



**HAL**  
open science

# Interactions entre le silicium liquide et le carbure de silicium, application au composite SiC/SiC

Inès Berdoyes

► **To cite this version:**

Inès Berdoyes. Interactions entre le silicium liquide et le carbure de silicium, application au composite SiC/SiC. Matériaux. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0113 . tel-01928010

**HAL Id: tel-01928010**

**<https://theses.hal.science/tel-01928010v1>**

Submitted on 20 Nov 2018

**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.



N° d'ordre : 94866

# THESE

PRESENTEE LE 19 JUILLET 2018 A

**L'UNIVERSITE DE BORDEAUX**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Inès Berdoyes

Née le 26/11/1991

SPECIALITE : Physico-chimie de la matière condensée

## **Interactions entre le silicium liquide et le carbure de silicium, application au composite SiC/SiC**

Soutenue le 19/07/2018

Devant la commission d'examen formée de :

M. LE PETITCORPS, Yann, professeur, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. DEZELLUS, Olivier, maître de conférences, Université de Lyon I	Rapporteur
M. CHAUSSENDE, Didier, directeur de recherche CNRS, SIMAP Grenoble	Rapporteur
MME. MENDEZ, Emilie, docteur ingénieur, Safran Ceramics	Examinatrice
M. SILVAIN, Jean-François, directeur de recherche CNRS, ICMCB	Président de Jury
M. ROGER, Jérôme, maître de conférences, Université de Bordeaux	Examineur
M. PLAISANTIN, Hervé, docteur ingénieur, Safran Ceramics	Invité



« Même quand tout est prévu, rien n'est impossible »

*A Julien, Hervé, Thierry, Mandy, Manon, Laurine, Cricri, Ben,  
Maman, Papa, Marie et Marie-Nicole  
Et tous mes copains et collègues qui m'ont accompagnée dans cette aventure,  
soutenue, encouragée et ont cru en moi*



# REMERCIEMENTS

*Au crépuscule de ces trois ans de thèse, je profite de ce dernier exercice rédactionnel pour exprimer mes profonds et sincères remerciements aux personnes qui ont partagé avec moi cette incroyable aventure.*

Ce manuscrit est, certes, l'aboutissement de trois ans de travaux personnels mais il résulte et témoigne d'un travail d'équipe que je voudrais mettre en exergue. Hervé Plaisantin et Julien Danet m'ont offert un vrai cercle d'échanges et de débats scientifiques. Entre nos discussions sur l'EBS, l'utilisation de la DRX et du MET sur le carbure de silicium et les corrections du manuscrit, nous sommes devenus de vrais compagnons de route avec qui j'ai pris grand plaisir à interagir. Hervé, j'ai beaucoup apprécié découvrir la MET et la préparation des lames minces à tes côtés. J'ai aussi beaucoup apprécié ta bienveillance, ton calme et tes encouragements. Julien, tu n'as jamais mâché tes mots avec moi. Intransigeant, pointu et passionné, je te suis reconnaissante pour nos échanges sur les techniques de caractérisation et leurs limites vis-à-vis de SiC, ainsi que pour ton dévouement durant la rédaction de ce manuscrit. Non seulement tu m'as beaucoup aidée à avancer sur les poudres, mais tu m'as épaulée et encouragée durant cette période pas toujours facile. Tu m'as exhortée à donner le meilleur de moi-même et ce manuscrit n'aurait jamais été aussi bien sans toi ;).

Je souhaiterais aussi remercier Yann Le Petitcorps, mon directeur de thèse, qui a partagé pendant trois ans l'évolution de ce sujet. Très patient, et riche de nombreuses expériences et contacts, vous m'avez permis de découvrir l'EBS et de rencontrer François Brisset, de suivre une formation très avancée sur l'EBS ou la caractérisation des textures cristallines, de faire du FIB... et pour cela je vous en suis très reconnaissante.

Merci aussi à Eric Bouillon et Emilie Mendez de m'avoir permis de travailler sur ce sujet passionnant. A Alexandre Marchais de nous avoir accompagnés dans cette aventure, ainsi que Nicolas Eberling-Fux.

Je remercie aussi chaudement Guillaume Laduye qui élaborait, durant les trois premiers mois de ma thèse, les dépôts de carbure de silicium sur lesquels j'ai travaillé. C'est lui aussi qui m'a montré la voie de la déconvolution des spectres Raman et qui, dans les premiers moments difficiles m'a encouragée à tenir bon.

Je voudrais aussi remercier les membres du jury, Jean-François Sylvain, Olivier Dezellus et Didier Chaussende, d'avoir accepté de relire et juger mon travail. Nos échanges ont permis d'apporter un nouveau regard à cette thèse et d'entrevoir des perspectives des plus intéressantes.

Merci à Georges Chollon, d'avoir partagé avec moi une petite partie de son immense savoir sur la Spectroscopie Raman et SiC. Merci aussi à Sébastien Couthures d'avoir veillé au Four 2000 pour moi, et de m'avoir dépannée dès que j'en ai eu besoin, toujours avec le sourire. Et Arnaud Delehouze, pour son aide dans la déconvolution des spectres Raman et son soutien au quotidien.

« *Inès, tu n’y arriveras pas.* »

Être une jeune femme, même ingénieur, n’est pas toujours évident au sein d’un laboratoire. Outre la recherche, la thèse fut pour moi, *mais pas seulement*, une épreuve d’affirmation. Dans cet exercice j’ai pu compter sur le soutien infaillible de vrais amis. Aussi, je dédie aussi ce manuscrit à ceux qui ont cru en moi et m’ont toujours encouragée quand d’autres traitaient les doctorantes avec condescendance et vilipendage. Merci à vous Thierry, Cri-cri, Laurine, Manon, Amandine, Ben, Arnaud et aussi Marie-Charlotte, Tea, Gaetan et Johan, ou encore Julien et Hervé, d’avoir été à mes côtés. Ainsi cette thèse restera pour moi une formidable expérience, à la fois humaine et scientifique.

Je ne saurais clore ces remerciements sans mentionner les doctorants avec qui j’ai partagé mes journées et mes soirées, entre apéros, sorties plages et restos... Antho, avec qui j’ai covoyagé si souvent vers Limoges, Nico et Vince, mes modélisateurs préférés – avec Petit Jean aussi, Sim et Beulette avec qui « on a bien rigolé », Paulo, Alex, Flo, Hélo, Clémence, Marie, Felania toujours si souriante, Solenne et Elodie, Caro qui m’avait si chaleureusement accueillie au LCTS, Léonard, Nathalie, Amine et Redouane, Arthur, Dadou, Cathie, JP, Arnaud, Lucas, Olivier, Patou...

Enfin, encore merci à mes parents, ma sœur et ma mamie chéri(e)s pour leur présence et leur soutien, quels que soient mes choix...

Avec une pensée pour Françoise et Georges...

Bonne lecture

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>11</b>
<b>CHAPITRE 1. BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>17</b>
<b>I. CARBURE DE SILICIUM</b> .....	<b>19</b>
I.1. STRUCTURE CRISTALLINE ET POLYTYPISME.....	19
I.1.1. Maille élémentaire de SiC .....	19
I.1.2. Empilement des tétraèdres : les polytypes et leurs notations.....	20
I.2. PRINCIPAUX MOYENS D'ELABORATION DE SiC ET SES PROPRIETES .....	22
I.2.1. Procédés les plus couramment utilisés pour l'élaboration des poudres et des revêtements de SiC.....	22
I.2.2. Propriétés de SiC .....	23
I.3. MICROSTRUCTURE DE SiC EN FONCTION DES PROCÉDES D'ELABORATION .....	24
I.3.1. Influence de la croissance du SiC <sub>CVD</sub> sur la microstructure finale du dépôt.....	25
I.3.2. Influence du carbone/silicium excédentaire des dépôts de SiC <sub>CVD</sub> sur la microstructure du dépôt .....	25
I.3.3. Précisions sur l'organisation cristalline au sein des colonnes des dépôts de SiC.....	27
I.3.4. Comparaison avec les poudres de SiC.....	28
<b>II. INTERACTIONS SI-SiC</b> .....	<b>29</b>
II.1. INTERACTIONS Si <sub>L</sub> -SiC <sub>POUDRE</sub> : ETUDE DES REACTION-BONDED SILICON CARBIDE.....	29
II.1.1. Mouillage du silicium liquide sur le SiC .....	29
II.1.2. Interactions entre le silicium liquide et les poudres de carbure de silicium .....	29
II.2. INTERACTIONS ENTRE LE SILICIUM LIQUIDE ET LES REVETEMENTS DE SiC.....	30
II.2.1. Corrosion des dépôts de carbure de silicium par le silicium liquide .....	30
II.2.2. Corrosion des dépôts de carbure de silicium par d'autres éléments.....	31
II.3. CONCLUSION .....	32
<b>III. MODULATION DU SYSTEME SiC-Si</b> .....	<b>33</b>
III.1. COMMENT LES IMPURETES INFLUENT SUR LES INTERACTIONS Si-SiC ?.....	33
III.1.1. Influence des impuretés sur le silicium liquide et la réactivité avec le SiC .....	33
III.1.2. Le bore comme élément d'alliage .....	36
III.2. EFFETS DU BORE SUR LES INTERACTIONS SiC-Si.....	39
III.2.1. Etude du système ternaire Si-B-C.....	39
III.2.2. Interactions Si-B-C.....	42
<b>IV. CONCLUSION</b> .....	<b>45</b>
<b>V. POSITIONNEMENT DU SUJET</b> .....	<b>46</b>

<b>CHAPITRE 2. MATERIELS, MATERIAUX ET METHODES.....</b>	<b>47</b>
<b>I. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS .....</b>	<b>49</b>
I.1. RAMAN .....	49
I.1.1. Interactions laser – matière et caractérisation de l'écart au cristal parfait.....	49
I.1.2. Acquisition .....	50
I.1.3. Détection du silicium et du carbone libre.....	51
I.2. DRX .....	52
I.2.1. Interactions rayonnement-matière et renseignements sur les défauts .....	52
I.2.2. Acquisition et traitement « simplifié » des diffractogrammes.....	55
I.3. MET.....	56
I.3.1. Généralités de la microscopie électronique en transmission .....	56
I.3.2. Préparation des échantillons .....	57
I.3.3. Acquisition et traitement des données – FC / FN /DEAS .....	59
I.4. EBSD .....	64
I.4.1. Intérêt de la diffraction des électrons rétrodiffusés .....	64
I.4.2. Préparation des échantillons .....	66
I.4.3. Acquisition et traitement des données .....	67
I.5. MEB .....	73
I.6. ECHELLES D'ANALYSE, COMPARAISON SPECTROSCOPIE RAMAN – DRX – MET – EBSD .....	74
<b>II. PREPARATION DES ECHANTILLONS .....</b>	<b>77</b>
II.1. MATERIAUX .....	78
II.1.1. Dépôts de carbure de silicium élaborés par voie gazeuse.....	78
II.1.2. Silicium et alliages à base de silicium.....	79
II.1.3. Charges de carbures de silicium.....	80
II.2. ELABORATION DES ECHANTILLONS.....	85
II.2.1. Préparation des échantillons .....	85
II.2.2. Dispositif MI .....	86
II.2.3. Traitements thermiques de synthèse des échantillons .....	86
<b>III. CONCLUSION .....</b>	<b>87</b>
<b>CHAPITRE 3. MICROSTRUCTURE DES DEPOTS DE SiC<sub>CVD/CVI</sub> ET RESISTANCE A LA CORROSION VIS-A-VIS DU SILICIUM LIQUIDE PUR .....</b>	<b>89</b>
<b>I. CARACTERISATION DES DEPOTS DE SiC : DOMAINES COHERENTS ET MICROSTRUCTURE .....</b>	<b>91</b>
I.1. NOTION DE « DOMAINES COHERENTS » DANS LES DEPOTS DE SiC <sub>CVD/CVI</sub> .....	91
I.1.1. MET et HR-MET – les outils appropriés pour déterminer les domaines cohérents .....	92
I.1.2. Regard critique sur les tailles de cristallites apparentes déterminées en DRX.....	95
I.1.3. EBSD - cartographies de grains et d'orientations .....	97
I.1.4. Conclusion : à quelle échelle se placer et quelle technique utiliser pour parler de « domaine cohérent » représentatif ?.....	99
I.2. MICROSTRUCTURE DES DEPOTS DE SiC .....	101
I.2.1. Observations locales de la microstructure des dépôts.....	101
I.2.2. Confrontation des observations MET – l'intérêt de la spectroscopie Raman .....	107
I.3. CONCLUSION : CATEGORISATION DES DEPOTS.....	111
I.3.1. Bilan sur les techniques de caractérisation et leurs apports.....	111
I.3.2. Classification des dépôts.....	112

<b>II.</b>	<b>CORROSION : MECANISME ET PARAMETRES INFLUENTS.....</b>	<b>113</b>
II.1.	ANALYSE DES FRONTS DE CORROSION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'ESSAI .....	113
II.1.1.	Essais à 1450°C .....	113
II.1.2.	Essais à 1550°C .....	116
II.1.3.	Différents fronts de corrosion – classification et hypothèses.....	119
II.2.	ETUDE DES INTERFACES Si-SiC .....	120
II.2.1.	Interactions $Si_L$ - $SiC_{CVD}$ : la révélation des plans denses .....	120
II.2.2.	Importance de l'orientation préférentielle.....	121
II.2.3.	Influence de la microstructure .....	123
II.2.4.	Proposition d'un mécanisme de corrosion des dépôts de SiC par le silicium .....	124
<b>III.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>125</b>
<b>CHAPITRE 4. MODULATION DES INTERACTIONS ENTRE LES DEPOTS DE <math>SiC_{CVD}</math> ET LE SILICIUM LIQUIDE PAR LA PRESENCE DE POUDRES DE SiC OU D'ELEMENTS D'ALLIAGES.....</b>		
<b>I.</b>	<b>MODULATION DES INTERACTIONS Si-<math>SiC_{CVD}</math> PAR AJOUT DE POUDRE DE <math>SiC_p</math> .....</b>	<b>129</b>
I.1.	DEMARCHE .....	129
I.1.1.	Identification des paramètres potentiellement influents.....	129
I.1.2.	Choix des essais.....	130
I.1.3.	Critères d'analyse des échantillons .....	131
I.2.	ANALYSE DES INTERACTIONS .....	133
I.2.1.	Interactions $Si_L$ - $SiC_{CVD}$ .....	133
I.2.2.	Interactions $Si_L$ - $SiC_p$ .....	136
I.2.3.	Interactions $(Si_L)SiC_{CVD}$ - $SiC_p$ .....	145
I.3.	MECANISME DE CORROSION ET PARAMETRES INFLUENTS.....	150
I.3.1.	Rappels sur les mécanismes de croissance de SiC dans le silicium liquide .....	150
I.3.2.	De la dissolution de SiC à sa croissance par Epitaxie en Phase Liquide (EPL).....	152
I.4.	CONCLUSION .....	154
<b>II.</b>	<b>LA MODULATION DES INTERACTIONS AVEC L'ALLIAGE Si-B.....</b>	<b>155</b>
II.1.	DEMARCHE .....	155
II.2.	EFFET DE L'AJOUT DE BORE DANS LE SILICIUM LIQUIDE.....	157
II.2.1.	Influence de la teneur en bore de l'alliage Si-B.....	157
II.2.2.	Formation de la solution solide $B_{12}(B,C,Si)_3$ et choix du diagramme ternaire .....	161
II.2.3.	Interprétation des interactions $(Si-B)_L$ - $SiC_{CVD}$ .....	162
II.3.	EFFET DU BORE SUR LES CHARGES DE SiC ET LES IMPURETES .....	164
II.3.1.	Interactions $(Si-B)_L$ - $SiC_{CVD}$ en présence d'impuretés .....	164
II.3.2.	Interactions $(Si-B)_L$ - $SiC_{CVD}$ - $SiC_p$ .....	167
II.3.3.	Conclusion .....	172
<b>III.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>173</b>
<b>CONCLUSION.....</b>		<b>175</b>
<b>REFERENCES.....</b>		<b>181</b>



# INTRODUCTION



Le programme européen Clean Sky, lancé en 2008, a pour objectif de limiter l'impact du transport aérien sur l'environnement. D'ici 2020, les moteurs pour l'aéronautique doivent réduire leurs émissions de NO<sub>x</sub> et de CO<sub>2</sub> d'au moins 50% ainsi que leur consommation de carburant (1). Les super alliages actuellement utilisés, notamment pour les aubes de turbine, ont une densité importante et leur température de travail, proche de 1100°C, n'est plus suffisante pour améliorer le rendement et diminuer la consommation des moteurs. Il faut donc repenser la conception des dispositifs, mais aussi leur fabrication et les matériaux employés.

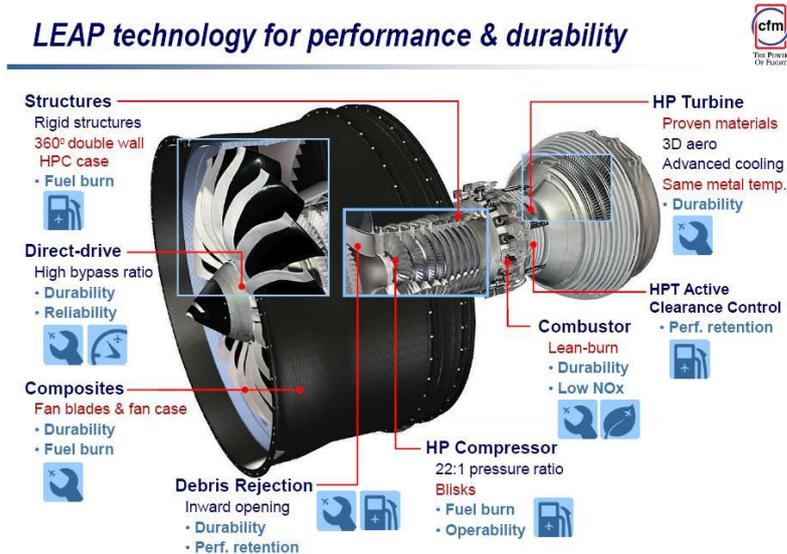


FIGURE 1. SCHEMA D'UN MOTEUR LEAP (2)

Ainsi, les Composites à Matrice Céramique (CMC) SiC/SiC à fibres de carbure de silicium (SiC) et matrice SiC sont développés pour répondre à ces besoins au niveau des compresseurs haute-pression ou dans la chambre de combustion, Figure 1. Ces matériaux thermostructuraux conservent un module d'élasticité et une limite d'élasticité même à haute température. Outre leur réfractarité, les CMC SiC/SiC offrent l'avantage d'être inertes chimiquement et légers, ce qui en fait de bons candidats pour remplacer certaines pièces métalliques des moteurs aéronautiques.

Dans la plupart des CMC SiC/SiC employés dans l'aéronautique, trois éléments de type céramique sont associés : un renfort fibreux (SiC<sub>f</sub><sup>1</sup>), une interphase (C ou BN) et une matrice (SiC<sub>CVI</sub><sup>2</sup>, SiC<sub>p</sub><sup>3</sup> + Si). Considérés séparément, ces matériaux sont fragiles et conservent leurs propriétés mécaniques à haute température. Associés, ils confèrent au matériau composite final un comportement qui s'avère ne plus être fragile mais élastique-endommageable tout en conservant une résistance mécanique élevée à haute température (3).

Une des voies prometteuses d'élaboration de ces composites thermostructuraux à matrice céramique SiC-SiC est l'infiltration de silicium liquide, dans une préforme fibreuse prédensifiée de SiC<sub>CVI</sub>, dont une partie de la porosité est comblée par de la poudre de carbure de silicium. Cette voie est appelée Melt Infiltration (MI). La montée capillaire se déroule entre 1430°C et 1600°C, sous vide

<sup>1</sup> SiC<sub>f</sub> : fibres de SiC

<sup>2</sup> SiC<sub>CVI</sub> : SiC élaboré par voie gazeuse.

<sup>3</sup> SiC<sub>p</sub> : poudre de SiC.

ou sous atmosphère inerte. Elle peut durer quelques minutes à quelques heures selon la taille des pièces (4) (5). L'échantillon est soit directement plongé dans un bain de silicium fondu, (6), soit posé sur des drains. Le silicium remplit les pores de la préforme sans réagir, en théorie, avec le milieu, Figure 2.

