV-D). Les premières expériences ont été menées avec un tube de silice brut afin de valider cette hypothèse. Cependant, lors de ces

premiers dépôts, un problème de craquellement du tube de silice est observé, qui intervient probablement lors du refroidissement du tube. La raison de ce phénomène est la forte affinité chimique du dépôt de SiC avec la silice du tube, combinée aux contraintes d'origine thermique. La solution à ce problème est de déposer une couche interfaciale de pyrocarbone empêchant l'adhérence entre SiC et SiO₂. Cette étape du procédé est décrite dans la partie suivante.

B.5. Cas particulier du dépôt LPCVD de pyrocarbone

Le procédé mis en place fait appel à un dépôt préliminaire, qui assure le rôle d'interphase, *i.e.* de fusible mécanique et de barrière de diffusion entre le substrat de silice et le dépôt de SiC. Le matériau idéal pour assurer cette fonction est le pyrocarbone, qui est généralement déposé par CVD à basse pression.

B.5.a. Le pyrocarbone (PyC)

Les pyrocarbones (PyC), ou carbones pyrolytiques, sont des carbones denses, cousins du graphite, obtenus par dépôt CVD à partir de la pyrolyse d'hydrocarbures. Ils possèdent une structure turbostratique, c'est-à-dire qu'ils sont constitués de couches aromatiques globalement parallèles faiblement liées entre elles.

C'est le revêtement le plus employé en tant que matériau d'interphase dans les composites à matrice céramique, bien qu'il présente une faible résistance à l'oxydation. Dans le cadre de cette étude, cette propriété peut s'avérer intéressante afin de pouvoir l'éliminer par traitement thermique dès 450 °C.

B.5.b. PyC en tant qu'interphase

Dans le procédé mis en place, l'affinité chimique forte entre SiO₂ et SiC empêche le décollement, fragilise le tube de SiC, qui se fissure à cause de la différence de coefficients de dilatation, et enfin rend le substrat impossible à séparer du revêtement.

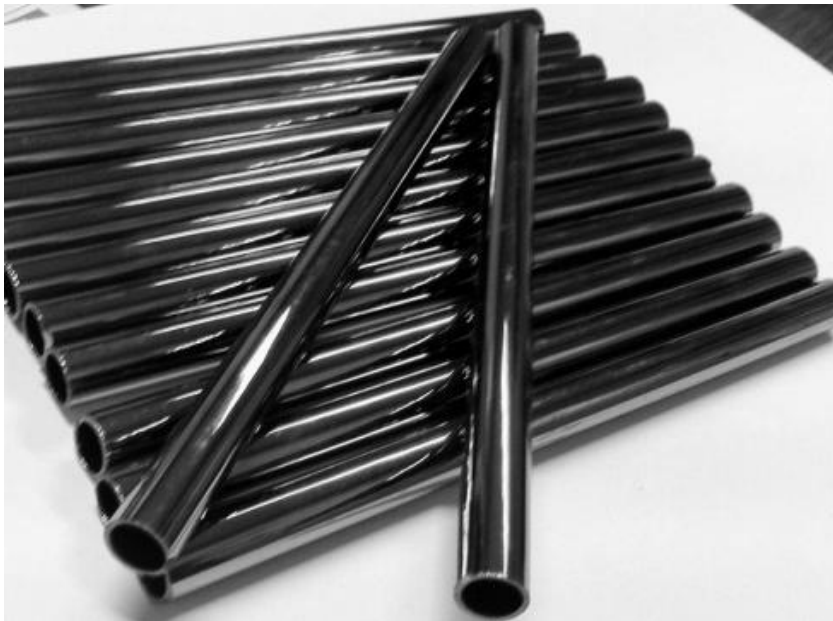
Ainsi, une interphase de PyC permet de favoriser la délamination entre substrat et dépôt de SiC, provoquée par le retrait plus important du tube de SiC que de celui du substrat

de SiO₂. De cette manière, il est possible de récupérer directement le tube de SiC monolithique, en le faisant simplement glisser hors de son gabarit.

B.5.c. Paramètres opératoires

Le dépôt de pyrocarbone est réalisé à basse pression à partir de propylène dilué dans l'hydrogène. La température de dépôt est de 1000 °C, et les débits employés sont de 100 sccm pour le propylène et l'hydrogène. Le propylène a déjà été employé pour déposer du pyrocarbone, notamment dans le domaine industriel pour la fabrication de valves cardiaques [BOU 2006]. Afin de recouvrir le substrat de silice d'une couche homogène sur toute sa longueur, le procédé est mené « au défilé », la vitesse de déplacement du coffret d'induction étant fixée à 0,25 cm/min.

Le dépôt est réalisé à basse pression afin de se rapprocher des conditions usuelles de dépôt de PyC par CVD et éviter la formation de suies. Pour cela, la vanne en sortie du réacteur est reliée à la pompe, sur laquelle une vanne à membrane mécanique est spécifiquement installée. Celle-ci permet de réguler la pression dans le réacteur à 3 kPa le temps du dépôt de PyC sur l'ensemble du substrat de silice. La figure II-F. 11 présente des tubes de SiO₂ une fois le dépôt LPCVD de PyC réalisé.

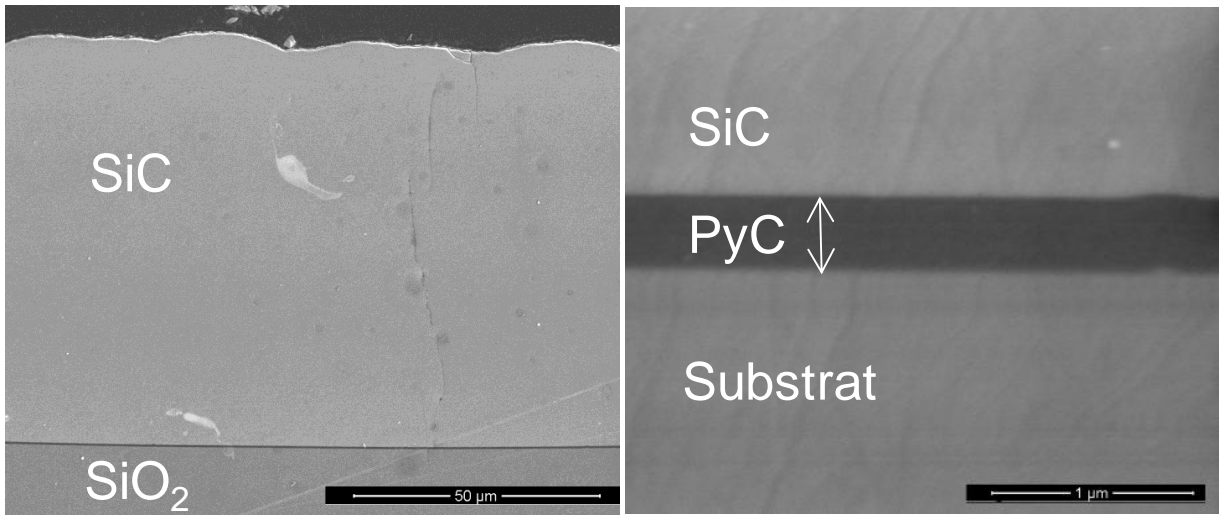


II-F. 11 : Tubes de SiO₂ recouverts de PyC par LPCVD
($P = 3$ kPa, $Q(C_3H_6) = 100$ sccm, $Q(H_2) = 100$ sccm, $T = 1000$ °C, $V_0 = 0,25$ cm/min)

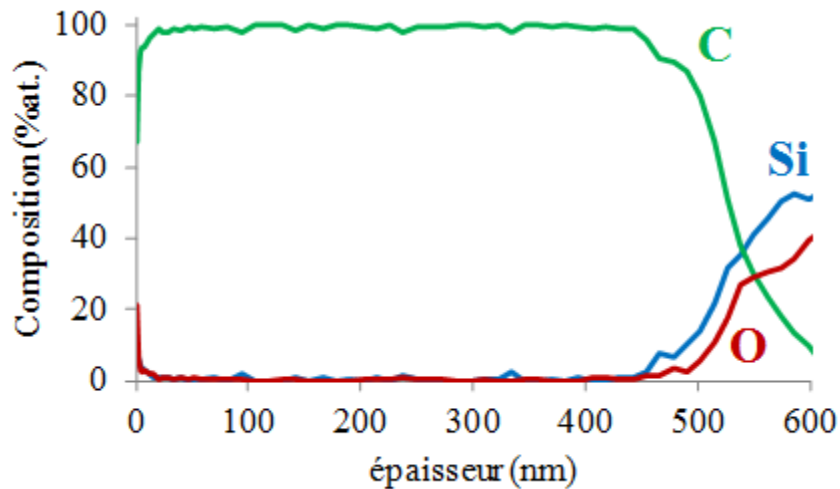
B.5.d. Caractérisation de l'interface déposée

La couche de PyC déposée est présentée dans l'image MEB de la figure II-F. 12, où on la retrouve entre le substrat de silice et une couche de SiC déposée suivant les paramètres $\alpha = 2$, $T = 1100\text{ °C}$, $Q_{\text{tot}} = 425\text{ sccm}$.

D'après les observations MEB, l'épaisseur de la couche déposée mesure un peu plus de 400 nm. Un profil de composition réalisé par spectroscopie des électrons Auger avec décapage ionique d'un tube de silice recouvert donne une épaisseur d'environ 500 nm (figure II-F. 13). Les résultats du chapitre III montreront que cette épaisseur est suffisante pour le retrait spontané des tubes de SiC.



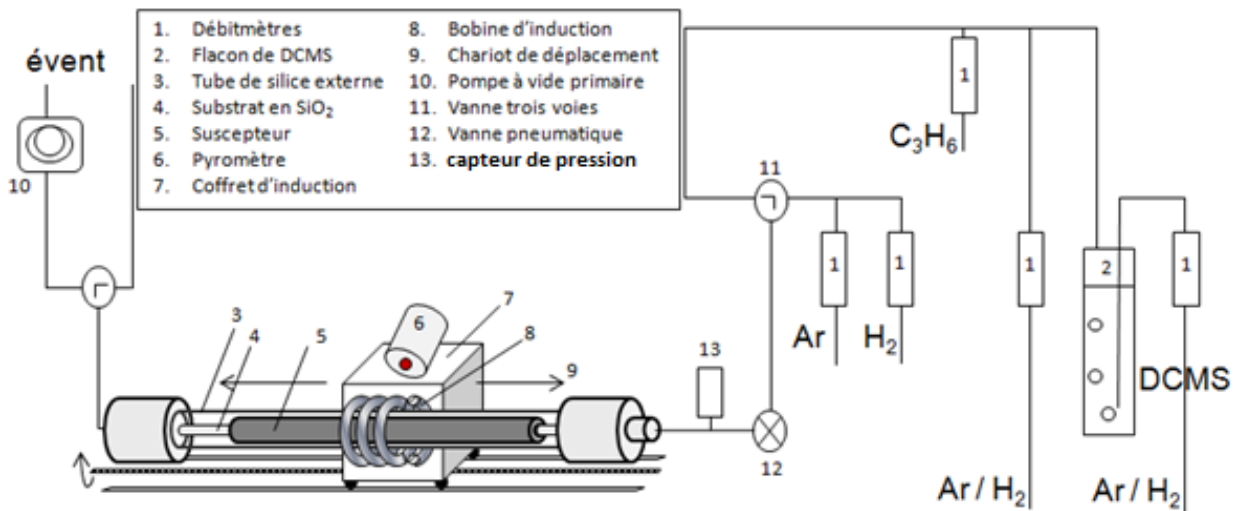
II-F. 12: Interface de pyrocarbone entre silice et dépôt CVD de SiC



II-F. 13 : Profil de composition Auger du dépôt de PyC sur la surface interne d'un tube de silice

B.6. Conclusions partielles

Cette partie a permis de décrire le réacteur CVD à pression atmosphérique (APCVD) mis en place dans le cadre de l'étude. Celui-ci donne la possibilité de déposer SiC sur de grandes longueurs, à l'intérieur d'un gabarit en silice permettant l'obtention d'un tube de géométrie désirée et avec un état de surface externe très lisse. L'utilisation d'un dépôt préliminaire de pyrocarbone permet de récupérer spontanément les tubes de SiC monolithique se détachant du gabarit de silice grâce à la différence de coefficients de dilatation thermique entre la silice et le carbure de silicium, ce qui constitue une des originalités du procédé mis en place. Le schéma global de l'installation est donné en guise de conclusion à cette partie dans la figure II-F. 14.



II-F. 14 : Schéma global de l'installation CVD

C. Dispositifs expérimentaux complémentaires

C.1. Réacteur de préchauffage du mélange réactif

C.1.a. *Objectifs*

Pour certaines conditions de dépôt explicitées dans le chapitre III traitant de l'élaboration de tubes de SiC épais par APCVD, un réacteur de préchauffage des gaz réactifs a été employé. Celui-ci est placé en amont du réacteur principal et a pour objectif de faire réagir le mélange gazeux initial avant de l'introduire dans le réacteur de dépôt.

C.1.b. Principe

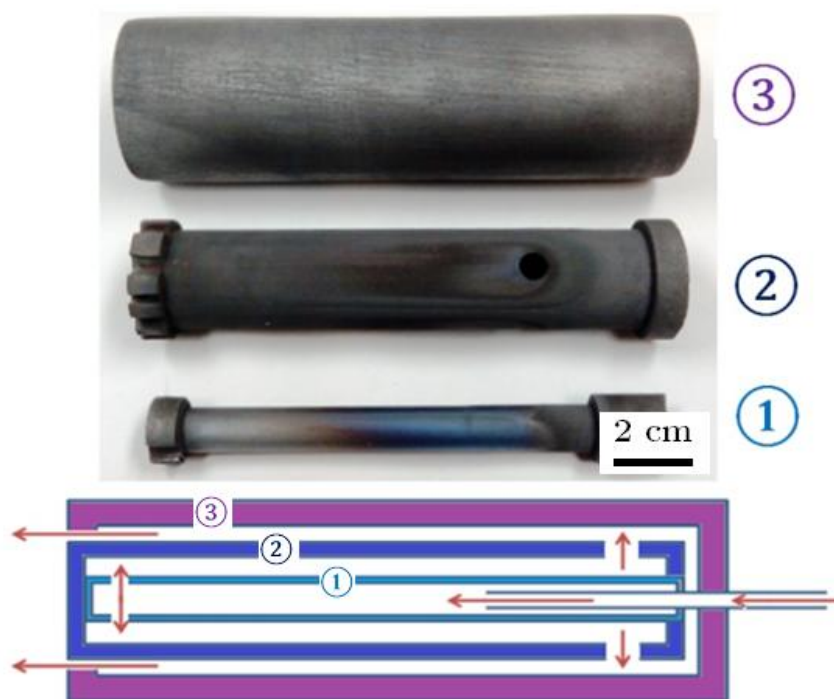
Dans les réacteurs CVI industriels, les zones de préchauffage sont des zones "non utiles", dans lesquelles le dépôt réalisé n'a pas les caractéristiques attendues. Elles permettent de faire pré-réagir le mélange réactif pour l'appauvrir en espèces (siliciées) trop réactives, afin d'obtenir en zone "utile" un revêtement pur et plus homogène en épaisseur.

Inspirée de ce principe, l'installation d'un réacteur en amont de la zone de dépôt permet d'atteindre un certain degré de maturation des gaz avant leur introduction dans le tube de SiO₂ servant de substrat. Dans les réacteurs industriels, la zone de préchauffage et la zone de dépôt sont adjacentes de sorte que les gaz ne se refroidissent pas entre les deux. Le dispositif est différent dans le cas du procédé APCVD en continu car la zone de dépôt est mobile afin de revêtir l'ensemble du tube substrat. Cette configuration de réacteur, avec refroidissement des gaz entre le premier réacteur et le second, est unique à notre connaissance.

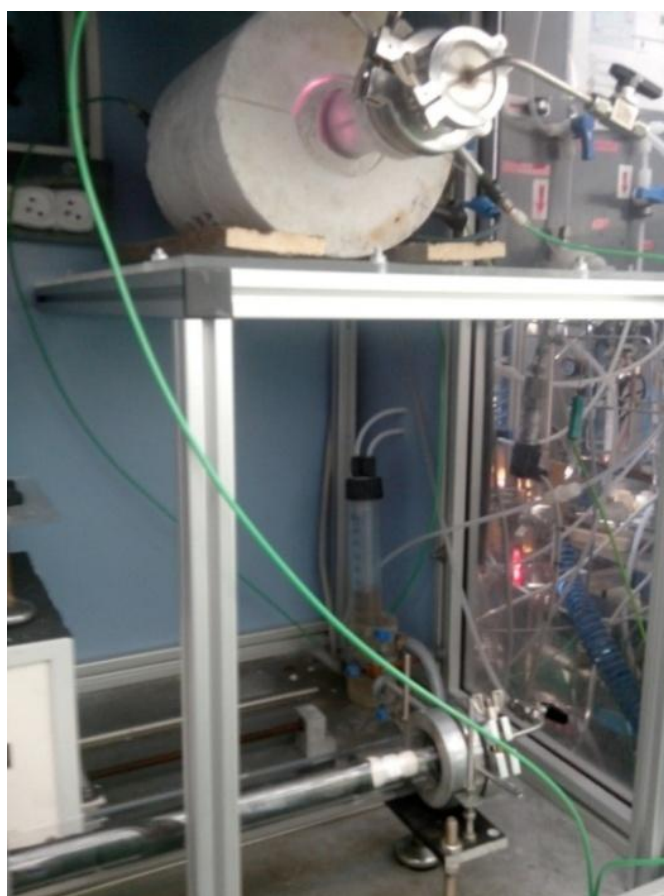
C.1.c. Dispositif mis en place

La zone au sein de laquelle le mélange réactif subit le préchauffage est constituée de trois éléments emboîtables en graphite, au sein desquels le trajet des gaz est contrôlé de manière à imposer un temps de séjour relativement long (figure II-F. 15). Celui-ci est estimé à 3 s pour une température de 800 °C et un débit total de 500 sccm. Bien que la température soit modeste, la chicane ainsi montée est le siège de dépôt, c'est pourquoi il est nécessaire de la nettoyer par abrasion entre chaque manipulation longue.

Ce dispositif est chauffé par l'intermédiaire d'un four résistif constitué de deux demi coques chauffantes, et la température est régulée à l'aide d'un thermocouple placé entre l'enceinte de silice contenant la chicane et les coques résistives (II-F. 16). Des profils thermiques ont été effectués pour contrôler précisément la température au cœur de la chicane.



II-F. 15 : Conception de la zone de préchauffage



II-F. 16 : Réacteur de préchauffage installé en amont du réacteur APCVD

C.2. Caractérisation de la phase gazeuse

C.2.a. Objectifs

La caractérisation de la phase gazeuse, qui sera traitée au cours du chapitre IV, permet de suivre l'évolution du mélange réactif lors de la traversée du réacteur. L'objectif principal de cette étude est de comprendre la contribution au dépôt des différentes espèces issues de la décomposition du mélange réactif initial.

C.2.b. Principe de l'IRTF

Comme la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge est une spectroscopie de vibration qui a été dans ce cas appliquée à la caractérisation des modes de vibrations/rotations des molécules de la phase gazeuse. Le rayonnement infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} est le domaine de fréquence des vibrations fondamentales des molécules. Les modes vibratoires des molécules correspondent à des fréquences spécifiques pour lesquelles celles-ci tournent ou vibrent avec des niveaux d'énergie discrets. Ces fréquences de résonance sont déterminées par les masses atomiques et par la force des différentes liaisons au sein de la molécule. Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à une variation du moment dipolaire. La fréquence des vibrations peut ainsi être attribuée à une liaison particulière.

Les molécules les plus complexes ont beaucoup de liaisons, et les vibrations peuvent être conjuguées, ce qui conduit à des absorptions infrarouges à des fréquences caractéristiques et liées à de groupes chimiques particuliers. Ainsi, six types de vibrations peuvent être mis en évidence : étirements (stretching) symétriques et antisymétriques, cisaillement (*scissoring*), bascule (*rocking*), agitation hors du plan (*wagging*) et torsion (*twisting*). Les deux premiers cités sont les plus fréquemment observés dans le cas de l'étude du système Si-C-Cl-H.

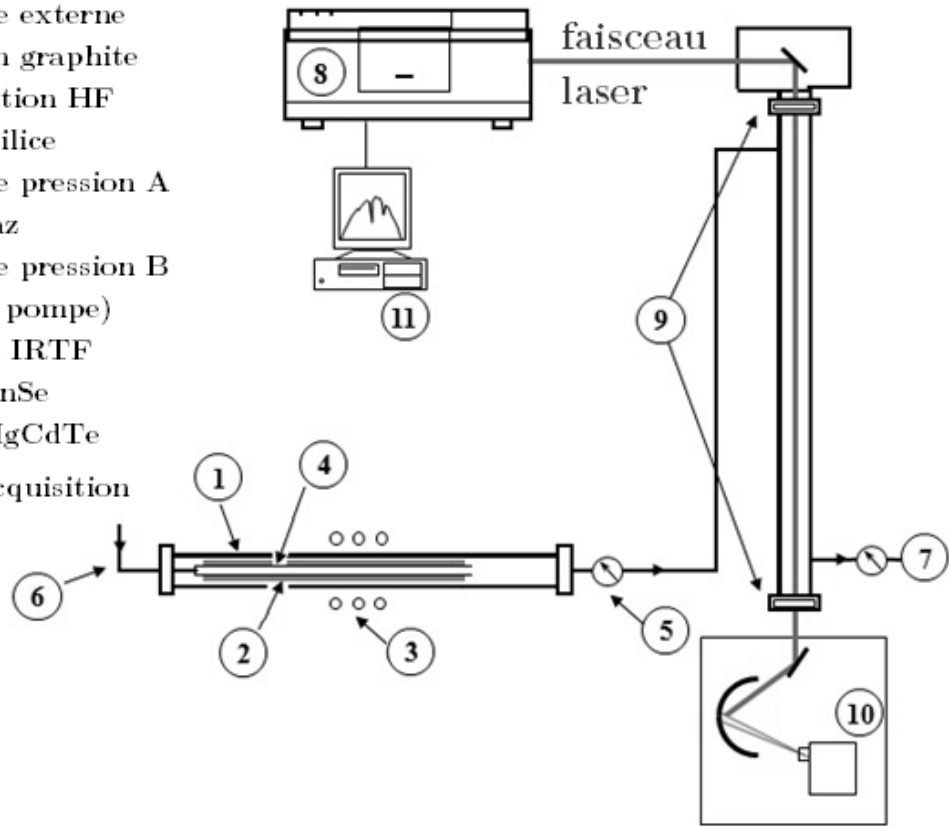
La spectroscopie à transformée de Fourier (IRTF) est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Au lieu d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de lumière infrarouge varie à l'aide d'un monochromateur, la lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre. Après l'acquisition d'un interférogramme, le

signal subit une transformée de Fourier pour obtenir le spectre IR, identique à celui obtenu par spectroscopie infrarouge conventionnelle (avec monochromateur), mais pour un temps d'acquisition beaucoup plus rapide.

C.2.c. Dispositif mis en place

Le dispositif mis en place autour du réacteur CVD décrit en partie B est illustré à travers la figure II-F. 17. Le faisceau laser est conduit dans la colonne d'analyse verticale par un jeu de miroirs et traverse des hublots de ZnSe avant d'atteindre le détecteur de type MCT-A, qui se trouve dans un coffret sous flux de diazote afin d'éviter la contamination par l'air ambiant.

1. Tube de silice externe
2. Suscepteur en graphite
3. Spire d'induction HF
4. Substrat de silice
5. Régulation de pression A
6. Entrée des gaz
7. Régulation de pression B (+ pièges N_2 et pompe)
8. Spectromètre IRTF
9. Hublots en ZnSe
10. Détecteur HgCdTe
11. Logiciel d'acquisition



II-F. 17 : Dispositif de spectroscopie IR pour analyse de phase gazeuse en sortie de réacteur

A l'aide de deux systèmes de régulation de pression distincts, l'enceinte du four CVD est maintenue à 100 kPa pour rester dans les conditions de dépôt proches de la pression

atmosphérique, tandis que la cellule d'analyse est réglée à une pression de 1 kPa, pour éviter la saturation des bandes d'absorption les plus intenses.

D. Caractérisation physico-chimique et morphologique

L'optimisation des paramètres de CVD et de la qualité des tubes de SiC synthétisés passe par l'analyse physico-chimique des dépôts. La nature des phases, la morphologie et bien entendu la composition chimique sont les aspects qui sont principalement à étudier. Un ensemble de méthodes de caractérisation est alors employé de manière systématique afin d'obtenir et de corréler ces informations.

D.1. Microscopie électronique à balayage

Un échantillon soumis à un faisceau d'électrons produit différentes émissions électroniques et électromagnétiques. L'éjection d'électrons arrachés aux atomes par ionisation est qualifiée d'émission électronique secondaire, et est très utile en microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la topographie ou de la morphologie d'échantillons. Elle est utilisée car l'image obtenue est représentative de l'état de surface de l'échantillon avec des résolutions de quelques nanomètres.

L'émission électronique rétrodiffusée permet de former les images en contraste de composition chimique. Elle est constituée d'électrons primaires qui, après avoir subi un certain nombre de chocs élastiques - avec les noyaux atomiques- et inélastiques - avec les électrons orbitaux - ressortent de la cible avec une énergie proche de leur énergie incidente E_0 . Le rendement dépend du numéro atomique Z moyen, ainsi les zones de Z moyen le plus élevé apparaissent en contraste plus clair, ce qui permet d'obtenir une première indication sur l'homogénéité des matériaux étudiés.

Le microscope électronique à balayage permet l'obtention d'image à fort grandissement des dépôts obtenus. L'observation de tranches polies miroir permet d'obtenir l'épaisseur précise d'un revêtement ainsi que les éventuels contrastes de composition dans l'épaisseur, retraçant ainsi l'historique du dépôt. L'analyse de la surface brute donne elle une première appréciation de la rugosité.

D.2. Analyses chimiques associées : EDS, WDS

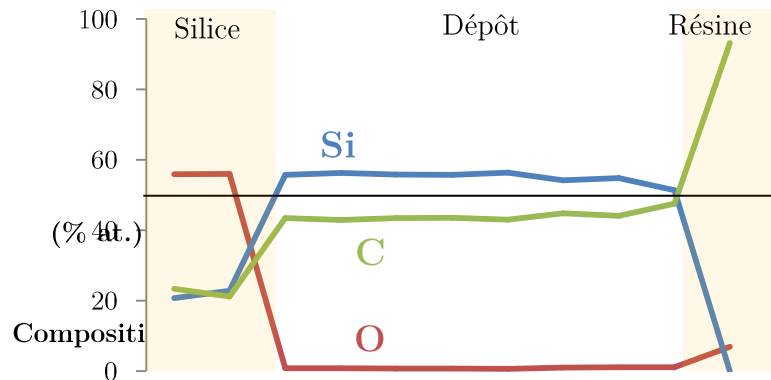
La sonde électronique du microscope électronique à balayage peut être couplée à une analyse spectrale des rayons X émis, soit par sélection d'énergie EDS (ou EDX, Energy Dispersive X-ray Spectrometry) soit par sélection de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry, aussi appelée microsonde de Castaing ou microsonde X). De cette manière, les éléments constitutifs du matériau peuvent être identifiés et leur proportion quantifiée. La profondeur d'analyse dépend de la profondeur de pénétration des électrons qui est fonction de la tension d'accélération appliquée au flux d'électrons et de la nature du matériau (densité, Z moyen).

L'analyse quantitative de la composition des dépôts par EDS ou WDS requiert une calibration de l'appareil à l'aide de matériaux de composition connue, si possible sous la même forme chimique et avec des compositions proches de celles des échantillons analysés. Dans le cadre de cette étude, des références de SiC CVD de grande pureté ont été utilisées, sous forme de wafers polycristallins.

La microsonde de Castaing utilisée est de type CAMECA SX100, tandis que la sonde EDS est une sonde Si/Li EDAX refroidie à l'azote liquide, associée au MEB FEI Quanta 400 FEG du laboratoire. Les matériaux étant composés majoritairement d'éléments légers, la tension d'accélération choisie pour les caractérisations MEB est de 5 kV et de 7 kV pour la microsonde X. Les compositions obtenues correspondent à une épaisseur d'environ 500 nanomètres.

L'analyse à la microsonde X permet une mesure plus précise et plus fiable des concentrations des éléments en présence. Aussi, l'analyse EDS a été menée parallèlement aux travaux d'imagerie MEB pour avoir une première estimation de la composition chimique des revêtements, puis l'analyse WDS a été employée pour réaliser des profils de concentration. Dans les deux cas, les éléments dosés sont le carbone, le silicium, mais également l'oxygène, pour détecter une éventuelle pollution atmosphérique. Lors du post-traitement des données, la teneur en carbone a été dosée par différence pour éviter les erreurs dues à la contamination de surface. Les analyses ont été conduites sur des échantillons enrobés et polis, de coupes radiales

et longitudinales des tubes de SiC élaborés. Un exemple de profil obtenu par WDS est donné dans la figure II-F. 18



II-F. 18 : Exemple d'évolution de la composition sur l'épaisseur d'un dépôt de SiC sur SiO₂

D.3. Microscopie électronique en transmission

D.3.a. Principe

La microscopie électronique en transmission est une technique de choix pour caractériser la structure des matériaux. Grâce à la diffraction électronique, elle permet d'identifier les phases cristallines présentes au sein des matériaux. La distribution de la taille et l'orientation des grains les uns par rapport aux autres peuvent également être déterminées par imagerie directe.

Un système de lentilles magnétiques permet de projeter l'image de l'échantillon suffisamment mince pour être traversé par des électrons sur un écran phosphorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Les différents modes d'observation utilisés dans cette étude sont : le mode champ clair contrasté, le champ noir, la haute résolution et la diffraction à aire sélectionnée.

Le mode champ clair contrasté permet d'obtenir des images comportant des contrastes entre les parties qui diffractent (cristaux en condition de Bragg) et celles qui ne diffractent pas. Dans ce cas, seuls les faisceaux déviés par les parties de l'échantillon qui diffractent sont arrêtés par le diaphragme objectif de petite taille.

Le mode champ sombre permet de sélectionner un faisceau diffracté pour former l'image, c'est-à-dire qu'il permet de visualiser comment sont répartis certains cristaux dans

l'échantillon. Pour cela, le diaphragme objectif est déplacé sur une tache de diffraction, ce qui permet de choisir les cristaux observés en fonction de leur nature et orientation. La meilleure résolution obtenue pour ces deux modes est de l'ordre du nanomètre.

L'obtention d'images à plus haute résolution nécessite de les réaliser sous forme de franges d'interférences. Pour cela, le petit diaphragme objectif est remplacé par un diaphragme de plus grand diamètre. De cette manière, un ou plusieurs faisceaux diffractés, ceux aux petits angles en général, interfèrent avec le faisceau transmis direct et participent à la formation de l'image projetée sur l'écran. La haute résolution sera employée dans le cas d'observations de zones présentant une texturation très singulière à l'échelle nanométrique.

Enfin, le mode de diffraction à aire sélectionnée (DAS) permet de limiter l'analyse à une zone de l'échantillon. Le diffractogramme de la zone sélectionnée formé par les faisceaux diffractés est alors projeté sur l'écran pour obtenir l'image de diffraction électronique.

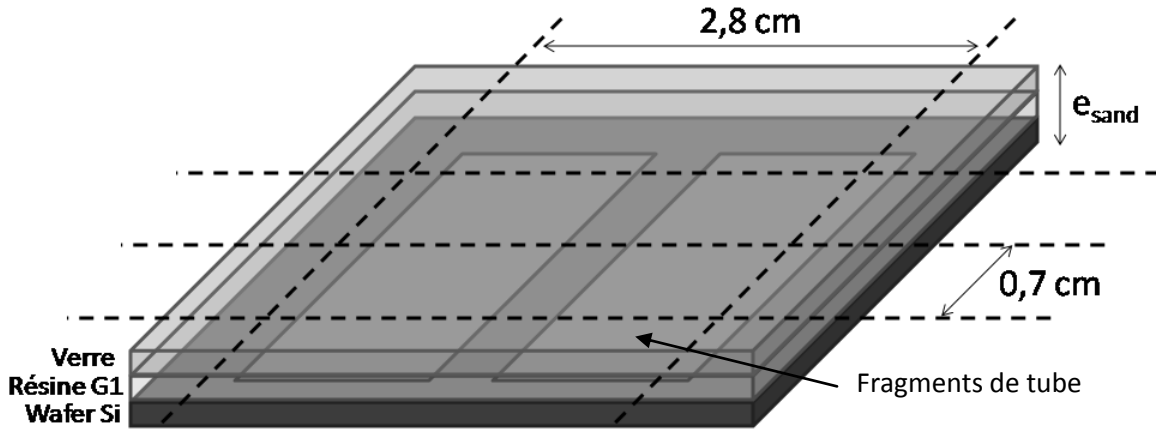
D.3.b. Préparation de lames minces

L'obtention d'images en microscopie électronique en transmission nécessite que les électrons émis par le canon traversent l'échantillon. Pour cela, il faut que celui-ci soit aminci pour atteindre une épaisseur inférieure à une centaine de nanomètres. Une épaisseur faible permet également d'éviter les phénomènes de moiré en mode haute résolution, dus à la superposition de différents grains.

Pour un échantillon monolithique comme ceux qui seront élaborés, cet amincissement se déroule en plusieurs étapes :

- L'échantillon, dans le cadre de cette étude un fragment de tube de SiC-CVD, est placé en « sandwich » entre un wafer de silicium et une lame de verre et maintenu grâce à de la résine.

- La seconde étape est la découpe de l'échantillon à la scie à fil. Elle permet d'obtenir des lames parallélépipèdes de taille définie : 2,8 mm x 700 μm x e_{sand} . Cette première étape est décrite dans la figure II-F. 19.



II-F. 19 : Préparation de lames pour observation MET de fragments de tubes de SiC

- Un polissage mécanique est ensuite mené sur les deux tranches de 700 μm à l'aide d'une polisseuse MiniMet 1000 pour l'amincir jusqu'à 120 μm

- Un Ion Slicer (Jeol, EM-09100 IS) est ensuite utilisé pour terminer l'amincissement par bombardement ionique d'argon, accéléré sous 6 kV, d'abord avec un angle d'incidence de $0,5^\circ$ puis de $2,5^\circ$. Le processus se termine lorsque l'échantillon est percé par le faisceau ionique, et la partie observable est alors le pourtour de ce trou.

Par la suite, l'échantillon aminci est placé sous le faisceau d'électrons pour analyse. Le microscope électronique en transmission utilisé au cours de ces travaux est un MET Philips CM30ST fonctionnant sous une tension d'accélération de 300 kV. Des images en mode fond clair, fond noir, haute résolution ainsi que des clichés DAS ont été obtenus.

D.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la méthode de choix pour caractériser l'organisation structurale au sein de matériaux cristallins. En effet, elle permet non seulement de distinguer les différentes phases cristallographiques, mais également d'acquérir des informations sur le taux de cristallinité, la taille des grains ou encore la proportion des différentes phases.

L'information est obtenue en envoyant un faisceau de rayons X monochromatique sur l'échantillon, qui interfère avec le nuage électronique des atomes et diffracte dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires. En effet, chaque plan cristallographique réfléchit une petite partie de la radiation incidente selon la loi classique de la réflexion. Ainsi,

en respectant la loi de Bragg, un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ tombant avec une incidence θ sur une famille de plans cristallins (hkl) définis par leur distance interréticulaire d_{hkl} diffracte si :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.2})$$

où n est un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction.

En fonction du diffractogramme obtenu, l'indexation des pics à l'aide de bases de données permet de retrouver la nature du matériau étudié.

La taille des cristallites peut également être déterminée à partir de la formule de Scherrer, qui permet de relier la largeur d'un pic situé à un angle 2θ avec la taille moyenne des cristallites. En effet, les pics de diffraction s'élargissent à mesure que la taille des cristallites diminue (en général sous 500 nm) :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{II.3})$$

où D est la taille moyenne des cristallites, K une constante entre 0,87 et 1 (0,9 dans le cadre de notre étude sur le SiC) et β la largeur du pic à mi-hauteur (LMH).

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,1542 \text{ nm}$). Les acquisitions ont été menées en configuration classique $\theta - \theta$ pour des incidences comprises entre 10° et 80° .

D.5. Microspectroscopie Raman

La connaissance des éléments en présence et de leur concentration ne renseigne pas directement sur la nature des phases en présence. La microspectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons présentes dans le matériau à l'échelle du micromètre. Dans le cadre de cette étude, il s'agit principalement de distinguer les phases SiC ainsi que le silicium ou le carbone libre présent selon les conditions de dépôt employées.

D.5.a. Principe

Le mode de diffusion principal de la lumière par un solide est la diffusion de Rayleigh, qui a lieu avec conservation de l'énergie incidente et donc de la longueur d'onde du faisceau incident. Cependant, une faible part de la diffusion de la lumière est non élastique, comme

dans le cas de la diffusion Raman. L'effet Raman se caractérise par un changement de niveau d'énergie vibrationnelle du solide, induit par un photon incident. La différence d'énergie des photons incident et diffusé correspond à l'énergie vibrationnelle communiquée au milieu. Lorsque l'énergie du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (cas le plus probable), on parle d'effet Stokes. Dans le cas inverse, l'effet est dit anti-Stokes. L'intensité de la lumière diffusée par effet Raman en fonction de la différence d'énergie du rayonnement constitue le spectre. Les raies Raman Stokes étant plus intenses que les raies anti-Stokes, l'enregistrement du spectre Raman est effectué dans le domaine Stokes.

La position des pics obtenus dans le spectre Raman renseigne sur la nature des liaisons (force, atomes), et leur forme sur la cristallinité de l'échantillon analysé. Dans un matériau parfaitement cristallisé, les ondes de vibration appelées phonons se propagent virtuellement « à l'infini » et les pics Raman sont infiniment fins. Une réduction de la taille du cristal ou un désordre engendre un relâchement des règles de sélection, ce qui génère un élargissement et/ou un plus grand nombre de raies Raman. Par exemple, le spectre Raman du silicium de structure diamant ne comporte qu'un seul pic, car la maille est de haute symétrie et ne contient qu'un seul type d'atome. Dans le cas du carbure de silicium 3C (ou SiC_β), de structure blende, deux pics distincts (deux phonons optiques transverse et longitudinal) sont présents, alors que les autres polytypes de plus basse symétrie ont un plus grand nombre de pics caractéristiques [FEL 1968].

Enfin, la spectroscopie Raman est également très sensible au carbone libre sp^2 du fait de sa section efficace élevée, et fait apparaître deux bandes intenses caractéristiques. Cette technique est donc particulièrement bien adaptée à l'analyse du matériau d'étude.

D.5.b. Application au matériau d'étude

Avec cette analyse, il est possible de facilement distinguer les pics propres aux phases SiC, C libre ou Si libre, car ceux-ci occupent des parties du spectre bien distinctes (Tableau II-T. 1). Ces informations, notamment pour des compositions voisines de 50% atomique de carbone et de silicium, permettent de détecter la présence de faibles quantités de Si ou C libre.

Elément ou composé chimique	Bandes Raman observés
C (sp ²)	Bandes larges D et G 1350cm ⁻¹ et 1600cm ⁻¹ environ
SiC _β	Bande TO à 790 cm ⁻¹ environ Bande LO à 970 cm ⁻¹
Si	Bande étroite à 522 cm ⁻¹ (Si cubique) Bande large autour de 490 cm ⁻¹ (Si amorphe)

II-T. 1 : Bandes Raman caractéristiques des composés du système Si-C

Un microspectromètre Raman Horiba Jobin Yvon de type Labram HR a été utilisé. La source lumineuse utilisée est un laser hélium-néon dont la longueur d'onde est $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632,8$ nm. La résolution latérale est d'environ 1 μm avec un objectif x100, tandis que la profondeur d'analyse est variable selon la nature de l'échantillon, mais généralement inférieure au micromètre. Des profils ont pu être réalisés en programmant plusieurs acquisitions le long de coupes transverses polies des dépôts, à l'aide d'une platine motorisée.

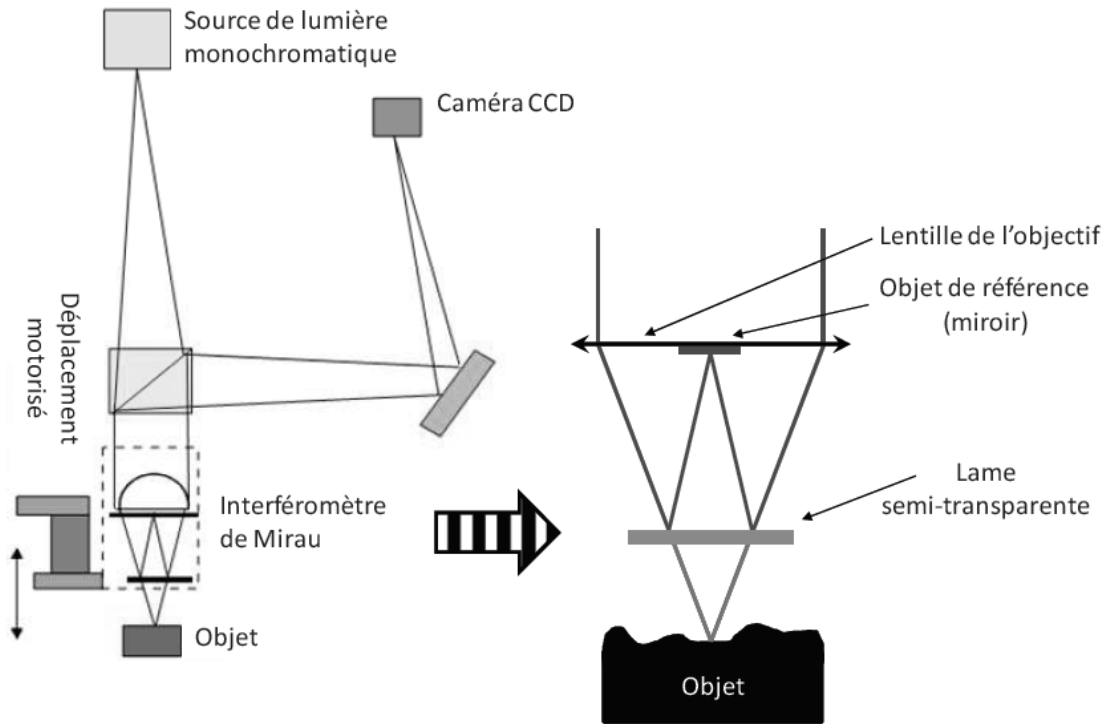
D.6. Caractérisation de la rugosité de surface

La rugosité de surface est un paramètre important pour l'étude des tubes de SiC-CVD puisqu'il est dès à présent prévisible que leurs propriétés mécaniques seront fortement influencées par la présence de défauts au niveau des surfaces interne et externe. Il est donc nécessaire de caractériser l'état de surface obtenu en fonction des paramètres de dépôt.

Le matériel employé pour ce type de caractérisation est un profilomètre optique matriciel, utilisant le principe de l'interférométrie en lumière blanche. Les mesures sont basées sur l'acquisition de plusieurs images à l'aide d'une caméra CCD en effectuant un déplacement vertical entre chaque cliché.

Cette méthode présente plusieurs avantages, dont la vitesse d'acquisition, la grande amplitude possible lors du déplacement vertical, et surtout l'absence de contact avec la surface analysée. Ainsi, il n'y a aucun risque d'endommagement de la surface, ni de problème de décalage horizontal comme pour les profilomètres à balayage.

Le profilomètre employé dans le cadre de cette étude est un NT1100 de VEECO. Son fonctionnement est schématisé en figure II-F. 20. L'appareil est constitué d'une partie optique pouvant se déplacer verticalement (grâce à un moteur pas à pas) et d'une platine motorisée permettant le déplacement horizontal de l'échantillon. L'appareil se sert de la surface de l'échantillon pour former un interféromètre de Mirau. Un faisceau lumineux monochromatique éclaire une lame semi-transparente qui permet de le focaliser à la fois sur l'échantillon et un objet de référence. Lorsque les chemins optiques de la lumière réfléchiée par ces deux objets correspondent, des franges d'interférences apparaissent et sont détectées via la caméra CCD. La mesure du profil de l'échantillon s'opère en enregistrant les positions de la partie optique pour lesquelles des franges d'interférences sont obtenues [CHI 2003] [FAU 2010].



II-F. 20 : Principe de fonctionnement du profilomètre optique

E. Caractérisation mécanique

La caractérisation des propriétés mécaniques des tubes élaborés peut être effectuée à deux échelles. Il est possible de caractériser les propriétés intrinsèques du matériau, à savoir sa dureté, son élasticité et sa ténacité à l'échelle locale, grâce à la nanoindentation. Cependant,

les résultats ne donnent pas d'informations sur le comportement du matériau dans sa globalité. Notamment, son volume et sa géométrie particulière – sous forme tubulaire – ne sont pas pris en compte. Ainsi, il est nécessaire de mettre en place des essais macroscopiques rendant compte de la capacité des tubes à résister aux sollicitations mécaniques.

Cette partie s'attache à détailler les dispositifs employés pour la caractérisation des tubes élaborés. Les résultats obtenus à l'aide des différentes méthodes sont détaillés dans le dernier volet (Chapitre V) de ce mémoire, dans lequel les différences de comportement sont corrélées aux conditions de dépôt et propriétés physicochimiques.

E.1. Propriétés mécaniques locales

E.1.a. Nanoindentation : Objectif et équipement

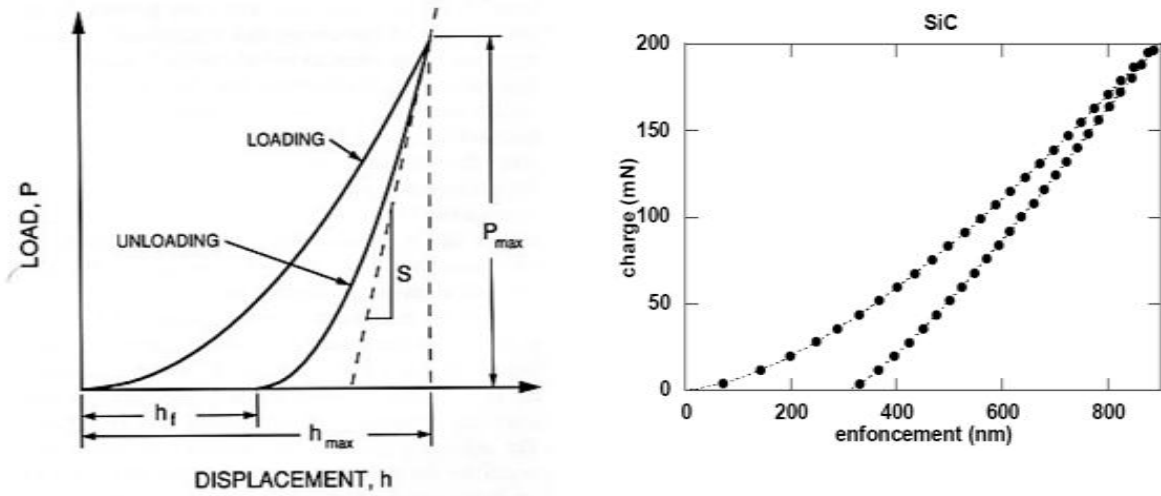
Afin de déterminer les propriétés locales des tubes de SiC élaborés, des profils de nanoindentation ont été conduits sur des coupes transverses préalablement polies.

Le nanoindenteur utilisé est un NTX-P3 de Micro Materials Limited. Il est muni d'une pointe de type Berkovich. Le module de base avec la tête "nano" permet une profondeur d'indentation allant jusqu'à 50 μm avec une résolution de la charge de 30 nN. La charge maximale applicable est de 500 mN.

Des indentations régulièrement espacées ont été réalisées avec une force constante de 200 mN. Sur des échantillons de 200 μm d'épaisseur, il est ainsi possible d'obtenir un alignement d'une dizaine d'empreintes et d'observer ainsi l'évolution du module de Young et de la dureté le long du dépôt.

E.1.b. Comportement attendu et formules analytiques

Les analyses les plus courantes pour les mesures d'indentation sont celles d'Olivier et Pharr [OLI 1992] et Fischers-Cripps [FIS 2000] [FIS 2002], valables pour un matériau élastoplastique dans les conditions d'indentation, tel SiC. La figure II-F. 19 indique l'allure de courbes d'indentation typiques.



II-F. 21 : Courbe de charge/décharge d'un matériau élastoplastique et application au SiC

Lors d'un essai d'indentation, en tout début de déchargement, le comportement de l'ensemble échantillon / indenteur est élastique, et la rigidité du contact échantillon / indenteur E_r est reliée à la pente de la courbe S :

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (II.4)$$

E_r : module réduit de l'ensemble échantillon / indenteur.

P : charge

h : déplacement (enfoncement) élastique de la pointe

A : aire projetée du contact élastique

$A = \pi a^2$ (a : rayon du cercle de contact équivalent pour un contact sphérique hertzien).

Il est alors possible de remonter au module de Young du matériau grâce à l'équation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (II.5)$$

Où E et ν sont le module élastique et le coefficient de Poisson de l'échantillon et E_i et ν_i sont les valeurs relatives à la pointe de l'indenteur (pour le diamant, $E_i = 1140$ GPa, $\nu_i = 0,07$).

La dureté est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$H = \frac{1,854 P}{D^2} \quad (\text{II.6})$$

Où D est la diagonale de l'empreinte en millimètres.

E.2. Essais macroscopiques : préparation des échantillons

Alors que l'étude des propriétés locales nécessite simplement l'utilisation d'un échantillon enrobé poli, ce qui correspond au type de préparation réalisée pour les caractérisations physicochimiques, la réalisation d'essais mécaniques macroscopiques requiert des échantillons spécifiques. Cette partie s'attache à présenter le protocole permettant d'aboutir à des éprouvettes adaptées à notre étude.

E.2.a. Préparation d'éprouvettes en C

Afin d'étudier le comportement du tube à l'échelle macroscopique, les tubes de SiC longs ont été découpés en échantillons en C, l'utilisation de cette géométrie étant particulièrement adaptée à la caractérisation de céramiques tubulaires fragiles.

Cela implique la transformation de tubes de plusieurs dizaines de centimètres et relativement fragiles, en tronçons de 0,5 cm, aux faces parallèles et dépourvues de défauts.

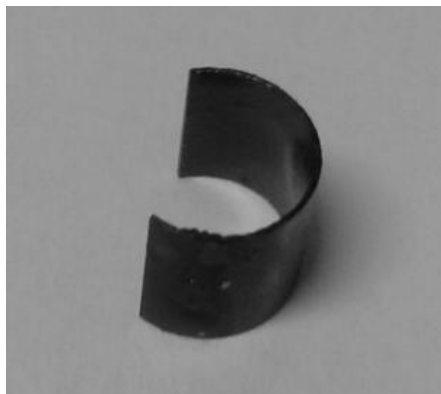
E.2.b. Essai préliminaire : usinage par un sous-traitant

Les contraintes géométriques et la fragilité du matériau une fois extrait de son gabarit de silice ont poussé à confier initialement cette étape de préparation à une société externe spécialisée dans l'usinage des matériaux de type céramique. L'obtention d'échantillons selon cette première démarche est décrite dans les paragraphes suivants.

E.2.b.i. Géométrie et protocole d'emploi

Le cahier des charges rédigé réclame la transformation de tubes de SiC en éprouvettes en forme de C de 1 cm de largeur, aux faces parallèles et avec une ouverture de 120°. Le degré d'ouverture du C n'a pas d'influence sur le déroulement des essais.

A partir de ces spécifications, des échantillons en C ont pu être obtenus à partir de tubes de SiC. L'une des éprouvettes est présentée dans la figure II-F. 22.



II-F. 22 : éprouvette SiC ($\alpha = 2$, $T = 1100$ °C, $Q_{\text{tot}} = 500$ sccm, $V_0 = 0$) en forme de C

E.2.b.ii. Problèmes rencontrés

Le premier des problèmes rencontrés est la perte de longueurs importantes de tubes pour l'obtention effective d'un échantillon en C. En effet, le protocole de découpe sur un tube creux à paroi aussi fine conduit à l'apparition et la propagation de fissures.

Le second et principal défaut de cet usinage est l'état de surface des tranches. En raison de l'outil de découpe employé, les tranches présentent de multiples irrégularités qui pourraient sans doute être le lieu de concentration de contrainte et d'apparition de fissures prématurées lors de la sollicitation mécanique des éprouvettes, conduisant à des erreurs d'appréciation du comportement à la rupture du matériau.

E.2.c. Protocole de préparation d'éprouvettes en C

Afin de disposer d'échantillons ne présentant pas ou beaucoup moins de défauts, un protocole de préparation d'éprouvettes a été mis en place. Cet usinage des tubes comporte cinq étapes majeures, qui sont détaillées ci-après.

E.2.c.i. Enrobage du tube long

Une résine acrylique renforcée avec une charge minérale, la DuroCit de Struers, est coulée à l'intérieur des tubes de SiC. Cette résine est dégradable à partir de 300°C, ce qui rend son élimination aisée et sans conséquence pour le tube de SiC. La résine présente plusieurs avantages :

- Elle durcit dans un temps très court comme la plupart de ses homologues acryliques
- Elle présente ni retrait ni gonflement, et est peu exothermique (montée à 60 °C)
- La charge minérale lui donne une dureté importante

Il est nécessaire de boucher au préalable une extrémité du tube de SiC, étape qui peut être conduite à l'aide de la même résine où à l'aide de bouchons en film de paraffine par exemple.

E.2.c.ii. Découpe du tube en tronçons d'égale épaisseur

La découpe tous les 5 mm du tube renforcé est effectuée à l'aide d'une scie diamantée automatisée à vitesse de rotation élevée (3500 trs/min) et à très faible vitesse d'avance (1,2 mm/min). Ce matériel permet notamment de découper automatiquement jusqu'à 4 tronçons consécutivement.

Il est néanmoins nécessaire de rectifier manuellement à l'aide d'un plateau diamanté fin (30 µm) les tranches des échantillons avant de passer à l'étape suivante. En effet, la découpe à l'aide d'outils abrasifs comme les scies ou fils diamantés aboutit à l'apparition d'un bec en fin de découpe.

E.2.c.iii. Polissage des faces

Afin de procéder au polissage des deux tranches des cylindres récupérés, des supports cylindriques en aluminium de 25 mm de diamètre, préalablement percés de trois trous à la dimension des anneaux enrobés, ont été utilisés. Les échantillons y sont fixés avec une cire liquide à partir de 120 °C. Une cale de 200 µm permet de laisser dépasser la face à polir, afin de s'assurer du parallélisme des échantillons lors de la mise en place.

Le polissage successif des deux faces des échantillons est réalisé à l'aide de plateaux diamantés (15 μm) ou chargés de pâte diamantée (9 μm). L'état de surface obtenu est très satisfaisant pour les tests mécaniques.

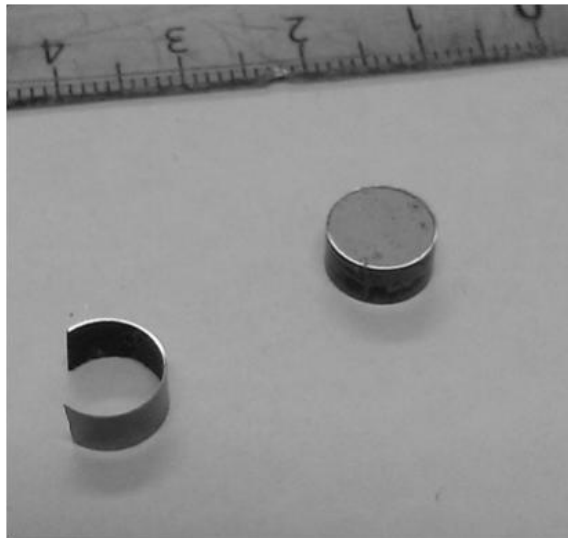
E.2.c.iv. Mesures, entaille du C

Après extraction des anneaux du support en aluminium, deux entailles sont découpées dans le sens de la largeur à l'aide d'une scie à fil à très faible vitesse. Il est possible de choisir l'endroit où effectuer ces entailles pour éventuellement éliminer des zones endommagées au cours des étapes de préparation précédentes.

Avant de passer à l'étape finale de retrait de la résine, il est nécessaire de relever de manière précise les dimensions des échantillons qui seront testés par la suite. Des mesures optiques permettent de relever l'épaisseur du dépôt, normalement identique à celle observée lors de la caractérisation physicochimique. Les dimensions macroscopiques comme le diamètre et la largeur du C, sont déterminées à l'aide d'un micromètre "Palmer".

E.2.c.v. Pyrolyse de la résine, nettoyage

La résine est dégradée par pyrolyse à 500 °C, afin d'éliminer simultanément la fine couche de PyC restée sur le tube de SiC. Le nettoyage de la charge minérale restant sur le C est effectué à l'aide de bains dans l'éthanol éventuellement assistés d'ultrasons. La figure II-F. 23 présente un anneau en C poli et nettoyé.



II-F. 23 : Anneau après découpe du tube et C-ring après nettoyage

E.2.c.vi. Bilan

Le schéma bilan donné en figure II-F. 24 permet de retracer le protocole complet d'obtention d'échantillons macroscopiques en C utilisables pour la réalisation d'essais de compression C-ring et d'analyse thermomécanique. A l'aide du protocole mis en place, il est possible de préparer en quelques jours des dizaines de C à partir d'un même tube long obtenu via le procédé d'APCVD décrit dans l'étude.



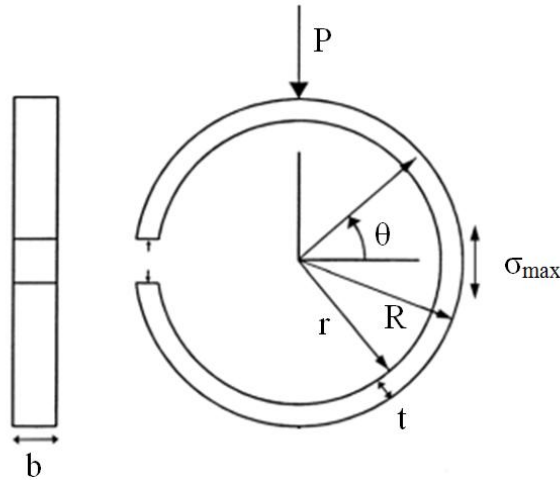
II-F. 24 : Schéma bilan de la préparation d'éprouvettes en C

E.3. Compression « C-ring »

Afin de solliciter mécaniquement les tubes élaborés et traduire au mieux leurs propriétés à l'échelle macroscopique, le type d'essai qui est apparu comme le plus adapté d'après la littérature fait appel à la compression « C-ring » [AST 2010]. Cet essai consiste à compresser entre deux plaques parallèles un anneau entaillé en forme de C.

E.3.a. Norme ASTM pour les essais de compression sur anneau

Le test C-ring paraît indiqué pour les essais mécaniques sur les céramiques fragiles [BAN 2002]. La norme ASTM [AST 2010] utilise les caractéristiques indiquées en figure II-F. 25 pour décrire l'essai. La largeur de la tranche réalisée est nommée b , l'épaisseur de la paroi du tube t , les rayons externe et interne du tube R et r , et la charge appliquée est notée P .



II-F. 25 : Géométrie de l'essai C-ring comme présenté dans la norme ASTM C1323-10 [AST 2010]

Les travaux de Ferber *et al.* et de Jadaan *et al.* [FER 1986][JAD 1991] permettent de comparer les résultats obtenus à partir des essais C-ring avec des essais mécaniques plus conventionnels, comme la flexion 4 points. La formule analytique donnée pour retrouver la contrainte à la rupture maximale lors de l'essai en C est la suivante :

$$\sigma_{R_{max}} = \frac{P M (R - r_a)}{bt R (r_a - M)} \quad (\text{II.7})$$

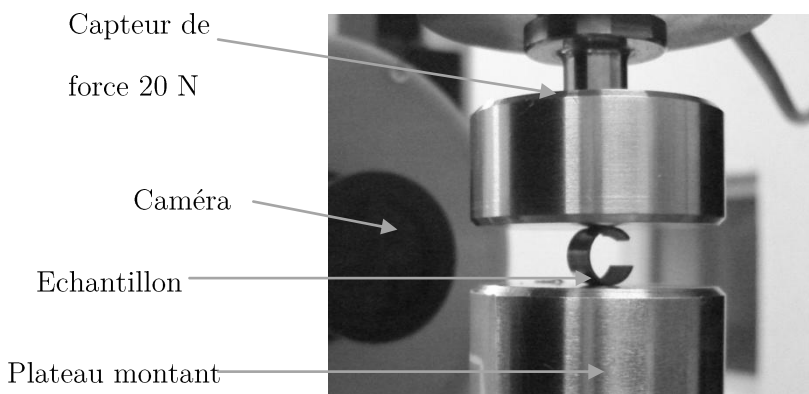
où r_a est le rayon moyen $(R + r) / 2$, P la charge et M égal à $(R - r) / \ln(R/r)$.

La norme précise, sans en donner la raison, un certain nombre de conditions à valider lors du dimensionnement des échantillons, notamment que le rapport b/t doit être compris entre 1 et 2. Pour les tubes élaborés dans le cadre de nos travaux, cela correspondrait pour un dépôt de $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur à des tranches très fines, de 200 à $400 \mu\text{m}$. Pour des raisons pratiques, les essais seront réalisés en dehors de la norme. L'épaisseur t doit être comprise entre $0,05 r_a$ et $0,5 r_a$, soit entre $200 \mu\text{m}$ et 2mm , ce qui sera effectivement le cas.

Suivant la norme, des essais ont récemment été menés sur des échantillons tubulaires de SiC, SiN, Al_2O_3 et ZrO_2 afin de tester la validité de cette configuration d'essai [SHE 1991] [WER 2008]. Dans ce travail, l'importance d'obtenir des échantillons aux tranches non endommagées a été soulignée, ce qui a constitué une priorité lors de la préparation des échantillons, comme il est décrit ci-dessus.

E.3.b. Matériel employé et paramètres d'essai

Le montage du test « C-ring » utilisé au laboratoire est présenté en figure II-F. 26. Le test consiste à imposer au plateau inférieur un déplacement (0,1 mm/min) et de mesurer la force détectée à l'aide d'un capteur de force d'une capacité de 20 N. La machine utilisée est une machine de traction Instron 4505 et le contrôle du déplacement est assuré par un extensomètre à contact direct installé sur le coté des deux plateaux. Un enregistrement à l'aide d'une caméra CDD permet d'observer la déformation du C pendant l'essai.

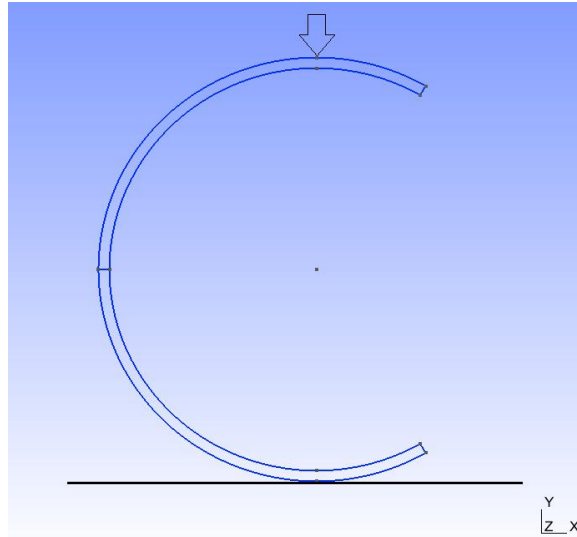


II-F. 26: Montage expérimental pour la réalisation d'essais C-ring

E.3.c. Calculs de validation des formules analytiques

Une étude préliminaire du comportement attendu d'échantillons de SiC en C-ring sous compression a été menée par la méthode des éléments finis. Il est en effet impératif de connaître la gamme de force à appliquer pour arriver à la rupture du matériau. Il a été décidé de modéliser cet échantillon de SiC à l'aide du logiciel GMSH (II-F. 27) et de lui appliquer une compression type "C-ring" afin de déterminer la force à appliquer pour atteindre une contrainte fixée.

Les propriétés de l'échantillon modélisé sont un diamètre externe de 8 mm, une épaisseur de dépôt de 200 μm , une ouverture du C de 120° (sans incidence sur le résultat des calculs), un module de Young de 450 GPa, et un coefficient de Poisson de 0,2, typiques de SiC pur.



II-F. 27 : Représentation CAO du tube de SiC lors du test

Le code de calcul utilisé impose la force P et un déplacement en y , et en déduit les contraintes locales au sein de l'échantillon. Cette analyse est beaucoup plus complète que la formule analytique qui ne calcule que la contrainte maximale en fonction de la force appliquée. D'autre part, la simplification 2D d'un problème 3D peut faire appel à deux hypothèses distinctes : de déformation plane ou de contrainte plane. La première est adaptée aux échantillons dont la longueur selon z est grande. La seconde au contraire est adaptée aux échantillons pour lesquels l'épaisseur en z est faible. Les deux méthodes seront utilisées et comparées. Sans surprise, le champ de contraintes σ_y indique que le maximum σ_{\max} se trouve sur la surface externe, sollicitée en traction, au niveau de l'axe médian. Le champ de contrainte suivant l'axe y σ_y est représenté dans la figure II-F. 28.



II-F. 28 : Champ de contrainte σ_y pour un déplacement imposé de 0,2 mm

Pour imposer un déplacement de 0,4 mm suivant l'axe y à une éprouvette de SiC pur, la force appliquée doit être de $F1 = 1,155 \text{ N/mm}$ en « contrainte plane » et $F2 = 1,203 \text{ N/mm}$ en « déformation plane », ce qui correspond alors à une contrainte σ_{\max} de respectivement 655 et 682 MPa. Ces valeurs obtenues par calcul par éléments finis ont été comparées avec celles obtenues par le calcul analytique à partir de la formule citée précédemment et des valeurs de chargement F1 et F2.

Les valeurs obtenues, respectivement 659 MPa et 686 MPa, montrent que les calculs par éléments finis et la formule analytique sont en excellent accord. La détermination des propriétés à rupture va nécessiter un nombre d'essais important afin de prendre en compte la dispersion liée aux défauts au sein des éprouvettes.

E.4. Analyse thermomécanique (ATM)

E.4.a. Principe et équipement

L'analyse thermomécanique permet de mesurer de façon précise les changements dimensionnels d'un échantillon en fonction de la température, du temps, et de la force appliquée. Cette technique est ainsi idéale pour caractériser le comportement du matériau en fonction de la température

L'équipement comprend un four de volume assez faible, dont la température est régulée et peut être programmée (vitesse de chauffe de 0,01 à 100 °C/min ; T jusqu'à 2000 °C). Un thermocouple est placé près de l'échantillon afin de relever la température. Un capteur de déplacement (résolution de quelques nanomètres), de type inductif (Linear Variable Differential Transformer, LVDT), permet de mesurer la variation dimensionnelle de l'échantillon. Deux gammes de débattement sont disponibles en fonction du type d'échantillon étudié : $\pm 200 \mu\text{m}$ et $\pm 2000 \mu\text{m}$. Le palpeur, plat et en alumine, relié à un électroaimant, est maintenu en contact avec l'échantillon avec une force réglable, pouvant aller de 10^{-3} N à quelques newtons. L'ensemble de l'équipement est piloté par ordinateur, qui permet de traiter le signal résultant.

Il est possible de travailler sous atmosphère contrôlée ou sous vide. Dans tous les cas, un pompage préliminaire est nécessaire afin de purger l'enceinte.

E.4.b. Types de caractérisations effectuées

Les types d'essais possibles sont nombreux avec un tel équipement. La charge appliquée et la température du four peuvent être modifiées indépendamment afin de répondre à plusieurs problématiques. Dans le cadre de ces travaux, trois types d'essais ont été menés : l'étude du module d'élasticité en fonction de la température, la dilatation thermique et le fluage du matériau.

Dans le cadre de la problématique dans laquelle sont inscrits ces travaux, il est intéressant de caractériser la modification du module de Young en fonction de la température. Pour ces essais, la géométrie des éprouvettes peut également être en C-ring, dans la mesure où les expressions analytiques pour le calcul du module d'élasticité sont connues. En effet, dans le cas de la compression d'une éprouvette en C, en supposant qu'il est homogène et que le matériau est isotrope, le module de Young peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$E_{app} = \frac{3\pi}{4000} \times \frac{\Delta\delta}{\Delta P} \times \frac{(R+r)^3}{(R-r)^3} \quad (\text{II.8})$$

Où $\Delta\delta$ correspond au déplacement entre les points d'appui du C pour une variation de charge ΔP . E_{app} est ici donné directement en GPa pour des valeurs de charge données en N et de déplacement en mm.

Pour réaliser ces mesures, le C est soumis à des cycles de charge-décharge déterminés pour différents paliers de température et les courbes $E_{app} = f(T)$ sont ensuite tracées.

La mesure du coefficient de dilatation s'effectue en plaçant le C sous une charge faible et en lui faisant subir un ou plusieurs cycles de montée à haute température et redescende. Après correction, à savoir la prise en compte de la dilatation du palpeur, il est possible de tracer des graphes exprimant la déformation en fonction de la température. La pente de la droite obtenue entre la température de référence T° et la température T permet de déterminer le coefficient de dilatation thermique linéaire (ou linéique) $\alpha(T)$:

$$\alpha(T) = \frac{\varepsilon(T) - \varepsilon(T^\circ)}{T - T^\circ} \quad (\text{II.9})$$

Enfin, le fluage est la déformation irréversible d'un matériau mesurée à chaud en fonction du temps sous charge constante et inférieure à la limite d'élasticité du matériau. Les essais ont également été réalisés en compression à partir des éprouvettes en C. Dans ce cas, la déformation globale du C mesurée lors de l'essai résulte d'un état de contrainte qui n'est évidemment pas homogène dans l'épaisseur de l'échantillon.

F. Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire le réacteur mis en place pour l'élaboration de tubes de SiC-CVD monolithiques, ainsi que les diverses techniques de caractérisation employées au cours de l'étude. Le réacteur APCVD permet la réalisation de dépôts de PyC à basse pression, étape indispensable puisqu'elle permettra par la suite la séparation des tubes de SiC-CVD de leur gabarit de silice. La translation motorisée du système de chauffage permettra la réalisation de tubes "au défilé", nécessaire pour l'élaboration de gaines de SiC de grande longueur.

Les propriétés mécaniques des tubes pourront également être analysées à l'aide de plusieurs moyens détaillés dans ce chapitre, dont la nanoindentation, permettant de caractériser les propriétés intrinsèques du matériau, et les essais macroscopiques. Pour ces derniers, une géométrie d'éprouvette particulièrement adaptée à l'étude de céramiques tubulaires fragiles, le C-ring, a été sélectionnée. Cette géométrie va être employée pour déterminer la contrainte à la rupture, le module élastique à température ambiante, mais aussi pour l'analyse thermomécanique, c'est-à-dire la mesure du coefficient de dilatation thermique, la résistance au fluage et l'évolution du module d'élasticité à chaud. Les expressions analytiques données pour ces essais ont été vérifiées pour le cas de la sollicitation d'échantillons de SiC de géométrie adaptée, à l'aide de calculs par éléments finis.

Enfin, certains équipements expérimentaux complémentaires des précédents et dont l'importance va être démontrée dans les chapitres à venir, ont été décrits.

CHAPITRE III :

**Étude théorique et expérimentale du procédé :
Calcul thermocinétique et modélisation numérique**

A. INTRODUCTION.....	89
B. ÉTUDE THERMOCINETIQUE DU MELANGE REACTIF.....	89
B.1. ÉTUDE THEORIQUE DE MECANISMES DE DECOMPOSITION : NOTIONS ESSENTIELLES.....	90
<i>B.1.a. Rappels.....</i>	<i>90</i>
<i>B.1.b. Réactions homogènes et hétérogènes.....</i>	<i>91</i>
<i>B.1.c. Calcul thermodynamique : données nécessaires.....</i>	<i>92</i>
<i>B.1.d. Étude cinétique : données nécessaires.....</i>	<i>93</i>
<i>B.1.e. Conclusions.....</i>	<i>95</i>
B.2. ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS.....	95
<i>B.2.a. Introduction.....</i>	<i>95</i>
<i>B.2.b. Mécanisme d'Allendorf et al.....</i>	<i>96</i>
<i>B.2.c. Mécanisme de Deng et al.....</i>	<i>96</i>
<i>B.2.d. Mécanisme de Ge et al.....</i>	<i>97</i>
<i>B.2.e. Conclusions.....</i>	<i>97</i>
B.3. LOGICIEL EMPLOYE : CANTERA.....	98
B.4. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2/\text{H}_2$	98
<i>B.4.a. Présentation des espèces des travaux de Ge et al.....</i>	<i>99</i>
<i>B.4.b. Calcul des coefficients NASA.....</i>	<i>99</i>
<i>B.4.c. Calculs d'équilibre thermodynamique.....</i>	<i>102</i>
B.5. ÉTUDE CINETIQUE.....	106
<i>B.5.a. Obtention des données d'entrée.....</i>	<i>106</i>
<i>B.5.b. Réacteur 0D.....</i>	<i>107</i>
<i>B.5.c. Calculs de thermocinétique 0D.....</i>	<i>107</i>
<i>B.5.d. Perspectives : Réacteur Plugflow.....</i>	<i>108</i>
B.6. PREMIERES INDICATIONS DU MECANISME REACTIONNEL EN JEU.....	109
B.7. CONCLUSIONS DE L'ETUDE.....	109
C. MODELISATION NUMERIQUE DU REACTEUR APCVD.....	110
C.1. DEMARCHE ADOPTEE, HYPOTHESES, PARAMETRES D'ENTREE ET SORTIE.....	110
<i>C.1.a. Démarche adoptée.....</i>	<i>110</i>
<i>C.1.b. Hypothèses.....</i>	<i>113</i>
<i>C.1.c. Paramètres pertinents.....</i>	<i>114</i>

C.2.	DESCRIPTION PHYSICO-CHIMIQUE DU PROBLEME CONSIDERE	114
C.2.a.	<i>Prise en compte des phénomènes de transfert</i>	114
C.2.b.	<i>Propriétés des milieux</i>	115
C.3.	TRAITEMENT DU MODELE, SIMULATION SOUS FLUENT	118
C.3.a.	<i>Géométrie et maillage du problème</i>	118
C.3.b.	<i>Conditions aux limites</i>	119
C.3.c.	<i>Conditions de chauffage du susceptible</i>	121
C.4.	VALIDATION DE LA DESCRIPTION DES ECHANGES THERMIQUES ET ECOULEMENTS	121
C.5.	INTRODUCTION DE REACTIONS CHIMIQUES DANS LE MODELE	122
C.5.a.	<i>Vers la prise en compte de la chimie hétérogène</i>	125
D.	CONCLUSION DU CHAPITRE	126

A. Introduction

Après avoir présenté dans le chapitre I le contexte de l'étude et les travaux antérieurs les plus pertinents en matière de dépôts de SiC par CVD puis décrit dans le chapitre II le réacteur mis en place pour l'élaboration de tubes et les techniques de caractérisation employées, les troisième et quatrième chapitres traitent de l'étude théorique et expérimentale du procédé.

La compréhension des mécanismes réactionnels à l'origine du dépôt de SiC et l'accès à un outil prédictif de simulation pourraient être bénéfiques pour maîtriser le procédé mis en place. L'étude fondamentale du procédé a été séparée en deux chapitres distincts, le premier détaillant le travail théorique effectué, essentiellement numérique, et le second décrivant une démarche expérimentale d'analyse de phase gazeuse et du solide en configuration statique. Cette étude précède la partie consacrée à l'élaboration de tubes longs par CVD au défilé.

Ce chapitre concernant l'étude théorique présente dans une première partie les calculs thermocinétiques effectués pour le système chimique choisi : DCMS/H₂. Le travail nécessaire à la construction d'une base de données à partir de travaux insuffisamment détaillés dans la littérature y est précisé. Son exploitation révèle des tendances d'évolution de la phase gazeuse à comparer avec celles qui seront observées expérimentalement dans le chapitre suivant.

La seconde partie du chapitre est destinée à mieux comprendre le fonctionnement du réacteur à travers une modélisation 2D numérique. Ce modèle permet de visualiser les écoulements et les distributions de température au sein du four CVD, mais aussi d'introduire des mécanismes probables de décomposition en phase homogène. A terme, le dépôt de SiC pourrait également y être simulé en prenant en compte les réactions chimiques hétérogènes.

B. Étude thermocinétique du mélange réactif

Le calcul thermocinétique est un moyen complémentaire de l'étude expérimentale qu'il est intéressant de maîtriser pour l'étude du procédé. Cette partie s'attache donc à mener une étude théorique de la décomposition du mélange DCMS/H₂. Après avoir rappelé les notions essentielles pour le calcul thermodynamique puis cinétique, la sélection des espèces du système

chimique Si-C-Cl-H à considérer pour rendre compte de manière pertinente de l'évolution du mélange sera expliquée et le déroulement des calculs détaillé. Les résultats obtenus seront confrontés aux résultats expérimentaux dans le chapitre suivant et l'on s'efforcera de proposer un mécanisme réactionnel plausible.

B.1. Étude théorique de mécanismes de décomposition : Notions essentielles

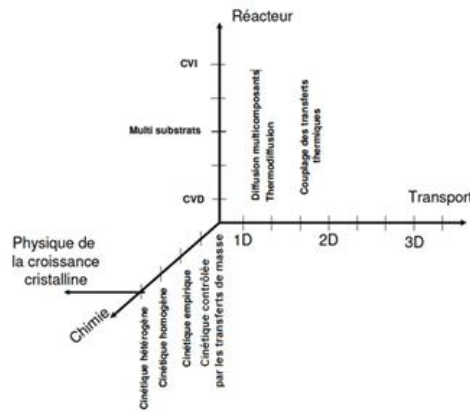
Deux types d'approche se distinguent lors des études théoriques en CVD. L'approche thermodynamique est facile à mettre en œuvre mais de capacité prédictive assez limitée, alors que la prise en compte des cinétiques réactionnelles est beaucoup plus complexe mais plus adéquate, étant donné que les phénomènes mis en jeu lors du procédé CVD se retrouvent souvent hors équilibre thermodynamique. Même si l'approche thermodynamique n'est généralement pas suffisante à elle seule pour permettre des prévisions fiables, elle est cependant une étape préalable indispensable à une modélisation thermocinétique.

B.1.a. Rappels

L'équilibre thermodynamique décrit l'état qu'un système isolé considéré atteint après un temps suffisamment long, et qui est caractérisé macroscopiquement par un certain nombre (fini) de variables d'état. Dans le cas d'un système à température et pression constantes, les états d'équilibre sont caractérisés par un minimum de l'enthalpie libre G .

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions. Les réactions chimiques homogènes voire hétérogènes peuvent être prises en compte dans ces études.

La modélisation complète revient à la résolution des équations couplées de conservation de la quantité de mouvement, de l'énergie, et de matière [BIR 1960]. La figure III-F. 1 présente les différents degrés de complexité d'un modèle de simulation de dépôt CVD (et CVI) [JEN 1994] [REI 2010].



III-F. 1 : Niveaux de complexité et potentialités de modèles de simulation d'opération de CVD [JEN 1994]

Dans ce travail, simplement consacré à la CVD et se limitant à une modélisation adimensionnelle, la difficulté réside principalement dans le choix du nombre d'espèces et de réactions considérées, homogènes ou hétérogènes. Dans la dernière partie du chapitre, le travail sera étendu à une modélisation 2D simplifiée.

B.1.b. Réactions homogènes et hétérogènes

Des études thermodynamiques de référence ont été menées sur le système Si-C-H-Cl au cours des dernières décennies [CHR 1979] [KIN 1983] [FIS 1985] [PRE 1989] [LOU 1993]. Certaines ne se sont intéressées qu'aux réactions au sein de la phase gazeuse alors que d'autres ont introduit des réactions aboutissant à la formation de SiC sur un substrat.

Avec l'utilisation du mélange réactif MTS/H₂, l'étude thermodynamique de la phase gazeuse prévoit la formation de H₂, HCl et des précurseurs de silicium SiCl₂ [PRE 1989], SiCl₄ [CHR 1979] ou de type SiH_{4-x}Cl_x [CHR 1979] [FIS 1985]. Les études s'accordent à prédire que les précurseurs effectifs de carbone apparaissant majoritairement sont CH₄ ou, à plus haute température ou ratio Si/C plus faible, des hydrocarbures insaturés comme C₂H₂, C₂H₄ ou C₂H₆.

Lorsque les réactions chimiques hétérogènes sont introduites pour le calcul de l'équilibre, un écart important est systématiquement constaté entre les résultats des études expérimentales [LES 1992] [JOS 1996] [PAP 1999] et le calcul. La composition du solide à l'équilibre est toujours plus riche en carbone que celle des dépôts obtenus expérimentalement. En effet la thermodynamique prévoit une composition stœchiométrique, voire excédentaire en carbone, alors que les dépôts sont généralement riches en silicium libre. Cet écart a été attribué

à des facteurs cinétiques, les espèces siliciées ayant un coefficient de collage sur la surface plus important que celui des précurseurs carbonés. Pour cette raison, il n'a pas été réalisé de calculs thermodynamiques hétérogènes dans la suite de cette étude.

B.1.c. Calcul thermodynamique : données nécessaires

Pour résoudre un problème de thermodynamique, les codes de calculs minimisent l'enthalpie libre G d'un ensemble fixé d'atomes pouvant former différentes espèces (molécules, radicaux) constituant le mélange à l'équilibre. L'enthalpie libre peut être exprimée en fonction du potentiel chimique de chacune des espèces du gaz :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{III.1})$$

- n_i : nombre de moles de l'espèce i
- μ_i : potentiel chimique de l'espèce i

Or, le potentiel chimique est fonction de l'entropie et l'enthalpie de formation à l'état standard (S^0 et $\Delta_f H^0$) :

$$\mu_i = \underbrace{\Delta_f H_i^0(T, P^\circ) - T S_i^0(T, P^\circ)}_{\mu_i^0} + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad (\text{III.2})$$

- μ_i^0 : potentiel chimique de l'espèce i à l'état standard
- R : constante des gaz parfaits
- T : température
- P : pression du gaz
- P° : pression de référence (= 1 bar)
- n_{tot} : nombre de moles du gaz

Pour rendre compte des conditions de la CVD, les équilibres doivent être étudiés sur des intervalles de température très importants. Dans ces conditions, la capacité calorifique des espèces est une grandeur thermodynamique qui dépend de la température, et il faut également connaître sa valeur en plus des deux grandeurs thermodynamiques citées précédemment (S^0 et $\Delta_f H^0$).

Ces données thermodynamiques, nécessaires au calcul de l'état d'équilibre, peuvent être retrouvées à partir de mesures expérimentales disponibles dans des tables [JAN 1985] [JAN 1998] [GUR 1994]. Mais plus souvent, elles sont recalculées par des méthodes de chimie

quantique. Les données obtenues par le calcul sont relativement fiables, et en bon accord avec l'expérience.

Communément, les trois grandeurs thermodynamiques sont ensuite exprimées en fonction de la température sous la forme de polynômes, appelés polynômes NASA:

$$\triangleright \frac{C_p(T)}{R} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (\text{III.3})$$

$$\triangleright \frac{S^0(T)}{R} = a_0 \ln T + a_1T + \frac{a_2}{2}T^2 + \frac{a_3}{3}T^3 + \frac{a_4}{4}T^4 + a_6 \quad (\text{III.4})$$

$$\triangleright \frac{H^0(T)}{RT} = a_0 + \frac{a_1}{2}T + \frac{a_2}{3}T^2 + \frac{a_3}{4}T^3 + \frac{a_4}{5}T^4 + \frac{a_5}{T} \quad (\text{III.5})$$

- a_0 à a_6 : coefficients NASA

L'enthalpie $H^\circ(T)$ exprimée en III.5 est reliée à $\Delta_f H^\circ$ par la relation suivante :

$$H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) + (H(T) - H(298 \text{ K})) \quad (\text{III.6})$$

Ce sont ces coefficients a_0 à a_6 qui sont utilisés comme données d'entrée dans le code de calcul. Le logiciel dispose, avec ces 7 coefficients, des outils pour recalculer les grandeurs thermodynamiques et minimiser l'énergie libre d'un ensemble d'espèces.

B.1.d. Étude cinétique : données nécessaires

Bien que les réactions chimiques en phase gazeuse possèdent un rôle central dans les procédés CVD/CVI, les mécanismes qui les régissent sont encore assez mal connus. La raison principale est l'obtention délicate de mesures expérimentales des constantes réactionnelles. Pour des valeurs suffisamment précises, des techniques spectroscopiques de pointe doivent être mises en place [JOU 1981]. Le nombre de réactions à considérer est généralement très élevé, et les constantes réactionnelles qui leurs sont propres peuvent être très différentes. Face à cette difficulté expérimentale, le calcul des vitesses de réaction grâce aux théories de la physico-chimie quantique et des outils statistiques est devenu là aussi un outil de prédilection.

Le code de calcul résout les réactions chimiques et de transport en définissant la variation des espèces par la somme du solde des réactions chimiques et du solde des flux.

Le solde des réactions chimiques correspond au bilan de l'ensemble des réactions élémentaires du gaz. Ceci définit le mécanisme réactionnel. A chaque réaction élémentaire est attribuée une constante de réaction k qui peut être exprimée de la façon suivante (loi d'Arrhenius - Kooij) :

$$k = AT^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{III.7})$$

- A : facteur pré-exponentiel
- E_a : énergie d'activation
- paramètre n
- T : température
- R : constante des gaz parfaits

Ce sont ces trois grandeurs (A, E_a et n) qui joueront le rôle de paramètre d'entrée dans le code de calcul. Les données thermodynamiques décrites en B.1.b. sont aussi nécessaires dans les approches cinétiques de modélisation du procédé CVD. En effet, le code de calcul de cinétique prend en considération la thermodynamique du gaz pour évaluer les constantes de réactions en sens inverse.

Enfin, il existe des réactions, principalement unimoléculaires, dont la cinétique dépend de la pression totale. Il est alors nécessaire de fournir deux constantes, k_0 et k_∞ , au lieu d'une, car les constantes réactionnelles sont exprimées par des relations de ce type :

$$k(P) = k_\infty \frac{\frac{k_0 P}{k_\infty}}{1 + \frac{k_0 P}{k_\infty}} \quad (\text{III.8})$$

Pour ce qui est du solde des flux, il fait appel aux propriétés de transport des espèces, à savoir la viscosité, la conductivité thermique et la diffusivité. Les données d'entrée correspondantes à cette partie sont les paramètres de Lennard-Jones, le moment dipolaire et la polarisabilité, ainsi que le nombre Z_{rot} de collision de relaxation rotationnelle. Ces paramètres ainsi que leur unité sont répertoriés dans le tableau III-T. 1

Coefficients	Définition	Unités
ϵ/k_B	Profondeur du puits de potentiel de Lennard-Jones	K
σ	Diamètre de collision de Lennard-Jones	Å
μ	Moment dipolaire	D
α	Polarisabilité	Å
Z_{rot}	Nombre de collision de relaxation rotationnelle	-

III-T. 1 : Coefficients de transports des espèces

Les paramètres de transport ne seront utilisés que pour les modèles faisant appel à un déplacement des espèces. Ils seront plus détaillés dans la dernière partie de ce chapitre, lors de la mise en place d'une modélisation 2D du réacteur utilisé dans l'étude.

B.1.e. Conclusions

En résumé, chaque mécanisme est caractérisé par l'ensemble des données d'entrée décrites (a_0 - a_6 pour la thermodynamique ; A , n , E_a pour les réactions chimiques ; éventuellement les paramètres de transport). La partie suivante s'attache à montrer les différents travaux déjà entrepris afin de choisir une stratégie de modélisation pour l'étude du système DCMS/H₂.

B.2. Analyse des travaux antérieurs

B.2.a. Introduction

La définition du mécanisme réactionnel de décomposition en phase gazeuse d'un mélange réactif de composition donnée est la partie la plus délicate d'une étude théorique. Le calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques des différentes espèces et réactions demande comme montré en C.1 de nombreux calculs de chimie quantique *ab initio*, ainsi que du post-processing afin de les formaliser de façon stricte. En effet, il faut que les expressions puissent être interprétées sans erreur par le logiciel de calcul thermocinétique choisi.

Les mécanismes réactionnels associés à la pyrolyse des hydrocarbures ont été historiquement les premiers étudiés, tant d'un point de vue expérimental que théorique. Pour l'étude de la CVD de carbure de silicium, certains systèmes chimiques aboutissant au dépôt de SiC ont déjà été le sujet d'études théoriques ces dernières années. Le système MTS/H₂ étant le plus communément employé expérimentalement, il s'agit du mélange pour lequel les travaux sont le plus aboutis.

La première partie de cette étude thermocinétique s'attache donc à présenter les trois travaux majeurs proposant une simulation de décomposition en phase gazeuse du MTS : ceux d'Allendorf *et al.* [ALL 1995] [ALL 1994] [OST 1995], de Ge *et al.* [GE 2007A] [GE 2007B] [GE 2010] et enfin l'étude de Deng *et al.* [DEN 2009] [WAN 2011]. La sélection d'un de ces

mécanismes et son adaptation pour l'étude de la décomposition de DCMS/H₂ est un objectif car elle permettra de s'affranchir d'une partie du calcul *ab initio*.

B.2.b. Mécanisme d'Allendorf et al.

Dans leur mécanisme, Allendorf *et al.* [ALL 1995] [ALL 1994] [OST 1995] font appel à 17 espèces impliquées dans 24 réactions élémentaires pour expliquer la décomposition du MTS. La simulation de la décomposition du MTS a été faite dans le domaine des basses pressions (26 torr soit environ 3466 Pa). Les paramètres A , n et E_a intervenant dans l'équation d'Arrhenius-Kooij sont directement donnés. Les grandeurs thermodynamiques (H^0 , S^0 , et $C_p^0(T)$) des espèces sont données dans la base de données du logiciel Chemkin II [SAN 2013]. Ces grandeurs sont exprimées en fonction de la température sous forme de polynômes NASA. Ce mécanisme est donc facilement exploitable à 3,4 kPa puisque les deux parties nécessaires pour un calcul sont présentes : les données thermodynamiques et cinétiques. Pour l'adapter à d'autres pressions, notamment à pression atmosphérique dans le cadre de l'étude présentée, une partie du post-processing des données *ab initio* brutes est indispensable.

B.2.c. Mécanisme de Deng et al.

Dans leur étude, Deng *et al.* [DEN 2009] [WAN 2011] fournissent des données thermodynamiques de 226 espèces susceptibles d'intervenir dans la décomposition du MTS en phase gazeuse. Ils ont pu calculer les entropies, enthalpies et capacités calorifiques de chacune de ces espèces. Cependant, ces données thermodynamiques ne sont pas directement données sous forme de polynômes NASA. Concernant la partie cinétique, les auteurs ont proposé 26 réactions pour expliquer la décomposition du MTS. Ils ont calculé les enthalpies de chaque réaction. Ils ont aussi évalué les états de transition à l'aide de calcul de chimie quantique. Cependant, les données d'entrée, c'est-à-dire (A , n et E_a), n'y figurent pas. Une étape de post-processing est envisageable pour pouvoir exploiter ce mécanisme relativement simplifié.

B.2.d. Mécanisme de Ge et al.

Le mécanisme de Ge *et al.* [GE 2007A] [GE 2007B] [GE 2010] est plus récent et plus complet. 45 espèces et 114 réactions élémentaires sont proposées pour étudier la décomposition en phase gazeuse du MTS.

Pour les réactions unimoléculaires, seule l'approximation des hautes pressions a été appliquée, et les calculs sont donnés à 1 bar. Concernant les données thermodynamiques, ne sont fournies que les enthalpies et entropies de réaction des réactions élémentaires. Les capacités calorifiques de certaines espèces sont données. Il est difficile alors de remonter aux trois grandeurs thermodynamiques (H^0 , S^0 , et $C_p^0(T)$) de chacune des espèces. Les coefficients des polynômes NASA, nécessaires pour faire le calcul, ne sont pas donnés. Quant aux données cinétiques, les constantes de réaction de chaque réaction élémentaire sont données en fonction de la température. Cependant, les paramètres A , n et E_a ne sont pas fournis.

B.2.e. Conclusions

Les caractéristiques des systèmes étudiés sont regroupés dans le tableau III-T. 2.

Mécanismes	Nombres d'espèces	Formats des données/ Accessibilité	Remarques
Allendorf <i>et al.</i>	17	Coefficients NASA et données cinétiques (A , n et E_a) accessibles.	Résultat donné pour une basse pression (3,5 kPa)
Ge <i>et al.</i>	45 (50)	-Coefficients NASA non donnés. -Données cinétiques : seules les constantes de réactions sont données.	Calcul fait à haute pression $P = 1$ bar
Deng <i>et al.</i>	226	-Seuls les calculs thermodynamiques sont exposés. -Coefficients NASA non fournis. -Données cinétiques non fournies.	Calcul fait à haute pression

III-T. 2 : Comparaison des différents mécanismes étudiés

Malgré le manque de données directement exploitables, le mécanisme de Ge *et al.* possède l'avantage de s'appuyer sur des valeurs calculées avec des outils récents, de faire appel à l'ensemble des espèces susceptibles d'intervenir dans le mécanisme de décomposition du DCMS, et d'avoir été considéré à $P = 1$ bar.

Il ressort ainsi que c'est à partir d'un travail important de traitement numérique des données d'entrée que l'étude du système DCMS/H₂ sera mise en place. La base de données de Ge *et al.* présente tous les avantages pour la reconstruction d'une base cohérente et fonctionnant *a priori* correctement dans les conditions de dépôt employées dans le procédé APCVD.

B.3. Logiciel employé : Cantera

Cantera est l'un des rares logiciels libres de calcul de thermodynamique et cinétique chimique. Il est simple à utiliser, souple d'emploi (fonctionne sous Python, Matlab ou C++) et prend en considération les données d'entrée citées au paragraphe précédent [GOO 2013]. Pour l'étude d'un gaz, il faut implémenter dans Cantera les coefficients des polynômes NASA, les coefficients de transport ainsi que les paramètres cinétiques A , E_a et n .

Après avoir intégré ces données d'entrée, il faut écrire un programme principal (ici un script Python) qui fera appel à celles-ci et à des routines de calcul déjà définies. Écrire le script peut être avantageux puisqu'il est ensuite modifiable et adaptable au type de problème rencontré. Cantera a déjà été utilisé au LCTS pour l'étude du système B-Cl-H [REI 2010].

B.4. Étude thermodynamique du système CH₃SiHCl₂/H₂

La première partie de l'étude consiste, comme expliqué en B.1, à disposer des outils nécessaires au calcul d'équilibre thermodynamique de mélanges DCMS/H₂ à différentes températures, pour des compositions initiales de mélange différentes. Cette étude permettra de cerner des voies réactionnelles, avant de passer au calcul thermocinétique.

B.4.a. Présentation des espèces des travaux de Ge et al.

Le mécanisme présenté dans les travaux de Ge *et al.* prend en compte 45 espèces et 114 réactions susceptibles d'intervenir dans la décomposition du MTS. Le dichlorométhylsilane fait partie de ces espèces, ainsi que la plupart des dérivés évoqués dans la littérature.

Le tableau III-T. 3 présente les espèces concernées et le tableau III-T. 4 les réactions les mettant en jeu. Certaines données ont été calculées pour différentes conformations des espèces, expliquant le passage de 45 espèces discriminées à 50 espèces calculées. Les réactions considérées mettent notamment en jeu tous les hydrocarbures possibles jusqu'à l'ordre 2.

1. Cl	11. C ₂ H ₅	21. CH ₃ CH(s)	31. SiH ₂ Cl	41. CH ₃ SiCl
2. Cl ₂	12. C ₂ H ₅ Cl	22. CH ₃ Cl	32. SiH ₂ Cl ₂	42. CH ₃ SiCl ₂
3. H	13. C ₂ H ₆ (e)	23. CH ₄	33. SiH ₃ Cl	43. CH ₃ SiCl ₂ Cl
4. H ₂	14. C ₂ H ₆	24. HCHC	34. SiHCl	44. CH ₃ SiCl ₃
5. HCl	15. ¹ CH ₂	25. Si ₂ Cl ₄	35. SiHCl ₂	45. CH ₃ SiH ₂ Cl
6. C ₂ H	16. ³ CH ₂	26. Si ₂ Cl ₅	36. SiHCl ₃	46. CH ₃ SiHCl
7. C ₂ H ₂	17. CH ₂ C	27. Si ₂ Cl ₆	37. CH ₂ SiCl ₂	47. CH ₃ SiHCl ₂
8. C ₂ H ₃	18. CH ₂ Cl	28. SiCl ₂	38. CH ₂ SiCl ₃	48. CHSiCl
9. C ₂ H ₃ Cl	19. CH ₂ Cl ₂	29. SiCl ₃	39. CH ₂ SiHCl	49. ¹ CHSiCl ₃
10. C ₂ H ₄	20. CH ₃	30. SiCl ₄	40. CH ₂ SiHCl ₂	50. ³ CHSiCl ₃

III-T. 3 : Espèces mises en jeu dans le mécanisme de Ge *et al.* [GE 2007A]

B.4.b. Calcul des coefficients NASA

Les données sur les grandeurs thermodynamiques des espèces du tableau III-T. 3 ne sont pas directement disponibles dans les travaux publiés. Les C_p(T) sont fournis pour chacune des espèces, ainsi que les énergies calculées à l'aide de différentes méthodes numériques. Les ZPE (Zero Point Energy) sont également fournies, mais pour l'entropie et l'enthalpie, seules les enthalpies de réaction Δ_rH°(T) et les changements d'entropie Δ_rS°(T) des réactions données dans le tableau III-T. 4 sont données.

1	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SiCl}_3$	39	$\text{HCHC} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	77	$\text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{HCl}$
2	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{SiCl}_3$	40	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{s}) + \text{H}_2$	78	$\text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_3 + \text{H}$
3	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{Cl} + \text{CH}_3\text{SiCl}_2$	41	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{s})$	79	$\text{SiHCl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{H}$
4	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{SiCl}_2 + \text{HCl}$	42	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	80	$\text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{SiHCl}_2 + \text{Cl}$
5	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{SiCl}_2$	43	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	81	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiHCl}_2 + \text{H}$
6	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow {}^1\text{CH}_2 + \text{SiHCl}_3$	44	$\text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	82	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl} + \text{Cl}$
7	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow {}^1\text{CHSiCl}_3 + \text{H}_2$	45	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	83	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiHCl} + \text{HCl}$
8	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{Cl}$	46	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	84	$\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$
9	$\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$	47	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 +$	85	$\text{SiHCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}$
10	$\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{Cl}$	48	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 +$	86	$\text{SiHCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{HCl}$
11	$\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$	49	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$	87	$\text{SiHCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}$
12	$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	50	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	88	$\text{SiHCl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_3\text{Cl}$
13	$\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}$	51	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	89	$\text{SiHCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_2 + \text{H}$
14	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	52	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	90	$\text{SiHCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl} + \text{Cl}$
15	$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{H}_2$	53	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	91	$\text{SiCl}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}$
16	$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$	54	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}$	92	$\text{SiCl}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{CH}_3$
17	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	55	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}$	93	$\text{SiCl}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{CH}_3\text{Cl}$
18	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	56	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{H}$	94	$\text{SiCl}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{SiHCl}_3 + {}^3\text{CH}_2$
19	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CH}_4$	57	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}$	95	$\text{SiCl}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{SiHCl}_2$
20	$\text{CH}_3 \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{H}$	58	${}^3\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{Cl}$	96	$\text{SiCl}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{SiHCl}_2 + \text{CH}_3$
21	$\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}$	59	${}^3\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{Cl}$	97	$\text{CH}_2\text{SiCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SiHCl}_2$
22	$\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Cl}$	60	$\text{SiCl}_3 + \text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{SiCl}_4$	98	$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{SiHCl} + \text{HCl}$
23	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCl}$	61	$\text{SiCl}_2 + \text{SiCl}_3 \rightarrow \text{Si}_2\text{Cl}_5$	99	$\text{CH}_3\text{SiCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SiHCl}_2 + \text{H}$
24	$\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}$	62	$\text{SiCl}_2 + \text{SiCl}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{Cl}_4$	100	$\text{CH}_2\text{SiCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}$
25	${}^3\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	63	$\text{SiCl}_3 + \text{SiCl}_3 \rightarrow \text{Si}_2\text{Cl}_6$	101	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{SiCl}_3$
26	${}^3\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	64	$\text{SiCl}_2 + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{Cl}_6$	102	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{SiCl}_2$
27	${}^3\text{CH}_2 + {}^3\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	65	$\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{Cl}$	103	$\text{SiCl}_3 + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiHCl}_3 +$
28	${}^3\text{CH}_2 + {}^3\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{H}$	66	$\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3 + \text{Cl}$	104	$\text{SiCl}_3 + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{CH}_3\text{SiCl}_2$
29	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	67	$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{HCl}$	105	$\text{H} + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\text{SiCl}_2$
30	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	68	$\text{SiCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}$	106	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{SiCl}_3$
31	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (\text{e})$	69	$\text{SiCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiHCl}_2 + \text{HCl}$	107	$\text{CH}_2\text{SiCl}_3 \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{SiCl}_3$
32	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{e}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	70	$\text{SiCl}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{H}$	108	$\text{CH}_2\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{SiCl}_2 + \text{Cl}$
33	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	71	$\text{SiCl}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{Cl}$	109	$\text{CH}_3\text{SiCl}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SiCl}_2$
34	$\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	72	$\text{SiCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl}_2$	110	$\text{CH}_3\text{SiCl}_2 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{SiCl}_2$
35	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	73	$\text{SiCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiHCl} + \text{HCl}$	111	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{Cl}$
36	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	74	$\text{SiCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiHCl}_2 + \text{H}$	112	$\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{SiCl} + \text{Cl}_2$
37	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{C} + \text{H}_2$	75	$\text{SiCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{SiCl}_3 + \text{H}$	113	$\text{CH}_3\text{SiCl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$
38	$\text{CH}_2\text{C} \rightarrow \text{HCHC}$	76	$\text{SiCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_2 + \text{Cl}$	114	$\text{CH}_3\text{SiCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{SiHCl}_2$

¹Première conformation, ³Seconde conformation

III-T. 4 : Réactions mises en jeu dans le mécanisme de Ge *et al.* [GE 2007A]

A partir de ces informations, il faut remonter à l'expression des coefficients NASA pour chacune des 45 (50) espèces. La première étape est de déterminer $S^\circ(T)$ et $H^\circ(T)$ à partir des $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ des réactions qui les mettent en jeu.

Les relations qui relient les enthalpies de réaction aux enthalpies standards de formation et donc à H° , et la variation d'entropie d'une réaction à l'entropie d'une espèce sont données ci-dessous :

$$\triangleright \Delta_r S_{298 K}^0 = \sum_i \nu_i S_i^0 \quad (\text{III.9})$$

$$\triangleright \Delta_r H_{298 K}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 \quad (\text{III.10})$$

Où les $\Delta_r H^\circ$ sont liés aux H° par la relation (III.6). ν_i est positif pour un produit, négatif pour un réactif. Pour rappel, l'entropie d'un corps pur est nulle à 0 K (la matière est figée).

Afin de réaliser le processus, il est nécessaire d'avoir des points de départ comprenant chaque élément du système Si-C-Cl-H. Ainsi, des valeurs calculées de Cl_2 , H_2 , CH_4 et SiCl_2 sont choisies comme référence. Elles sont calculées au niveau de théorie CCSD(T)/aug-cc-pVTZ et issues de la base de données CCCBD (Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase) mise à disposition par le NIST (National Institute of Standards and Technology) [NIS 2013], mis à part SiCl_2 qui n'est disponible qu'au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ. Ces données de départ sont données en Annexe.

Avec ces 4 espèces, il est possible d'utiliser les formules (III.6) (III.9) et (III.10) pour remonter à toutes les valeurs de S° et de H° à 298 K de proche en proche. Par exemple, la réaction 11 est employée pour remonter aux valeurs pour Cl, puis la 9 pour remonter à celles pour H. De là, la réaction 10 comme la 12 peuvent être utilisées pour calculer S° et H° de HCl. Cela permet notamment de vérifier la concordance des résultats employés. De proche en proche et en utilisant l'ensemble des réactions, il est possible d'obtenir les valeurs pour l'ensemble des espèces présentées dans le tableau III-T. 3

Pour les autres températures, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$\triangleright S_{T'}^0 = S_T^0 + \sum_i \nu_i C_{p_i} \ln \frac{T'}{T} \quad (\text{III.11})$$

$$\triangleright H_T^0 = H_{298 K}^0 + \int_{298 K}^T C_p dT \quad (\text{III.12})$$

Ainsi, l'ensemble des C_p , H° et S° sont retrouvés pour les 45 (50) espèces du système aux différentes températures étudiées par Ge *et al.* (0 K, 298 K, 400 K, 600 K, ..., 2000 K). Il reste à retrouver les coefficients NASA à implémenter dans le fichier de base de données à utiliser avec Cantera à partir des équations (III.3), (III.4) et (III.5).

Les coefficients NASA sont usuellement donnés sur deux gammes de température distinctes. Ici, un premier lot de coefficients $a_0 - a_6$ doit être donné pour la gamme 0 K - 1000 K, et un autre pour la gamme 1000 K - 2000 K.

Il est alors nécessaire de réaliser des fits polynomiaux reprenant les expressions de C_p , H° et S° pour les résultats obtenus, et sur chacune des deux gammes de température. Pour cela, un programme Matlab permettant de traiter de manière automatique les tableaux de résultats reconstitués a été conçu.

Les lots de coefficients NASA sont ainsi constitués pour chacune des espèces et mis en forme dans le respect du formalisme Cantera. La base de données est alors prête à l'emploi pour des calculs d'équilibre thermodynamique. Sa mise en forme est présentée en Annexe.

B.4.c. Calculs d'équilibre thermodynamique

B.4.c.i. Script Python

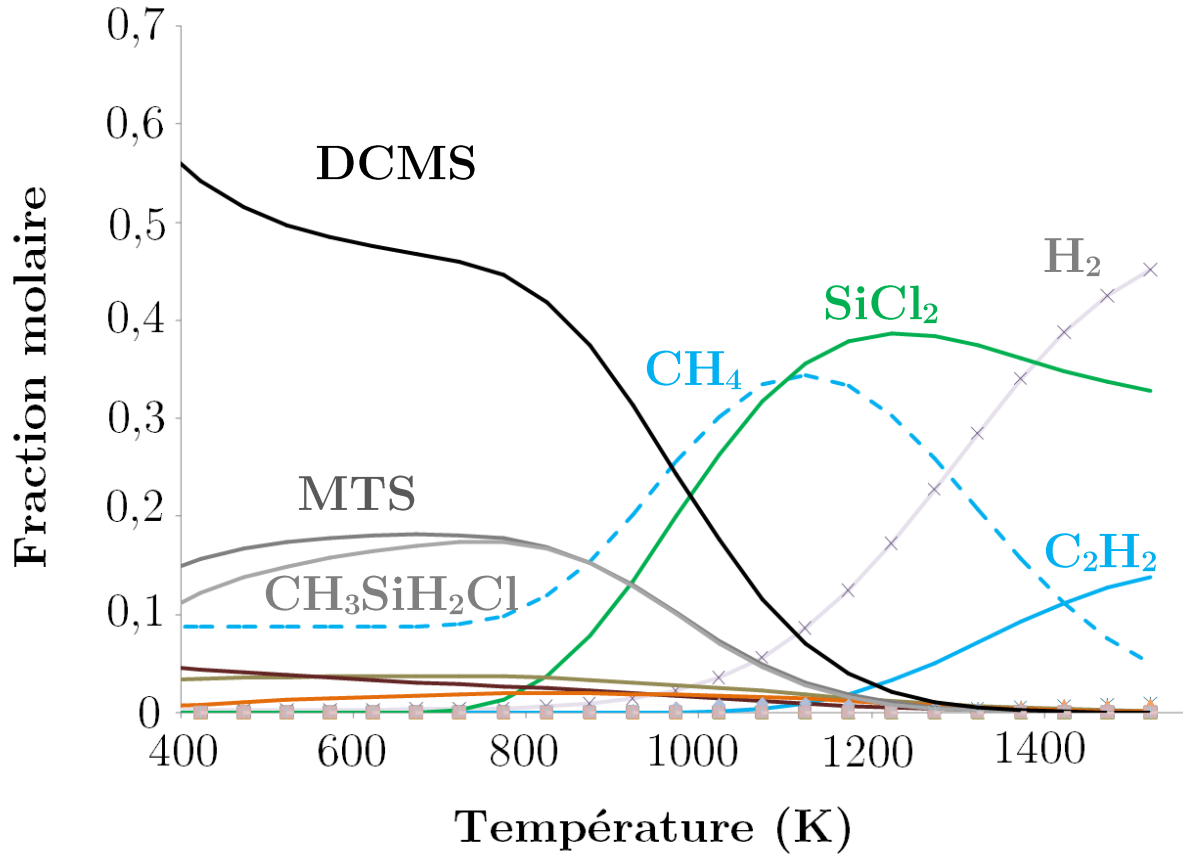
Le script mis en place est issu d'un des exemples d'utilisation du programme Cantera, "Fixed T flame" [WAS 2013]. La pression est fixée à la pression atmosphérique et la composition du gaz est directement à renseigner. Il faut prendre soin de conserver la même nomenclature que dans le fichier de base constitué plus tôt pour faire appel aux espèces.

Les résultats permettent de tracer directement les fractions molaires des espèces définies dans la base de données en fonction de la température. Le programme est alors fonctionnel et peut être testé sur des compositions initiales de mélange différentes.

B.4.c.ii. Équilibre du système DCMS/H₂ à très faible dilution

L'étude a été menée dans le cas d'une très faible dilution ($\alpha = 0,01$), afin d'étudier le rôle de H₂ dans le comportement du mélange réactif. Expérimentalement, cela est réalisé par un

entraînement de DCMS par de l'Argon pour compléter le débit total. Les résultats de cette étude sont donnés dans la figure III-F. 2.



III-F. 2 : Équilibre thermodynamique pour un mélange DCMS/H₂ avec $\alpha = 0,01$

Dans ces conditions, H₂ est minoritaire à faible température et n'apparaît qu'à partir de 1000 K de façon significative. Le DCMS se retrouve en abondance jusqu'à 800 K puis voit sa fraction molaire diminuer avec la température. La concentration en méthane présente un maximum vers 1150 K avant de laisser place à C₂H₂. En parallèle, SiCl₂ devient l'espèce majoritaire à haute température. D'autres espèces attendues, comme SiCl₄ ou HSiCl₃, ne sont pratiquement pas formées.

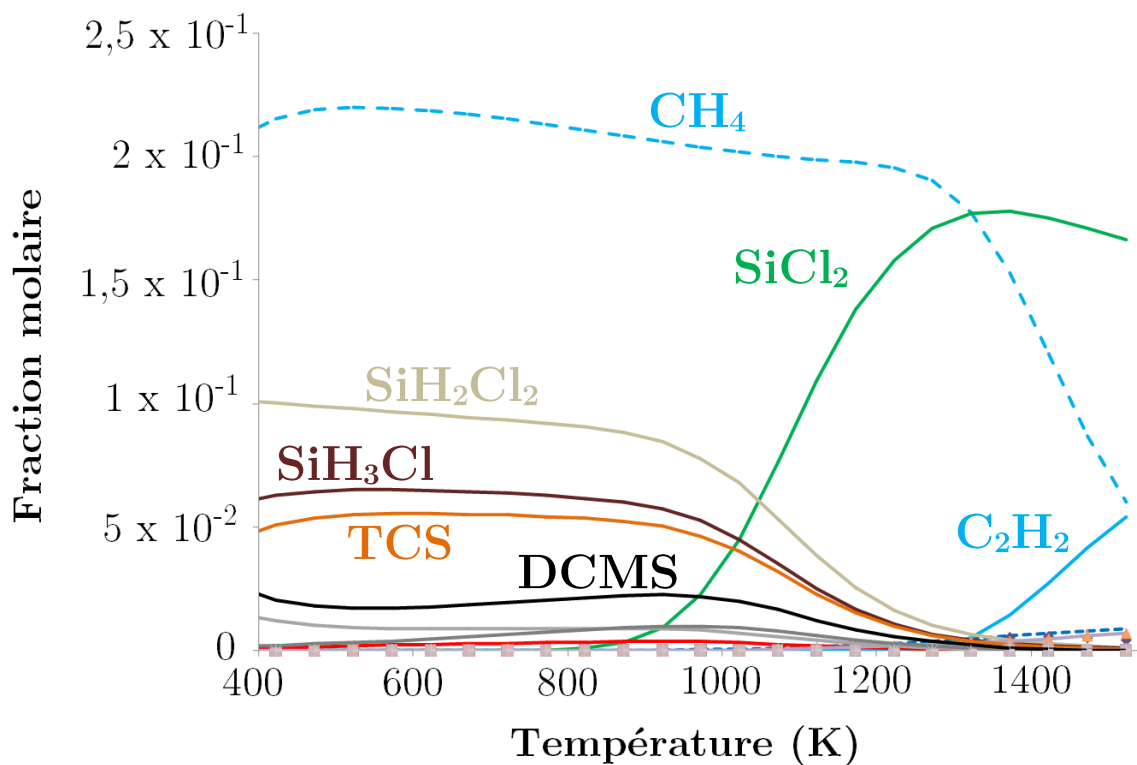
B.4.c.iii. Équilibre du système DCMS/H₂ à dilution de travail

L'étude a été menée dans les conditions proches de celles habituellement utilisées en CVD du SiC [BES 1992] [BOI 1997] [FER 2002] et qui seront ciblées dans la suite de l'étude.

Les dilutions utilisées sont donc assez faibles ($2 < \alpha < 4$). L'ajout de H_2 modifie notablement le comportement du mélange réactif.

Les résultats de cette étude sont donnés dans la figure III-F. 3 pour un rapport α égal à 3. La fraction molaire d'hydrogène n'est plus représentée à partir de ce taux de dilution car il reste largement majoritaire pour l'ensemble des températures balayées. Le précurseur de départ n'est pas thermodynamiquement stable dans ces conditions dès les basses températures et les espèces qui se substituent à lui sont SiH_2Cl_2 et SiH_3Cl . Cela montre bien à quel point le procédé CVD peut se dérouler hors équilibre. Les espèces majoritaires sont le méthane, qui laisse sa place à C_2H_2 à haute température, et $SiCl_2$ qui apparaît à partir de 1000 K. La présence de CH_4 est favorisée par le taux de dilution plus important, ce qui est en accord avec les travaux antérieurs [FIS 1985].

Par contre, d'autres espèces attendues au vu des résultats antérieurs ne sont pas formées en quantité notables. C'est notamment le cas de HCl , qui est pourtant une des espèces majoritairement formée lors de processus de dépôt de SiC par CVD.



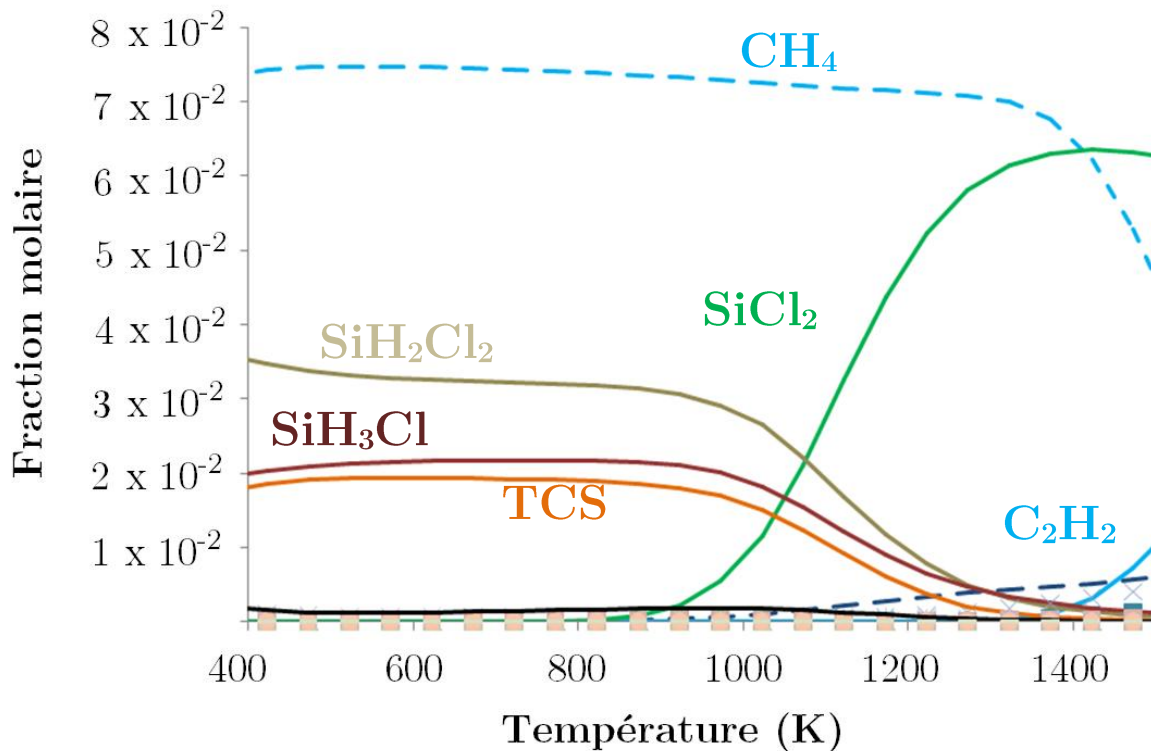
III-F. 3 : Équilibre thermodynamique pour $\alpha = 3$

B.4.c.iv. Équilibre du système DCMS/H₂ à dilution plus élevée

Enfin, le programme de calcul a également été utilisé pour des dilutions dans H₂ plus importantes ($\alpha = 12$). Les résultats de cette étude sont donnés dans la figure III-F. 4.

Les espèces sont sensiblement les mêmes que pour les dilutions employées pour la réalisation des tubes. Le DCMS est également complètement dissocié en CH₄ et plusieurs précurseurs de silicium assez stables, comme SiH₂Cl₂, SiH₃Cl ou SiHCl₃. Contrairement aux travaux trouvés dans la littérature pour la décomposition de MTS/H₂, SiCl₄ n'apparaît pas en quantité importante. En revanche, dès 900 K, ces espèces siliciées sont progressivement remplacées par SiCl₂, qui est l'unique porteur de silicium présent à haute température.

Il est notable que toutes les espèces carbonées autres que CH₄ n'apparaissent pratiquement pas, ce qui est lié à la grande stabilité de ce dernier en présence d'excès de H₂. C₂H₂ est toutefois formé en très faible quantité au-delà de 1400 K.

III-F. 4 : Équilibre thermodynamique pour $\alpha = 12$

B.4.c.v. Conclusions sur l'étude thermodynamique

Les résultats obtenus sont généralement en accord avec les travaux antérieurs. Sotirchos *et al.* [SOT 1992] ont proposé un modèle complet de dépôt de SiC à partir de MTS qui reprend les espèces retrouvées dans les cas étudiés. Ces auteurs ont notamment montré que SiCl₂ et CH₄ sont les principaux précurseurs effectifs du dépôt de Si et de C. Le remplacement de CH₄ par C₂H₂ dans la phase gazeuse à haute température ou faible dilution est également noté, tout comme dans les conclusions de plusieurs autres travaux [PRE 1989] [FIS 1985]. En revanche, certaines espèces, surtout HCl mais aussi SiCl₄, n'apparaissent qu'en quantité négligeable dans nos résultats alors que les travaux antérieurs, de modélisation et d'expérimentation, montrent qu'ils sont stables et assez abondants. Ce résultat surprenant pourrait être attribué à la singularité du précurseur employé. Il est aussi possible qu'il soit consécutif à un biais dans les calculs réalisés, mais celui-ci n'a pas encore pu être identifié.

Le taux de dilution du DCMS dans H₂ a une forte influence sur la composition du mélange réactif à l'équilibre thermodynamique. L'augmentation de la fraction molaire de H₂ tend à stabiliser le méthane dès les basses températures, ce qui devrait limiter la réactivité de la phase gazeuse carbonée et défavoriser le dépôt de carbone par rapport au silicium. A haute température ou faible α , le remplacement de CH₄ par C₂H₂ plus réactif, devrait permettre de compenser cet écart de réactivité et d'enrichir le dépôt en carbone pour obtenir SiC pur, voire un co-dépôt SiC+C [KIN 1983].

B.5. Étude cinétique

La prise en compte des cinétiques de réactions se fait à partir des trois grandeurs (A , E_a et n) qui seront les paramètres d'entrées dans le code de calcul. Dans cette étude, le transport des espèces n'est considéré que dans le cadre de la modélisation numérique 2D du réacteur, présentée dans la dernière partie de ce Chapitre III.

B.5.a. *Obtention des données d'entrée*

Les travaux de Ge *et al.* donnent accès aux constantes réactionnelles en sens direct k_{direct} et en sens inverse k_{inverse} pour 103 réactions mettant en jeu les espèces du tableau III-T. 3

[GE 2010]. Certaines des espèces envisagées sous différentes conformations ont été éliminées : HCHC, CH₃CH(s), CH₃SiCl₂Cl et C₂H₆(e), ramenant les réactions utiles en cinétique de 114 à 103, légèrement différentes de celles ayant servi à l'obtention des grandeurs thermodynamiques. Les données sont calculées pour différentes températures : 1000 K, 1200 K, 1400 K, 1600 K, 1800 K et 2000 K.

Afin d'obtenir les données d'entrée du programme de cinétique, à savoir E_a , A et n , un programme Matlab similaire à celui utilisé pour retrouver les coefficients NASA a été mis en place. Il permet dans ce cas de retrouver les courbes d'Arrhenius approchant le mieux les données disponibles aux 5 températures d'étude de Ge *et al.*

Une fois les données récupérées, les 103 réactions à considérer ont été implémentées dans la base de données construite précédemment. Il est capital que les espèces soient définies de la même manière que dans la partie contenant les données thermodynamiques. Comme indiqué auparavant, seules les constantes k_{direct} sont nécessaires au programme, Cantera se servant des données thermodynamiques pour recalculer les constantes k_{inverse} .

B.5.b. Réacteur 0D

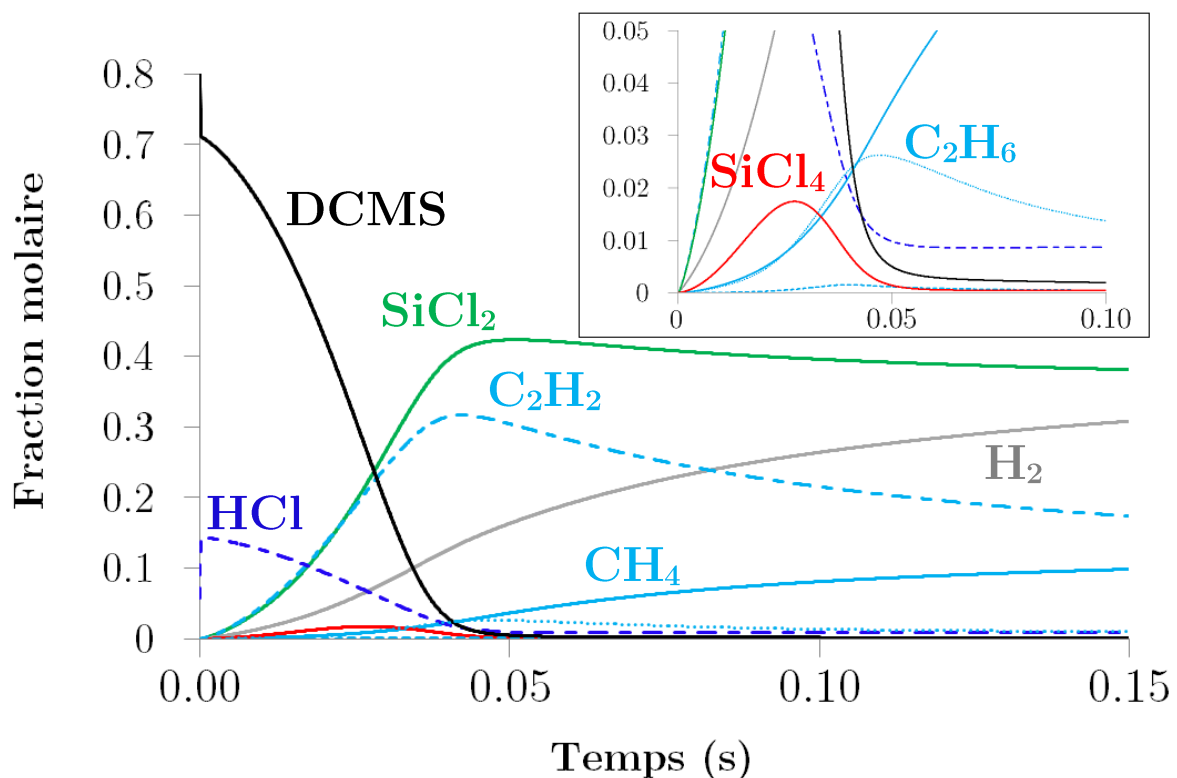
Le modèle 0D ne tient compte ni des équations de transport, ni de la géométrie du réacteur et de son profil thermique. Il s'agit simplement de prendre en compte les réactions définies dans la base de données à une température donnée. Au bout d'un temps suffisamment long, les calculs doivent converger vers l'équilibre thermodynamique. Les données d'entrée sont la composition initiale du mélange et la température à laquelle celui-ci est porté dans le réacteur 0D.

B.5.c. Calculs de thermocinétique 0D

Les paramètres introduits sont ceux d'un dépôt effectué dans les conditions de référence, à savoir une dilution définie par $\alpha = 3$ et une température de 1200 °C. Les résultats sont recalculés à partir des proportions de l'étape précédente à intervalles de temps de l'ordre de 10 μs .

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III-F. 5. Les espèces les moins présentes dans le mélange ont été ôtées pour plus de clarté.

Les espèces SiCl_2 et C_2H_2 deviennent rapidement majoritaires d'un point de vue cinétique. La décomposition du DCMS à cette température est très rapide, puisque la quantité restante est négligeable à partir de 0,05 s. L'apparition de HCl est immédiate, puis décroît jusqu'à disparaître, ce qui paraît incohérent par rapport aux travaux antérieurs [CHR 1979] [SOT 1992] [ALL 1995] [DEN 2009]. A l'inverse, H_2 disparaît dès la première ligne de calcul, ce qui indique un biais important de la méthode de calcul. L'apparition de C_2H_2 est accompagnée de celle de C_2H_6 et C_2H_4 , qui sont d'autres hydrocarbures insaturés très réactifs, mais présents en quantité beaucoup plus faibles. Une petite quantité de SiCl_4 est formée mais uniquement dans les premiers instants de calcul.



III-F. 5 : Évolution de la composition du mélange réactif ($\alpha = 3$) dans un réacteur 0D à 1200 °C

B.5.d. Perspectives : Réacteur Plugflow

Ce type de réacteur est généralement employé pour simuler les réactions chimiques au sein d'un réacteur cylindrique en flux continu, dans lequel la diffusion du gaz est suffisamment lente par rapport à la vitesse d'écoulement.

Il s'agit d'une suite de réacteurs 0D, pour lesquels les données d'entrée du réacteur N sont celles récupérées en sortie du réacteur N-1. Il est ainsi possible de reproduire le profil thermique expérimental en affectant à chacun des réacteurs les températures correspondantes. Les résultats issus d'un tel calcul seraient sans doute plus représentatifs du comportement du gaz dans le réacteur expérimental.

B.6. Premières indications du mécanisme réactionnel en jeu

A partir de ces évolutions théoriques et des études trouvées dans la littérature, il est possible d'envisager quelles sont les espèces clés à l'origine du dépôt de SiC à partir de DCMS et H₂. Cependant, étant donné que seules les réactions en phase homogènes ont été prises en compte, il est nécessaire de réfléchir au processus de formation du solide à partir de ces espèces.

La rupture rapide de la liaison Si-C, largement étayée par la littérature [ZHA 2001A] [ZHA 2001B] [CAG 1993] [PAP 1999] [LOU 1995], est confirmée par l'apparition simultanée de SiCl₂ et C₂H₂ dans le calcul thermocinétique (III-F. 5). La quasi-absence d'espèces présentant une liaison Si-H dans l'ensemble des calculs indique également que c'est une liaison qui se dissocie de manière quasiment immédiate au sein de la phase gazeuse. Bien que C₂H₂ soit favorisé d'un point de vue cinétique, la grande stabilité du méthane fait de lui le précurseur principal de carbone dans la phase gazeuse jusqu'à une température suffisamment élevée ou un taux de dilution suffisamment faible. Dans ces conditions, le co-dépôt de Si devrait être favorisé [JOS 1995]. A une température plus élevée ou dilution plus faible, le remplacement de CH₄ par C₂H₂ voire C₂H₆ ou C₂H₄ permet de bénéficier d'espèces plus réactives [GAS 1981], ce qui devrait aboutir à des dépôts purs ou excédentaires en carbone.

B.7. Conclusions de l'étude

Dans cette étude de thermodynamique et de cinétique chimique 0D, les espèces et réactions les plus intéressantes ont été discriminées. Les résultats des calculs font néanmoins apparaître des tendances surprenantes compte tenu des travaux décrits dans la littérature. Celles-ci n'ont pu être encore expliquées à l'heure de la rédaction de ce travail, mais il est possible qu'elles soient dues à des erreurs subsistant dans les données numériques ou dans la nature des réactions prises en compte dans le calcul. Quoiqu'il en soit, ces résultats demandent

à être confrontés à des résultats expérimentaux afin de juger de leur fiabilité. Des perspectives intéressantes ont été présentées, notamment le calcul en réacteur Plugflow, qui permettrait de rendre compte du profil thermique expérimental. Dans le cadre de cette étude il a été jugé préférable de travailler sur la modélisation numérique du réacteur, afin de prendre en compte sa géométrie particulière et les écoulements des gaz en son sein. Ce travail est présenté dans la seconde partie du chapitre.

C. Modélisation numérique du réacteur APCVD

Les calculs d'équilibre thermodynamique et de cinétique chimique et leur confrontation avec les évolutions de composition au niveau du dépôt de SiC d'une part et de la phase gazeuse en sortie de réacteur d'autre part, doivent permettre de cerner le mécanisme de décomposition du système chimique DCMS/H₂.

Dans une approche « procédé », l'objectif est de réaliser un modèle numérique du réacteur, capable de retranscrire fidèlement la géométrie du dispositif, le comportement des flux gazeux et les distributions de température. Avec cet outil, il doit être ensuite possible d'intégrer un mécanisme chimique plausible et ainsi de simuler les distributions de vitesse, de température et de concentration des espèces dans le réacteur.

Cette partie présente la réalisation de ce modèle numérique, en commençant par quelques notions théoriques, puis en décrivant la stratégie suivie. Les résultats des calculs de thermique sont ensuite confrontés avec ceux relevés expérimentalement, puis quelques réactions chimiques simples, décrivant la décomposition du DCMS dans le réacteur, ont été introduites.

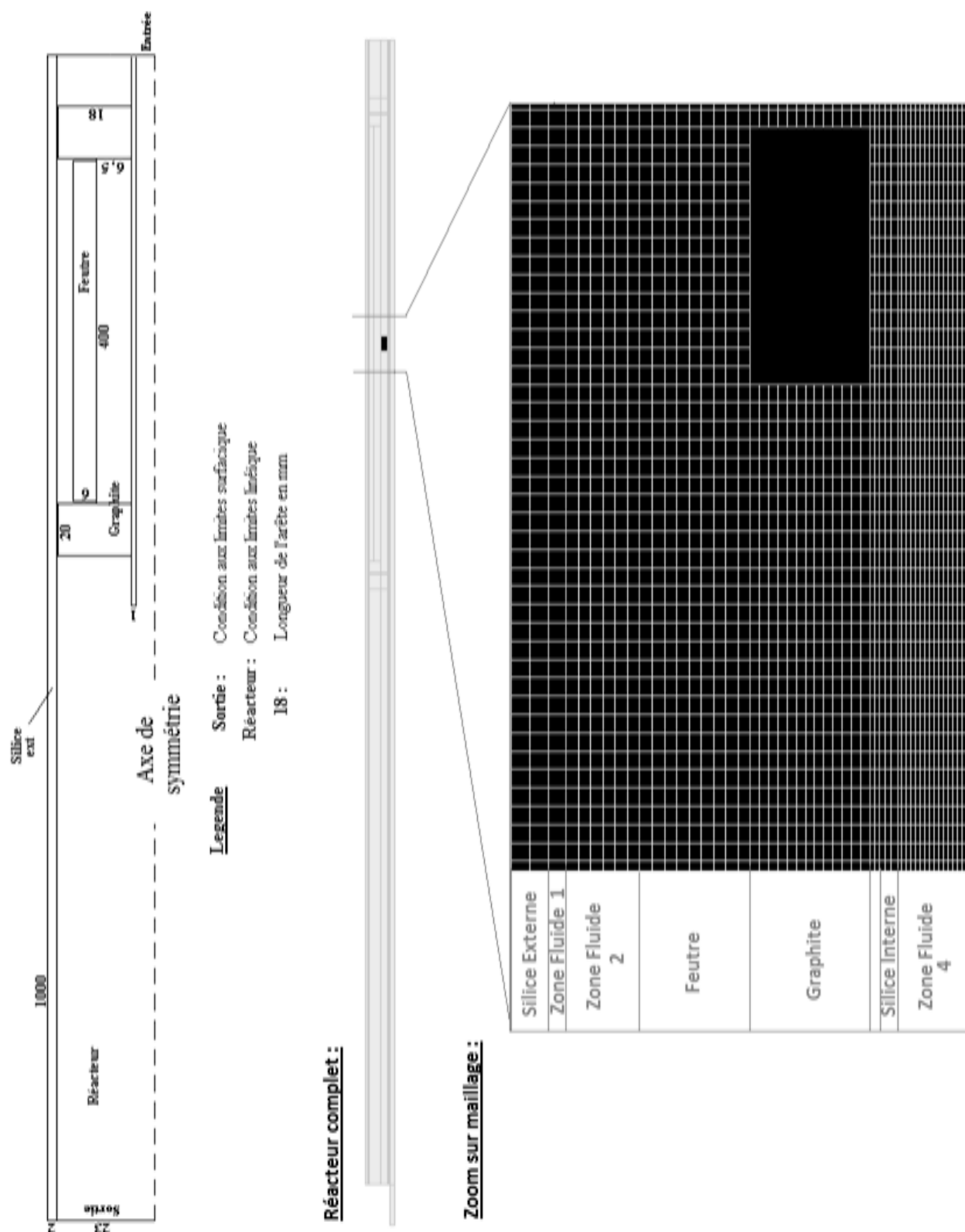
C.1. Démarche adoptée, hypothèses, paramètres d'entrée et sortie

C.1.a. *Démarche adoptée*

La première étape du travail de modélisation est la détermination des hypothèses de calcul et des paramètres à étudier. La suite de la démarche passe par le choix d'une géométrie et d'un maillage à mettre en place à l'aide du mailleur GAMBIT. Des simulations des transferts thermiques sont alors effectuées à l'aide du logiciel FLUENT [ANS 2013], et fournissent des cartes de température en fonction des conditions opératoires, qui sont

confrontées à des profils de température expérimentaux. Ces cartes de température sont alors combinées aux mécanismes réactionnels homogènes de décomposition du DCMS au sein du réacteur.

Le schéma du réacteur et le maillage associé, qui seront détaillés le long de l'étude, sont fournis en figure III-F. 6.



III-F. 6 : Dessin et maillage du réacteur en géométrie 2D axisymétrique

C.1.b. Hypothèses

Dans le cadre de ces travaux, et compte tenu de la configuration du réacteur, la gravité pourrait jouer un rôle sur les distributions du mélange réactif au sein du tube de silice qui est le siège du dépôt de SiC. Cependant, la vitesse importante des gaz imposée dans cette section étroite permet d'effectuer l'hypothèse d'une influence négligeable de la gravité. Ainsi, il est possible de tenir compte des symétries géométriques du procédé pour simplifier le maillage.

L'écoulement gazeux est supposé laminaire. De rapides calculs du nombre de Reynolds au sein du tube de silice permettent de valider cette hypothèse. Pour rappel, le nombre de Reynolds, noté Re , permet de classer les écoulements selon leur turbulence. Le nombre de Reynolds se calcule à l'aide de la formule suivante :

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (\text{III.13})$$

où μ est la viscosité dynamique du fluide en Pa.s, ρ la masse volumique du fluide en kg/m^3 , L le diamètre du tube en mètres, et v la vitesse du fluide en m/s.

Le calcul pour un débit de 500 sccm de H_2 au sein du substrat en silice donne un nombre de Reynolds $Re = 1,3$ (pour $L = 8.10^{-3}$ m, $\rho(\text{H}_2) = 0,085 \text{ kg/m}^3$ et $\mu(\text{H}_2) = 8,65.10^{-5}$ Pa.s. Cela permet de supposer que l'écoulement est bien laminaire.

Des essais préalables ont également permis de mettre en place quelques règles nécessaires à la validation de la modélisation :

1. Les deux anneaux de centrage du suscepteur et le suscepteur lui-même, bien qu'adjacents et tous trois en graphite, doivent être séparés dans la simulation
2. Le gaz doit pouvoir circuler entre les différents éléments pris en compte
3. Le canal étroit ($R = 4$ mm) d'évacuation vers l'évent doit être modélisé en sortie

La première hypothèse est nécessaire car les supports sont réellement séparés du suscepteur en graphite qui est chauffé par induction. Si ces parties ne forment qu'un seul bloc dans la modélisation, le transfert thermique entre ces deux zones s'effectue par conduction parfaite, ce qui entraîne des erreurs dans les profils thermiques obtenus par simulation. La deuxième règle est justifiée par la possibilité de passage des gaz dans les zones de séparation entre les différents matériaux (graphite/silice, graphite/graphite). La présence de gaz dans ces

régions est très importante car il participe aux échanges thermiques. La dernière hypothèse est liée à des problèmes de convergence de calcul qui seront détaillés dans la partie traitant de la mise en place du maillage.

C.1.c. Paramètres pertinents

Les paramètres d'entrée du modèle sont la composition initiale du gaz, le débit de gaz, et la température de consigne. Cela correspond très exactement aux paramètres opératoires expérimentaux pouvant influencer le dépôt. Les résultats attendus en sortie sont la distribution de température au sein du réacteur, la nature des écoulements observés, et la modification de composition du mélange gazeux en fonction de sa localisation dans le réacteur.

C.2. Description physico-chimique du problème considéré

C.2.a. Prise en compte des phénomènes de transfert

Le transfert de chaleur peut se faire selon trois modes : par conduction, par convection (naturelle ou forcée) et par rayonnement. Dans l'enceinte du réacteur, le transfert thermique se fait à travers ces trois modes.

Le transfert de chaleur par conduction est le transfert de chaleur au sein d'un milieu opaque, sans déplacement de matière, sous l'influence d'un gradient de température. Ce mode de transfert repose sur l'hypothèse de Fourier : la densité de flux est proportionnelle au gradient de température :

$$\vec{\phi}_{cond} = -\lambda \cdot \overrightarrow{grad}(T) \quad (III.14)$$

où λ est la conductivité thermique du matériau étudié

Dans cette étude, ce mode de transfert intervient au sein des solides tels que le susceptible en graphite ou les différentes parties en silice. Entre les matériaux et le fluide présent dans le réacteur, le transfert de chaleur se fait également par conduction thermique puisque la vitesse du gaz est par hypothèse admise nulle à la surface du corps solide.

Ainsi, la densité de flux d'énergie à la surface est continue et l'équation suivante est vérifiée :

$$\lambda_s \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{\substack{\text{surface} \\ \text{solide}}} = \lambda_f \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{\substack{\text{surface} \\ \text{fluide}}} \quad (\text{III.15})$$

où λ_s et λ_f sont respectivement les conductivités thermiques du solide et du fluide.

Au sein même du fluide, le transfert de chaleur se fait par convection forcée (si l'écoulement est imposé) ou naturelle (s'il est induit). Le flux de chaleur par convection Φ_{conv} est donné par la loi de Newton :

$$\phi_{\text{conv}} = h_c \cdot S \cdot (T_f - T_s) \quad (\text{III.16})$$

où S est la surface d'échange considérée, T_f et T_s les températures du fluide et du solide et h_c le coefficient d'échange superficiel.

Dans le cas de la convection forcée, h_c dépend d'un certain nombre de paramètres liés à la géométrie du milieu et aux propriétés du fluide. Il peut notamment être exprimé en fonction des nombres adimensionnels de Reynolds, Nusselt et Prandtl (Re , Nu et Pr).

Le rayonnement est un transfert thermique d'énergie électromagnétique entre deux surfaces. Il s'effectue selon deux processus : l'émission et l'absorption. L'émission spontanée est une conversion d'énergie matérielle (énergie de vibration, énergie électronique, etc.) en une énergie radiative (photons). L'absorption correspond au processus inverse. Pour une surface donnée, la relation suivante caractérise le rayonnement:

$$\phi_{\text{ray}} = \sigma \cdot S \cdot (T_s^4 - T_f^4) \quad (\text{III.17})$$

où Φ_{ray} est le flux de chaleur par rayonnement, S la surface d'échange, T_f et T_s les températures du fluide et du solide et σ la constante de Stefan-Boltzmann.

Le rayonnement prenant une importance prépondérante aux hautes températures, et le procédé se déroulant à des températures supérieures à 1000 °C, c'est un phénomène de transfert à bien prendre en compte lors de la modélisation numérique du réacteur.

C.2.b. Propriétés des milieux

C.2.b.i. Propriétés des espèces gazeuses

Pour les espèces mises en jeu, il est nécessaire de posséder les propriétés physiques nécessaires à leur implémentation dans le modèle. Comme pour les travaux de la partie

précédente, les données thermodynamiques et cinétiques des espèces sont nécessaires. Il va alors être possible d'employer les mêmes valeurs, issues de la base reconstituée de Ge *et al.* [GE 2007A][GE 2007B] [GE 2010].

De plus, il est maintenant nécessaire de disposer des propriétés de transport de chacune des espèces. Les différents coefficients nécessaires ont déjà été abordés dans le tableau III-T. 1. Il est particulièrement important de déterminer les paramètres de Lennard-Jones σ_{LJ} et ϵ/k . La solution retenue est de les recalculer à partir de la formule de Wilke et Lee [REI 1985], à l'aide de la température d'ébullition T_b et du volume molaire V_b à cette température, qui sont disponibles dans les bases de données [NIS 2013]. Les formules employées sont les suivantes :

$$\sigma_{LJ} = 1,18. \sqrt[3]{V_b} \quad (III.18)$$

$$\epsilon/k = 1,15. T_b \quad (III.19)$$

Espèce	M (kg/mol)	T_b (K)	ϵ/k (K)	σ (Å)	λ (W/m.K)
DCMS	115,03	314,15	361,27	5,56	Fonction
CH ₄	16,04	11,60	128,34	3,65	0,0328
SiCl ₂	98,99	281,45	323,67	4,98	Fonction f*
SiH ₂ Cl ₂	101,01	281,45	323,67	4,98	Fonction f*
*HCl	36,46	383,15	440,62	3,46	0,0154
HSiCl ₃	135,45	306,15	352,07	4,23	0,0356
SiCl ₄	169,9	330,75	380,36	5,79	0,099

III-T. 5 : Calcul des paramètres de Lennard-Jones et de la conductivité thermique pour les espèces gazeuses à introduire dans le modèle numérique

Les caractéristiques thermiques des espèces sont également nécessaires, à savoir la conductivité thermique, et les capacités calorifiques C_p de chaque espèce (disponibles dans la base de Ge *et al.*). Pour les données thermiques manquantes, les tables de données de Reid [REI 1985] ont été interpolées afin de déterminer ces grandeurs. Dans certains cas, elles ont été comparées aux données préinscrites dans le logiciel FLUENT ou à d'autres travaux de recherche [ALO 2008]. La validation de l'interpolation a été effectuée à l'aide de grandeurs à des températures de référence. Le tableau III-T. 5 reprend les données regroupées pour les gaz étudiés. Les fonctions f* sont des fonctions $\lambda(T)$ calculées à partir des coefficients NASA.

C.2.b.ii. Propriétés du mélange gazeux

La phase gazeuse est un mélange d'hydrogène (et éventuellement d'argon), de DCMS, ainsi que des produits issus de la décomposition de ce système chimique initial. Il est alors nécessaire de rappeler les expressions des fractions massiques (III.20) et molaires (III.21) d'une espèce i au sein d'un mélange gazeux. Pour faciliter leur utilisation dans un modèle numérique, elles sont données en fonction du débit et non de la quantité de matière :

$$\omega_i = \frac{Q_i \rho_i}{\sum_j^n Q_j \rho_j} \quad (\text{III.20})$$

$$\chi_i = \omega_i \frac{M}{M_i} \quad (\text{III.21})$$

où Q_i est le débit volumique de l'espèce i , ρ_i sa masse volumique, M_i sa masse molaire et M la masse molaire moyenne du mélange telle que : $\frac{1}{M} = \sum_{j=1}^n \frac{\omega_j}{M_j}$

C.2.b.iii. Propriétés des milieux solides

Les propriétés des milieux solides modélisés ont un rôle primordial pour la diffusion de la chaleur transmise au susceptible par le système de chauffage par induction. Il est possible de discriminer les milieux solides suivants au sein de la modélisation préparée :

1. Le substrat de silice
2. Les extrémités en graphite servant de porte substrat
3. Le susceptible en graphite
4. Le feutre permettant l'isolation thermique vis-à-vis de l'enceinte
5. Le tube de silice externe, enceinte du réacteur CVD.

Afin de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux, des recherches antérieures ont été menées [ALO 2008] et ont fourni les grandeurs rapportées dans le tableau III-T. 6. Les conductivités thermiques du graphite et de l'isolant thermique ont dû être déterminées à l'aide d'approches successives par la modélisation. En effet, les valeurs trouvées dans la littérature pour les graphites et les feutres de carbone peuvent être très différentes.

	Silice	Graphite	Acier	Feutre isolant
ρ (kg/m ³)	2225	1600	7800	2500
λ (W/m/K)	2	42	42,5	0,3
C_p (J/kg/K)	1000	1630	627	750

III-T. 6 : Propriétés thermiques des matériaux solides

C.3. Traitement du modèle, simulation sous FLUENT

C.3.a. *Géométrie et maillage du problème*

C.3.a.i. Géométrie du réacteur

Le réacteur a été modélisé suivant les hypothèses présentées au début de cette partie. Puisque le réacteur peut être réduit à un modèle 2D axisymétrique, seule la moitié du réacteur a été représentée. Les différents éléments décrits précédemment sont disposés dans le respect des dimensions du réacteur expérimental.

Ce dernier est modélisé à partir de l'introduction des gaz dans le substrat, la partie en amont n'étant pas particulièrement intéressante. Le dessin du réacteur est présenté dans la figure III-F. 6.

C.3.a.ii. Dessin et maillage du réacteur

La génération d'un maillage est la partie la plus délicate de la modélisation, car elle doit s'inscrire dans un souci d'optimisation du temps de calcul tout en gardant une qualité suffisante pour la convergence du modèle. La géométrie du réacteur a permis la génération d'un maillage structuré de type « mapped ». Ce type de maillage s'intègre parfaitement dans le cadre de l'étude car les mailles sont alignées avec les lignes de courant de l'écoulement.

Afin de garantir une bonne qualité de maillage, une attention particulière a été portée sur la minimisation du coefficient de dissymétrie (« skewness », qui a tendance à aplatir les cellules) et sur une variation progressive du volume des mailles. Comme la zone primordiale du maillage est la zone de dépôt, la stratégie consiste en une augmentation progressive du volume de chaque maille de l'axe vers l'extérieur du réacteur. Dans le sens longitudinal, un pas

constant d'une maille par millimètre a été fixé. Le tableau III-T. 7 donne les espacements (en millimètres) des nœuds du maillage qui possède 52 378 éléments pour un skewness max de $2,27028.10^{-10}$. Le maillage est donné dans la figure III-F. 6.