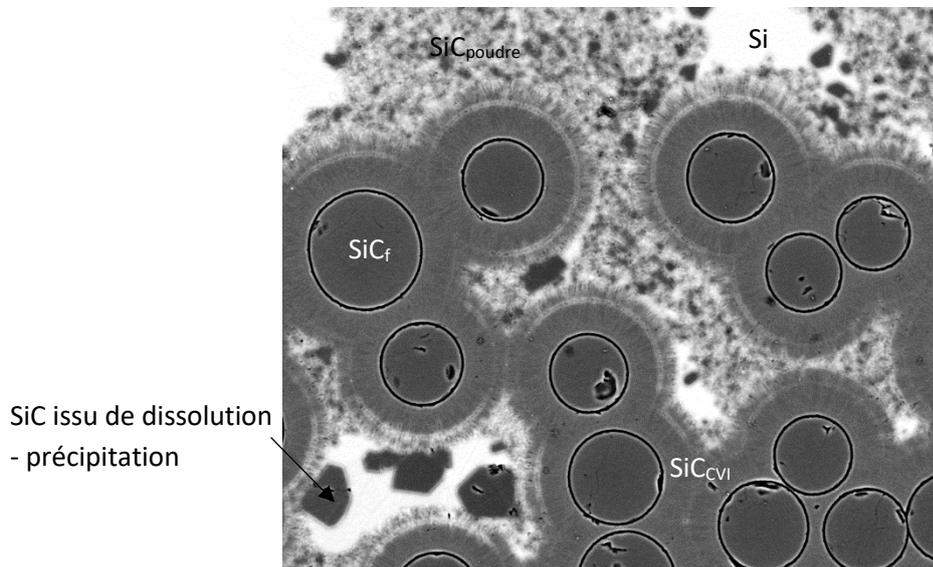


FIGURE 2. CONSTITUANTS D'UN CMC SiC/SiC+Si ELABORE PAR MI. POUR CONSERVER L'EFFET COMPOSITE ET PROTEGER LES FIBRES, LE SILICIUM LIQUIDE NE DOIT PAS CORRODER LE SiC<sub>CVI</sub>.

Le procédé est considéré comme rapide et permet d'obtenir des ébauches de pièces. Néanmoins, les travaux de A. Marchais et R.N. Singh ont mis en évidence des interactions entre le silicium liquide et les constituants en carbure de silicium du composite (fibres, revêtement CVI des fibres et poudres) lors de la montée capillaire (4) (7). Le carbure de silicium est d'abord dissout par le silicium liquide. Lorsque ce dernier est saturé en carbone, du carbure de silicium précipite au sein du silicium. De ces constats est apparue la nécessité d'identifier et de comprendre les processus qui gouvernent les interactions Si-SiC<sub>CVI</sub>-SiC<sub>poudre</sub> observées pendant la MI afin de pouvoir, à terme, les moduler, notamment en modifiant la composition du silicium par un élément qui rendrait l'alliage moins corrosif.

Outre les interactions Si<sub>L</sub>-SiC<sub>CVI</sub>-SiC<sub>poudre</sub>, le tissage, le comblement des porosités par la poudre de SiC et la montée capillaire sont autant de paramètres qui affectent l'aspect final du composite. Aussi les interactions Si<sub>L</sub>-SiC<sub>CVI</sub> et Si<sub>L</sub>-SiC<sub>CVI</sub>-SiC<sub>poudre</sub> ont été étudiées successivement, à partir de matériaux modèles « simplifiés ». Les fibres de SiC, tissées puis revêtues de SiC<sub>CVI</sub><sup>4</sup> dans le composite, ont été remplacées par des substrats plans recouverts de différents dépôts de SiC<sub>CVD</sub><sup>5</sup> élaborés au LCTS dans des conditions proches de la CVI. La montée capillaire, déjà traitée par A. Marchais, est reproduite par la fusion du silicium – ou d'alliages à base de silicium, sur le revêtement.

<sup>4</sup> CVI : Chemical Vapor Infiltration. Ce procédé d'élaboration consiste à infiltrer des gaz réactifs à l'intérieur d'un matériau poreux – ici une préforme, pour faire croître un dépôt à la surface des pores ou des fibres de la préforme.

<sup>5</sup> CVD : Chemical Vapor Deposition. Ce procédé s'apparente à la CVI. Le revêtement est déposé sur un substrat dense, sans infiltration. Les températures et pressions de gaz sont souvent supérieures à celles utilisées en CVI et les cinétiques sont plus rapides. Dans les deux cas un dépôt de SiC dense est obtenu.

Le carbure de silicium obtenu par CVD est un matériau complexe, aussi bien à élaborer qu'à caractériser. Bien que couramment utilisé depuis les années 1970, il n'existe à l'heure actuelle qu'une description partielle de la microstructure du SiC élaboré par voie gazeuse.

Le Chapitre 1 positionne le sujet par rapport à l'état de l'art et appuie l'intérêt des travaux menés. Les différentes échelles de caractérisation des dépôts et des échantillons, ainsi que les moyens de caractérisation associés, sont détaillés au Chapitre 2. Les dépôts modèles sont caractérisés avant d'en étudier la corrosion par le silicium pur au Chapitre 3. Enfin, le quatrième chapitre porte sur la modulation des interactions  $\text{Si}_L\text{-SiC}_{\text{CVD}}$  en considérant l'introduction de poudres de SiC puis l'emploi d'un alliage Si-B.

L'ensemble de la thèse a pour objectif de comprendre pourquoi le silicium liquide dégrade le SiC et comment il faudrait faire pour maîtriser cette dissolution qui est néfaste pour le composite.



# Chapitre 1. BIBLIOGRAPHIE



## I. CARBURE DE SILICIUM

Le carbure de silicium a pour la première fois été découvert par Johan Berzélius en 1824. Acheson (8), lors d'une tentative de synthèse de diamant par réaction de sable et de coke à haute température, fit croire ce matériau dès 1891 et nomma ce nouveau matériau « Carborundum » avant de fonder son entreprise sous le même nom. Le procédé fit l'objet d'un brevet en 1892. Dès la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, ce nouveau matériau, remarqué pour sa dureté, a très largement été utilisé dans l'industrie pour l'usinage et l'abrasion. Ce n'est qu'en 1905 que du carbure de silicium naturel a pour la première fois été identifié par Henry Moissan, un chimiste français, dans des météorites en Arizona. De là, « Moissanite » désigne le SiC naturel, le plus souvent extra-terrestre, et le terme « Carborundum » est employé pour le SiC synthétique. Outre la découpe et l'abrasion, l'utilisation du SiC s'est élargie à l'électronique et aux céramiques techniques pour sa large bande interdite qui en fait un semi-conducteur et sa résistance aux hautes températures et aux agents corrosifs.

Avant d'aborder l'élaboration des différentes variétés allotropiques de SiC en partie I.2, la structure cristalline et les polytypes de SiC seront décrits en partie I.1. Enfin, la partie I.3 porte sur la microstructure des revêtements de SiC élaborés par CVD avec celle de SiC élaboré sous forme pulvérulente par d'autres moyens d'élaboration.

### I.1. STRUCTURE CRISTALLINE ET POLYTYPISME<sup>6</sup>

Il existe plus d'une dizaine de polytypes du carbure de silicium. Ces structures, détaillées en partie I.1.2, se différencient par la séquence d'empilement des tétraèdres (Si, C) qui les constituent (I.1.1).

#### I.1.1. Maille élémentaire de SiC

L'unité structurale élémentaire du SiC est un tétraèdre où chaque atome de silicium est lié à quatre atomes de carbone et il en va de même pour le carbone, Figure 3. La liaison est covalente à 88%. Les orbitales de la liaison entre les deux éléments sont hybridées  $sp^3$ . (9)

---

<sup>6</sup>Polytypisme et polymorphisme: Tout matériau qui peut cristalliser sous différentes structures cristallines est dit « polymorphe ». Un cas particulier du polymorphisme est le polytypisme. On parle de polytypisme lorsque les différentes structures cristallines, constituées de couches ou de feuillets, sont obtenues en faisant varier la séquence d'empilement des couches ou des feuillets le long d'une seule direction.

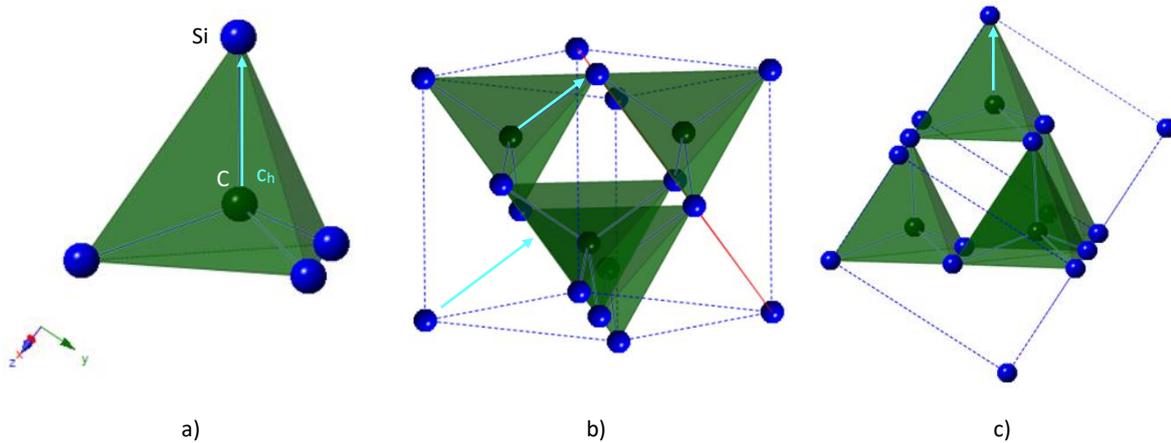


FIGURE 3. UNITE STRUCTURALE DE SiC : A) TETRAEDRE ELEMENTAIRE, B) DANS LA STRUCTURE CUBIQUE FACE CENTREE (TYPE BLENDE) ET C) DANS LA STRUCTURE CUBIQUE FACE CENTREE ORIENTEE DANS LA DIRECTION [-1-11].

Une des quatre liaisons Si-C de ce tétraèdre correspond à l'axe  $c_h$  du cristal. Les trois autres atomes de silicium ou de carbone du tétraèdre appartiennent alors à la famille de plans denses {111}.

### I.1.2. Empilement des tétraèdres : les polytypes et leurs notations

Le SiC est un matériau polymorphe formé de l'empilement de bi-couches, elles-mêmes composées d'un plan de silicium superposé à un plan de carbone. Pour décrire la structure de SiC et ses différentes structures cristallines, il faut plus particulièrement s'intéresser à la séquence d'empilement suivant l'axe  $c_h$  des plans denses, illustrés Figure 4.

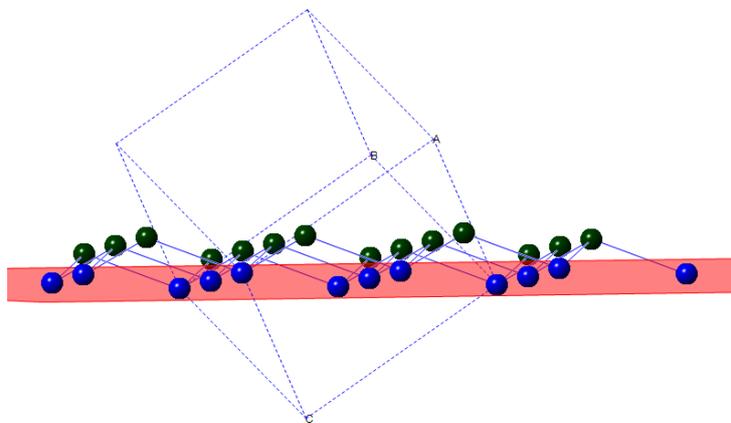


FIGURE 4. REPRESENTATION D'UNE BI-COUCHE Si-C DE LA FAMILLE DE PLANS DENSES DE SiC (CRYSTATLMAKER).

Il existe trois possibilités d'empilement (A, B, C) des bi-couches. Chaque nouvel empilement peut-être obtenu par une rotation de la bicouche supérieur de  $\pm 120^\circ$  par rapport aux autres, parallèlement ou antiparallèlement, Figure 5. Lorsque les bicouches sont parallèles entre elles, la structure cristalline obtenue est cubique ( $\text{SiC}_\beta$ , ZnS blende), sinon c'est la structure hexagonale – notée  $\text{SiC}_\alpha$  (10).

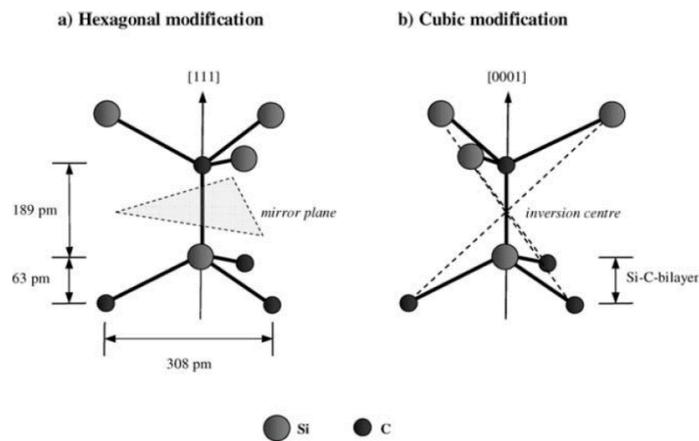


FIGURE 5. TETRAEDRES A) AVEC LA CONFIGURATION DE LA STRUCTURE HEXAGONALE B) AVEC UNE ROTATION SUPPLEMENTAIRE DE 60° DE LA SECONDE BICOUCHE QUI DONNE LIEU A UN SITE CUBIQUE (10).

Pour décrire les différents polytypes, des nomenclatures spécifiques ont été introduites. Dans un souci de concision, seulement les deux plus connues seront détaillées : la notation ABC et la notation de Ramsdell.

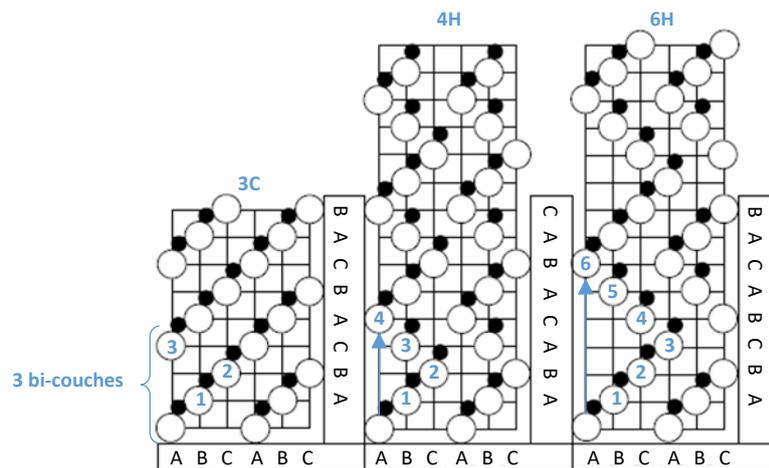


FIGURE 6. SEQUENCES D'EMPILEMENT DANS  $[110]_{\beta}$  OU  $[1120]_{\alpha}$  DANS LA NOTATION ABC POUR LES STRUCTURES CUBIQUES ( $\beta$  - 3C - ABC) ET HEXAGONALES ( $\alpha$ , nH) AVEC  $n = 4$  POUR L'EMPILEMENT ABAC et  $n = 6$  POUR L'EMPILEMENT ABCBAB.

La notation ABC décrit la succession des bi-couches A, B et C dans l'ordre selon lequel elles se forment lors de l'empilement compact dans la structure. La séquence d'empilement de la structure cubique, identique à celle du ZnS blende, est par exemple ABCABC... celle de la wurzite ABABA... Figure 6. Cette notation, bien que représentative, manque d'information sur la symétrie cristalline du polytype.

Dans la notation de Ramsdell, un nombre suivi d'une lettre indique respectivement la période des bi-couches répétées dans la direction d'empilement et le réseau de Bravais de la structure : C pour cubique, H pour hexagonal et R pour rhomboédrique. Ainsi la structure cubique décrite précédemment comme ABCABC, avec une période de trois couches, s'écrit 3C avec la notation de Ramsdell.

La notation de Ramsdell ne précise pas l'empilement relatif des bicouches mais est plus courte. C'est cette notation qui a été choisie dans ce document pour décrire le SiC de structure cubique face centrée, 3C, et le SiC de structure hexagonale, dont les plus courants sont 4H, 6H et 15R.

Polytype	$\beta$	$\alpha$		
	3C	4H	6H	15R
Structure cristalline	Zinc blende (cfc)	Wurtzite (hexagonal)	Wurtzite (hexagonal)	Rhomboédrique
Groupe de symétrie	$T^2_d-F43m$	$C^4_{6v}-P6_3mc$	$C^4_{6v}-P6_3mc$	$C^5_{3v}-R3m$
a (nm)	0,4348	0,3073	0,3081	
c (nm)		1,005	1,512	

TABLEAU 1. CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES DIFFERENTS POLYTYPES (10)

## 1.2. PRINCIPAUX MOYENS D'ÉLABORATION DE SiC ET SES PROPRIETES

Le diagramme de phases du système Si-C, illustré Figure 7, est relativement simple. Le point de fusion du silicium est de 1414°C, le point de sublimation du carbone est de 3825°C. Le carbure de silicium, est le seul composé. Son point de décomposition péritectique, à 2730°C, amène à la formation de graphite et de liquide (Si, C). Son enthalpie de formation est de  $-114.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ce qui correspond à une réaction exothermique (11).

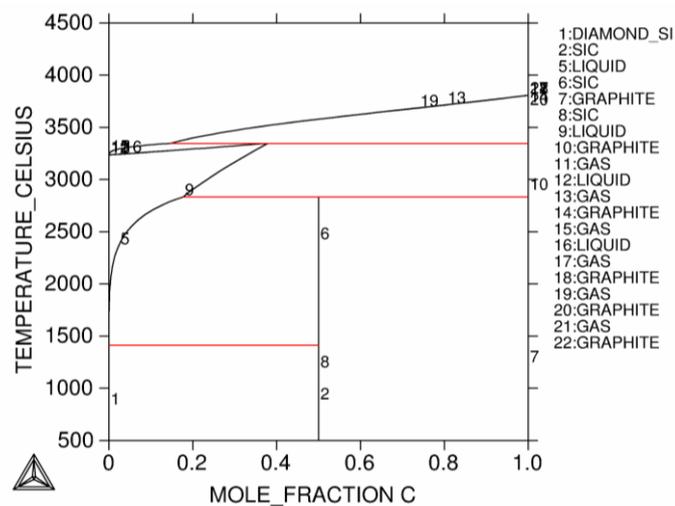


FIGURE 7. DIAGRAMME BINAIRE Si-C CALCULÉ AVEC LE LOGICIEL THERMOCALC D'APRÈS LES DONNÉES DE J. GROBNER (12).

En l'absence de fusion congruente de SiC, sa synthèse est plus complexe. Le choix du procédé d'élaboration, partie 1.2.1, va alors conditionner la pureté, le polytype, la microstructure, la forme et les propriétés du matériau, 1.2.2.

### 1.2.1. Procédés les plus couramment utilisés pour l'élaboration des poudres et des revêtements de SiC

Les conditions d'élaboration, notamment la température, influencent grandement la pureté, la cristallinité, le polytype et la microstructure de SiC. Ci-après sont présentés quatre procédés (Acheson, Lély/PVT, voie sol-gel, CVD) permettant soit d'élaborer des cristaux plus ou moins gros, qui pourront être broyés pour obtenir des poudres, soit des revêtements.

Le procédé Acheson permet de synthétiser des cristaux de taille variable. Silice et coke sont chauffés dans un four en graphite, à une température supérieure à 2500°C jusqu'à la formation de SiC par réaction à l'état solide. La pureté et le polytype de SiC obtenu est variable. A cause de sa faible

cristallinité, ce SiC est principalement utilisé pour l'abrasion, les outils de découpe, voire les poudres utilisées dans les RBSC<sup>7</sup>.