Silice externe	Zone fluide 1	Zone fluide 2	Feutre	Graphite	Zone fluide 3	Substrat de silice	Zone fluide 4
1	1	0,66	0,66	0,5	0,25	0,33	0,25

III-T. 7 : Espacement des nœuds de maillage (mm)

C.3.b. Conditions aux limites

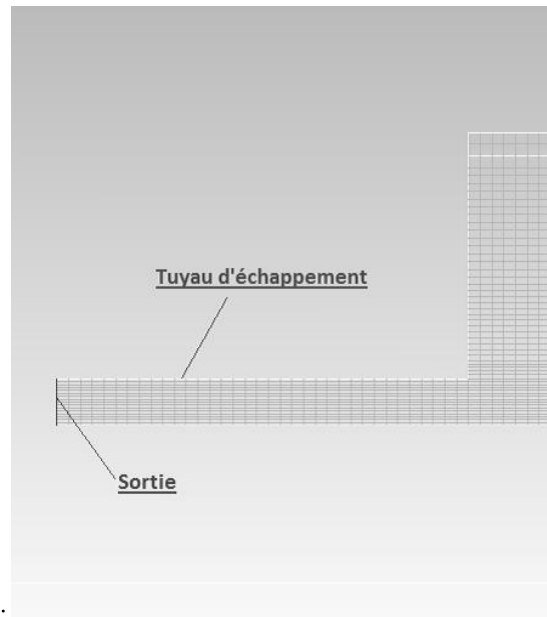
Les conditions d'entrée et de sortie sont définies respectivement par une vitesse d'injection (« velocity_inlet ») et une pression en sortie (« pressure outlet »). Pour l'entrée, la vitesse d'injection est calculée à partir des débits totaux employés usuellement, soit 500 sccm. En considérant l'entrée dans le tube de silice substrat, cela correspond à la vitesse d'injection suivante :

$$Q = 500 \text{ sccm} = 8,33.10^{-6} \text{ m}^3. \text{s}^{-1}$$

$$S = \pi R^2 = 5.10^{-5} \text{ m}^2$$

$$v = 0,167 \text{ m. s}^{-1}$$

Dans la modélisation sous FLUENT, et compte tenu de la condition de sortie (« pressure outlet »), les réinjections de mélange gazeux ("reverse flow") en sortie de réacteur peut entraîner des problèmes de convergence. La géométrie du réacteur, avec un tuyau d'échappement de diamètre très inférieur devant le diamètre du réacteur (respectivement $D = 8\text{mm}$ et $D = 46\text{mm}$) évite heureusement ces problèmes de reflux et doit donc être modélisée (III-F. 7).



III-F. 7 : Maillage de la sortie du réacteur

C.3.b.i. Conditions linéiques

Concernant les conditions aux limites linéiques, les parois externes en entrée et en sortie sont composées d'acier inoxydable d'émissivité 0,8 avec une température de consigne de 25°C. La paroi du substrat est affectée d'une émissivité de 0,88 car elle est noircie par le dépôt préliminaire de PyC LPCVD, alors que la paroi de l'enceinte en silice a une émissivité de 0,6. Les parois du suscepteur en graphite sont affectées d'une émissivité de 0,9. Enfin, le feutre utilisé pour limiter le rayonnement du suscepteur vers l'extérieur est affecté d'une émissivité de 0,3 seulement, ce qui est assez faible mais a été choisi arbitrairement pour approcher le comportement réel du réacteur.

Les conditions de température appliquées à ces parois sont toutes des conditions d'égalité des flux d'énergies surfaciques, sauf pour la paroi externe de la silice extérieure pour laquelle la température est régulée par une fonction spécifique. En effet, après plusieurs simulations, il s'est avéré que la température de la silice extérieure influençait fortement la thermique du réacteur et que l'hypothèse d'une paroi extérieure du réacteur maintenue à 25 °C était erronée. Cette observation a été étayée par des relevés ponctuels de température sur la paroi externe. Une fonction de la température sur la surface extérieure du réacteur (User Defined Function ou UDF sous FLUENT) a donc été appliquée.

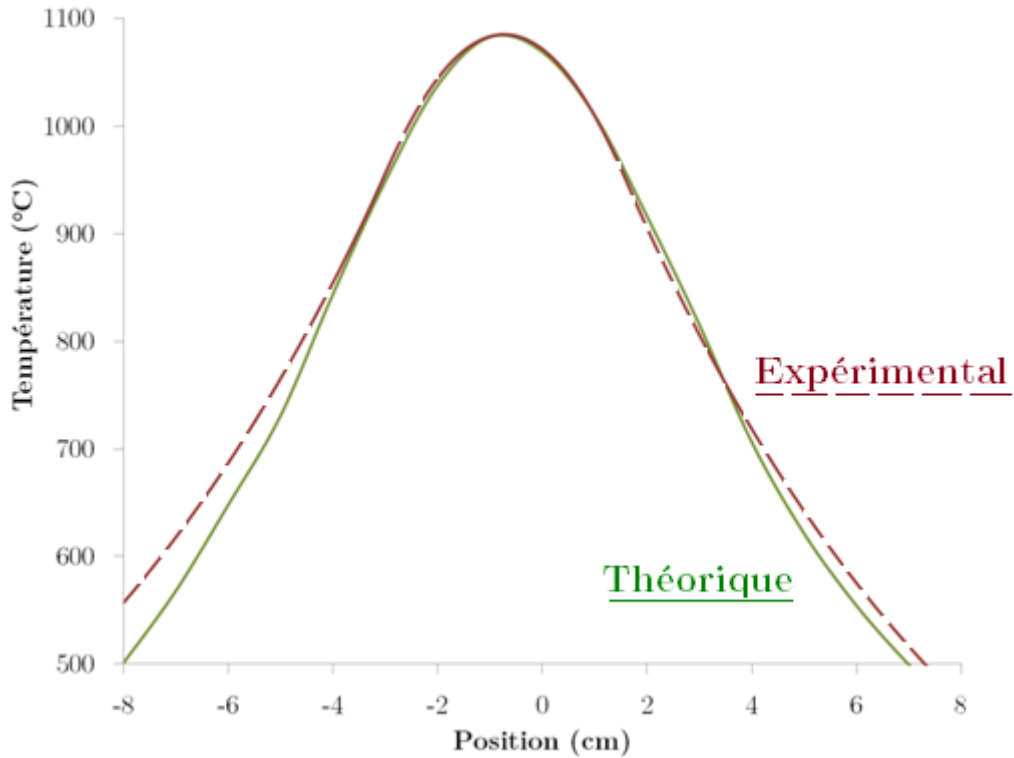
C.3.c. Conditions de chauffage du suscepteur

Après plusieurs travaux concernant la température à imposer au suscepteur, une adaptation spécifique a été effectuée pour simuler le plus précisément possible le chauffage du graphite par la spire solénoïde. La partie centrale du suscepteur, de 5 cm de longueur, n'a pas été maillée et les conditions suivantes y ont été appliquées :

- une fonction UDF appliquée sur les arêtes supérieure et inférieure, permettant de fixer une température de consigne au centre des arêtes avec atténuation parabolique de 12% jusqu'aux extrémités
- une température constante égale à 88% de la température de consigne sur les arêtes gauche et droite.

C.4. Validation de la description des échanges thermiques et écoulements

Il est primordial de bien traiter le problème thermique avant de modéliser la partie chimique car les réactions mises en jeu dépendent du gradient de température au sein du réacteur. Cette partie s'attache donc à présenter les phénomènes physiques à l'origine des différents échanges thermiques. Des profils thermiques expérimentaux ont été réalisés à l'intérieur du substrat de silice à l'aide d'un thermocouple de type K et d'un système de passage étanche permettant sa translation dans le four. Afin de prendre en compte le comportement du thermocouple [ALO 2008], les profils thermiques expérimentaux ont été comparés à ceux de la paroi interne de la silice interne, sur une longueur de 20 cm. Les essais ont été réalisés et simulés pour des mélanges Ar/H₂ de différentes proportions, avec un débit de 500 sccm. La figure III-F. 8 présente ainsi la comparaison expérience/numérique de la température de la silice interne dans la configuration 100% hydrogène.



III-F. 8 : Profil thermique de la silice interne en configuration 100% hydrogène

Les différents résultats permettent de valider la partie thermique de la modélisation. Le modèle maillé décrit fidèlement la distribution de température au sein du réacteur (III-F. 8). Le type d'écoulement est également vraisemblable, puisqu'un régime laminaire est observé dans la zone réactionnelle au voisinage du substrat. A la sortie de ce dernier, des phénomènes de tourbillons sont observés. Il pourrait être intéressant de vérifier ce point expérimentalement, à l'aide de traceurs introduits dans le mélange gazeux par exemple. L'apparition dans certaines conditions de particules solides en sortie de zone chaude, pourrait également permettre cette observation.

C.5. Introduction de réactions chimiques dans le modèle

L'établissement d'un modèle thermique cohérent est le point de départ de la seconde étape de la modélisation : la simulation de réactions chimiques. L'objectif est de vérifier le fonctionnement correct du réacteur, par le suivi des réactions de décomposition en phase

gazeuse. Les résultats obtenus par la simulation pourront être comparés avec ceux observés lors de l'analyse de la phase gazeuse.

Pour introduire les interactions entre les espèces présentes en phase gazeuse, le logiciel fait appel à un certain nombre de données déjà fournies pour décrire les écoulements gazeux.

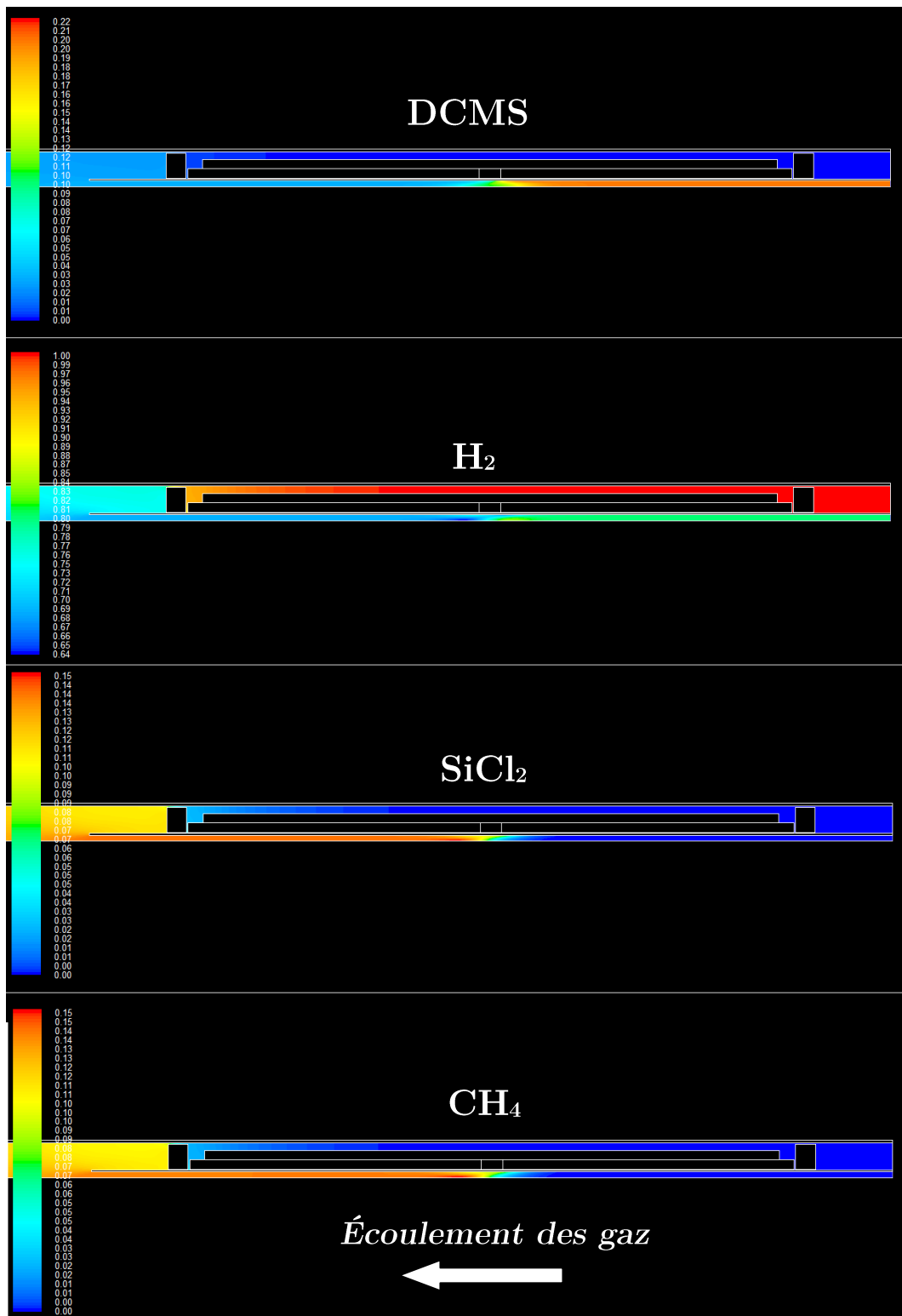
Dans un premier temps, pour simplifier au maximum le système, la réaction suivante a été implémentée dans le modèle :



Il s'agit d'une réaction fictive globale, traduisant à la fois la rupture de la liaison Si-C, et la recombinaison de $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{HSiCl}_2\cdot$ en méthane et SiCl_2 , qui sont les espèces préférentiellement formées d'après l'étude thermocinétique de la partie précédente. Les paramètres cinétiques considérés pour définir cette décomposition du DCMS en présence d'hydrogène sont des données expérimentales issues des travaux de Putambekar [PUT 1995].

A partir d'un mélange DCMS/ H_2 à un débit total de 500 sccm et un facteur de dilution $\alpha = 4$, les résultats montrent une décomposition quasi complète du DCMS au sein de la zone chaude. Le processus de décomposition démarre aux alentours de 700 °C, température à laquelle la liaison Si-C est dissociée. Les cartographies de fraction molaire issues de cette simulation sont présentées dans la figure III-F. 9, les différentes coupes montrant respectivement les distributions de DCMS (a), H_2 (b), SiCl_2 (c) et CH_4 (d) dans le réacteur.

Les conditions opératoires choisies correspondent à celles qui sont présentées dans les chapitres suivant pour le dépôt de SiC. Il est alors possible de comparer, à dilution et temps de séjour comparable, la température à laquelle le précurseur est en effet décomposé.

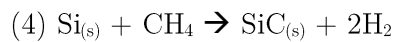
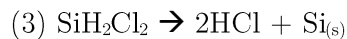
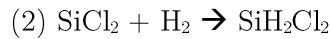
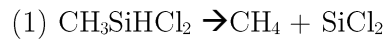


III-F. 9 : Distribution des espèces gazeuses suite à la décomposition du DCMS

C.5.a. Vers la prise en compte de la chimie hétérogène

La prise en compte des réactions chimiques hétérogènes est indispensable pour rendre compte de la formation du solide sur la paroi de silice. Cela demande d'identifier le mécanisme de dépôt et de déterminer un grand nombre de données supplémentaires qui ne sont pas disponibles pour l'instant.

Une première tentative a malgré tout été menée dans ce sens à l'aide d'un mécanisme de dépôt de SiC, certes discutable, ayant l'avantage de faire appel à des espèces chimiques déjà introduites dans le modèle. Le mécanisme a été inspiré de schémas réactionnels déjà proposés par Cagliostro *et al.* sur le dépôt de SiC à partir de $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ [CAG 1993]. Il met en jeu une série de 6 réactions.



Les réactions (3) et (4) sont les deux réactions hétérogènes conduisant au dépôt de Si puis de SiC. La formation de SiC à partir de $\text{Si}_{(s)}$ paraît toutefois assez peu réaliste. Les résultats de simulation montrent qu'il est possible d'obtenir à l'aide de ce modèle 2D des dépôts avec des vitesses de croissance cohérentes. Ces travaux étant encore à ce stade insuffisamment approfondis, ils ne sont pas présentés ici.

D. Conclusion du chapitre

Ce chapitre décrit les efforts entrepris dans le cadre d'une approche théorique visant une meilleure compréhension du procédé. Si le travail n'est pas complètement abouti, les différents éléments d'un modèle fonctionnel ont été proposés. Celui-ci devrait être capable à l'avenir de décrire de manière prédictive le comportement d'un mélange gazeux DCMS/H₂ lors d'un dépôt de SiC par CVD.

Dans un premier temps, des calculs de thermocinétique ont été entrepris dans le but d'être confrontés à des résultats expérimentaux d'analyse de la phase gazeuse. L'objectif final est de proposer un mécanisme réactionnel plausible de dépôt de SiC. Le calcul a été possible après un travail important de collecte et de traitement de données issues de travaux de la littérature. Les espèces stables thermodynamiquement ou celles qui sont favorisées d'un point de vue cinétique ont pu être discriminées. Ainsi, le rôle de CH₄ et de SiCl₂ en tant que précurseurs respectifs de carbone et de silicium majoritaires pour le dépôt de SiC a pu être mis en évidence, en accord avec les travaux antérieurs, sur le système MTS/H₂ principalement. A haute température ou faible dilution, le méthane est remplacé par des espèces plus réactives comme C₂H₂, ce qui laisse déjà présager d'une influence sur la nature du dépôt obtenu. La décomposition du précurseur apparaît dans tous les cas comme un processus rapide et complet.

Le modèle 2D établi a montré un comportement très similaire à celui du four expérimental au niveau des écoulements et des distributions de température. Il a été testé pour des réactions simples, qui mériteraient à l'avenir d'être remplacées par un système plus complexe, avec prise en compte de la chimie hétérogène.

CHAPITRE IV :

Étude théorique et expérimentale du procédé :

Analyse de la phase gazeuse et
dépôts en configuration statique

A.	INTRODUCTION.....	127
B.	ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE.....	127
B.1.	MISE EN PLACE D'UN SYSTEME D'ANALYSE IRTF DE LA PHASE GAZEUSE.....	128
B.1.a.	<i>Conditions in situ et ex situ.....</i>	<i>128</i>
B.1.b.	<i>Choix des paramètres d'analyse.....</i>	<i>129</i>
B.1.c.	<i>Études antérieures sur l'IRTF des chlorosilanes.....</i>	<i>129</i>
B.2.	RECONNAISSANCE ET ATTRIBUTION DE PICS DANS LE SYSTEME Si-C-Cl-H.....	130
B.2.a.	<i>Analyse de composés purs du système Si-C-Cl-H.....</i>	<i>130</i>
B.2.b.	<i>Calculs DFT de spectres IRTF théoriques.....</i>	<i>132</i>
B.3.	DECOMPOSITION D'UN MELANGE DCMS/H ₂ LORS DE L'APCVD DE SiC.....	134
B.3.a.	<i>évolutions observées.....</i>	<i>134</i>
B.3.b.	<i>Calcul d'aires de pics.....</i>	<i>139</i>
B.3.c.	<i>Calcul des coefficients d'extinction molaire.....</i>	<i>140</i>
B.3.d.	<i>Suivi quantitatif de l'évolution de composition.....</i>	<i>141</i>
C.	DEPOTS EN STATIQUE : ETUDE PARAMETRIQUE.....	144
C.1.	PARAMETRES DE DEPOT.....	144
C.2.	DEPOTS REALISES EN CONFIGURATION STATIQUE.....	144
C.2.a.	<i>Description du phénomène de dépôt.....</i>	<i>144</i>
C.2.b.	<i>Formation de sous-produits solides.....</i>	<i>146</i>
C.2.c.	<i>Etude paramétrique.....</i>	<i>148</i>
C.3.	INFLUENCE DE LA DILUTION DU PRECURSEUR.....	149
C.3.a.	<i>Cas particulier du dépôt $\alpha = 0$.....</i>	<i>149</i>
C.3.b.	<i>Caractérisation des dépôts 2 à 6.....</i>	<i>150</i>
C.4.	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DEPOT.....	151
C.4.a.	<i>Profils de température dans le réacteur APCVD.....</i>	<i>152</i>
C.4.b.	<i>Caractérisation des dépôts en fonction de T.....</i>	<i>152</i>
C.5.	INFLUENCE DU TEMPS DE SEJOUR (DEBIT D'ENTREE TOTAL).....	154
C.6.	RETOUR SUR LA FORMATION DE SOUS-PRODUITS SOLIDES.....	156
C.7.	CONCLUSIONS DE L'ETUDE PARAMETRIQUE.....	156
D.	PROPOSITION D'UN MECANISME REACTIONNEL.....	158

D.1.	RETOUR SUR LES INFLUENCES DE T ET Q_{TOT} SUR LE DEPOT DE SiC.....	158
D.2.	MECANISME PROPOSE	159
D.3.	CONCORDANCE AVEC L'EVOLUTION DE LA NATURE DU DEPOT.....	159
E.	CONCLUSIONS.....	160

A. Introduction

L'étude théorique présentée dans le chapitre précédent représente la première partie des travaux effectués dans une démarche de compréhension du procédé de dépôt de SiC par APCVD. Ce nouveau chapitre reste dans la même problématique, mais avec cette fois une approche expérimentale. Les résultats présentés dans la partie qui suit sont ainsi à corrélérer avec ceux obtenus par le calcul.

Ce quatrième chapitre traite dans une première partie de l'analyse de la phase gazeuse en sortie de réacteur menée afin de déterminer les espèces issues de la décomposition du mélange DCMS/H₂ initial. Grâce à l'aide de calculs *ab initio* de spectres infrarouges et de mesures expérimentales sur espèces pures, un suivi quantitatif de la concentration des espèces principales du mélange réactif est conduit.

La seconde partie de l'étude s'intéresse à l'influence des paramètres de dépôt (T , Q_{tot} , α) sur la composition solide. L'influence de chacun des paramètres sur la composition chimique et la cinétique de dépôt est étudiée à travers la réalisation de dépôts en configuration statique, c'est-à-dire sans déplacement de l'inducteur le long du substrat.

La dernière partie s'efforce de proposer un mécanisme plausible de décomposition du précurseur et de dépôt de SiC en s'appuyant sur les évolutions observées au niveau de la composition du dépôt, des concentrations des espèces gazeuses retrouvées en sortie du réacteur et des calculs thermocinétiques.

B. Analyse de la phase gazeuse

Lors du processus de CVD thermique, le mélange introduit dans le réacteur reçoit des parois chaudes une énergie suffisante pour donner lieu à des réactions chimiques. Celles-ci commencent généralement dans la phase gazeuse, puis d'autres ont lieu à la surface du substrat et aboutissent au dépôt. On distingue ainsi les réactions homogènes et les réactions hétérogènes.

L'analyse de la phase gazeuse permet d'obtenir des informations sur le déroulement de ces réactions.

B.1. Mise en place d'un système d'analyse IRTF de la phase gazeuse

B.1.a. Conditions in situ et ex situ

Une analyse IRTF de la phase gazeuse en CVD demande l'utilisation d'un dispositif attenant au réacteur. En configuration de transmission, le faisceau peut être conduit directement dans le réacteur et traverser la zone chaude, siège des réactions chimiques. Il s'agit alors d'analyse IRTF *in situ*. Les difficultés d'une analyse *in situ* sont (i) le montage, qui demande un réacteur capable d'accueillir un faisceau traversant via un système de hublots transparents dans l'IR, mais aussi (ii) le rayonnement du substrat ou des parois du réacteur, qui peut parasiter le signal capté par le détecteur. De plus, comme le faisceau traverse le réacteur CVD de part en part, les informations recueillies résultent de l'interaction du faisceau avec à la fois les espèces transitant en entrée du réacteur, celles traversant la zone de dépôt, et enfin celles qui en sortent, compliquant l'interprétation de l'évolution des aires de pics et empêchant ainsi l'analyse quantitative.

L'analyse IRTF *ex situ* consiste à analyser les gaz traversant une cellule placée en sortie de réacteur, après retour à température ambiante. Le signal capté par le détecteur correspond alors seulement aux espèces les plus stables. Celles-ci peuvent être des réactifs initiaux ou des produits gazeux stables à température ambiante, voire dans certains cas des molécules condensées sur les hublots et issues de la recombinaison d'espèces instables lors du refroidissement du mélange.

L'étude *ex situ* peut donc (i) être complémentaire d'une étude *in situ*, par exemple pour retrancher la contribution du mélange en sortie de zone chaude, ou (ii) tenir lieu de bilan quantitatif des espèces gazeuses, en prenant en compte leur retour à la température ambiante.

Étant donné l'encombrement important du réacteur CVD mis en place et les quantités importantes de produits solides issus de réactions parasites en phase homogène (voir partie suivante), l'analyse *in situ* n'a pas été possible. De plus, le fait de travailler à pression atmosphérique implique une forte concentration des espèces, et donc une absorbance qui peut être trop élevée (saturation du signal). Seule la technique d'analyse *ex situ* était alors envisageable, car elle permet de réduire le chemin optique et la concentration des espèces, en abaissant la pression totale en aval du réacteur.

B.1.b. Choix des paramètres d'analyse

L'analyse IRTF de la phase gazeuse est menée en sortie de réacteur selon le montage présenté dans le Chapitre II (figure II-F. 17, p. 66). La colonne d'analyse est maintenue à une faible pression de 1 kPa pendant que le processus de CVD est naturellement réalisé à pression atmosphérique. L'ensemble étant connecté à une pompe primaire, une première vanne motorisée permet de réguler la pression dans la cellule d'analyse à 1 kPa, alors qu'une seconde vanne placée entre la cellule et le réacteur assure le maintien de ce dernier à 100 kPa.

L'influence de la température a été analysée pour un mélange DCMS/H₂ avec un facteur de dilution $\alpha = 4$, de la température ambiante jusqu'à 1250 °C. Jusqu'à 500 °C, les mesures ont été effectuées tous les 100 °C, puis tous les 50 °C à partir de 550 °C. L'influence du temps de séjour a également été évaluée en modifiant les dimensions de la zone chaude. Chacune des mesures était précédée d'une mesure du bruit de fond (« background ») sous balayage d'hydrogène, et les acquisitions systématiquement réalisées trois fois de suite afin de s'assurer de la stabilité du point de mesure.

B.1.c. Études antérieures sur l'IRTF des chlorosilanes

La spectroscopie infrarouge a déjà été utilisée pour étudier la décomposition du mélange réactif lors du dépôt de SiC. Il n'y a par contre pas eu d'étude IRTF du mélange DCMS/H₂. Lors de la décomposition de MTS/H₂, l'apparition en quantités variables des espèces suivantes a pu être remarquée par différents auteurs [BRE 1999] [HEI 2000] [JON 1995] : SiCl₂, SiCl₄, SiHCl₃, HCl, CH₄. Ces études ont été réalisées dans des conditions *in situ*. Certains auteurs [HEI 2000] [HOP 1995] ont également observé CH₃Cl, SiH₂Cl₂ ou encore SiH₃Cl, mais en quantités bien inférieures à celles des espèces citées précédemment.

Par contre, les fréquences de vibration attribuées aux différentes espèces identifiées varient quelque peu selon les auteurs. Il est également possible que des espèces propres à la décomposition du DCMS apparaissent lors de l'étude menée, pour lesquelles les attributions resteraient à identifier.

B.2. Reconnaissance et attribution de pics dans le système Si-C-Cl-H

L'attribution des pics susceptibles d'apparaître lors de l'analyse du mélange réactif demande ainsi une connaissance plus précise des modes de vibration des différentes espèces, que celles-ci aient déjà été ou non étudiées dans la littérature. Deux méthodes complémentaires ont été retenues pour cela. La première consiste à analyser à l'aide du même dispositif IRTF les espèces pures du système Si-C-Cl-H disponibles commercialement, sous forme gazeuse ou liquide. La seconde consiste à réaliser des calculs de spectres IR théoriques, permettant ainsi d'avoir accès aux signatures des molécules les moins courantes.

B.2.a. Analyse de composés purs du système Si-C-Cl-H

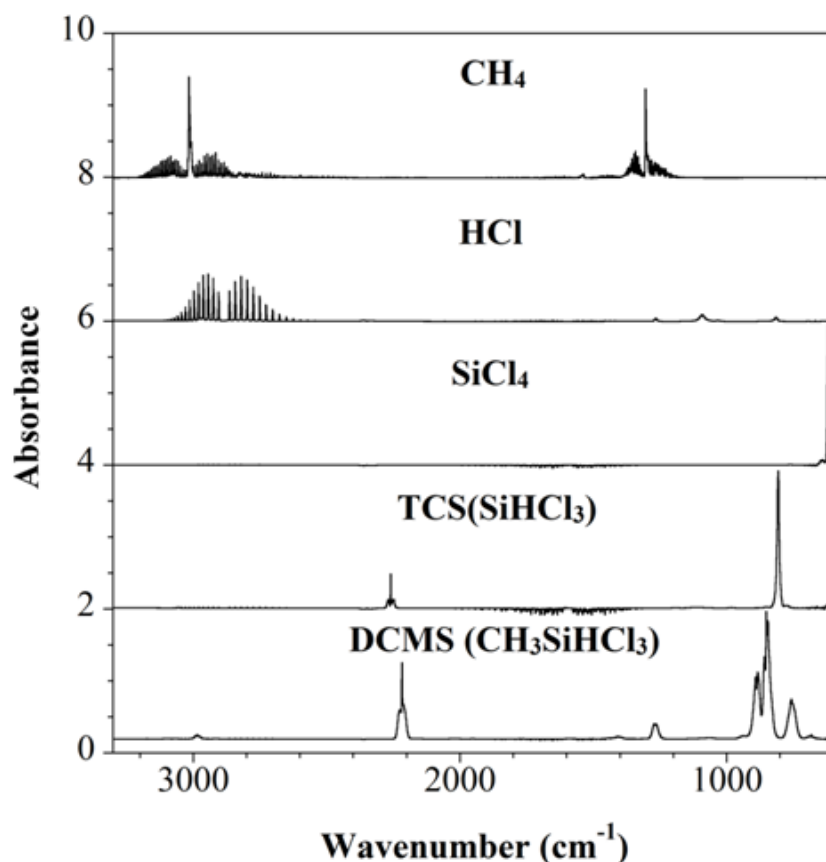
Les composés purs qui ont pu être étudiés sont bien entendu $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, précurseur initialement présent dans le mélange réactif, mais aussi CH_3SiCl_3 , SiHCl_3 , SiCl_4 , CH_4 et HCl fournis respectivement par Sigma Aldrich : 97-99 % pour les trois premiers et Air Liquide : 99,995 % pour les suivants.

Pour les deux derniers, les composés étant gazeux dans les conditionnements commerciaux (bouteilles sous pression), une circulation au sein de la colonne d'analyse du dispositif a permis de relever les spectres d'absorption correspondants, à différentes pressions imposées par le système de régulation. Les mesures des spectres ont ainsi été effectuées à $P = 1, 2, 5$ et 10 kPa. La proportionnalité entre les intensités des pics d'absorption et la pression du gaz pur est bien vérifiée. Les pics les plus intenses peuvent atteindre la saturation, notamment au-delà de 10 kPa.

En revanche, le DCMS, le MTS et le TCS étant liquides dans les conditionnements commerciaux (T et P ambiantes, flacons en verre), un dispositif spécifique a été adapté pour l'analyse. A l'aide d'un système de vannes de séparation, de septum et d'aiguilles, une faible quantité de liquide a pu être vaporisée dans la cellule initialement maintenue sous vide poussé afin d'enregistrer le spectre du produit pur à l'équilibre, à pression réduite. Là aussi, plusieurs valeurs de pression ont été fixées grâce à la vanne de séparation afin de vérifier la linéarité de l'intensité des pics vis-à-vis de la concentration.

Ces mesures à différentes pressions permettront notamment de calculer les coefficients d'extinction molaires ϵ des différents pics d'absorbance relevés lors de la décomposition du mélange réactif.

La figure IV-F. 1 présente les spectres des espèces analysées pures et mises en évidence par la suite. Sur cette illustration, les spectres ont été obtenus à des pressions différentes et permettant de bien visualiser tous les pics sans saturation.



IV-F. 1 : Spectres IRTF caractéristiques des différents composés purs analysés

Le spectre infrarouge du dichlorométhylsilane présente une bande d'assez faible intensité à 2984 cm⁻¹, correspondant à l'étirement antisymétrique d'un groupement méthyle ($\nu_a\text{CH}_3$), une bande fine et très intense à 2217 cm⁻¹ liée à la vibration en étirement de la liaison Si-H, un signal de faible intensité à 1268 cm⁻¹ correspondant à la torsion symétrique du groupement méthyle ($\delta_s\text{CH}_3$), et enfin un ensemble de pics dans la région 900 – 650 cm⁻¹, lié aux vibrations de HCSi et HSiCl (889 et 852 cm⁻¹) et aux étirements de la liaison Si-C. Les

bandes IR observées présentent des profils caractéristiques de la présence de couplage entre vibration et rotation des liaisons, à savoir PQR lorsque deux bandes apparaissent autour du pic principal et PR lorsque seules ces deux bandes jumelles sont visibles.

Les spectres IRTF des espèces SiCl_4 et SiHCl_3 sont plus simples à interpréter. La signature de SiCl_4 se résume à une bande intense à 620 cm^{-1} , proche de la limite basse de détection des fréquences du matériel utilisé. Ce pic est attribué à l'élongation antisymétrique de la liaison Si-Cl ($\nu_a(\text{SiCl}_4)$). La signature du TCS est constituée de trois bandes principales, la première se trouvant à 2260 cm^{-1} et correspondant à la vibration en élongation de Si-H. La seconde, très intense, se retrouve à 807 cm^{-1} et correspond à la vibration $\delta(\text{HSiCl})$. Quant à la dernière, elle se trouve à 590 cm^{-1} et ne peut donc pas être correctement observée, le spectre dans cette région étant très bruité car hors gamme de détection. Elle correspond à une vibration $\nu_a(\text{SiCl}_3)$.

Les spectres de CH_4 et HCl sont également assez simples à étudier. La signature du méthane est constituée de deux pics de type PQR, l'un dans la région $3200 - 2800\text{ cm}^{-1}$, et l'autre dans la région $1300 - 1200\text{ cm}^{-1}$. Le premier correspond à des vibrations ν des liaisons C-H, alors que le deuxième correspond à des déformations asymétriques de type δ_a . Celui de HCl est constitué d'une bande à deux enveloppes (type PR) dans la région $3100 - 2600\text{ cm}^{-1}$, contenant une multitude de pics due aux modes de rotation.

Dans un mélange aboutissant à l'apparition des deux espèces CH_4 et HCl , la zone $3200 - 2600\text{ cm}^{-1}$ est alors très délicate à analyser puisque les enveloppes des modes des deux molécules s'y superposent.

B.2.b. Calculs DFT de spectres IRTF théoriques

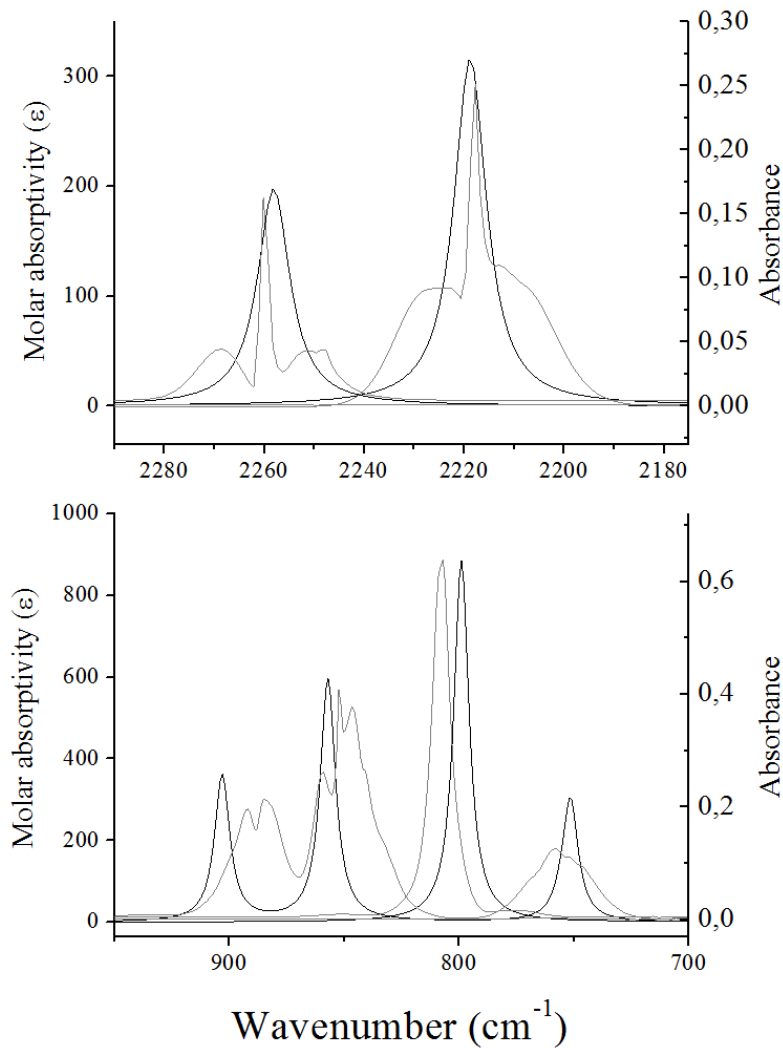
La description numérique des états vibratoires d'une molécule permet aujourd'hui de connaître avec précision le comportement de celle-ci. Ces nouvelles méthodes sont aujourd'hui très fiables et ouvrent la voie à des études de plus en plus poussées de phénomènes complexes [RON 2005]. Par rapport à ce type d'études, remonter au spectre IR théorique d'une molécule est un travail relativement abordable. Il a été réalisé en collaboration avec l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de Talence (33).

Les optimisations de géométrie, les fréquences de vibration et les intensités d'absorption ont été calculées à l'aide du logiciel Gaussian 09 [FRI 2009] sur le cluster DELL du centre MCIA (Mésocentre de Calcul Intensif Aquitain) de l'Université de Bordeaux 1. Le calcul de la géométrie optimisée de $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, CH_3SiCl_3 , SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 et SiCl_4 a été réalisé par calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide fonctionnelle B3LYP [LEE 1988] [BEC 1993] et le jeu de base cc-pVTZ. Les fréquences de vibration et les intensités IR ont également été calculées au niveau cc-pVTZ.

Afin d'être le plus comparable aux spectres expérimentaux, les intensités calculées ont été converties en bandes de forme Lorentzienne avec une demi-largeur de 4 cm^{-1} . Pour obtenir une affectation détaillée de chacun des composés, la distribution de l'énergie potentielle (PED) pour chaque mode a été déterminée, dans l'approximation harmonique, selon la méthode développée par Allouche [ALL 1993].

Les tableaux présentant les résultats obtenus pour les différentes espèces simulées sont donnés en Annexe. Les fréquences calculées y sont portées, ainsi que les intensités des différents modes de vibration et l'attribution proposée sur la base des modes principaux.

Il est notable que les vibrations d'étirement des groupes CH_3 et des groupements SiH_n sont surestimées à cause d'effets anharmoniques non pris en compte par la théorie. Des facteurs de correction des fréquences compris entre 0,95 et 1 sont régulièrement employés pour se rapprocher des véritables valeurs. Ici, un facteur de 0,96 a été utilisé pour les groupements méthyles, et de 0,98 pour les liaisons Si-H. La figure IV-F. 2 donne alors la correspondance entre les spectres purs obtenus expérimentalement et les spectres théoriques. Les couplages vibration-rotation (bandes PQR) ne sont pas pris en compte dans le calcul. Les fréquences de vibration et les intensités relatives présentent alors un excellent accord.

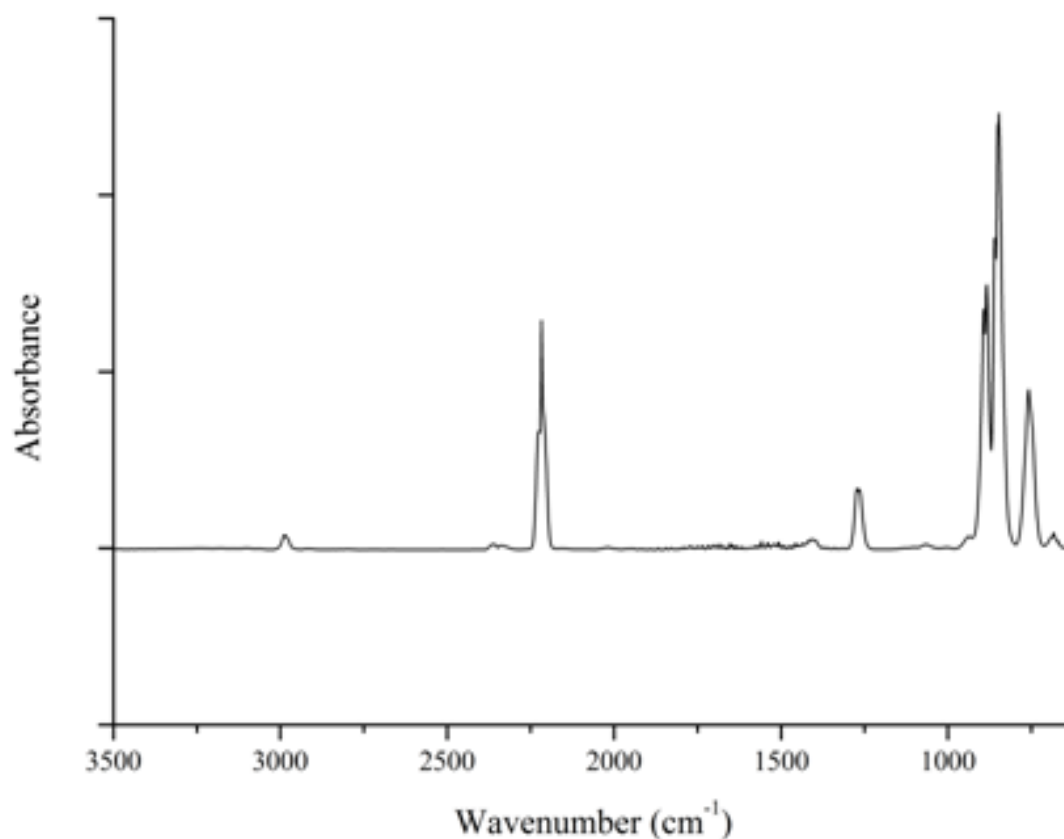


IV-F. 2 : Accord théorie (gris) – expérience (noir) pour les pics Si-H de la région 2300 - 2180 cm^{-1} et Si-Cl de la région 950 - 700 cm^{-1}

B.3. Décomposition d'un mélange DCMS/ H_2 lors de l'APCVD de SiC

B.3.a. *évolutions observées*

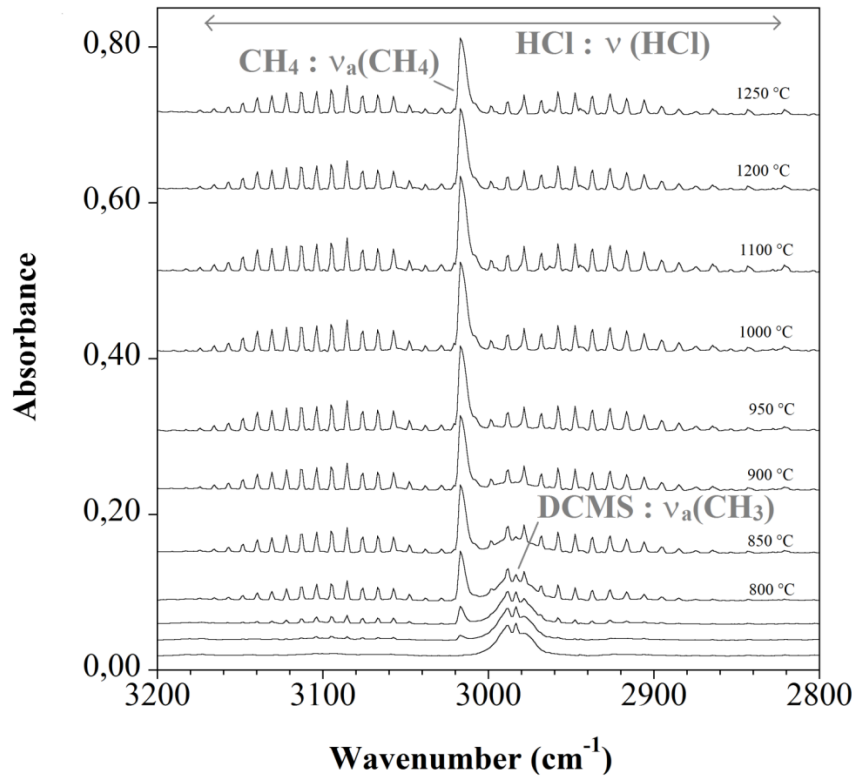
Le spectre à température ambiante du mélange réactif est donné dans la figure IV-F. 3. Il présente les pics caractéristiques des différents modes de vibration de la molécule de dichlorométhylsilane. Ce spectre reste inchangé jusqu'à 700 °C, puis les intensités de ces bandes diminuent alors que certaines autres apparaissent, indiquant la décomposition du DCMS au profit de la formation de nouvelles espèces. Pour un temps de séjour de 3 s au lieu de 0,3 s, les mêmes tendances sont observées mais à une température de 50 °C plus basse.



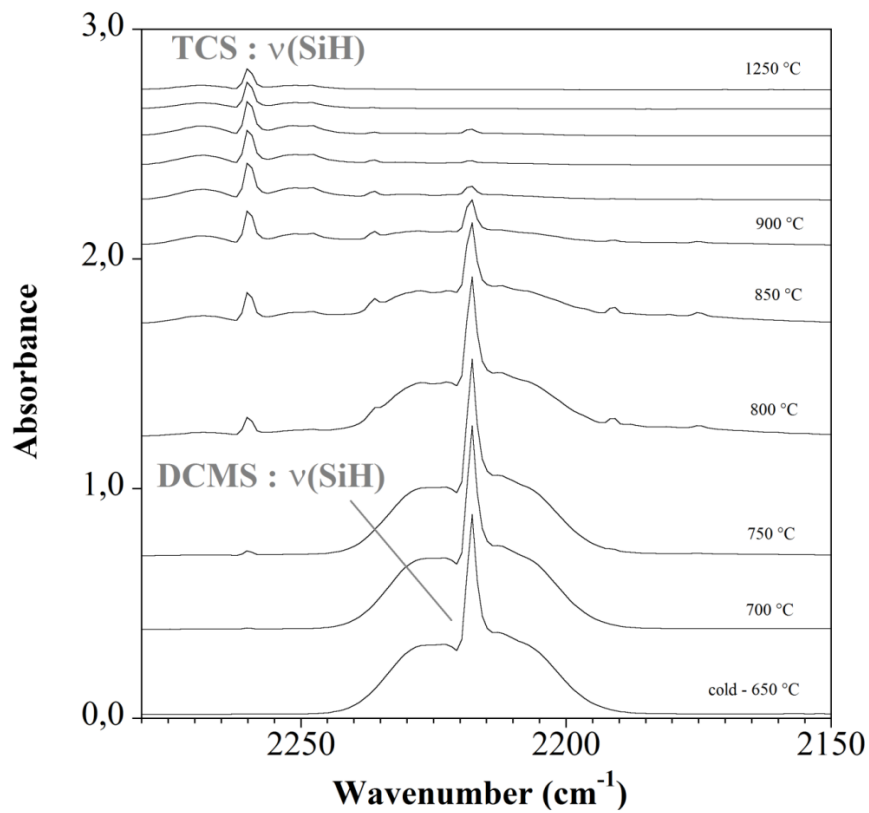
IV-F. 3 : Spectre IRTF du mélange réactif à 25 °C

Les évolutions observées à partir de 700 °C sont données dans les figures IV-F. 4 à IV-F. 7, pour les différentes zones du spectre étudiées, à savoir la région comprise entre 3200 et 2800 cm⁻¹, celle entre 2300 et 2150 cm⁻¹, le domaine s'étendant de 1360 à 1200 cm⁻¹, et enfin celui à plus basse fréquence, de 1000 à 600 cm⁻¹.

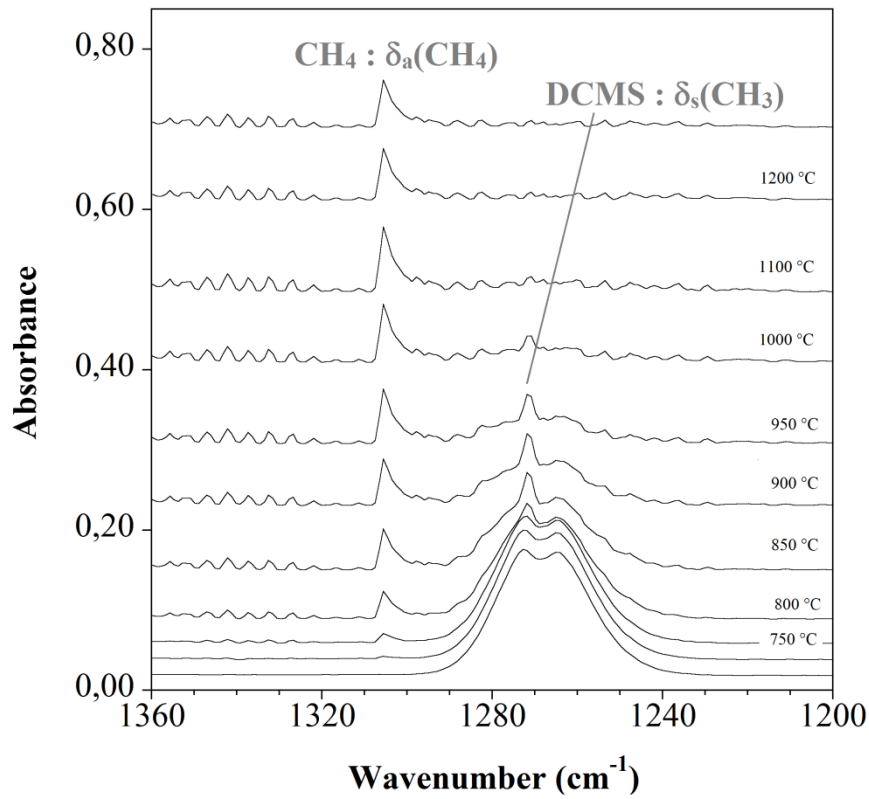
La première zone correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-H et H-Cl. La seconde zone correspond à celles du domaine Si-H et la troisième aux déformations δ(C-H). Enfin, la zone basse fréquence comprise entre 1000 et 600 cm⁻¹ correspond aux vibrorotations des liaisons Si-C et Si-Cl.



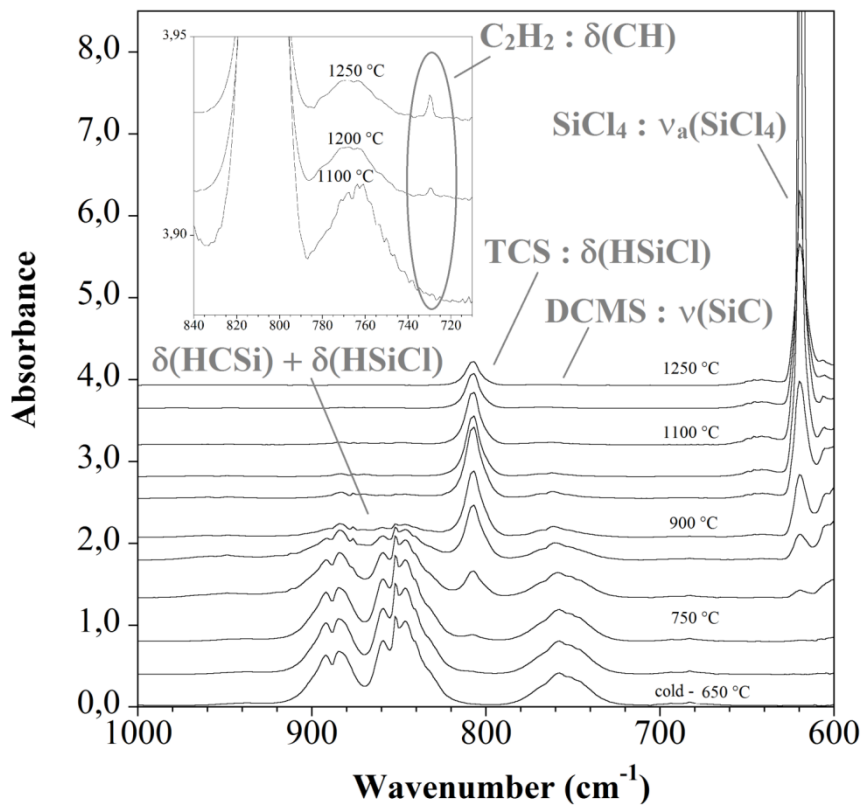
IV-F. 4 : évolution du spectre IRTF du mélange gazeux dans la région 3200 - 2800 cm^{-1}



IV-F. 5 : évolution du spectre IRTF du mélange gazeux dans la région 2300 - 2150 cm^{-1}



IV-F. 6 : évolution du spectre IRTF du mélange gazeux dans la région 1360 - 1200 cm^{-1}



IV-F. 7 : évolution du spectre IRTF du mélange gazeux dans la région 1000 - 600 cm^{-1}

Les bandes effectivement observées lors de l'évolution du mélange et les valeurs approchantes retrouvées dans la littérature sont données dans le tableau IV-T. 1. Les attributions correspondent à celles calculées par le calcul DFT.

La décomposition du dichlorométhylsilane dans le réacteur est accompagnée par la formation de HCl, SiHCl₃, SiH₂Cl₂, SiCl₄ et CH₄. La formation d'hydrocarbures insaturés comme C₂H₂ a également été observée à haute température (Figure IV-F. 7).

Fréquence observée (cm ⁻¹)	Attribution	Espèce	Valeurs dans la littérature
590	$\nu_a(\text{SiCl}_3)$	SiHCl ₃	585, 592 [BUR 1974]
620	$\nu_a(\text{SiCl}_4)$	SiCl ₄	619 [BUR 1974] 620 [FEL 1968]
756	$\nu(\text{SiC})$	DCMS	752, 762 [BUR 1974]
807	$\delta(\text{HSiCl})$	SiHCl ₃	805 [HOP 1995]
852	$\delta(\text{HCSi}) + \delta(\text{HSiCl})$	DCMS	[FEL 1968] [SOC 2004]
889			
949	$\delta(\text{SiH}_2)$	SiH ₂ Cl ₂	960 [JON 1995]
1268	$\delta_s(\text{CH}_3)$	DCMS	1270 [BUR 1974] 1272 [LEE 1988]
1307	$\delta_a(\text{CH}_4)$	CH ₄	1305 [FEL 1968] 1310 [JON 1995]
2217	$\nu(\text{SiH})$	DCMS	2220 [HOP 1995]
2260	$\nu(\text{SiH})$	SiHCl ₃	2260 [FEL 1968] 2270 [JON 1995]
2984	$\nu_a(\text{CH}_3)$	DCMS	-
3017	$\nu_a(\text{CH}_4)$	CH ₄	3018 [JON 1995]
2700-3100	$\nu(\text{HCl})$ vibro-rotation	HCl	2700-3095 [JON 1995]

ν : étirement ; δ : déformation; a : antisymétrique; s : symétrique

IV-T. 1 : Fréquences des pics observés lors de la décomposition du DCMS, attribution, espèce concernée et valeur retrouvée dans la littérature

B.3.b. Calcul d'aires de pics

A partir des mesures d'aires de pics caractéristiques, il est possible de quantifier l'évolution de la proportion des espèces dans le mélange. Alors que ce type d'étude aboutit le plus souvent à une étude qualitative [PLA 2007], les travaux réalisés au préalable sur les espèces pures et sur la simulation de spectres IR permettent d'aboutir à une analyse quantitative du mélange.

Pour cela, une ou plusieurs bandes représentatives ont été choisies pour chaque espèce, en prenant soin de ne pas utiliser une zone où elles peuvent donner lieu à des interférences avec des pics d'espèces différentes. Ainsi, les bandes à 2217 et 756 cm^{-1} ont été sélectionnées pour le DCMS, celles à 2260 et 807 cm^{-1} pour SiHCl_3 , 950 cm^{-1} pour SiH_2Cl_2 et 620 cm^{-1} pour SiCl_4 . Pour CH_4 , le profil PQR complet de la région 3220 - 2820 cm^{-1} , et notamment la bande Q intense à 3017 cm^{-1} ont été étudiés, en soustrayant la contribution de HCl pour chaque température en post traitement. Pour HCl enfin, seules trois bandes à 2843, 2821 et 2798 cm^{-1} ont été sélectionnées parmi l'ensemble des pics disponibles dans l'enveloppe PR, afin d'éviter les superpositions avec les bandes du méthane.

Pour chacun des pics sélectionnés, une ligne de base a été définie et des intervalles de fréquence de part et d'autre du pic, choisis de façon pertinente. Il a ainsi été possible de déterminer l'aire des pics étudiés pour chaque température décrite dans les figures IV-F. 4 à IV-F. 7. L'évolution de ces aires de pics peut être directement reliée à la concentration des espèces correspondantes dans le mélange. En comparant les évolutions pour différents pics relatifs à la même espèce, un comportement identique est bien retrouvé.

B.3.c. Calcul des coefficients d'extinction molaire

Afin d'aboutir à l'exploitation quantitative des aires de pics, c'est-à-dire à la concentration des différentes espèces, il est nécessaire de déterminer les coefficients d'extinction molaire ϵ . Selon la loi de Beer-Lambert, valable pour les absorbances suffisamment faibles, ϵ est donné par l'égalité suivante :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{IV.1})$$

Où A est l'absorbance, L la longueur de la cellule ($L = 50$ cm) et C la concentration en mol.L⁻¹. A partir des aires de pics, l'égalité devient la suivante :

$$\int A(\nu) = \int \epsilon(\nu) \cdot L \cdot C \quad (\text{IV.2})$$

Où $\int A(\nu)$ est l'intégrale de l'absorbance de la bande considérée et $\int \epsilon(\nu)$ son absorptivité molaire. Ce coefficient $\int \epsilon(\nu)$ (en cm.mol⁻¹) peut directement être relié à l'intensité calculée $I(\nu)$ (en km.mol⁻¹) par la relation suivante :

$$I(\nu) = 0.023 \int \epsilon(\nu) \quad (\text{IV.3})$$

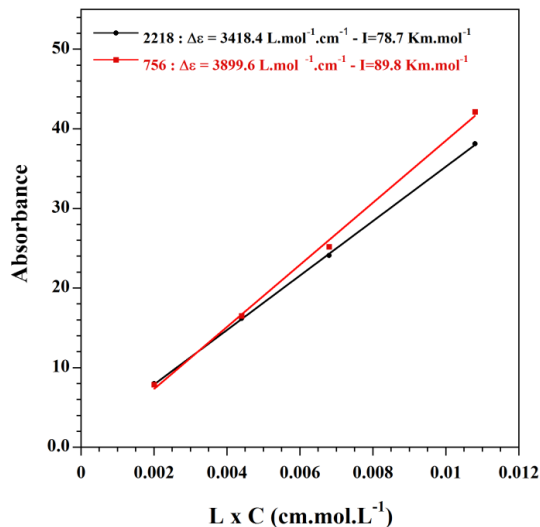
L'analyse des produits purs permet également de remonter aux coefficients d'extinction molaire, puisqu'en faisant l'hypothèse que les espèces étudiées satisfont l'équation des gaz parfaits, la pression P est reliée à la concentration C dans la colonne par la relation IV.4.

$$C = P/R.T \quad (\text{IV.4})$$

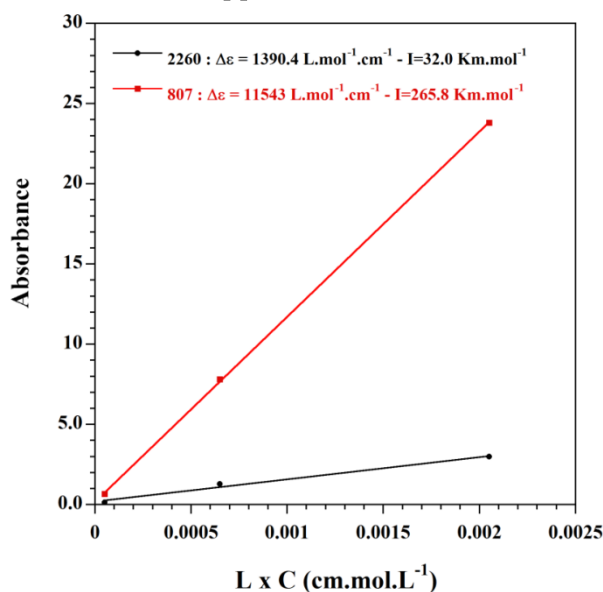
Les valeurs de $\int \epsilon(\nu)$ ont été déterminées expérimentalement et par le calcul pour les bandes de DCMS et de SiHCl₃. Les résultats de l'exploitation expérimentale sont donnés dans les figures IV-F. 8 et IV-F. 9. Les valeurs de $I(\nu)$ déterminées à partir de ces droites concordent avec les valeurs obtenues par le calcul (Annexe). Un bon accord est également retrouvé pour la vibration à 620 cm⁻¹ de SiCl₄ ($I = 537,4$ km.mol⁻¹ pour l'exploitation expérimentale contre $I = 542,4$ km.mol⁻¹ pour le calcul).

Pour les espèces CH₄ et HCl, des différences importantes sont retrouvées entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par le calcul. Ces écarts peuvent s'expliquer par la superposition des pics de ces deux espèces rendant l'exploitation difficile, de même que par la trop faible résolution des spectres, qui ne permet pas de calculer des aires de manière très

précise. Ainsi, seules les valeurs théoriques de $\int \varepsilon(\nu)$ sont retenues pour la suite de l'exploitation.



IV-F. 8 : Intégrale de l'absorbance des bandes à 2217 cm⁻¹ et 756 cm⁻¹ du DCMS par rapport à L x C



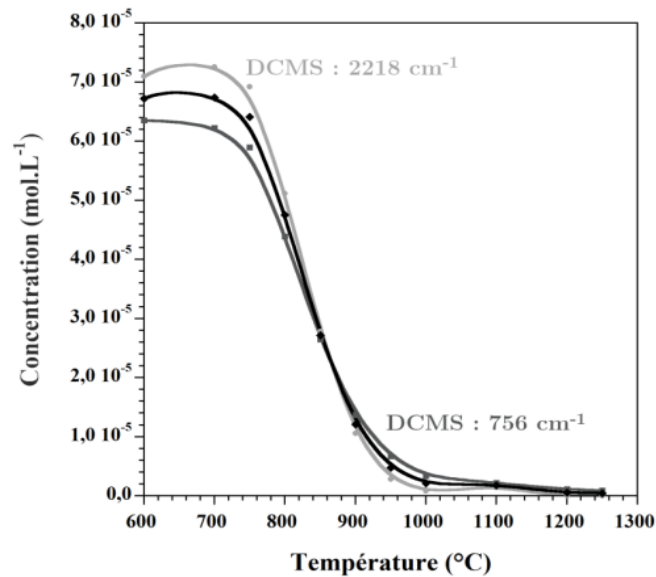
IV-F. 9 : Intégrale de l'absorbance des bandes à 2260 cm⁻¹ et 807 cm⁻¹ du TCS en fonction de L x C

B.3.d. Suivi quantitatif de l'évolution de composition

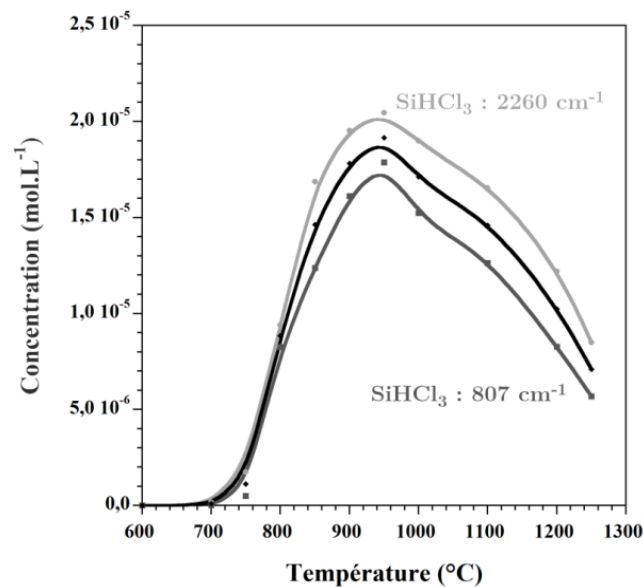
Avec les valeurs de ces coefficients d'extinction molaire, les évolutions d'aires de pics ont pu être transformées en courbes de concentrations en fonction de la température. Les valeurs sont concordantes en considérant plusieurs pics de la même espèce. Dans les figures IV-

F. 10 et IV-F. 11, la tendance est donnée pour les deux pics significatifs de DCMS et de TCS pour lesquels le calcul des coefficients d'extinction molaire a été mené en 0.

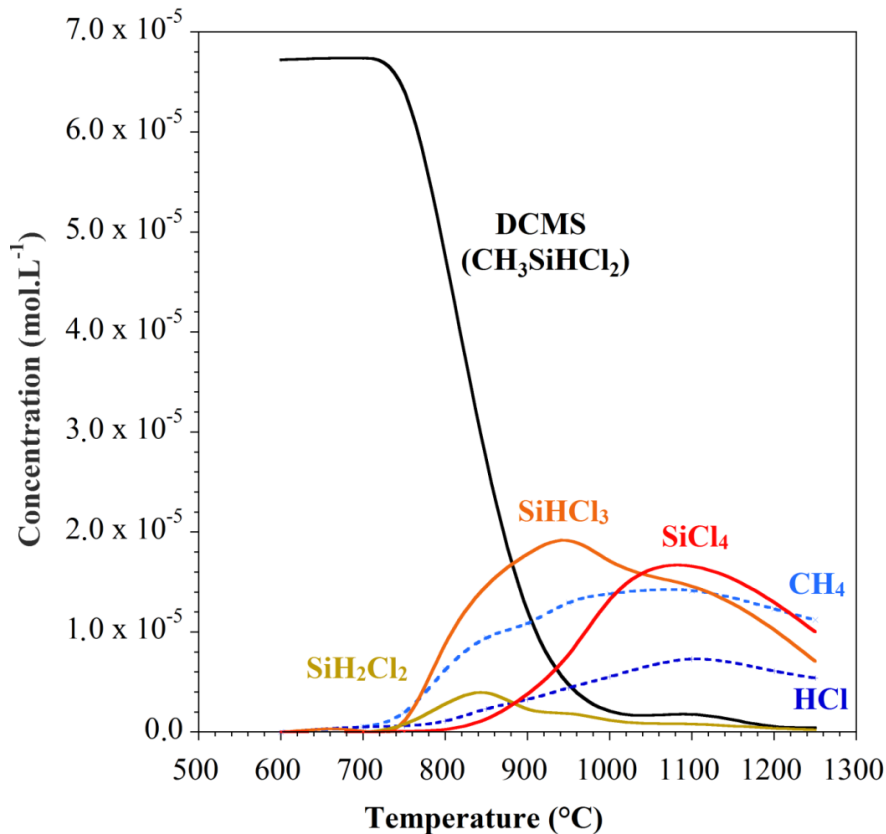
La méthode étant validée, elle a été conduite à l'aide des coefficients d'extinction molaire déterminés expérimentalement pour le DCMS, SiHCl_3 and SiCl_4 et calculés pour SiH_2Cl_2 , CH_4 and HCl . La figure IV-F. 12 présente l'évolution des concentrations des différentes espèces pour cette série de mesures.



IV-F. 10 : Concentration déterminée pour DCMS à partir des différents ϵ calculés (à 2218 cm⁻¹, à 756 cm⁻¹, et moyenne)



IV-F. 11 : Concentration déterminée pour TCS à partir des différents ϵ calculés (à 2260 cm⁻¹, à 807 cm⁻¹, et moyenne)



IV-F. 12 : Évolution des concentrations des différentes espèces lors de la CVD de SiC ($\alpha = 4$, $Q = 500$ sccm)

La figure IV-F. 12 indique la formation progressive de CH₄ et de HCl à partir de 700 °C, tandis que le DCMS est progressivement consommé lors de la montée en température. L'évolution de la concentration des composés contenant à la fois Si et Cl semble être liée. Une chloration progressive des chlorosilanes peut ainsi être notée : SiH₂Cl₂ apparaît en premier à partir de 750 °C, pour atteindre un maximum à 850 °C, suivi de SiHCl₃, dont la concentration est maximale à 950 °C. Enfin, SiCl₄, qui succède aux deux autres espèces, est l'espèce siliciée la plus présente en sortie de réacteur à haute température.

La diminution globale des différents produits observée à partir de 1200 °C peut correspondre aux réactions hétérogènes, c'est à dire à la formation du revêtement de SiC, ou bien à celle d'autres sous-produits solides qui apparaissent en plus grandes quantités à cette température. La diminution de la concentration en HCl est toutefois surprenante, puisqu'on s'attend à la voir continuer à augmenter avec la température [GE 2007A]. Ce phénomène pourrait être expliqué par des phénomènes de rechloration, comme proposé par certains auteurs [BES 1992].

C. Dépôts en statique : étude paramétrique

C.1. Paramètres de dépôt

Comme expliqué dans le chapitre I, les paramètres influant sur les dépôts de carbure de silicium par CVD sont principalement la pression totale, la température imposée au substrat, la dilution du précurseur dans H_2 , le temps de séjour du mélange gazeux dans la zone chaude, et enfin le ratio A_s/V_r , [HUT 1998].

Dans le cadre de cette étude, ce dernier paramètre est fixé par la géométrie du tube de silice servant de substrat et dans lequel les gaz sont injectés. Les dépôts étant réalisés à pression atmosphérique, les seuls paramètres variables sont alors la température, le temps de séjour, qui dépend de la vitesse des gaz à l'intérieur du tube et donc du débit total, et enfin la dilution du dichlorométhylsilane (DCMS) dans H_2 , définie par le rapport α :

$$\alpha = \frac{Q_{H_2}}{Q_{DCMS}} \quad (IV.5)$$

L'influence de chacun d'entre eux est étudiée dans la partie suivante.

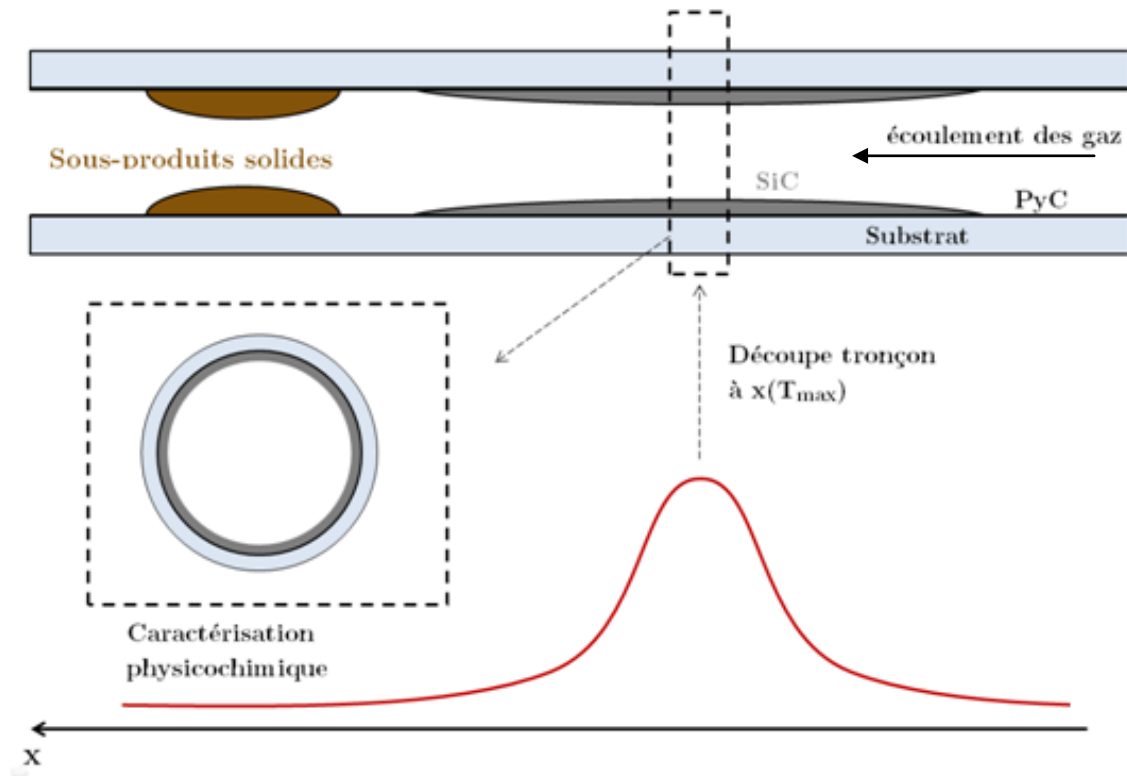
C.2. Dépôts réalisés en configuration statique

C.2.a. *Description du phénomène de dépôt*

Le résultat d'une expérience typique ($\alpha = 4$, $T = 1100$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm) d'un dépôt de SiC par APCVD en configuration statique est décrite dans cette sous-partie afin de faciliter l'analyse des résultats de l'étude paramétrique.

Les dépôts étant réalisés sans déplacement de la zone chaude, un dépôt de quelques centimètres de long seulement est obtenu. L'épaisseur le long de l'axe du dépôt traduit au moins en partie l'allure du profil thermique imposé au substrat qui a une forme en cloche. Elle est homogène en épaisseur dans la circonférence, ce qui traduit que l'écoulement des gaz est bien axial, du fait de la configuration « paroi chaude », du faible diamètre du tube et du débit suffisamment élevé.

Le schéma d'une coupe longitudinale d'un dépôt obtenu en configuration statique est présenté dans la figure IV-F. 13 afin d'identifier ses différentes caractéristiques.



IV-F. 13 : Schéma d'une coupe longitudinale et transverse d'un tube de SiC obtenu sans déplacement

Comme présenté dans le chapitre II, les tubes de silice ont été préalablement recouverts d'une couche de PyC déposée par CVD à basse pression ($T = 1000\text{ °C}$, $Q_{C_3H_6} = 100\text{ sccm}$, $P = 3\text{ kPa}$) afin d'éviter que le dépôt n'adhère au substrat et ne se craquèle au refroidissement.

La caractérisation présentée dans la suite de l'étude paramétrique est effectuée sur des tronçons prélevés dans la zone où la température du substrat est maximale, comme représenté dans la figure IV-F. 13.

L'élaboration d'un revêtement de SiC s'accompagne de l'apparition de sous-produits solides qui se condensent en sortie de tube, ce qui va être discuté dans le point suivant.

C.2.b. Formation de sous-produits solides

C.2.b.i. Présentation du problème

Comme évoqué dans le Chapitre I, la CVD à pression atmosphérique présente l'inconvénient de parfois conduire à la formation de sous-produits condensés de réaction, généralement en sortie de réacteur. Ces derniers peuvent être issus de la recombinaison d'espèces instables lors du refroidissement de la phase gazeuse [HÛT 1992] [CAG 1993]. Il est important de bien les distinguer des phénomènes de nucléation homogène qui se produisent dans la zone chaude pour les temps de séjour élevés et à haute température.

Dans la configuration du réacteur et pour les conditions expérimentales choisies, c'est bien le premier phénomène qui semble se produire, conduisant à l'apparition de poudres brunes en sortie de réacteur (IV-F. 13). Celles-ci apparaissent après la zone chaude, à une température suffisamment basse pour qu'elles ne soient pas recouvertes par le dépôt mais simplement accumulées à sa surface (elles s'éliminent simplement par nettoyage après récupération du tube). Une découpe longitudinale est présentée dans la figure IV-F. 14.

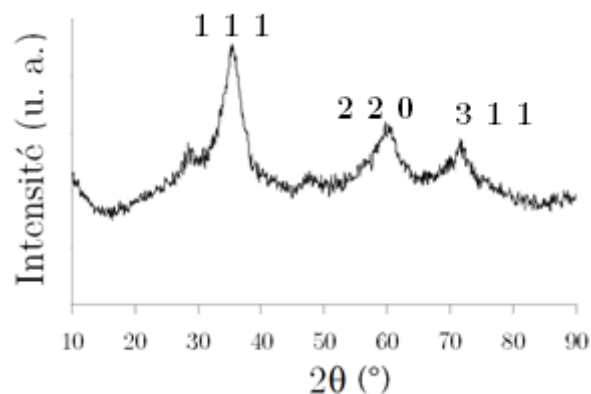


IV-F. 14 : Découpe longitudinale d'un tube élaboré en configuration statique

L'accumulation de ces particules solides peut mener à un bouchage du tube substrat, ce qui impose l'arrêt immédiat de l'expérience.

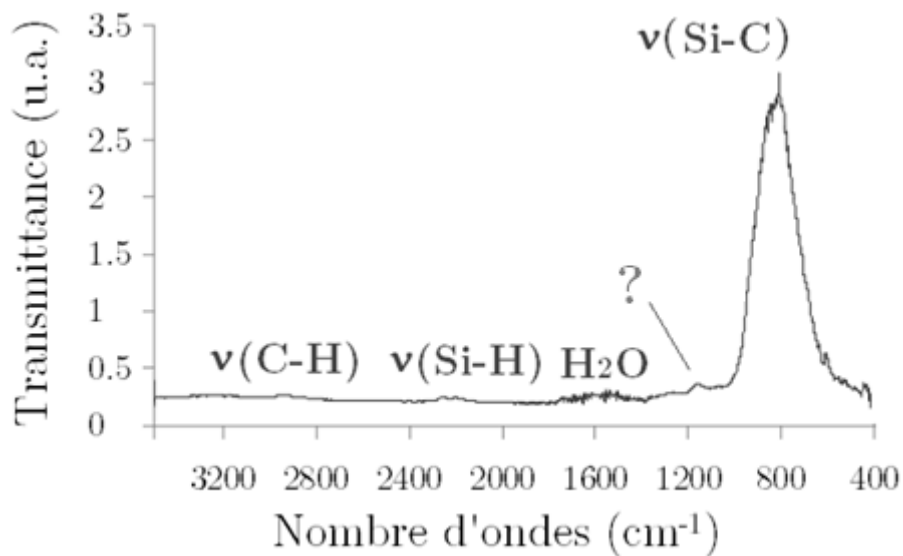
C.2.b.ii. Caractérisation physicochimique

Ces produits ont été caractérisés par plusieurs techniques d'analyse afin de tenter de déterminer leur nature. Par diffraction des rayons X, il apparaît qu'il s'agit d'une poudre majoritairement amorphe, mais contenant malgré tout quelques cristallites nanométriques de SiC, qui peuvent être issus soit de réactions de dépôt sur certaines particules suffisamment chaudes, soit de la pyrolyse des condensats organiques (figure IV-F. 15).



IV-F. 15 : Diffractogramme RX des poudres obtenues en sortie de réacteur

Il a également été possible de réaliser une analyse IRTF sur poudre, par réflexion diffuse. Le spectre obtenu est donné figure IV-F. 16.



IV-F. 16 : Spectre IRTF des poudres obtenues en sortie de réacteur

L'allure du spectre observé permet de distinguer une bande aux alentours de 800 cm⁻¹, associée aux vibrations d'élongation de liaisons de type Si-C dans le carbure de silicium nanocristallisé.

Enfin, les résidus ont été analysés par analyse élémentaire au Laboratoire Central d'Analyses. Les résultats sont répertoriés dans le tableau IV-T. 2. Les deux prélèvements proviennent d'expérimentations distinctes et espacées dans le temps.

Espèce dosée	Prélèvement 1	Prélèvement 2
Si	74,22 %	77,44 %
C	10,35 %	8,24 %
Cl	0,54 %	0,68 %
H	<0,30 %	<0,30 %

IV-T. 2 : Dosage des éléments Si-C-Cl-H sur deux séries de résidus solides

Au vu de ces résultats, il semblerait que les résidus solides soient une poudre riche en silicium amorphe au sein de laquelle peuvent être retrouvés des nanocristallites de SiC. La littérature fait état de la formation d'oligomères chlorosiliciés à chaîne Si-Si-...-Si lors de certains processus. Il est probable que ces molécules résultent de la condensation des radicaux SiCl₂, instables à basse température et dont la présence est favorisée par la pression et la maturation élevées.

C.2.c. Etude paramétrique

Une série de dépôts a été réalisée afin de discuter de l'influence des paramètres identifiés dans la partie C.1. Les conditions d'obtention des dépôts et leur composition chimique sont données dans le tableau IV-T. 3. Les mesures d'épaisseur réalisées par microscopie et le dosage des éléments par EDS/WDS le long du périmètre de tronçons découpés ont confirmé l'homogénéité des revêtements en termes de composition chimique et d'épaisseur. La concentration en oxygène demeure inférieure à 2% at. dans l'ensemble des échantillons.

Différentes conditions ont été explorées, pour α compris entre 0 et 12, une température de dépôt variant entre 1100 °C et 1200 °C et un débit total allant de 250 sccm à 1000 sccm. Les limites de ces intervalles d'études ont été fixées avant de passer à l'élaboration de dépôts en continu. Au cours de la thèse et de la mise en place du réacteur, d'autres conditions ont pu être étudiées, notamment des températures plus basses [DRI 2013]. Elles ne seront toutefois pas présentées dans ce mémoire pour plus de clarté.

Les valeurs de vitesses de dépôt sont déterminées à partir du temps de dépôt effectif (défini à partir de l'introduction du mélange réactif dans le tube substrat) et de l'épaisseur mesurée des tronçons.

N°	Q_{tot} (sccm)	$\alpha = Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{DCMS}}$	T (°C)	%at. Si	Vitesse de dépôt maximale ($\mu\text{m}/\text{h}$)
1	500	0	1100	45 to 60	Non mesurable
2	500	1	1100	52	620
3	500	2	1100	55	910
4	500	4	1100	58	930
5	500	8	1100	65	650
6	500	12	1100	68	510
7	1000	4	1100	65	1170
8	250	4	1100	51	440
9	500	4	1125	58	990
10	500	4	1150	53	1080
11	500	4	1175	51	1110
12	500	4	1200	49	960

IV-T. 3 : Conditions de dépôt en configuration statique

C.3. Influence de la dilution du précurseur

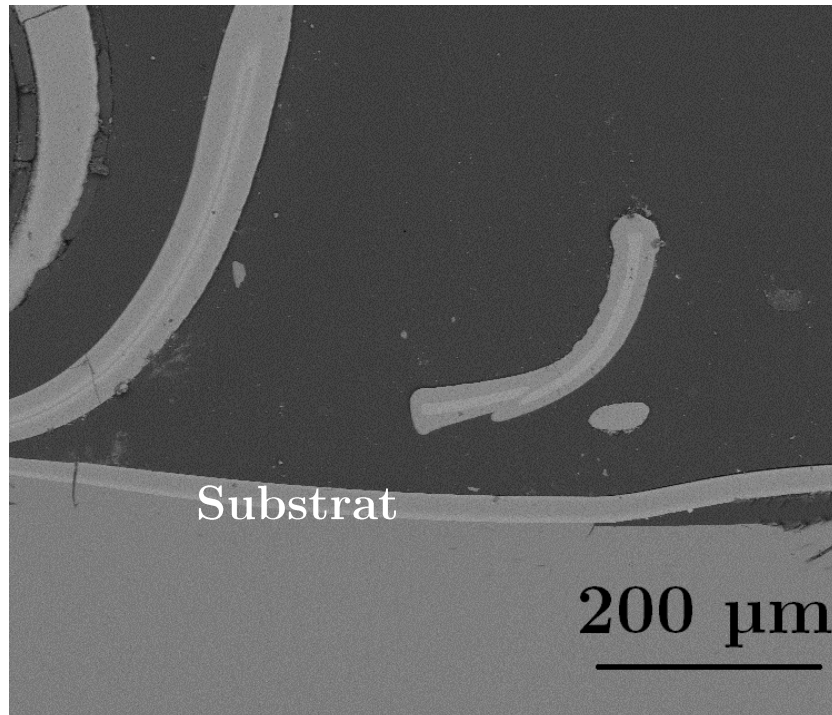
La dilution du précurseur est le premier paramètre sur lequel l'attention est portée. Pour atteindre des dilutions très faibles (0 - 1), il a été nécessaire d'entraîner le DCMS par bullage d'argon dans le flacon et non de H_2 .

C.3.a. Cas particulier du dépôt $\alpha = 0$

Dans le cas du dépôt réalisé à dilution nulle, la nature du dépôt récupéré est très singulière. Le dépôt s'est décollé spontanément à plusieurs reprises en cours de dépôt, ce qui a conduit à l'apparition d'une structure en écailles d'épaisseur variable. Une micrographie représentant le type de dépôt obtenu est donné dans la figure IV-F. 17.

Cette morphologie particulière n'a ainsi pas pu permettre de mesurer la vitesse de dépôt. De plus, la composition chimique des différentes couches est extrêmement variable, certaines présentant un léger excès de carbone et d'autres un excès significatif en silicium. Le phénomène d'écaillage spontané à chaud et le changement de composition du dépôt au cours du

temps (probablement lié à l'augmentation du rapport A_s/V_r) indique qu'une telle condition est à écarter pour l'obtention de tubes de SiC monolithique.



IV-F. 17: Observation MEB du cas particulier du dépôt à dilution nulle ($\alpha = 0$, $T = 1100$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm)

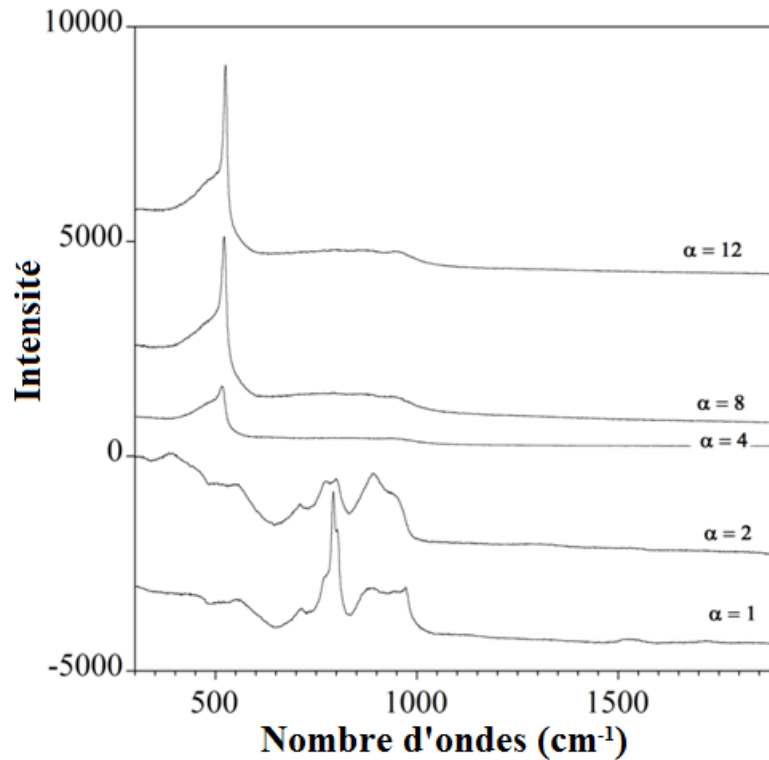
C.3.b. Caractérisation des dépôts 2 à 6

Le rapport atomique Si/C augmente de manière significative avec α (tableau IV-T. 3). A température et débit fixés respectivement à 1100 °C et 500 sccm, la concentration atomique de silicium dans le revêtement varie de 45 à 68 % quand α augmente de 0 à 12, soit d'un léger excès de carbone à un excès de silicium très important. Une dilution importante de DCMS dans H_2 se traduit en parallèle par une forte diminution de la vitesse de dépôt. Il est à préciser qu'avec la configuration finale du réacteur telle que présentée dans ce mémoire, où l'injection du mélange gazeux est forcée à l'intérieur du substrat, les cinétiques de dépôt ont été largement augmentées en comparaison aux premiers travaux publiés [DRI 2013].

Dans ces conditions, même les taux de dilutions élevés aboutissent à des vitesses de dépôt supérieures à 100 µm/h. Pour les valeurs de α faibles, c'est à dire pour $1 < \alpha < 4$, un maximum de 930 µm/h peut être atteint, ce qui est suffisant pour obtenir une épaisseur de

paroi adéquate en continu. Après avoir atteint ce maximum en fonction de α , la vitesse de dépôt diminue pour des valeurs particulièrement faibles de α , comme déjà observé pour le système $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ [CHO 2012].

Les spectres Raman effectués sur chacun des échantillons soulignent la présence de bandes caractéristiques des cristaux de SiC ($750\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) dans les dépôts à faibles valeurs de α , mais aussi un pic intense à 520 cm^{-1} , typique du silicium cristallin [CHO 2012]. L'intensité de la bande relative au Si varie en fonction de α en très bon accord avec l'excès de la concentration en silicium relevé par analyse WDS. Ces spectres sont donnés dans la figure IV-F. 18.



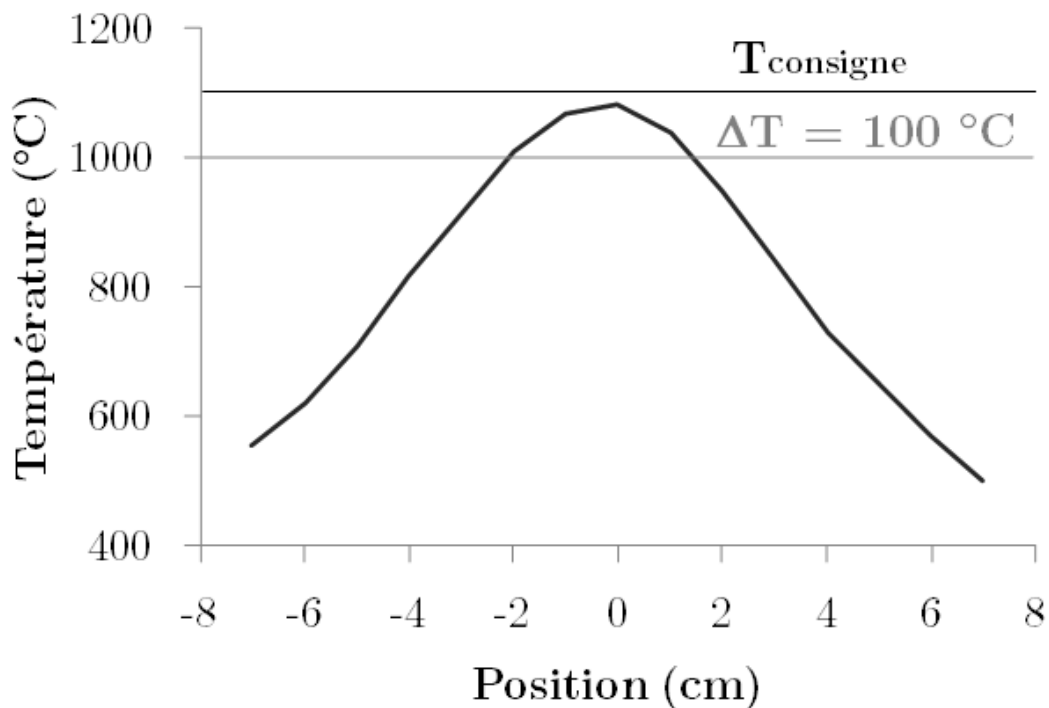
IV-F. 18 : Spectres Raman des échantillons correspondant à différents taux de dilution ($1 < \alpha < 12$, $T = 1100\text{ °C}$, $Q_{\text{tot}} = 500\text{ sccm}$)

C.4. Influence de la température de dépôt

L'influence de la température de dépôt a ensuite été étudiée. La connaissance des profils thermiques du réacteur est une condition importante avant de réaliser cette étude.

C.4.a. Profils de température dans le réacteur APCVD

Des profils de température ont été réalisés dans l'axe du tube substrat, par déplacement progressif d'un thermocouple nu à l'intérieur de ce dernier. Un excellent accord a été trouvé entre la température de consigne, mesurée à l'extérieur du suscepteur par le pyromètre relié au coffret d'induction, et la température lue à l'intérieur du tube de silice par le thermocouple. En effet, l'erreur n'est que d'environ 1%. L'allure du profil de température mesuré avec un balayage d'hydrogène de 500 sccm est donné en figure IV-F. 19. Pour une consigne de 1100 °C, la zone chaude correspondant à un ΔT de 100 °C par rapport à la consigne mesure près de 4 cm de long.

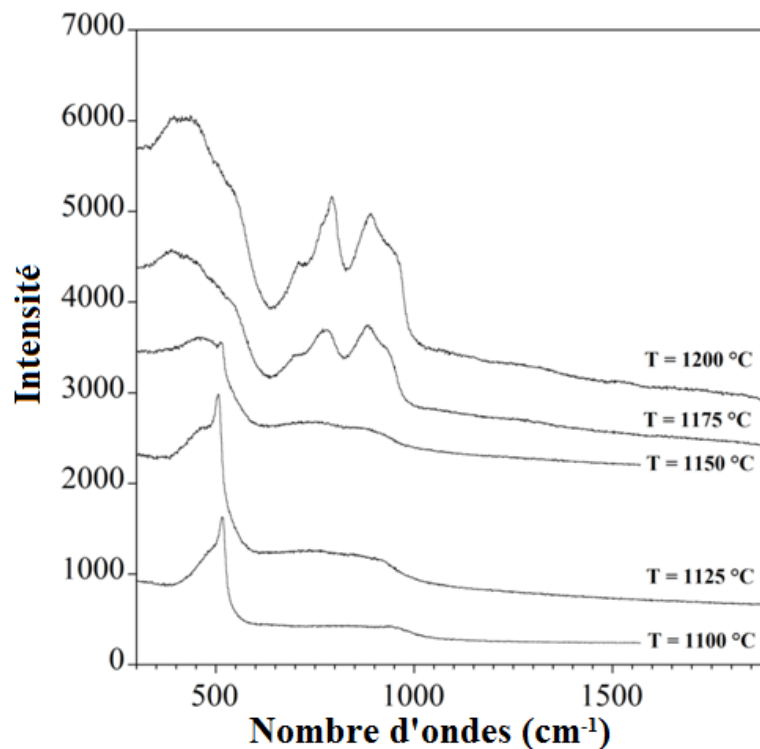


IV-F. 19 : Profil de température pour un balayage de 500 sccm de H_2 et une consigne de 1100°C

C.4.b. Caractérisation des dépôts en fonction de T

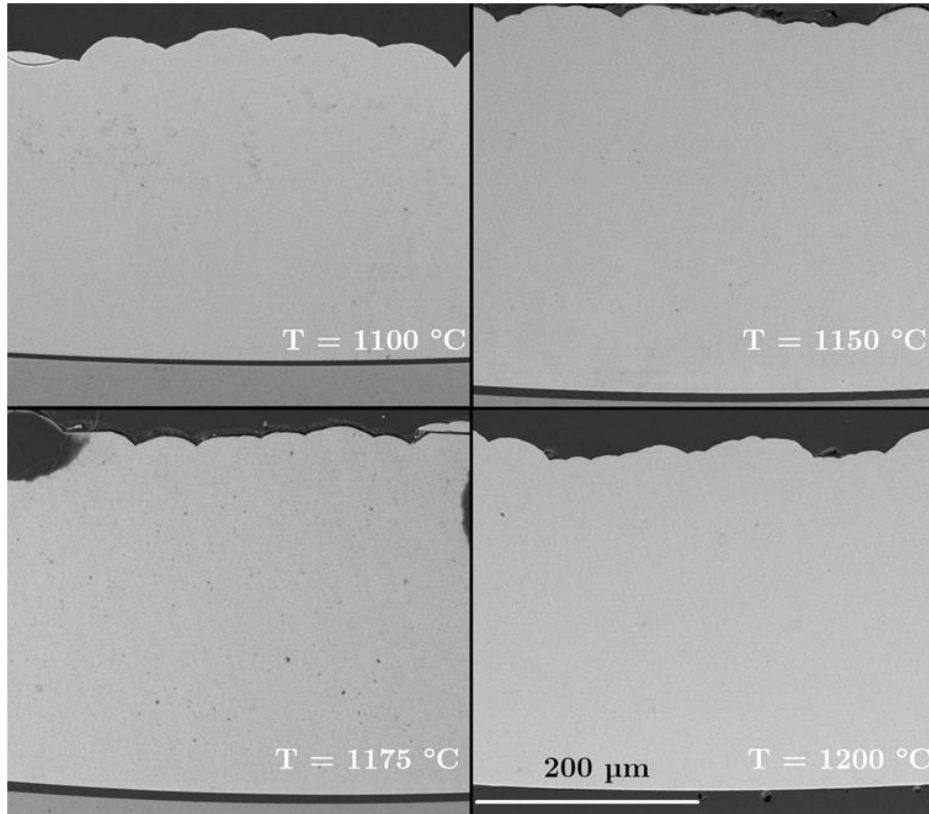
Une amélioration progressive de l'état cristallin de SiC peut être remarquée lorsque la température de dépôt augmente. Des échantillons ont été réalisés pour $\alpha = 4$, $Q_{tot} = 500$ sccm et en augmentant la température de dépôt de 1100 à 1200 °C. Les coupes transverses dans la zone du tube ayant subi la température maximale permettent de caractériser les différentes

propriétés physicochimiques des dépôts. Par spectroscopie Raman, l'augmentation d'intensité et l'affinement avec T des deux bandes caractéristiques de la phase SiC dans le domaine 750-1000 cm^{-1} confirment que la cristallinité de la phase SiC augmente. En parallèle, la bande étroite à 520 cm^{-1} ainsi que la bande large aux alentours de 500 cm^{-1} , caractéristiques du Si respectivement cristallin et amorphe, ont tendance à disparaître, ce qui indique une réduction de l'excès de silicium à haute température. Les spectres Raman sont donnés dans la figure IV-F. 20. Les rapports atomiques Si/C obtenus par microsonde électronique (tableau IV-T. 3) sont là encore très cohérents avec les analyses Raman.



IV-F. 20 : Spectres Raman des échantillons correspondant à différentes températures de dépôt ($\alpha = 4$, $1100\text{ °C} < T < 1200\text{ °C}$, $Q_{\text{tot}} = 500\text{ sccm}$)

La vitesse de dépôt est peu influencée par la température de dépôt. Seules de petites variations sont remarquées, avec une valeur moyenne de l'ordre de 1 mm/h. L'épaisseur maximale pour chaque échantillon est déterminée à partir des images MEB présentées dans la figure IV-F. 21.



IV-F. 21 : Images MEB permettant la mesure de l'épaisseur des dépôts 4 ($T = 1100\text{ °C}$), 9 ($T = 1125\text{ °C}$), 11 ($T = 1175\text{ °C}$) et 12 ($T = 1200\text{ °C}$) à tout autre paramètre identique ($\alpha = 4$, $Q_{\text{tot}} = 500\text{ sccm}$, $t = 20\text{ min}$)

C.5. Influence du temps de séjour (débit d'entrée total)

Enfin, le dernier paramètre opératoire susceptible d'avoir une influence sur les propriétés physicochimiques du dépôt est le temps de séjour. Dans le cas d'une longueur de zone chaude toujours identique quelle que soit la température de consigne (ce qui est le cas aux erreurs de mesure près) et d'un substrat identique, le temps de séjour dépend uniquement du débit total injecté dans le substrat et de la température de travail.

À pression atmosphérique, le temps de séjour peut être obtenu par la formule :

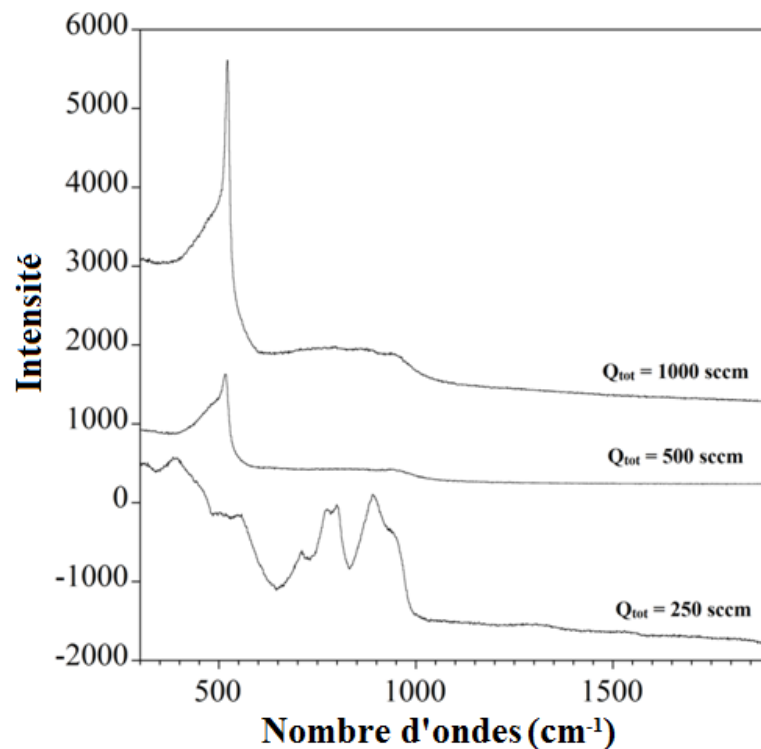
$$t_{\text{séjour}} = \frac{L_{ZC}}{v_{\text{gaz}}} \frac{T_0}{T} = \frac{L_{ZC}}{\frac{Q_{\text{tot}}}{A}} \frac{T_0}{T}$$

Où L_{ZC} est la longueur de la zone chaude et A la section traversée par les gaz. Q_{tot} est le débit volumique total du gaz dans les conditions standards ($P_0 = 101325\text{ Pa}$ et $T_0 = 298\text{ K}$).

Pour T fixé à 1100 °C et un facteur de dilution α égal à 4, l'influence du débit total a été étudiée de 250 sccm à 1000 sccm . Avec l'augmentation du débit, et donc la réduction du

temps de séjour dans la zone chaude, la concentration atomique de silicium, mesurée par WDS, varie de 51 %at., soit un rapport atomique Si/C très proche de 1, jusqu'à 65 %at. (IV-T. 3).

Ces résultats sont cohérents avec les analyses Raman présentées dans la figure IV-F. 22. Ces spectres montrent que le pic attribué au Si cristallin tend à disparaître pour les temps de séjour importants ($Q = 250$ sccm) tandis que les bandes caractéristiques du carbure de silicium deviennent de plus en plus intenses.

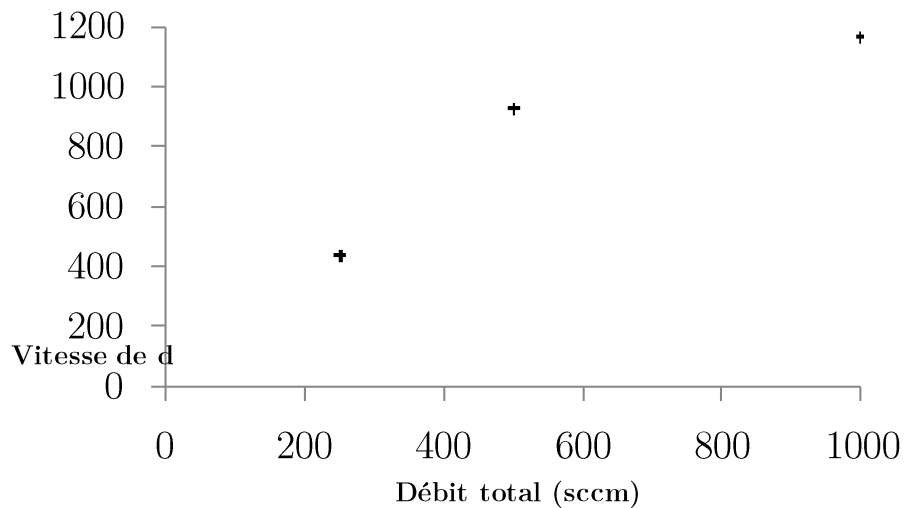


IV-F. 22 : Spectres Raman des échantillons correspondant à différents temps de séjour ($\alpha = 4$, $T = 1200$ °C, $250 \text{ sccm} < Q_{\text{tot}} < 1000 \text{ sccm}$)

La vitesse de dépôt augmente significativement avec Q_{tot} , passant de $440 \mu\text{m/h}$ à 250 sccm à un maximum de $1170 \mu\text{m/h}$ pour le plus haut débit (1000 sccm). Lors de la première étude paramétrique [DRI 2013], cette dépendance était même remarquablement linéaire, conformément à ce qui avait déjà été observé dans des travaux antérieurs [BES 1992].

Dans cette configuration optimisée du système d'injection des gaz à l'intérieur du tube, aboutissant à des cinétiques de dépôt beaucoup plus rapides, l'évolution n'est pas linéaire et il

semble que la vitesse de dépôt tende vers une valeur constante pour les débits plus importants. Cet aspect est illustré par la figure IV-F. 23.



IV-F. 23 : évolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit total Q_{tot}
($T = 1100\text{ °C}$, $\alpha = 4$)

C.6. Retour sur la formation de sous-produits solides

Certaines conditions semblent favoriser la production des résidus solides décrits précédemment. Ainsi, ceux-ci sont plus abondants dans le cas des expériences menées à faible dilution ou à débit élevé. Plus les conditions sont favorables à des cinétiques de dépôt élevées, plus ils sont abondants et risquent d'obstruer le tube substrat. Cependant, ces poudres sont assez légères et peuvent être facilement expulsées en appliquant un bref pulse de pression en amont du tube. Cette étape modifie très temporairement les conditions de dépôt, mais permettra pour les expérimentations les plus longues (dépôts en continu) de poursuivre l'élaboration du tube en évitant l'arrêt complet pour cause de bouchage.

C.7. Conclusions de l'étude paramétrique

Des tendances claires peuvent être tirées de cette étude paramétrique. L'augmentation de la dilution dans l'hydrogène conduit à un enrichissement du dépôt en silicium, ainsi qu'à une vitesse de dépôt qui diminue à partir de $\alpha = 4$. La température de dépôt est un bon moyen de réguler le rapport Si/C dans le revêtement, puisqu'une augmentation de T se traduit par un

enrichissement en carbone, le dépôt restant néanmoins excédentaire en silicium. De plus, les réactions sont thermiquement peu activées dans ce domaine de température, puisque les épaisseurs obtenues sont comparables quelle que soit la température. Cette caractéristique, conjointement à la dépendance forte qu'entretient la vitesse de dépôt vis-à-vis du débit total, est la marque d'un dépôt régi par le transfert de masse.

En revanche, le dépôt devient rapidement excédentaire en silicium lorsque le débit est important. Cela montre que même si le régime de dépôt est contrôlé par l'apport de matière, la nature même du mélange gazeux est grandement affectée par le degré de décomposition du précurseur, c'est-à-dire par des considérations cinétiques. Les changements de composition du dépôt observés le long de l'axe du réacteur, décrits dans la partie précédente, sont en accord avec cette explication. La partie suivante s'attache à établir un mécanisme de dépôt compatible avec les observations faites dans chacune de ces deux parties.

Les tendances observées en fonction des paramètres opératoires étudiés sont résumées dans le tableau récapitulatif IV-T. 4.

évolution du paramètre	Composition chimique (% at. Si)	Cinétique de dépôt ($\mu\text{m/h}$)
$\alpha = \frac{Q_{H_2}}{Q_{DCMS}}$ 1 \nearrow 12	45 \nearrow 68	910 \searrow 510
Q_{tot} 250 sccm \nearrow 1000 sccm	51 \nearrow 65	440 \nearrow 1170
$T_{dépôt}$ 1100 °C \nearrow 1200 °C	58 \searrow 49	1000 \longrightarrow

IV-T. 4: Résumé des influences des différents paramètres opératoires

D. Proposition d'un mécanisme réactionnel

D.1. Retour sur les influences de T et Q_{tot} sur le dépôt de SiC

Il a été montré dans la partie précédente que la cinétique de dépôt était limitée par la diffusion et non par les réactions chimiques. La vitesse des gaz est un paramètre particulièrement influent dans le cas d'un régime de transfert de masse. La morphologie des dépôts peut être très sensible à l'écoulement du gaz à travers le substrat. Mais la variation de la vitesse d'écoulement et donc du temps de séjour affecte aussi la cinétique de décomposition de précurseurs. Les modifications importantes de la composition du dépôt suggèrent un effet majeur de la décomposition du DCMS en divers intermédiaires, qui peuvent agir en tant que précurseurs effectifs de Si et de C du revêtement.

Une température de dépôt suffisamment élevée est nécessaire pour former un revêtement quasi-stœchiométrique et hautement cristallin. Très peu d'études ont été menées sur la CVD de DCMS/H₂ [FER 2002] [VIN 1992] [BRE 1990]. En revanche, des études ont été consacrées au système dichlorodiméthylsilane (DMDS)/H₂ [CAG 1993] et surtout au système MTS/H₂ [CHO 2012] [PAP 1999] [ZHA 2001A] [ZHA 2001B] [LOU 1995].

Féron *et al.* ont utilisé le système DCMS/H₂ ($\alpha = 2,3$) à pression atmosphérique dans un réacteur à parois froides afin d'élaborer des monofilaments ($\emptyset = 200 \mu\text{m}$) de SiC [FER 2002]. Ils ont obtenu des revêtements riches en Si ($\text{Si/C} > 1,4$) avec des vitesses de dépôt pouvant être très élevées (4000 $\mu\text{m/h}$ à 1200 °C), avec une transition d'un régime contrôlé par les réactions chimiques à un régime contrôlé par la diffusion autour de 1200 °C. Cela corrobore l'hypothèse d'un appauvrissement en DCMS ou en intermédiaires qui en découlent dans la configuration mise en place ici, à savoir un réacteur à parois chaudes et une zone de dépôt au rapport S/V beaucoup plus élevé.

D'autre part, l'emploi d'un autre précurseur, (CH₃)₂SiCl₂ (DMDS), dans des conditions opératoires similaires à celle de notre étude a été effectuée il y a une vingtaine d'années [CAG 1993]. La vitesse de dépôt y a été trouvée dépendante du débit total à T > 900 °C, et un excès de silicium solide, qui diminue le long de l'axe du réacteur (c'est à dire lors de l'augmentation du temps de séjour) a également été mis en évidence. Un comportement

similaire a été rapporté dans plusieurs études sur le système MTS/H₂ pour des conditions de P et T relativement comparables. Les équipes Papasouliotis *et al.* puis Hüttinger *et al.* ont ainsi montré, pour T = 1000 °C, une diminution de la vitesse de dépôt et de l'excès de silicium le long de la zone chaude [PAP 1994] [ZHA 2001A]. La diminution du débit total entraîne également une diminution de la vitesse de dépôt (due à un apport de matière moins important), comme dans les résultats présentés dans la partie précédente.

D.2. Mécanisme proposé

Un chemin de décomposition du DCMS peut être proposé grâce à l'analyse des résultats présentés plus haut, les conclusions des travaux antérieurs et le calcul thermocinétique. En particulier, Zhang et Hüttinger [ZHA 2001A] [ZHA 2001B] ont proposé un mécanisme pour le dépôt de SiC à la pression atmosphérique à l'aide du mélange MTS/H₂, tandis que Cagliostro et Riccitiello ont fait de même pour DMDS/H₂ [CAG 1993].

Comme pour la décomposition du MTS, la liaison Si-C est probablement facilement dissociée à haute température en radicaux CH₃' et HSiCl₂' [PAP 1999] [LOU 1995]. Cette hypothèse a été confirmée par les calculs *ab initio* d'Allendorf *et al.* [ALL 1993].

La liaison Si-H du DCMS ou HSiCl₂' est probablement aussi facilement rompue pour finalement former le diradical SiCl₂, qui est considéré comme un précurseur de silicium majeur [PAP 1999] [LOU 1995]. Simultanément, CH₃' évolue rapidement pour former CH₄, qui est thermiquement stable et présente une réactivité avec la surface du substrat faible. Les chlorosilanes et SiCl₄ détectés par IRTF sont probablement issus de la recombinaison des radicaux HSiCl₂' et SiCl₂, dans la zone chaude ou pendant le refroidissement.

D.3. Concordance avec l'évolution de la nature du dépôt

Il est alors possible de relier l'évolution de la phase gazeuse relevée par IRTF aux évolutions de composition du dépôt de SiC. La formation et la consommation des différents chlorosilanes dans la phase gazeuse (IV-F. 12) est fortement liée à l'incorporation de silicium dans le revêtement.

La réactivité plus importante de SiCl₂ par rapport à CH₄ explique l'excès notable de silicium trouvé dans les dépôts réalisés à basse température.

A plus haute température ($T > 1050$ °C), la diminution de la quantité d'espèces siliciées réactives à la faveur d'espèces plus stables comme SiCl_4 , mais aussi la formation d'hydrocarbures insaturés beaucoup plus réactifs que le méthane sont responsables de l'augmentation du taux de carbone dans le dépôt. Le calcul thermocinétique fait clairement apparaître la diminution de la concentration de CH_4 et l'apparition de composés comme C_2H_2 , C_2H_4 ou C_2H_6 . L'apparition de C_2H_2 , détectée expérimentalement à partir de 1200 °C tend à confirmer cette hypothèse.

D'autre part, une concentration initiale en hydrogène plus importante (dans le cas des dépôts à α élevé) favorise la réduction des espèces siliciées telles que le radical SiCl_2 et donc le dépôt de Si, de même que les réactions de transformation des radicaux carbonés en CH_4 au détriment du dépôt de carbone.

E. Conclusions

Le fonctionnement du réacteur conçu pour le dépôt de SiC à pression atmosphérique a été étudié dans ce premier des trois chapitres traitant de l'élaboration. Afin de cerner les paramètres opératoires les plus propices en termes de composition et de vitesse de dépôt, une étude complète de l'influence de la température, du débit total injecté et de la dilution du DCMS dans H_2 a été menée, sans déplacement de l'inducteur. Les résultats obtenus ont permis de comprendre que le procédé fonctionnait, dans les conditions expérimentales choisies, selon un régime de transfert de masse, et que les modifications des différents paramètres avaient une incidence forte sur la cinétique et la composition chimique du dépôt, ce qui témoigne de changements importants au sein de la phase gazeuse.

L'étude IRTF *ex situ* de la phase gazeuse a permis de caractériser l'évolution de la composition du mélange puis de la corréler avec la composition du dépôt. Cette étude se révèle être une source de renseignements importante sur le mécanisme de dépôt, mais son caractère *ex situ* réclame beaucoup de prudence, car la composition du mélange à froid diffère de celle des gaz *in situ* qui renferment des espèces instables. Pour cette raison, la modélisation thermocinétique peut être tout à fait complémentaire pour appréhender la composition des gaz *in situ* ou *ex situ* en 1D, en rendant compte du profil thermique.

L'étude théorique menée par le calcul *ab initio* des modes de vibration infrarouge des différents chlorosilanes a permis d'assoir les attributions effectuées de manière peu précise dans la littérature, et de décrire les caractéristiques d'espèces relativement peu étudiées par spectroscopie IRTF comme SiH_2Cl_2 ou SiH_3Cl par exemple. En outre, il a été possible de remonter au suivi de concentrations des différentes espèces en sortie de réacteur, à partir de la détermination des coefficients d'extinction molaire des pics d'absorption de chacune des molécules.

Une description sommaire mais réaliste du schéma réactionnel a été proposée à partir de cette partie du travail en s'appuyant également sur l'étude théorique présentée dans le chapitre précédent. Le calcul thermocinétique de l'évolution du système DCMS/ H_2 à haute température a pu en effet permettre de connaître les espèces prépondérantes dans le mélange gazeux et qui sont susceptibles de participer au dépôt. Le chapitre suivant s'intéresse à l'élaboration de tubes de SiC au défilé et à leur caractérisation physicochimique.

CHAPITRE V :

Élaboration au défilé et caractérisation physicochimique de tubes de SiC longs

A. INTRODUCTION.....	162
B. DEPOT AU DEFILE : INFLUENCE DU DEPLACEMENT.....	163
B.1. PARAMETRES OPERATOIRES RETENUS.....	163
B.2. CORRELATION STATIQUE/CONTINU.....	163
B.3. LIEN AVEC LES ANALYSES IRTF ET LE MECANISME REACTIONNEL PROPOSE.....	168
B.4. OBJECTIFS POUR LA FABRICATION DE TUBES DE SiC.....	169
C. TUBES LONGS REALISES DANS DES CONDITIONS OPTIMISEES.....	169
C.1. CARACTERISTIQUES MACROSCOPIQUES, EPAISSEUR, RUGOSITE.....	170
C.2. MICROSTRUCTURE ET COMPOSITION CHIMIQUE.....	174
C.3. CORRELATION AVEC LE DEPOT HOMOLOGUE SANS DEPLACEMENT.....	175
C.4. CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE.....	176
C.4.a. Microscopie électronique en transmission.....	176
C.4.b. Diffraction aux rayons X.....	181
C.4.c. Conclusions sur la caractérisation microstructurale.....	183
C.5. DIFFICULTES RENCONTREES, CONCLUSIONS DE L'ETUDE.....	183
D. MODIFICATIONS DE LA COMPOSITION DES TUBES DE SiC.....	184
D.1. ORIGINE DES CHANGEMENTS OPERATOIRES SELECTIONNES, APPLICATION.....	184
D.2. AJOUT DE PROPYLENE.....	185
D.2.a. Paramètres opératoires exploités.....	185
D.2.b. Caractéristiques macroscopiques.....	185
D.2.c. Microstructure et composition chimique.....	186
D.2.d. Ajout plus important de C_3H_6 : limites de la solution.....	189
D.3. UTILISATION D'UN DISPOSITIF DE PRECHAUFFAGE.....	190
D.3.a. Principe.....	190
D.3.b. Conditions de dépôt.....	190
D.3.c. Elaboration d'un tube avec préchauffage des gaz.....	190
D.3.d. Influence de l'ajout de propylène avec préchauffage.....	193
E. CONCLUSIONS.....	196

A. Introduction

Ce cinquième chapitre aborde l'élaboration de dépôts avec une géométrie et des caractéristiques particulières. L'objectif est d'élaborer des tubes de SiC de 8 mm de diamètre et de plusieurs dizaines de centimètres de longueur, démontrant ainsi la faisabilité du procédé au moins à l'échelle du laboratoire. Cette étape de validation sera réalisée par déplacement du coffret d'induction du réacteur le long du substrat pour l'obtention de tubes en continu ou dits « au défilé ». La composition et la microstructure des tubes élaborés devront précisément être caractérisées afin de les corrélérer avec le comportement mécanique qui sera étudié par la suite.

Dans le chapitre précédent, les paramètres influents (T , Q_{tot} , α) du procédé ont été étudiés en configuration statique, c'est-à-dire sans déplacement du coffret d'induction. Cette étude a permis de déterminer les conditions les plus favorables à l'obtention de tubes suffisamment épais « au défilé ». La transposition du dépôt en statique au dépôt en continu est étudiée ici dans une première partie, en comparant l'épaisseur totale et l'évolution des propriétés physicochimiques radiales des dépôts réalisés dans ces deux configurations et avec les mêmes paramètres expérimentaux.

A l'aide de cette première analyse, des paramètres de référence sont fixés et des tubes longs et suffisamment épais sont élaborés puis caractérisés de manière approfondie. Cette étude constitue la deuxième partie de ce chapitre.

Certains points d'amélioration du procédé ayant été révélés, la partie suivante s'attache à ajuster la composition chimique et la structure des tubes de SiC-CVD. L'état de surface des parois externes et internes des tubes est également étudié. L'ajout d'un précurseur de carbone dans le mélange réactif et le préchauffage des gaz en amont du substrat, présentés dans le chapitre II sont mis en application dans la dernière partie. Les nouveaux tubes de SiC-CVD ainsi obtenus ont été caractérisés et comparés aux échantillons précédents.

B. Dépôt au défilé : influence du déplacement

B.1. Paramètres opératoires retenus

Au vu des influences des différents paramètres sur le dépôt, il est possible de sélectionner les gammes de fonctionnement à privilégier pour obtenir en continu des premiers tubes satisfaisant le cahier des charges. La vitesse de déplacement du coffret d'induction variant de 0,25 cm/min à 5 cm/min, des vitesses de dépôt élevées sont nécessaires afin d'atteindre les 200 μm d'épaisseur visés. Nous avons vu qu'il était nécessaire pour cela d'injecter un débit total suffisamment important, le processus étant limité par les transferts de masse. Cependant, la réduction du temps de séjour qui en résulte étant néfaste du point de vue de la composition chimique, les valeurs de débit total devront rester modérées, aux alentours de 500 sccm.

L'utilisation d'une température élevée favorise l'abaissement du ratio Si/C, et n'influe pas sur les cinétiques de dépôt dans la gamme de travail étudiée. Les dépôts seront donc principalement élaborés à haute température. Afin de limiter le risque de déformation du substrat de silice, celle-ci ne doit toutefois pas dépasser 1200 °C.

Enfin, la dilution du précurseur dans H_2 doit être assez faible. Le dépôt obtenu pour $\alpha = 0$ n'ayant pas de caractéristiques satisfaisantes, des valeurs comprises entre 1 et 4 peuvent être utilisées. Au-delà, la chute de la vitesse de dépôt peut être défavorable pour l'obtention de tubes suffisamment épais.

B.2. Corrélation statique/continu

Pour toutes les études menées dans des conditions statiques, les compositions chimiques et les vitesses de dépôt correspondaient à celles mesurées sur le tronçon du revêtement prélevé dans la partie la plus chaude du réacteur. De part et d'autre du tronçon étudié, la chute de la température conduit à des modifications importantes de composition chimique et d'épaisseur. De plus, l'évolution du temps de séjour le long du tube se traduit par des profils longitudinaux asymétriques des propriétés. Ces distributions longitudinales de composition et d'épaisseur doivent être caractérisées de façon complète puisque l'évolution de la température en un point

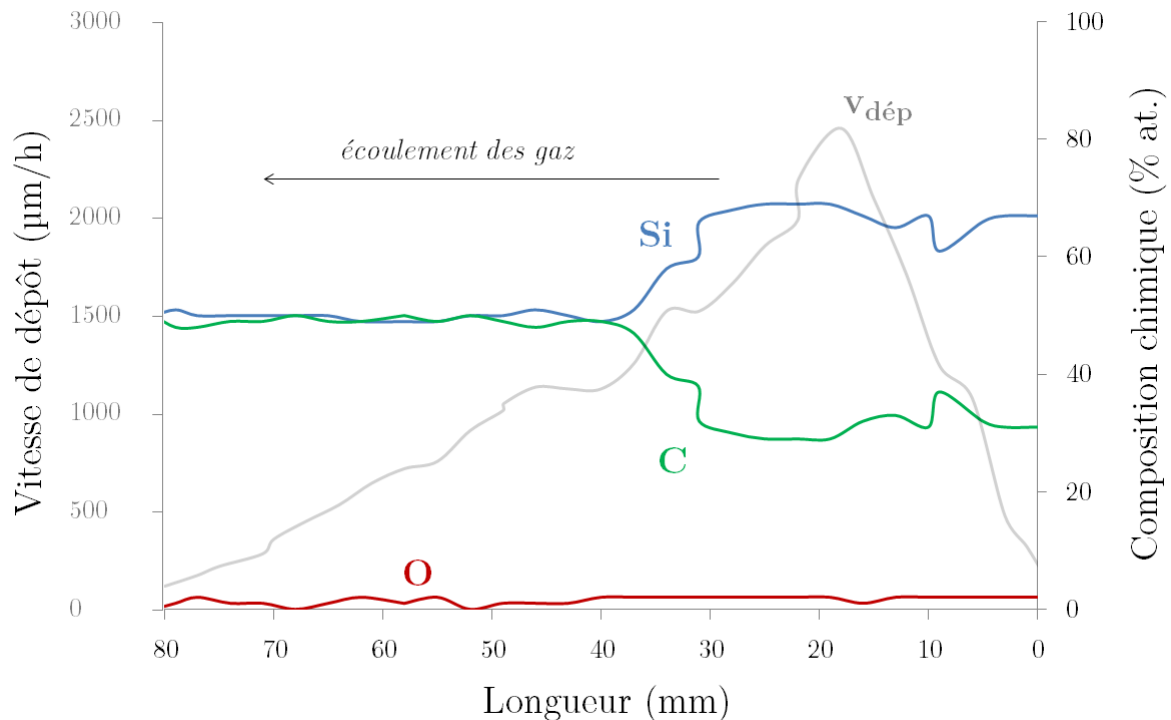
donné du substrat, lors du déplacement de la spire haute fréquence, aura une incidence sur les propriétés du dépôt dans l'épaisseur de la paroi du tube obtenu en continu. Pour éviter de contaminer le revêtement avec les sous-produits solides apparaissant lors du dépôt statique en sortie du tube, les dépôts avec déplacement ont été conduits en déplaçant la spire le long du substrat de la sortie vers l'entrée des gaz.

Une étude a été menée afin d'établir la corrélation entre la nature des dépôts obtenus sans déplacement et celle des dépôts réalisés "au défilé". Pour cela, les mêmes paramètres opératoires ont été employés pour les deux configurations, et les résultats obtenus ont été confrontés. Les caractérisations ont été conduites sur une coupe polie du dépôt le long de l'axe longitudinal du tube élaboré sans déplacement, et sur une coupe radiale, perpendiculaire à l'axe du tube élaboré au défilé.

Les paramètres retenus pour cette étude préliminaire tiennent compte des contraintes explicitées en B.1. Le facteur de dilution est fixé à $\alpha = 2$, la température maximale du substrat à $T = 1200$ °C et le débit injecté à une valeur relativement élevée ($Q_{\text{tot}} = 1000$ sccm).

Pour le tube élaboré en statique, le temps effectif de dépôt est de 6,5 minutes seulement. Le profil d'épaisseur du dépôt obtenu possède une allure en cloche, directement reliée au profil de température imposé par la spire HF. Il est intéressant d'estimer la vitesse de dépôt en configuration statique afin de la relier à l'épaisseur obtenue en translation. La figure V-F. 1 indique le profil de vitesse de dépôt locale obtenu sur environ 8 cm le long du revêtement ainsi que le profil de composition chimique obtenu en vis-à-vis.

L'épaisseur maximale ainsi obtenue est de 266 μm , soit une vitesse de dépôt locale de près de 2500 $\mu\text{m}/\text{h}$, ce qui est une valeur très élevée. L'évolution de composition chimique indique la présence à l'entrée du tube substrat d'une zone excédentaire en silicium, qui va se retrouver au début du dépôt obtenu avec déplacement, c'est-à-dire au voisinage du substrat de silice et de l'interface de pyrocarbone.



V-F. 1 : Profil longitudinal d'épaisseur et de composition pour le tube élaboré sans déplacement ($\alpha = 2$, $T = 1200\text{ °C}$, $Q_{\text{tot}} = 1000\text{ sccm}$)

Pour le dépôt homologué élaboré au défilé, la vitesse de déplacement du coffret d'induction est fixée à $V_0 = 0,8\text{ cm}/\text{min}$, afin d'éviter d'être gêné par la quantité importante de poudres formées à ce débit total Q_{tot} élevé. La vitesse de déplacement et la durée du dépôt ont permis de balayer et recouvrir 14 cm du substrat avant que le tube ne soit bouché. La partie homogène au milieu du tube, c'est-à-dire celle ayant été balayée par toute la zone chaude, ne mesure ainsi que près de 5 cm. En effet, pour l'ensemble des tubes réalisés avec défilement, il est nécessaire de retrancher de part et d'autre les parties n'ayant pas subi l'intégralité du profil de température, car situées en début et fin de zone chaude.

Au sein de cette zone centrale homogène, l'analyse au microscope optique indique une épaisseur de $130\text{ }\mu\text{m}$. Le profil radial de composition chimique obtenu pour ce tube est donné en figure V-F. 2. Le profil Raman associé est fourni en figure V-F. 3. Les deux sont parfaitement corrélés et montrent la présence de la couche excédentaire en silicium, déposée en début de zone chaude à basse température et pour une faible maturation de la phase gazeuse, au voisinage de l'interface avec le substrat de silice dans le dépôt élaboré en continu.

L'épaisseur de 130 μm obtenue en translation devrait correspondre alors à l'intégrale du profil longitudinal de vitesse de dépôt locale $R(x)$ en configuration statique, divisée par la vitesse de défilement V_0 . Les formules V.1 à V.3 permettent de calculer cette épaisseur totale à partir du profil longitudinal présenté dans la figure V-F. 1.

$$R(x) = \frac{de}{dt} \quad (\text{V.1})$$

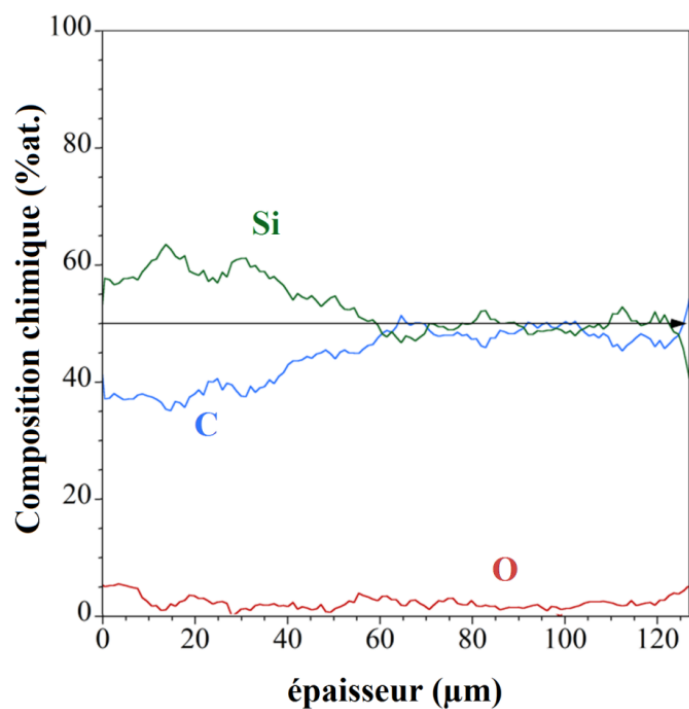
$$dx = v_0 \cdot dt \quad (\text{V.2.})$$

$$e_{tot} = \frac{1}{v_0} \int_{-}^{+} R(x) dx \quad (\text{V.3.})$$

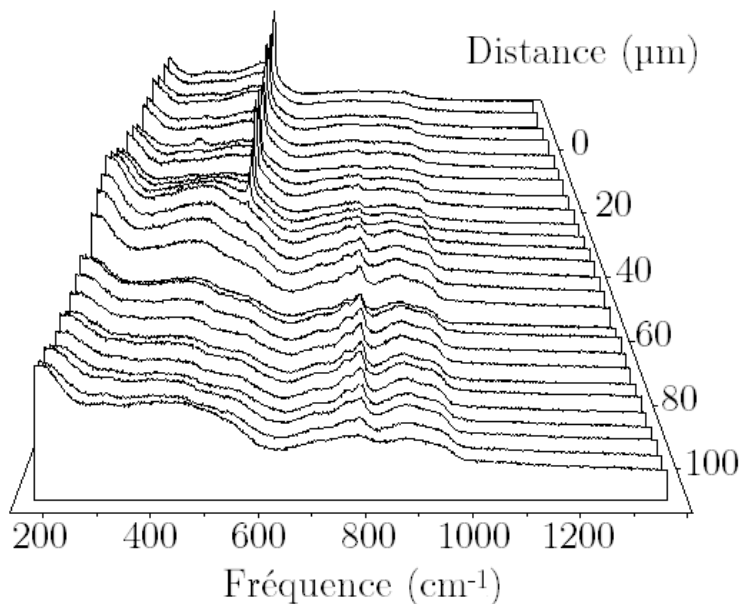
Le calcul de l'épaisseur totale à partir de la formule V.3 donne 110 μm , ce qui est relativement proche de la valeur réellement obtenue (130 μm) lors de la translation au dessus d'un tronçon à 0,8 cm/min. Les derniers relevés d'épaisseur dans le profil longitudinal (V-F. 1) étant de 13 μm en $x = 0$ mm et 14 μm en $x = 81$ mm, la valeur obtenue par le calcul est légèrement inférieure car une petite partie du dépôt n'est pas prise en compte. La méthode employée pour calculer l'intégrale sous la courbe explique également une légère sous-estimation de l'épaisseur.

Il est également intéressant de retracer un profil de composition théorique dans l'épaisseur à partir du profil EDS longitudinal (V-F. 1) et de le comparer avec le profil WDS réellement obtenu au défilé (V-F. 2). Le calcul précédent peut-être utilisé pour calculer l'épaisseur atteinte à chaque instant et la composition chimique correspondante. La figure V-F. 4 présente alors le profil "théorique" obtenu.

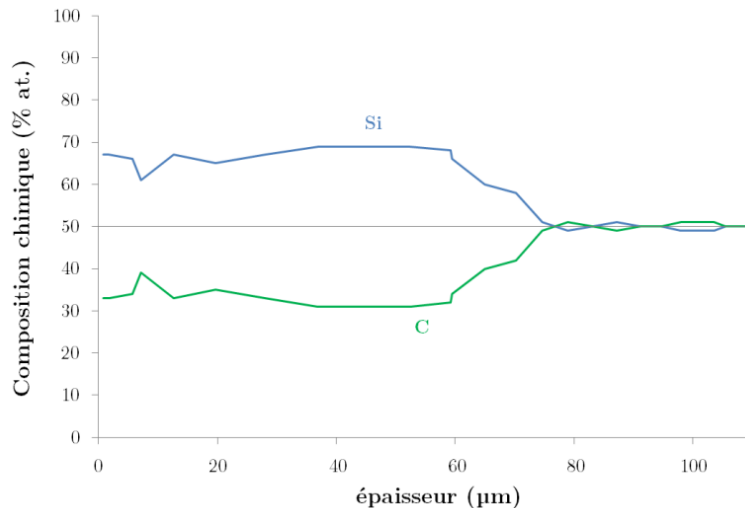
Son allure est comparable avec le profil radial WDS du tube en continu, ce qui conforte la méthode permettant le passage du dépôt en configuration statique au dépôt en continu. La transition entre les deux zones s'effectue cependant à 70 μm de la surface de départ pour le profil calculé, contre 60 μm pour le profil réel.



V-F. 2 : Profil radial de composition EPMA-WDS pour le tube élaboré en continu ($\alpha = 2$, $T = 1200$ °C, $Q_{\text{tot}} = 1000$ sccm, $V_0 = 0,8$ cm/min)



V-F. 3 : Profil Raman radial du tube élaboré en continu ($\alpha = 2$, $T = 1200$ °C, $Q_{\text{tot}} = 1000$ sccm, $V_0 = 0,8$ cm/min)



V-F. 4 : Profil radial théorique d'un tube élaboré en continu d'après les résultats sur le tube élaboré en configuration statique

B.3. Lien avec les analyses IRTF et le mécanisme réactionnel proposé

Il y a un lien évident entre la composition et la vitesse de dépôt, la nature et la réactivité des espèces chimiques et la maturation de la phase gazeuse le long du tube substrat. Ce lien peut être établi à l'aide des réflexions sur le mécanisme réactionnel probable exposées dans le Chapitre IV.

Le dépôt d'un excès de silicium est favorisé à basse température et à faible temps de séjour pour des raisons cinétiques. En effet dans ces conditions, la phase gazeuse est riche en espèces siliciées réactives et pauvre en précurseurs effectifs de carbone.

A partir d'une certaine température et d'un temps de séjour suffisant, les précurseurs de silicium commencent à devenir moins abondants et les espèces carbonées, elles, plus réactives, ce qui conduit globalement à une chute de la vitesse et à un rééquilibre de la stœchiométrie du dépôt. En effet à 1200 °C, des molécules comme C_2H_2 ont été observées par analyse IRTF *ex situ*.

En aval de la zone chaude, la température décroît mais la maturation de la phase gazeuse reste importante. La consommation des espèces précurseurs de Si est encore plus avancée et conduit à la fois à un dépôt stoechiométrique et à une forte diminution de la vitesse de dépôt.

B.4. Objectifs pour la fabrication de tubes de SiC

A partir des conclusions de l'étude paramétrique du chapitre précédent, il est apparu important de privilégier des dilutions de précurseur assez faibles, une température de dépôt élevée et des débits importants afin d'aboutir à des tubes en continu suffisamment épais et proches d'un rapport atomique Si/C égal à 1. L'apparition de sous-produits solides en quantité croissante en parallèle à l'augmentation de la vitesse de dépôt, limite en pratique le débit total en configuration au défilé. Le problème ne se posait pas en configuration statique car seul le tronçon correspondant à la température maximale avait été considéré.

L'étude préliminaire de cette partie a permis de faire le lien entre l'intégralité du profil longitudinal de dépôt en configuration statique et le gradient de composition dans l'épaisseur des tubes obtenus au défilé. En effet, de part et d'autre du tronçon central correspondant à la température maximale, une partie non négligeable de dépôt est obtenue, notamment en amont de la zone chaude, où le faible temps de séjour aboutit à un dépôt largement excédentaire en silicium.

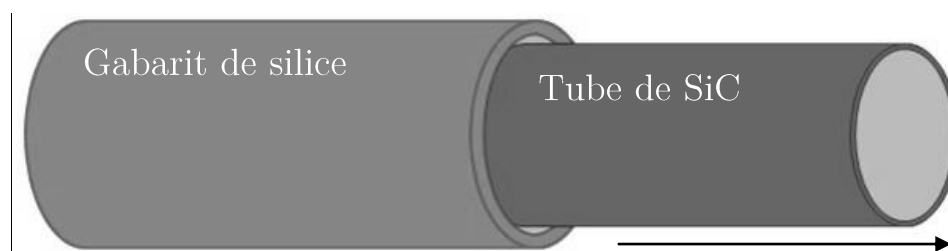
Une fois l'ensemble du profil de dépôt pris en compte, la corrélation entre configuration statique et au défilé est assez simple. Le profil d'épaisseur et de composition longitudinale du dépôt en statique se reporte, sur le profil radial de composition et l'épaisseur totale du tube élaboré dans les mêmes conditions au défilé. La partie suivante met à profit ce lien pour aboutir à des tubes de SiC-CVD aux propriétés satisfaisantes, avant les essais mécaniques du Chapitre VI.

C. Tubes longs réalisés dans des conditions optimisées

La corrélation entre dépôt en configuration statique et au défilé, ainsi que l'étude paramétrique du chapitre précédent ont permis la réalisation de tubes longs de SiC d'une épaisseur de près de 200 μm sur une longueur de plus de 30 cm. La partie homogène dépasse donc la vingtaine de centimètres de long, validant ainsi la faisabilité du procédé pour l'obtention de tubes de grande longueur.

Leur élaboration a été conduite par déplacement du coffret d'induction, à faible dilution, haute température et avec un débit total fixé à $Q_{\text{tot}} = 500$ sccm. Cette partie s'attache à caractériser de manière très complète les tubes élaborés, notamment celui qui fera office de référence pour la suite de cette étude.

L'interface de pyrocarbone joue parfaitement son rôle : la décohésion du dépôt de son substrat est favorisée et, grâce à la différence de coefficient de dilatation, il est possible de récupérer le tube de SiC en le faisant glisser manuellement hors de son gabarit de silice. Un schéma de cette extraction est présenté dans la figure V-F. 5.



V-F. 5 : Schéma de récupération du tube de SiC à partir du gabarit de silice

Les tubes de référence sont réalisés selon les paramètres d'élaboration suivants :

$$\alpha = 3, T = 1200 \text{ °C}, Q_{\text{tot}} = 500 \text{ sccm}, V_0 = 0,25 \text{ cm/min}$$

Ces conditions permettent en effet de limiter les problèmes d'obstruction du tube par les résidus solides et de n'être ainsi restreint que par la longueur du substrat pour la réalisation du tube de SiC. Les caractéristiques macroscopiques puis la microstructure et la composition chimique sont caractérisées de manière complète dans la sous-partie suivante.

C.1. Caractéristiques macroscopiques, épaisseur, rugosité

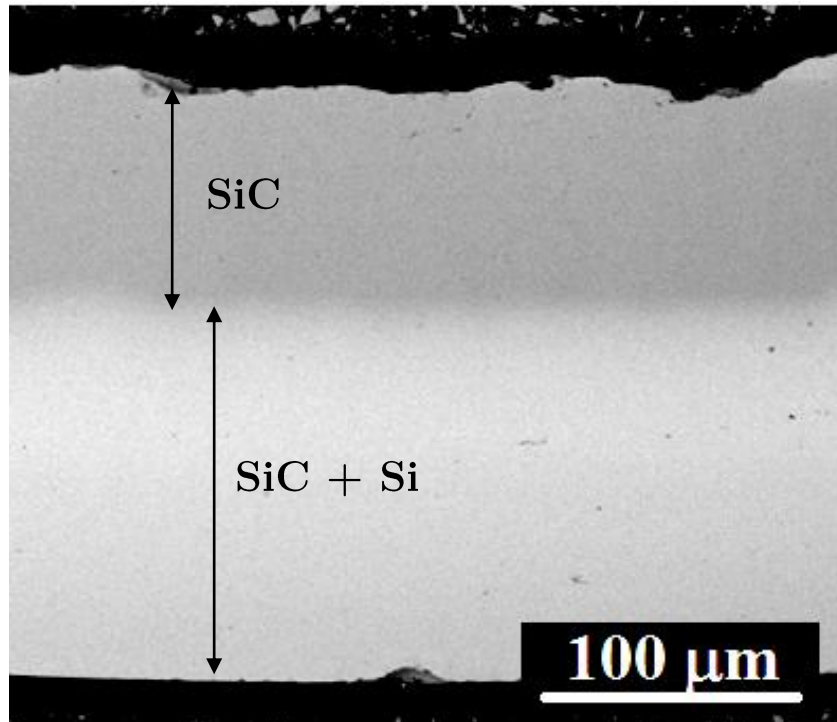
Une photographie d'un tube monolithique de plus de 20 cm de long est présentée en figure V-F. 6. L'aspect très lisse et donc brillant de la surface externe est mis en évidence, ce qui constitue un des avantages principaux du choix du substrat de silice.



**V-F. 6 : Tube de SiC réalisé selon les paramètres de référence
($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $Q_{\text{tot}} = 500$ sccm, $V_0 = 0,25$ cm/min)**

Afin de procéder à la caractérisation physicochimique, plusieurs tronçons de ce tube ont été découpés, puis enrobés pour subir un polissage de la tranche à observer. Pour découper ce matériau fragile plus aisément, une résine acrylique chargée en poudre de silice et d'alumine (DuroCit, Struers) a été coulée à l'intérieur du tube.

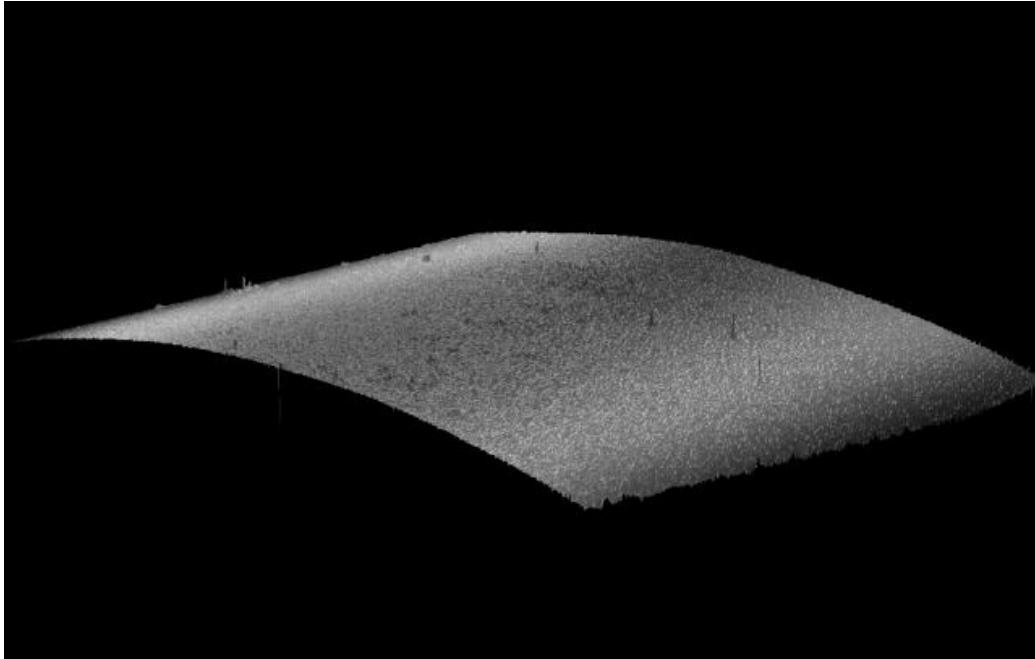
L'analyse au microscope optique puis au MEB a permis la mesure de l'épaisseur tout le long du tube, ainsi qu'une première estimation de l'état de la surface interne du tube. De plus, une image MEB en imagerie d'électrons rétrodiffusés (MEB-BSE) permet de visualiser des contrastes chimiques. Un exemple de micrographie est donnée en figure V-F. 7. Pour le tube réalisé dans ces conditions de référence, l'épaisseur au niveau de la zone ayant subi l'intégralité du profil de température lors du déplacement est d'environ 230 μm .



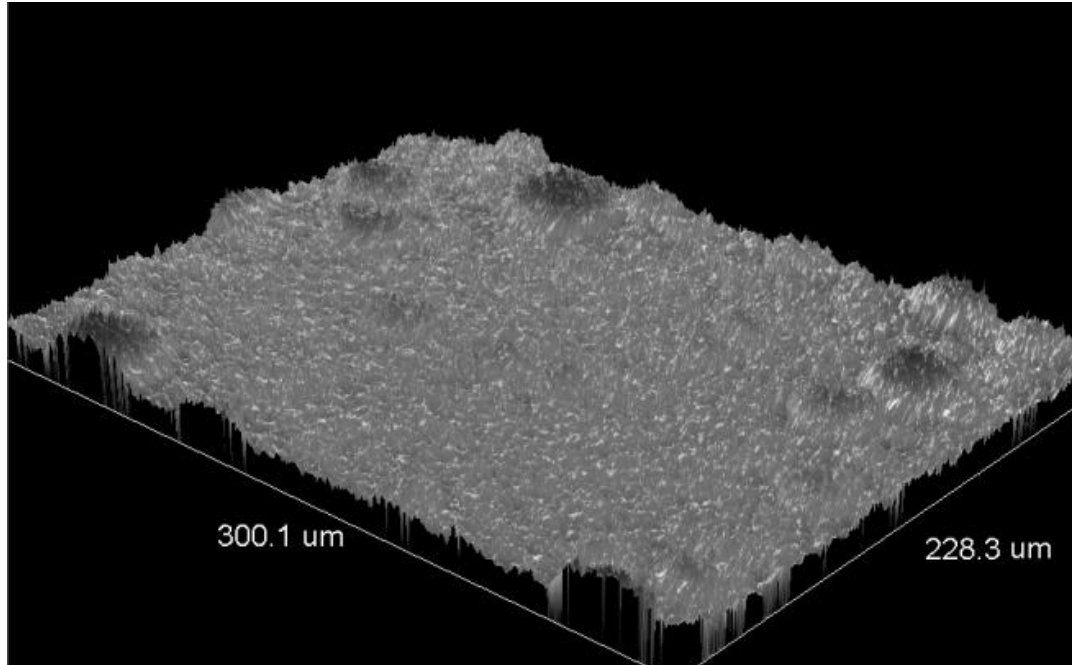
V-F. 7 : Image MEB (BSE) de la tranche polie du tube "de référence"
($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $Q_{\text{tot}} = 500$ sccm, $V_0 = 0,25$ cm/min)

La surface externe du tube – imposée par le substrat – est très lisse, contrairement à la surface interne – libre – qui présente des nodules de quelques micromètres. Afin de quantifier ces deux états de surface très distincts, de fines barrettes ont été préparées à partir de tronçons non enrobés, et analysées par interférométrie en lumière blanche. Les reconstitutions 3D des surfaces analysées sont données en figures V-F. 8 et V-F. 9. Elles sont le résultat de l'analyse d'une zone mesurant $300 \mu\text{m} \times 228 \mu\text{m}$. La surface externe est en effet très lisse et présente un R_a de près de 50 nm , ce qui correspond à un état de surface dit "poli miroir". Cet état de surface permet d'observer la courbure du tube dans la figure V-F. 98.