Dérivée du procédé de Lély, l'élaboration en phase gazeuse par Physical Vapor Transport (PVT) consiste à sublimer du SiC polycristallin, de polytype hexagonal, souvent sous forme de poudre, et à le recondenser sur les parois d'un creuset. Contrairement au procédé de Lély, la méthode PVT permet d'obtenir de gros cristaux. Cependant le procédé ne permet pas de contrôler le polytype obtenu, à savoir 4H, 6H ou 15R. L'amélioration apportée par (13) et (14) sur le procédé de Lély est l'introduction d'un germe de SiC dans le creuset afin de concentrer la zone de croissance du nouveau SiC et de former des cristaux plus gros avec une orientation préférentielle déterminée. Néanmoins les impuretés introduites dans le SiC sont toujours sources de défauts et nuisent aux propriétés électroniques du matériau final. Le SiC obtenu est presque toujours de structure hexagonale.

Contrairement aux procédés Acheson/Lély/PVT, la voie sol-gel permet d'élaborer du carbure de silicium de structure cubique de grande pureté avec une microstructure uniforme. Ce procédé comprend deux grandes étapes : l'hydrolyse d'un gel de silice et la polycondensation. Le SiC obtenu se présente sous forme d'un aérogel très poreux constitué de nanoparticules. Ce procédé est particulièrement onéreux et les quantités de matériau élaboré sont plus faibles qu'avec le procédé Acheson.

L'élaboration de 3C-SiC requiert des températures plus basses qu'en méthode PVT. Ce polytype est le plus souvent élaboré en couches minces par épitaxie en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition/Infiltration, CVD/CVI) sur des substrats de silicium, de SiC ou de carbone. Les espèces gazeuses des précurseurs, contenant du silicium et du carbone, se décomposent et réagissent à proximité ou sur le substrat et se déposent à la surface du substrat. La croissance se déroule en phase solide, à la surface du substrat puis du dépôt. Les dépôts sont polycristallins, purs, ou parfois légèrement dopés en silicium ou carbone. Ils ont tendance à être orientés <111>, avec une forte densité de défauts et de macles. La microstructure de ces dépôts est décrite en partie I.3. Ce procédé est beaucoup plus lent que les autres mais il permet de réaliser des dépôts de forme variable, voire même des matrices pour les composites.

### I.2.2. Propriétés de SiC

Les propriétés de SiC dépendent grandement du polytype, de la densité de défauts, de la présence de dopants, des agents de frittage ou impuretés apportées lors de l'élaboration, de son traitement de surface, ...

Le carbure de silicium est employé dans l'électronique pour sa grande largeur de bande interdite, variable selon les polytypes. Les valeurs des 3C, 4H et 6H-SiC sont données dans le Tableau 2 et comparées avec celles d'autres semi-conducteurs.

---

<sup>7</sup> RBSC (Reaction Bonded Silicon Carbide) : compacts de poudre de SiC infiltré de silicium liquide. Voir paragraphe II.1, page 20.

Propriétés	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si	GaAS	GaN	Diamant
Bande interdite à 300 K (eV) [103]	2,3	3,2	2,9	1,12	1,4	3,39	5,6
Température d'opération maximale théorique (K) [104]	1200	1720	1580	600	760	1930	2800
Vitesse de saturation des électrons ( $10^7$ cm/s) [103]	2,5	2	2	1	2	2	3
Mobilité des électrons à 300 K ( $\text{cm}^2/(\text{V.s})$ ) [103]	1000	950	415	1450	8500	2000	4000

TABLEAU 2. COMPARAISON DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DU SiC AVEC D'AUTRES SEMI-CONDUCTEURS (10)

Grâce aux courtes liaisons Si-C (0,189nm), C-C (0,154 nm) et Si-Si (0,235 nm), la dureté du  $\text{SiC}_\beta$  est très élevée. En fonction du polytype, elle varie de 2130 kg/mm<sup>2</sup> pour le 4H-SiC, à 3980kg/mm<sup>2</sup> pour le 3C-SiC (15), c'est pourquoi ce matériau est beaucoup utilisé en tant que matériau abrasif et de découpe.

Enfin, son inertie chimique, sa stabilité à haute température, et sa conductivité thermique (450 à 490 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> selon les polytypes, à température ambiante) en font un matériau très recherché pour les CMC employés dans l'aéronautique.

### 1.3. MICROSTRUCTURE DE SiC EN FONCTION DES PROCEDES D'ELABORATION

Ce paragraphe va s'attacher à décrire la microstructure du carbure de silicium élaboré par voie gazeuse, i.e. le matériau d'étude. S'intéresser à leur croissance, (1.3.1), ainsi qu'à l'influence de la présence de carbone ou silicium libre dans le dépôt de SiC, (1.3.2), permet de mieux appréhender leur microstructure et d'en préciser l'organisation cristalline (1.3.3). Comme il existe une distinction majeure entre les dépôts de carbure de silicium élaborés par voie gazeuse, CVD ou CVI, et les poudres de SiC, une rapide comparaison sera dressée au paragraphe 1.3.4

### I.3.1. Influence de la croissance du SiC<sub>CVD</sub> sur la microstructure finale du dépôt

L'étude de la croissance de SiC<sub>β</sub> par CVD sur des substrats de Si (100) indique que la croissance du SiC<sub>β</sub> à partir d'un substrat débute par la formation hétéroépitaxiée de nucléis de SiC à la surface du substrat (16). Au début du processus, les nucléis se développent sur une épaisseur de 3 à 5 nm dans l'axe <100>. Liu, qui a étudié le dépôt de SiC<sub>β</sub> à partir de Methyl-Trichloro-Silane sur des substrats de graphite, a montré que la croissance initiale de ces nucléis se faisait perpendiculairement au substrat (17). Les plans Si et C n'ayant pas la même cinétique de croissance, la direction de croissance <111> est ensuite privilégiée. Des macles et des fautes d'empilement sont formées jusqu'à ce que les grains se développent dans la direction <111>, perpendiculairement à la surface du substrat. Ainsi des colonnes de SiC se forment. Les premières colonnes formées dans l'axe <111> sont les plus épaisses. Les autres colonnes se développent plus lentement, contraintes par les colonnes déjà formées (16) (18). L'image en microscopie électronique en transmission<sup>8</sup> (MET), Figure 8, illustre la forme colonnaire des dépôts. Les stries noires et blanches à l'intérieur des colonnes traduisent la présence de fautes d'empilement.

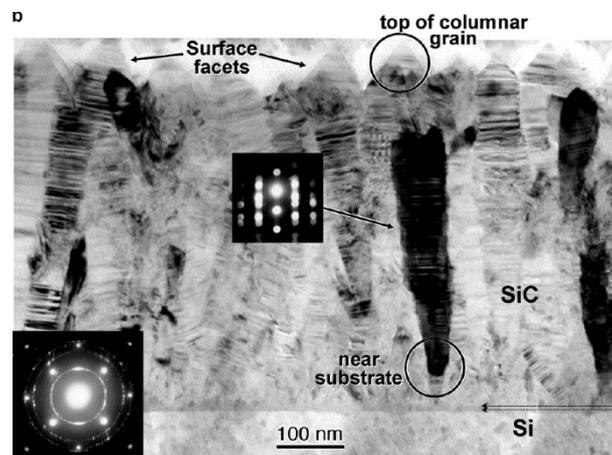


FIGURE 8. IMAGE MET DE LA SECTION TRANSVERSE D'UN DEPOT DE SiC ET SON CLICHE DE DIFFRACTION ASSOCIE, DANS L'AXE DE ZONE [100]<sub>Si</sub>, ILLUSTRANT LA CROISSANCE COLONNAIRE SELON LA DIRECTION <111> (16).

### I.3.2. Influence du carbone/silicium excédentaire des dépôts de SiC<sub>CVD</sub> sur la microstructure du dépôt

Si les dépôts de SiC CVD/CVI sont presque toujours purs, il est possible en faisant varier les conditions de dépôts que du silicium ou du carbone libres soient codéposés à moins de 1% massique. L'influence de la présence de silicium ou carbone libre dans les dépôts de SiC a été largement étudiée sur les filaments SCS6 (19) (20). Ces filaments, fabriqués par Textron Specialty Materials, sont composés de trois dépôts successifs dopés en carbone et d'un quatrième dopé en silicium.

Les grains du premier dépôt de SiC, d'une épaisseur de 6 μm, sont sous la forme de nano-aiguilles de 5 à 15 nm de diamètre avec un facteur de forme de 10. A la base du dépôt, leur orientation cristalline est aléatoire et après 1μm, l'orientation préférentielle de croissance dans la direction <111>

<sup>8</sup> Microscopie électronique en transmission : moyen de caractérisation décrit au Chapitre 2, paragraphe I.3, page 46.

se développe. Au fur et à mesure du dépôt, les grains grossissent pour atteindre 50 à 150 nm de diamètre. Le cliché en microscopie électronique à transmission du dernier dépôt de SiC excédentaire en carbone dans la SCS6, « SiC-3 » à gauche de la Figure 9, montre que les nano grains sont plus ou moins bien alignés par rapport à l'axe radial du filament. Enfin, le dépôt excédentaire en silicium, « SiC 4 » est constitué de larges colonnes fautées dans la direction de croissance – comme en atteste les taches allongées du cliché de diffraction associé en haut à droite de l'image.

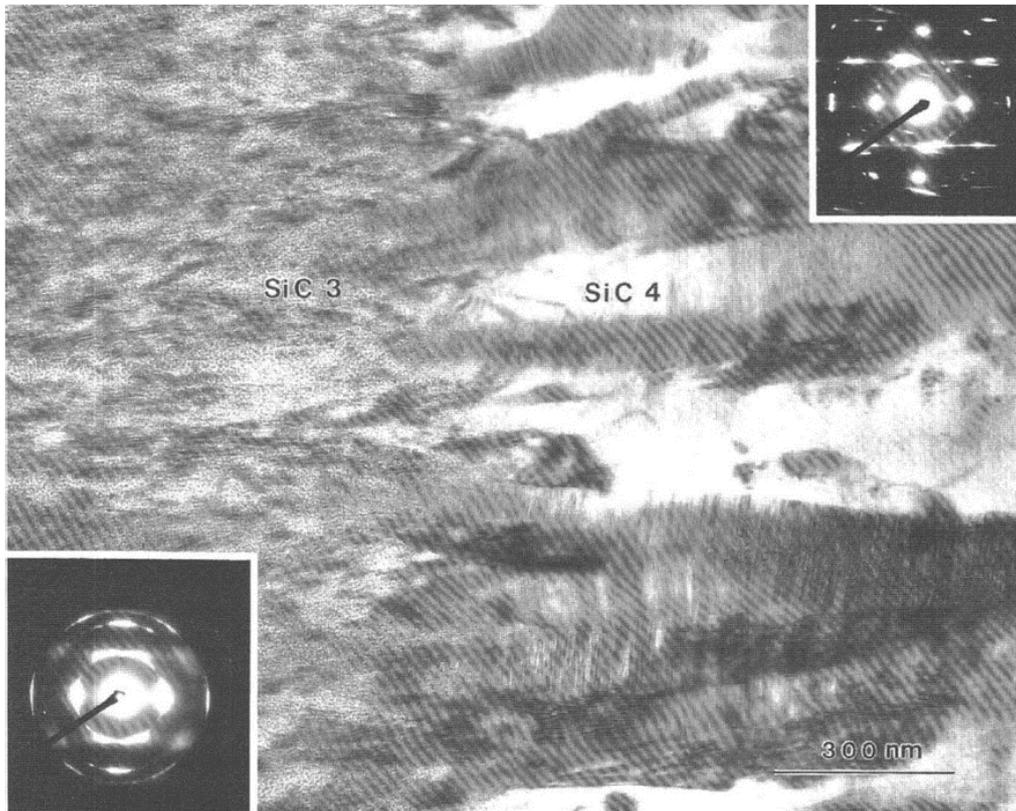


FIGURE 9. IMAGE MET DE LA TRANSITION ENTRE LES DEPOTS DE SiC D'UN FILAMENT SCS6, CONTENANT DU CARBONE LIBRE (A GAUCHE) OU DU SILICIUM LIBRE (A DROITE). (19)

La présence de carbone libre dans le dépôt de SiC est facilement identifiée par Spectroscopie Raman<sup>9</sup> grâce aux bandes D et G du carbone, à 1330 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  (21) (22) (23) (24). Les dépôts dopés en carbone sont en général moins bien organisés que ceux dopés en silicium ou purs car le carbone freine la croissance cristalline du SiC.

La présence de silicium libre n'a pas pu être prouvée à l'aide de la microscopie en transmission ou par des analyses DRX. La présence d'un pic à 520  $\text{cm}^{-1}$  en Spectroscopie Raman, sur des SCS6 traités thermiquement à 1640°C, confirme la présence du silicium (25). Le silicium libre dans un dépôt de SiC a une influence sur sa tenue mécanique et thermique puisque ce dernier fond, en se dilatant, à basse température, 1414°C, et se dilate de 9% volumique lors de la solidification. J.A. Dicarlo, qui a mené des essais de fluage avec les SCS6, a constaté la contraction radiale des SCS6 entre 1360 et 1390°C lors de la chauffe et une dilatation du filament entre 1330 et 1280°C lors du refroidissement (26). Ces variations volumiques radiales (9%), constatées par M.K. Brun et E. Lara-Curzio, concordent avec celles

---

<sup>9</sup> Spectroscopie Raman : voir Chapitre 2, paragraphe I.1, page 40.

de la fusion et de la solidification du silicium (27) (28). D'après les analyses dilatométriques, le comportement en chauffe du filament SCS6 est similaire à celui d'un monolithe de 3C-SiC jusqu'à 1350°C, ce qui signifie que la modification des propriétés du dépôt par le silicium libre n'a lieu que lorsque ce dernier est fondu (27). Au-delà, le silicium fondu favorise la mobilité aux joints de grains, le réarrangement des grains les uns par rapport aux autres et diminue la résistance au fluage.

D'après M.K. Brun, le silicium libre se présenterait sous forme de particules isolées, localisées aux joints de grains (27). Les analyses par spectroscopie Raman de J. Kim ont montré que ce dernier était en compression, probablement contraint par les grains de SiC environnants à température ambiante (25).

La différence de microstructure entre les dépôts dopés en carbone et en silicium est particulièrement remarquable dans les filaments SCS6. Le SiC dopé en carbone a tendance à être composé de petites aiguilles de SiC orientées aléatoirement, voire parfois désorganisées, tandis que les dépôts de SiC dopés en silicium sont mieux cristallisés et ordonnés. Les comportements lors d'un traitement thermique de ces deux types de dépôts sont opposés. Le carbone libre freine la croissance granulaire et le silicium libre, une fois fondu, favorise au contraire les réarrangements et la croissance granulaire.

### 1.3.3. Précisions sur l'organisation cristalline au sein des colonnes de SiC

Les dépôts de SiC<sub>β</sub> CVD/CVI sont composés d'un réseau de colonnes (16) ou d'aiguilles (19). Ces unités structurales adoptent une direction de croissance  $\langle 111 \rangle$  perpendiculaire au substrat.

Les observations MET révèlent une forte densité de défauts plans, ou macles, répartis uniformément sur l'ensemble des plans  $\{111\}$ , normaux à la direction de croissance (29) (30) (16) (31). Les colonnes de SiC<sub>β</sub> CVD/CVI peuvent alors être considérées soit comme un empilement de films de SiC<sub>β</sub> de 10 à 100 nm d'épaisseur (31), soit comme un empilement aléatoire de fines lamelles de SiC<sub>α</sub> et de SiC<sub>β</sub>, Figure 10, ce qui revient à un Polytype Désordonné Uni-directionnellement (PDU), (32) (30).

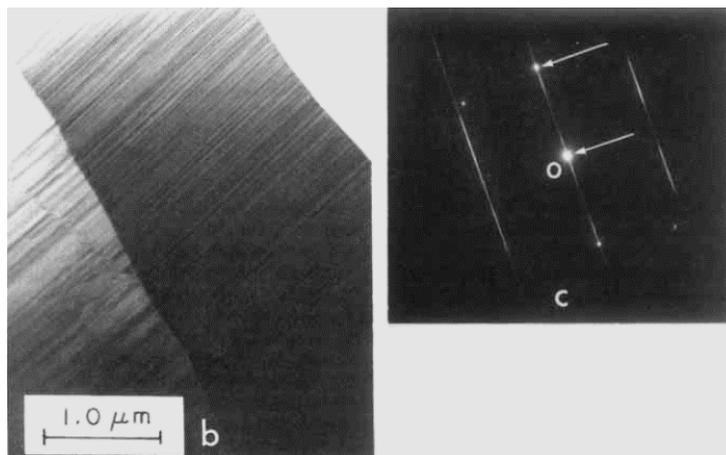
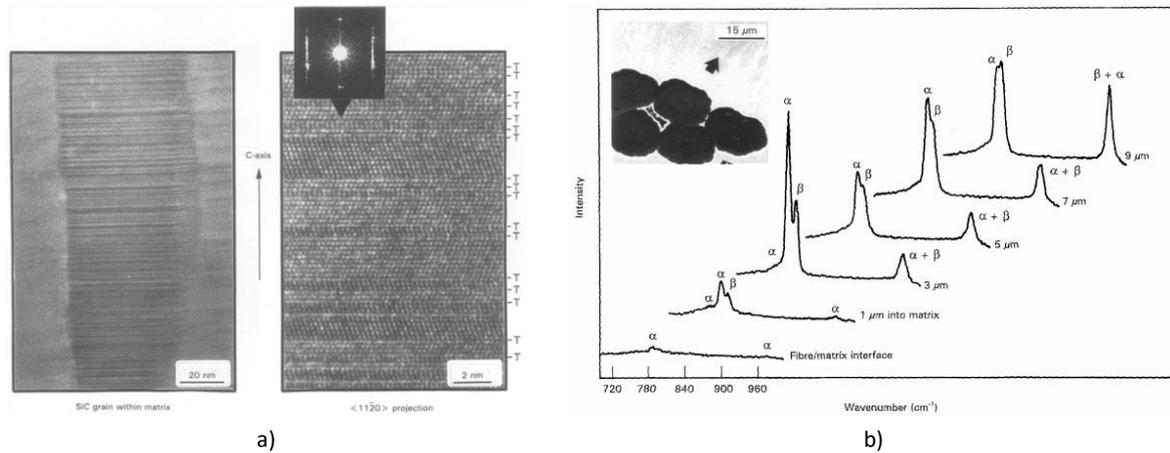


FIGURE 10. EXEMPLE DE COLONNES DE 3C-SiC DESORDONNEES UNI DIRECTIONNELLEMENT, OBSERVEES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION SELON L'AXE DE ZONE  $[110]$  (b) AVEC LE CLICHE DE DIFFRACTION ASSOCIE (c). LA TACHE CENTRALE EST FLECHEE AU POINT O ET LA SECONDE FLECHE DESIGNA LA TACHE CARACTERISTIQUE DU SiC CUBIQUE  $(111)$ . L'ETALEMENT DE CETTE DERNIERE TACHE TRADUIT LE CARACTERE FAUTE DE LA COLONNE DE SiC. (32)

D.P. Stinton et Y. Xiao ont tous deux couplé la spectroscopie Raman et la microscopie électronique en transmission en haute résolution pour tenter de quantifier et étudier la répartition des macles dans les colonnes de SiC<sub>β</sub> CVD/CVI, Figure 11, (33) (31). Tandis que la microscopie en

transmission montre que la densité de macles est uniforme le long des colonnes, la spectroscopie Raman, sensible aux contributions des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , révèle des variations de contribution de chacune de ces phases. Y. Xiao en conclut que le pic à  $875\text{cm}^{-1}$  en spectroscopie Raman peut être attribué aux défauts du SiC et à un SiC « amorphe » mais sans pour autant pouvoir quantifier une densité de macles ou un « degré de cristallinité » (31).



**FIGURE 11. CLICHES HAUTE RESOLUTION DE COLONNES DE SiC (PDU) AVEC LE CLICHE DE DIFFRACTION ASSOCIE, LES FAUTES D'EMPILEMENT DE TYPE MACLE, NOTEES « T », SONT DISTRIBUEES DE FAÇON ALEATOIRE A). EVOLUTION DES SPECTRES RAMAN DANS LE SiC : LE DEPOT TEND A ETRE MIEUX ORGANISE AU FUR ET A MESURE DU DEPOT B). LES CONTRIBUTIONS «  $\alpha$  » S'AMOINDRISSENT AU PROFIT DU «  $\beta$  » (33).**

Les colonnes, ou aiguilles, sont considérées comme unités structurales, en ne tenant pas compte des macles précédemment mentionnées. La désorientation cristallographique entre deux colonnes peut être déterminée par Electron Back-Scattered Diffraction<sup>10</sup> (EBSD) ou en MET. L'orientation préférentielle des dépôts de SiC CVD/CVI favorise la formation de joints de grains de faible énergie de type CSL (Coincidence Site Lattice<sup>11</sup>) (34) (35) (18)).