L'état de surface interne est nodulaire ; le R_a vaut entre $2 \mu\text{m}$ et $4 \mu\text{m}$ selon les zones analysées. Il est probablement dû à des défauts liés à des phénomènes de nucléation au voisinage du substrat, lors de la formation des premières couches, qui sont amplifiés pendant la croissance et aboutissent à de larges nodules. Ces larges nodules empêchent de visualiser la concavité de la zone observée. Dans tous les cas, pour l'estimation de R_a , une correction de la courbure est appliquée.



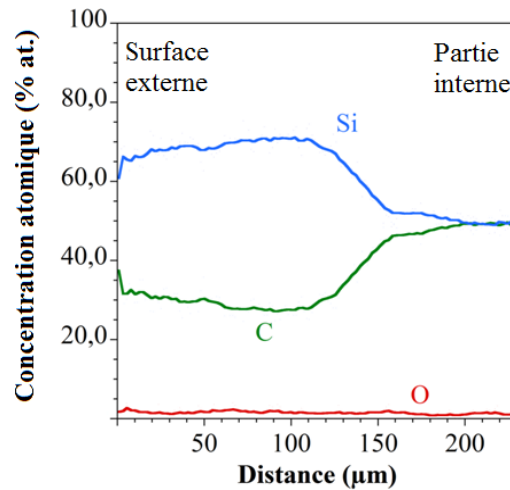
V-F. 8 : État de surface externe du tube de référence
($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $Q_{\text{tot}} = 500$ sccm, $V_0 = 0,25$ cm/min)



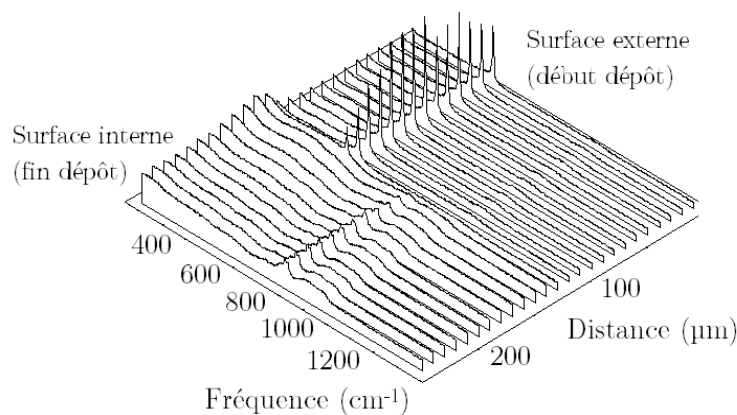
V-F. 9 : État de surface interne du tube de référence
($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $Q_{\text{tot}} = 500$ sccm, $V_0 = 0,25$ cm/min)

C.2. Microstructure et composition chimique

Les échantillons enrobés et polis ont également permis la caractérisation physicochimique du tube. Un profil de composition chimique radial a été obtenu par WDS et mis en parallèle avec un profil radial obtenu par microspectroscopie Raman. Ces analyses sont présentées dans les figures V-F. 10 et V-F. 11. Il est également possible de les comparer avec l'image MEB-BSE présentée en figure V-F. 7. Ces trois analyses sont parfaitement concordantes. On y distingue deux parties différentes, une première présentant un excès notable en silicium, et la seconde dont le rapport atomique Si/C est égal à 1 (figures V-F. 7 et V-F. 10). Sur une épaisseur totale du dépôt de $230 \pm 10 \mu\text{m}$, la partie riche en silicium cristallin, comme l'indique le pic Raman caractéristique à 520 cm^{-1} (V-F. 11), mesure $140 \pm 4 \mu\text{m}$, ce qui correspond à environ 60 % de l'épaisseur totale.



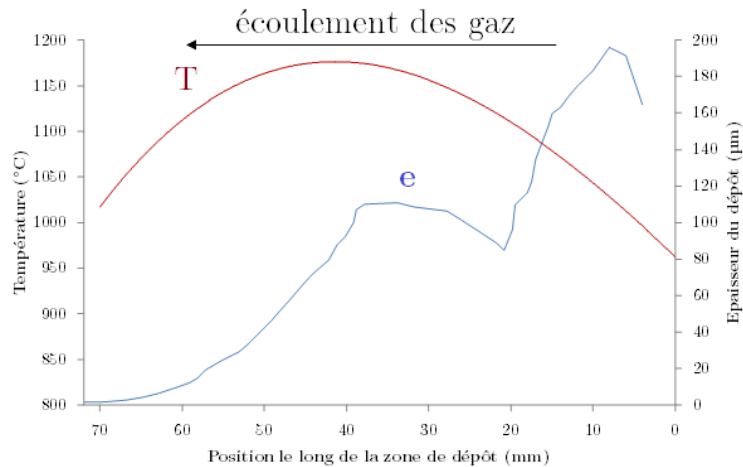
V-F. 10 : Profil de composition radial mesuré par WDS pour le tube de référence ($\alpha = 3$, $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_{\text{tot}} = 500 \text{ sccm}$, $V_0 = 0,25 \text{ cm/min}$)



V-F. 11 : Profil radial obtenu par spectroscopie Raman pour le tube de référence ($\alpha = 3$, $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_{\text{tot}} = 500 \text{ sccm}$, $V_0 = 0,25 \text{ cm/min}$)

C.3. Corrélation avec le dépôt homologue sans déplacement

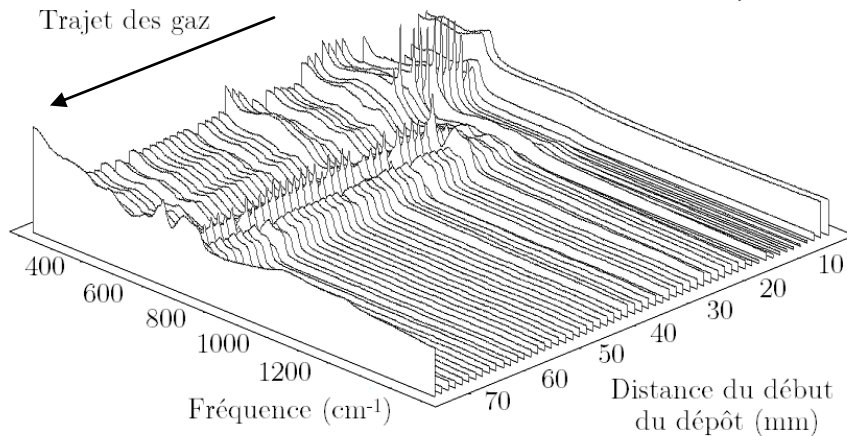
Comme dans la partie précédente, un dépôt dans ces conditions de référence a été réalisé en statique afin de vérifier la corrélation entre le profil longitudinal obtenu en statique et le profil radial au défilé. Le profil d'épaisseur longitudinal est donné en figure V-F. 12. Deux maximums d'épaisseur, et donc de cinétique locale, sont repérés, le premier se trouvant avant la zone chaude, et correspondant donc à un dépôt réalisé à plus basse température. Cette allure de profil longitudinal à deux maximums était beaucoup moins marquée dans le cas de l'étude paramétrique menée dans la partie B. Il est sans doute exacerbé par l'utilisation d'une température particulièrement élevée (1200 °C).



V-F. 12 : Profil d'épaisseur longitudinal d'un tube réalisé en statique et profil de température associé ($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $Q_{\text{tot}} = 500$ sccm)

Le profil Raman le long de cet échantillon a également été réalisé, à raison d'un spectre tous les 10 μm . Il est représenté en figure V-F. 13. La caractérisation de ce dépôt montre bien la corrélation entre l'évolution longitudinale du dépôt statique et le gradient radial du dépôt réalisé au défilé. La partie déposée à plus basse température, qui représente seulement les premiers millimètres à l'entrée du tube, est formée avec une vitesse de dépôt élevée, alors que les 50 mm suivants, qui sont réalisés à haute température, aboutissent d'après la figure V-F. 13 à un dépôt de SiC pur, mais avec une vitesse de dépôt plus faible. La différence de vitesse pour chacun des types de dépôt se traduit par les différentes proportions des zones correspondantes dans l'épaisseur du tube réalisé au défilé.

En outre, il est intéressant de constater le degré de cristallinité supérieur, marqué par l'intensité élevée et la finesse du pic du Si cristallin dans la figure V-F. 11, par rapport à celui du dépôt élaboré en statique dans la figure V-F. 13. Cela s'explique par la translation du coffret d'induction, et donc de la zone chaude (1200 °C) au niveau d'une partie élaborée à l'origine à plus basse température. C'est donc vraisemblablement le recuit à plus haute température de la partie SiC+Si déposée à basse température, qui provoque la recristallisation du silicium.



V-F. 13 : Profil Raman longitudinal du dépôt réalisé sans déplacement
($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $Q_{\text{tot}} = 500$ sccm)

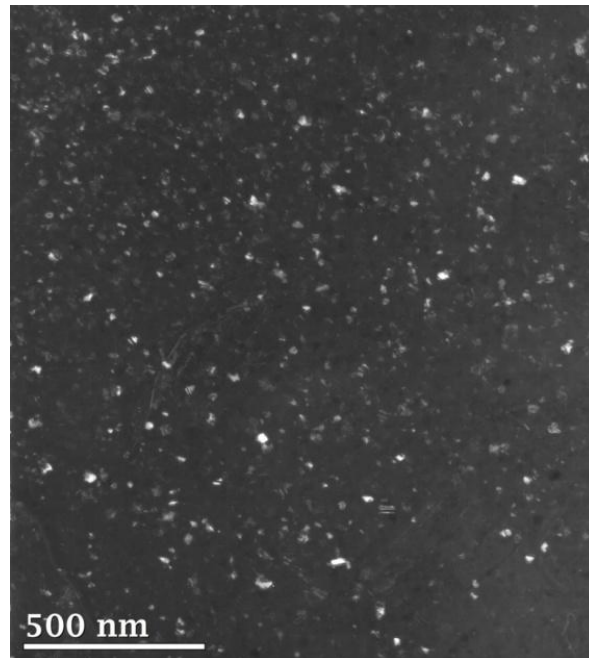
C.4. Caractérisation de la microstructure

C.4.a. *Microscopie électronique en transmission*

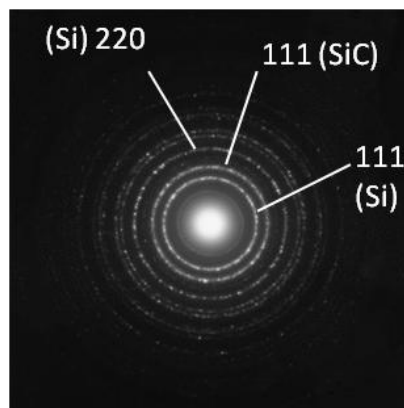
Dans cette partie, les différences de microstructure des couches riche en silicium et stoechiométrique ont été recherchées. Pour cela, des lames minces ont été préparées selon le protocole explicité dans le chapitre II afin de réaliser des observations au microscope électronique en transmission (MET). La zone amincie étant d'environ 50 μm , il est nécessaire de préparer plusieurs lames du même dépôt pour étudier toutes les zones intéressantes; à savoir chacune des deux zones du dépôt et la transition entre les deux.

La partie externe, de type SiC+Si, est constituée d'un mélange de grains nanométriques de silicium et de carbure de silicium sous forme cubique (SiC_β). D'après le cliché en fond noir $\{111\}$ présenté dans la figure V-F. 14, ces nanocristallites sont de taille similaire pour le

silicium comme pour SiC, de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Ce type de structure est usuel en CVD en cas d'excès de Si [JOS 1995]. Il n'y a pas de direction de croissance particulière, comme peut l'attester le cliché de diffraction correspondant qui présente des anneaux quasi-continus et uniformes (figure V-F. 15).



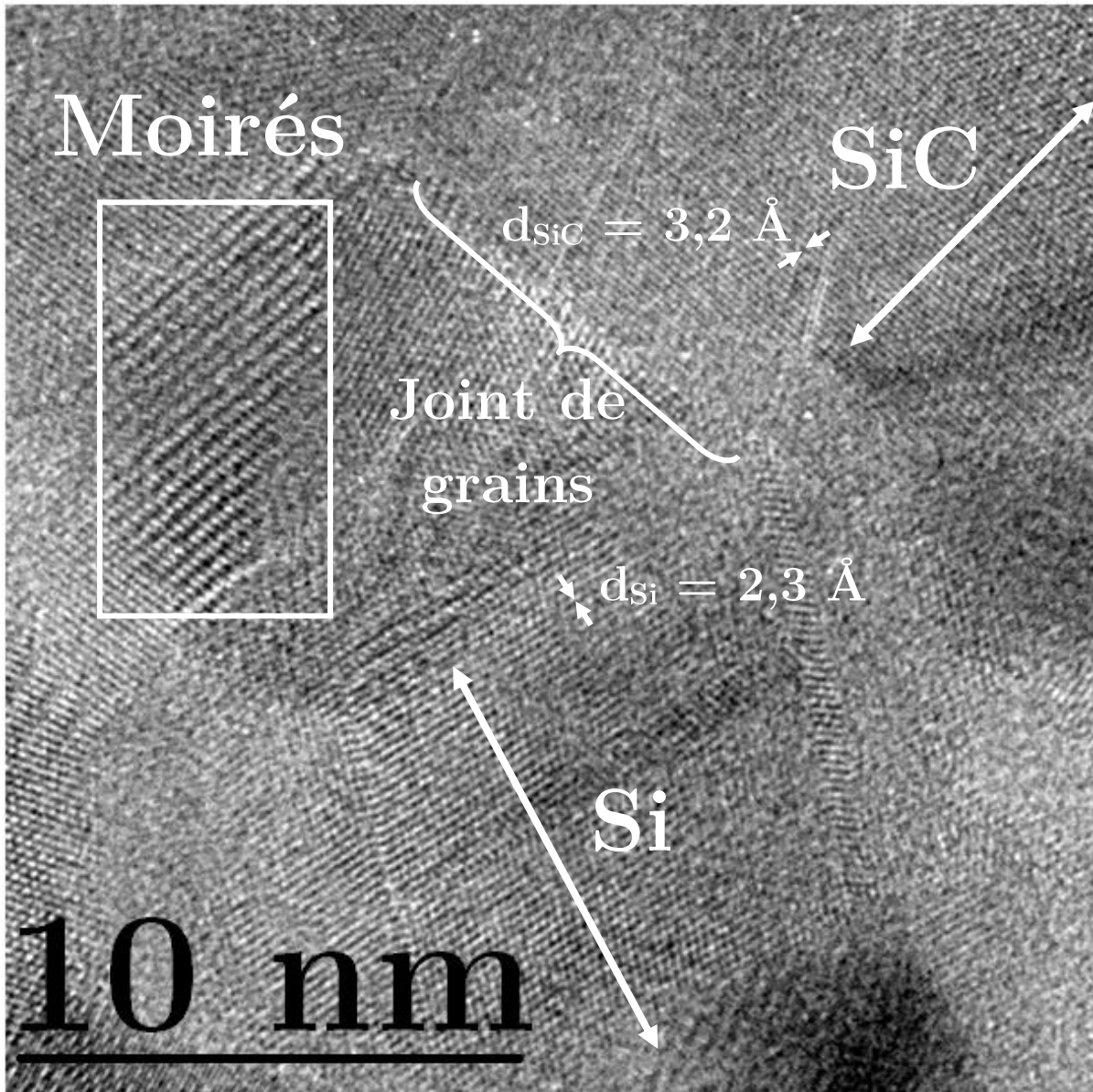
V-F. 14 : Cliché MET en fond noir {111} de la partie SiC+Si



V-F. 15 : Cliché DAS caractéristique de la phase SiC+Si

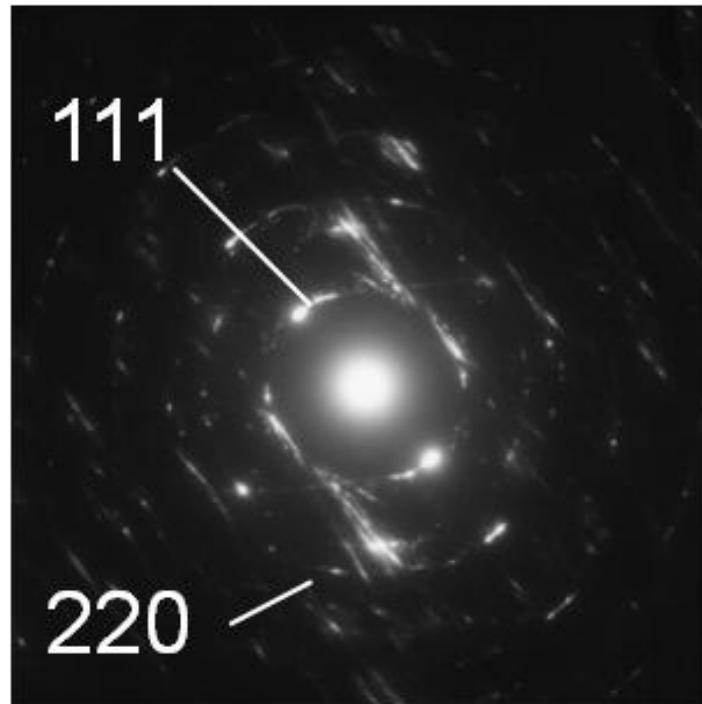
En observant cette partie du matériau en mode haute résolution (HR) afin de visualiser les franges de réseau, il est possible d'observer les cristallites et les joints de grains (V-F. 16). Notamment, il est possible de distinguer, à partir de l'écart entre les franges de réseaux, les nanocristaux de silicium de ceux de SiC. En effet, la distance interréticulaire d_{111} du silicium est de 3,1 Å, alors qu'elle est de 2,5 Å pour SiC $_{\beta}$. Il est également possible d'observer les joints de

grains qui ne présentent aucune phase amorphe. Les grains de Si et de SiC sont intimement mélangés, montrant que la croissance de chacun d'entre eux a été limitée par celle des cristallites voisines.



V-F. 16 : Cliché MET HR de la partie SiC + Si

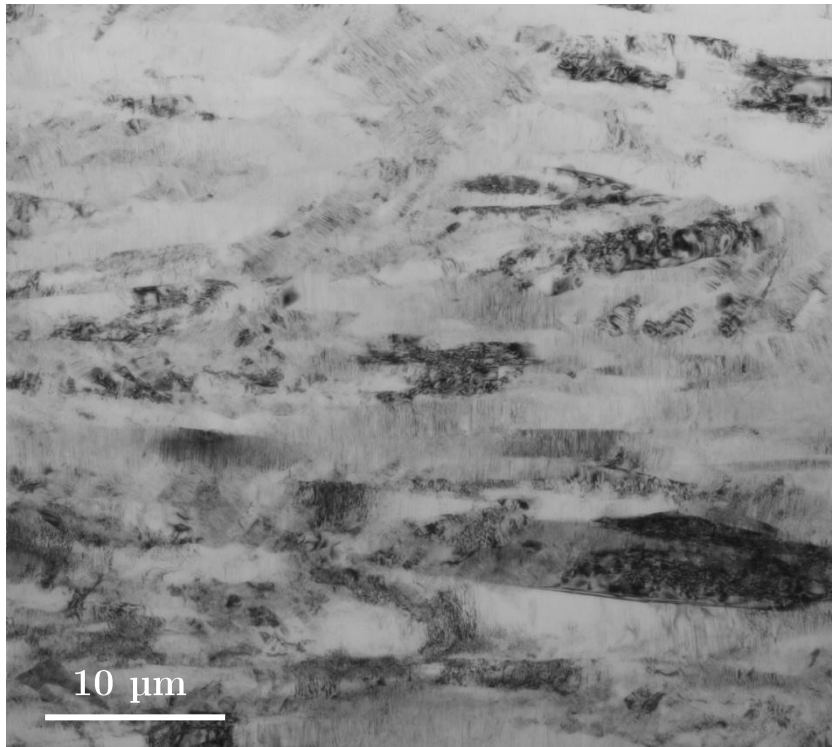
La partie interne, qui est constituée de SiC pur, présente une microstructure totalement différente. Elle est constituée de colonnes de plusieurs micromètres de large. Ce type de croissance est typique du SiC-CVD [PRE 1989] [JOS 1995]. Les clichés de diffraction électronique indiquent qu'il s'agit majoritairement de SiC_β fauté, comme attendu (V-F. 17).



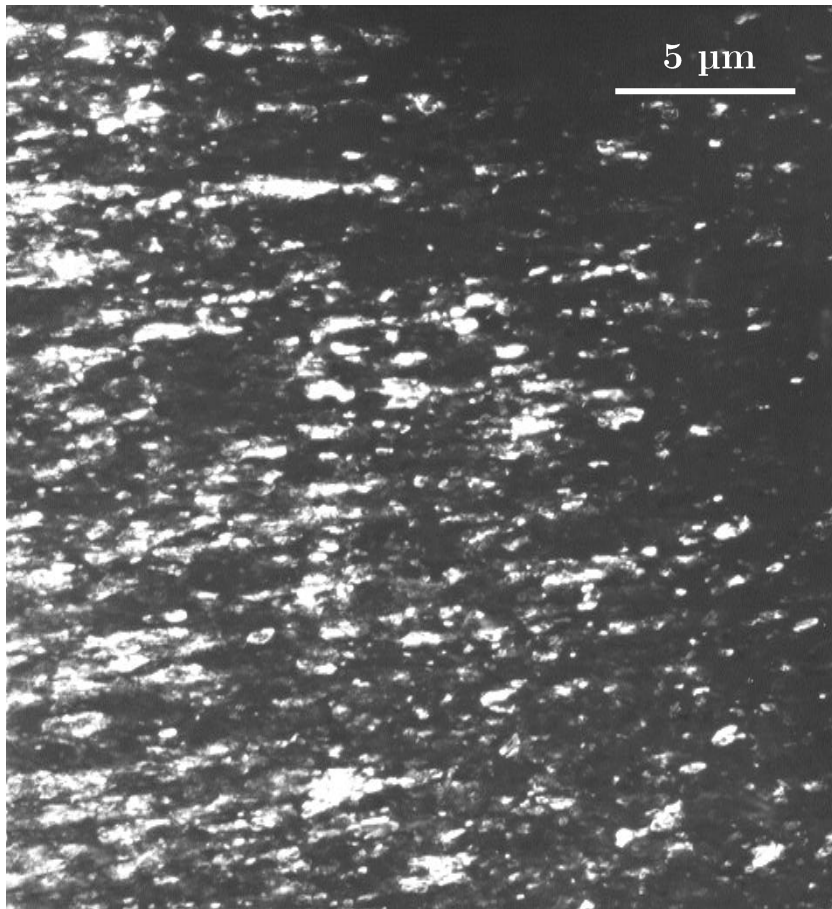
V-F. 17 : Cliché DAS de la phase SiC

Un cliché réalisé en fond clair, donné en figure V-F. 18, permet d'observer la croissance colonnaire des cristallites de SiC. Il est possible d'y distinguer des fautes d'empilements, également mises en évidence en SAD, suivant la direction de croissance [111], comme généralement observé dans le carbure de silicium élaboré par CVD [PRE 1989] [JOS 1995].

La transition entre les couches SiC+Si et SiC pur du dépôt est assez brusque, comme illustré dans le cliché V-F. 19. Sur quelques micromètres, la structure nanocristalline de la partie SiC+Si laisse place à des microcristallites colonnaires de SiC pur. Cette transition est probablement d'autant plus brutale que le profil de dépôt en configuration statique présente deux maximums de vitesses de dépôts distincts.



V-F. 18 : Clichés MET en fond clair de la zone SiC

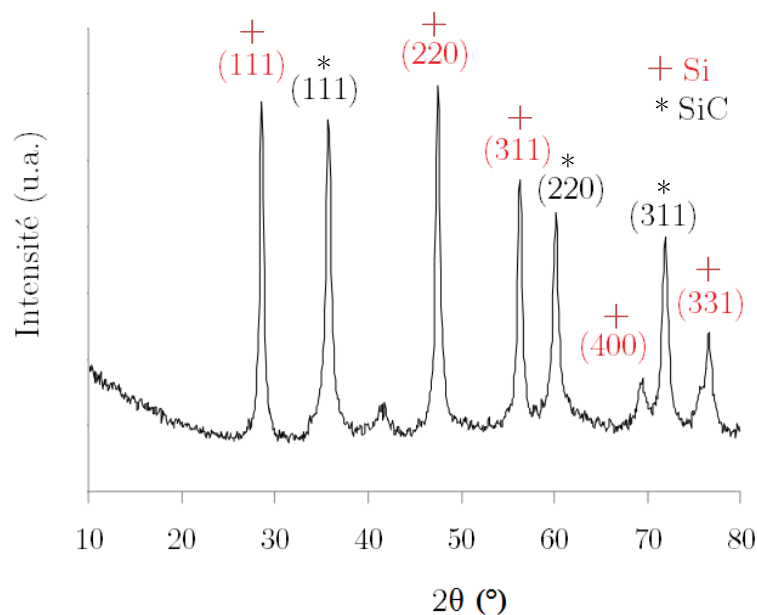


V-F. 19 : Cliché MET fond noir : frontière entre la zone SiC+Si et la zone SiC

C.4.b. Diffraction aux rayons X

L'étude par microscopie électronique en transmission a permis de caractériser de manière locale le matériau, notamment la différence de structure entre les deux parties successivement déposées. Une étude par DRX permettant de retrouver des informations comme la taille moyenne des cristallites, la proportion des phases et les orientations préférentielles est complémentaire à l'étude locale par MET. Il est donc intéressant de réaliser des mesures sur des fragments de tube massifs. La profondeur de pénétration des rayons X dans le carbure de silicium étant de quelques micromètres, il est possible de discriminer les deux parties, en réalisant une analyse de la face recto puis de la face verso.

Ainsi, l'étude de la face externe (au voisinage du substrat de SiO₂) a permis d'obtenir le diffractogramme donné en figure V-F. 20. L'attribution des pics indique bien la présence conjointe de cristallites de SiC et de Si, bien cristallisés. La largeur des pics renseigne sur la taille de ces grains, par le biais de la formule de Scherrer.



V-F. 20 : Diffractogramme des rayons X correspondant à la partie SiC+Si

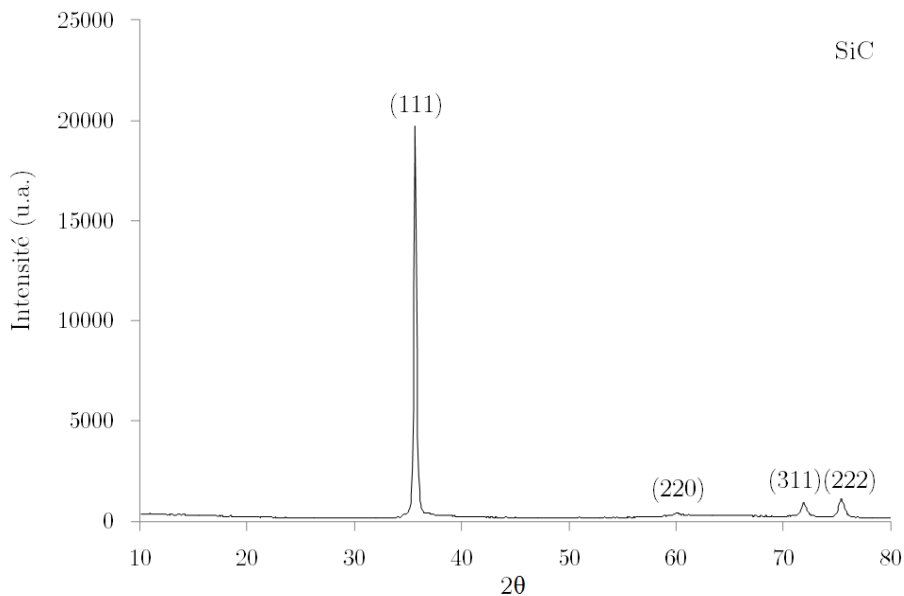
Il en résulte une taille approchée de 15 nm pour les grains de Si et de 11 nm pour les grains de SiC. Enfin, il est possible de quantifier la proportion de chacune des phases dans la zone étudiée, à l'aide d'une méthode de type Full Pattern Matching (FPM) utilisant les RIR (Reference Intensity Ratio) de la base de donnée FCDP-PDF. Cette méthode, proche de celle

de Rietveld, consiste à approcher les intensités relevées à partir de rapports d'intensités théoriques de chacune des phases.

La zone étudiée est constituée de 55 % en masse de SiC pour 45 % de silicium. Ce résultat peut être directement comparé avec la composition chimique calculée par WDS. Celle-ci variait autour de 70 %at. de silicium (V-F. 10). Ici, l'analyse par DRX conduit à 69 %at. de silicium, ce qui est très proche du résultat obtenu à la microsonde.

Pour la partie SiC pur, le diffractogramme obtenu est donné dans la figure V-F. 21. Les informations obtenues (intensités relatives et largeurs de raies) traduisent à la fois la présence unique de la phase SiC_β, l'orientation cristalline préférentielle selon l'axe [111] (révélée par l'intensité de pics [111] et [222]), et la taille supérieure des grains qui la constituent (pics plus fins).

Ces caractéristiques correspondent bien aux microcristallites observés par MET. Le calcul de la taille indique d'ailleurs une valeur moyenne de 3 μm qui correspond aux observations précédentes.



V-F. 21 : Diffractogramme X correspondant à la phase SiC

C.4.c. Conclusions sur la caractérisation microstructurale

Les parties SiC+Si et SiC, qui se succèdent en conséquence directe du procédé, ont des microstructures très différentes. La partie SiC+Si présente des grains nanométriques de Si et de SiC imbriqués. Leur croissance est simultanée à moins que les cristallites de Si ne grossissent sous l'effet d'un recuit à une température supérieure à la température de dépôt, causé par le défilement de la spire haute fréquence.

L'étude par microscopie électronique en transmission a permis l'observation de ces différentes zones, mais cette technique demande une préparation d'échantillon et un temps d'observation et d'analyse important. L'analyse par DRX, qui serait *a priori* plus difficile à interpréter sans cette étude préalable par MET, permet, bien que ce ne soit pas une analyse locale, d'accéder aux informations recherchées, c'est-à-dire la nature des phases, la taille des grains, leur proportion et éventuellement leurs orientation préférentielle.

Nous nous sommes donc limités par la suite à l'analyse DRX pour quantifier la taille des cristallites et la proportion des deux phases SiC et Si. Tant que les paramètres opératoires restent proches de la condition étudiée, il est probable que les caractéristiques des dépôts soient similaires et que ces dernières soient essentiellement fixées par la proportion de silicium libre. L'analyse des dépôts, ne nécessite pas alors d'observations systématiques par MET.

L'analyse locale par spectroscopie Raman s'avère dans ce cas suffisante, car elle montre qu'effectivement l'état d'organisation de la phase SiC est directement relié à la proportion de silicium libre : plus cette dernière est élevée, plus la taille des cristallites de SiC est faible.

C.5. Difficultés rencontrées, conclusions de l'étude

La caractérisation du tube de référence, dont les paramètres d'élaboration au défilé avaient été optimisés en fonction des résultats de l'étude réalisée sans déplacement de l'inducteur, a révélé la présence d'une première partie SiC+Si du côté du substrat de SiO₂, puis d'une seconde couche de SiC pur du côté extérieur. Cette caractéristique est liée au dépôt à basse température et à une faible maturation des gaz, qui conduit à un dépôt excédentaire en silicium, précédant l'arrivée de la zone la plus chaude à une position du substrat considéré.

Pour obtenir des tubes présentant un profil de composition homogène, le choix le plus pertinent serait de disposer d'une zone ayant un profil de température homogène et plus abrupt aux extrémités, avec une transition à basse température la plus courte possible. Techniquement, c'est assez difficile à réaliser par chauffage inductif. Ainsi, les parties suivantes s'attachent à détailler deux voies d'amélioration possibles du procédé. Il s'agit, d'une part, de rajouter du propylène au sein de la phase gazeuse, pour limiter le co-dépôt de silicium. La seconde voie consiste à faire subir à la phase gazeuse une maturation préalable afin de l'appauvrir en espèces siliciées les plus réactives.

D. Modifications de la composition des tubes de SiC

D.1. Origine des changements opératoires sélectionnés, application

L'ajout d'un précurseur carboné au sein de la phase gazeuse est rendu possible par la ligne de propylène installée initialement dans ce but. Rendre le mélange réactif plus riche en carbone lors du dépôt CVD de SiC est une action déjà rapportée dans la littérature, notamment pour l'élaboration de monofilaments [FER 2002], mais également dans plusieurs autres études [PAP 1999] [CHO 2012]. Le propylène étant un gaz particulièrement réactif à la température de 1200 °C, de petites quantités ajoutées au mélange DCMS/H₂ devraient avoir une influence sur la composition du dépôt.

Le dispositif de préchauffage est une zone de préchauffage en graphite dans laquelle les gaz transitent à température constante pendant environ 3 s (pour un débit total usuel de 500 sccm). Sa description complète a été donnée dans le Chapitre II. Son utilisation a pour but de faire réagir le mélange initial avant qu'il n'entre dans la zone de dépôt. Plus particulièrement, la partie SiC+Si se déposant à basse température, il s'agit de favoriser ce type de dépôt dans cette zone de préchauffage pour appauvrir le mélange réactif en espèces siliciées avant son introduction dans le réacteur principal.

D.2. Ajout de propylène

L'ajout à la phase gazeuse initiale d'un certain pourcentage de propylène a été réalisé en abaissant le débit d'hydrogène à la fois dans la ligne entraînant le DCMS et celle responsable de la dilution afin de maintenir le facteur de dilution α à 3 et le débit total à 500 sccm. Le reste des paramètres opératoires est maintenu dans les conditions d'élaboration du tube de référence, à savoir $T = 1200$ °C et $\alpha = 3$.

D.2.a. Paramètres opératoires exploités

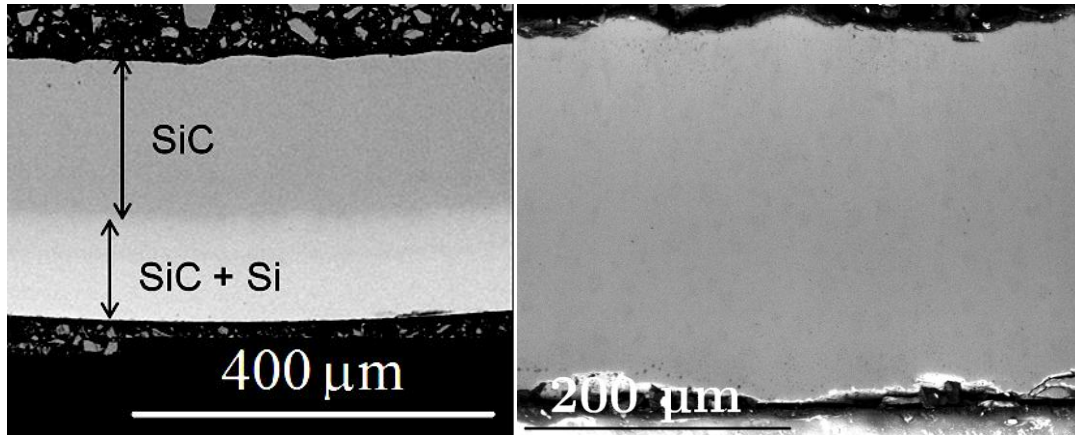
Des tubes ont pu être élaborés avec 1 % vol. et 2 % vol. de propylène au sein de la phase gazeuse. La longueur des tubes synthétisés est limitée par la fin de l'expérience, imposée par une obstruction partielle du tube par les sous-produits de réaction formés dans ces conditions en quantité plus importante. Le tube réalisé avec 1 % vol. mesure alors une quinzaine de centimètres, alors que le second ne mesure que 5 cm une fois les extrémités retranchées. Ainsi, l'ajout de propylène, même en faible quantité, apparaît déjà comme délicat.

D.2.b. Caractéristiques macroscopiques

Le tube synthétisé avec 1 % vol. de propylène présente une épaisseur de 254 ± 10 μm et celui avec 2 % vol. de C_3H_6 environ 230 μm . Ces épaisseurs sont comparables à celle obtenue sans propylène. L'état de surface interne paraît aussi rugueux et nodulaire que celui du tube de référence. L'image MEB-BSE fournie en figure V-F. 22 permet d'observer l'épaisseur globale de ces parois, mais également de distinguer les deux parties successives du dépôt, comme pour le tube de référence.

La frontière entre ces deux parties est située à un endroit différent de celui de la transition dans le tube de référence, la partie en SiC pur représentant alors plus de la moitié de l'épaisseur totale. L'étude de la composition chimique et de la microstructure est nécessaire pour vérifier ce décalage et caractériser l'influence de l'ajout de propylène.

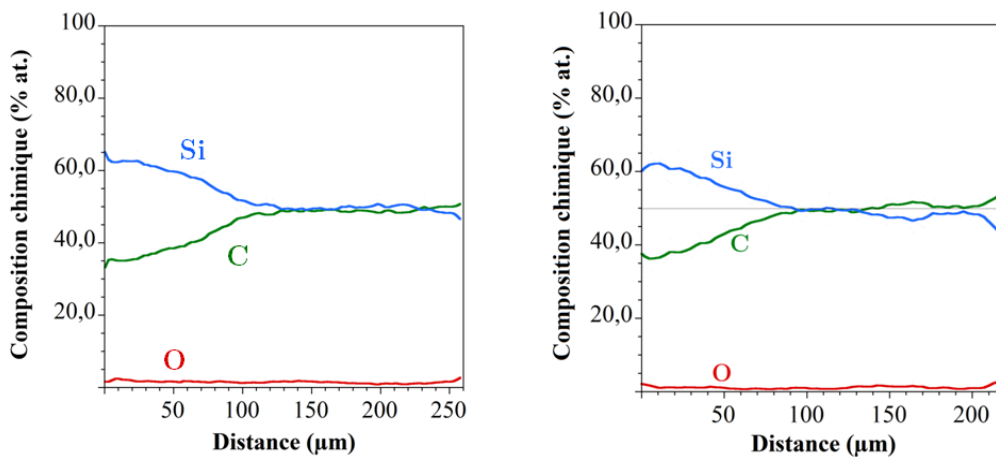
Pour le tube réalisé avec 10 sccm (c'est-à-dire 2 % vol.) de C_3H_6 , la frontière entre les deux parties n'apparaît pas dans les images MEB-BSE et sera donc uniquement basée sur la caractérisation physicochimique des dépôts.



V-F. 22 : Images MEB BSE des tranches polie des tubes élaborés avec propylène ($\alpha = 3$, $T = 1200\text{ °C}$, $Q_{\text{tot}} = 500\text{ sccm}$ 5 sccm de C_3H_6 , (gauche), 10 sccm de C_3H_6 (droite))

D.2.c. Microstructure et composition chimique

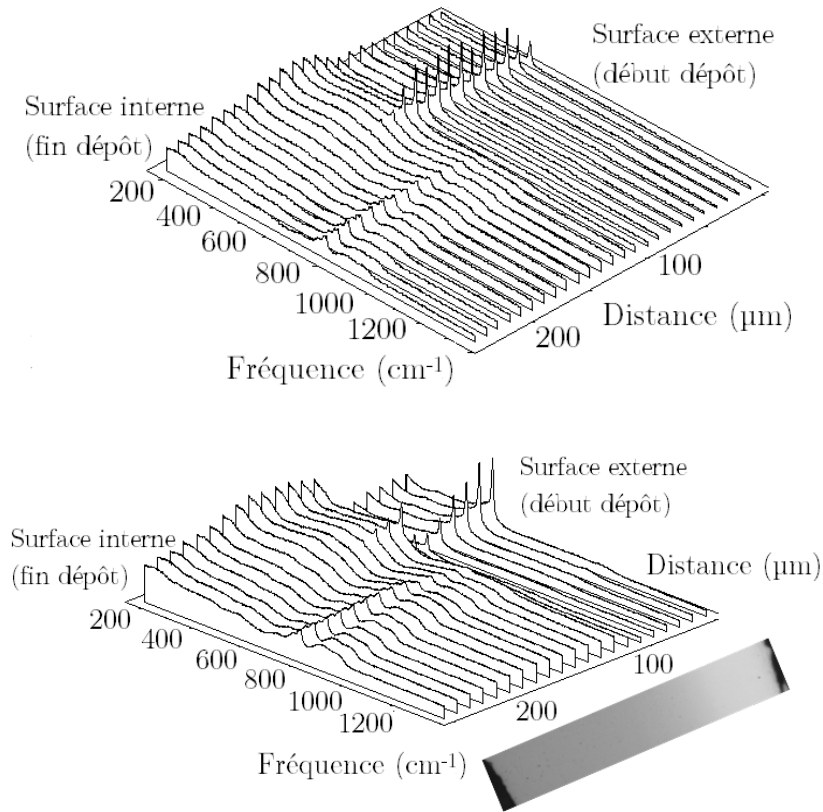
Les profils radiaux WDS et Raman confirment l'observation faite sur la figure V-F. 22 pour le tube élaboré avec 1 % vol. de C_3H_6 . Pour le tube élaboré avec deux fois plus de propylène, l'existence des deux parties est également mise en évidence. Les profils de composition chimique présentés figure V-F. 23 indiquent en effet un excès de silicium au début du dépôt, légèrement moins important que pour le tube de référence et qui s'estompe progressivement au profit d'un équilibre entre les teneurs en Si et C. Pour le tube réalisé avec 10 sccm de propylène, les valeurs supérieures à 50 % at. de C sont liées aux imprécisions de mesure et peuvent être attribuées à une zone de dépôt pur (V-F. 23). La transition est moins brutale que dans le cas du tube de référence, ce qui est également le cas pour le tube élaboré avec 1 % vol. de propylène.



V-F. 23 : Profil radial de composition WDS pour le tube avec ajout de propylène ($\alpha = 3$, 5 sccm de C_3H_6 (gauche), 10 sccm de C_3H_6 (droite), $T = 1200\text{ °C}$, $Q_{\text{tot}} = 500\text{ sccm}$)

De même, l'évolution des spectres Raman le long de l'épaisseur de dépôt, présentée dans la figure V-F. 24, indique la présence d'une partie excédentaire en Si puis d'une phase SiC pur. Cependant, la couche de type SiC+Si ne mesure plus que 40% de l'épaisseur totale avec seulement 1 % vol. de C₃H₆, contre 60% dans les conditions de référence. Pour le tube réalisé avec 2 % vol. de C₃H₆, le déplacement de la frontière entre la partie SiC+Si et la partie SiC est significatif, la première représentant alors environ 27 % de l'épaisseur totale. Cette valeur peut difficilement être obtenue par observation par contraste chimique, ce qui pourrait s'expliquer par le caractère progressif de la transition. Elle est plus facilement observable par imagerie optique (V-F. 24). Ainsi, l'ajout d'une très faible quantité de propylène dans la phase gazeuse a permis de déplacer la frontière SiC+Si / SiC dans le tube élaboré au défilé.

Cette diminution de la couche SiC+Si au profit d'une plus grande proportion de SiC dans le tube étant accompagnée d'un maintien de l'épaisseur totale, il est remarquable que la vitesse de dépôt soit restée comparable. La corrélation entre le dépôt au défilé et les conditions sans déplacement a établi que le profil longitudinal en configuration statique se reportait sur l'épaisseur du tube obtenu ici. Le profil de température du réacteur, le temps de séjour des gaz dans le tube et la vitesse de déplacement étant restés identiques, on peut en déduire que les changements observés sont liés à une activation des réactions impliquant les espèces carbonées et conduisant ainsi plus rapidement au dépôt de SiC pur. A une température et un temps de séjour des gaz donnés, les précurseurs effectifs de carbone sont suffisamment réactifs pour ces nouveaux mélanges enrichis en hydrocarbure, là où le mélange réactif de référence n'était pas suffisamment mûré pour aboutir à la formation de SiC pur. Les courbes d'épaisseur et les profils de composition chimique longitudinaux de dépôts homologues réalisés en configuration statique auraient sans doute pu confirmer cette hypothèse.



V-F. 24 : Profils radiaux Raman selon l'ajout de propylène
 ($\alpha = 3, 5$ sccm de C_3H_6 (haut), 10 sccm de C_3H_6 (bas), $T = 1200$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm)

L'étude de fragments de ces tubes par DRX permet de mesurer les tailles de grains et orientations préférentielles. Les diffractogrammes obtenus pour la face externe et interne sont d'allure semblable à ceux obtenus pour le tube de référence. Une analyse plus poussée donne les tailles des cristallites de Si et SiC et compositions chimiques des couches externes. Elles sont répertoriées dans le tableau V-T. 1.

Conditions de dépôt	Taille des cristallites	Si (% at.)
Référence	158 Å pour Si, 125 Å pour SiC	78,2
Avec 1 % de C_3H_6	149 Å pour Si, 122 Å pour SiC	71,6
Avec 2 % de C_3H_6	114 Å pour Si, 92 Å pour SiC	74,8

V-T. 1 : Taille des grains et composition chimique des couches externes déterminées à partir des diffractogrammes sur fragments de tubes selon les conditions d'élaboration

La taille des cristallites diminue lorsque la proportion initiale de propylène dans la phase gazeuse augmente. Les dépôts les plus riches en silicium devraient pourtant présenter de plus petits cristallites, d'après les études antérieures sur les phénomènes de nucléation/croissance [JOS 1995]. Néanmoins, l'ordre de grandeur reste autour de la dizaine de nanomètres. Il est ainsi confirmé que l'étude par MET menée sur le tube de référence reste aussi valable pour la microstructure des deux couches obtenues dans ces nouvelles conditions d'élaboration.

D.2.d. Ajout plus important de C_3H_6 : limites de la solution

Comme observé lors de cette étude, l'ajout de propylène en faible quantité dans le mélange réactif permet de déplacer la frontière SiC+Si / SiC vers une élimination de la couche riche en silicium. L'influence recherchée, à savoir un abaissement global de la teneur en Si, n'est pas exactement celle observée. Il s'agit plutôt d'un déplacement de la température à partir de laquelle le mélange réactif permet d'aboutir à une phase de SiC pure. En effet, le profil thermique imposé étant strictement identique, ce déplacement de la frontière entre les deux parties du tube indique que pour une température donnée, un dépôt avec ajout de C_3H_6 peut aboutir à SiC pur là où un dépôt élaboré sans propylène serait encore excédentaire en Si. Ce comportement est révélateur d'une augmentation de la quantité et de la réactivité des précurseurs effectifs de carbone dans le mélange gazeux.

Cependant, cet ajout aboutit également à la production importante des sous-produits solides de réaction, qui finissent par empêcher l'obtention de tubes de grande longueur. Ceci est sans doute lié à la réactivité du propylène, surtout à pression atmosphérique. Ainsi, une valeur de seulement 2 % vol. de propylène dans la phase gazeuse constitue la limite maximale de cette solution. Au-delà de 2 %, la quantité de sous-produits pulvérulents est trop importante pour parvenir à réaliser un tube suffisamment long sans bouchage.

Pour remédier à cet inconvénient, une autre modification du dispositif a été proposée. C'est ce qui est décrit dans la partie suivante.

D.3. Utilisation d'un dispositif de préchauffage

D.3.a. Principe

Le préchauffage des gaz est employé afin de consommer une partie du mélange réactif et de permettre la formation d'espèces nécessitant un temps de maturation plus long. Le DCMS se décompose complètement dès 700 °C d'après l'analyse IRTF des gaz en sortie de réacteur. Selon le mécanisme proposé et en accord avec les études de la littérature [FIS 1985] [LOU 1993], les espèces issues de cette décomposition à basse température et faible temps de séjour sont responsables d'une composition excédentaire en silicium. Grâce au dispositif de préchauffage, il est attendu que les espèces siliciées réagissent dans la zone de préchauffage et que leur concentration soit ainsi réduite à l'entrée du tube substrat en silice.

D.3.b. Conditions de dépôt

Les tubes de SiC étudiés dans cette dernière section sont élaborés avec des paramètres opératoires proches de ceux de référence, à savoir $\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $Q_{\text{tot}} = 500$ sccm et $V_0 = 0,25$ cm/min, mais avec le réacteur de préchauffage maintenu à 800 °C. Cette température est jugée suffisante au vu des résultats de l'analyse IRTF en sortie de réacteur.

Des ajouts de propylène dans le mélange réactif ont également été réalisés, l'influence bénéfique de ce premier paramètre ayant déjà été démontrée dans la partie précédente.

Contrairement aux expériences précédentes, le dépôt dans ces nouvelles conditions n'aboutit à aucun sous-produit de réaction à l'intérieur du tube. Ceux-ci sont par contre retrouvés dans le réacteur de préchauffage, en sortie de la chicane en graphite.

L'utilisation de la zone de préchauffage présente un premier avantage vis-à-vis des dépôts faits dans les conditions standards, puisque le réacteur CVD principal reste propre et qu'aucun problème de bouchage n'apparaît tout au long de l'expérimentation.

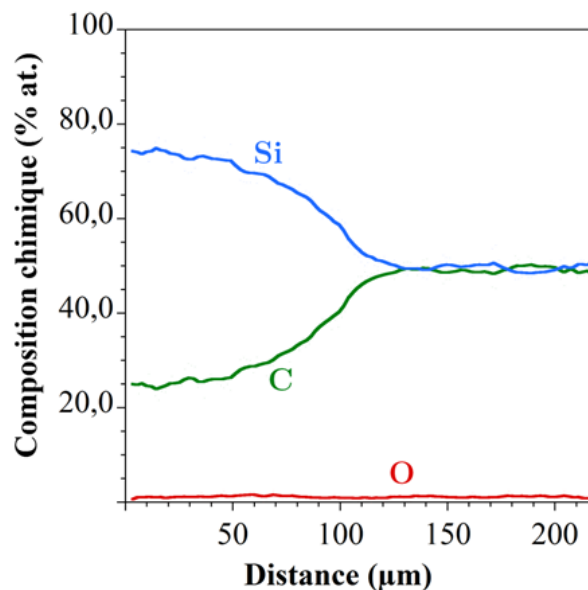
D.3.c. Elaboration d'un tube avec préchauffage des gaz

L'épaisseur obtenue pour un tube réalisé avec zone de préchauffage, tous les autres paramètres opératoires étant identiques à ceux de la condition de référence, est de 215 μm , ce

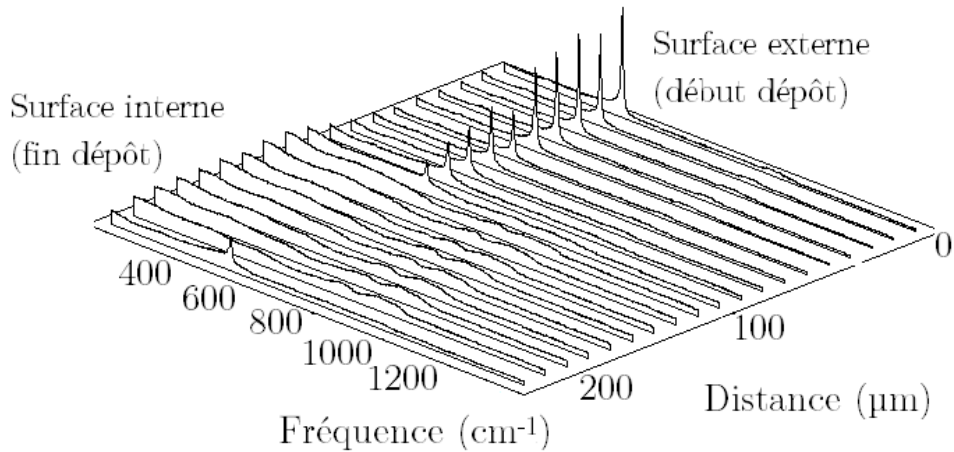
qui est un peu plus faible que l'épaisseur obtenue sans zone de préchauffage. Le profil de composition chimique donné en figure V-F. 25 montre en revanche qu'une partie excédentaire en silicium est bien présente. Elle constitue près de 50 % de l'épaisseur totale, au lieu de 60 % dans le cas d'un dépôt sans préchauffage.

La couche excédentaire en Si est particulièrement riche en silicium sur les premiers micromètres de dépôt, atteignant quasiment 75 %at. Le profil Raman (figure V-F. 26) indique comme pour les tubes précédents un excédent de Si cristallisé dans la première des deux couches déposées, tandis que la seconde partie est constituée de SiC pur. Les bandes relatives à SiC sont moins étroites que pour les dépôts sans préchauffage, indiquant une cristallinité moindre, ce qui est difficilement explicable par le mécanisme chimique proposé, compte tenu que la température maximale atteinte est la même que précédemment.

L'étude de la cristallographie des faces par DRX indique des structures comparables et des tailles de grains similaires à celles obtenues sans zone de préchauffage.

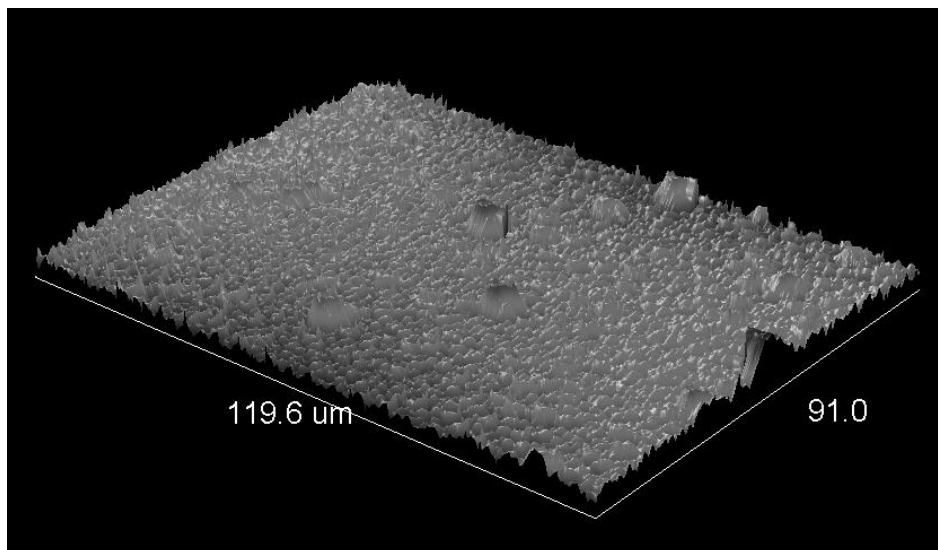


V-F. 25 : Profil WDS obtenu pour le tube réalisé avec zone de préchauffage
($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $T_{ZP} = 800$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm)



V-F. 26 : Profil Raman radial du tube réalisé avec utilisation de la zone de préchauffage ($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $T_{ZP} = 800$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm, $v = 0,25$ cm/min)

L'état de surface obtenu est plus lisse et moins nodulaire que pour les dépôts réalisés de manière classique. La cartographie 3D obtenue par profilométrie est présentée dans la figure V-F. 27. La surface interne de ce tube présente une rugosité de $R_a = 500$ nm, environ quatre fois inférieure à celle des dépôts réalisés sans zone de préchauffage. Une telle amélioration est sans doute liée à la disparition de certaines espèces réactives responsables de cette croissance irrégulière, du mélange réactif initial.



V-F. 27 : Cartographie 3D de la surface interne du tube réalisé avec zone de préchauffage ($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $T_{ZP} = 800$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm)

D.3.d. Influence de l'ajout de propylène avec préchauffage

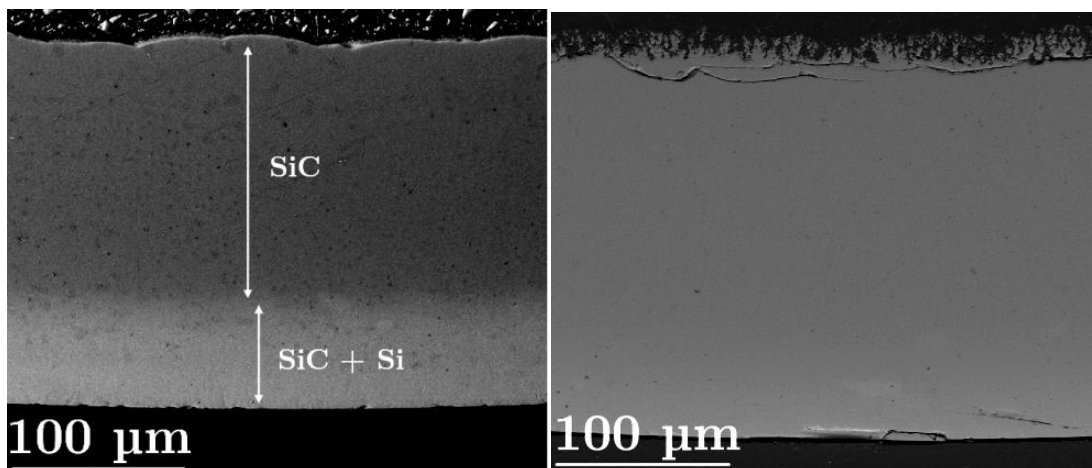
L'utilisation de ce réacteur supplémentaire ne permet pas, comme on aurait pu s'y attendre, d'éliminer le silicium excédentaire dans les dépôts. Il est possible que ce premier réacteur, maintenu à 800 °C et imposant aux gaz un temps de séjour assez long, permette d'appauvrir sensiblement la phase gazeuse en espèces siliciées réactives, sans pour autant changer la nature des phénomènes mis en jeu dans le réacteur principal. Ce résultat est d'autant surprenant que l'on sait, grâce à l'analyse FTIR, que la nature de la phase gazeuse est radicalement différente dans les deux cas.

L'avantage essentiel de la zone de préchauffage tient au fait qu'il est alors possible de réaliser des dépôts sans interruption grâce à l'absence quasi-totale de sous-produits solides dans le réacteur principal. Le problème de bouchage du tube étant le facteur limitant l'ajout de propylène, il est alors possible de combiner les deux voies d'amélioration afin de réaliser des dépôts à partir d'un mélange réactif plus riche en hydrocarbures, ce qui devrait permettre de réduire encore d'avantage l'excès de silicium.

D.3.d.i. Comparaison des différents dépôts réalisés

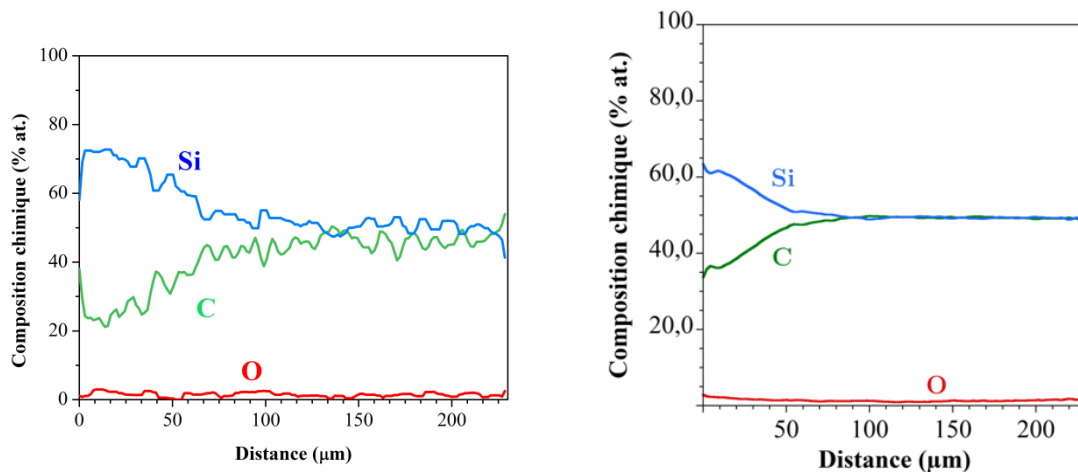
Le dépôt réalisé avec un ajout de 7 sccm de C₃H₆ (soit 1,4 % vol.) et avec la zone de préchauffage régulée à 800 °C, a pu aboutir à un tube d'une trentaine de centimètres. En l'absence de résidus solides, la seule limite de longueur des dépôts est la taille du tube de silice servant de substrat. Le tube présente une épaisseur de paroi de 235 µm, ce qui reste comparable aux tubes précédents. Cette épaisseur est visible dans l'image MEB-BSE présentée à la figure V-F. 28, qui par ailleurs révèle que la phase excédentaire en Si paraît d'ores et déjà plus fine que précédemment.

Enfin l'ajout de 15 sccm de C₃H₆ (soit 3 % vol.) dans la phase gazeuse associée à l'utilisation de la zone de préchauffage permet d'obtenir un dépôt sur une grande longueur sans aucun problème. L'extraction du tube est par contre plus difficile, celui-ci paraissant très fragile lors de la sortie du tube de silice. Les tubes ainsi réalisés se sont souvent fracturés lors de l'extraction. Ce phénomène sera interprété lors de la caractérisation mécanique des tubes. L'observation MEB-BSE (V-F. 28) du tube ne permet pas d'expliquer ce phénomène



V-F. 28 : Image MEB-BSE de la section radiale des tubes réalisés avec propylène (7 sccm à gauche, 15 sccm à droite) et zone de préchauffage

D'après les profils de composition chimique présentés en figure V-F. 29, la diminution du rapport Si/C se fait de manière progressive et démarre d'un excès de silicium relativement limité, puisque sa teneur maximale est de l'ordre de 60 %at., pour les tubes élaborés avec 7 et 15 sccm de C_3H_6 .



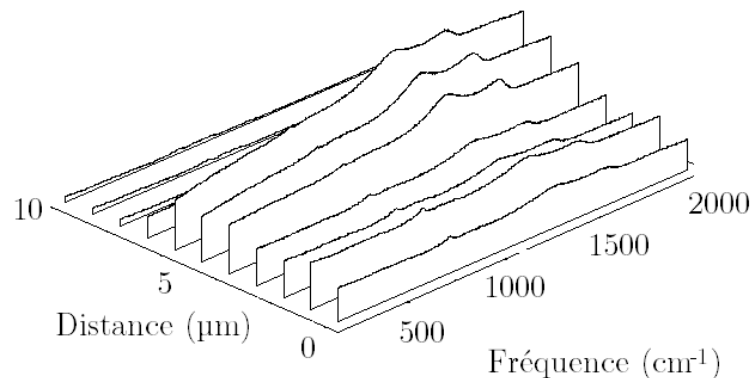
V-F. 29 : Compositions chimiques radiales obtenues par WDS pour les tubes réalisés avec 7 sccm (gauche) et 15 sccm (droite) de C_3H_6 et zone de préchauffage

Les profils de composition chimique indiquent que la partie excédentaire en Si ne représente dans ces conditions que 27 % de l'épaisseur totale, soit une cinquantaine de microns. Il est possible de constater dans ces figures une transition plus progressive que dans le cas des

tubes précédents, ce qui rapproche l'évolution structurale de celle obtenue pour les monofilaments SiC-CVD de dernière génération, comme les SCS Ultra [CHO 2005].

L'ajout de propylène dans la phase gazeuse a un effet à la fois sur la proportion de la couche SiC+Si et sur sa teneur en Si. Le temps de séjour prolongé imposé au mélange réactif dans le four de préchauffage, y compris au propylène qui est ajouté en amont, permet de combiner les deux effets de l'appauvrissement en espèces réactives siliciées et de l'ajout d'hydrocarbures réactifs dans la phase gazeuse.

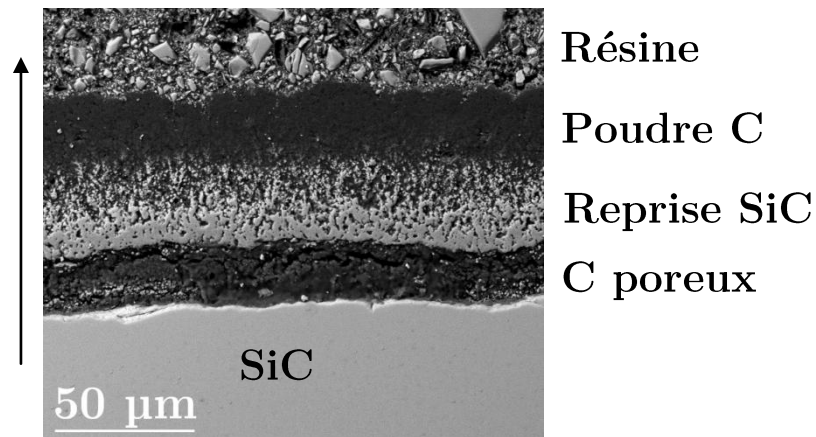
Si la composition chimique du dépôt se rapproche de la stœchiométrie, avec 15 sccm de C_3H_6 , l'excès de carbone n'est jamais obtenu. Pourtant, sur la partie interne du tube, à la surface du dépôt, une zone très sombre est présente sur quelques micromètres. L'analyse par spectroscopie Raman indique bien les bandes caractéristiques du carbone, comme le montre la figure V-F. 30. Sur les tronçons de tube non enrobés, le nettoyage des tubes à l'éthanol montre que cette partie riche en carbone n'est pas adhérente au reste du tube et s'élimine facilement.



V-F. 30 : Profil Raman à l'extrémité du dépôt réalisé avec 3 %vol. de C_3H_6 et zone de préchauffage, démontrant la présence de carbone

Afin de mieux comprendre ce phénomène, un dépôt a été réalisé dans les mêmes conditions mais avec un déplacement de l'inducteur plus lent (rendu possible par le remplacement du moteur d'entraînement). Le dépôt obtenu a ainsi une épaisseur de 400 μm . La surface interne du tube présente la même couche de carbone, mais plus épaisse, qui a pu être observée au MEB. Sa structure est poreuse, comme illustré dans la figure V-F. 31. Un pointé EDS sur cette zone permet de vérifier qu'il s'agit bien de carbone, dans lequel quelques grains de SiC ont pu être incorporés. La présence d'environ 10 % d'oxygène est expliquée par

l'infiltration de la résine d'enrobage dans les porosités. Cette couche de carbone semble bien cette fois résulter d'un phénomène de nucléation homogène, pour un temps de séjour élevé et un mélange riche en hydrocarbures réactifs.



V-F. 31 : Image MEB-BSE illustrant la phase interne riche en C du tube réalisé avec 3 %vol. de C_3H_6 et zone de préchauffage

E. Conclusions

L'élaboration de tubes épais de SiC à l'aide du réacteur APCVD mis en place a été présentée à travers ce chapitre. Dans la configuration de dépôt finalement retenue, à savoir le dépôt en parois chaudes sur les parois internes d'un substrat de silice avec la réalisation préalable d'une interphase de pyrocarbone, il est possible d'élaborer au défilé des tubes longs de plusieurs dizaines de centimètres par déplacement du coffret d'induction le long du substrat. Leur extraction du substrat est rendue possible par le dépôt préliminaire de PyC qui, combiné à la différence de coefficients de dilatation entre la silice et le SiC, favorise la délamination. Les tubes obtenus bénéficient de l'état de surface extrêmement lisse de la silice sur la face externe, mais la croissance du dépôt aboutit à l'apparition d'un état de surface plus nodulaire en fin de dépôt.

Des dépôts ont été effectués en configuration statique afin de comprendre la formation du dépôt lors de la translation de la zone chaude. Comme détaillé dans le chapitre précédent, les dépôts réalisés sans déplacement présentent un profil d'épaisseur en cloche directement lié à celui de la température. Il est de plus asymétrique car le temps de séjour du gaz augmente le

long de son trajet dans le tube, ce qui implique une maturation et un appauvrissement progressif du mélange réactif. D'après le mécanisme réactionnel proposé précédemment, il est ainsi logique que la première partie du dépôt, élaborée à basse température et faible temps de séjour, présente un excès de silicium. Ce profil longitudinal de composition chimique et d'épaisseur se répercute sur la nature du dépôt le long de l'épaisseur du tube élaboré au défilé. Les tubes obtenus sont ainsi constitués de deux couches aux caractéristiques distinctes. La première couche est déposée à basse température et faible temps de séjour. Il s'agit d'une partie SiC+Si constituée de cristallites nanométriques de carbure de silicium et de silicium. La seconde couche correspond à du carbure de silicium pur sous forme de cristallites colonnaires micrométriques et fautées, orientées préférentiellement avec l'axe $[1\ 1\ 1]$ parallèle à la direction de dépôt.

Afin de limiter la présence de silicium libre dans le tube, des axes d'améliorations supplémentaires ont été étudiés. L'ajout d'un précurseur de carbone, le propylène dans le cadre de ces travaux, permet de déplacer de manière significative la frontière entre les deux parties, limitant ainsi la zone SiC+Si déposée à basse température et faible temps de séjour, au profit de la zone SiC pur. De petites quantités de propylène permettent d'aboutir à des changements importants, mais elles sont également source d'obstruction du tube par les sous-produits solides de réaction.

Le second axe d'amélioration, l'ajout d'un réacteur destiné à préchauffer les gaz de façon à les faire réagir en amont du réacteur CVD principal, ne modifie pas la structure bicouche ni la composition et la proportion des deux couches de manière significative, mais elle aboutit en revanche à une amélioration de l'état de surface interne du dépôt et à la disparition des sous-produits dans le réacteur principal. Ainsi, les derniers tubes élaborés ont pu bénéficier du concours des deux voies d'amélioration, aboutissant ainsi à la réalisation de tubes présentant un rapport Si/C égal à 1 sur la majeure partie du profil radial.

Les différents tubes élaborés sont caractérisés d'un point de vue thermomécanique dans le dernier chapitre de ce mémoire. Les comportements observés y sont corrélés avec la structure et la composition chimique qui viennent d'être détaillées.

CHAPITRE VI :

Caractérisation mécanique des tubes de SiC :

Relations structure-propriétés

A. INTRODUCTION.....	198
B. CARACTERISATION MECANIQUE DU TUBE DE REFERENCE	199
B.1. ÉTUDE DES PROPRIETES MECANQUES LOCALES.....	199
B.2. CARACTERISATION DE LA RUPTURE.....	201
<i>B.2.a. Principe.....</i>	<i>201</i>
<i>B.2.b. Résultats expérimentaux</i>	<i>202</i>
<i>B.2.c. Reconstitution d'un module apparent.....</i>	<i>206</i>
<i>B.2.d. Conclusions sur le matériau à température ambiante.....</i>	<i>208</i>
B.3. COMPORTEMENT DU MATERIAU EN TEMPERATURE.....	208
<i>B.3.a. Dilatométrie entre 25 °C et 1200 °C.....</i>	<i>209</i>
<i>B.3.b. Fluage du tube de référence</i>	<i>215</i>
<i>B.3.c. Mesure du module de Young en température</i>	<i>216</i>
C. RELATIONS STRUCTURE PROPRIETES.....	218
C.1. PRESENTATION DES DIFFERENTES CONDITIONS CONSIDEREES	218
C.2. COMPARAISON DES PROPRIETES LOCALES.....	218
C.3. PROPRIETES MECANQUES MACROSCOPIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE.....	223
<i>C.3.a. Résultats et interprétation</i>	<i>223</i>
<i>C.3.b. Conclusions sur les essais C-ring.....</i>	<i>225</i>
C.4. ÉTUDE DES MODIFICATIONS DE TENUE MECANIQUE EN TEMPERATURE.....	226
<i>C.4.a. Essais de dilatométrie et phénomènes parasites.....</i>	<i>226</i>
<i>C.4.b. Évolution du module en température.....</i>	<i>227</i>
<i>C.4.c. Résistance au fluage.....</i>	<i>229</i>
D. CONCLUSIONS.....	232

A. Introduction

Le dernier chapitre de ce mémoire de thèse s'attache à la caractérisation mécanique des tubes élaborés à l'aide du procédé APCVD.

Le matériel employé pour cette étude a été décrit dans le chapitre II. Ainsi, les propriétés intrinsèques des tubes seront déterminées à l'aide d'essais de nanoindentation, alors que le comportement à l'échelle macroscopique sera caractérisé à l'aide d'essais sur éprouvettes en C, permettant l'emploi de méthodes adaptées aux céramiques tubulaires fragiles, comme la compression C-ring. Enfin, le comportement à haute température des tubes de SiC sera caractérisé à l'aide d'analyses thermomécaniques. Cette dernière série de caractérisation mécanique regroupe des mesures dilatométriques, du module de Young en température, et de résistance au fluage.

Ce chapitre est structuré de manière à mettre en évidence les corrélations entre le comportement mécanique et la composition chimique, caractérisée dans le chapitre précédent.

Une première partie s'attache à la caractérisation mécanique complète du tube qualifié dans le chapitre précédent de « référence ». Les déroulements des essais et les phénomènes communs à l'ensemble des tubes y seront détaillés, et des premières relations entre structure et propriétés seront établies.

Les résultats obtenus pour des tubes de SiC réalisés avec des paramètres opératoires différents seront ensuite confrontés à ceux du tube de « référence ». L'étude des propriétés locales constituera ainsi la deuxième partie de l'étude, puis la comparaison des résultats des essais C-ring à température ambiante constituera la troisième partie. Les différents essais en température seront discutés dans une quatrième partie pour les conditions dans lesquelles ils ont pu être menés.

Enfin, une dernière partie s'attache à critiquer les résultats obtenus et à conclure ce dernier chapitre du mémoire.

B. Caractérisation mécanique du tube de référence

Pour rappel, les conditions d'élaboration des tubes de référence sont :

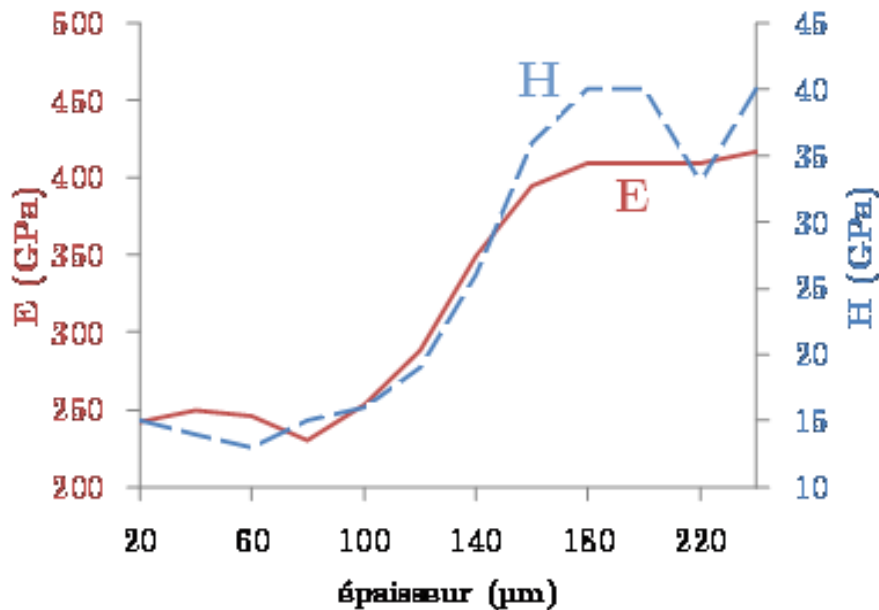
$$\alpha = 3, T = 1200 \text{ °C}, Q_{\text{tot}} = 500 \text{ sccm}, V_0 = 0,25 \text{ cm/min}$$

B.1. Étude des propriétés mécaniques locales

La nanoindentation est une technique de mesure locale de propriétés du matériau. Le dispositif de nanoindentation et la procédure utilisée sont décrits dans le chapitre II. L'essai a été effectué sur une fine lame issue d'un enrobage et polissage miroir d'un des tronçons du tube. L'obtention d'une tranche très fine (0,5 mm) permet de limiter les problèmes liés à l'application effective de la charge par l'indenteur sur l'échantillon.

Des empreintes régulièrement espacées de 20 μm ont pu être réalisées afin de suivre l'évolution des propriétés mécaniques locales dans l'épaisseur du tube. Sur l'échantillon de référence de 240 μm d'épaisseur de paroi, il est ainsi possible d'effectuer une douzaine d'empreintes permettant la mesure de l'évolution du module élastique et de la dureté le long du dépôt. Les profils de module et de dureté obtenus sont donnés en vis-à-vis dans la figure VI-F.

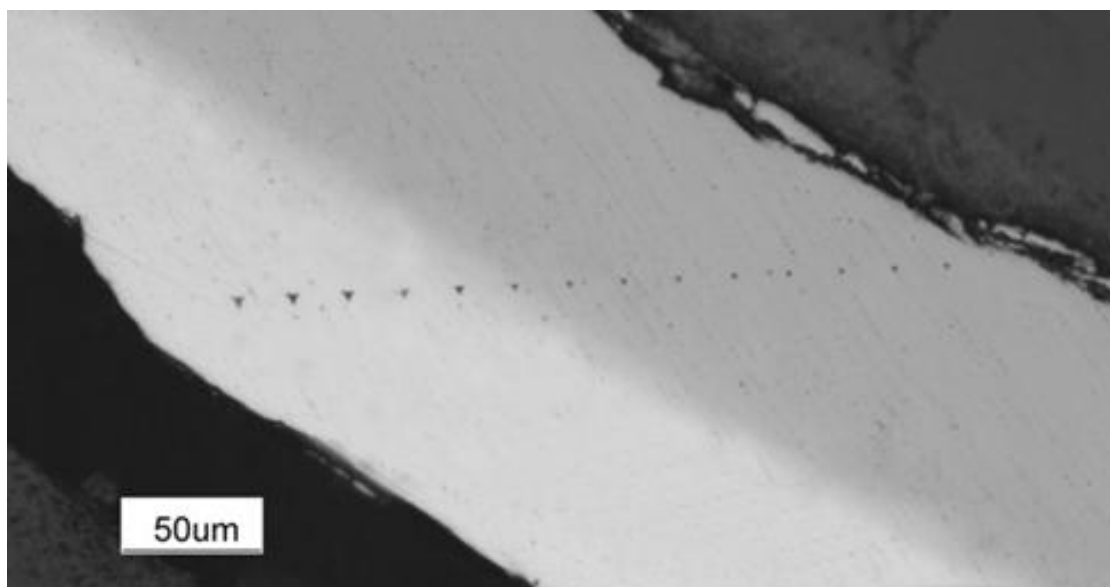
1.



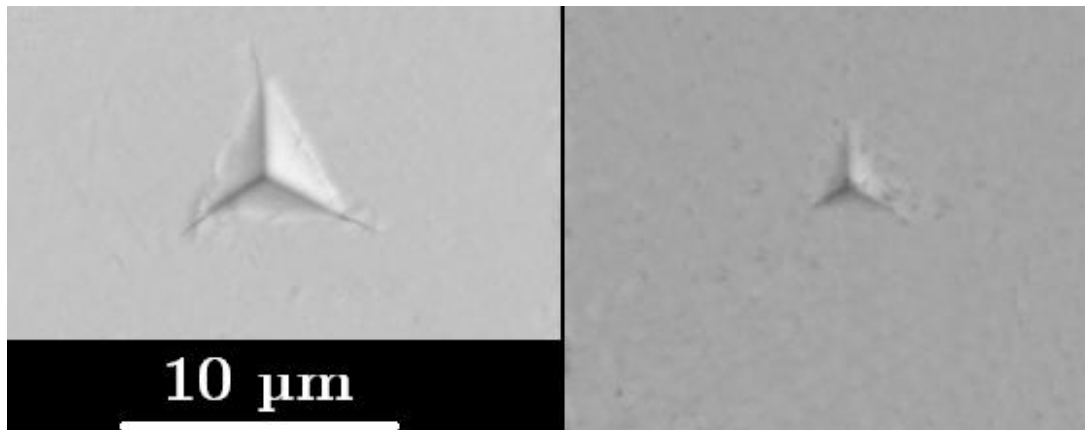
VI-F. 1 : Profil radial de module de Young et de dureté obtenu par nanoindentation pour le tube de référence ($\alpha = 3, T = 1200 \text{ °C}, Q_{\text{tot}} = 500 \text{ sccm}, V_0 = 0,25 \text{ cm/min}$)

Le profil obtenu présente deux zones distinctes, que ce soit pour E ou H. La première partie est étudiée jusqu'à la 8^{ème} empreinte, soit environ 160 μm sur l'épaisseur totale de 240 μm de l'échantillon. Elle présente des propriétés médiocres, avec un module approchant de $E_1 = 250$ GPa et une dureté également faible ($H_1 = 15$ GPa). La seconde partie présente de meilleures propriétés mécaniques, puisque le module E_2 varie aux alentours de 400 GPa et la dureté H_2 autour de 40 GPa. A titre de comparaison, le module mesuré pour un échantillon de SiC pur commercial est de 410 GPa. Les duretés obtenues sont également en accord avec les valeurs obtenues pour des dépôts de SiC-CVD filamentaires [DYO 1998].

Cette différence de propriétés à l'échelle locale est à relier directement avec l'analyse physicochimique effectuée dans le chapitre précédent. Pour rappel, le tube de référence présente une couche externe de type SiC+Si sur environ 60% de l'épaisseur totale, suivi d'une couche de SiC pur sur l'épaisseur restante. Il est logique que les propriétés mécaniques de la partie excédentaire en Si soient plus faibles que celles du dépôt de SiC pur. Le fait que le module et la dureté soient plus faibles est liée à la présence de silicium libre, matériau bien plus souple que SiC ($E_{\text{Si}} = 150$ GPa). La différence de dureté des deux zones du dépôt est visible sur les figures VI-F. 2 et VI-F. 3, par la différence de taille de l'empreinte laissée par l'indenteur.



VI-F. 2 : Zone étudiée après nanoindentation sur un échantillon de référence



VI-F. 3 : Différence de profondeur de pénétration selon la zone étudiée
(gauche : SiC+Si, droite : SiC)

Il serait intéressant de relier les valeurs de modules obtenues à la teneur en silicium pour la couche externe. Les autres tubes longs caractérisés présentant des compositions chimiques sensiblement différentes, il sera possible d'étudier ce point dans la partie suivante.

B.2. Caractérisation de la rupture

B.2.a. Principe

Alors que l'étude des propriétés locales nécessite simplement l'utilisation d'un échantillon enrobé poli, ce qui correspond au même protocole de préparation que pour les caractérisations physicochimiques, la réalisation d'essais mécaniques macroscopiques requiert des échantillons spécifiques. Le protocole de préparation de ces éprouvettes en forme d'anneau entaillé – communément appelé C-ring – est détaillé dans le Chapitre II.

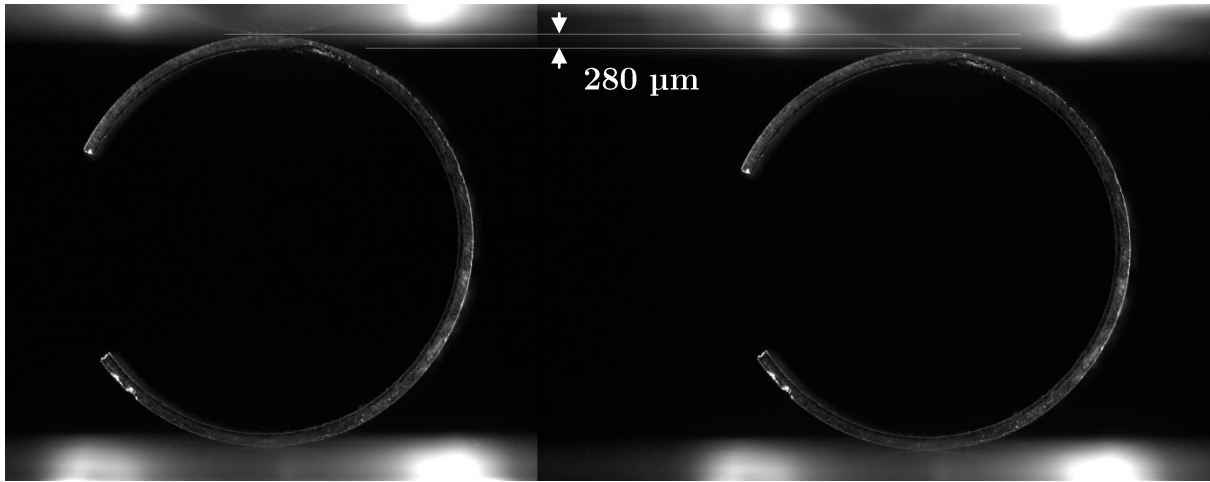
La contrainte à la rupture et le module élastique du tube peuvent être caractérisés par l'intermédiaire d'essais de compression sur ces éprouvettes. La présentation du principe de la compression sur C a été effectuée dans le chapitre II et des calculs par la méthode des éléments finis ont permis de valider les expressions analytiques reliant les déplacements observés au module E de la structure ainsi qu'à la contrainte à la rupture σ_R .

B.2.b. Résultats expérimentaux

Ce paragraphe concerne les essais de compression C-ring réalisés à partir du tube long dit "de référence", duquel une quinzaine de tronçons aux faces polies ont pu être testés. Le reste des tranches débitées à partir du tube ont servi à la caractérisation physicochimique, aux essais de nanoindentation et aux caractérisations thermomécaniques détaillées plus loin, sans compter ceux ayant été détériorés pendant les différentes étapes de préparation.

Des séries d'images ont été prises à l'aide d'une caméra CCD pendant certains essais, permettant de constater la déformation maximale de l'éprouvette avant rupture. Comme indiqué dans la figure VI-F. 4, le déplacement enregistré est de l'ordre de 280 μm . Pour rappel, il a été montré dans le Chapitre II que les extrémités d'un tube de SiC de 200 μm d'épaisseur ayant une contrainte à rupture de 600 MPa et un module de 450 GPa pouvait se déplacer de près de 400 μm avant rupture. La gamme de déplacement avait donc été correctement ciblée par ces calculs préliminaires.

Le tableau VI-T. 1 récapitule les différentes valeurs obtenues lors des essais. Le module d'élasticité observé pour le matériau pris dans sa globalité est intermédiaire entre celui mesuré localement par microindentation dans la partie externe, riche en Si, et la partie interne, pure. Les valeurs obtenues varient de manière assez importante d'un échantillon à l'autre. Ces fluctuations sont plus vraisemblablement dues aux incertitudes de mesures des dimensions des éprouvettes (notamment l'épaisseur de paroi qui intervient au cube dans la formule) qu'à une dispersion des propriétés du dépôt. De par la structure du dépôt et la présence de deux couches successives aux propriétés très différentes, le module mesuré, compris entre 216 et 453 GPa, correspond à un module global, dit « de structure », c'est-à-dire le module qu'aurait un matériau homogène, isotrope et de même géométrie. Il ne s'agit pas d'un module élastique caractérisant la rigidité intrinsèque du matériau, comme ce qui a pu être présenté concernant la nanoindentation.



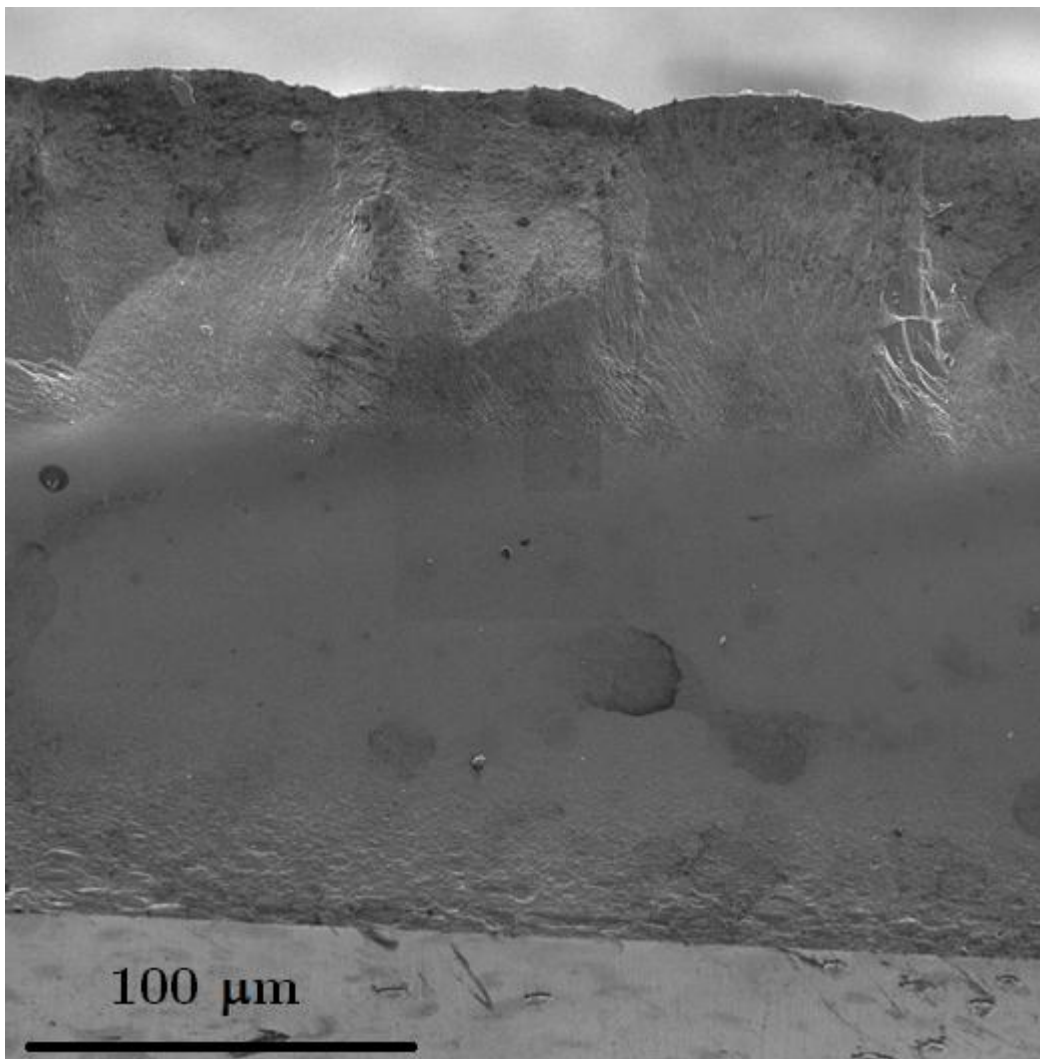
VI-F. 4 : Déformation maximale d'une éprouvette C-ring avant rupture
(gauche : état initial, droite : état final)

b (mm)	R(mm)	r (mm)	e (mm)	σ_R (MPa)	E (GPa)	ϵ_R (%)
4,21	4,02	3,76	0,258	196	259	0,08
4,28	4,02	3,76	0,272	637	321	0,20
4,55	4,02	3,76	0,258	292	236	0,12
4,25	4,05	3,79	0,258	198	216	0,09
5,04	4,08	3,87	0,203	442	375	0,12
4,49	4,08	3,87	0,199	268	322	0,08
4,47	4,08	3,87	0,203	467	403	0,12
4,57	4,08	3,87	0,203	266	316	0,08
4,45	4,08	3,87	0,203	277	335	0,08
4,70	4,08	3,87	0,203	599	385	0,16
4,43	4,08	3,87	0,218	596	394	0,15
5,04	4,08	3,87	0,203	291	402	0,07
4,57	4,08	3,87	0,203	616	453	0,14
6,40	4,02	3,79	0,230	254	252	0,10
4,90	4,00	3,77	0,230	268	223	0,12

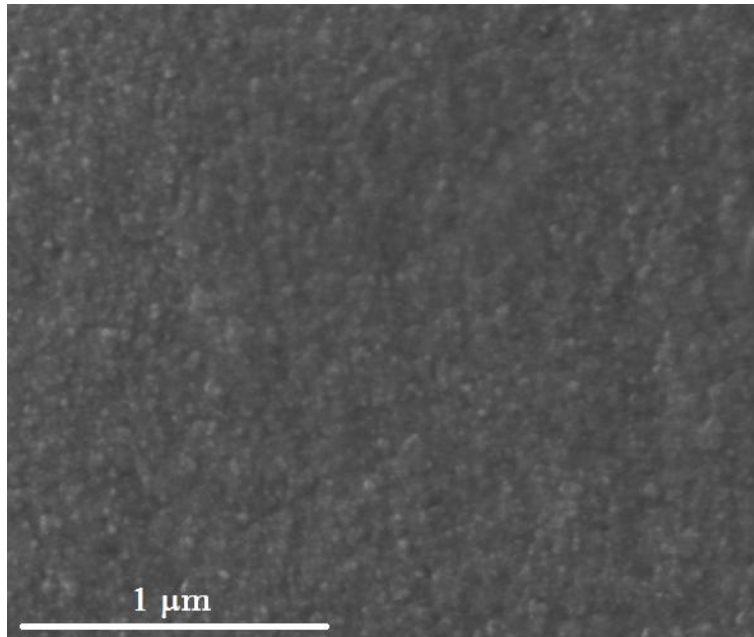
VI-T. 1 : Propriétés mécaniques à la rupture pour le tube de référence
($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm, $V_0 = 0,25$ cm/min)

Les contraintes atteintes à la rupture sont également très dispersées, ce qui peut témoigner d'une rupture s'amorçant au niveau de défauts de taille très variable. Afin de vérifier ce point, des observations de fractographies ont été effectuées au MEB. La figure VI-F. 5 présente le faciès de rupture généralement observé sur les échantillons du tube de référence. La

rupture du matériau indique que les deux couches successives n'ont pas du tout le même comportement. La partie externe, constituée de grains nanométriques de silicium et de SiC, est normalement sollicitée en traction (Chapitre II). Le faciès de rupture y apparaît globalement plan et lisse. L'observation à plus fort grandissement révèle un aspect granuleux très fin (VI-F. 6). Cependant, le faciès de l'extrémité de cette partie est plus rugueux et présente des ondulations orthogonales à la direction de croissance sur les premiers micromètres observés dans la figure VI-F. 5.

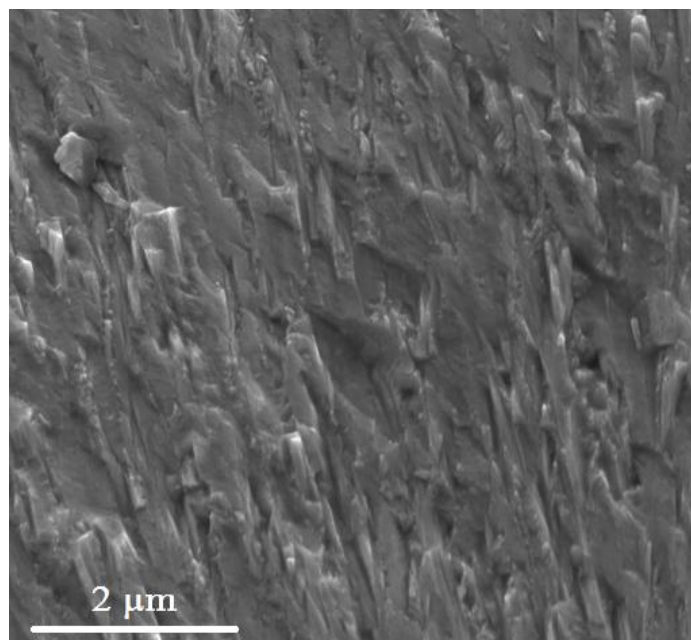


VI-F. 5 : Fractographie MEB d'un morceau de C du tube de référence
($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $Q_{\text{tot}} = 500$ sccm, $V_0 = 0,25$ cm/min)



VI-F. 6 : Faciès de rupture dans la zone SiC+Si

Cet aspect pourrait être lié à un excès de silicium moins important et à une microstructure légèrement différente. En effet, le profil de composition WDS correspondant (figure V-F. 10) indique un taux de Si libre légèrement moins important dans cette zone, ce qui pourrait éventuellement être expliqué par une température dans le tube substrat plus élevée dans les premiers instants de ce dépôt. **La partie interne est constituée de cristallites colonnaires micrométriques de SiC orientés de manière préférentielle, comme observé par MET dans le Chapitre V, et présente une rupture qui longe les joints de grain, comme le montre un agrandissement de cette seconde zone (figure VI-F. 7).**



VI-F. 7 : Faciès de rupture dans la zone SiC

Il est difficile de juger de l'endroit où s'amorce la rupture, surtout pour une pièce constituée de parties avec des microstructures si différentes. Il est toutefois possible d'émettre l'hypothèse que la partie externe SiC+Si sollicitée en traction, aux propriétés mécaniques médiocres et au faciès à rupture globalement lisse est la première à céder. En effet, les zones à proximité du siège de la rupture présentent usuellement un faciès lisse dans le cas des céramiques monolithiques tandis que les zones où la propagation de fissure se poursuit ensuite brutalement présentent un faciès tourmenté comme dans la partie interne en SiC pur de notre échantillon où la rupture longe les joints de grains.

B.2.c. Reconstitution d'un module apparent

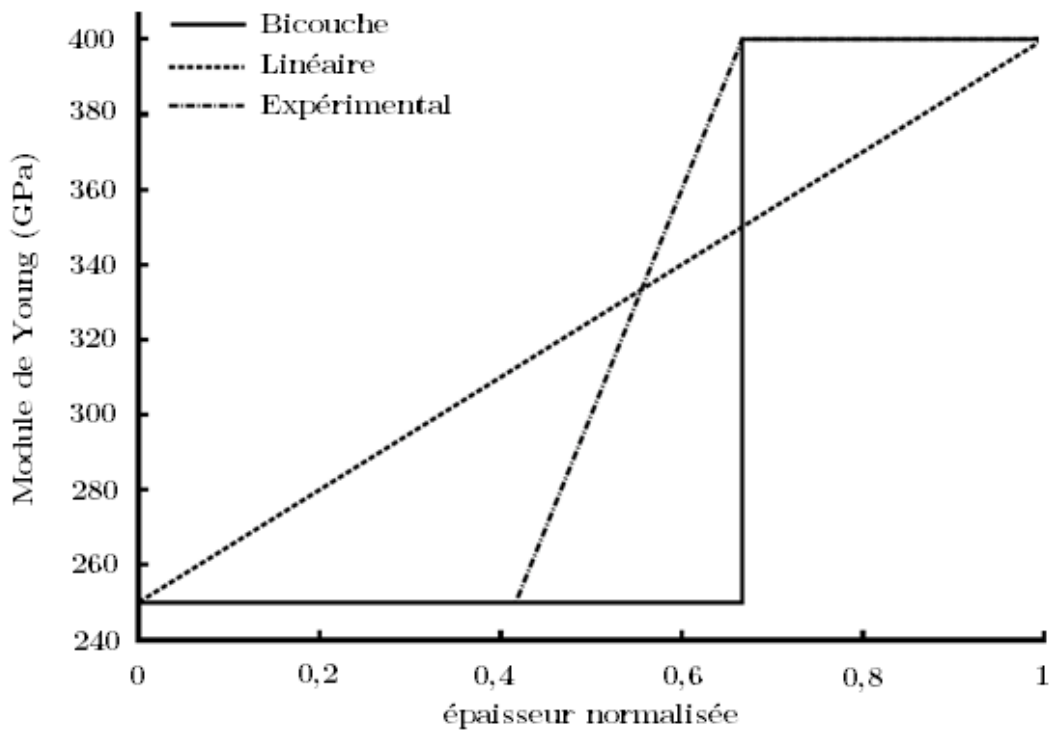
Il serait intéressant de calculer le « module structure » global de l'éprouvette C-ring en tenant compte de l'évolution locale du module de Young dans l'épaisseur du dépôt bicouche, puis de le comparer avec les résultats obtenus par les expériences de compression C-ring et le modèle analytique (équation II.8). Pour cela, la méthode des éléments finis a été retenue.

Le code Python est utilisé pour réaliser ces calculs. La figure VI-F. 8 présente les trois différents profils de module de Young qu'il est possible d'utiliser : (i) selon l'hypothèse bicouche, qui est l'approche la plus simple, (ii) selon l'hypothèse d'évolution linéaire le long de l'épaisseur et (iii) selon l'hypothèse tri-couche où la couche intermédiaire est une couche de transition avec gradient linéaire de composition, comme dans le profil radial mesuré par nanoindentation (figure VI-F. 1).

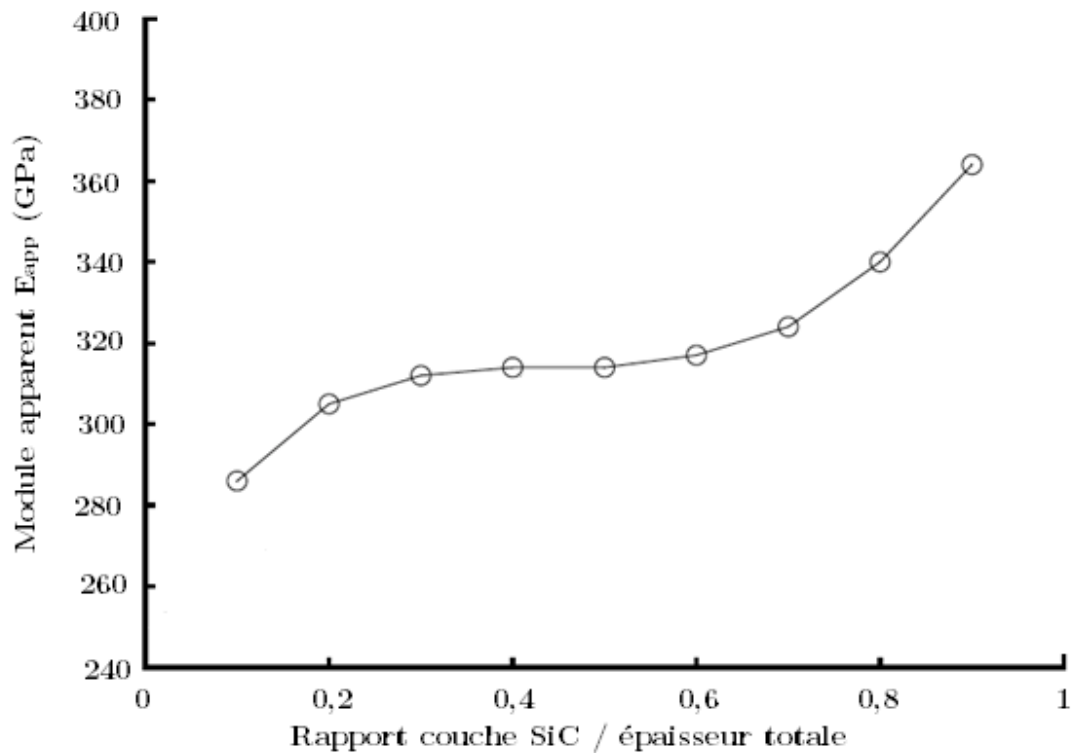
Pour les trois hypothèses et avec un rapport d'épaisseur de couches SiC+Si/SiC = 40/60 dans le premier cas, le module de Young global de l'éprouvette est proche de 315 GPa. Ainsi, la première hypothèse d'un matériau bicouche basique peut être retenue comme modèle pour calculer ensuite le module de Young apparent (« module structure ») du C en faisant varier la proportion relative de chacune des phases.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure VI-F. 9. Ils permettent de constater que l'évolution du module global est assez peu influencée par la modification d'épaisseur relative de la couche excédentaire en silicium par rapport à celle de SiC. Sur toute une gamme,

où la couche de SiC pur représente de 20 à 70 % de l'épaisseur totale, le module apparent reste compris entre 300 et 320 GPa.



VI-F. 8 : Evolutions du module de Young local le long de l'épaisseur utilisées pour le calcul d'un module apparent du C selon les hypothèses (i) bicouche, (ii) évolution linéaire et (iii) un profil proche du profil de nanoindentation expérimental



VI-F. 9 : « Module de Young structure » d'un bicouche en forme de C obtenu pour différentes proportions relatives des couches

B.2.d. Conclusions sur le matériau à température ambiante

Le tube synthétisé dans les conditions de référence présente une couche externe constituée de nanocristallites de SiC et de Si sur près de 60 % de l'épaisseur totale, puis une couche interne texturée formée de microcristallites colonnaires de SiC sur les 40% restants. Cette microstructure a été reliée aux conditions d'élaboration dans le Chapitre V, la partie externe excédentaire en silicium étant déposée à basse température et avec une faible maturation de la phase gazeuse lors du passage de la partie amont de la zone de chaude.

Les résultats de nanoindentation montrent la différence importante de dureté et de module entre les deux couches déposées. Celle proche de la stœchiométrie possède des propriétés mécaniques semblables à celle du SiC-CVD commercial, tandis que la partie SiC+Si est beaucoup plus souple. Il en résulte un module apparent moyen lors des essais macroscopiques sur le tube, à savoir la compression sur éprouvettes en C.

Les valeurs obtenues via ce test sont assez dispersées, notamment à cause de l'influence forte des dimensions de l'éprouvette sur le résultat obtenu par le calcul analytique. Une erreur d'appréciation de l'épaisseur de paroi b de 10 μm peut ainsi faire varier la valeur de E_{app} d'une cinquantaine de gigapascals. La valeur moyenne est cependant de l'ordre de 300 GPa, ce qui a pu être comparé avec des valeurs théoriques pour des calculs par éléments finis de module d'un matériau bicouche comme le nôtre.

Cette étude théorique a été poussée plus loin, puisque l'influence de la proportion de chacune des zones sur la valeur du module apparent a été calculée. Il est apparu que sur une grande plage de proportions, la valeur restait dans un intervalle de 20 GPa, entre 300 et 320 GPa. Cette information sera à prendre en compte lors de la comparaison des propriétés mécaniques de ce tube de référence avec les autres tubes élaborés dans le Chapitre V. La section suivante présente les travaux entrepris afin de caractériser les propriétés thermomécaniques du tube de SiC-CVD.

B.3. Comportement du matériau en température

L'installation d'analyse thermomécanique (ATM) a permis la réalisation des essais décrits dans le Chapitre II. Les éprouvettes caractérisées ont été préparées en forme de C, avec

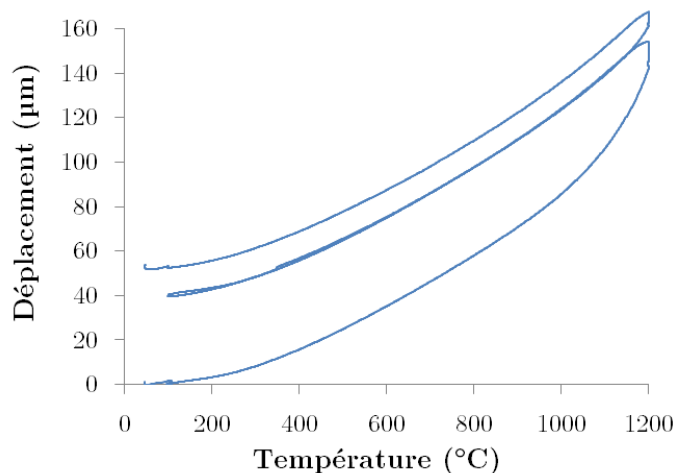
les mêmes caractéristiques géométriques que pour les mesures de contrainte et de module élastique à température ambiante. Cette géométrie a en effet été utilisée à plusieurs reprises pour caractériser la résistance au fluage de céramiques tubulaires [LIM 1997]. Ainsi, l'évolution des propriétés mécaniques pourra être étudiée en fonction de la température. Le comportement en dilatation thermique du matériau, sa résistance au fluage et l'évolution de son module élastique sont étudiés dans cette section, pour des températures comprises entre 25 °C et la température d'élaboration du tube : 1200 °C.

B.3.a. Dilatométrie entre 25 °C et 1200 °C

La mesure de dilatation s'effectue sous charge très faible, pour que le fluage n'affecte pas la déformation du matériau enregistrée. La montée en température doit être assez lente pour que la température de l'échantillon puisse être relativement proche de celle de la consigne. Deux cycles consécutifs de montée et redescente depuis la température ambiante jusqu'à un bref palier de 10 minutes à 1200 °C ont été conduits sous une charge de 5 g. Cela correspond à une contrainte environ cent fois inférieure à la contrainte à la rupture moyenne constatée. La montée et la redescente en température sont effectuées à 3°C par minute.

B.3.a.i. Résultats obtenus

L'application des deux cycles de température sur un anneau en C issu du tube de référence aboutit au résultat présenté dans la figure VI-F. 10.



VI-F. 10 : Courbe $\Delta\delta=f(T)$ obtenue en dilatométrie pour un C correspondant aux conditions d'élaboration de référence ($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm, $V_0 = 0,25$ cm/min)

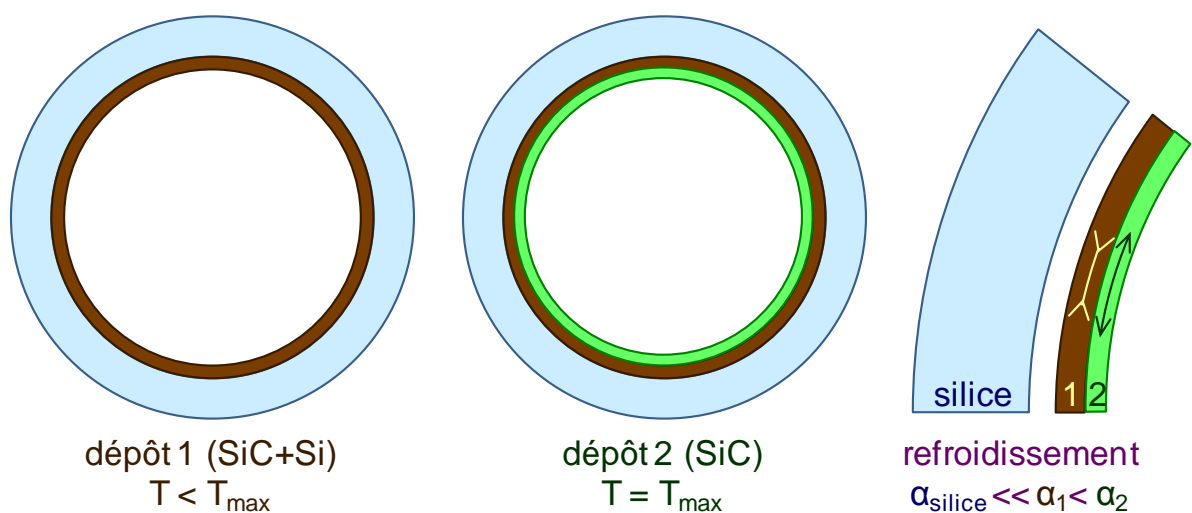
Les deux cycles déplacement-température présentent des phénomènes irréversibles. Une augmentation forte de la pente est détectée pendant la première montée en température à partir de 1000 °C. Une fois le premier palier de 1200 °C atteint, le C continue à se dilater à température fixée, ce qui n'est pas caractéristique de la dilatation thermique proprement dite, mais vraisemblablement d'une déformation à l'état visqueux due à la relaxation de contraintes internes d'origine thermique et/ou à une évolution microstructurale de l'échantillon. Lors de la redescente en température, la courbe est moins infléchie mais le retour à 100 °C montre un déplacement résiduel de 40 μm par rapport à la position initiale.

Le deuxième cycle de température présente un comportement irréversible moins prononcé avec un déplacement résiduel trois fois plus faible qu'après le premier cycle. Il est probable que la majeure partie des phénomènes irréversibles, de relaxation de contraintes par écoulement visqueux ou d'évolution microstructurale, ait eu lieu lors du premier traitement thermique et n'affecte pratiquement plus le second. Il est donc légitime de supposer que la déformation lors du second cycle ne rend compte que de phénomènes thermiques (dilatation pure), voire thermomécaniques (dilatation thermique + déformations élastiques).

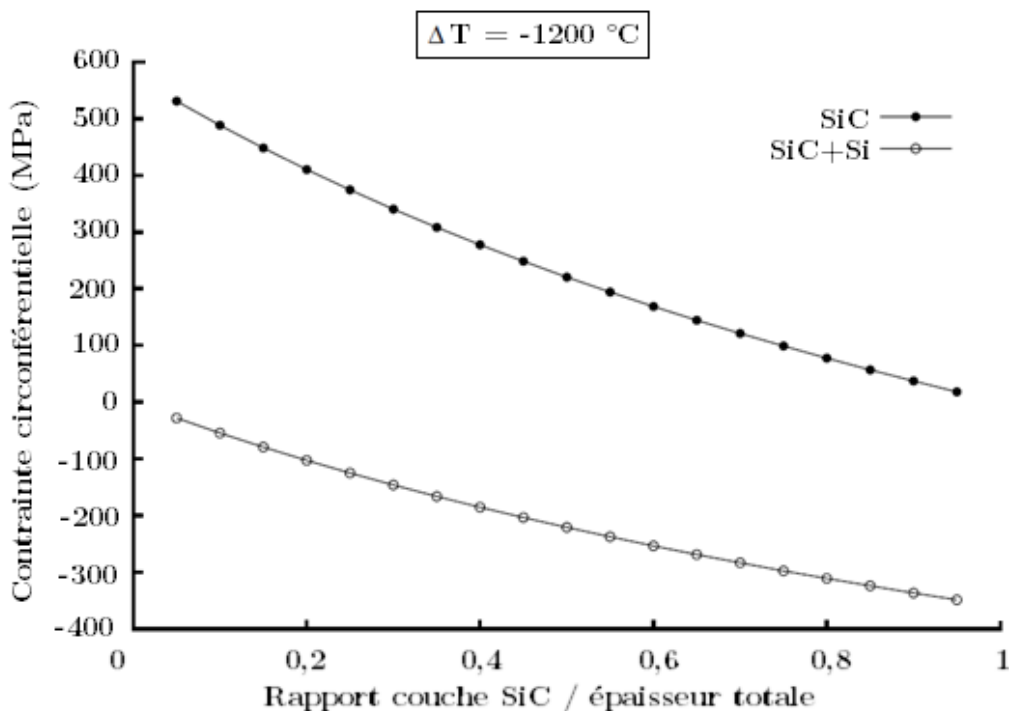
La valeur du coefficient de dilatation peut être alors estimée au cours du second cycle de chauffe. Le déplacement $\Delta\delta$ de 68 μm enregistré de 400 °C à 1000 °C correspond à un coefficient de dilatation de $1,4 \times 10^{-5}\text{K}^{-1}$. Cette valeur est anormalement élevée par rapport aux coefficients de dilatation thermique du silicium ou du carbure de silicium (respectivement de l'ordre de 3 et $5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$). Une telle valeur de α ne correspond pas à un coefficient de dilatation intrinsèque d'un matériau à base SiC+Si, car elle serait alors située entre les deux valeurs extrêmes du silicium et de SiC. Il s'agit plutôt d'une valeur « apparente » de la dilatation thermique d'une structure en C bilame, constituée de deux matériaux de α et E différents. Du fait de la différence de α , une variation de température génère des contraintes opposées dans les couches qui déforment le C bilame. Ce point sera rediscuté plus loin et fera l'objet d'une modélisation thermomécanique.

B.3.a.ii. Mise en évidence des contraintes résiduelles

Les essais de dilatation thermique suggèrent la présence de contraintes résiduelles d'origine thermique au sein du matériau élaboré. Celles-ci sont directement liées au procédé de dépôt, au cours duquel une couche de SiC pur est déposée sur une couche excédentaire en silicium possédant un coefficient de dilatation thermique plus faible. Lors du refroidissement du tube bicouche synthétisé en sortie de zone chaude, le matériau se contracte. La différence des coefficients de dilatation thermiques des deux couches entraîne alors une mise en contrainte relative de chacune d'elles comme indiqué à la figure VI-F. 11. Les contraintes après refroidissement ont été calculées au sein de chacune des couches en fonction de leurs épaisseurs relatives, en supposant les deux couches purement élastiques et que la température de dépôt T_{\max} est de 1200 °C. Pour la couche interne de SiC pur, les valeurs de module, de coefficient de Poisson et de coefficient de dilatation thermique ont été prises respectivement à 400 GPa, 0,2 et $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et pour la couche externe de SiC+Si (60% en volume de Si), les valeurs ont été estimées à 250 GPa (indentation), 0,2 et $3,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (une simple loi des mélanges s'applique [DON 2008]). Le niveau de contrainte est constant dans chacune des deux couches. Les valeurs obtenues sont présentées figure VI-F. 12.



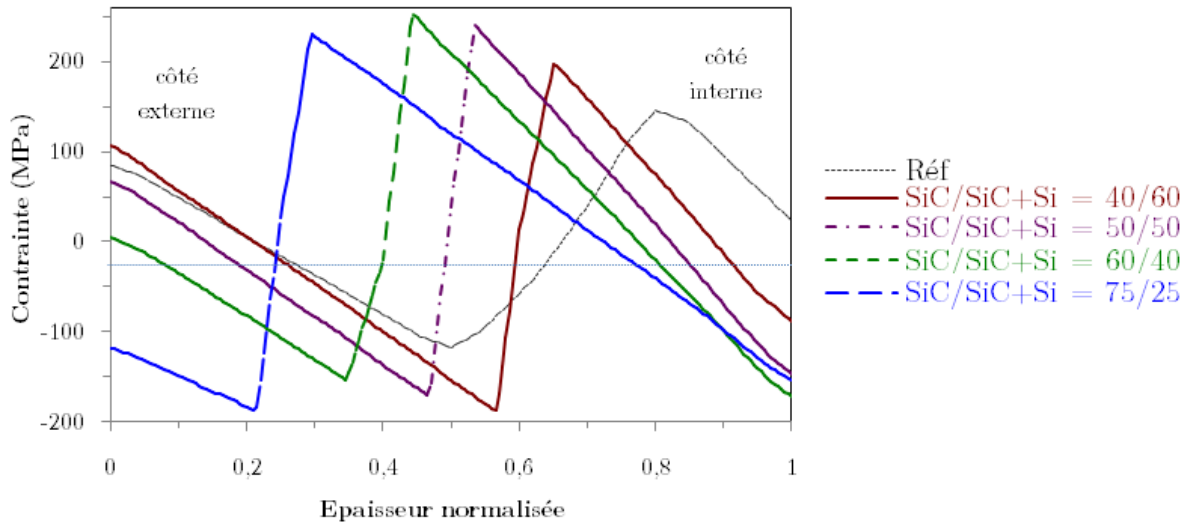
VI-F. 11 : Mise en contrainte du tube lors du procédé de dépôt APCVD au défilé



VI-F. 12: Contraintes résiduelles au sein de chacune des couches du tube en fonction de la proportion de la couche interne sur l'épaisseur totale

Au sein du tube à température ambiante, la couche de SiC pur est en tension, alors que la couche SiC+Si est en compression. De plus l'équilibre des forces impose que le niveau de contrainte augmente dans une couche, lorsque son épaisseur relative diminue.

Cet état de contrainte n'est pas conservé après l'usinage des tronçons tubulaires en éprouvettes en C. Une fois entaillé, le C se déforme spontanément pour atteindre un nouvel état d'équilibre à froid, ce qui entraîne une redistribution des contraintes dans l'épaisseur de l'éprouvette. Les nouvelles répartitions des contraintes internes ont été calculées pour de telles éprouvettes en C obtenues à partir de tubes élaborées à 1200 °C, pour la référence (en prenant un compte le profil réel de composition et de propriétés dans l'épaisseur) et pour différentes proportions de sous-couches SiC/SiC+Si (hypothèse de deux couches homogènes juxtaposées) ; elles sont reportées à la figure VI-F. 13.



VI-F. 13 : Distributions radiales des contraintes résiduelles dans la paroi (pour une épaisseur totale de 200 μm) de C issus de tubes élaborés à 1200 $^{\circ}\text{C}$ dans le cas du profil de composition expérimental de référence ou dans le cas de bicouches.

Dans tous les cas après entaille du tube, on observe un « redressement » des profils de contraintes résiduelles, d'une forme en paliers (dans le tube) à une forme en « dents de scie » (dans le C, Fig. VI-F. 13). L'amplitude de variation au niveau de l'interface demeure autour de 400 MPa quelles que soient les proportions des couches SiC/SiC+Si. Dans le cas du profil de composition expérimental de référence, cette valeur est atténuée par rapport au cas de la simple bicouche mais demeure toutefois supérieure à 250 MPa. Il est également intéressant de noter que si la couche externe SiC+Si est initialement en compression dans le tube, la surface externe de l'éprouvette en C se retrouve au contraire en tension, aussi bien dans le cas de la référence que dans le cas de C bicouches avec une épaisseur relative de couche interne en SiC pur allant jusqu'à 60 %. Inversement, la surface interne de SiC pur, qui est initialement en tension dans le tube, peut se retrouver en compression après découpe du C.

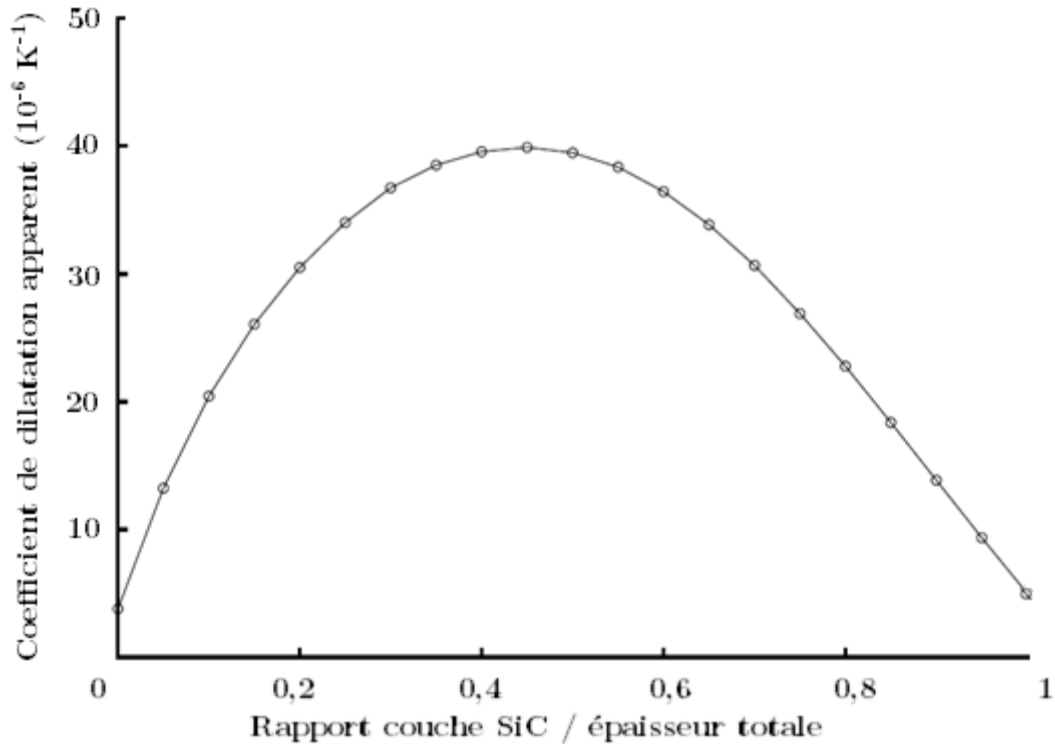
B.3.a.iii. Évaluation du coefficient de dilatation thermique « apparent »

Nous avons vu que la valeur anormalement élevée du coefficient de dilatation thermique du C était due à sa structure bilame.

En suivant les mêmes hypothèses simplificatrices que lors de l'étude du module élastique à température ambiante, une variation de température d'un C-ring bicouche a été

simulée à partir d'un calcul par éléments finis. La déformation du C résultante a été tracée en fonction de T et le $\alpha(T)$ apparent correspondant a pu être ainsi déterminé.

Les résultats de calcul de coefficient de dilatation apparent pour différentes proportions des zones SiC et SiC+Si sont présentés dans la figure VI-F. 14.



VI-F. 14 : évolution du coefficient de dilatation thermique apparent calculé aux éléments finis pour une éprouvette bicouche en C en fonction de la proportion des couches

Alors que les valeurs à 0 et 1 correspondent respectivement à la couche SiC+Si externe ($3,8 \times 10^{-6}$) et SiC interne (5×10^{-6}), les valeurs déterminées lors de la simulation pour la bicouche sont bien supérieures à celles des matériaux pris séparément. Pour une proportion équivalente des deux couches dans le C, un maximum de $40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ est atteint. L'ordre de grandeur de ce résultat est en accord avec la mesure expérimentale effectuée sur l'éprouvette qui était de $\alpha = 14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ de 400 à 1000 °C. La différence peut être due aux incertitudes de mesure ou à des hypothèses erronées de calcul.

Ce phénomène appelé « effet bilame » [CHI 2001] est couramment utilisé dans les thermomètres ou les thermostats.

B.3.b. Fluage du tube de référence

B.3.b.i. Principe et cycle thermique

Un essai de résistance au fluage consiste à mesurer en fonction du temps la déformation du tube à chaud soumis à une charge constante suffisamment élevée. Dans le cadre de cette étude, la charge sera fixée à 1 N, ce qui correspond, dans l'hypothèse d'un échantillon homogène, à une contrainte maximale de l'ordre de 100 MPa (voir Chapitre II). Le programme de fluage est constitué d'une succession de paliers de 10 h à des températures croissantes (500 °C, 800 °C, 1000 °C, 1100 °C et 1200 °C).

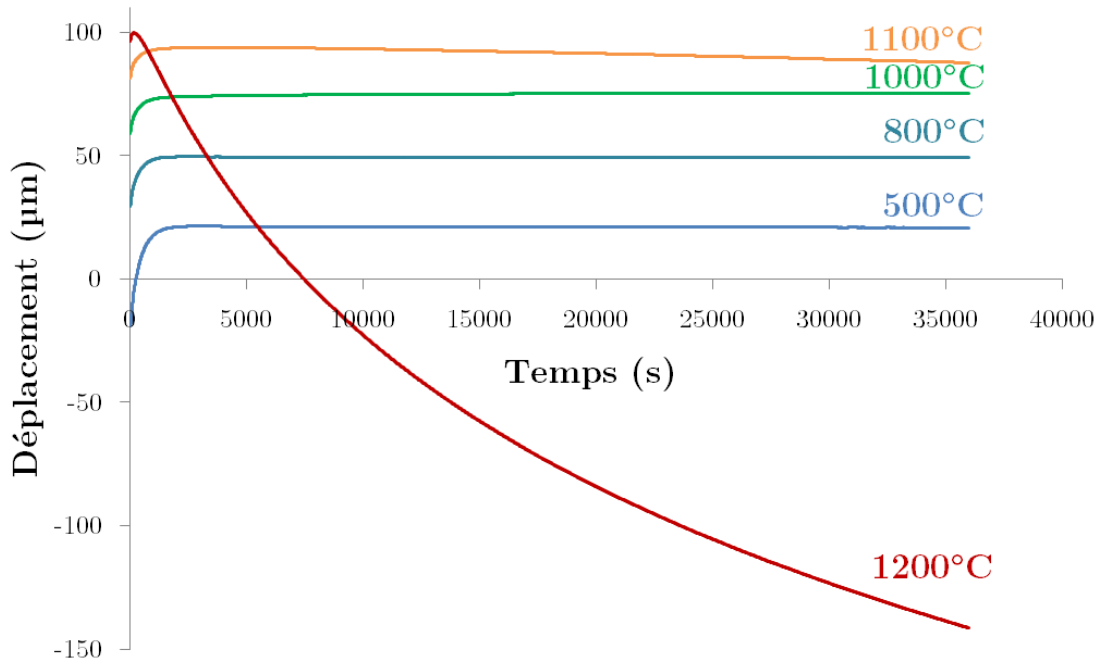
Le comportement du matériau en fonction du temps est donné dans la figure VI-F. 15 pour chacune des températures étudiées (un déplacement négatif correspond à la fermeture du C).

La déformation en fluage n'est vraiment constatée qu'à partir de 1100 °C. En revanche pour toutes les températures, on observe un bref régime transitoire qui est consécutif aux phénomènes thermomécaniques qui viennent d'être évoqués. En effet lors de la rapide montée en température d'un palier à l'autre, le C s'ouvre par effet bilame. Le régime transitoire initial correspond alors sans doute à l'établissement de l'équilibre de température de l'échantillon dans l'enceinte. A 1200 °C, la déformation en fluage devient beaucoup plus conséquente. Le déplacement atteint 250 µm au bout de 10 h de maintien à 1200 °C.

A 1200°C, la forme de la courbe de fluage n'est pas linéaire mais se rapproche plutôt de celle d'une loi puissance:

$$\delta(t) = At^p \quad (\text{VI.II})$$

Cette forme complexe (avec une diminution continue de la vitesse au cours du temps) est probablement en partie liée à la structure bicouche de l'échantillon. En effet la couche SiC+Si, qui est beaucoup plus sensible au fluage, va rapidement relaxer la contrainte. Ceci va aboutir à un rechargement de la couche de SiC pur, qui est elle plus résistante au fluage.



VI-F. 15: Courbes $\Delta\delta = f(t)$ obtenues sous charge de 100 g pour un C correspondant aux conditions d'élaboration de référence à 500 °C, 800 °C, 1000 °C, 1100 °C et 1200 °C ($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm, $V_0 = 0,25$ cm/min)

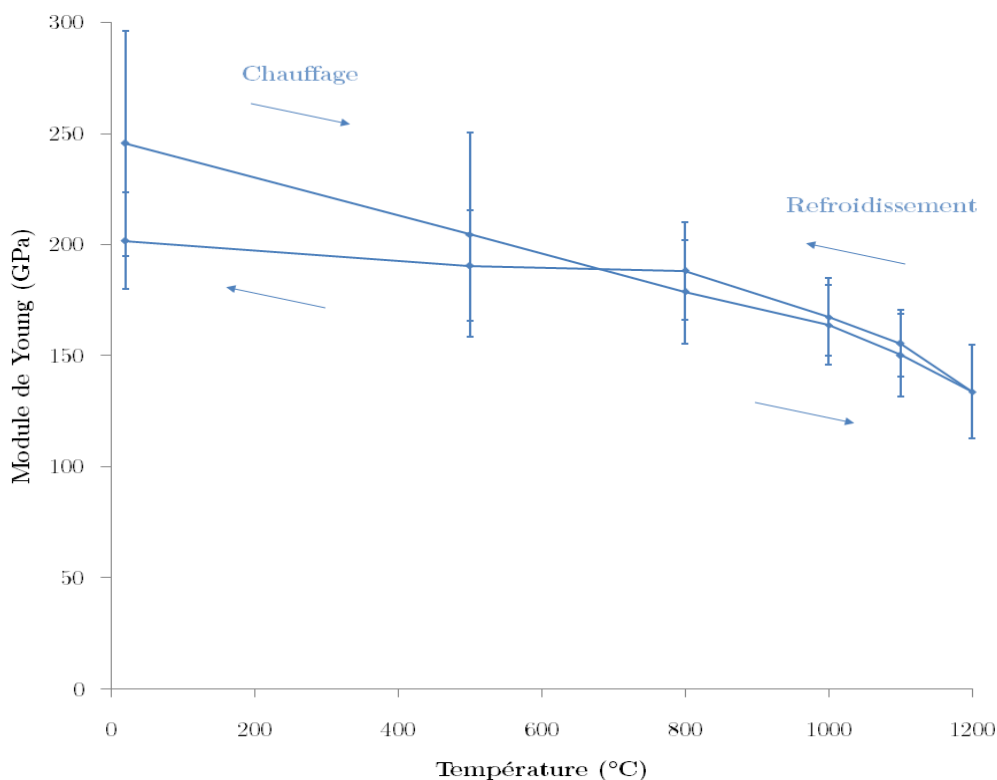
B.3.c. Mesure du module de Young en température

Pour réaliser les mesures du module élastique en fonction de la température, le C-ring est soumis à des cycles de charge-décharge (1 g – 10 g) à différents paliers de température (température ambiante, 500 °C, 800 °C, 1000 °C, 1100 °C et 1200 °C) à température croissante et décroissante, afin de mettre en évidence une éventuelle évolution irréversible du module, consécutive à une évolution structurale à haute température.

La courbe $E = f(T)$ est ensuite tracée. Une correction par soustraction de la complaisance du système est nécessaire. Pour cela, un cycle est réalisé dans les mêmes conditions mais sans échantillon. La figure VI-F. 16 indique la variation du module d'un échantillon issu du tube long étudié dans ce chapitre. Les barres d'incertitude calculées à partir de considérations géométriques sont représentées sur le graphique.

Le module à température ambiante calculé grâce ce nouvel essai est de l'ordre de 250 ± 50 GPa. Il correspond aux valeurs basses obtenues précédemment lors des essais de compression C-ring (tableau VI-T. 1).

Le module élastique diminue fortement à partir de 800 °C, passant de 250 GPa à température ambiante à 130 GPa à 1000 °C. Cette chute importante de propriétés est consécutive à la présence de Si libre qui commence à se ramollir vers 1000 °C. Les monofilaments SiC-CVD présentant des zones excédentaires en Si montraient un comportement similaire à haute température [CHO 2005]. Lors du refroidissement, le module ré-augmente avant de se stabiliser autour de 200 GPa, valeur toutefois inférieure à celle d'origine. Ce caractère irréversible pourrait être le témoin d'une évolution structurale au sein du dépôt. Il pourrait également résulter de la relaxation de contraintes résiduelles d'origine thermique par écoulement visqueux de zones riches en silicium libre. Les phénomènes visqueux sont malheureusement trop complexes pour être pris en compte dans une modélisation du comportement thermomécanique.



VI-F. 16 : évolution du module de Young lors d'un cycle thermique pour le tube de référence ($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm, $V_0 = 0,25$ cm/min)

C. Relations structure propriétés

C.1. Présentation des différentes conditions considérées

Les différents tubes testés mécaniquement ont été élaborés grâce aux divers leviers d'amélioration décrits dans le Chapitre V. Pour plus de clarté, les tubes seront identifiés par des diminutifs indiquant la particularité des dépôts vis-à-vis des conditions de référence, pour lesquelles le tube sera nommé **Réf**. Ainsi, les tubes réalisés avec un ajout de X% de propylène dans le mélange réactif sont appelés **PropX**, celui réalisé avec une zone de préchauffage en amont **Réf-ZP** et ceux bénéficiant de ces deux améliorations combinées **PropX-ZP**.

Les tubes réalisés dans les deux conditions extrêmes – **Prop10** et **Prop15-ZP** – n'ont pu être caractérisés car ils n'ont pas pu être produits en quantité suffisante. Ils ont donc été remplacés dans cette partie par des tubes réalisés avec des quantités de propylène légèrement inférieures : **Prop7** et **Prop10-ZP**. Comme attendu, les influences décrites dans le Chapitre V se vérifient bien sur ces échantillons, comme le montre la figure VI-F. 17 qui récapitule les caractéristiques physicochimiques des tubes qui seront étudiés dans ce chapitre par observation MEB-BSE et mesure du profil de composition WDS radial correspondant.

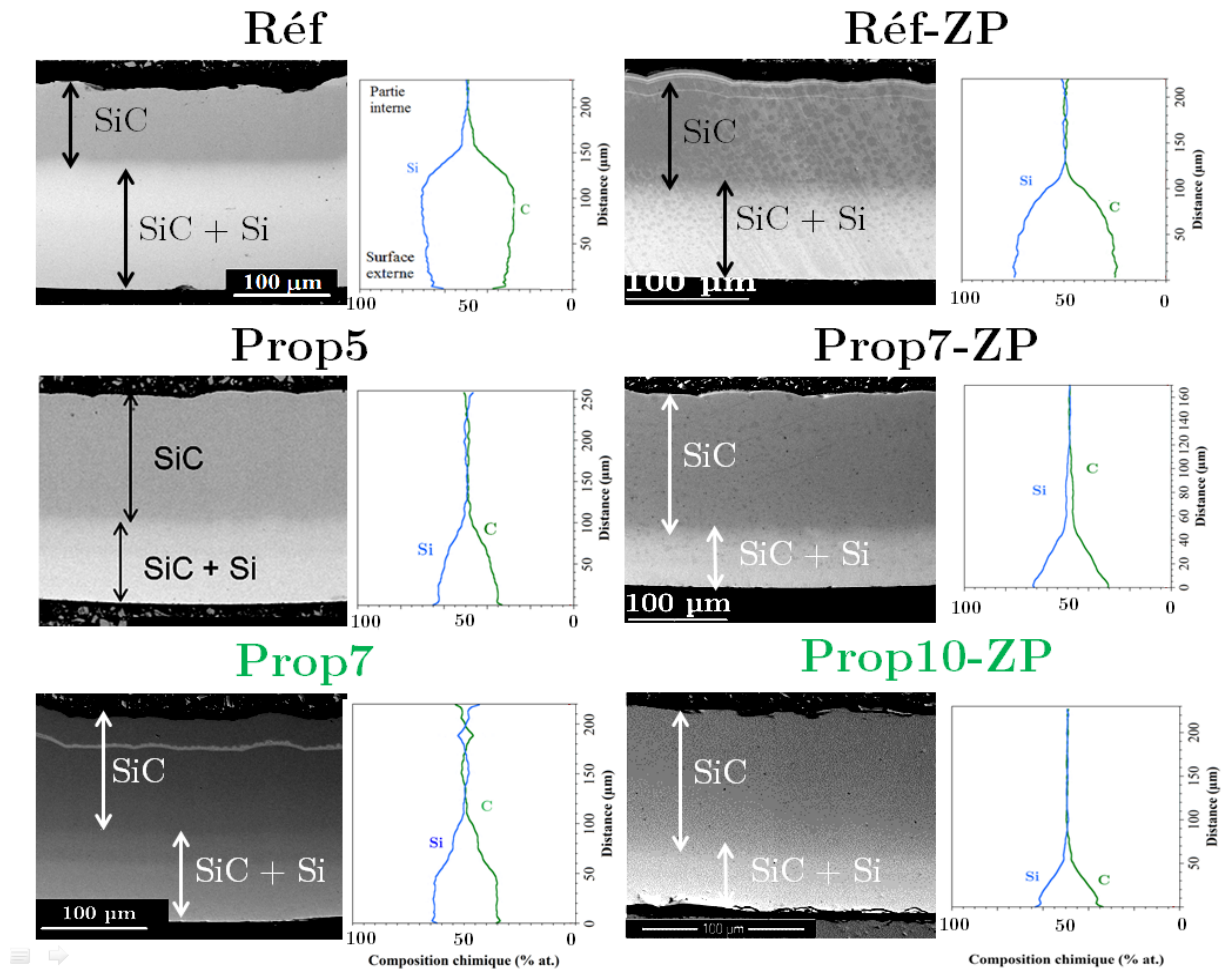
C.2. Comparaison des propriétés locales

Les essais de nanoindentation sur ces différents tubes ont été conduits de la même manière que ceux décrits dans la partie B.1. pour le tube de référence. Les profils de module élastique et de dureté sont répertoriés dans la figure VI-F. 18. Ils sont semblables au premier, à savoir une zone aux propriétés mécaniques médiocres et plusieurs pointés donnant dans une seconde zone des valeurs proches de celle du carbure de silicium pur.

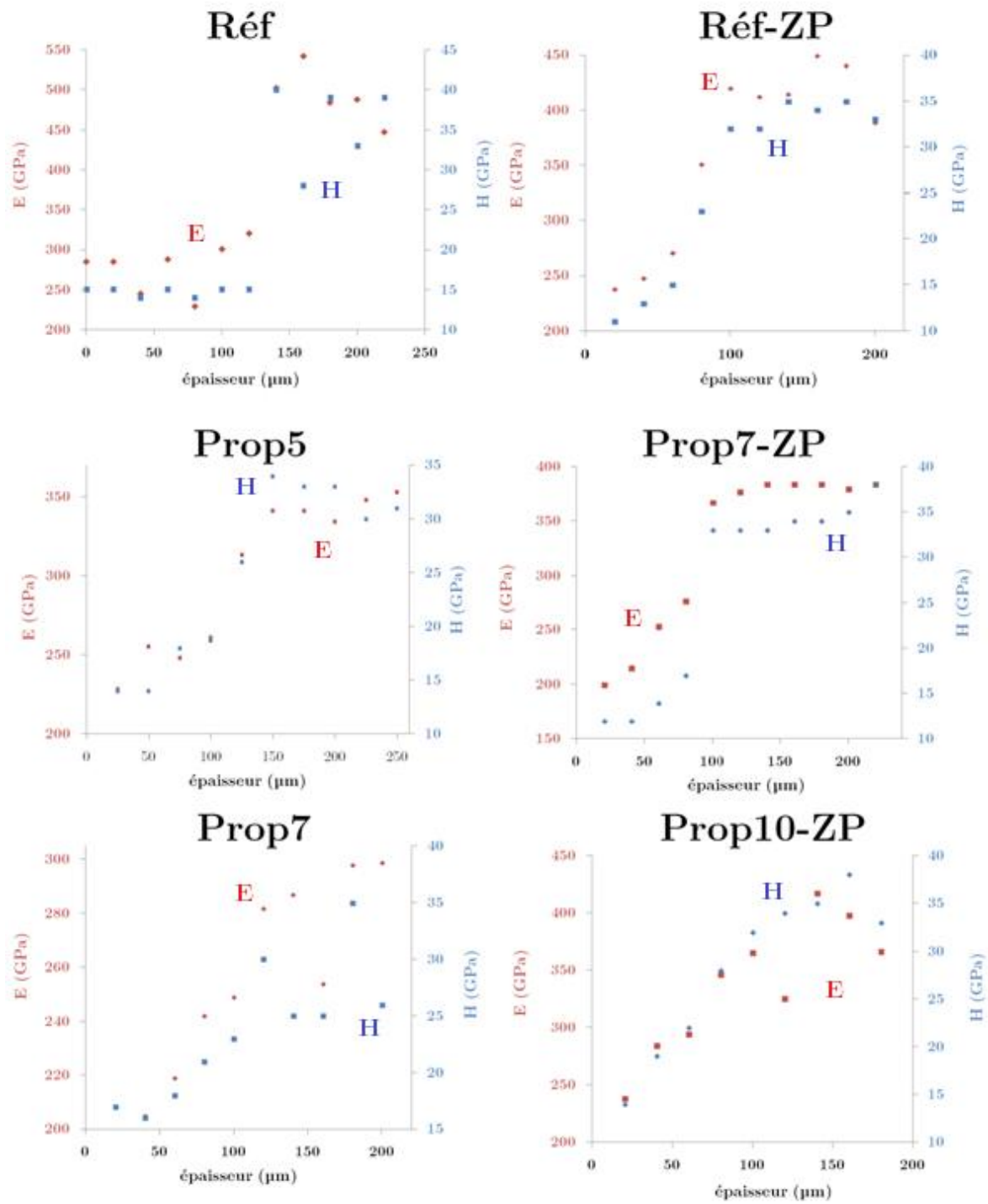
Les moyennes des valeurs de module d'élasticité et de dureté sur chacune des couches en fonction des conditions d'élaboration sont répertoriées dans le tableau VI-T. 2. Ces moyennes ont été calculées à partir des profils présentés dans la figure VI-F. 18. L'épaisseur totale de paroi, la proportion de la couche de SiC pur sur l'épaisseur totale et le pourcentage atomique de silicium mesuré en WDS dans la couche externe sont également rappelés dans ce

tableau. Il a été vérifié à partir des spectres Raman et des mesures de composition chimique à la microsonde que la partie interne est bien en SiC pur.

Les trois dernières lignes concernent les essais C-ring qui seront décrits dans la partie suivante, et qui traduisent le comportement mécanique global du matériau à température ambiante.



VI-F. 17 : Appellation, section transverse observée par MEB-BSE et profil de composition radial associé des différents tubes étudiés dans le chapitre



VI-F. 18 : Bilan des profils de nanoindentation effectués sur les sections polies des tubes correspondant à différentes conditions d'élaboration

	Réf	Prop5	Prop7	Réf-ZP	Prop7-ZP	Prop10-ZP
C ₃ H ₆ (sccm)	0	5	7	0	7	10
α	3					
Q _{tot} (sccm)	500					
T (°C)	1200					
V ₀ (cm/min)	0,25					
T _{ZP} (°C)	-			800		
Épaisseur (μm)	244 ± 18	254 ± 14	228 ± 9,1	183 ± 5	161 ± 4	244 ± 18
Proportion couche SiC	42	59	59	52	55	73
%Si at. couche externe	69 ± 3	61 ± 4	63 ± 4	70 ± 4	64 ± 4	61 ± 1
H couche SiC (GPa)	38	32	32	33	35	33
H couche SiC+Si (GPa)	16	16	21	15	16	18
E couche SiC (GPa)	421	343	404	421	508	378
E couche SiC+Si (GPa)	266	248	327	277	392	272
σ_R (MPa)	375 ± 135	607 ± 96	419	453	370 ± 65	762 ± 85
E (GPa)	329 ± 73	406 ± 77	361	291	278 ± 48	480 ± 35
ϵ_R (%)	0,11 ± 0,03	0,15 ± 0,03	0,12	0,16	0,14	0,16 ± 0,02

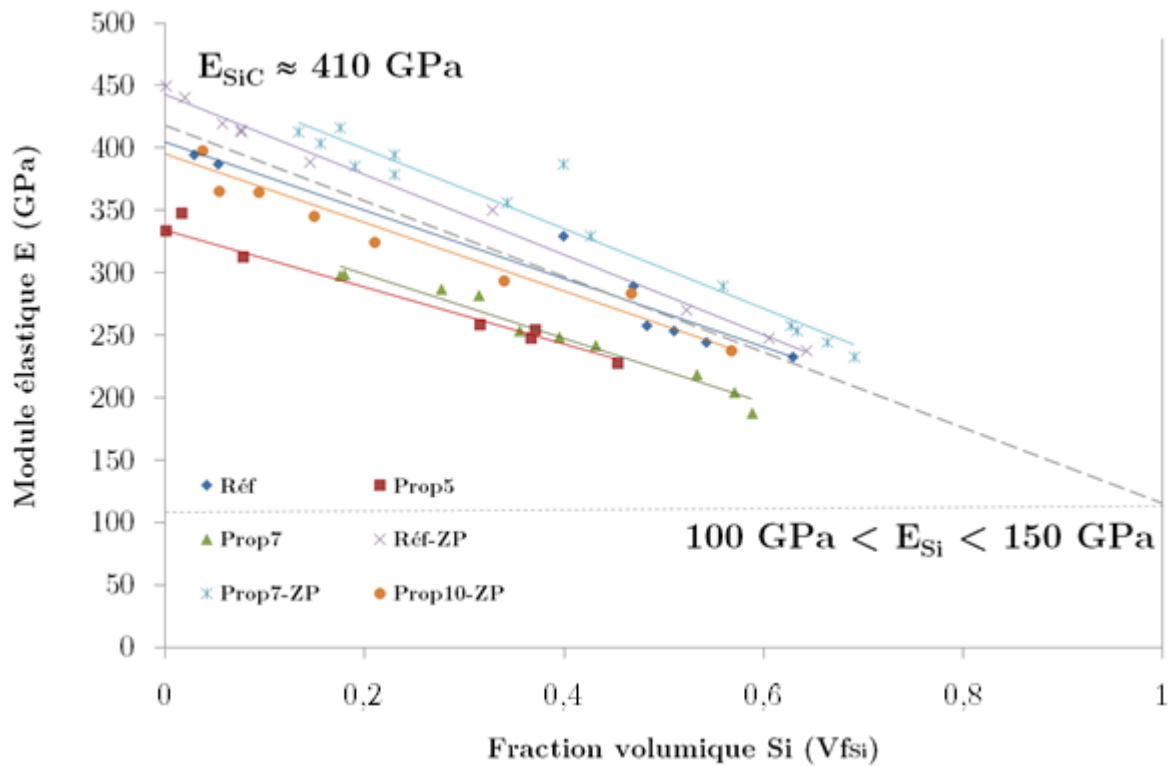
VI-T. 2 : Modules de dureté et d'élasticité des deux parties du tube suivant les conditions de dépôt

Il est difficile de dégager une tendance sur l'influence des conditions de dépôt (zone de préchauffage, ajout de propylène) sur la dureté à l'échelle locale à partir de l'analyse de ces valeurs. Pour une couche du même type, les duretés restent globalement du même ordre de grandeur quelles que soient les conditions de dépôt, la dureté et l'élasticité étant systématiquement moindres dans la couche riche en silicium libre.