#### 1.3.4. Comparaison avec les poudres de SiC

L.U. Ogbuji a comparé la microstructure de quatre SiC : fritté (Conventionally Sintered), fritté à chaud (Hot-Pressed), élaboré par infiltration de silicium liquide (Reaction Sintered Silicon Carbide) et de SiC élaboré par voie gazeuse (36). Outre le polytype, la principale différence réside dans la densité de défauts des différents carbures de silicium. Tandis que les fautes d'empilement, réparties de façon aléatoire, sont couramment rencontrées dans le SiC en général, leur densité est telle dans les dépôts de SiC<sub>CVD/CVI</sub> qu'ils en sont « complètement désordonnés ». De même, la notion d'orientation préférentielle, particulièrement importante pour la microstructure des dépôts, est moins significative pour les autres SiC.

<sup>10</sup> EBSD : voir Chapitre 2, paragraphe 1.4, page 53.

<sup>11</sup> Joints de grains en coïncidence (Coincidence Site Lattice) : qualifie un joint de grain formé entre deux grains dont les réseaux cristallins ont des atomes communs. Le réseau de coïncidence est le plus petit réseau inclus dans les réseaux des deux grains. Ces joints ont des propriétés spécifiques en fonction de leur degré de coïncidence.

## II. INTERACTIONS SI-SiC

Bien que réputé pour son inertie chimique, le carbure de silicium est parfois détérioré par le silicium liquide lors de l'élaboration de composites SiC/SiC ou SiC/Si (37), (38) et (7).

Si les travaux sur les interactions entre les poudres de SiC et le silicium liquide, partie II.1, illustrent et proposent des mécanismes réactionnels, les quelques travaux sur les interactions avec les revêtements de SiC, partie II.2, sont moins détaillés et justifient l'intérêt de ces travaux de thèse.

### II.1. INTERACTIONS Si<sub>L</sub>-SiC<sub>POUDRE</sub> : ETUDE DES REACTION-BONDED SILICON CARBIDE

Pour qu'il y ait des interactions, le silicium liquide doit mouiller et réagir avec SiC. Un rappel des propriétés du silicium liquide et du mouillage sur le SiC est présenté en partie II.1.1 avant d'aborder les interactions entre les poudres de SiC et le silicium liquide dans les Reaction Bonded Silicon Carbide (RBSC) II.1.2.

#### II.1.1. Mouillage du silicium liquide sur le SiC

Le silicium est un élément semi-conducteur qui cristallise sous la structure cubique de type diamant. Sa température de fusion dépend de sa pureté. Elle est de 1414°C à pression atmosphérique pour du silicium pur. La masse volumique du silicium solide est d'environ 2,33g.cm<sup>-3</sup>. Elle augmente à 2,52g.cm<sup>-3</sup> lors de son passage à l'état liquide. (39)

Une bonne infiltration des matériaux – dans les composites ou RBSC, requiert un faible angle de mouillage du silicium sur le SiC, ce qui est le cas. L'angle de mouillage varie de 27° à 54° entre 1420°C et 1500°C (40) (41). Outre les impuretés, cet angle de mouillage est augmenté par la couche de silice formée par oxydation passive de la surface du SiC (42). Dans ce cas, le mouillage est gouverné par la réaction suivante (43):



#### II.1.2. Interactions entre le silicium liquide et les poudres de carbure de silicium

Les premiers travaux sur les interactions entre le silicium liquide et les poudres de carbure de silicium remontent aux années 1950, avec les travaux de P. Popper au British Ceramic Research Association qui infiltra du silicium liquide dans une préforme poreuse de carbone et de SiC pour la densifier (44). Ce procédé a été repris et optimisé ou adapté par de nombreux industriels tels que Ford (KT SiC), Atomic Energy Authority (REFEL SiC) (45) en Grande Bretagne, ou encore Goodrich (5) et Norton Ceramics (NS 435) aux USA.

Ces matériaux, appelés « Reaction Bonded Silicon Carbide » (RBSC), sont composés de silicium, de grains de SiC<sub>β</sub> et des grains de SiC<sub>α</sub> initialement présents, recouverts d'une couche de SiC<sub>β</sub> (44) (45). D'après le diagramme binaire Si-C, Figure 7, le silicium liquide saturé en carbone est en équilibre avec le carbure de silicium. A 1450°C, la solubilité du carbone dans le silicium liquide pur se situe entre 0,004 %at et 0,02 %at, ce qui est très peu (46). Elle atteint 0,21 %at à 2000°C. En théorie, les interactions entre le silicium et le SiC, entre 1450 et 1550°C sont donc infimes. Pourtant des grains de SiC<sub>β</sub> sont formés durant l'infiltration, soit par réaction entre le carbone et le silicium liquide, soit par dissolution en surface des grains de SiC<sub>α</sub> suivie de la précipitation de nouveau SiC à partir du liquide sursaturé en carbone (47). La solubilité du carbone dans le silicium étant faible (48), de minuscules cristaux de SiC<sub>β</sub>

précipitent très rapidement. La trempe permet d'observer les nucléis de SiC avant qu'ils ne coalescent. Ils sont d'après G.R Sawyer et J.N. Ness répartis uniformément dans le matériau, facettés et se développent tous selon le même mode de croissance, perpendiculairement aux plans denses (47) (49). Ils coalescent ensuite parallèlement aux familles de plans {111} pour former des structures dentelées avant intégration complète à la surface du plan dense (50) (51) (52).

De la même façon que le carbone, mais à moindre échelle, les grains de SiC $_{\alpha}$  sont dissouts aux interfaces avec le silicium. Du SiC $_{\beta}$  se forme par germination hétérogène à leur surface. S. Shinozaki, L.U. Ogbuji et G.D. Zhang notamment, ont montré que le nouveau SiC $_{\beta}$  croit par épitaxie, à partir d'une interface  $\beta/\alpha$  cohérente parallèle au plan basal du SiC $_{\alpha}$  (53) (36) (54). Les fautes d'empilement sont très nombreuses et leur densité diminue au fur et à mesure de la croissance du nouveau SiC. S. Shinozaki, .E. Mitchell, A. Heuer et L.U. Ogbuji ont noté la présence d'une succession de lamelles de SiC $_{\beta}$  et de SiC $_{\alpha}$  à proximité de l'interface (53) (51) (55) (36). A terme, une transformation du SiC $_{\beta}$  en SiC $_{\alpha}$  va s'opérer : l'interface  $\beta/\alpha$  évolue vers l'extérieur du grain par déplacement de dislocations partielles jusqu'à ce que seule une fine enveloppe de SiC $_{\beta}$  subsiste, Figure 12.

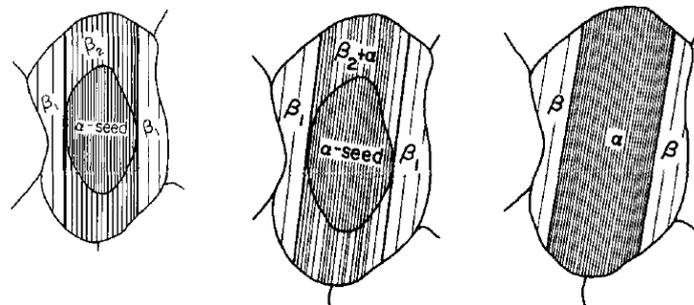


FIGURE 12. SCHEMA DES FORMATIONS COHERENTES B $_1$  ET SEMI-COHERENTES B $_2$  DU SiC $_{\beta}$  SUR LE SiC $_{\alpha}$  ORIGINAL. (36)

## II.2. INTERACTIONS ENTRE LE SILICIUM LIQUIDE ET LES REVÊTEMENTS DE SiC

Dans les composites SiC/Si élaborés par MI, la résistance à la corrosion par le silicium liquide du revêtement en SiC des fibres est fondamentale pour garantir la protection des fibres et la santé du matériau final. Leur corrosion par le silicium liquide, différente de celle des RBSC, est traitée en partie II.2.1. Aux vues du manque de données à ce sujet, l'état de l'art sera élargi en partie II.2.2 à la corrosion des particules nucléaires Tri-Iso-Structurales (PyC-SiC $_{VD}$ -PyC) par l'argent et le palladium.

### II.2.1. Corrosion des dépôts de carbure de silicium par le silicium liquide

En Melt Infiltration, les revêtements en SiC CVI des fibres sont exposés au silicium liquide et sont parfois dégradés, Figure 13, (38) (56).

La tenue chimique du revêtement de SiC et des fibres de SiC est un facteur essentiel à contrôler pour garantir la santé du matériau final. Une fois que ce dernier cède, les fibres sont souvent dissoutes par le silicium et des gros cristaux de SiC cristallisent, préjudiciables pour la tenue mécanique.

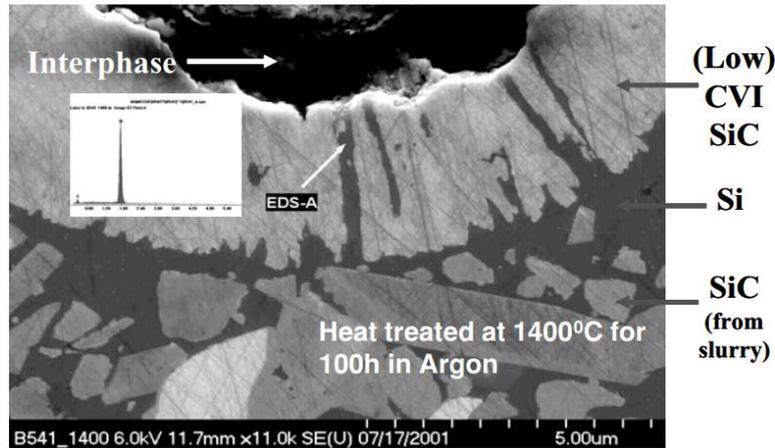


FIGURE 13. CLICHE MEB DU REVETEMENT D'UNE FIBRE DE SiC DEGRADEE PAR LE SILICIUM LIQUIDE APRES 100 HEURES DE TRAITEMENT THERMIQUE SOUS ARGON A 1400°C. LA DEGRADATION DU REVETEMENT EN SiC VOIE GAZEUSE (CVI) EST DUE A LA DIFFUSION DU SILICIUM DES LA MONTEE CAPILLAIRE. (56)

La corrosion des dépôts de SiC CVD/CVI par le silicium a peu été étudiée jusqu'à présent (37) (38). S.P. Lee a testé la résistance au silicium liquide de trois fibres de SiC à 1450°C sous vide pendant 2h : une fibre Hi-Nicalon S revêtue successivement de dépôts de BN puis de SiC, une fibre Tyranno ZMI revêtue de SiC<sub>CVD</sub>, et une fibre Tyranno SA non revêtue (37). Sur les trois fibres, seule la fibre Tyranno ZMI et son dépôt de SiC ont été dégradés. L'auteur suppose, sans le démontrer, que cela est dû à une faible cristallisation du dépôt de SiC. R .T. Bhatt constate lui aussi l'absence de résistance chimique du dépôt de SiC sur les fibres, sans en chercher la cause (38).

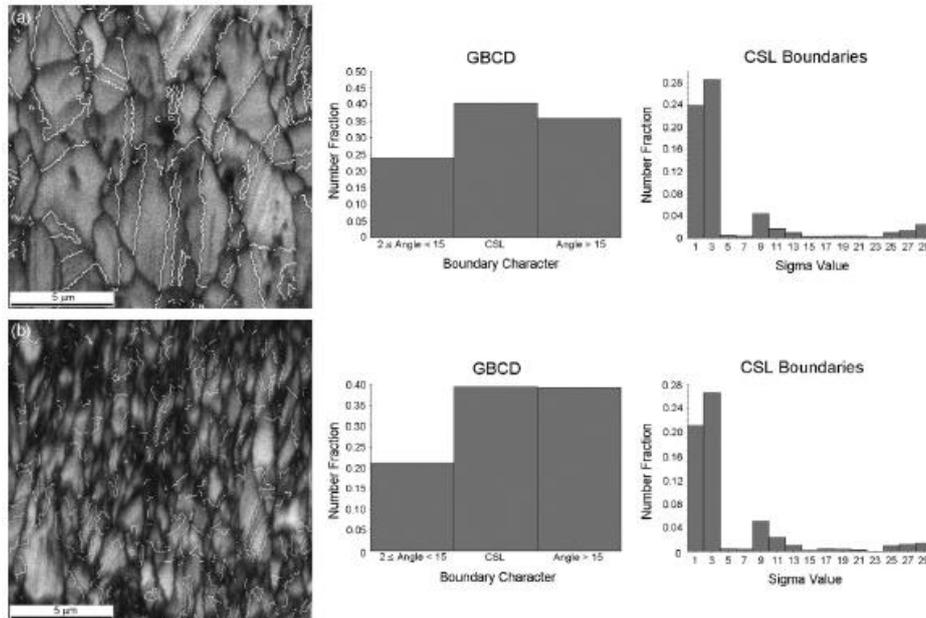
### II.2.2. Corrosion des dépôts de carbure de silicium par d'autres éléments

La diffusion du palladium et de l'argent dans les particules Tri-Iso-Structurales (PyC-SiC<sub>CVD</sub>-PyC) pour les produits de fission nucléaires a fait l'objet de nombreuses études. Dans ces particules sphériques destinées à emprisonner des déchets nucléaires, le SiC<sub>β</sub> est déposé entre deux couches de carbone pyrolytique. Il constitue la barrière de diffusion et garantit la tenue mécanique du combustible. La différence majeure qui existe entre la corrosion des dépôts de SiC CVD/CVI et des particules TRISO ou des poudres de SiC, est la microstructure du SiC utilisé, ses contraintes résiduelles et la distribution de la nature des joints de grains.

Le palladium est le premier produit de fission libéré dans le dépôt de SiC. Il réagit avec le dépôt et peut entraîner sa destruction en formant Pd<sub>2</sub>Si et ségrégeant le carbone, ce qu'ont détaillé (57), (58) et (59).

L'étude de l'emplacement des précipités des produits de fission au niveau des joints de grain du SiC a amené de nombreux chercheurs à s'interroger sur leur corrélation avec les caractéristiques des joints de grains concernés (60) (57) (61) (18) (62). T.M. Lillo a montré que les joints de grains fortement désorientés sont des passages privilégiés du fait du désordre atomique (63). La diffusion par de faibles désorientations des grains est en revanche limitée car ces joints de grains sont équivalents à un réseau de dislocations discrètes. Les joints de grains CSL, ou « Coincidence Site Lattice », présentent des propriétés qui leurs sont spécifiques. Parmi les CSL, les macles ont une faible énergie et limitent la diffusion. De façon générale dans les structures cubiques faces centrées, les plus faibles énergies des joints de grains correspondent aux joints de grains de coïncidence, et plus particulièrement aux macles. En fonction des dépôts de SiC<sub>β</sub> CVD/CVI, les auteurs observent une

majorité de joints de grains aux grands angles, (18), ou de CSL et de macles (60). R. Kirchhofer note que la proportion de macles dépend fortement des conditions de dépôt, Figure 14 (62).



**FIGURE 14. CARTOGRAPHIES<sup>12</sup> EN FONCTION DE L'INDICE DE QUALITE (IQ) OU LES MACLES  $\Sigma 3$  SONT TRACÉES EN BLANC POUR DEUX ECHANTILLONS DIFFÉRENTS A) ET B). LA DISTRIBUTION DE LA NATURE DES JOINTS DE GRAINS ET LA PROPORTION DES CSL EST ENSUITE DONNÉE POUR CHACUN DES DÉPÔTS (62).**

Dans les particules TRISO, l'argent diffuse en front, seul ou associé au palladium. Sa diffusion est conditionnée par la nature des joints de grains du dépôt, à savoir les joints de grains aux grands angles<sup>13</sup> (58).

K.F.E Lopez-Honorato a établi qu'il existe un lien entre la microstructure des dépôts de SiC, et donc les températures et vitesses de dépôt, et leur vitesse d'attaque par le palladium (57). D'après lui, les larges colonnes du dépôt favorisent la diffusion du palladium. Il préconise une microstructure constituée de petits grains de SiC sans silicium excédentaire, ce que réfute (64) (59). Tous s'accordent néanmoins sur l'importance de joints de grains de faible angle ou de type macles pour limiter la diffusion.

### II.3. CONCLUSION

Des interactions entre le silicium liquide, ou l'argent ou le palladium, et le carbure de silicium ont été mise en évidence, et cela en dépit de l'inertie chimique de SiC. Ces interactions varient en fonction du polytype de carbure de silicium utilisé et de sa cristallinité, elle-même dépendant du

<sup>12</sup> Cartographies EBSD : voir Chapitre 2, paragraphe I.4.3, page 56.

<sup>13</sup> Joints de grains aux grands angles : qualifie un joint de grain formé entre deux grains dont les réseaux cristallins sont désorientés de plus de 15° l'un par rapport à l'autre. Les joints de « grand angle » regroupent les joints de coïncidence (CSL) et les joints de grains dits « généraux ». Ces derniers sont souvent des voies privilégiées de diffusion et de corrosion.

procédé d'élaboration. A la différence des études menées sur les RBSC, les particules nucléaires mettent en avant l'importance de la microstructure du dépôt de SiC dans sa résistance à la corrosion.

Suite à la dégradation du carbure de silicium, de minuscules cristaux de  $\text{SiC}_\beta$  précipitent une fois que le silicium est saturé en carbone. Ils coalescent ensuite pour former des gros cristaux de  $\text{SiC}_\beta$ , ou enveloppent les grains de SiC déjà existants et à terme une transformation  $\alpha$ - $\beta$  peut s'opérer. La réactivité est influencée par la température, les gradients de température (65), la durée d'infiltration ou encore les impuretés.

### III. MODULATION DU SYSTEME SiC-Si

Les propriétés, ainsi que la réactivité, du silicium peuvent être modifiées en faisant varier la composition du liquide infiltrant, par ajout d'impuretés ou d'élément d'alliage, III.1. En effet, l'alliage Si-B fait l'objet de brevets mentionnant sa capacité à réduire, voire empêcher les interactions Si-SiC. Aussi, la partie III.2 tentera d'apporter des éléments de réponse pour comprendre le système Si-B-C et expliquer l'action du bore.

#### III.1. COMMENT LES IMPURETES INFLUENT SUR LES INTERACTIONS Si-SiC ?

Les poudres de SiC et le silicium infiltré dans les composites peuvent contenir des impuretés, le plus souvent Al, Ca, Fe, B. Susceptibles de moduler les propriétés du silicium liquide (66), elles peuvent aussi interférer dans les interactions entre le silicium liquide et le carbure de silicium, issus des poudres ou du revêtement des fibres. Aussi, les paragraphes III.1.1 et III.1.2 sont respectivement consacrés à l'influence des impuretés et d'un élément d'alliage particulier, le bore.

##### III.1.1. Influence des impuretés sur le silicium liquide et la réactivité avec le SiC

L'action des impuretés sur les interactions Si-SiC est conditionnée par la solubilité des impuretés dans le silicium liquide, leur capacité à faire varier la solubilité du carbone dans le silicium et encore leur réactivité vis-à-vis du SiC pour former par la suite des carbures. Cela étant, plus la solubilité du carbone est importante dans le silicium, plus la réactivité du système devrait augmenter.

La solubilité des impuretés dans le silicium liquide, en fonction de la température, a été résumée dans les travaux de K. Tang, Figure 15. A 1450°C, le coefficient de diffusion de l'aluminium est d'environ  $10^5 \mu\text{m}^2/\text{s}$ , environ sept fois plus élevé que celui du bore et trente fois plus élevé que celui du fer (66).

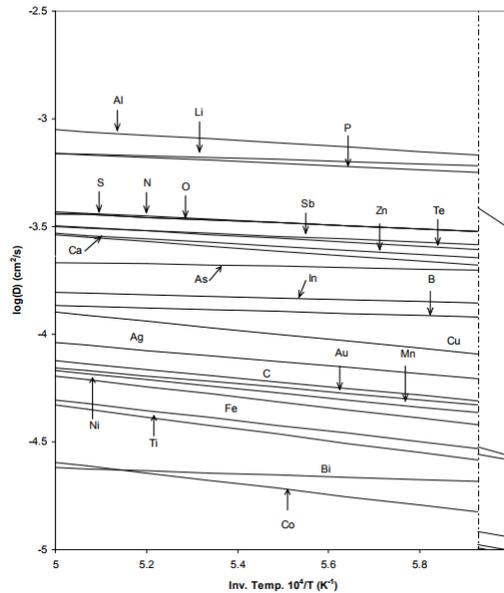


FIGURE 15. DIFFUSION DES IMPURETES DANS LE SILICIUM LIQUIDE (66)

Les premiers travaux concernant l'effet des impuretés sur la variation de solubilité du carbone dans le silicium fondu ont été publiés par R. Scace (48) et J.N. Ness (67). K. Tang en présente une synthèse enrichie (66). D'après la Figure 16, le bore et l'aluminium augmentent la solubilité du carbone dans le silicium fondu tandis que le calcium et le fer la diminuent.

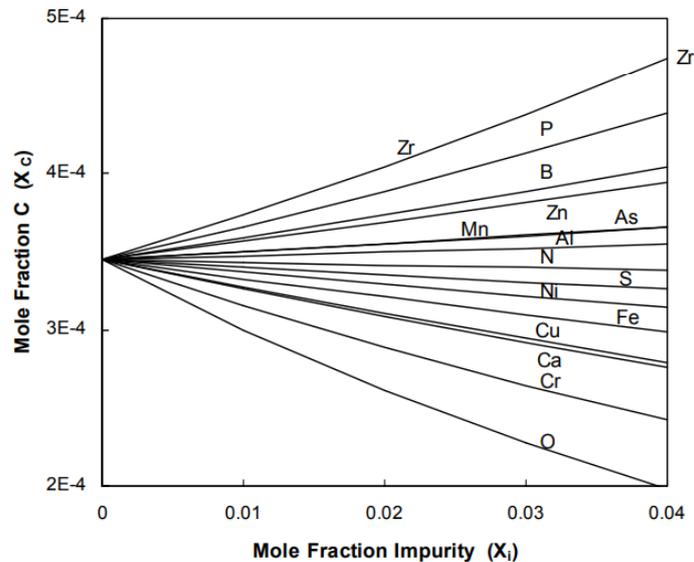


FIGURE 16. EFFET DES IMPURETES SUR LA SOLUBILITE DU CARBONE DANS LE SILICIUM LIQUIDE A 1500°C (66).

L'influence des impuretés en fonction de leur concentration sur la solubilité du carbone est mise en avant dans les travaux de G. Yang sur l'infiltration de siliciures métalliques  $Fe_3Si$ ,  $Fe_5Si_3$ ,  $FeSi_3$  et  $CoSi$  dans des compacts de poudre de  $SiC$  (68). La Figure 17 illustre l'importance de la teneur en fer dans le silicium liquide. Tandis qu'avec  $FeSi$  les particules de  $SiC$  sont frittées et coalescent, l'emploi de l'alliage  $Fe_3Si$  entraîne la précipitation de carbone libre conjuguée au frittage de  $SiC$ .  $Fe_5Si_3$  favorise quant à lui la croissance de gros cristaux facettés.

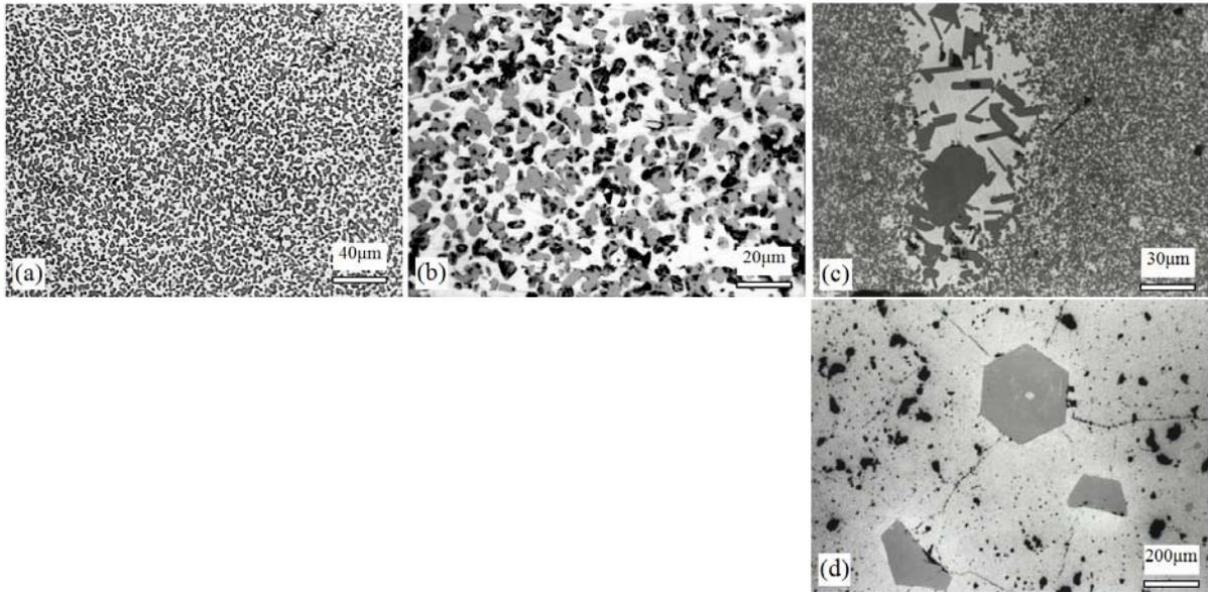


FIGURE 17. MICROSTRUCTURE DES COMPACTS DE SiC INFILTRES AVEC  $Fe_xSi_y$  : A SAVOIR A)  $FeSi$ , B)  $Fe_3Si_7$ , C-D)  $Fe_5Si_3$  (68).

L'auteur explique ces différences de réactivité en s'appuyant sur le diagramme ternaire Fe-Si-C de la Figure 18. Sachant que le point « O » est l'intersection des lignes de solubilité du carbone et de SiC dans le liquide fondu Fe-Si, il présume que la solubilité du SiC est plus grande dans  $Fe_5Si_3$  que dans  $FeSi$ , ce qui favoriserait la croissance des gros cristaux facettés de SiC. La précipitation de carbone se justifie alors par la composition du mélange SiC/ $Fe_3Si$  qui se trouve dans le domaine SiC+C+L. Une trop faible teneur en fer, où la solubilité du carbone est faible, ne permettrait qu'une faible coalescence des grains, tandis qu'une teneur en fer suffisamment élevée permettrait la croissance du SiC. Au-delà d'une trop forte concentration en fer, avec  $Fe_3Si$ , le fer a tendance à former des siliciures et le carbone précipite.

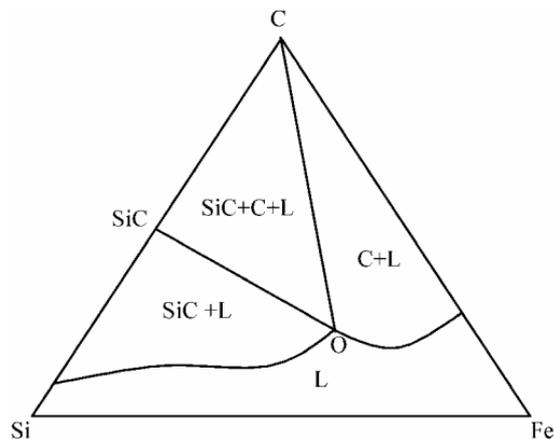


FIGURE 18. SECTION ISOTHERME DU DIAGRAMME TERNAIRE Fe-Si-C A  $1600^{\circ}C$  (68).

Outre l'évolution de la solubilité du carbone en fonction de la nature et de la teneur en impuretés, il faut aussi tenir compte des potentielles interactions entre les impuretés et le SiC (69). Récemment G.W. Liu a passé en revue les différents travaux portant sur le mouillage de différents substrats de SiC par les métaux fondus (40).

Il distingue quatre types de mouillage en fonction des métaux considérés :

- Le mouillage non réactif avec Au, Ag, Sn, Pb, Ge
- Le mouillage réactif menant à la formation de siliciures avec Ni, Fe, Cu, Co, Ca. Ces métaux, lorsque présents en tant qu'impuretés dans le silicium liquide, seront donc inoffensifs pour le SiC.
- Le mouillage réactif pour former des carbures (V, Al, Nb)
- Le mouillage réactif induisant la formation de carbures et siliciures (Zr, Hf, Cr, Ta, W, Ti, Mo).

Ainsi, d'importantes dégradations du SiC pourraient être engendrées par les impuretés V, Al, Nb, Zr, Hf, Cr, Ta, W, Ti, Mo. Parmi ces éléments, seul l'aluminium est souvent présent en quantité non négligeable dans le silicium liquide. J.C. Viala, U. Schwabe, J. Grobner, J. Yang et X. Du ont travaillé sur le système Si-Al-C ; lorsque du SiC est au contact d'aluminium fondu,  $Al_4C_3$  ( $\Delta H^\circ = -168$  kJ/mol) se forme au détriment du SiC ( $\Delta H^\circ = -84$  kJ/mol) dès 679°C (70), (71), (12), (72) et (73). De même, l'infiltration d'alliage Si-Al dans du carbone poreux ou dans un compact de SiC, à 1500°C, induit la formation d' $Al_4SiC_4$  ou  $Al_4C_3$ .

### III.1.2. Le bore comme élément d'alliage

En métallurgie, l'ajout d'un élément d'alliage à un métal de base permet de modifier les propriétés du métal considéré pur. La température de fusion, la viscosité, la formation de solutions solides et/ou la précipitation de phases secondaires, la résistance à la corrosion et la dureté de l'alliage sont autant de paramètres modifiés par l'ajout de l'élément d'alliage. Aussi le diagramme binaire B-Si sera analysé en première partie, puis ses propriétés seront discutées.

#### ❖ Aspects thermodynamiques

L'alliage Si-B a beaucoup été étudié dans la littérature (74) (4) (75) (76) (77) (78) (79) (80).

En 2017, A. Mostafa a mis à jour les synthèses de (74) et (81) sur cet alliage en y intégrant les travaux sur les systèmes Si-Al, As, Bi, Ga, In, N, P, Sb et Tl. Néanmoins, la température de fusion de l'eutectique et la limite de solubilité du bore dans le silicium sont toujours sources de désaccord entre les différents auteurs. Le diagramme B-Si est présenté Figure 19 (80).

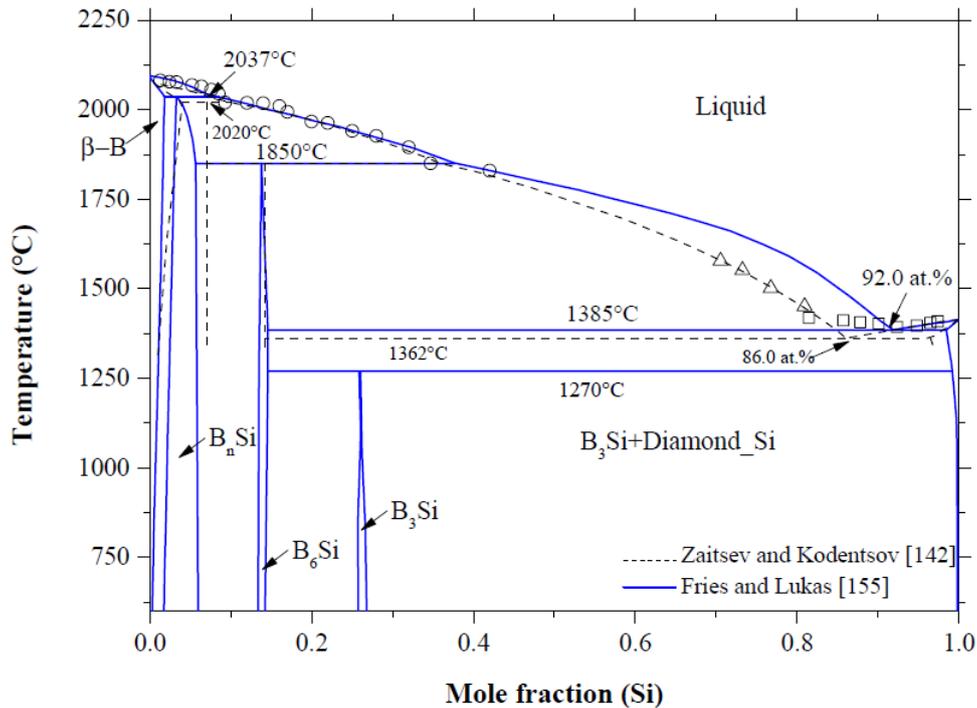


FIGURE 19. DIAGRAMME BINAIRE SILICIUM-BORE (80).

- Solutions solides

Le diagramme binaire met en évidence l'existence de trois composés dont les domaines d'existence ne sont pas très bien définis :  $(\text{SiB}_3)$ ,  $(\text{SiB}_6)$  et  $(\text{SiB}_n)$ , avec  $n = 14$  d'après (82).  $(\text{SiB}_3)$  se décompose par réaction péritectoïde vers  $1270^\circ\text{C}$  en  $(\text{SiB}_6) + (\text{Si})$  (83).  $(\text{SiB}_6)$  et  $(\text{SiB}_n)$  se décomposent par réaction péritectique à  $1850 \pm 15^\circ\text{C}$  et  $2037^\circ\text{C}$ , respectivement.

- Température de fusion

Les températures de fusion du silicium,  $1414^\circ\text{C}$ , et du bore,  $2092^\circ\text{C}$ , sont bien connues mais celle de l'eutectique varie selon les sources entre  $1363^\circ\text{C}$  pour 14%at (5,9%*m*) de bore selon (81) et (74), et  $1403^\circ\text{C}$  (84). La valeur la plus couramment acceptée est celle de (85), (77) et (76) à  $1385^\circ\text{C}$  pour 8%at (3,2%*m*) de bore.

- Coefficient de partage du bore dans le silicium pur

Entre la température eutectique et  $1414^\circ\text{C}$ , le coefficient de partage entre le solide et le liquide,  $K$ , du bore dans le silicium varie de 0,1 et 0,8. Si la valeur de 0,8 avancée par (80) est la plus couramment retrouvée dans la littérature, son calcul par la formule suivante laisse plutôt penser que  $K$  est compris entre 0,1 et 0,5 :  $K = C_s / C_e$  avec  $C_s$  la concentration massique en bore au maximum de solubilité et  $C_e$  la concentration massique en bore à la composition eutectique. Plus  $K$  s'éloigne de 1, plus le bore a tendance à se ségréger, lors d'une solidification contrôlée, dans la phase liquide. Lorsque cette dernière est sursaturée, une phase borée  $\text{SiB}_6$  précipite.

- Solubilité maximale du bore dans le silicium pur

La solubilité du bore dans le silicium est maximale à la température eutectique. D'après (84) et (82), la valeur maximale de solubilité du bore dans le silicium est de 1,6%at (0,6%*m*) à  $1385^\circ\text{C}$ , mais d'après (76) (74) (77) elle est d'environ 3,5%at (1,38 %*m*) à  $1362^\circ\text{C}$ .

- Evolution du liquide au refroidissement

Au refroidissement, entre 1850 et 1385°C,  $(\text{SiB}_6)_{\text{primaire}}$  ou (Si) se forme dans le liquide dont la composition était respectivement hyper ou hypo-eutectiques dans le domaine riche en silicium. A 1385°C, le liquide se solidifie en un mélange de  $(\text{SiB}_6)_{\text{eutectique}}$  et de (Si). A 1270°C la transformation péritectoïde entre  $(\text{SiB}_6)$ , primaire ou eutectique, et (Si) engendre la création de  $(\text{SiB}_3)$ . A priori tout le  $(\text{SiB}_6)_{\text{eutectique}}$  doit disparaître au profit de  $(\text{SiB}_3)$  car sa structure lamellaire favorise les interactions avec (Si). Par contre, il n'est pas impossible que tout le  $(\text{SiB}_6)_{\text{primaire}}$  n'ait pas le temps de réagir lors d'un refroidissement rapide, et qu'il reste un coeur de  $(\text{SiB}_6)_{\text{primaire}}$  entouré de  $(\text{SiB}_3)$  au contact de la solution solide (Si).

Le silicium se refroidit sous forme d'une solution solide, (Si), dans laquelle le bore est en substitution. Le rayon atomique covalent du bore étant d'environ 85 pm et celui du silicium de 110 pm, le paramètre de maille du silicium diminue au fur et à mesure que la teneur en bore augmente (74). A température ambiante, la solubilité du bore dans le silicium liquide est presque nulle et la teneur en bore donc très faible (86).

#### ❖ Propriétés de l'alliage Si-B

Peu de données concernant les propriétés de l'alliage Si-B sont actuellement disponibles dans la littérature, et elles sont souvent contradictoires.

F.E. Anderson s'est intéressé à l'élaboration de matériaux composites, pour la fabrication d'armures, à partir de poudres compactées de  $\text{B}_4\text{C}$ , SiC, et C, puis infiltrées par un alliage à base de silicium (87). D'après lui, le bore diminue l'activité du silicium et les interactions avec le  $\text{B}_4\text{C}$  contenu dans le matériau. Aucune valeur ou preuve n'est apportée. L'ajout de bore permettrait aussi d'accroître la mouillabilité de l'alliage sur les grains de  $\text{B}_4\text{C}$ , de C et de SiC et donc une meilleure infiltration des compacts de poudre. Ces améliorations dépendent de la teneur en bore. Elles sont maximales pour 1 à 3%<sub>m</sub> de bore. Au-delà de 10%<sub>m</sub> de bore (22%<sub>at</sub>), l'augmentation de la teneur en bore ne permet plus aucune amélioration de l'infiltration et la température de fusion de l'alliage devient trop importante.

L'évolution de la viscosité du silicium mesurée par (78) entre 1430°C et 1500°C en fonction de la teneur en bore est présentée Figure 20. Elle diminue avec le dopage en bore dans le silicium.

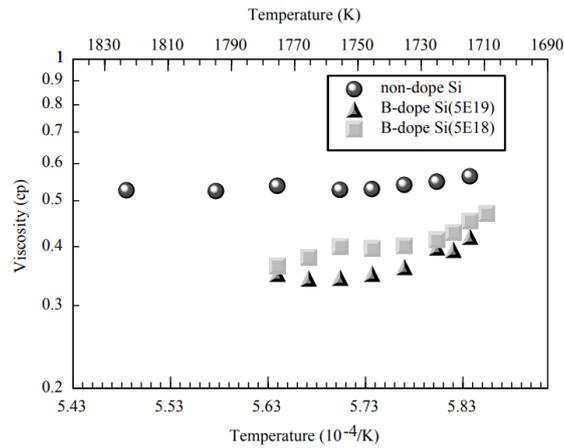


FIGURE 20. EVOLUTION DE LA VISCOSITE DE L'ALLIAGE SI-B EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (78). 5E18 ET 5E19 CORRESPONDENT RESPECTIVEMENT A UNE CONCENTRATION DE 0,08%AT ET 0,8%AT DE BORE DANS L'ALLIAGE SI-B.

### III.2. EFFETS DU BORE SUR LES INTERACTIONS SiC-Si

L'alliage Si-B a fait l'objet de brevets déposés par General Electric (4), Goodrich (5) et CoorsTek (87) dans lesquels ils revendiquent l'ajout de bore dans le silicium pour limiter les interactions entre l'alliage et le matériau infiltré, à savoir un mélange de poudres de B<sub>4</sub>C, SiC – et parfois de carbone. Avant d'essayer de comprendre le rôle du bore et de l'alliage Si-B dans les modulations des interactions Si-SiC, en partie III.2.2, une revue du système ternaire Si-B-C est présentée en partie III.2.1.

#### III.2.1. Etude du système ternaire Si-B-C

Les travaux portant sur les Reaction-Bonded Boron-Carbides<sup>14</sup> (RBBC), où des compacts de poudres de B<sub>4</sub>C, SiC et C sont infiltrés par du silicium liquide, ont permis le développement de diagrammes ternaires Si-B-C à des températures proches de celles d'élaboration par MI des CMC SiC/Si (~1450°C).