Les valeurs de modules obtenues apparaissent plus dispersées que celles des duretés. Cependant, il a été possible de les relier à la fraction volumique de silicium libre ($V_{f_{Si}}$) calculée à partir des compositions chimiques pour chaque condition (Fig. VI-F. 19).

Pour un même échantillon, E semble inversement proportionnel à $V_{f_{Si}}$. Les droites sont proches les unes des autres mais ne se superposent pas toutes exactement et des écarts de

l'ordonnée à l'origine sont notamment constatés sur environ 50 GPa (tableau VI-T. 3). Ces écarts peuvent provenir des résolutions différentes entre les deux types de mesure, les profils de nanoindentation donnant une valeur seulement tous les 20-25 μm , et les profils radiaux de composition WDS tous les 50 nm. Enfin, les essais d'indentation réalisés trop près du bord libre de l'échantillon peuvent également donner des valeurs moins fiables. Cependant, pour chaque condition, les points s'alignent bien. Le décalage entre les droites pourrait s'expliquer par des problèmes de reproductibilité, d'un échantillon à l'autre, dus à la préparation et à des variations de complaisance non prises en compte.



VI-F. 19 : Évolution du module élastique du tube en fonction de la teneur en silicium

	Réf	Prop5	Prop7	Réf-ZP	Prop7-ZP	Prop10-ZP
Pente	-272	-226	-257	-319	-319	-239
Y0	404	334	350	442	463	400
R²	0,9667	0,9567	0,9655	0,9936	0,9413	0,9495

VI-T. 3 : Coefficients des régressions linéaires liant le module du matériau à la teneur en Si

Des modèles ont été proposés dans la littérature afin de prévoir le module de composites particuliers [MAT 2006]. Même si les hypothèses sur la microstructure sont trop simplistes pour être représentatives du matériau réel (grains équiaxes ou circulaires), ces modélisation montrent que le module composite obéit à une simple loi des mélanges du type « parallèle » :

$$E = E_{Si} \times Vf_{Si} + E_{SiC} \times Vf_{SiC}$$

L'ordonnée à l'origine Y_0 représente théoriquement le module élastique de SiC. Il varie ici de 334 à 463 GPa. L'ordre de grandeur obtenu est satisfaisant, bien qu'un peu faible pour les courbes correspondant aux échantillons **Prop5** et **Prop7**. Par extrapolation, il est également possible de déterminer le module de Si, qui serait alors de 130 GPa. Là aussi, l'ordre de grandeur paraît satisfaisant compte tenu de la moins grande précision de l'extrapolation.

C.3. Propriétés mécaniques macroscopiques à température ambiante

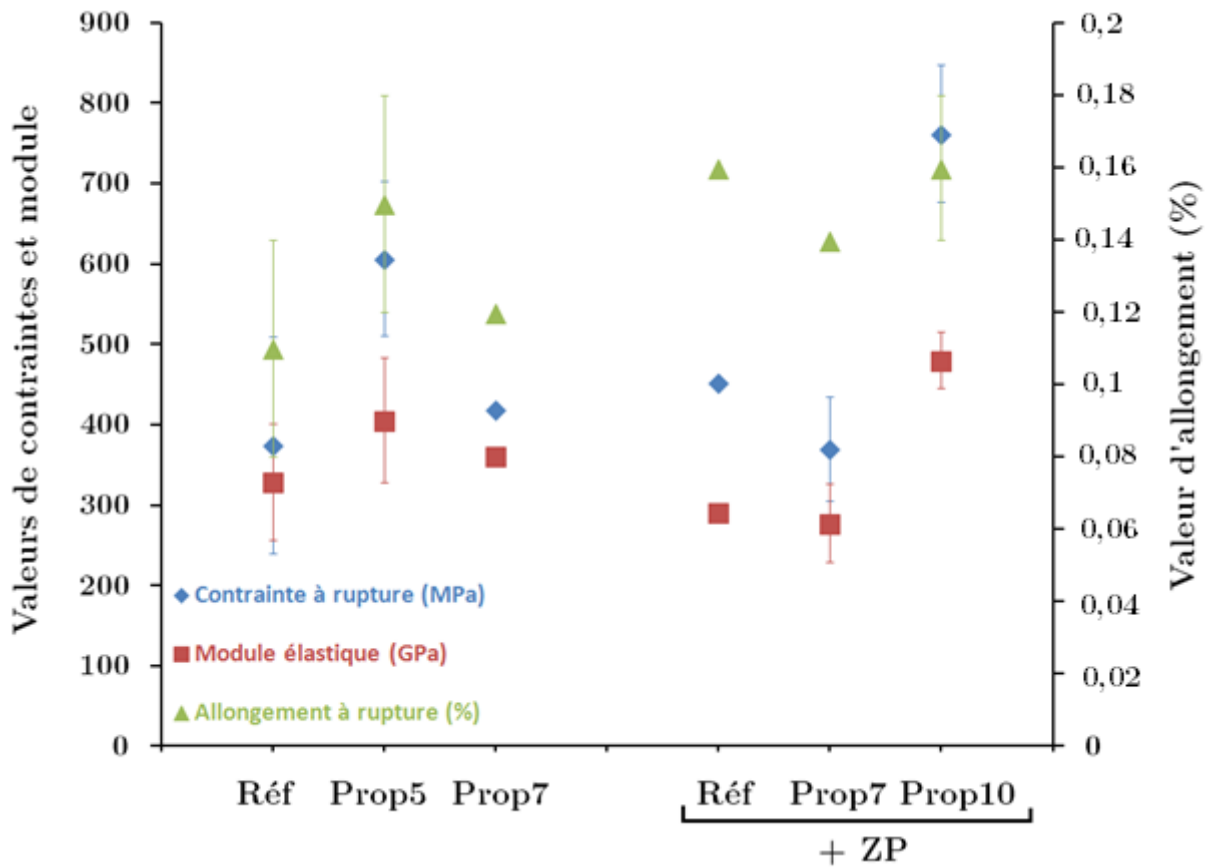
C.3.a. Résultats et interprétation

Les essais de compression C-ring ont également été conduits sur les éprouvettes issues de ces tubes. La moyenne des contraintes maximales à rupture σ_R , des modules de Young E , et de l'allongement maximal à la rupture ϵ_R , ainsi que leur écart type évalué sur le nombre d'échantillons testés sont consignées dans le tableau précédent (VI-T. 2). Ils ont été calculés à l'aide des formules analytiques décrites dans le Chapitre II.

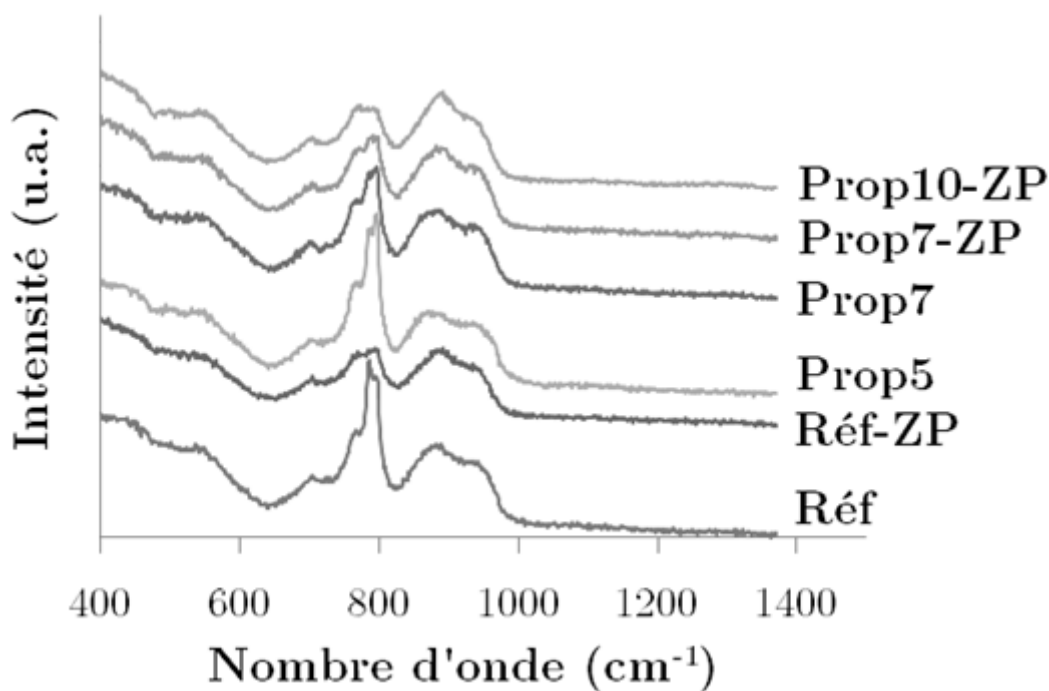
La figure VI-F. 20 permet de récapituler les propriétés mécaniques observées sur les différents échantillons.

L'échantillon **Prop10-ZP** est globalement plus rigide que les autres. Ce résultat est lié à la très forte proportion de la couche interne, avec une valeur du rapport SiC/SiC+Si égale à 73/27 qui sort de la gamme de faible influence sur le module apparent du bilame en forme de C (figure VI-F. 9 partie B.2.c). De plus, cet échantillon possède des propriétés mécaniques à rupture nettement supérieures à celles des autres. Deux explications peuvent être avancées. (i) La couche interne en très forte proportion est en SiC pur de plus faible cristallinité (Fig. VI-F.

21). (ii) Comme l'a montré le calcul des contraintes résiduelles (Fig. VI-F. 13, partie B.3.a.ii), en raison des différences de proportions des deux couches, la surface externe de l'éprouvette en C Prop10-ZP ($\text{SiC}/\text{SiC}+\text{Si} \approx 75/25$) est, contrairement aux autres ($40/60 < \text{SiC}/\text{SiC}+\text{Si} < 60/40$), initialement en compression (figure II-F. 28). Ce cas est particulièrement favorable lors de la compression C-ring, où la surface externe est progressivement amenée en tension.



VI-F. 20 : Bilan des propriétés mécaniques de la structure à température ambiante



VI-F. 21 : Spectres Raman dans la couche SiC pour les différents tubes testés

C.3.b. Conclusions sur les essais C-ring

En résumé, l'ajout de propylène dans des proportions suffisantes au sein de la phase gazeuse, rendu possible par l'adjonction d'une zone de préchauffage, a permis une baisse significative de la proportion de la zone enrichie en Si libre (27%) et un légère diminution de la cristallinité de SiC.

Il semblerait que le meilleur état de surface interne des échantillons ainsi élaborés ne soit pas un moyen d'accroître la résistance à rupture si la proportion de la couche interne de SiC pur n'est pas suffisante. Cela pourrait être lié au fait que la surface externe du C, qui est la plus sollicitée (en traction) lors de la compression C ring, est le lieu de l'amorce d'une rupture prématurée, causée par un état de pré-contraintes résiduelles de traction à l'état initial. Toutefois lorsque l'épaisseur relative de la couche interne de SiC est suffisante (i.e. nettement supérieure à 60 %), l'état de de contrainte initial de la surface externe peut alors passer en compression, ce qui pourrait expliquer que les propriétés à rupture du C ring soient améliorées.

La déformation à la rupture obtenue est de l'ordre de celles généralement obtenues lors d'essais mécaniques sur céramiques denses (0,1 %) et semble insuffisante compte tenu de l'application visée. La présence d'une couche importante riche en Si n'a pas permis

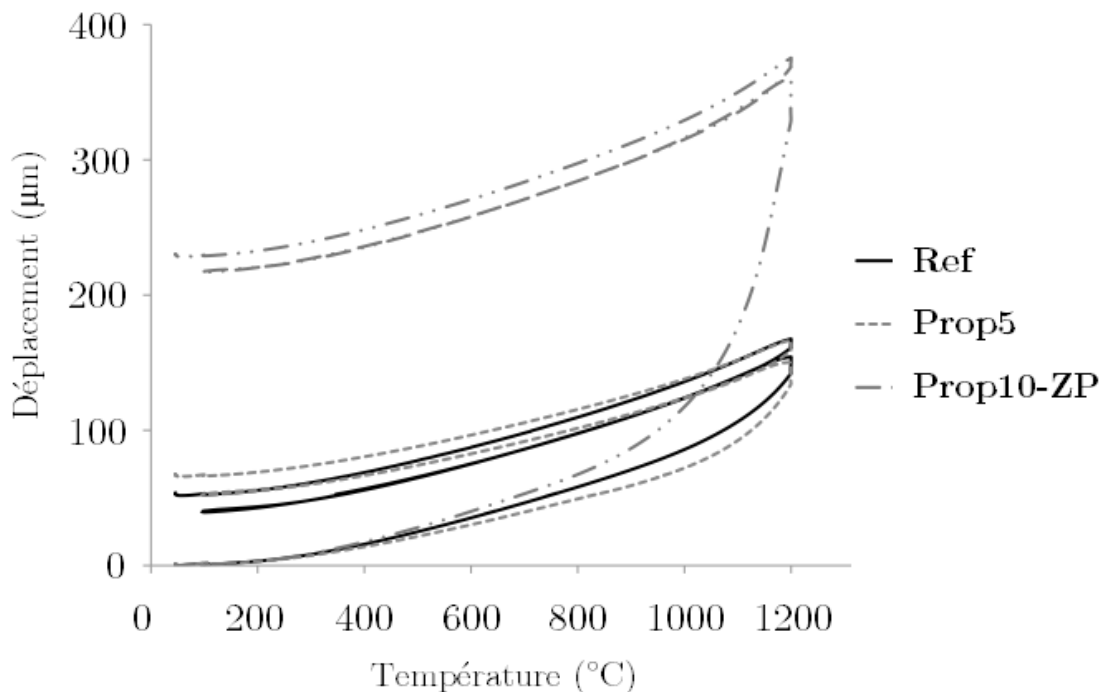
d'augmenter ce critère et elle pose de toute façon des problèmes dans le cadre de l'application visée, à cause de sa faible résistance au fluage.

Enfin, le nombre d'éprouvettes testées est faible à cause de la perte importante d'échantillons et ne permet pas une analyse de Weibull des propriétés à rupture dans des conditions satisfaisantes.

C.4. Étude des modifications de tenue mécanique en température

C.4.a. *Essais de dilatométrie et phénomènes parasites*

La mesure de coefficients de dilatation intrinsèques est impossible, dans la mesure où l'« effet bilame » [CHI 2001] lié à la structure bicouche du tube est à nouveau présent. Le cycle utilisé est le même que celui présenté dans la partie B.3.a.i pour le tube de référence. La figure VI-F. 22 met en parallèle les essais effectués sur les échantillons correspondant à certaines des conditions étudiées dans ce chapitre. En plus du tube de référence, des échantillons des tubes Prop5 et Prop10-ZP ont pu être étudiés.



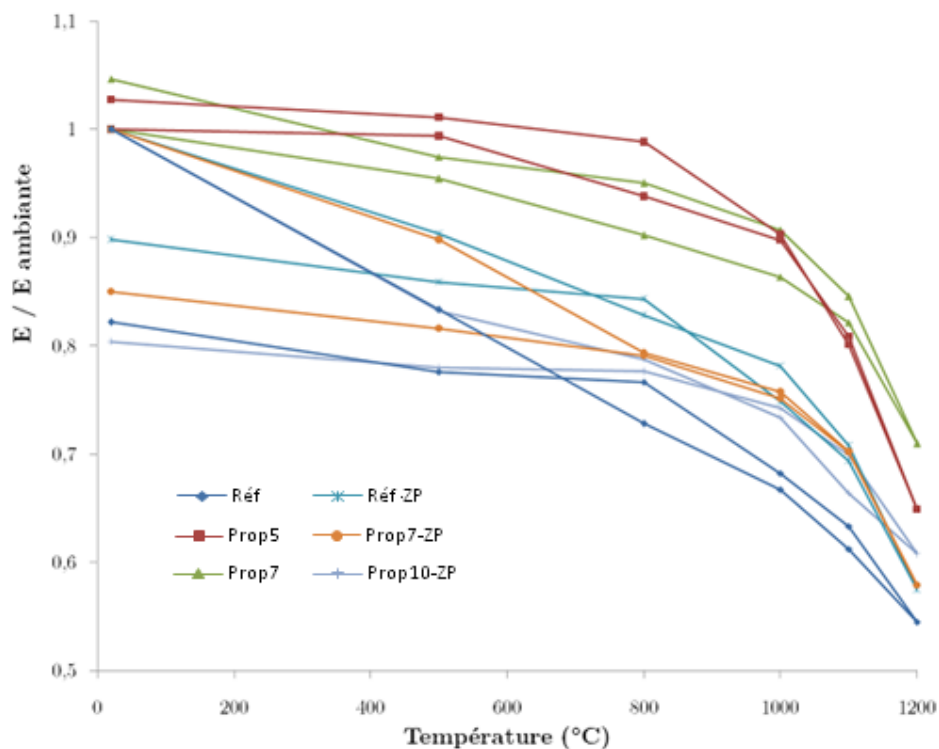
VI-F. 22 : Courbes $\delta = f(T)$ pour les différents tubes étudiés

La nature irréversible d'une partie du déplacement est observée pour tous les tubes. Il est cependant exacerbé pour le tube Prop10-ZP, dont le diamètre augmente de plus de 200 μm après le premier cycle de montée à 1200 °C et redescende. Cela indique une relaxation de contraintes importante par écoulement visqueux pour ce type d'échantillon. Ce résultat paraît surprenant compte tenu que cet échantillon soit d'une composition proche de la stoechiométrie. Nous n'avons pas encore trouvé d'explication à ce phénomène. Il est possible que la structure plus désordonnée de SiC dans cet échantillon (en comparaison à la référence) soit la cause d'une réorganisation structurale à chaud.

C.4.b. Évolution du module en température

L'effet de la température sur le module apparent des tubes a été déterminé pour les différents échantillons étudiés dans ce chapitre. Le protocole d'essai est le même que celui décrit pour le tube de référence dans la partie précédente.

La figure VI-F. 23 permet la comparaison des évolutions pour les différents échantillons en représentant les modules aux différentes températures en fonction du module à température ambiante, et le tableau VI-T. 4 répertorie les valeurs absolues correspondantes afin de rendre compte des différences entre les tubes.



VI-F. 23: Modification du module de Young en fonction de la température

T (°C)	Réf	Prop5	Prop7	Réf-ZP	Prop7-ZP	Prop10-ZP
20	245 ± 51	268 ± 74	457 ± 95	122 ± 25	236 ± 51	428 ± 90
500	205 ± 46	166 ± 69	436 ± 84	110 ± 19	212 ± 38	357 ± 61
800	179 ± 23	251 ± 38	412 ± 44	101 ± 10	187 ± 18	337 ± 36
1000	164 ± 18	241 ± 31	395 ± 36	95 ± 8	179 ± 16	314 ± 29
1100	150 ± 18	217 ± 26	376 ± 37	86 ± 7	166 ± 16	284 ± 28
1200	134 ± 21	174 ± 26	324 ± 40	70 ± 5	137 ± 13	260 ± 24
1100	155 ± 15	215 ± 28	387 ± 37	85 ± 8	166 ± 16	299 ± 30
1000	167 ± 18	242 ± 32	415 ± 40	91 ± 9	178 ± 16	318 ± 31
800	188 ± 22	265 ± 39	434 ± 45	103 ± 12	187 ± 18	332 ± 31
500	190 ± 25	271 ± 49	446 ± 55	105 ± 11	193 ± 21	334 ± 36
20	202 ± 20	275 ± 43	478 ± 67	110 ± 11	201 ± 23	344 ± 36

VI-T. 4 : Valeurs du module élastique (GPa) en fonction de la température suivant les conditions opératoires lors du cycle d'analyse thermomécanique (20 °C – 1200 °C – 20 °C)

Les échantillons enregistrant la baisse la plus importante de module sont les échantillons **Réf**, **Prop10-ZP**, **Prop7-ZP** ainsi que l'échantillon **Réf-ZP**. Il semblerait que l'utilisation d'une zone de préchauffage contribue à la chute de module observée à haute température. Il est possible que ce phénomène soit associé à la cristallinité initiale plus faible des dépôts élaborés avec la zone de préchauffage. La cristallisation induite par le recuit en température pourrait introduire des nanoposités dans la structure finale.

Les échantillons élaborés avec un ajout de propylène sans ZP (**Prop5** et **Prop7**) sont ceux dont le module est le plus stable en température, et voient même leur module augmenter après ce traitement thermique. Ce résultat paraît cohérent compte tenu de leur teneur en silicium plus faible et de leur cristallinité initiale élevée.

Une caractérisation physicochimique de ces échantillons après traitement thermique pourrait permettre de trouver des explications supplémentaires aux phénomènes observés.

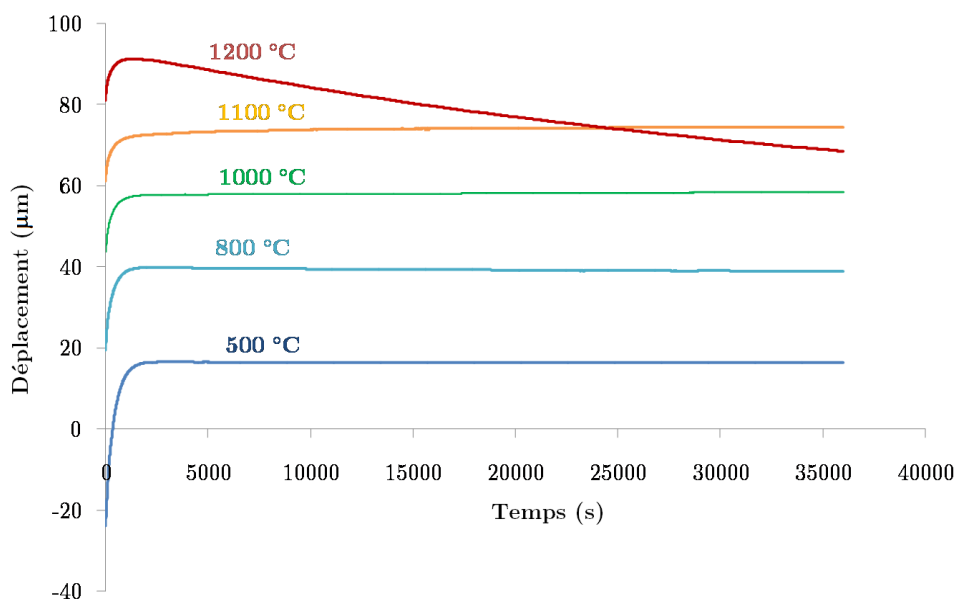
La résistance au fluage est le dernier paramètre qu'il a été jugé intéressant d'étudier vis-à-vis de l'application visée pour ces tubes. Elle est abordée dans la partie suivante.

C.4.c. Résistance au fluage

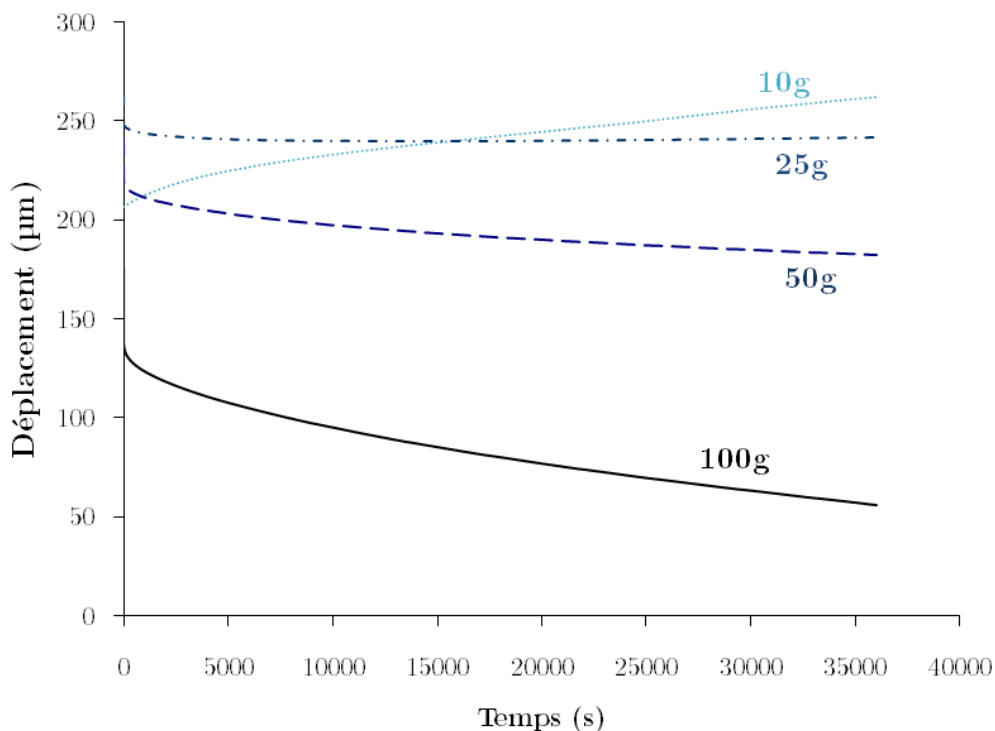
Seules certaines conditions ont pu être étudiées pour ce type d'essai. Ainsi, en complément du comportement du tube de référence décrit dans la partie B, les tubes Réf-ZP, Prop5 et Prop10-ZP ont pu être soumis au programme de fluage destiné à évaluer l'influence de la température. Les figures VI-F. 24 à VI-F. 27 indiquent alors le comportement de ces tubes sous contrainte de 100 g en fonction des différentes températures de palier. Par ailleurs, l'influence de la charge appliquée a également été étudiée pour le tube Prop7 (**figure VI-F. 25**).

Comme le tube de référence, l'ensemble des échantillons ne sont sujets à la déformation en fluage qu'à haute température (déplacement décroissant). Ceci permet d'apprécier, par le niveau croissant de déplacement des différents paliers aux plus basses températures, l'ouverture progressive du C ring due à l'effet bilame.

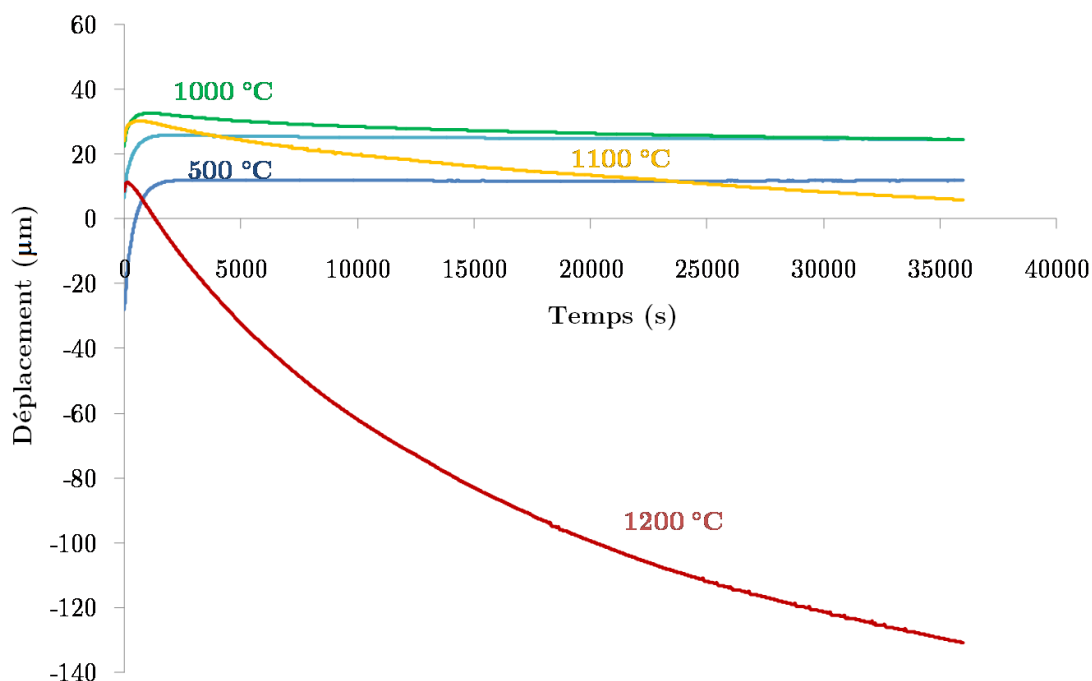
Le tube Prop5 est caractérisé par l'absence de fluage du matériau jusqu'à 1200 °C. On observe même au contraire à 1100 °C une ouverture progressive du C ring au cours du temps, toujours due à l'effet bilame, mais qui agit cette fois via des phénomènes visqueux activés par la température. A 1200 °C, la déformation en fluage l'emporte et l'éprouvette s'affaisse de 20 μm en 10 h, alors que le C de référence s'était déplacé de quasiment 250 μm . Cela semble indiquer une meilleure tenue au fluage des tubes élaborés avec ajout de propylène.



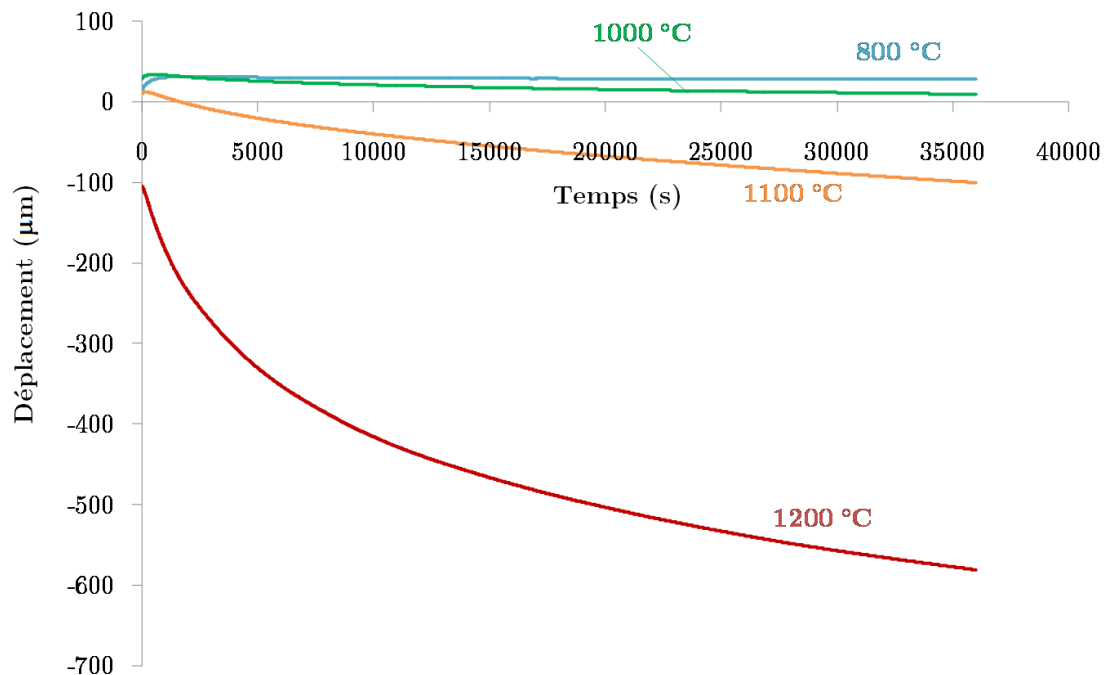
VI-F. 24: Courbes $\Delta\delta=f(t)$ obtenues sous charge de 100 g pour un C du tube Prop5 à 500 °C, 800 °C, 1000 °C, 1100 °C et 1200 °C ($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $Q_{\text{tot}} = 500$ sccm dont 5 sccm C_3H_6 , $V_0 = 0,25$ cm/min)



VI-F. 25 : Courbes $\Delta\delta = f(t)$ obtenues à 1200 °C pour un C du tube Prop7 soumis à une charge de 10 g, 25 g, 50 g et 100 g pendant 10 h
 ($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $T_{ZP} = 800$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm dont 10 sccm C_3H_6 , $V_0 = 0,25$ cm/min)



VI-F. 26: Courbes $\Delta\delta=f(t)$ obtenues sous charge de 100 g pour un C du tube Réf-ZP à 500 °C, 800 °C, 1000 °C, 1100 °C et 1200 °C
 ($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $T_{ZP} = 800$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm, $V_0 = 0,25$ cm/min)



VI-F. 27: Courbes $\Delta\delta=f(t)$ obtenues sous charge de 100 g pour un C de l'échantillon Prop10-ZP à 800 °C, 1000 °C, 1100 °C et 1200 °C ($\alpha = 3$, $T = 1200$ °C, $T_{ZP} = 800$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm dont 10 sccm C_3H_6 , $V_0 = 0,25$ cm/min)

La compétition entre l'ouverture du C ring due à l'effet bilame et sa fermeture due au fluage est également bien mise en évidence sur la **figure VI-F. 25** montrant l'influence de la charge appliquée à 1200 °C (pour le tube Prop7). L'ouverture l'emporte à une charge inférieure ou égale à 10 g alors que le fluage prend de plus en plus le dessus pour une charge supérieure à 10 g et croissante. Cette influence du temps, de la force appliquée et de la température sur le déplacement permet de compléter la loi puissance proposée précédemment par une loi du type :

$$\delta(t) = A_0 t^p \sigma^n \exp(-pQ/RT)$$

qui a déjà été observée dans le cas de filaments de SiC-CVD soumis à des essais de fluage en flexion à haute température [CHO 2005]. Même si le nombre d'essais est encore insuffisant, la valeur de l'exposant de contrainte n semble légèrement supérieure à 1.

Les tubes élaborés avec zone de préchauffage présentent par contre un comportement bien différent de ceux élaborés sans zone de préchauffage. En effet, alors que ces derniers ne se déformaient qu'à partir de 1200 °C, les échantillons Réf-ZP et Prop10-ZP présentent des déplacements significatifs dus au fluage à partir de 1000 °C.

L'éprouvette correspondant au tube Prop10-ZP présente à 1200 °C un effondrement de la tenue mécanique. A la fin de l'essai, l'échantillon est retrouvé complètement aplati, témoignant d'une grande ductilité à haute température. L'affaissement constaté est de plus de 500 μm à 1200 °C. Le comportement différent des dépôts élaborés avec zone de préchauffage est là encore sans doute lié à la cristallinité plus faible de SiC dans cet échantillon (Fig. VI-F. 21).

D. Conclusions

Les tubes synthétisés au cours de cette étude présentent un comportement très singulier, lié au procédé d'élaboration au défilé employé. La juxtaposition d'une couche externe excédentaire en Si, présentant une surface très lisse et constituée de grains nanométriques équiaxes d'une part, d'une couche interne de SiC pur et colonnaire, présentant une surface plus nodulaire d'autre part, entraîne des problématiques spécifiques aux matériaux bicouches. En effet, la juxtaposition de ces deux couches concentriques de coefficients de dilatation thermique différents génère des contraintes résiduelles importantes lors du refroidissement après dépôt.

Grace aux essais mécaniques effectués à la fois localement (nanoindentation) et à l'échelle du matériau (compression C-ring), il a été possible d'établir que le module élastique du tube à température ambiante varie linéairement avec la fraction volumique de silicium dans le dépôt suivant une simple loi des mélanges. Les couches excédentaires en Si présentent ainsi un module $E_{\text{SiC+Si}} = 200$ GPa, tandis que l'élasticité de la couche interne est proche de celle d'un SiC-CVD pur, $E_{\text{SiC}} = 450$ GPa. Les résultats obtenus pour les essais C-ring sont très dispersés, ce qui indique que la rupture est sûrement amorcée au niveau de défauts de taille variable. Il est probable que les contraintes résiduelles générées au niveau de la surface externe des éprouvettes, qui est normalement la plus sollicitée en traction lors de la compression C ring, influencent notablement la contrainte à rupture. L'échantillon Prop10-ZP, dont la couche SiC+Si est la plus réduite, se trouve être le seul dont la surface externe serait en compression (d'après les calculs) et c'est aussi celui dont la contrainte à rupture est la plus élevée. La déformation à la rupture reste assez modeste, de l'ordre des valeurs habituellement observées pour du SiC-CVD monolithique commercial.

Les essais à haute température montrent que les matériaux deviennent sujets à une perte de rigidité ou à des déformations visqueuses à partir de 1000-1100°C, sous l'effet de contraintes internes (c. à d. résiduelles, d'origine thermique dues à l'effet bilame) ou externes (compression C-ring). Comme attendu, ces phénomènes sont dans certains cas liés à la présence de silicium libre (qui commence à se ramollir dans ce domaine de température) dans la couche externe SiC+Si. Toutefois, ils sont également constatés dans le cas de dépôts SiC-CVD réalisés avec utilisation de propylène et de la zone de préchauffage, alors que leur composition est relativement proche de la stoechiométrie, ce qui peut alors paraître contradictoire avec ce qui vient d'être dit. Il semblerait que ce comportement soit dans ce cas imputable à un état de cristallinité de SiC plus faible – et donc à une instabilité structurale plus grande – de ces échantillons. Cette hypothèse mériterait d'être validée par des caractérisations physicochimiques des échantillons testés à chaud.

Si la couche externe riche en silicium a pu dans certain cas être considérablement réduite, elle demeure tout de même systématiquement présente. Une étape d'élimination chimique à la fois efficace mais préservant les propriétés mécaniques, pourrait enfin être envisagée enfin d'évaluer le rôle effectif de cette couche sur les propriétés mécaniques du tube. On pourrait ainsi envisager de réaliser un traitement par le dichlore à une température nettement inférieure à la température de dépôt ($\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4$), suivi le cas échéant d'une oxydation ménagée du carbone libre résiduel (et d'un rinçage dans une solution HF aqueuse), afin de retrouver un état de surface et une stoechiométrie appropriés.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude est consacrée à l'élaboration par CVD de tubes épais de carbure de silicium, principalement pour les applications nucléaires. En effet, de récents concepts de gaine de combustible nucléaire pour les réacteurs de future génération font appel à une structure multicouche composée de composite SiC/SiC et d'un liner dense chargé d'assurer l'étanchéité de l'ensemble. Un tube monolithique de SiC-CVD pourrait assurer cette fonction et ainsi faire partie d'un assemblage tout SiC capable de satisfaire aux exigences d'une gaine de combustible, à condition qu'il puisse être élaboré sur de grandes longueurs, que la composition chimique et l'état de surface soient optimisés et que les propriétés thermomécaniques soient suffisamment élevées.

Les dépôts de référence en matière de SiC-CVD mécaniquement performants sont des monofilaments d'une centaine de micromètres de diamètre. Les plus étudiés dans la littérature sont élaborés par CVD à pression atmosphérique (APCVD) à partir du précurseur chimique $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (dichlorométhylsilane, DCMS) dilué dans l'hydrogène. Des âmes de longueur importante sont revêtues par le biais d'un procédé de défilement permettant le dépôt en continu.

Par analogie avec ces travaux, un réacteur APCVD a été mis en place au cours de cette étude. Le DCMS a également été choisi comme précurseur de SiC et le dépôt sur de grandes longueurs a été permis par la translation du coffret d'induction le long de l'enceinte du réacteur, un tube de silice de 1 m de long. Le cahier des charges d'un liner pour gaine de combustible imposant un diamètre de tube de 8 mm et une épaisseur de paroi de l'ordre de la centaine de micromètres, les dépôts ont d'abord été entrepris sur des barreaux de graphite directement chauffés par induction. L'état de surface de départ médiocre et un problème d'inhomogénéité d'épaisseur radiale ont rapidement conduit à la proposition d'une nouvelle configuration opérationnelle. Le dépôt sur les parois internes d'un substrat tubulaire de silice au sein duquel l'injection des gaz serait forcée s'est rapidement imposé comme le moyen d'obtenir des tubes d'épaisseur homogène avec un état de surface de départ parfaitement lisse. A l'aide d'un dépôt interfacial de pyrocarbone réalisé à basse pression dans le même réacteur, la décohésion entre le gabarit de silice et le tube synthétisé est favorisée. L'extraction de ce dernier est alors aisément réalisée au bénéfice de sa contraction supérieure à celle du gabarit de silice lors du refroidissement.

Une étude théorique et expérimentale a été menée afin de déterminer le mécanisme réactionnel probable à partir du mélange DCMS/H₂. Ce travail, qui comprend le calcul thermocinétique en phase homogène, le suivi par IRTF de la phase gazeuse en sortie de réacteur et l'étude paramétrique du procédé à partir d'une série de dépôts élaborés en configuration statique (c'est-à-dire sans déplacement du coffret d'induction), a permis d'aboutir à une compréhension satisfaisante du processus. Le réactif initial est complètement décomposé dès les températures intermédiaires (700 °C) et laisse place aux précurseurs de Si d'une part et de C d'autre part. La nature de ces espèces est amenée à changer en fonction des paramètres de dépôt CVD que sont la température T, le débit total Q_{tot} et le paramètre de dilution du précurseur α . Notamment, les précurseurs de carbone les plus réactifs comme C₂H₂ ou C₂H₆ n'apparaissant qu'à très haute température, les espèces siliciées ont tendance à réagir plus facilement pour les températures peu élevées, entraînant un excès de silicium dans le dépôt. De même, un faible temps de séjour permet peu de maturation et favorise donc le co-dépôt de Si avec SiC et une dilution importante stabilise les espèces carbonées en CH₄ et inhibe donc le dépôt de SiC pur. Ces travaux ont été complétés par la réalisation d'une modélisation numérique 2D du réacteur, qui permettra à terme la simulation complète d'un procédé de dépôt dans les conditions choisies.

L'élaboration de tubes de SiC au défilé (c'est-à-dire avec déplacement du coffret d'induction le long du substrat) a ensuite été conduite dans des conditions ciblées grâce à l'étude paramétrique précédente. Le passage de la configuration statique au dépôt en continu a été étudié et explique correctement la raison pour laquelle le tube obtenu est composé de deux couches : une première couche externe présentant un excès de silicium libre et une seconde très proche de la stœchiométrie. Ce profil radial singulier est la conséquence du profil longitudinal de composition et d'épaisseur obtenu le long de la zone chaude pour les dépôts en configuration statique. Ce dernier présente une allure en cloche liée au profil de température et asymétrique à cause de l'augmentation du temps de séjour le long du trajet des gaz. Ainsi, toujours en accord avec le mécanisme réactionnel prévu, la zone amont où la température croît et le temps de séjour est faible est le siège de dépôt de type SiC+Si, alors que la suite du dépôt est bien pure en SiC, que ce soit grâce à la haute température ou au temps de séjour important combiné à l'appauvrissement de la phase gazeuse en espèces siliciées. La zone excédentaire en silicium est

isotrope et constituée de nanocristallites de SiC et de Si, tandis que la partie suivante est texturée et formée de microcristaux colonnaires de SiC.

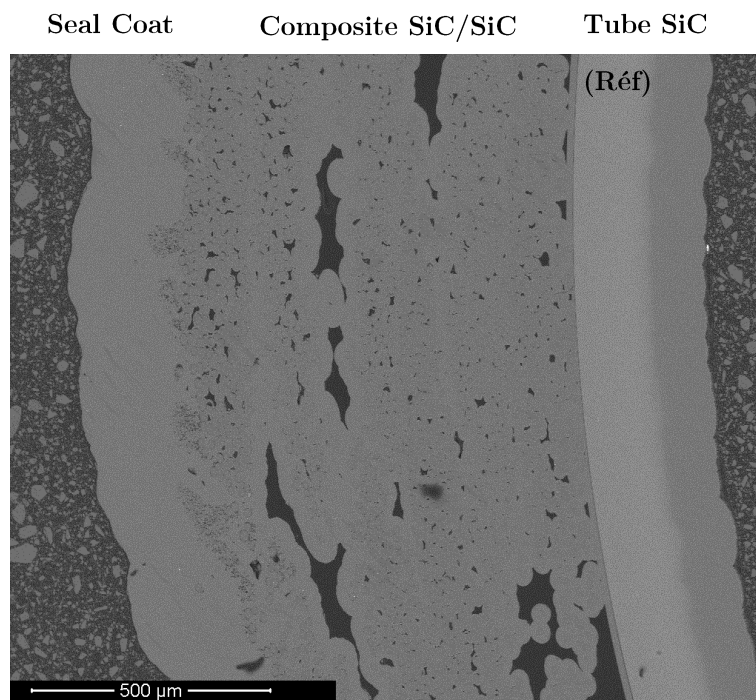
Afin de se débarrasser de la couche excédentaire en silicium, plusieurs leviers d'amélioration ont été étudiés puis conjugués. Il s'agit de l'ajout d'un précurseur de carbone supplémentaire dans le mélange réactif, à savoir le propylène C₃H₆ d'une part et de l'utilisation d'une zone de préchauffage en amont du réacteur principal pour consommer les espèces siliciées les plus réactives d'autre part. Ces améliorations du procédé ont permis de réduire l'excès en silicium de la couche SiC+Si déposée à basse température ainsi que sa proportion par rapport à l'épaisseur totale, allant même jusqu'à la réduire à quelques micromètres seulement pour un dépôt avec suffisamment de propylène et l'utilisation de la zone de préchauffage.

Dans la dernière partie de cette étude, les tubes synthétisés ont été caractérisés mécaniquement. Pour le comportement à température ambiante, les essais ont été menés au niveau local par nanoindentation et à l'échelle macroscopique par compression C-ring. Les essais en température ont également été conduits sur des éprouvettes en C et traitent de l'évolution du module de Young en fonction de la température, de la dilatométrie et de la résistance au fluage. Mis à part l'échantillon présentant la plus forte proportion de SiC pur, le comportement de l'ensemble des éprouvettes est sensiblement le même à température ambiante, ce qui a été étayé par des calculs par éléments finis démontrant la stabilité du module apparent pour les variations de proportion des couches observées. A haute température, les éprouvettes (mis à part Prop10-ZP) subissent un phénomène de relaxation des contraintes résiduelles internes créées lors du procédé d'élaboration et liées à la structure bicouche qu'ils possèdent. La différence de coefficients de dilatation thermique entre les deux couches est notamment responsable d'un « effet bilame » entraînant une ouverture exacerbée (augmentation du diamètre exacerbée) du C avec la température. Pour les essais de fluage, cette expansion entre en concurrence avec l'affaissement attendu, qui l'emporte tout de même au-delà de 1100 °C.

Enfin, les efforts d'élaboration réalisés au cours de cette étude ont abouti à la validation du concept de gaine de composite tout SiC, puisqu'un assemblage composite SiC/SiC + liner SiC-APCVD a pu être réalisé à la fin de la thèse par le CEA.

Une préforme de fibres de SiC a été tressée et tendue autour d'un tube de SiC élaboré dans les conditions de référence, et le procédé de densification a été conduit sur celle-ci. Le tube

issu de cette opération possède à la fois le caractère étanche fourni par le liner élaboré dans cette étude et les propriétés mécaniques élevées d'un composite SiC/SiC. Les deux dernières figures de ce mémoire présentent cette gaine de combustible céramique à travers une photographie globale et une image MEB-BSE dévoilant sa structure multicouche.



Références bibliographiques

- [ABR 2008] T. Abram, S. Ion; "Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science", Energy Policy 36 pp 4323–4330, 2008
<http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.059>
- [ALL 1995] M.D. Allendorf et T.H. Osterheld, "Modeling the Gas-Phase Chemistry of Silicon Carbide Formation", Chem. Vap. Deposition of Refractory Metals and Ceramics III, The Materials Research Society 363, 1995
- [ALL 1994] M.D. Allendorf, T.H. Osterheld et C.F. Melius, "The decomposition of methyltrichlorosilane: studies in a high-temperature flow reactor", Materials Research Society, 334, 1994
- [ALL 1993] A. Allouche et B. Pourcin, "Ab initio calculation of vibrational force fields: Determination of non-redundant symmetry coordinates by least-square component analysis", Spectrochim. Acta 49A, 571, 1993
- [ALO 2008] D. Alotta, "Modélisation globale d'un procédé CVD-CVI : application à l'élaboration de composites à base de bore et de carbone », Mémoire de fin d'études, ISAE, 2008
- [ANS 2013] ANSYS, "ANSYS Fluent", 2013
<http://www.ansys.com/Products/Simulation+Technology/Fluid+Dynamics/Fluid+Dynamics+Products/ANSYS+Fluent>
- [AST 2010] Norme ASTM C1323-10, "Standard test method for ultimate strength of advanced ceramics with diametrically compressed C-ring specimens at ambient temperature", derniers changements enregistrés en 2010
<http://www.astm.org/Standards/C1323.htm>
- [BAÏ 2000] J.P. Bailon and J.-M. Dorlot, "Des Matériaux, 3ème édition", Presses Internationales Polytechnique, 2000
- [BAN 2002] S. Bandopadhyay et N. Nagabhushana., "Crack Growth Analysis of Solid Oxide Fuel cell Electrolytes", Final Topical Report, 2002
<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/822680/822680.pdf>
- [BEC 1993] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", J. Chem. Phys. 98, 5648, 1993
- [BEN 2006] A. Benyagoub, "Phase transformations in oxides induced by swift heavy ions", Nucl.Instrum. Methods Phys. Res. B 245, p. 225 – 230, 2006.
<http://dx.doi.org/10.1080/10420150.2011.578637>
- [BEN 1996] W. Benzinger, A. Becker et K.J. Hüttinger, "Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: I. Fundamentals of kinetics and chemical reaction engineering", Carbon 34, p. 957 – 966, 1996

[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00010-3](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(96)00010-3)

- [BER 1998] S. Bertrand, "Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)_n et (BN/SiC)_n", Thèse de doctorat, N° d'ordre : 1927, Université de Bordeaux 1, 1998
- [BES 1992] T.M. Besmann, B.W. Sheldon, T.S. Moss III et M.D. Kaster, "Depletion Effects of Silicon Carbide Deposition from Methyltrichlorosilane", J. Am. Cer. Soc. 75, p. 2899 – 2903, 1992
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05529.x>
- [BHA 2005] G. Bhat et J. Stiglich, "Nano-scale Surface Engineering – A Modern Revolution, or an Old Technology?" Proceedings of the 19th Intl Conf. on Surface Modification Technologies, 2005
- [BHA 1998] R.T. Bhatt et D.R. Hull, "Strength-Degrading Mechanisms For Chemically-Vapor-Deposited Scs-6 Silicon-Carbide Fibers In An Argon Environment", J. of Amer. Ceram. Soc. 81, p. 957 – 964, 1998
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02433.x>
- [BIR 1960] R.B. Bird, W.E. Stewart, et E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena", Wiley Int. Ed., New York, 1960
- [BOI 1997] S. 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?", Thèse de l'université de Bordeaux 1, N° d'ordre 1832, 1997
<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00133104>
- [BON 1976] Bongartz *et al.*, "The Brittle Ring Test: A method for measuring strength and young's modulus on coatings of HTR fuel particles", Journal of Nuclear Materials 62, 123-137, 1976
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(76\)90012-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(76)90012-X)
- [BOU 1988] J. Boughey, "An investigation into the thermodynamic stability of a silicon carbide – tungsten composite", Branch report N° 32539, 1988
- [BOU 2006] X. Bourrat, J.M. Vallerot, F. Langlais et G.L. Vignoles, "La croissance des pyrocarbones", Actualité chimique 295 – 296, p.1 – 5, 2006
http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/09/20/33/PDF/Actualite_Chimique-Bourrat.pdf
- [BOU 2005] X. Bourrat, M. Alrivie et A. Michaux, "TEM thin foil preparation for ceramic composites with multilayered matrix", J. Am. Ceram. Soc. 25, p. 809 – 815, 2005

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.007>

- [BRE 1990] J.J. Brennan, "Interfacial studies of Chemical-vapor-infiltrated Ceramic Matrix Composites", Mater. Sci. Eng. A 126, p. 203 – 223, 1990
- [CAB 2009] J. Cabrero, "Amélioration de la conductivité thermique des composites a matrice céramique pour les réacteurs de 4^{ième} génération", Thèse de doctorat, N° d'ordre : 4000, Université de Bordeaux 1, 2009
- [CAG 1993] D.E. Cagliostro et S. Riccitiello, "Model for the formation of Silicon Carbide from the Pyrolysis of Dichlorodimethylsilane in hydrogen : II, Silicon Carbide Formation from Silicon and Methane", J. Am. Ceram. Soc. 76, p. 49-53, 1993
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03688.x>
- [CAG 1994] D.E. Cagliostro et S.R. Riccitiello, "Comparison of the Pyrolysis Products of Dichlorodimethylsilane in the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide on Silica in Hydrogen or Argon", J. Am. Ceram. Soc. 77, p. 2721 – 2726, 1994
- [CAS 1996] J.B. Casady, R.W. Johnson, "Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review", Solid-State Electronics 39, p. 1409–1422, 1996
[http://dx.doi.org/10.1016/0038-1101\(96\)00045-7](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1101(96)00045-7)
- [CEA 2006] CEA DEN, "Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz", ISBN 2-281-11317-5, CEA Saclay et Groupe Moniteur (Éditions du Moniteur)
- [CHE 1987] D.J. Cheng, W.J. Shyy, D.H. Kuo et M.H. Hon, "Growth Characteristics of CVD Beta-Silicon Carbide", J. Electrochem. Soc. 134, p. 3145 – 3149, 1987
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2100359>
- [CHE 1999] T.T. Cheng, P. Doorbar, I.P. Jones, et R.A. Shatwell, "The microstructure of sigma 1140+ SiC fibres", Mater. Sci. Tech., A 260, p. 139 – 145, 1999
[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00973-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00973-3)
- [CHI 2003] M. Chikh-Bled, R. Devillers, O. Seddiki et F. Benkhenafou, "Nanoscopie appliquée à la caractérisation des matériaux", conférences CISTEMA, 2003
<http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/864/1/Nanoscopie-appliquee-a-la-caracterisation-des-materiaux.pdf>
- [CHI 2001] Peter R.N. Childs "Practical Temperature Measurement" Chapitre 3 Bimetallic thermometers, p. 69 – 77, 2001
<http://dx.doi.org/10.1016/B978-075065080-9/50003-4>
- [CHE 1999] T.T. Cheng, I.P. Jones, R.A. Shatwell, P. Doorbar, "The microstructure of sigma 1140+ SiC fibres", Materials Science and Engineering A260, 139-145, 1999

[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00973-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00973-3)

- [CHI 1977] J. Chin, P.K. Gantzel, R.G. Hudson, "The structure of chemical vapor deposited silicon carbide", *Thin Solid Films* 40, p. 57 – 72, 1977
[http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90103-1](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(77)90103-1)
- [CHO 1995] G. Chollon, "Fibres céramiques à base de carbure de silicium et faible taux d'oxygène", Thèse de doctorat, N° d'ordre : 1280, Université de Bordeaux 1, 1995
- [CHO 2000] G. Chollon et R. Naslain, "Chemical and thermo-mechanical properties of SiC-based reinforcements", *Ceram Eng & Sci Proceedings* 20, 339–345, 2000
<http://dx.doi.org/10.1002/9780470294635.ch42>
- [CHO 2005] G. Chollon, R. Naslain, C. Prentice, R.A. Shatwell, et P. May, "High temperature properties of SiC and diamond CVD-monofilaments", *Journal of the European Ceramic Society* 25, 1929–1942, 2005
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.013>
- [CHO 2012] G. Chollon, F. Langlais, M. Placide et P. Weisbecker, "Transient stages during the chemical vapour deposition of silicon carbide from CH₃SiCl₃/H₂: impact on the physicochemical and interfacial properties of the coatings", *Thin Solid Films* 520, p. 6075 – 6087, 2012
- [CHO 2003] K.L. Choy, "Chemical vapour deposition of coatings", *Progress in Materials Science* 48, p. 57 – 170, 2003
[http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00009-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00009-3)
- [CHR 1979] F. Christin, R. Naslain et C. Bernard, "A thermodynamic and experimental approach of silicon carbide CVD. Application to the CVD-infiltration of porous carbon-carbon composites", *Proc. 7th Intl. Conf. on CVD*, T.O. Sedwick and H. Lydtin eds., The Electrochemical Soc., Princeton N.J., p. 499 – 514, 1979
- [CHR 1987] F. Christin et E. André, "Installation pour l'infiltration chimique en phase vapeur d'un matériau réfractaire autre que le carbone", Brevet FR2594119, 1987
- [CLE 2010A] Clefs CEA, "Systèmes nucléaires du futur Génération IV". Clef 55, issn 1625-9718 édition, 2010
- [CLE 2010B] Clefs CEA, "Les matériaux au cœur du processus d'innovation". Clef 59, issn 0298-6248 édition, 2010
- [CLE 1992] W.J. Clegg, "The fabrication and failure of laminar ceramic composites", *Acta Metallurgica et Materialia* 40-11, p. 3085 – 3093, 1992

[http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90471-P](http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151(92)90471-P)

- [COS 1986] J.A. Costello et R.E. Tressler, "Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics : I, In Dry Oxygen", J. Am. Ceram. Soc. 69, p. 674 – 681, 1986
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07470.x>
- [DAV 2000] J.B. Davis, A. Kristoffersson, E. Carlström et W.J. Clegg, "Fabrication and crack deflection in ceramic laminates with porous interlayers", J. Am. Ceram. Soc. 83-10, p. 2369 – 2374, 2000
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01563.x>
- [DEB 1973] H.E. Debolt, V.J. Kurkomis et F.E. Wawner Jr, "High strength, high modulus silicon carbide filament via chemical vapor deposition", Third International Conference on silicon carbide, Miami, 1973
- [DEN 2009] J. Deng, K. SU, W. Wang, Q. Zeng, L. Cheng, Y. Xu et L. Zhang, "Thermodynamics of the gas-phase reactions in chemical vapor deposition of silicon carbide with methyltrichlorosilane precursor", Theoretical Chemistry Accounts 122, p. 1 – 22. 2009
- [DON 1995] A. Donato, P. Colombo, M.O. Abdirashid, "Joining of SiC to SiC using a preceramic polymer", Ceramic Transactions 57, p. 431 – 436, 1995
- [DON 2008] C. Dong, "Development of a Model for Predicting the Transverse Coefficients of Thermal Expansion of Unidirectional Carbon Fibre Reinforced Composites", Appl. Compos. Mater. 15, p. 171 – 182, 2008
<http://dx.doi.org/10.1007/s10443-008-9065-3>
- [DRI 2013] P. Drieux, , G. Chollon, A. Allemand et S. Jacques, "Chemical vapor deposition and characterization of thick silicon carbide tubes for nuclear applications", N.P. Bansal, J.P. Singh, S. Won Ko, R.H.R. Castro, G. Pickrell, N.J. Manjooran, M. Nair, G. Singh (Eds.), Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites V, Ceram. Trans. 240, p. 87 – 98, 2013
- [DYO 1998] K. Dyos, "Microstructural analysis of a variety of SiC monofilaments", Rapport DERA N° DERAMSS2CR9802401.0, 1998
- [DUP 2004] M. Dupeux, "Sciences des matériaux", Editions Dunod, Paris, 2004
- [DUT 1980] S. Dutta, R.W. Rice, H.C. Graham et M.C. Mendiratta, "Characterization and properties of controlled nucleation thermochemical deposition (CNTD)-silicon carbide", Journal of Materials Science 15, p. 2183 – 2191, 1980
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00552305>

- [FAU 2010] C. Faure, "Nouveaux revêtements multicouches diamantés nanograins sur cermets WC-Co. Étude des phénomènes microstructuraux intervenant aux interfaces lors de l'élaboration", Thèse de l'Université de Bordeaux 1, N° d'ordre 4156, 2010
http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2010/FAURE_CYRIL_2010.pdf
- [FEI 2002] H. Feinroth, B.R. Hao, "Progress In Developing an Impermeable, High Temperature Ceramic Composite for Advanced Reactor Clad And Structural Applications", Am. Nucl. Soc. Proc., 2002
- [FEI 2006] H. Feinroth, B.R. Hao, "Multi-Layered Ceramic Tube for Fuel Containment Barrier And Other Applications In Nuclear And Fossil Power Plants", Brevet WO 2006/076039, 2006
- [FEL 1968] D. W. Feldman, J. H. Parker, W. J. Choyke et L. Patrick, "Phonon Dispersion Curves by Raman Scattering in SiC, Polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R", Phys. Rev. 173, p. 787 – 793, 1968
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.173.787>
- [FER 1986] M. K. Ferber, V. J. Tennery, S. B. Waters et J. Ogle, "Fracture strength characterization of tubular ceramic materials using a simple c-ring geometry", J. Mater. Sci. 21, p. 2628 – 2632, 1986
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00551464>
- [FER 1999] O. Féron, F. Langlais et R. Naslain, "Analysis of the Gas Phase by In Situ FTIR Spectrometry and Mass Spectrometry During the CVD of Pyrocarbon from Propane", Chemical Vapor Deposition 5-1, p. 37 – 47, 1999
[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1521-3862\(199901\)5:1%3C37::AID-CVDE37%3E3.0.CO;2-8/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1521-3862(199901)5:1%3C37::AID-CVDE37%3E3.0.CO;2-8/abstract) (défaut DOI)
- [FER 2002] O. Féron, G. Chollon, F. Dartigues, F. Langlais et R. Naslain, "In situ kinetic analysis of SiC filaments CVD", Diamond and Related Materials 11, p. 1234–1238, 2002
[http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00712-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00712-9)
- [FIL 1991] L. Filipuzzi, "Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale modélisation et influence sur le comportement mécanique", Thèse de doctorat, N° d'ordre : 1948, Université de Bordeaux 1, 1991
- [FIS 2000] A.C. Fischers-Cripps, "A review of analysis methods sub-micron indentation testing", Vacuum 58, p. 569 – 585, 2000
[http://dx.doi.org/10.1016/S0042-207X\(00\)00377-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0042-207X(00)00377-8)

- [FIS 2002] A.C. Fischers-Cripps, "Nanoindentation", Mechanical Engineering Series, Frederick F. Ling editor, Spring, 2002
<http://www.tecnun.es/biblioteca/2008/feb08/libmat1.pdf>
- [FIS 1985] G.S. Fishman et W.T. Petuskey, "Thermodynamic analysis and kinetic implications of chemical vapor deposition of SiC from Si-C-H-Cl gas systems", J. Am. Ceram. Soc. 68, p. 185 – 190, 1985
- [FRI 2009] M. J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09*, revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009
- [GAS 1981] P.P. Gaspar, "Silylenes", in Reactional Intermediates, Tome 2, Wiley, p. 335 – 380, 1981
- [GE 2007A] Y. Ge and M. S. Gordon, F. Battaglia et R. O. Fox, "Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 1. Thermodynamics", The Journal of Physical Chemistry A 111, p. 1462 – 1474, 2007
- [GE 2007B] Y. Ge and M. S. Gordon, F. Battaglia, R. O. Fox. 2007. Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 2. Reaction Paths and Transition States. The Journal of Physical Chemistry A, **111**, 14675-1486.
- [GE 2010] Y. Ge and M. S. Gordon, F. Battaglia, R. O. Fox. 2010. Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. 3. Reaction Rate Constant Calculations. The Journal of Physical Chemistry A, **114**, 2384-2392.
- [GOO 2013] D. Goodwin, "Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes", Caltech, Pasadena, 2009. [En ligne]
- [GOO 2013] Google, "Cantera, An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes", 2013
<https://code.google.com/p/cantera/>

- [GOR 2001] R.G. Gordon, "Atmospheric pressure chemical vapor deposition of electrochromic tungsten oxide films", *Thin Solid Films* 392, p. 231-235, 2001
[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01033-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01033-1)
- [GOU 1994] S. Goujard, L. Vandembulcke et H. Tawil, « Oxidation tests of carbonaceous composite materials protected by SiBC CVD coatings” *Thin Solid Films* 245, p. 86 – 97, 1994
[http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90882-6](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(94)90882-6)
- [GUL 1968] T.D. Gulden, "Deposition and Microstructure of Vapor-Deposited Silicon Carbide”, *Journal of the American Ceramic Society* 51, p. 424 – 427, 1968
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb11911.x>
- [GUR 1994] *Thermodynamic Properties of Individual Substances*. L.V. Gurvich. CRC Press: Boca Raton, 1994
- [HAR 1986] G.L. Harris, K.H. Jackson, G.J. Felton, K.R. Osborne, K. Fekade et M.G. Spencer, “Low pressure growth of single-crystal silicon carbide”, *Materials Letters* 4, p. 77 – 80, 1986
[http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X\(86\)90053-4](http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X(86)90053-4)
- [HEI 2000] J. Heinrich, S. Hemeltjen, et G. Marx, "Analytics of CVD Processes in the Deposition of SiC by Methyltrichlorosilane", *Mikrochim. Acta* 133, p. 209 – 214, 2000
- [HEL 2008] D. Helary, O. Dugne, Xavier Bourrat, “Advanced characterization techniques for SiC and PyC coatings on high-temperature reactor fuel particles”, *Journal of Nuclear Materials* 373, p. 150 – 156, 2008
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.041>
- [HOL 1979] R.A Holzl, *Deposition method and products*, US Patents 4.162.345, 1979
- [HUT 1998] K.J. Hüttinger, “CVD in hot wall reactors – The interaction between homogeneous gas-phase and heterogeneous surface reactions”, *Chem. Vap. Deposition* 4, p. 151 – 158, 1998
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3862\(199807\)04:04<151::AID-CVDE151>3.0.CO;2-2](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3862(199807)04:04<151::AID-CVDE151>3.0.CO;2-2)
- [ICH 2000] H. Ichikawa, “Recent advances in Nicalon ceramic fibres including Hi-Nicalon type S”, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, Vol. 25, p. 523 – 528, 2000
[http://dx.doi.org/10.1016/S0151-9107\(01\)80004-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0151-9107(01)80004-0)

- [JAD 1991] O.M. Jadaan, D.L. Shelleman, J.C. Conway, J.J. Mecholsky et R.E. Tressler, "Prediction of the Strength of Ceramic Tubular Components: Part I—Analysis", *Journal of Testing and Evaluation* 19 – 3, p. 181 – 191, 1991
<http://dx.doi.org/10.1520/JTE12555J>
- [JAN 1985] JANAF thermochemical tables 3rded. M.W. Chase Jr., C. A. Davies, J.R. Downey Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud. *J. Phys. Chem. Ref. DATA* 14, sup. 1, 1985
- [JAN 1998] NIST-JANAF thermochemical tables 4rded. M.W. Chase. *J. Phys. Chem. Ref. DATA. Monograph N°9*, 1998.
- [JEN 1994] K.F. Jensen, "Transport phenomena in vapour phase epitaxy reactors", *Handbook of Crystal Growth 3A*, p541, Ed. D.T.H. Hurle, Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 1994
- [JEP 1983] N.W. Jepps et T.F. Page, "Polytypic transformations in silicon carbide", *Progress in crystal growth and characterization* 7, p. 259 – 307, 1983
[http://dx.doi.org/10.1016/0146-3535\(83\)90034-5](http://dx.doi.org/10.1016/0146-3535(83)90034-5)
- [JON 1995] S. Jonas, W. S. Ptak, W. Sadowski, E. Walasek, C. Paluszkiwicz, *J. Electrochem. Soc.* 142, p. 2357 – 2362, 1995
- [JON 2008] R. H Jones, "Advanced Ceramic Composites for High Temperature Fission Reactors", Pacific Northwest Laboratory Report NERI-PNNL-14162, November 2002
- [JOR 1959] P.J. Jorgensen, M.E. Wadsworth et I.B. Cutler, "Oxidation of Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, p. 613 – 616, 1959
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb13582.x>
- [JOS 1995] A. Josiek, "CVD dans le système CH₃SiCl₃/H₂ : Cinétiques expérimentales de dépôt de SiC et SiC + Si, modélisation", Thèse de doctorat, N° d'Ordre : 1382, Université Bordeaux 1, 1995
- [JOS 1996] A. Josiek, F. Langlais et X. Bourrat "A study of the Transition Between Growth of Stoichiometric and Silicon-Excess Silicon Carbide by CVD in the System MTS/H₂", *Chem. Vap. Deposition* 2, p. 17 – 21, 1996
<http://dx.doi.org/10.1002/cvde.19960020105>
- [JOU 1981] J. Jourdain, G. Laverdet, G. Le Bras, J. Combourieu. « Etude cinétique par RPE et spectrométrie de masse des réactions élémentaires du trichlorure de bore avec les atomes H et O et les radicaux OH », *J. Chem. Phys* 78-3, 1981

- [KAS 2001] I. M. Kostjulin et S. V. Sotirchos, "Codeposition of SiC and C from Mixtures of Methyltrichlorosilane and Ethylene in Hydrogen", *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, p. 2586 – 2596, 2001
<http://dx.doi.org/10.1021/ie000960u>
- [KAT 2002] Y. Katoh, S-M Dong, A. Kohyama, "A novel processing technique of silicon carbide-based ceramic composites for high temperature applications", *Ceram. Trans.* 144, p. 77 – 86, 2002
<http://dx.doi.org/10.1002/9781118406014.ch6>
- [KIM 2002] J. I. Kim, W-J. Kim, D.J. Choi et J.Y. Park, "Deposition of compositionally graded SiC/C layers on C-C composites by low pressure chemical vapor deposition", *J. Nucl. Mater.* 307 – 311, p. 1084 – 1087, 2002
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)00948-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(02)00948-0)
- [KIN 1983] A.I. Kingon, L.J. Lutz, P. Liaw et R.F. Davis, "Thermodynamic calculations for the chemical vapor deposition of silicon carbide", *J. Am. Ceram. Soc.* 66, p. 558 – 566, 1983
- [KNI 1963] W.F. Knippenberg, "Growth phenomena in Silicon Carbide", *Philips Research Reports* 18, p. 161 – 274, 1963
- [KOH 2002] A. Kohyama, M. Singh, H. Lin, Y. Katoh, P. Colombo, A. Donato, B. Riccardi, J. Woltersdorf, E. Pippel, R. Silbergliitt, G. Danko, "Joining SiC-Based Ceramics and Composites with Pre ceramic Polymers", *Advanced SiC/SiC Ceramic Composites: Developments and Applications in Energy Systems* 144,
<http://dx.doi.org/1441002/9781118406014.ch29>
- [KOM 1990] H. Komiyama, H. Oyamada, S. Tanaka, Y. Shimogaki, "Low temperature synthesis of SiC films by low pressure chemical vapor deposition", *Proc. 11th Intl. conf. on CVD*, K.E. Spear & G.W. Cullen eds., *The Electrochem. Soc.*, Pennington, p. 361- 367, 1990
- [KOT 2003] M. Kotani, Y. Katoh, A. Kohyama et M. Narisawa, "Consolidation of polymer-derived SiC matrix composites: processing and microstructure", *Composites Science and Technology* 62, p. 2179 – 2188, 2002
[http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00151-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00151-3)
- [KOY 2004] A. Koyhama, "Advanced ceramic composite materials for fusion/fission reactor systems", *Cer. Jap.* 39, p. 838 – 842, 2004
- [LAB 1980] R. Labbens, "Introduction à la mécanique de la rupture", Ed. Pluralis, Paris, 1980

- [LAC 1997] W.J. Lackey, S. Vaidyaraman et K.L. More, "Laminated C – SiC matrix composites produced by CVI", J. Am. Ceram. Soc. 80, p. 113 – 116, 1997
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02798.x>
- [LAC 1998] J.W. Lackey, S. Vaidyaraman, B.N. Beckloff, T.S. Moss et J.S. Lewis, "Mass transfer and kinetics of the chemical vapor deposition of SiC onto fibers", J. Mater. Res. 13-8, p. 2251 – 2261, 1998
<http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1998.0315>
- [LAI 1960] K.J. Laidler et B.W. Wojciechowski, "Kinetics of the thermal decomposition of propylene, and of propylene inhibited hydrocarbon decompositions", Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 259, p. 257 – 266, 1960
- [LAM 1999] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain et M. Cataldi « Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites », Composites Science and Technology 59, p. 1073 – 1085, 1999
[http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(98\)00146-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(98)00146-8)
- [LEE 1988] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", Phys. Rev. B 37, p. 785 – 789, 1988
- [LEF 1977] R.L.R. Lefevre et M.S.T Price, "Coated nuclear fuel particles : The coating process and its model", Nucl. Technol. 35, p. 263 - , 1977
OSTI : 7085288
- [LES 1992] D. Lespiaux, " Processus de nucléation/croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl", Thèse de doctorat, N° d'Ordre : 766, Université Bordeaux 1, 1992
- [LIM 1997] H.J. Lim, J.W. Jung, D.B. Han et K.T. Kim, "A finite element model for asymmetric creep behavior of ceramics", Mater Sci Eng A 224, p. 125 – 130, 1997
[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10557-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10557-8)
- [LLO 1968] D.E. Lloyd et V.C. Howard, "The fabrication and properties of large-diameter tubes and coatings in pyrolytic silicon carbide", Special Ceramics 4, p. 103 – 119, 1968
OSTI ID: 4798817
- [LOC 2009] C. Locke, "Growth of 3C-SiC on (111)Si using hot-wall chemical vapor deposition", University of South Florida PhD Thesis, 2009

- [LOH 1988] G.H. Lohnert, H. Nabielek et W. Schenk, "The fuel element of the HTR-module, a prerequisite of an inherently safe reactor", Nucl. Eng. Des. 109, 1988
[http://dx.doi.org/10.1016/0029-5493\(88\)90168-9](http://dx.doi.org/10.1016/0029-5493(88)90168-9)
- [LOP 2008] E. Lopez-Honorato, P.J. Meadows, J. Tan, P.Xiao, "Control of stoichiometry, microstructure, and mechanical properties in SiC coatings produced by fluidized bed chemical vapor deposition", J. Mater. Res. 23-6, p. 1785 – 1796, 2008
<http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2008.0220>
- [LOR 2011] C. Lorrette, C. Sauder, L. Chaffron, "Progress in developing SiC/SiC composite materials for advanced nuclear reactors", ICCM 18, Jeju Island, Korea, 2011
- [LOU 1993] F. Loumagne, "CVD du carbure de silicium à partir de $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$: Processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurale", Thèse de doctorat, N° d'Ordre : 1044, Université Bordeaux 1, 1993
- [LOU 1995] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, "Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ gas precursor", Journal of Crystal Growth 155, p. 205 – 213, 1995
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00181-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(95)00181-6)
- [LPE 1992] Y. Le Petitcorps, "Research program to increase the high temperature performance of the Sigma fibre", 1992
- [LPO 2003] H. Le Poche, "Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse", Thèse présentée à l'Université de Bordeaux 1, N°2657, 2003
- [LPO 2005] H. Lepoche, X. Bourrat, M.A. Dourges, G.L. Vignoles et F. Langlais, "Influence of the gas phase maturation on the CVD/CVI process and the micro-texture of laminar pyrocarbon from propane", HTCMC 5 Proceedings, p.81 – 86, 2005
- [MAN 1988] F. Mandl, Statistical Physics (Second Edition ed.). John Wiley & Sons, 1988
- [MAT 2006] R. Matsumoto et M. Nakagaki, "Size and volume-fraction effects of dispersed nano-crystalline particles on the elastic constants and flow stress of metallic glass", Model Simul Mater Sci Eng 14, p. 47 – 54, 2006
<http://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/14/5/S06>
- [MEY 1993] B.S. Meyerson, Chapitre 5 dans « Chemical Vapour Deposition : Principles and Application » (Editeurs : M.L. Hitchman, K.F. Jensen), Academic Press, London, 1993