Le premier diagramme ternaire Si-B-C a été développé par R. Telle à partir des propriétés thermodynamiques des systèmes Si-B et Si-C, pour optimiser le frittage du B<sub>4</sub>C et comprendre les interactions B<sub>4</sub>C-Si en se plaçant du côté riche en bore du diagramme ternaire Si-B-C (88). Il a identifié une nouvelle phase, le composé à domaine d'existence B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub>. Ce composé cristallise sous sa forme quadratique, ou rhomboédrique dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , avec les paramètres de maille suivant :  $a = 0,5647(5)$  nm et  $c = 1,23069(15)$  nm (89). L'augmentation, constatée en DRX, du rapport  $c_0/a_0$  de B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub>, par rapport à celui de B<sub>4</sub>C, indique que des atomes de silicium ou de bore ont remplacé des atomes de carbone dans la structure du B<sub>4</sub>C pour former la phase B<sub>12</sub>(B, C, Si)<sub>3</sub> (88) (90).

S. Hayun et D. Mallick ont réutilisé le diagramme ternaire de R. Telle pour identifier les phases formées dans leur RBBC (90) (91). L'isotherme à 1480°C, Figure 21, a été calculée grâce à Thermo-Calc

<sup>14</sup> Les Reactions-Bonded Boron Carbides sont élaborés selon le même procédé que les Reaction-Bonded Silicon Carbide. Dans ces matériaux, le silicium réagit préférentiellement avec le carbone, lorsqu'il est présent, puis avec le B<sub>4</sub>C et en dernier lieu avec le SiC.

pour délimiter les domaines d'équilibre entre le SiC et  $B_{12}(B,C,Si)_3$  (92). Ce diagramme ternaire présente de légères différences dans la zone riche en silicium avec celui de H.M. Chen à 1450°C, Figure 22, préalablement optimisé grâce à une méthode CALPHAD (81).

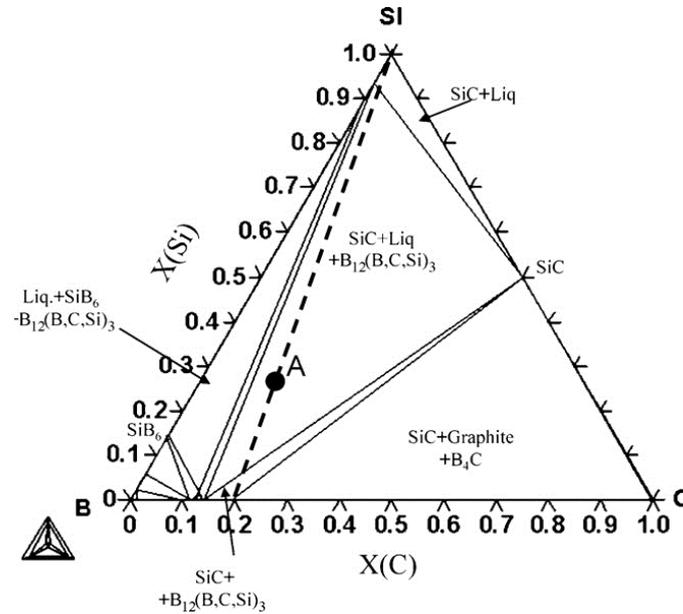


FIGURE 21. DIAGRAMME TERNAIRE DU SYSTEME SI-B-C A 1480°C (92).

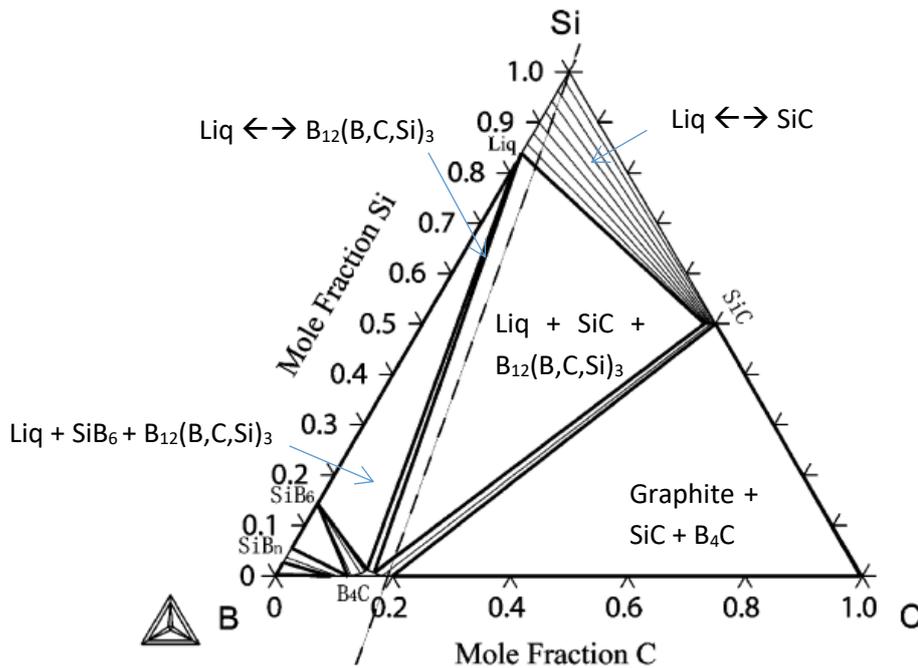


FIGURE 22. DIAGRAMME TERNAIRE DU SYSTEME SI-B-C A 1450°C (81).

Lors de la montée en température, une réaction à l'état solide permet de former  $(SiB_3)$  dès 1200°C. R. Telle affirme que la formation de  $(SiB_6)$  débute à partir de 1300°C. La quantité de  $(SiB_3)$  et  $(SiB_6)$  augmente jusqu'à 1380°C et le composé  $B_{12}(B,C,Si)_3$  commence à se former par diffusion aux joints de grains (88).  $B_{12}(B,C,Si)_3$  se forme à 1380°C. A 1450°C, il existe un liquide en équilibre avec le  $B_{12}(B,C,Si)_3$  et le SiC. Quand le bore est le réactif limitant, après la formation de tout le  $B_{12}(B,C,Si)_3$  le carbone est converti en  $SiC_\beta$  par réaction avec le silicium. Quand le réactif limitant est le carbone,

c'est  $(\text{SiB}_6)$  qui se forme. La réaction de formation de  $\text{B}_{12}(\text{B,C,Si})_3$  n'est pas réversible au refroidissement.

Pour les faibles teneurs en bore et en carbone, le point de fusion du mélange ternaire diminue peu (point E1). La limite de solubilité du bore dans le silicium liquide à  $1414^\circ\text{C}$  est inférieure à 1,6% et celle du carbone dans le silicium pur est de 65 ppm (93).

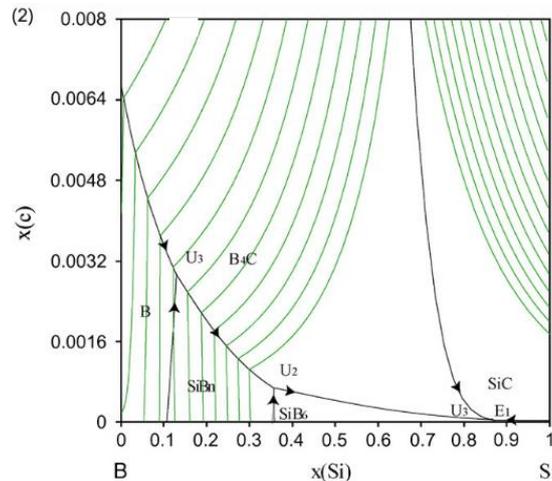


FIGURE 23. PROJECTION DES LIGNES DE LIQUIDUS DANS LE DIAGRAMME TERNAIRE Si-B-C AVEC AGRANDISSEMENT DE LA ZONE RICHE EN SILICIUM ET BORE. LES LIGNES MONO-VARIANTES SONT REPRÉSENTÉES EN NOIR ET LES ISOTHERMES, AVEC UN GRADIENT  $100^\circ\text{C}$  ENTRE, EN VERT (92).

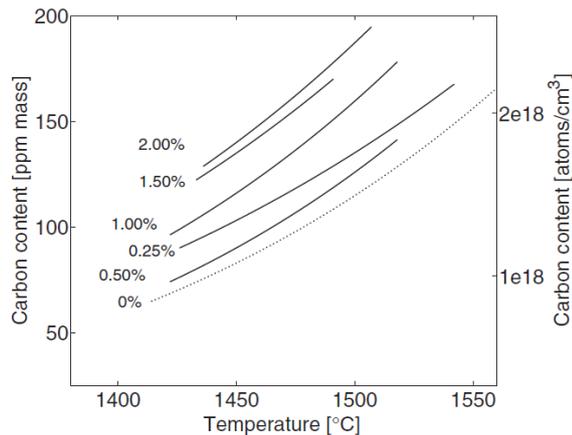


FIGURE 24. SOLUBILITÉ DU CARBONE DANS LE SILICIUM LIQUIDE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA CONCENTRATION MASSIQUE EN BORE (93)

Lau et H. Dalaker ont constaté que l'ajout de bore dans le silicium, entre  $1414^\circ\text{C}$  et  $1559^\circ\text{C}$ , augmente la solubilité du carbone dans le silicium, comme sur les Figure 23 et Figure 24, ce qui pourrait conduire à dissoudre plus de SiC lorsque cet alliage est en contact avec (5) (93). Les résultats de l'étude menée sur la solubilité du carbone dans le silicium en équilibre avec le SiC sont présentés en Figure 24. A  $1450^\circ\text{C}$ , la solubilité du carbone double avec l'ajout de 2% de bore dans le silicium fondu.

### III.2.2. Interactions Si-B-C

La modulation de la solubilité du carbone dans le silicium grâce à l'ajout de bore, l'abaissement de la température de fusion ou le choix du domaine de travail dans le système Si-B-C sont autant d'avantages justifiant l'emploi de l'alliage Si-B en MI (4) (5) (87). Néanmoins c'est pour sa capacité à diminuer, voire empêcher, la corrosion du SiC par le liquide infiltrant (alliage Si-B) qu'il a été remarqué.

Quel est le rôle du bore ? Sur quels mécanismes joue-t-il ? Dans quelle mesure ? ....

Une publication, (94), s'est penchée sur la question en mettant en contact des fibres SA3 de SiC avec un alliage Si-B contenant 8 %at de bore (composition eutectique) à 1395°C et 1415°C. Avec l'alliage Si-B, aucune dissolution de la fibre n'est observée. Les auteurs constatent par ailleurs la formation de précipités borés dans les 600 nm externes de la fibre. D'après eux, le bore empêcherait le mûrissement d'Ostwald des grains de la fibre. Cependant, aucune démonstration n'est apportée. En raison du manque d'informations sur les interactions entre l'alliage Si-B et le SiC, un parallèle prudent va être entrepris en considérant les interactions  $B_4C-Si_L$  et  $SiC-Si_L$  étudiées dans les Reactions Bonded Boron Carbide. Ensuite le dopage et l'insertion du bore dans le réseau cristallin du SiC sont examinés avant de discuter des hypothèses les plus prometteuses.

#### ❖ Reaction Bonded Boron Carbide : les interactions $B_4C - Si_L$ et $SiC - Si_L$

La microstructure des RBBC est essentielle pour garantir de bonnes performances mécaniques. Or, dans les RBBC constitués de poudres de SiC,  $B_4C$  (et C) puis infiltrés de silicium liquide, le brevet de Goodrich fait part d'interactions entre le silicium liquide et le carbure de silicium entraînant la formation de gros cristaux de SiC et de  $B_4C$  (5). S. Hayun et S.N. Nesselov ont étudié ces interactions entre le silicium liquide et le carbure de bore, avec et sans présence de poudre de carbone dans les compacts initiaux toujours composés de poudres de  $B_4C$  et de  $SiC_\alpha$  (41) (91) (92).

Deux réactions ont été distinguées par (41) :

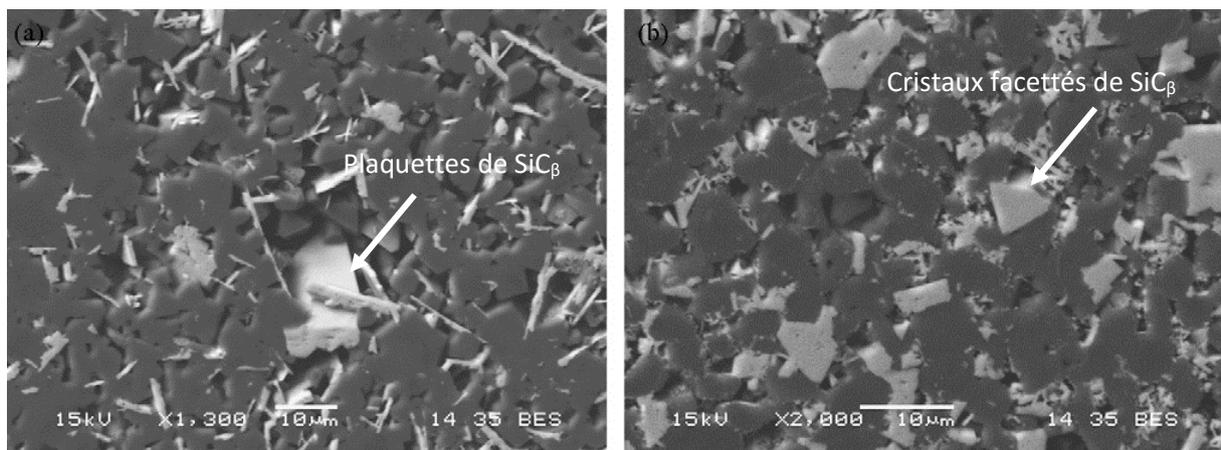
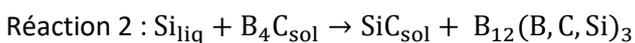
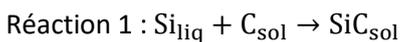


FIGURE 25. IMAGE MEB DE LA MICROSTRUCTURE DES RBBC ELABORES A) EN L'ABSENCE DE CARBONE ET B) EN PRESENCE DE CARBONE APRES DISSOLUTION DE L'ALLIAGE PAR (HF-HNO<sub>3</sub>) (92).

Dans le cas de compacts de poudres composés initialement de  $B_4C$  et  $SiC$ , le nouveau  $SiC$  est formé selon la Réaction 2 en parallèle de la solution solide de  $B_{12}(B, C, Si)_3$  et prend la forme de particules plates de  $SiC_\beta$ , Figure 25a.

Lorsque la poudre de carbone est mélangée aux deux autres poudres, alors la Réaction 1 est prépondérante car la solubilité du carbone est plus importante que celle de  $B_4C$ , qui est elle-même plus importante que celle du  $SiC$  dans  $Si_l$ . Dans ce cas le  $SiC$  précipite sous forme de grosses particules facettées, Figure 25b, constituées de particules plates de  $SiC_\beta$  liées les unes aux autres, Figure 26.

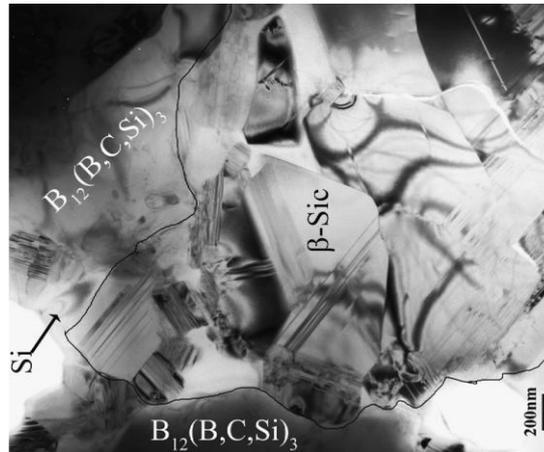


FIGURE 26. IMAGE MET DES PARTICULES FACETTEES DE  $SiC_\beta$ , CONSTITUEES D'UNE MULTITUDE DE PLAQUETTES, PRECIPITEES DANS LE SILICIUM LIQUIDE AU MILIEU DE GRAINS DE  $B_4C$  DONT SEULE L'ENVELOPPE DE  $B_{12}(B, C, Si)_3$  EST OBSERVABLE SUR LE CLICHE. (92)

Outre les plaquettes ou gros cristaux facettés de  $SiC_\beta$  qui précipitent dans le silicium liquide, une enveloppe de  $SiC_\beta$  se forme sur les grains de  $SiC_\alpha$  déjà existants, comme dans les matériaux RBBC. Une structure cœur-coquille est aussi observée sur les grains de  $B_4C$  dont l'enveloppe de 3 à 7  $\mu m$  est constituée de carbure de bore siliciuré de type  $B_xSi_yC$  :  $B_{12}(B, C, Si)_3$ .

D'après J.N. Ness et S. Hayun, le murissement d'Ostwald et la « saturation stœchiométrique » sont les deux forces motrices de la formation de ces structures cœur-coquille (49) (91). La dissolution des particules de  $B_4C$  et, dans une moindre mesure, de  $SiC_\alpha$  génère un gradient de concentration du carbone et du bore à proximité des particules dissoutes dans le silicium liquide. Tandis qu'une précipitation hétérogène de  $SiC_\beta$  a lieu à la surface des particules de  $SiC_\alpha$ , l'enveloppe de  $B_{12}(B, C, Si)_3$  se développe par réaction à la surface des particules initiales de  $B_4C$ , (92) (87). En fonction de la taille des particules initiales, de l'ordre de 5  $\mu m$  ou 100  $\mu m$ , la phase peut respectivement se former à la place des grains et transformer totalement le  $B_4C$ , ou seulement constituer une enveloppe résistante au silicium. Il est par ailleurs important de noter que les phases  $B_{12}(B, C, Si)_3$  et  $B_4C$  ont toutes deux la même structure cristalline, et sont composées d'icosaèdres.  $B_{12}(B, C, Si)_3$  peut être vue comme  $B_4C$  dans lequel du silicium a remplacé une partie des atomes de carbone. La substitution du carbone par le silicium dans  $B_4C$  engendre alors une exosolution du carbone dans le silicium. S'il n'y a plus de bore pour réagir avec ce carbone, alors du  $SiC$  se forme par réaction avec le silicium liquide.

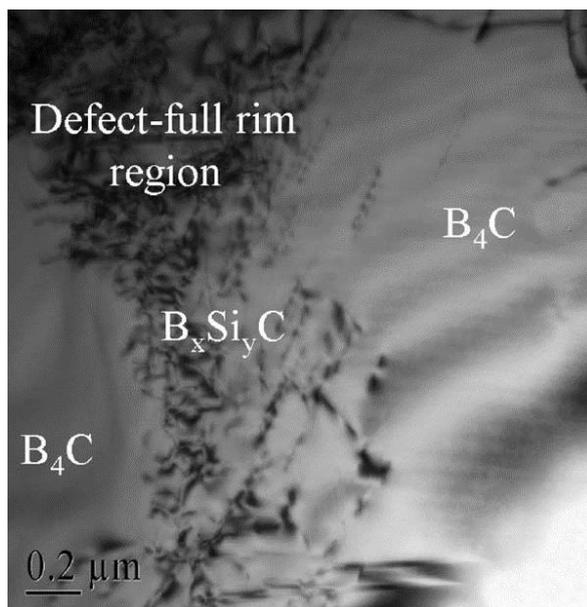


FIGURE 27. IMAGE MET EN FOND CLAIR DE L'ENVELOPPE  $B_xSi_yC$  DES GRAINS DE  $B_4C$  (91).

Pour limiter la dissolution de  $B_4C$  et empêcher la formation de gros cristaux de SiC, dont la dureté est plus faible, Lau et F.E. Anderson ont déterminé que l'ajout de bore dans le silicium liquide et l'élaboration des composites entre 1450°C et 1550°C sont favorables (5) (87).

#### ❖ Dopage du SiC par le bore par implantation-diffusion

Actuellement le dopage du silicium a suscité plus d'intérêt que le dopage du carbure de silicium, si bien que peu d'informations sont disponibles dans la littérature à ce sujet.

Le dopage, du silicium et du carbure de silicium, est réalisé par diffusion ou implantation ionique, de façon homogène dans le cristal ou localisé en surface selon les méthodes. Y. Tajima et Pezoldt se sont intéressés à la diffusion du bore dans le SiC et son influence sur la stabilisation des polytypes (95) (96). Le bore, dopant de type-p, diffuse par les défauts cristallins tels que les dislocations. Les analyses DRX et les mesures de distorsion du réseau indiquent une contraction du réseau lorsque le SiC est dopé par le bore, ce qui suggère que le bore se substitue au silicium (95). Quand un atome de bore remplace un atome de Si, les électrons de valence restants ne peuvent pas satisfaire les quatre liaisons covalentes et des lacunes électroniques jouxtant les atomes de B se forment. Cela peut générer des défauts ponctuels ou plans – fautes d'empilement, ou encore des dislocations, et favoriser la stabilisation du 6H-SiC (96).

La diffusion et la substitution du silicium par le bore dans le SiC a aussi été mise en évidence par des analyses en microscopie électronique en transmission à haute résolution et par Spatially Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy (SREELS). Après densification de compacts de poudres de SiC avec le bore comme agent de frittage, des phases borées à l'extrême surface du SiC ont été détectées. Le bore diffuse et se substitue à Si sur plusieurs rangées atomiques dans la structure du SiC pour former des liaisons de type  $B_4C$ , B-B et B-C. Le joint de grain ainsi formé est non cohérent et désorganisé (97).

La solubilité du bore dans le 4H-SiC est de  $10^{20}cm^{-3}$  (98). Lors d'un dopage trop important en bore, des précipités borés se forment dans le SiC après recuit. La présence de bore, si non détectée par EDS, est révélée par les Franges de Moiré en HRTEM. Ces franges sont engendrées par

l'interférence de deux réseaux cristallins en rotation ou en translation l'un par rapport à l'autre. Elles témoignent de l'existence d'un précipité. Bien que trop petit pour la diffraction, les auteurs présumant d'après le diagramme ternaire qu'il s'agit de  $B_{13}C_2$  (98) (99) (100).

### ❖ Conclusion

Les interactions entre le silicium, le bore et le carbure de silicium/bore sont multiples.

La formation de structures cœur-coquilles autour des grains de  $SiC_\alpha$  et de  $B_4C$  en contact avec le silicium liquide est due à la dissolution des carbures dans le silicium. Le transport de matière suite à la dissolution des grains de  $B_4C$  est très faible car le composé se forme sur place autour des grains. En effet, les atomes de silicium remplacent des atomes de carbone dans la structure du  $B_4C$  pour former la nouvelle phase,  $B_{12}(B, C, Si)_3$ , qui fait alors office de barrière contre le silicium. En l'absence d'ajout de bore dans le silicium fondu, du  $SiC_\beta$  précipite à la surface des grains de  $SiC_\alpha$ .

Lors de l'utilisation d'un alliage Si-B avec des carbures, de silicium ou de bore, les interactions Si-SiC sont modulées en fonction de la teneur en bore, de la température et de la durée d'infiltration. Avec l'alliage Si-B, il est alors envisageable que la dissolution partielle de la surface du SiC favorise l'apparition du composé ternaire à la surface du carbure de silicium et le protège ainsi du silicium. Mais il a aussi été montré que le bore peut s'insérer dans le réseau cristallin du SiC. Ce faisant, il désorganise le réseau cristallin et génère des fautes d'empilement qui peuvent elles-mêmes stabiliser d'autres polytypes et potentiellement la résistance du SiC au silicium.

## IV. CONCLUSION

Les composites SiC/Si dit MI sont élaborés par infiltration, en théorie non réactive, de silicium dans une préforme constituée de  $SiC_{\text{fibre}}/SiC_{\text{CVI}}$  imprégnée d'une poudre SiC. La matrice obtenue est diphasique, constituée de SiC et de silicium. Les travaux menés sur ce type de procédé ont mis en évidence que les fibres nanocristallines et leurs revêtements de SiC peuvent être dégradés par le silicium au cours de la MI. Les fibres attaquées ne peuvent alors plus assurer leur rôle de renfort.

La microstructure des dépôts de SiC est singulière. Il n'existe à l'heure actuelle pas de protocole complet de caractérisation de ces revêtements élaborés par voie gazeuse, pas plus que de description globale et complète de ce matériau. Des études ont certes été menées sur les revêtements des particules nucléaires TRISO mais elles sont insuffisantes pour cette étude et ne tiennent pas compte de l'agent corrosif qui nous intéresse ici : le silicium liquide.

Une étude approfondie des matériaux initiaux s'avère indispensable pour comprendre le(s) processus à l'origine des dégradations, et pour pouvoir par la suite maîtriser l'élaboration du composite par MI.

Il est également envisageable d'utiliser des éléments d'alliage dans le liquide d'infiltration, par exemple l'alliage Si-B, afin de limiter la réactivité du silicium vis-à-vis du SiC. Néanmoins, aucun travail jusqu'à présent n'a permis d'expliquer précisément les interactions entre le silicium liquide et le carbure de silicium, ni de comprendre comment les impuretés ou l'alliage Si-B influent sur la réactivité.

## V. POSITIONNEMENT DU SUJET

Ce premier chapitre a permis de préciser le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse et de dépeindre les interactions qui peuvent survenir entre le silicium liquide et les différentes sources de SiC.

L'objet de ce travail est à la fois d'identifier et de comprendre les processus en jeu lors de l'infiltration de silicium liquide dans une préforme  $\text{SiC}_{\text{fibre}}\text{-SiC}_{\text{CVI}}\text{-SiC}_{\text{poudre}}$  par voie MI, mais aussi de pouvoir, à terme les moduler.

Pour cela les dépôts modèles de SiC utilisés durant l'étude doivent dans un premier temps être caractérisés avant d'investiguer leur corrosion, Chapitre 3. La modulation de la corrosion des dépôts de SiC est abordée au Chapitre 4, tout d'abord en introduisant de la poudre de SiC et puis en remplaçant le silicium pur par des alliages à base de silicium, avec du bore ou des impuretés. Recourir à plusieurs poudres de SiC va permettre d'étudier l'effet de leurs caractéristiques sur la modulation de la dégradation de  $\text{SiC}_{\beta,\text{CVI}}$  lors d'un contact avec du silicium liquide. Afin d'exacerber les variations de corrosion, différentes températures et durées de contacts sont testées. Les effets des impuretés et d'un élément d'alliage particulier, le bore, à modifier la réactivité du silicium vis-à-vis du SiC, fait l'objet de la dernière étude de ces travaux.

# **Chapitre 2. MATERIELS, MATERIAUX ET METHODES**



L'étude de l'interaction entre le carbure de silicium, quelle que soit sa nature, et le silicium liquide nécessite un grand nombre de caractérisations complémentaires, si bien qu'elle est détaillée en première partie de ce chapitre. Les matériaux et préparations des échantillons sont présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

## I. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

Caractériser, définir un matériau hétérogène en son sein et susceptible de varier d'un échantillon à un autre nécessite à la fois d'être précis et représentatif. Savoir à quelle échelle se placer, quelles techniques de caractérisation utiliser, comment les coupler entre elles, ... a constitué une part importante de ces travaux. Dans cette partie, la Spectroscopie Raman (I.1), la diffraction des rayons X (DRX, I.2), la Microscopie Electronique à Transmission (MET, I.3), la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD, I.4) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB, I.5) sont tour à tour introduites. Utilisées au Chapitre 3 pour caractériser les dépôts de SiC, les quatre techniques de caractérisation, Raman, DRX, MET et EBSD, sont comparées au paragraphe I.6.

### I.1. RAMAN

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation non destructrice couramment utilisée pour étudier tout type de matériau, qu'il soit à l'état gazeux, liquide ou solide, cristallisé ou amorphe. Elle repose sur les interactions laser-matière dont le principe est présenté au paragraphe I.1.1. L'acquisition et son application pour détecter le carbone, ou le silicium, libre sont traitées respectivement aux paragraphes I.1.2 et I.1.3.

#### I.1.1. Interactions laser – matière et caractérisation de l'écart au cristal parfait

##### ❖ Principe

Lorsqu'un rayon laser, de longueur d'onde  $\lambda_i$  traverse un matériau, des photons sont diffusés élastiquement (diffusion Rayleigh) et inélastiquement. Dans le cas de la diffusion inélastique, la perte d'énergie entre le photon incident, de longueur d'onde  $\lambda_i$ , et le photon diffusé, de longueur d'onde  $\lambda_d$ , est appelée énergie de vibration ou encore « décalage Raman ». L'enregistrement de l'intensité diffusée en fonction du décalage Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) constitue un spectre Raman.

##### ❖ Spectres et profils de raies

Chaque raie du spectre est caractérisée par une position en  $\text{cm}^{-1}$  (au maximum d'intensité), une largeur en  $\text{cm}^{-1}$  et une intensité en u.a..

La position de la raie détermine la nature de la liaison chimique du composé étudié. Elle correspond à l'énergie de vibration entre les atomes lors de l'excitation par le rayon laser. Elle est donc sensible aux masses des atomes, à la raideur des liaisons entre les atomes ou à toute perturbation de leur liaison (contraintes sur la maille cristalline, effet de la température, ...). Normalement, elle ne dépend pas des conditions expérimentales. La largeur de raie est un paramètre intrinsèque à chaque élément. Elle est liée à l'inverse du temps de vie d'un état excité. Pour un monocristal elle est infiniment faible. Elle augmente avec l'hétérogénéité chimique du matériau (présence de dopants ou d'impuretés), les paramètres externes (pression, contrainte, température), et les conditions

expérimentales. Contrairement à la position des raies, il n'existe pas de largeur de raie intrinsèque. Il faut en considérer sa variation. L'unité de la position et de la largeur est le  $\text{cm}^{-1}$ . Enfin, l'intensité dépend du type de liaison entre les atomes et est proportionnelle au nombre de molécules ou de liaisons diffusantes. Son unité est exprimée en nombre de coups ( $\text{cps}\cdot\text{s}^{-1}$ ) comptés par le détecteur.

Le  $\text{SiC}_\beta$ , est caractérisé par deux pics : le phonon optique transverse, TO, à  $796 \text{ cm}^{-1}$  et le phonon optique longitudinal, LO, à  $972 \text{ cm}^{-1}$ . Dans les spectres du 6H-SiC ( $\text{SiC}_\alpha$ ), les pics identifiables sont plus nombreux :  $E_{2(\text{low})} = 767 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{2(\text{high})} = 789 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{1(\text{TO})} = 798 \text{ cm}^{-1}$  and  $A_{1(\text{LO})} = 966 \text{ cm}^{-1}$  (101). Dans le cas d'un monocristal de  $\text{SiC}_\beta$  parfait, la largeur à mi-hauteur (FWHM, Full Width Half Maximum) des pics TO et LO est très faible et le rapport entre l'intensité du pic TO sur sa largeur à mi-hauteur (FWHM-TO) tend vers l'infini, comme illustré Figure 28a. L'examen d'un spectre Raman de la fibre W/SiC étudiée par Z. Xiao révèle cependant un tout autre spectre que celui de 3C-SiC, Figure 28b (102). La différence entre les deux spectres, à savoir l'élargissement des pics de TO et LO, leur décalage, l'asymétrie des pics, l'apparition de nouveaux pics et d'un fond continu, traduit les écarts à la structure cristalline parfaite.

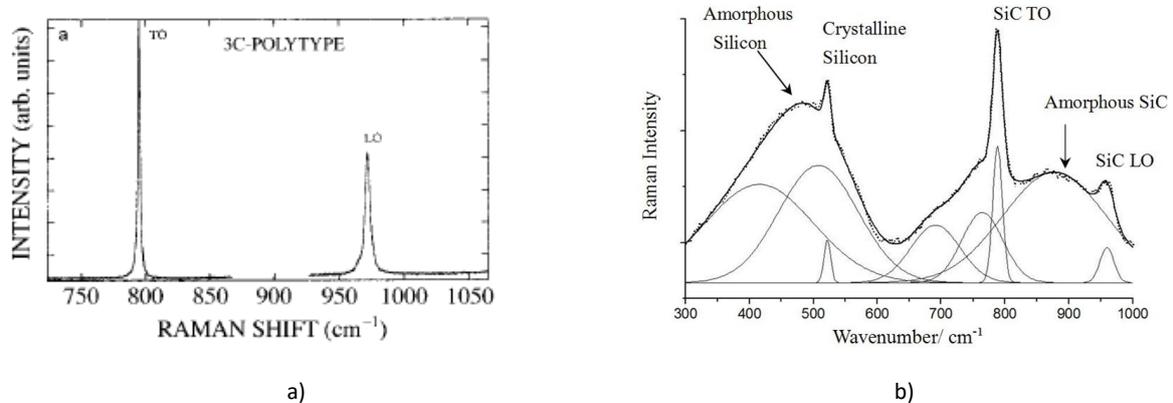


FIGURE 28. SPECTRES RAMAN : A) DU  $\text{SiC}$  BETA QUASI MONO-CRISTALLIN (103) ET B) D'UNE FIBRE W/SiC (102).

### 1.1.2. Acquisition

Au LCTS, les analyses des dépôts sont réalisées avec le micro-spectromètre RAMAN Labram HR, de longueur d'onde  $632,8 \text{ nm}$  et avec des résolutions géométriques spectrale et latérale respectivement d'environ  $2 \text{ cm}^{-1}$  et  $1 \mu\text{m}$ . La micro-spectroscopie Raman est utilisée dans ces travaux pour déterminer la présence de silicium libre ou de carbone libre dans les dépôts bruts et pour examiner la cristallinité des gros cristaux de SiC formés après siliciuration.

Les mesures par micro spectroscopie Raman sont facilitées par un état de surface plan. Les échantillons sont coupés transversalement, enrobés et polis miroir mécaniquement. Lors de l'acquisition, les échantillons sont placés de la même façon que sur la Figure 29.

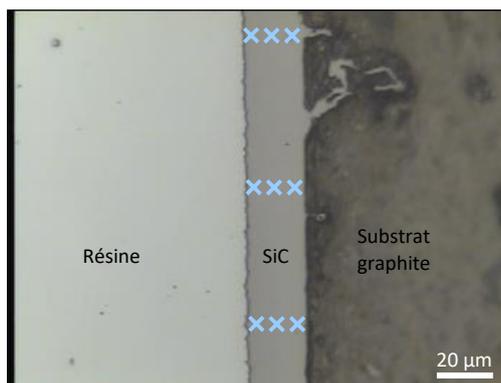


FIGURE 29. CLICHE D'UN DEPOT ORIENTE POUR LES ACQUISITIONS RAMAN

Afin de vérifier la représentativité de chacun des spectres et l'homogénéité des dépôts, plusieurs spectres sont réalisés : à gauche, à droite et au milieu du dépôt, du sommet à la base du dépôt. Les croix sur la Figure 29 illustrent les différentes zones d'acquisition.

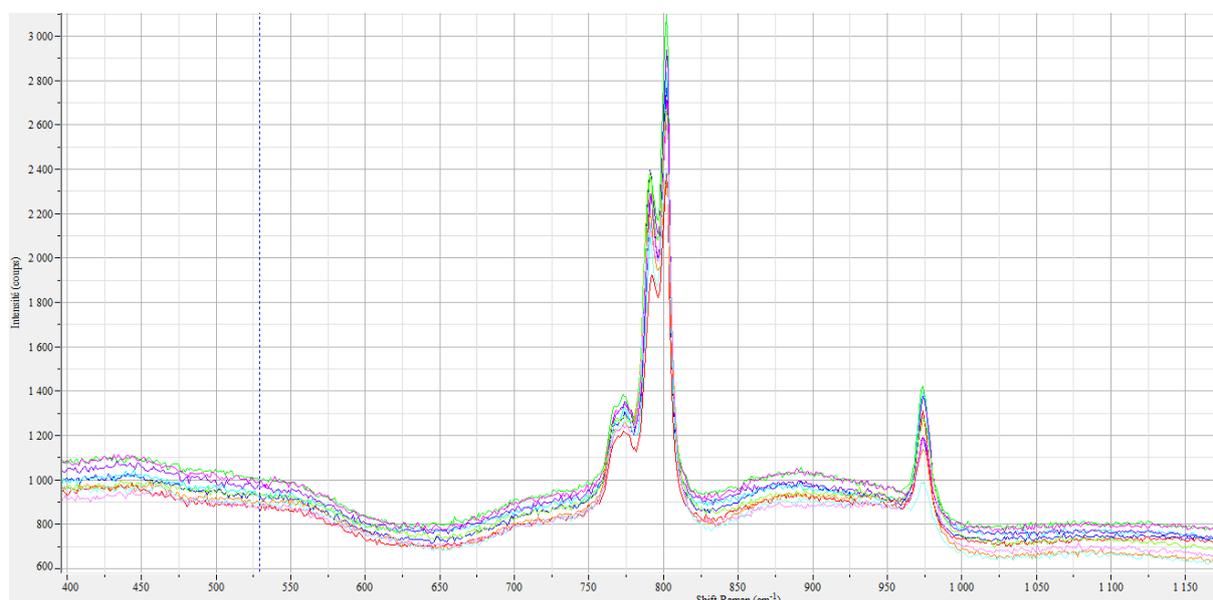


FIGURE 30. SUPERPOSITION DES NEUF SPECTRES RAMAN DU DEPOT BRUT DP-1.

Sur la Figure 30, la bonne superposition des spectres traduit l'homogénéité des dépôts. Finalement, la procédure peut être allégée à 3 acquisitions : une au milieu et une à chaque extrémité du dépôt, toujours au milieu de l'épaisseur du dépôt.

### I.1.3. Détection du silicium et du carbone libre

La Figure 28b illustre la possibilité de détecter la présence de silicium libre au sein de SiC, pour des teneurs inférieures à 1 %at (102). Le pic fin à  $520\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du silicium cristallisé tandis que le très large pic à  $480\text{ cm}^{-1}$  traduit la présence de silicium amorphe dans le dépôt de SiC analysé.

Lorsque le dépôt contient du carbone libre, les pics D et G, illustrés Figure 31, apparaissent respectivement vers  $1350$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ . D est lié au désordre dans le carbone, G au mode de vibration de la liaison C-C caractéristique du graphite (phonon  $E_{2g_2}$ ). Cependant, le carbone présente une section

efficace (efficacité Raman) beaucoup plus élevée que celle de SiC, de sorte que si la teneur excède quelques pourcents atomiques, le spectre de SiC n'est plus exploitable.

Si la détection du carbone libre est évidente, le pic très large du silicium amorphe à 480  $\text{cm}^{-1}$  est parfois difficile à détecter avec certitude. Pour cette raison, un traitement thermique est réalisé pour cristalliser le silicium libre et faire apparaître sa raie caractéristique à 520  $\text{cm}^{-1}$ , Figure 32 . Ces analyses sont effectuées sur des prélèvements de chacun des dépôts de SiC.

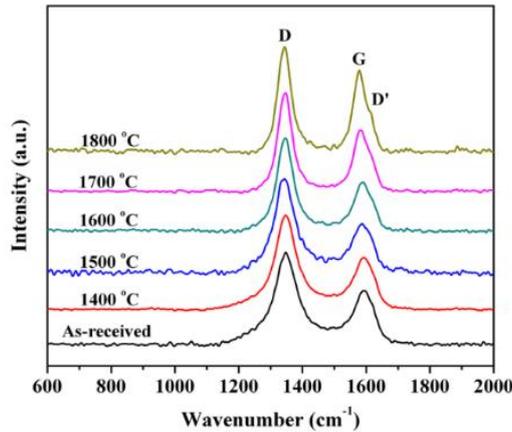


FIGURE 31. SPECTRE RAMAN D'UNE FIBRE DE SiC KD-II AVANT ET APRES TRAITEMENT (24).

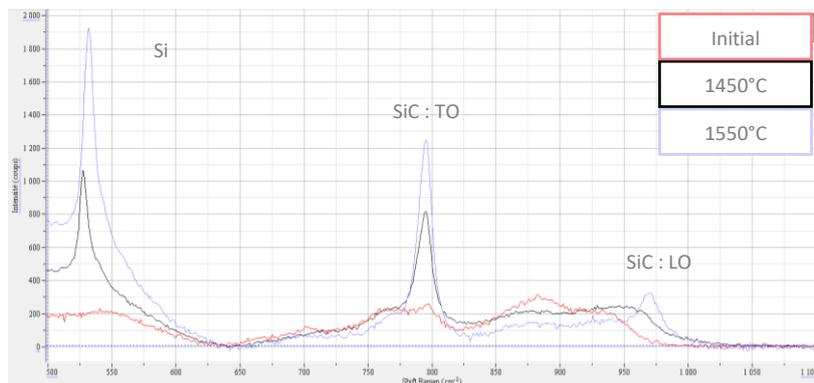


FIGURE 32. SPECTRES RAMAN DU DEPOT DP.VII BRUT ET TRAITÉ THERMIQUEMENT A 1450°C ET 1550°C METTANT EN EVIDENCE LA CRISTALLISATION DU SILICIUM LIBRE.