- [MIC 2011] A. Michaux, M. Auclair, L. Chaffron et J.L. Séran, "Effets d'irradiations dans les fibres SiC et dans les composites SiC/SiC", Journée technique SFEN du 22 novembre 2011
- [MID 1992] D.H. Middleton, « The first fifty years of composite materials in aircraft construction », *Aeronautical journal*, Vol. 96, p.96 – 104, 1992
- [MUN 1997] R. G. Munro, "Material Properties of a Sintered alpha-SiC," *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26, p. 1195 – 1203, 1997
<http://dx.doi.org/10.1063/1.556000>
- [NAB 1984] H. Nabilek, G. Kaiser, H. Huschka, H. Ragoss, M. Wimmers et W. Theymann, "Fuel for pebble-bed HTRs", *Nucl. Eng. Des.* 78, p. 155 – 166, 1984
[http://dx.doi.org/10.1016/0029-5493\(84\)90301-7](http://dx.doi.org/10.1016/0029-5493(84)90301-7)
- [NAN 1991] S. Nanlin, C. Xinchun et X. Fei, "SiC filament made by radio frequency heating CVD"; *Proc. 8th Intern. Conf. on Com. Mater.* 3, 1991
- [NAP 2009] J.-C. Nappé, "Évaluation du comportement sous irradiation de Ti_3SiC_2 : Étude de l'endommagement structural et microstructural" Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne N° d'ordre : 552, 2009
<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00445458>
- [NAS 1985] R. Naslain, « Introduction aux matériaux fibreux à matrice inorganique », 1985
- [NAS 1998] R. Naslain, « The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites », *Composites Part A* 29, p.1145 – 1155, 1998
[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00128-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00128-0)
- [NAS 2003] R. Naslain, F. Christin, « SiC-matrix composite materials for advanced jet engines », *MRS Bulletin*, p. 654 – 658, September 2003
<http://dx.doi.org/10.1557/mrs2003.193>
- [NAS 2004] R. Naslain, "Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview", *Compos. Sci. Technol* 64, p. 155 – 170, 2004
[http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00230-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00230-6)
- [NGU 2011] L.M. Nguyen, "Caractérisation mécanique de jonctions brasées SiC/BraSiC/SiC", Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie de Paris, 2011
- [NIN 1991] X.J. Ning, P. Pirouz, "The Microstructure of SCS-6 SiC fiber", *J. Mater. Res.* 6, p. 2234 – 2248, 1991
<http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1991.2234>

- [NIS 2013] National Institute of Standards and Technology, <http://cccbdb.nist.gov/default.htm>, disponible en ligne, 2013
- [NISH 1982] S. Nishino, J.A. Powell, H.A. Will, "Production of large-area single crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices", *Appl. Phys. Lett.* 42, p. 460 – 462, 1982
<http://link.aip.org/link/doi/10.1063/1.93970>
- [OGB 1995] L.U.J.T. Ogbuji et E.J. Opila, "A Comparison of the Oxidation Kinetics of SiC and Si₃N₄", *J. Electrochem. Soc.*, 142, p. 925 – 930, 1995
<http://sx.doi.org/10.1149/1.2048559>
- [OKA 1990] K. Okamura, M. Sato, T. Seguchi, S. Kawanishi, "Preparation of high-temperature strength SiC fiber", *Controlled Interphases in Composite Materials*, Ed. H. Ishida, Elsevier Science Publishing Co., p.209-218, 1990
http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-7816-7_21
- [OLI 1992] W.C. Oliver et G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. of Mater. Res.* 7, p. 1564 – 1583, 1992
<http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
- [OPI 1994] E.J. Opila, "Oxidation Kinetics of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in Wet Oxygen", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, p. 730 – 36, 1994
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb05357.x>
- [OSH 1989] Y. Oshita et A. Ishitani, "Low temperature and selective growth of β -SiC using the SiH₂Cl₂/C₃H₈/H₂/HCl gas system", *J. Appl. Phys.* 66, p. 4535-4537, 1989
<http://dx.doi.org/10.1063/1.343922>
- [OST 1995] T.H. Osterheld and M.D. Allendorf. 1995. "The decomposition of methyltrichlorosilane in hydrogen and helium", *Materials Research Society*, 363.
- [PAI 2005] R. Pailler, J. Lamon, A. Guette, C. Sauder et I. Martin-Litas, "Les fibres céramiques non oxydes. relations entre nanostructure ou composition et propriétés", *Ann. Chim. Sci. Mat.* 30, p. 565 - 578, 2005
<http://dx.doi.org/10.3166/acsm.30.565-578>
- [PAP 1999] G.D. Papasouliotis, S.V. Sotirchos, "Experimental study of atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane", *J. Mater. Res.* 14, p. 3397 – 3409, 1999
- [PAR 2001] J.H. Park, T.S. Sudarshan, "Chemical vapour deposition", ISBN 0-87179-692-X, 2001

- [PAU 2004] Y. Pauleau, "Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse", ISBN 2-7462-0948-9, 2004
- [PIE 1992] H.O. Pierson, "Handbook of Chemical Vapor Deposition, 2nd Edition: Principles, Technology and Applications", 1992
- [PLA 2007] M. Placide, "Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium", Thèse de doctorat, N° d'Ordre : 3442, Université de Bordeaux 1, 2007
- [POI 2007] B. Poitou, "Analyse de la fissuration au voisinage d'une interface dans les matériaux fragiles. Applications aux composites à matrice céramique et aux combustibles nucléaires", Thèse de doctorat, N° d'Ordre : 3448, Université de Bordeaux 1, 2007
- [PRA 2009] P. V. Prabhakaran , K. J. Sreejith, B. Swaminathan, S. Packirisamy et K. N. Ninan, "Silicon carbide wires of nano to sub-micron size from phenol-furfuraldehyde resin", J. Mater. Sci. 44, p. 528 – 533, 2009
- [PRE 1989] C. Prebende, "Mécanismes physicochimiques mis en jeu dans le processus CVD d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes", Thèse de l'Université de Bordeaux 1, N° d'ordre 347, 1989
- [PRE 1988] K.M. Prewo, "Glass and ceramix matrix composites : Present and future", Mater. Res. Soc. Symp. Proc.; Vol. 120, p. 145 – 156, 1988
<http://dx.doi.org/10.1557/PROC-120-145>
- [REI 1985] R. C. Reid, J. Prausnitz et B. Poling, "The properties of gases and liquids", Fourth Edition, Mc Graw-Hill Book Company, 1985
- [REI 2010] G. Reinisch, "Etude théorique et expérimentale du dépôt CVD de carbures", Thèse de docteur de l'Université de Bordeaux I, N° d'ordre 4038, 2010
- [RON 2005] Z. Rong, L. Lespade, D. Cavagnat, "Vibrational overtones of some deuterated propanes: the methylene chromophore", Journal of Molecular Structure 752 (1-3), p. 45 – 53, 2005
- [SAN 2013] Sandia. Chemkin, <http://www.sandia.gov/chemkin/FAQs.html>
- [SCH 1980] J. Schlichting, "Chemical vapour deposition of silicon carbide", Powder Metall. Int. 12, p. 141 – 147 et 12 p. 196 – 200, 1980
- [SCO 1988] B.A. Scott, R.D. Estes et J.M. Jasinski, "The role of surface reactions in monosilane pyrolysis", J.Chem. Phys. 89, p. 2544 – 2549, 1988
<http://dx.doi.org/10.1063/1.455049>

- [SHA 2001] R.A. Shatwell, K.L. Dyos, C. Prentice, Y. Ward, R.J. Young, "Microstructural analysis of silicon carbide monofilaments", *Journal of Microscopy*, Vol. 201-2, 179-188, 2001
<http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2818.2001.00836.x>
- [SHE 1991] D.L. Shelleman, O.M. Jadaan, J.C. Conway et J.J. Mecholsky, "Prediction of the Strength of Ceramic Tubular Components: Part II—Experimental verification", *Journal of Testing and Evaluation* 19 – 3, p. 192 – 200, 1991
<http://dx.doi.org/10.1520/JTE12556J>
- [SMI 2006] W. Smith *et al.*, *Foundations of Materials Science and Engineering*, ISBN 0-07-295358-6, 2006.
- [SNE 1996] L.L. Snead, R.H. Jones A. Kohyama et P. Fenici , "Status of silicon carbide composites for fusion", *J. of Nucl. Mater.* 233 – 237, p.26 – 36, 1996
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00318-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00318-2)
- [SNE 2007] L.L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T. Byun, S. Kondo et D.A. Petti, "Handbook of SiC properties for fuel performance modeling", *J. Nucl. Mater.* 371, p.329 – 377, 2007
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.016>
- [SOT 1992] S.V. Sotirchos et G.D. Papasouliotis, " Kinetic modeling of the deposition of SiC from methyltrichlorosilane", *Mat. Res. Soc. Symp.* 250, p. 35 – 40, 1992
- [SOU 1997] P. Sourdiaucourt, "Dépôt chimique en phase vapeur du carbure d'hafnium sur substrats carbonés", Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1997
- [STI 1980] J.J. Stiglich, D.G. Bhat, R.A. Holzl, "High Temperature Structural Ceramic Materials Manufactured by the CNTD Process", *Ceramurgia International* 6, p. 3 – 10, 1980
[http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842\(85\)90164-6](http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842(85)90164-6)
- [STI 1984] C.D. Stinespring, J.C. Wormhoudt, "Gas phase kinetics analysis and implications for silicon carbide chemical vapour deposition", *J. of Crystal Growth* 87, p. 371 – 380, 1984
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90096-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(88)90096-6)
- [TAK 1993] M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, T. Ishikawa, N. Kasai, T. Seguchi, K. Okamura, "Thermomechanical analysis of the low oxygen silicon carbide fibers derived from polycarbosilane", *Proc. 17th An. Conf. on Composites and Advanced Ceramic Materials*, in *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, January 10-15, 1993, Cocoa Beach, Published by The Am. Cer. Soc., p540-547, 1993

- [TAN 2000] C. Tang *et al.*, "Research and development of fuel element for Chinese 10 MW high temperature gas-cooled reactor", *J. Nuclear Sc. and Techn.* 37, p. 802 – 806, 2000
[http://dx.doi.org/10.1016/S0029-5493\(02\)00201-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0029-5493(02)00201-7)
- [THI 2010] S. Thibaud, "Interfaces dans les matériaux céramiques multicouches", Thèse de doctorat, N° d'Ordre : 1781, Université de Bordeaux 1, 2010
- [VdB 1977] Van den Brekel, C.H.J, "Characterization of Chemical Vapour Deposition Processes", *Philips Res. Repts*, 32, p. 118 – 133, 1977
- [VdV 1996] M.H. Van de Voorde, M.R. Nedele, "CMC's research in Europe and the future potential of CMC's in industry", *TMS Annual Meeting*, p. 3 – 21, 1996
<http://dx.doi.org/10.1002/9780470314876.ch>
- [VEI 1992] K.C. Veitch, F.M. Terepka, S.A. Gokoglu, "CVD of silicon carbide on structural fibers : microstructure and composition", *Mat. Res. Soc. Proc.* 250, p. 251-256, 1992
<http://dx.doi.org/10.1557/PROC-250-251>
- [VER 1966] A.A. Verma, P. Krishna, "Polymorphism and polytypism in crystals", Wiley, New York, 1966
- [VIG 2004] G.L. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon, H. Le Poche, N. Reuge et N. Bertrand, "CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors", *Surf. Coat. Technol.* 188-189, p. 241 – 249, 2000
http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/35/19/95/PDF/rev2_text_ICMCTF2004_Vignoles.pdf
- [VIN 1992] H. Vincent, C. Vincent, L. Oddou, J. Bouix, T. S. Kannan, "Chemically vapour-deposited coatings of silicon carbide on planar alumina substrates", *J. Mater. Chem.*, p. 567 – 574, 1992
- [WAN 2011] X. Wang, K. Su, J. Deng, Y. Liu, Y. Wang, Q. Zeng, L. Cheng, L.Zhang. 2011. Initial decomposition of methyltrichlorosilane in the chemical vapor deposition of silicon-carbide. *Computational and Theoretical Chemistry*, **967**, 265–272
- [WAS 2013] Université de Washington, serveur de cours, 2013
http://courses.washington.edu/mengr331/old/su09/Cantera%20stuff/Cantera-1.7.0-src/cantera/Cantera/python/examples/flames/fixd_T_flame.py
- [WER 2008] A. A. Wereszczak, R.J. Caspe, J.J. Swab, S.F. Duffy et E.H. Baker, "C-Ring Strength Of Advanced Monolithic Ceramics", 27th Annual Cocoa Beach Conference on advanced ceramics and composites: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings 24 – 4, 2008

<http://dx.doi.org/10.1002/9780470294826.ch70>

- [YEH 1995] J. Yehekel et M.S. Dariel, "Codeposition of free silicon during CVD of silicon carbide", J. Am. Cer. Soc. 78, p. 229 – 232, 1995
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08390.x>
- [ZAB 2011] M.Zabiego, C.Sauder, C.Lorrette, P.Guedeney, "Tube multicouche amélioré en matériau composite à matrice céramique, gaine de combustible nucléaire en résultant et procédé de fabrication associés" Brevet déposé auprès de l'INPI le 01/08/2011, Demande n°1157042, soumission n°1000120085
- [ZHA 2012] H. Zhang, E. Lopez-Honorato, A. Javed, X. Zhao, J. Tan, P. Xiao, "A study of the microstructure and mechanical properties of SiC coatings on spherical particles", J. Eur. Ceram. Soc. 32, p. 1775 – 1786, 2012
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.014>
- [ZHA 2001A] W.G. Zhang et K.J. Hüttinger, "CVD of SiC from Methylchlorosilane. Part I: Deposition Rates", Chem. Vap. Deposition 7-4, p. 167 – 172, 2001
[http://dx.doi.org/10.1002/1521-3862\(200107\)7:4<167::AID-CVDE167>3.0.CO;2-L](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3862(200107)7:4<167::AID-CVDE167>3.0.CO;2-L)
- [ZHA 2001B] W.G. Zhang et K.J. Hüttinger, "CVD of SiC from Methylchlorosilane. Part II: Composition of the Gas Phase and the Deposit", Chem. Vap. Deposition 7-4, p. 173 – 181, 2001
[http://dx.doi.org/10.1002/1521-3862\(200107\)7:4<173::AID-CVDE173>3.0.CO;2-X](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3862(200107)7:4<173::AID-CVDE173>3.0.CO;2-X)

Annexes

Valeurs calculées de Cl₂, H₂, CH₄ et SiCl₂

T (K)	298	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
Entropie S° (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	67,455	71,154	76,499	80,392	83,444	85,951	88,078	89,924	91,556	93,016
H°(T)- H°(0 K) (kcal.mol ⁻¹)	3,001	4,285	6,925	9,632	12,368	15,119	17,879	20,644	23,413	26,185

Valeurs calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ pour SiCl₂

T (K)	298	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
Entropie S° (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	31,159	33,203	36,025	38,033	39,606	40,915	42,048	43,052	43,958	44,783
H°(T)- H°(0 K) (kcal.mol ⁻¹)	2,074	2,782	4,174	5,570	6,981	8,418	9,888	11,393	12,930	14,497

Valeurs calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ pour H₂

T (K)	298	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
Entropie S° (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	53,387	55,825	59,304	61,824	63,793	65,409	66,778	67,966	69,015	69,955
H°(T)- H°(0 K) (kcal.mol ⁻¹)	2,202	3,048	4,766	6,517	8,282	10,055	11,832	13,613	15,394	17,178

Valeurs calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ pour Cl₂

T (K)	298	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
Entropie S° (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	44,505	47,153	51,589	55,523	59,097	62,364	65,356	68,105	70,633	72,973
H°(T)- H°(0 K) (kcal.mol ⁻¹)	2,395	3,316	5,523	8,269	11,480	15,068	18,954	23,072	27,371	31,810

IV-T. 5 : Valeurs calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ pour CH₄

Base de données Cantera (extraits)

```
-----  
# species data  
-----  
species(name = "CH3SiHCL2",  
  atoms = " C:1 Si:1 H:4 Cl:2 ",  
  thermo = (  
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 5.830798500E-01, 2.616172800E-02,  
      -3.085407300E-05, 2.087839500E-08, -6.015367800E-12,  
      -1.816197900E+04, 2.023653790E+01] ),  
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 5.991971800E+00, 7.271893800E-03,  
      -3.044159000E-06, 5.743962000E-10, -4.034092900E-14,  
      -1.951493000E+04, -6.867643670E+00] )  
  ),  
  note = "P09/07"  
)  
  
species(name = "CH3",  
  atoms = " C:1 H:3 ",  
  thermo = (  
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.430442000E+00, 1.112409900E-02,  
      -1.680220000E-05, 1.621828800E-08, -5.864952000E-12,  
      1.642378100E+04, 6.789794000E+00] ),  
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 2.844051000E+00, 6.137974000E-03,  
      -2.230345000E-06, 3.785161000E-10, -2.452159000E-14,  
      1.643780900E+04, 5.452697000E+00] )  
  ),  
  note = "121286"  
)
```

Extrait de la base de données reconstituée (partie espèces)

```
reaction( "SiCl3 + CH3 <=> SiCl2 + CH3Cl", [4.82E+02, 2.9259, 3240.4]) #  
reaction( "SiCl3 + CH3 <=> SiHCl3 + CH2", [2.01E+04, 3.1409, 22254.0]) #  
reaction( "SiCl2 + CH4 <=> CH3SiHCl2", [2.28E+00, 3.5509, 64052.0]) #  
reaction( "CH2SiCl2 + H2 <=> CH3SiHCl2", [2.28E+03, 2.6569, 27709.0]) #  
reaction( "CH3SiHCl2 <=> CH2SiHCl + HCl", [5.06E+11, 0.68928, 80793.0]) #  
reaction( "CH3SiCl2 + H2 <=> CH3SiHCl2 + H", [4.19E+01, 3.4236, 12998.0]) #  
reaction( "CH2SiCl3 + H2 <=> CH3SiCl3 + H", [6.29E+00, 3.2915, 8473.9]) #  
reaction( "CH3 + CH3SiCl3 <=> CH4 + CH2SiCl3", [1.09E+01, 3.7057, 11100.0]) #  
reaction( "CH3 + CH3SiCl3 <=> CH3Cl + CH3SiCl2", [1.31E+04, 2.8424, 34010.0]) #  
reaction( "SiCl3 + CH3SiCl3 <=> SiHCl3 + CH2SiCl3", [2.33E+01, 3.6213, 16619.0]) #  
reaction( "SiCl3 + CH3SiCl3 <=> SiCl4 + CH3SiCl2", [5.26E+05, 2.4368, 22645.0]) #  
reaction( "H + CH3SiCl3 <=> HCl + CH3SiCl2", [1.46E+09, 1.639, 21188.0]) #  
reaction( "Cl + CH3SiCl3 <=> HCl + CH2SiCl3", [2.30E+07, 2.1212, 5333.0]) #  
reaction( "CH3SiCl2 <=> H + CH2SiCl2", [6.11E+10, 0.90879, 73911.0]) #  
reaction( "CH3SiCl3 <=> CH3SiCl + Cl2", [2.39E+13, 0.39617, 136580.0]) #  
reaction( "CH3SiCl + H2 <=> CH3SiH2Cl", [2.36E+03, 2.3555, 21770.0]) #  
reaction( "CH3SiCl + HCl <=> CH3SiHCl2", [1.80E+02, 2.7458, 5349.1]) #  
reaction( "SiHCl2 <=> SiCl2 + H", [1.15E+15, 0.086601, 48147.0]) #
```

Extrait de la base de données reconstituée (partie réactions)

Calculs IR théoriques

Fréquences (cm^{-1}) et intensités (km.mol^{-1}) des modes de vibration, calculés au niveau B3LYP/cc-pVTZ, et attribution suivant la théorie PED.

$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (DCMS)

Fréquences (cm^{-1})	Intensités (km.mol^{-1})	Attribution
3118,8 ; 3109,9	1,94 ; 3,33	$\nu_a(\text{CH}_3)$
3034,9	0,47	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2260,7	91,75	$\nu(\text{SiH})$
1456,8 ; 1454,1	1,81 ; 4,43	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1298,5	19,70	$\delta_s(\text{CH}_3) + \delta(\text{HCSi})$
903,1 ; 857,1	103,75 ; 172,22	$\delta(\text{HCSi}) + \delta(\text{HSiCl})$
751,5	92,34	$\nu(\text{SiC}) + \delta(\text{HCSi}) + \delta(\text{HSiC})$
547,8	128,32	$\nu_a(\text{SiCl}_2)$
484,5	40,45	$\nu_s(\text{SiCl}_2)$
246,3	6,34	$\delta(\text{ClSiC}) + \delta(\text{HSiC}) + \delta(\text{HCSi})$
188,1	0,37	$\delta(\text{ClSiC}) + \delta(\text{HCSi})$
174,0	2,98	$\delta(\text{SiCl}_2) + \delta(\text{ClSiC})$

ν : élongation; δ : déformation; a : antisymétrique; s : symétrique

SiCl_4

Fréquences (cm^{-1})	Intensités (km.mol^{-1})	Attribution
598,7	542,4	$\nu_a(\text{SiCl}_4)$
405,8	0,	$\nu_s(\text{SiCl}_4)$
214,4	17,32	$\delta_a(\text{SiCl}_4)$
141,4	0,	$\delta_s(\text{SiCl}_4)$

ν : élongation; δ : déformation; a : antisymétrique; s : symétrique

CH₃SiCl₃ (MTS)

Fréquences (cm ⁻¹)	Intensités (km.mol ⁻¹)	Attribution
3138,2 ; 3134,8	1,02 ; 1,22	$\nu_a(\text{CH}_3)$
3048,9	0,11	$\nu_s(\text{CH}_3)$
1460,4 ; 1456,4	2,32 ; 2,34	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1290,0	18,77	$\delta_s(\text{CH}_3) + \delta(\text{HCSi})$
840,1 ; 835,4	61,98 ; 63,77	$\delta(\text{HCSi})$
727,6	66,79	$\nu(\text{SiC})$
563,1 ; 562,1	299,5	$\nu_a(\text{SiCl}_3)$
434,6	20,19	$\nu_s(\text{SiCl}_3)$
232,3 ; 231,3 ; 227,9	3,91 ; 7,78 ; 3,66	$\delta(\text{ClSiC}) + \delta(\text{ClSiCl}) + \delta(\text{HCSi})$
154,7, 151,8	0,74, 0,71	$\delta(\text{ClSiCl}) + \delta(\text{ClSiC})$

v : élongation; δ : déformation; a : antisymétrique; s : symétrique

SiH₃Cl

Fréquences (cm ⁻¹)	Intensités (km.mol ⁻¹)	Attribution
2256,2	206,4	$\nu_a(\text{SiH}_3)$
2241,6	52,67	$\nu_s(\text{SiH}_3)$
954,0	119,3	$\delta_a(\text{SiH}_3)$
948,6	255,3	$\delta_s(\text{SiH}_3)$
656,3	46,64	$\delta(\text{HSiCl})$
531,5	68,42	$\nu(\text{SiCl})$

v : élongation; δ : déformation; a : antisymétrique; s : symétrique

SiH₂Cl₂

Fréquences (cm ⁻¹)	Intensités (km.mol ⁻¹)	Attribution
2281,1	86,87	v _a (SiH ₂)
2264,1	64,31	v _s (SiH ₂)
953,8	106,8	δ(SiH ₂)
874,0 ; 709,1 ; 593,3	231,2, 0, 33,95	δ(HSiCl)
568,7	136,5	v _a (SiCl ₂)
510,7	43,32	v _s (SiCl ₂)
182,4	2,61	δ(SiCl ₂)

v : élongation; δ : déformation; a : antisymétrique; s : symétrique

SiHCl₃ (TCS)

Fréquences (cm ⁻¹)	Intensités (km.mol ⁻¹)	Attribution
2300,8	57,34	v(SiH)
799,0	256,5	δ(HSiCl)
581,5	288,1	v _a (SiCl ₃)
479,9	26,23	v _s (SiCl ₃)
245,9	7,55	δ(HSiCl) + δ(ClSiCl)
169,4	3,68	δ _a (SiCl ₃)

v : élongation; δ : déformation; a : antisymétrique; s : symétrique



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Surface & Coatings Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/surfcoat



Experimental study of the chemical vapor deposition from $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2/\text{H}_2$: Application to the synthesis of monolithic SiC tubes

P. Drieux^{a,b,*}, G. Chollon^a, S. Jacques^a, A. Allemand^{a,b}, D. Cavagnat^c, T. Buffeteau^c

^a LCTS, Université Bordeaux 1, CNRS UMR 5801, Allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

^b CEA Le Ripault, 37260 Monts, France

^c ISM, Université Bordeaux 1, CNRS UMR 5255, Cours de la Libération, 33405 Talence, France

ARTICLE INFO

Available online 19 June 2013

Keywords:

CVD
Atmospheric pressure
Silicon carbide
Nuclear fuel cladding
Gas phase analysis

ABSTRACT

The aim of the present work is to synthesize high strength monolithic SiC tubes to improve the imperviousness of a SiC/SiC composite structure. A few hundred micrometer-thick tubular coatings were produced by chemical vapor deposition (CVD) at atmospheric pressure from $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2/\text{Ar}/\text{H}_2$ mixtures. The CVD-SiC tubes were obtained by deposition on the inner walls of a SiO_2 -tube substrate, previously coated with a pyrocarbon interfacial layer to promote delamination. A continuous deposition process was developed to allow the realization of relatively long CVD-SiC tubes by sliding the heating system along the substrate. The chemical composition and the microstructure of the tubes were studied by electron probe microanalysis, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy.

The deposition rate, composition and microstructure of the CVD-SiC coatings were investigated as a function of the substrate temperature and the gas flow rates. A Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy analysis was carried out at the reactor outlet to characterize the gas phase reactions. The FTIR analysis of pure species from the Si–C–Cl–H system as well as ab initio calculations at the density functional theory (DFT) level allowed the assignment of the main IR features in the experimental spectra and the quantitative analysis of the complex gas mixture. This study has led to the proposal of a simplified dichloromethylsilane decomposition scheme which is consistent with the influence of the CVD parameters on the nature of the gas phase and the coating. The deposition rate, the Si/C atomic ratio, the SiC crystalline state and the surface morphology are indeed strongly related to the $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ decomposition rate and the further progress of homogeneous reactions.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Generation IV nuclear energy systems are next-generation technologies that will allow a more efficient use of the nuclear fuel and provide a better operating safety. They are expected to be available around 2040. Tubular SiC/SiC composites [1,2] are materials of prime interest to be part of the nuclear fuel claddings of future power plants [3–6], thanks to their low neutron activation characteristics [7] but also their high strength and fracture toughness at high temperature [8].

The optimization of SiC/SiC composites for nuclear purposes requires high thermal properties as well as excellent gas imperviousness [9]. The latter point has implied the need of an additional sealing layer. Lately, several concepts have appeared with the will to place this layer around a single SiC/SiC composite layer [10], or between two composite layers, as a liner [11]. A few refractory metallic

materials, such as tantalum, have shown a good compatibility with the composite structure, but a SiC_x sheath, having high specific mechanical properties, no porosity, as well as an excellent stability at high temperature and under neutron irradiation, might as well ensure this function.

SiC monofilaments are exemplary CVD-SiC materials in terms of mechanical properties [12]. They are prepared by chemical vapor deposition at atmospheric pressure (APCVD) on a hot filament substrate, using chlorosilanes (e.g. dichloromethylsilane: DCMS) diluted in hydrogen as the SiC precursor [13,14]. A failure strength up to 6 GPa and an ultimate strain of about 1.5% can indeed be reached by the high performance SCS-Ultra commercialized by Specialty Materials Inc. On the basis of the CVD-SiC filament processing experience, the aim of the present study is to prepare SiC tubes by APCVD, with a composition, microstructure and morphology compatible with high strength and strain at failure.

In this study, the synthesis of monolithic SiC tubes by APCVD from the DCMS/ H_2 system and the characterization of their properties are detailed. A particular attention is given to the chemical composition, the structure of the coatings and their growth rates, all of them

* Corresponding author at: LCTS, Université Bordeaux 1, CNRS UMR 5801, Allée de la Boétie, 33600 Pessac, France. Tel.: +33 556844726.
E-mail address: drieux@lcts.u-bordeaux1.fr (P. Drieux).

depending on the deposition parameters. Fourier transform infrared (FTIR) analyses of the gas phase at the reactor outlet have been performed to follow the decomposition of the precursor during the process and the IR spectra were confronted to ab initio calculations at the density functional theory (DFT) level of the theoretical features of the different chlorosilanes likely present in the gas phase. The correlation between all these experimental approaches has led to the proposal of a simplified gas phase reaction and deposition mechanism.

2. Experimental

The APCVD reactor presented in Fig. 1 consists of a horizontal silica glass tube ($L = 1000$ mm, $\varnothing_{\text{int}} = 46$ mm) connected to gas inlet/outlet flanges at both ends. Dichloromethylsilane ($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, DCMS, 97%, from Sigma Aldrich) was used as the SiC precursor rather than other precursors (such as CH_3SiCl_3 , MTS, which is more often industrially used), because of its low decomposition temperature [15] and its high vapor pressure ($P_{\text{DCMS}} = 48$ kPa at 20°C) favoring a use at atmospheric pressure. These properties led the choice of the DCMS/ H_2 system for the synthesis of CVD-SiC monofilaments [13]. The DCMS vapor saturation was obtained from a H_2 carrier gas going through a bubbler maintained at 20°C . The DCMS concentration was adjusted by further diluting the initial saturated DCMS/ H_2 mixture in a secondary H_2 flow.

The inside of a silica tube ($L = 500$ mm, $\varnothing_{\text{int}} = 8$ mm) was used as a substrate. A thin layer of pyrolytic carbon (PyC) was deposited at the surface of the SiO_2 tube in order to prevent chemical bonding between the substrate and the coating. The PyC interfacial layer was deposited in the same reactor by sliding the heating bench and by injection of pure propene at low pressure ($Q_{\text{C}_3\text{H}_6} = 100$ sccm, $T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 3$ kPa). The tube was brought to high temperature by a surrounding graphite susceptor heated by induction. This unit was placed inside the large silica glass tube and connected to the inlet flange in order to force the gas mixture to flow inside the substrate tube. The process was in a hot-wall configuration, since the whole 8 mm diameter reaction chamber, including the substrate walls, was isothermal in the hot deposition area (4 cm). The surface temperature (T) of the graphite shell outer surface was monitored in situ during the CVD process with a high-resolution dichromatic pyrometer (Impac ISQ 5).

In order to manufacture relatively long silicon carbide tubes, the induction heat station was set on a motorized bench allowing the induction coil – and thus, the hot area – to slide along the silica tube and the substrate. The sliding speed of the heating bench, named hereafter S , can range from 0.25 to 5 cm/min.

For this study, the temperature T and total gas flow Q_{tot} ranged from 1100 to 1200°C and from 250 to 1000 sccm (standard $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), respectively. This parameter range is slightly modified compared to our previous work [16].

The morphology of the coatings was characterized with a field emission gun scanning electron microscope (SEM) (FEI Quanta 400F).

Electron probe microanalyses (EPMA) (SX 100 from CAMECA, France) were conducted on cross-sections of the CVD-coated SiO_2 substrate parallel and perpendicular to the tube axis. The Si, C and O concentrations were assessed using the wavelength dispersive spectroscopy (WDS) mode (10 kV, 10 nA). Pure SiC and SiO_2 were used as standards. The carbon content was deduced by difference to avoid errors due to surface contamination. The error in the concentrations is approximately 1 at.%. Punctual and line scan measurements were performed along the cross section of the coatings, with a lateral resolution of approximately $1 \mu\text{m}^2$.

Raman microprobe (RM) analyses (Labram HR from Horiba Jobin Yvon) were also conducted on the same specimens. The excitation source was a He-Ne laser ($\lambda = 632.8$ nm). The power was kept below 1 mW to avoid heating of the sample. The lateral resolution of the laser probe was close to $1 \mu\text{m}$ and the depth analyzed was less than $1 \mu\text{m}$. As for EPMA, punctual and line scan analyses were recorded along the cross section of the deposit.

A quantitative study of the gas phase was carried out by Fourier transform spectroscopy (FTIR) at the reactor outlet. The IR beam of the spectrometer (Nicolet 550) was led through a room temperature analysis cell (with two ZnSe windows at both ends, $L = 50$ cm) installed at the reactor outlet (absorption configuration). While the reaction chamber was set at atmospheric pressure, the pressure in the gas cell was adjusted to 1 kPa to avoid saturation of the absorption peaks on the FTIR spectra. At the outlet of the gas cell, the infrared beam was focused on the HgCdTe MCT-A detector placed below. The whole infrared beam path was enclosed and constantly purged with a nitrogen flow in order to limit the absorption of atmospheric compounds. A background spectrum was first recorded with a pure H_2 flow in the reactor and subtracted to the reacting gases spectrum. The apparatus allowed the acquisition of spectra in the wavenumber range $600\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$, with a resolution of 1 cm^{-1} .

3. Theoretical calculations of IR spectra

The geometry optimizations, vibrational frequencies and absorption intensities were calculated by Gaussian 09 program [17] on the DELL cluster of the MClA computing center of the University Bordeaux I. Calculations of the optimized geometry of $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (DCMS), CH_3SiCl_3 (MTS), SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 (TCS) and SiCl_4 were performed at the density functional theory level using B3LYP functional [18,19] and cc-pVTZ basis set. Vibrational frequencies and IR intensities were calculated at the same level of theory. For comparison to experiment, the calculated intensities were converted to Lorentzian bands with a half-width of 4 cm^{-1} . To obtain a detailed assignment of each compound, the potential energy distribution

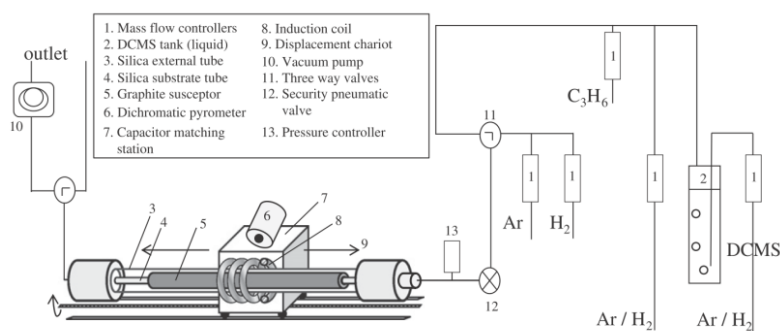


Fig. 1. APCVD reactor for SiC deposition.

(PED) for each mode has been determined, in the harmonic approximation, according to the method developed by Allouche [20].

4. Results

4.1. Synthesis of monolithic tubes: influence of the experimental conditions

Following the continuous PyC deposition described in the experimental section, the silicon carbide synthesis was realized in both continuous and static conditions. The PyC interlayer exhibits a thickness of 350 nm which does not introduce major surface flaws at the substrate/SiC coating, and partly stays adherent to the coating after cooling, hence requiring a further removal by oxidation (Fig. 2). A list of representative experiments conducted in static configuration is given in Table 1.

Both EPMA and SEM measurements around the perimeter of cut rings confirmed the chemical composition and thickness homogeneity of the coatings. The oxygen concentration was found to remain lower than 2 at.% in all specimens.

Deposition runs in static configuration have been mainly conducted in order to study the influence of the deposition parameters on the growth rate and the stoichiometry of the coating.

Whatever the single source precursor [14,16–21] used (CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$), the key parameters in the deposition of SiC by CVD are the temperature, the total pressure, the global gas flow rate (or residence time) and the nature of the precursor dilution, characterized by the α ratio:

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

The Si/C atomic ratio increases significantly with α (Table 1). At a temperature of 1100 °C and for a total flow rate of 500 sccm, when α increases from 0 to 12, the silicon atomic concentration in the coating varies from 45 at.% to 68 at.%, i.e. from a carbon excess to a very significant silicon excess. An important dilution of DCMS in H_2 also results in a strong decrease of the deposition rate. It should be mentioned that in comparison to our previous work [16], growth rates have been greatly improved by the forced injection of the gas mixture inside the substrate. Hence, even high dilutions of the precursor result in deposition rates above 100 $\mu\text{m}/\text{h}$. For moderate α values, i.e. for $1 < \alpha < 4$, a maximum of 930 $\mu\text{m}/\text{h}$ can be achieved, which is high enough to synthesize both long and thick tubes in a relatively short period of time. After reaching this maximum, the deposition rate decreases at particularly low α values, as already observed for the $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ system [21]. Together with the increase of deposition rate, it is worthy of note that solid particles tend to grow from the gas phase beyond 1100 °C and for low α values. These solid products seem to appear and deposit at the tube

Table 1

Deposition conditions for the synthesis of SiC tubes in static configuration.

No.	Q_{tot} (sccm)	$\alpha = Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{DCMS}}$	T (°C)	Si at.%	Deposition rate ($\mu\text{m}/\text{h}$)
1	500	0	1100	45 to 60	N/A
2	500	1	1100	52	620
3	500	2	1100	55	910
4	500	4	1100	58	930
5	500	8	1100	65	650
6	500	12	1100	68	510
7	1000	4	1100	65	1170
8	250	4	1100	51	440
9	500	4	1125	58	990
10	500	4	1150	53	1080
11	500	4	1175	51	1110
12	500	4	1200	49	960

outlet, in cool parts, as already observed for $\text{DCMS}/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ [14] or $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2/\text{H}_2$ systems [22]. This phenomenon could be due to the polymerization of light instable species [23] and is probably favored by high pressure and low precursor dilution.

The Raman spectra (Fig. 3) show clear Raman features assigned to crystalline SiC (expected at $750\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) in the deposits [24] at low α values, but also a strong peak around 520 cm^{-1} , typical of free silicon. The intensity of the Si band varies with α in very good agreement with the excess silicon expected in the coating, as deduced from the EPMA measurements.

A gradual improvement of the SiC crystalline state can be noticed when the deposition temperature increases. For $\alpha = 4$, $Q_{\text{tot}} = 500\text{ sccm}$ and when the deposition temperature increases from 1100 °C to 1200 °C, the emergence of two sharp characteristic bands in the $750\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ region of the Raman spectra confirms the increasing amount as well as the coarsening of the SiC phase. In parallel, the narrow peak at 520 cm^{-1} as well as the 500 cm^{-1} bump due to crystalline and amorphous Si, respectively, both disappear, indicating lower excess silicon at high temperature. The Si/C atomic ratios obtained by EPMA are very consistent with the Raman analyses. Only a few changes in the deposition rate can be noticed with the variation of temperature, with a mean value as high as nearly 1 mm/h.

The influence of the total gas flow rate was examined in a next step. When Q_{tot} increases from 250 sccm to 1000 sccm ($T = 1100\text{ °C}$, $\alpha = 4$), the silicon concentration, as measured by EPMA, tends to increase from 51 at.% to 65 at.% (see Table 1). These results are consistent with the Raman analyses (Fig. 3) showing that the peak assigned to crystalline Si tends to disappear at low Q_{tot} while simultaneously, the SiC characteristic bands gradually appear. The deposition rate increases significantly with Q_{tot} from 440 $\mu\text{m}/\text{h}$ at 250 sccm, to a maximum of 1170 $\mu\text{m}/\text{h}$ at 1000 sccm.

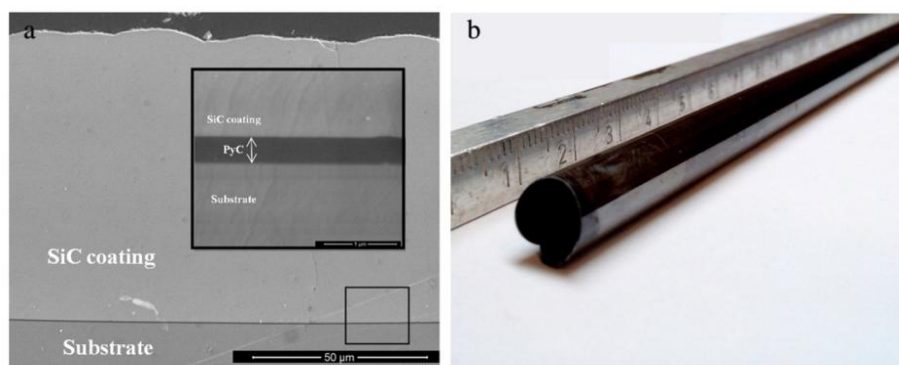


Fig. 2. (a) Cross section of the $\text{SiO}_2/\text{PyC}/\text{SiC}$ interfacial region. (b) Extracted SiC tube ($T = 1200\text{ °C}$, $Q_{\text{tot}} = 500\text{ sccm}$, $\alpha = 2$, $S = 0.25\text{ cm}^2/\text{min}$).

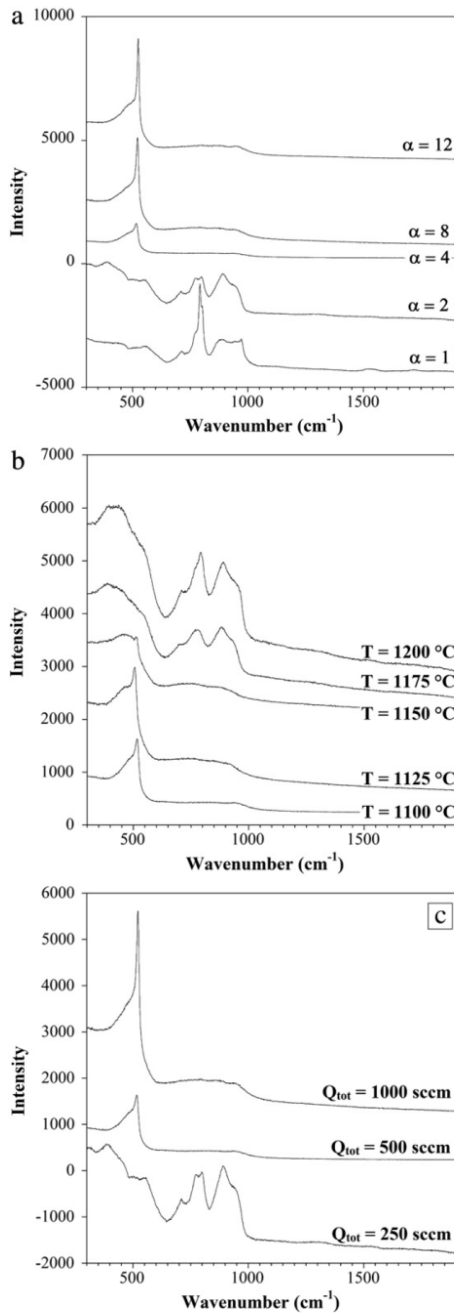


Fig. 3. Influence of α (a), T (b) and Q_{tot} (c) on the Raman features.

For all these studies carried out in static conditions, the chemical compositions and deposition rates correspond to the maximal thickness of the coating, located in the hot part of the deposition area. At both sides of this hot zone, the drop of the induction power (i.e. of the temperature) leads to major modifications of both chemical composition and thickness. These changes have to be properly characterized, since the whole temperature profile will affect the deposition conditions at a given position of the substrate during the continuous

process. Fig. 4 shows the evolution of chemical composition along the coating, which is typically 4.5 cm long in static runs. A decrease of the carbon content can be noticed when temperature drops at both ends of the tube. This phenomenon is more significant at the outlet side of the tube, indicating that temperature is not the only parameter causing these changes.

Using a continuous process, samples of a thickness up to 200 μm were successfully synthesized by sliding the induction coil at low velocities (S ranging from 0.25 to 0.5 cm/min). Tubes as long as 25 cm were obtained, demonstrating the feasibility of the process. The chemical composition of the coating is consistent with the results obtained in static conditions. Homogeneous tubes along the axis having a Si/C ratio of 1 in the radial central zone were indeed produced at high temperature ($T = 1200$ °C), medium flow rates ($Q_{tot} = 500$ sccm) and low dilutions ($\alpha = 2$ to 4). The radial composition profile (along the thickness) of a particularly thick tube elaborated in heat stage sliding conditions ($S = 0.25$ cm/min) ($T = 1200$ °C, $Q_{tot} = 1000$ sccm, $\alpha = 2$), has been compared to the axial profile (along the gas flow direction) of a tube synthesized in the same CVD conditions but in static configuration. The total thickness and the composition profile through the thickness of the tube wall obtained in sliding conditions are indeed directly related to the longitudinal deposition rate and concentration profiles obtained in static configuration.

Both Raman and EPMA analyses exhibit a similar evolution of the chemical and phase compositions. The presence of free silicon was indeed observed in the part of the coating corresponding to the beginning of the deposition during the continuous process (Fig. 5), i.e. to the low temperature and low maturation conditions in the static configuration, at the entrance of the heated zone (Fig. 4).

4.2. Gas phase analysis

The changes in the chemical composition of the deposit are related to the variations of the temperature on the concentration of the effective silicon and carbon precursors brought to the deposition area. FTIR analyses of the gas phase at the reactor outlet were performed so as to determine how the modification of the gas phase with temperature affects the deposition process. This study will allow linking the gas phase composition changes with the structural and chemical properties of the coating.

In a first step, the infrared spectra of DCMS and species potentially encountered in the gas mixture (such as SiHCl_3 (TCS) and SiCl_4) were recorded at room temperature (Fig. 6). The main bands observed in the IR spectra as well as those reported in the literature [25–30] are given in Table 2. The assignment of these bands has been performed

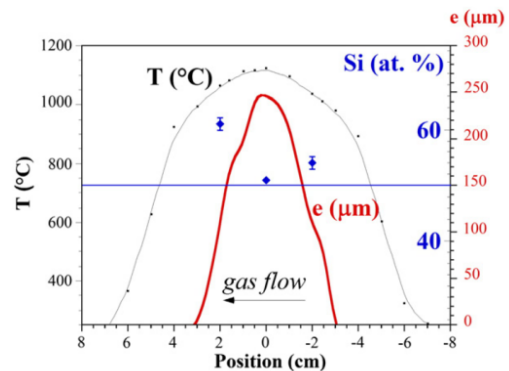


Fig. 4. Temperature (T), thickness (e) and composition (Si atomic concentration) longitudinal profiles of a coating synthesized in static configuration ($\alpha = 4$, $T_{max} = 1100$ °C, $Q_{tot} = 500$ sccm).

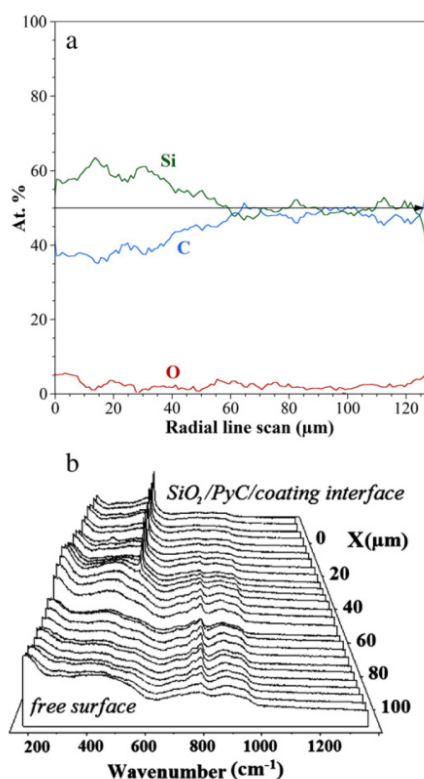


Fig. 5. Radial EPMA (a) and Raman (b) profile of a thick SiC tube ($\alpha = 2$, $Q = 1000$ sccm, $T = 1200$ °C, $S = 0.5$ cm/min), from the SiO₂/PyC/coating interface ($X = 0$ μm) to the free surface ($X = 120$ μm).

from the ab initio at the B3LYP/cc-pVTZ level and PED calculations performed during this study. The calculated frequencies and intensities of the vibrational modes as well as their assignment on the basis of the normal modes are reported in the supporting information (Table i to Table vi) for DCMS, MTS and chlorosilanes (SiH₃Cl, SiH₂Cl₂, SiHCl₃ and SiCl₄). It is noteworthy that the frequencies of the stretching vibration of the CH₃ and SiH_n groups are overestimated due to anharmonic effects

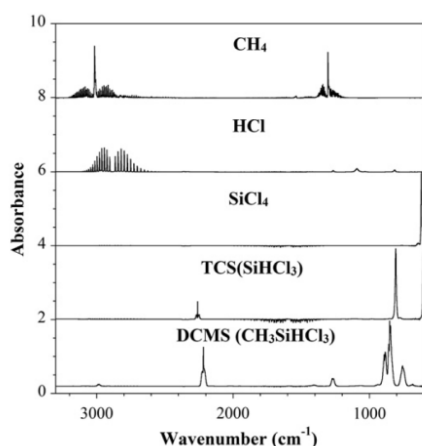


Fig. 6. Experimental IR spectra of pure species (CH₄, HCl, SiCl₄, HSiCl₃, CH₃SiCl₂).

Table 2
Frequencies (in this study) of the main IR features, assignment and literature values.

Observed frequencies (cm ⁻¹)	Assignment	Chemical compound	Literature values
590	$\nu_a(\text{SiCl}_3)$	SiHCl ₃	585, 592 [26]
620	$\nu_a(\text{SiCl}_4)$	SiCl ₄	619 [26], 620 [25]
756	$\nu(\text{SiC})$	DCMS	752, 762 [26]
807	$\delta(\text{HSiCl})$	SiHCl ₃	805 [28]
852	$\delta(\text{HCSi}) + \delta(\text{HSiCl})$	DCMS	[25,29]
889			
949	$\delta(\text{SiH}_2)$	SiH ₂ Cl ₂	960 [26]
1268	$\delta_s(\text{CH}_3)$	DCMS	1270 [26], 1272 [25]
1307	$\delta_s(\text{CH}_4)$	CH ₄	1305 [25], 1306 [27], 1310 [26]
2217	$\nu(\text{SiH})$	DCMS	2220 [28]
2260	$\nu(\text{SiH})$	SiHCl ₃	2260 [25], 2270 [26]
2984	$\nu_a(\text{CH}_3)$	DCMS	-
3017	$\nu_a(\text{CH}_4)$	CH ₄	3018 [26]
2700–3100	$\nu(\text{HCl})$	HCl	2700–3095 [26,30]
	vibro-rotation		

ν : stretching; δ : bending; a: antisymmetric; s: symmetric.

(scaling factors of 0.96 and 0.98 can be used for the stretching vibration of the CH₃ and SiH_n groups, respectively).

The infrared spectrum of DCMS shows the presence of a weak band at 2984 cm⁻¹ corresponding to the antisymmetric stretching vibration of the methyl groups ($\nu_a\text{CH}_3$), a very sharp and intense band at 2217 cm⁻¹, due to the stretching vibration of Si–H bond, a low intensity signal at 1268 cm⁻¹ corresponding to symmetric bending vibration of the methyl groups ($\delta_s\text{CH}_3$) and a conglomerate of intense peaks in the 900–650 cm⁻¹ region, due to the bending vibrations of HCSi and HSiCl (889 and 852 cm⁻¹) and to the stretching vibration of Si–C bond. The IR bands exhibit PQR or PR profiles characterizing the coupling of vibrations with rotation. The infrared spectra of SiCl₄ and TCS compounds are easier to interpret. IR spectrum of SiCl₄ reveals only one band at 620 cm⁻¹, assigned to the antisymmetric stretching vibration of SiCl₄ ($\nu_a\text{SiCl}_4$). Finally, the IR spectrum of SiHCl₃ (TCS) compound exhibits three main bands at 2260 cm⁻¹ corresponding to the stretching vibration of Si–H bond, at 807 cm⁻¹, corresponding to the bending vibration of HSiCl and at 590 cm⁻¹, due to the antisymmetric stretching vibration of SiCl₃ ($\nu_a\text{SiCl}_3$).

An investigation of the temperature effect on the gas phase composition was carried out in a second step. The infrared spectra recorded at room temperature after heating the gas phase at various temperatures, ranging from 25 to 1250 °C, are reported in Fig. 7. Whereas the spectra remains unchanged from 25 °C to 700 °C, major chemical modifications appear at higher temperatures. As the analysis is carried out ex situ at room temperature, the detected molecules are necessarily stable and some of them may result from the recombination of unstable intermediates (e.g. free radicals). Furthermore, at high temperature, where the deposition rate becomes significant, some part of them might be consumed through heterogeneous reactions leading to the SiC deposition. Hence, the consumption of DCMS, the apparition of new species at the reactor outlet and their possible consumption due to homogeneous or heterogeneous reactions provide useful information for a better understanding of the APCVD process. The decomposition of dichloromethylsilane in the reactor is accompanied by the formation of HCl, SiHCl₃, SiH₂Cl₂, SiCl₄ and CH₄ (Fig. 7). The formation of unsaturated hydrocarbons such as C₂H₂ was also observed, but only at very high temperatures.

To follow the evolution of the gas phase with the raising temperature, the temperature dependence of several IR bands associated with the DCMS precursor or with the new produced species was investigated. One or two bands were selected per species, after verifying that these bands did not overlap with other neighboring IR bands. Thus, the bands at 2217 and 756 cm⁻¹ have been chosen for DCMS, 2260 and 807 cm⁻¹ for SiHCl₃, 950 cm⁻¹ for SiH₂Cl₂ and 620 cm⁻¹ for

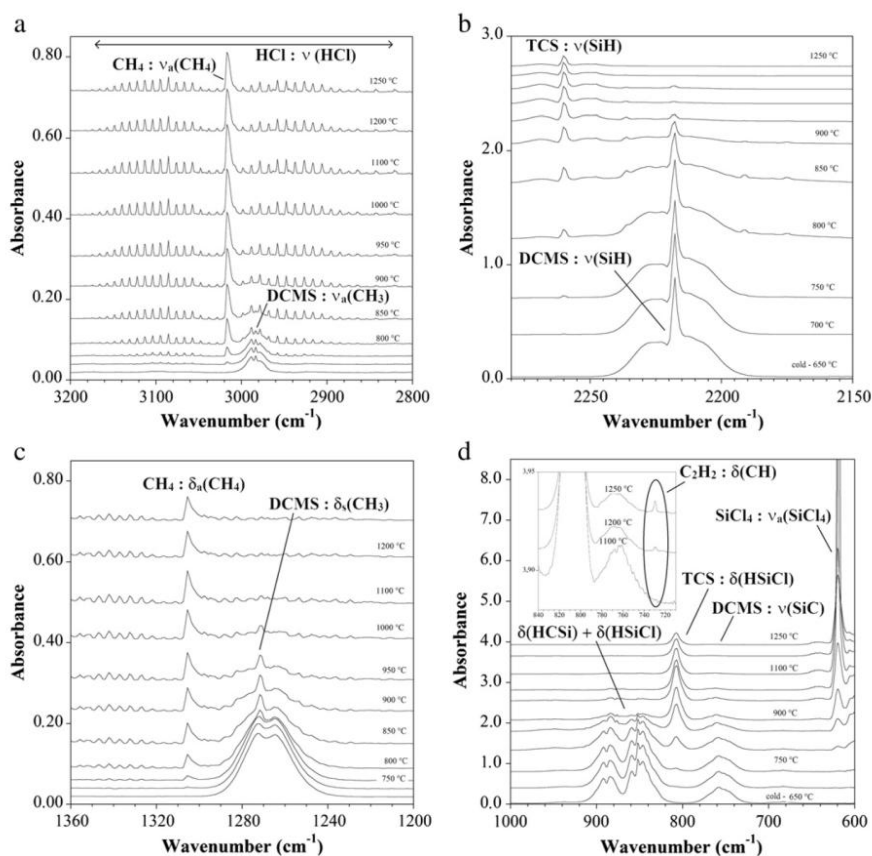


Fig. 7. IR spectra of the gas phase ($Q_{tot} = 500$ sccm, $\alpha = 4$, P_{atm}) as a function of T in 3200–2800 cm^{-1} (a), 2300–2150 cm^{-1} (b), 1360–1200 cm^{-1} (c) and 1000–600 cm^{-1} (d) frequency domains.

$SiCl_4$. For the CH_4 species, the PQR profile in the 3220–2820 cm^{-1} spectral range as well as the only Q band of the antisymmetric stretching vibration ($\nu_a CH_4$) at 3017 cm^{-1} have been considered, subtracting the HCl contribution for each temperature. For the HCl species, three bands at 2843, 2821 and 2798 cm^{-1} have been considered. In this study, the analysis was pushed a step further by converting the qualitative monitoring (area of the bands vs temperature) into quantitative data (concentration of species vs temperature). For this purpose, available pure products (DCMS, $SiHCl_3$, $SiCl_4$, CH_4 and HCl) were analyzed in the FTIR cell at various pressures (i.e. at various concentrations, considering the perfect gas eq. $C = P/RT$) in order to determine the molar absorptivity for each band following the Beer–Lambert law:

$$\int A(\nu) = \int \varepsilon(\nu) \cdot L \cdot C \quad (1)$$

where $\int A(\nu)$ is the integrated absorbance for a band, $\int \varepsilon(\nu)$ the molar absorptivity for the considered band, L the length of the analysis cell (0.5 m) and C the concentration of the gas phase. The molar absorptivity $\int \varepsilon(\nu)$ (in $cm \cdot mol^{-1}$) can be directly related to the calculated intensity of the band, $I(\nu)$ (in $km \cdot mol^{-1}$) by the relationship:

$$\int \varepsilon(\nu) = 0.023 \cdot I(\nu). \quad (2)$$

The evolutions of the concentration with temperature are reported in the supporting information (Fig. i and Fig. ii) for several bands of $SiHCl_3$ and other pure products derived from DCMS. The

values of $I(\nu)$ determined from these figures are in good agreement with those determined by ab initio calculations (Table i and Table v in supporting information). A good agreement has also been obtained for the antisymmetric stretching vibration of $SiCl_4$ at 620 cm^{-1} ($I = 537.4 km \cdot mol^{-1}$ from experimental data vs $I = 542.4$ from ab initio calculations). As some mismatch between experimental and calculated values was observed for CH_4 and HCl species, only the theoretical values were considered. The infrared spectra recorded from pure species indeed did not allow the assessment of a consistent $\int \varepsilon(\nu)$ coefficient, probably due to peak overlapping or on insufficient spectral resolution.

Using the molar absorptivity determined experimentally for DCMS, $SiHCl_3$ and $SiCl_4$ and calculated for SiH_2Cl_2 , CH_4 and HCl, in the Beer–Lambert relation (1), it was then possible to plot the evolution of concentration of the different species versus the temperature, as shown in Fig. 8. For the DCMS and TCS compounds the results were averaged from the bands at 2217 and 756 cm^{-1} and at 2260 and 807 cm^{-1} , respectively (see supporting information Fig. iii and Fig. iv). Fig. 8 reveals a progressive formation of CH_4 and HCl during heating, starting beyond 700 °C, while DCMS is simultaneously consumed. This modification of the gas phase is essentially due to kinetic effects (the DCMS decomposition rate being activated by the temperature rise). Even at high temperature, when DCMS is fully decomposed, only a part of the species expected at thermodynamic equilibrium [31] is observed experimentally by FTIR spectroscopy. This is mainly due to the ex situ conditions, which imply that only stable products can be evidenced at room temperature. A thermo-kinetic

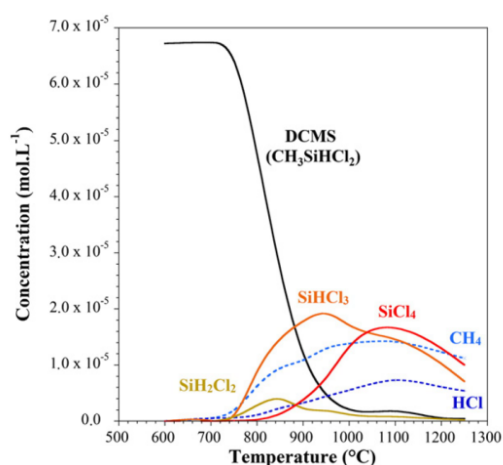


Fig. 8. Concentration of the various species in the gas phase ($Q_{\text{tot}} = 500$ sccm, $\alpha = 4$, P_{atm}) as a function of T .

modeling of the DCMS/ H_2 system (e.g. on the basis of the work of Ge and Gordon [32]) is in progress to accurately describe these changes of gas phase. The evolution of the respective Si and Cl containing compounds seems to be related. A gradual chlorination of the chlorosilane species can be noticed: SiH_2Cl_2 first appearing from 750 °C and then reaching a maximum at 850 °C, followed by $SiHCl_3$, reaching a maximum at 950 °C and finally $SiCl_4$, substituting for the two others at high temperatures as the major silicon bearing species found at the reactor outlet. The global decrease of the various products starting at 1200 °C might correspond to heterogeneous reactions, i.e. to the formation of the coating or other solid byproducts appearing in larger amounts at this temperature. The decrease of the HCl concentration is surprising however; as it is rather expected to keep on increasing with T [31]. This could be related to the reaction of chlorine species (such as HCl) with the Si-rich regions from the surface at high temperature, as suggested by the decrease of both deposition rate and silicon content of the coating [31,33]. The formation of the solid condensates at the outlet of the tube might as well have led to gas depletion or a pressure drop downstream. This would explain the decrease of the deposition rate as well as the general concentration decrease observed for all species at 1100 and 1200 °C (including HCl, chlorosilanes and CH_4).

5. Discussion

The deposition of SiC on the inner walls of the SiO_2 tube and the use of a pyrocarbon interphase are a very promising method for obtaining smoothed net-shape SiC tubes. The anisotropy of PyC promotes the SiC/ SiO_2 interface delamination. The silicon carbide tube can easily be extracted from the silica substrate by taking advantage of the perfectly flat SiO_2 /SiC interface and the thermal expansion coefficient mismatch between the silica and the SiC.

The investigation of the influence of the various experimental deposition parameters on the coating gives information about the type of regime controlling the CVD process in the explored conditions. For $T \geq 1100$ °C, the deposition process is apparently not thermally activated, rather suggesting a mass transfer-limited regime [35]. This is confirmed by a strong dependence of the deposition rate on the gas flow rate, as also reported in previous studies [33,36]. However, since the temperature increase results in parallel in important changes of the composition of the gas phase (and therefore of the local concentration of the effective Si and C precursors) in the hot area, the usual assumption of a precursor supply limitation should

be considered with care. The gas velocity is an important parameter especially in the case of a mass transfer regime where the deposit morphology can be very sensitive to the gas flow around the substrate. In addition, Q_{tot} may affect the decomposition rate of precursors through the residence time, which varies along the position in the hot area. The change in the composition of the deposit suggests a major effect of the maturation of gas phase, i.e. of the decomposition rate of DCMS into various intermediates, which may act as effective precursors of Si and C for the coating.

A sufficiently high deposition temperature is required to form a near stoichiometric and highly crystalline coating. Whereas there are only a few studies on the CVD from DCMS/ H_2 [13,14,37,38], several articles on the dichlorodimethylsilane (DCDMS)/ H_2 system [37,39,40] and an abundant work on the MTS/ H_2 system [12,21,31–34] can be found in the literature. Féron et al. used the DCMS/ H_2 system ($\alpha = 2.3$) at atmospheric pressure in a cold wall reactor to synthesize monofilaments ($\varnothing = 200$ μm) [14]. They always obtained Si-rich coatings (Si/C at. >1.4) with much higher deposition rates (4000 $\mu\text{m}/\text{h}$ at 1200 °C), according to a chemical reaction controlled regime, for $T < 1200$ °C. This confirms the occurrence of a strong DCMS depletion in the present case, in a hot wall configuration and with a much higher S/V ratio. On the other hand, Cagliostro et al. used $(CH_3)_2SiCl_2$ (DCDMS) at similar temperatures and pressure in a hot wall reactor configuration [39,40]. They found a dependence of the deposition rate with the total flow rate for $T > 900$ °C and a strong silicon excess in the coating, decreasing along the reactor axis (i.e. while the residence time increases). A similar behavior was reported in several studies of the MTS/ H_2 system in relatively similar T and P conditions. Papasouliotis et al. and Hüttinger et al. indeed evidenced, for $T = 1000$ °C, a decrease of both the deposition rate and the silicon excess along the hot zone [21,41,42]. The decreasing of the total flow rate also leads to a drop of the deposition rate (due to increase of the residence time) [41].

Since the silica substrate cannot withstand temperatures higher than 1200 °C in the hot-wall configuration, only a narrow operating temperature window is allowed. Since the deposition rate is apparently not thermally activated, the gas flow rate (or the residence time) appears as a key parameter for elaboration of long and thick tubes.

The gradual decomposition of DCMS above 700 °C corresponds to the formation of various products in the gas phase. The apparition of methane and hydrogen chloride, both stable species, is progressive and tends to a plateau for the highest temperatures. The formation and consumption of the various chlorosilanes appearing successively (Fig. 8) are apparently strongly related to the silicon incorporation in the coating.

A decomposition route of the DCMS during the APCVD process can be tentatively proposed by the analysis of the above results and the previous conclusions from the literature. Zhang and Hüttinger [21–38] proposed a mechanism for the deposition of SiC at near atmospheric pressure from the MTS/ H_2 mixture, as did Cagliostro et al. for DCDMS [41]. As for MTS, the Si–C bond is probably readily dissociated into CH_3 and $HSiCl_2$ radicals in the hot zone [21,42–44]. This assumption was confirmed by the ab initio calculations of Allendorf et al. [44]. The Si–H bond of DCMS or $HSiCl_2$ is also probably easily broken to form eventually $SiCl_2$, likely a major silicon source for the coating [21,42–44]. In parallel, CH_3 readily recombines into CH_4 , which is thermally stable and has a low surface reactivity. The chlorosilanes and $SiCl_4$ detected by FTIR result from the recombination of the $HSiCl_2$ and $SiCl_2$ radicals, in the hot zone or during the cooling. The higher reactivity of $SiCl_2$ compared to CH_4 is responsible for the presence of excess silicon, especially at low temperatures and high α ratios. At high temperature ($T > 1050$ °C), the depletion of the most surface reactive silicon species in favor of $SiCl_4$, the HCl concentration increase, inhibiting Si deposition [29,41,43], and finally the formation of more reactive unsaturated hydrocarbons such as C_2H_2 (detected at 1200 °C and above), might be responsible for the

increase of the carbon ratio in the coating. On the other hand, a higher H₂ concentration (higher α) promotes the reduction of SiCl₂ and therefore the deposition of free silicon, as well as the formation of CH₄, which limits the deposition of carbon.

6. Conclusions

Long and dense monolithic SiC tubes with thick walls were synthesized by CVD at atmospheric pressure inside a SiO₂ tube covered with pyrocarbon. An optimization of the process was carried out by analyzing the influence of different parameters such as the DCMS dilution in hydrogen, the total flow rate and the deposition temperature. The increase of deposition rate with the gas flow rate and the low thermal activation of the deposition process indicate that the process is limited by mass transfer. Significant changes in the composition of the coating are observed when the deposition temperature and the H₂/DCMS ratio vary. This is related to the homogeneous reactions occurring in the reactor.

A FTIR spectroscopy analysis of the gas phase at the reactor outlet allowed its evolution to be followed versus temperature. The analysis of pure species such as DCMS, HSiCl₃ and SiCl₄ allowed the experimental assessment of the values of molar absorptivities and the quantification of these products in the gas mixture. The successive production of SiH₂Cl₂, SiHCl₃ and SiCl₄ with an explicit lineage was highlighted, along with a continuous production of CH₄ and HCl. The increase of temperature induces a depletion of the reactive silicon species (e.g. SiCl₂) and could also promote the reactivity of the carbon precursors. On the other hand an important dilution in H₂ inhibits the carbon deposition and favors the reduction of chlorosilanes, hence resulting in a Si-rich deposit.

A thermodynamic study of the DCMS/H₂ system is currently being carried out in parallel to this experimental work.

The continuous synthesis of longer silicon carbide tubes by sliding of the heating coil along the substrate was successfully achieved, confirming the potential of the continuous deposition process for industrial purposes.

The mechanical testing of the samples by C-ring compression tests is in progress and should provide mechanical properties of these CVD-SiC tube structures.

Acknowledgments

The authors also thank E. Bruneton and P. David for fruitful discussion on the project, and both CEA and CNRS for their financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.046>.

References

- [1] C. Lorrette, C. Sauder, L. Chaffron, ICCM 18, Jeju Island, Korea, 2011, pp. 1–4.
- [2] C. Ayranci, J. Carey, Compos. Struct. 85 (2008) 43–58.
- [3] R.H. Jones, L.L. Snead, A. Kohyama, P. Fenici, Fusion Eng. Des. 41 (1998) 15–24.
- [4] L. Brunel, N. Chauvin, T. Mizuno, M.A. Pauchon, J. Somers, GIF Symposium – GEN IV International Forum, 2009, Paris, France, 2009, pp. 135–141.
- [5] R.H. Jones, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, B. Riccardi, et al., J. Nucl. Mater. 307 (2002) 1057–1072.
- [6] Y. Katoh, A. Kohyama, T. Hinoki, L.L. Snead, Fusion Sci. Technol. 44 (2003) 155–162.
- [7] E.V. Dyomina, P. Fenici, V.P. Kolotov, M. Zucchetti, J. Nucl. Mater. 258–263 (1998) 1784–1790.
- [8] A.R. Raffray, R. Jones, G. Aiello, M. Billone, L. Giancarli, H. Gouffier, et al., Fusion Eng. Des. 55 (2001) 55–95.
- [9] B. Riccardi, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, R.H. Jones, L.L. Snead, J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 56–65.
- [10] H. Feinroth, B.R. Hao, Multi-Layered Ceramic Tube for Fuel Containment Barrier And Other Applications In Nuclear And Fossil Power Plants, Patent WO2006/076039, (2006).
- [11] C. Sauder, C. Lorrette, Method for Producing a Composite Including a Ceramic Matrix, Patent WO2012/118805, (2012).
- [12] G. Chollon, R. Naslain, C. Prentice, R. Shatwell, P. May, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 1929–1942.
- [13] T.T. Cheng, I.P. Jones, R.A. Shatwell, P. Doorbar, Mater. Sci. Eng., A 260 (1999) 139–145.
- [14] O. Féron, G. Chollon, F. Dartigues, F. Langlais, R. Naslain, Diamond Relat. Mater. 11 (2002) 1234–1238.
- [15] S. Puntambekar, (PhD thesis) University of Leicester, 1995.
- [16] P. Drieux, G. Chollon, A. Allemand, S. Jacques, in: N.P. Bansal, J.P. Singh, S. Won Ko, R.H.R. Castro, G. Pickrell, N.J. Manjooran, M. Nair, G. Singh (Eds.), Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites V, Ceram. Trans., 240, 2013, pp. 87–98.
- [17] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta Jr, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [18] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- [19] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [20] A. Allouche, B. Pourcin, Spectrochim. Acta 49A (1993) 571.
- [21] G. Chollon, F. Langlais, M. Placide, P. Weisbecker, Thin Solid Films 520 (2012) 6075–6087.
- [22] D.E. Cagliostro, S.R. Riccitiello, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 607–614.
- [23] W.G. Zhang, K.J. Hüttinger, Chem. Vap. Depos. 7 (2001) 173–181.
- [24] D.W. Feldman, J.H. Parker, W.J. Choyke, Phys. Rev. B 173 (1968).
- [25] S. Jonas, W.S. Ptak, W. Sadowski, E. Walasek, C. Paluszkiwicz, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2357–2362.
- [26] J.N. Burgess, T.J. Lewis, Chem. Ind. (1974) 76–77.
- [27] V. Hopfe, H. Mosebach, M. Erhard, M. Meyer, J. Mol. Struct. 347 (1995) 331–342.
- [28] G. Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies, third revised edition John Wiley & Sons Ltd., New York, 2004.
- [29] K. Brennfleck, S. Schneeweis, R. Weiss, J. Phys. IV 9 (1999) 1041–1048.
- [30] J. Heinrich, S. Hemeltjen, G. Marx, Mikrochim. Acta 133 (2000) 209–214.
- [31] G.D. Pappasoulotis, V. Sotirchos, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1599–1611.
- [32] Y. Ge, M.S. Gordon, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 1462–1474.
- [33] T.M. Besmann, B.W. Sheldon, T.S. Moss, M.D. Kaster, J. Am. Ceram. Soc. 75–10 (1992) 2899–2903.
- [34] J.E. Marra, E.R. Kreidler, N.S. Jacobson, D.S. Fox, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 1067–1073.
- [35] G. Astarita, Ind. Eng. Chem. 58 (1966) 18–26.
- [36] F. Langlais, C. Prebende, B. Tarride, R. Naslain, J. Phys. Colloq. 50 (1989) 93–103.
- [37] H. Vincent, C. Vincent, L. Oddou, J. Bouix, T.S. Kannan, J. Mater. Chem. (1992) 567–574.
- [38] J.J. Brennan, Mater. Sci. Eng., A 126 (1990) 203–223.
- [39] D.E. Cagliostro, S.R. Riccitiello, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 49–53.
- [40] D.E. Cagliostro, S.R. Riccitiello, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 2721–2726.
- [41] G.D. Pappasoulotis, S.V. Sotirchos, J. Mater. Res. 14 (1999) 3397–3409.
- [42] W.G. Zhang, K.J. Hüttinger, Chem. Vap. Depos. 7 (2001) 167–172.
- [43] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, J. Cryst. Growth 155 (1995) 205–213.
- [44] M.D. Allendorf, C.F. Melius, J. Phys. Chem. 97 (1993) 720–728.