## 1.2. DRX

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation non destructrice de la matière cristallisée. Elle permet d'identifier les phases cristallines – présentes à plus de 5 %at, de déterminer les tailles apparentes de cristallites et les orientations préférentielles.

Les principes sur lesquels cette technique est fondée ainsi que les informations auxquelles elle permet d'accéder sont traités au paragraphe 1.2.1. L'acquisition et le traitement des données sont abordés au paragraphe 1.2.2.

### 1.2.1. Interactions rayonnement-matière et renseignements sur les défauts

La diffraction des rayons X repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière cristallisée. Lorsqu'il rencontre les plans réticulaires du cristal séparés d'une distance interréticulaire  $d_{hkl}$ , le faisceau de rayons X fait osciller le nuage électronique par rapport au noyau. Des ondes

électromagnétiques de même longueur d'onde sont alors émises dans certaines directions sans perte d'énergie (diffusion élastique). Ces ondes, dont la longueur est proche de la distance interréticulaire, donnent lieu à des interférences avec les rayons diffusés, soit constructives, soit destructives. Pour que les interactions soient constructives, elles doivent vibrer en phase ( $n \lambda$ , avec  $n$  entier) et répondre aux conditions de Bragg suivantes :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

avec  $\theta$  le demi-angle de déviation ( $^{\circ}$ ) – c'est-à-dire la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur, et  $n$  l'ordre de réflexion (sans unité). Connaissant  $\theta$  et  $\lambda$ , il est alors possible de remonter aux distances interréticulaires.

En théorie, pour des cristaux de forme sphérique, de taille suffisamment importante (micronique), dont le réseau cristallin est parfait et non contraint ou déformé, les pics de diffraction doivent être des pics symétriques, sans décalage de position ( $\theta$ ) et très fins – la largeur étant dans ce cas uniquement liée à l'instrument. En réalité, les raies sont souvent décalées, élargies et asymétriques. Ces écarts par rapport aux pics d'un cristal parfait sont engendrés par les défauts du matériau : petite taille de cristallites (submicronique), défauts, distorsions de réseau, microcontraintes, ... L'effet des imperfections du cristal sur les pics de diffractions est donné au Tableau 3.

Sources of strain	Peak aberrations				
	Peak shift	Peak broadening	Peak asymmetry	Anisotropic peak broadening	Peak shape
Dislocations		+	+	+	+
Stacking faults	+	+	+	+	+
Twinning	+	+	+	+	+
Microstresses		+			
Long-range internal stresses	+		+		
Grain boundaries	+	+			
Sub-boundaries	+	+			
Internal stresses	+				
Coherency strains	+	+	+		
Chemical heterogeneities	+	+	+		
Point defects					+
Precipitates and inclusions			+		+
Crystallite smallness		+		+	+

TABLEAU 3. EFFET DES IMPERFECTIONS DU RESEAU CRISTALLIN SUR LES PICS DE DIFFRACTION. (104)

La Figure 33 illustre les différences de diffractogramme obtenues par V. Pujar entre des cristallites de 3C-SiC parfaites (simulations) et ses acquisitions sur matériaux réels – *des gros grains facettés de SiC issus de la dissolution de carbone, précipitation et coalescence (RFSC) et des grains de poudre (Ibiden) sphériques, de taille submicronique ( $d_{50} = 0,3 \mu m$ )* (105). Sur le diffractogramme des poudres d'Ibiden, non seulement l'élargissement du pic à  $35,7^{\circ}$  est marqué, mais le bruit de fond est plus intense autour de ce pic. Un nouveau pic, qui n'existe pas sur le diffractogramme simulé, à  $33,7^{\circ}$  est remarqué. Le diffractogramme de RFSC est relativement proche de celui obtenu par simulation ; les différences résident dans le léger bruit de fond additionnel et élargissement du pic à  $35,7^{\circ}$ . L'absence de décalage des pics entre les trois diffractogrammes traduit la conservation de la distance interréticulaire entre les deux SiC et le cristal parfait de la simulation.

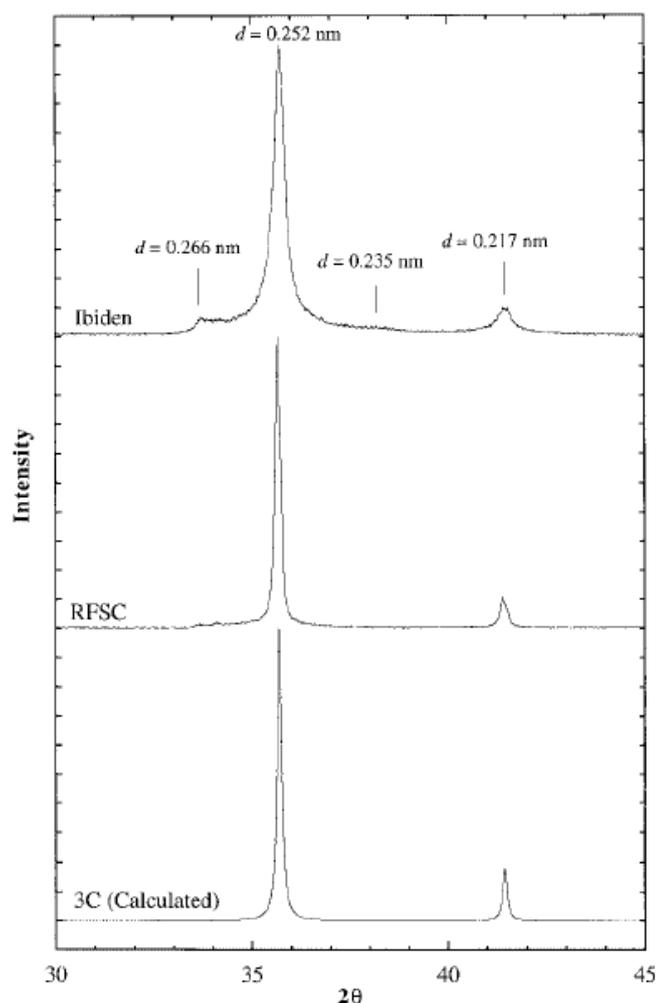


FIGURE 33. DIFFRACTOGRAMMES DE SiC FORME PAR REACTION MELT INFILTRATION (RFSC) ET DE POUDRES DE SiC<sub>6</sub> IBIDEN, COMPARES A CELUI DU POLYTYPE 3C (CALCULE) (105).

Pour expliquer les écarts au diffractogramme du « cristal parfait », notamment l'augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic (111), l'auteur combine trois simulations en considérant les aberrations instrumentales, les tailles de particules et les densités de défauts. Il en conclut que les tailles de cristallites sont significativement plus petites que les valeurs attendues. La microscopie électronique en transmission lui permet d'expliquer ces différences. Réparties sur plusieurs plans (111), les fautes d'empilement divisent les grains en plusieurs domaines, eux même de l'ordre des valeurs obtenues en DRX. Ainsi les tailles de cristallites apparentes vues par la DRX sont de l'ordre des domaines cohérents délimités par les fautes d'empilement.

L'analyse des tailles de cristallites – ou « domaines cohérents », en DRX se base sur l'exploitation de la largeur à mi-hauteur, qui, comme vu au Tableau 3, est influencée par de nombreux paramètres. Pour choisir la méthode de détermination des tailles de cristallites, il est nécessaire d'émettre des hypothèses sur la distribution et la forme des cristallites. Pour des particules sphériques, non contraintes et microniques, la largeur des pics de diffraction est directement liée à la taille des cristallites, (104) (106). Elle peut être déterminée par la méthode de Scherrer :

$$Lc_{\langle hkl \rangle} = \frac{K\lambda}{b \cos\theta_{\langle hkl \rangle}}$$

avec  $L_{c\langle hkl \rangle}$  la taille apparente des cristallites dans la direction  $\langle hkl \rangle$ ,  $b$  la largeur à mi-hauteur,  $\theta_{\langle hkl \rangle}$  l'angle de Bragg et un paramètre correcteur  $K = 0,9$ .

Cependant, cette méthode n'est pas adaptée pour des particules submicroniques et déformées ou contraintes (107). Dans ce cas, la méthode de Williamson-Hall affiche une meilleure corrélation avec les analyses MET :

$$b \cdot \cos(\theta_{\langle hkl \rangle}) = \frac{K\lambda}{L_{c\langle hkl \rangle}} + 4\varepsilon \sin \theta$$

où  $L_{c\langle hkl \rangle}$  la taille apparente des cristallites dans la direction  $\langle hkl \rangle$ ,  $b$  la largeur à mi-hauteur,  $\theta_{\langle hkl \rangle}$  l'angle de Bragg, un paramètre correcteur  $K$  lié à la structure cristallographique et aux plans  $(hkl)$  et  $\varepsilon$  la contrainte induite dans la particule par les défauts et la déformation.

Il faut par ailleurs garder à l'esprit que, aussi précises soient la simulation et l'interprétation du diffractogramme, l'exploitation d'une seule valeur obtenue d'après l'élargissement des raies, n'est pas suffisante pour en déduire une microstructure (108).

### 1.2.2. Acquisition et traitement « simplifié » des diffractogrammes

Les caractérisations par diffraction des rayons X ont été réalisées au LCTS à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance muni d'une anticathode de cuivre. Le mode de mesure est en Bragg-Brentano. Les analyses des diffractogrammes ont servi à déterminer le polytype des poudres, le coefficient de texture des dépôts de SiC, ainsi que les longueurs de cohérences dans certaines directions.

- Polytypes

Chaque phase cristalline a un diffractogramme qui lui est propre, où chaque raie est définie par une position et une intensité. A l'aide des fiches des polytypes (2H, 3C, 4H, 6H, 15R-SiC), contenues dans la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data), il est ainsi possible de déterminer le ou les polytypes présents dans le matériau.

- Taille apparente de cristallites dans les directions  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 311 \rangle$

La méthode de Scherrer (106) est appliquée en tant que premier indicateur de la cristallinité des dépôts :

$$L_{c\langle hkl \rangle} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{\langle hkl \rangle}}$$

avec  $L_{c\langle hkl \rangle}$  la taille apparente des cristallites dans la direction  $\langle hkl \rangle$ ,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur corrigée de la largeur instrumentale,  $\theta_{\langle hkl \rangle}$  l'angle de Bragg correspondant aux plans  $(hkl)$ , et un paramètre correcteur  $K = 0,9$ .

Les dépôts de SiC étant colonnaires – composés de cristallites non sphériques de quelques centaines de nanomètres, il faut cependant se demander dans quelle mesure les tailles de domaines cohérents calculées d'après la méthode de Scherrer sont représentatives et à quoi correspondent ces valeurs. Coupler d'autres techniques de caractérisation avec la DRX permettra d'en discuter au Chapitre 3, partie I.1.

- Coefficients de texture (TC)

Les TC sont calculés avec la formule de Harris (109) :

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^0}{\left(\frac{\sum I_{hkl}/I_{hkl}^0}{N}\right)}$$

avec les intensités mesurées des différents pics de diffraction observés, à savoir <111>, <220> et <311>.  $I_{hkl}^0$  sont les intensités des pics équivalents d'une poudre (par exemple de 3C-SiC Moissanite) de la base de donnée ICDD-PDF. L'orientation préférentielle des dépôts de SiC (texture cristallographique) correspond ensuite à la direction cristalline ayant le TC le plus élevé.

### 1.3. MET

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) a permis de caractériser la microstructure des sept dépôts plans élaborés au LCTS ainsi que celle des charges de SiC. La corrosion de ces dépôts par le silicium liquide ou l'alliage Si-B a aussi été investiguée en microscopie électronique en transmission. En tout, plus d'une trentaine d'échantillons ont été observés. Ce paragraphe est consacré au moyen technique et à son principe de fonctionnement (1.3.1), la préparation des échantillons (1.3.2), et l'acquisition et le traitement des données (1.3.3).

#### 1.3.1. Généralités de la microscopie électronique en transmission

La majorité des observations et analyses ont été réalisées au LCTS sur un microscope CM30ST LaB6-300kV (Philips) dont la tension d'accélération est de 300 kV et la résolution est de 0,2 nm. Dans ce microscope, la possibilité d'incliner l'échantillon est limitée, environ  $\pm 15^\circ$ . Une autre particularité de ce microscope est que les images et les diagrammes de diffraction sont enregistrés sur des négatifs. Le MET de PLACAMAT, EM-FEG HR (JEOL 2200FS) avec une tension d'accélération de 200kV et équipé d'un porte-objet double tilt, a aussi été ponctuellement utilisé pour compléter les observations.

La microscopie électronique en transmission consiste à focaliser un faisceau d'électrons sur un échantillon et à analyser les électrons transmis et diffractés, Figure 34.

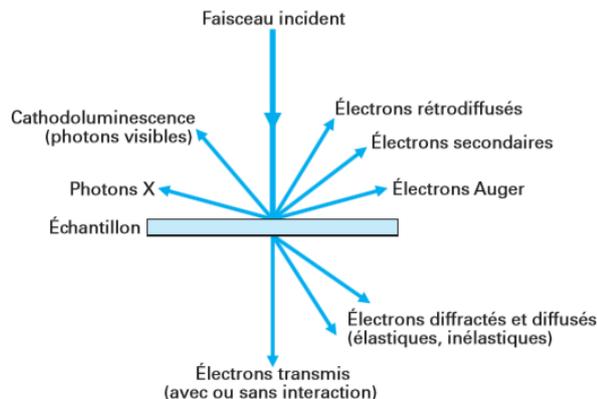


FIGURE 34. INTERACTIONS RAYONNEMENT-MATIERE ENGENDREES PAR UN FAISCEAU INCIDENT D'ELECTRONS (110).

Un MET se compose d'un canon à électrons et d'une succession de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes, Figure 35. Les diaphragmes du système condenseur, en avant de l'échantillon, permet de contrôler l'intensité et la qualité de l'éclairage. La configuration des lentilles conditionne le mode d'analyse. Les diaphragmes objectif et de sélection d'aire, en aval de l'échantillon, interviennent en fonction du mode d'observation (image ou diffraction) et sélectionnent le type d'électrons analysés, i.e. diffractés (image en champ sombre, ou fond noir, noté FN) ou transmis (image en champ clair, ou fond clair noté FC). Ils sont de taille variable et peuvent être insérés ou retirés depuis l'extérieur de la colonne.

En mode image, le diaphragme objectif s'insère dans le plan focal de la lentille objectif, là où se forme le diagramme de diffraction. Il filtre les électrons diffusés en fonction de son ouverture ; plus elle est faible, plus le contraste de diffusion sera marqué. Selon sa position, centrée sur le faisceau transmis ou sur le faisceau diffracté, les images seront obtenues respectivement en champs clair (FC) ou sombre (FN).

En mode diffraction, le diaphragme de sélection d'aire s'insère dans le plan image de l'objectif. Il permet de sélectionner la zone de provenance des électrons diffractés qui vont former le cliché de diffraction (Diffraction Electronique en Sélection d'Aire, DEAS) (paragraphe I.3.3) (111).

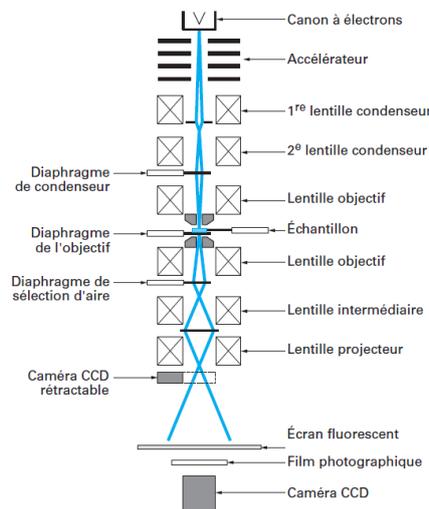


FIGURE 35. SCHEMA DE LA COLONNE D'UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (110).

### I.3.2. Préparation des échantillons

Pour que les échantillons soient transparents aux électrons, ils doivent être suffisamment fins, environ 100 nm, pour l'imagerie en transmission conventionnelle et de 10 à 30 nm pour l'imagerie en haute résolution (HR-MET). Pour cela, ils peuvent être préparés par Focus Ion Beam (FIB), c'est-à-dire prélevés et amincis par bombardement ionique dans un MEB, ou par une succession d'étapes nécessitant les manipulations d'un opérateur, comme schématisé Figure 36. Une grande partie des échantillons a été préparée au LCTS, comme illustré sur la Figure 36.

La première, et une des plus importantes, étape pour les échantillons siliciurés est de découper la goutte de silicium parallèlement au dépôt de SiC, au plus proche de celui-ci. Trop près, le risque est de dégrader la zone d'interaction, mais s'il reste trop de silicium à la surface du dépôt, la lame ne percera jamais à l'interface silicium-dépôt, c'est à dire la zone d'intérêt.

Une lame de verre de 80 à 100µm est ensuite collée soit directement sur le dépôt de SiC (caractérisation de la microstructure des dépôts bruts), soit à la surface de la goutte de silicium à l'aide d'une résine époxy G2 produite par GATAN.

Après polymérisation de la résine, l'échantillon est découpé à la scie à fil diamanté pour former des lamelles de 3 mm de long et 700 µm d'épaisseur. De là, les lames sont amincies mécaniquement à l'aide d'une polisseuse Minimet 1000 (Buehler) permettant d'obtenir des faces parallèles.

La dernière étape consiste alors à amincir l'échantillon jusqu'à la transparence électronique, ce qui est effectué par bombardement d'ions d'argon avec l'ion Slicer EM-09100 IS (Jeol). Le bombardement se poursuit jusqu'à ce que la lame soit légèrement percée. La zone de transparence électronique est obtenue en grande majorité aux alentours des zones percées. Bien que cette technique ne permette pas de contrôler précisément la zone analysable, les zones transparentes aux électrons sont relativement étendues (100 à 1000 µm<sup>2</sup>).

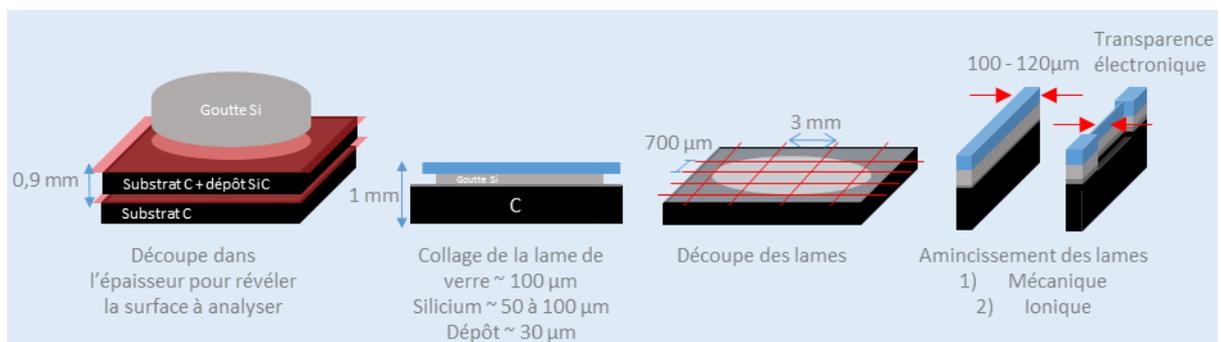


FIGURE 36. SCHEMA DES CINQ GRANDES ETAPES DE LA PREPARATION DES LAMES MINCES POUR L'OBSERVATION EN MET.

Les préparations par FIB ont été réalisées au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse à Marseille (CP2M) à Marseille. Ce moyen de préparation est rapide, et permet une préparation ciblée de l'échantillon. Les lames finales mesurent environ 5 x 7 µm<sup>2</sup> et sont entièrement observables en transmission, Figure 37.

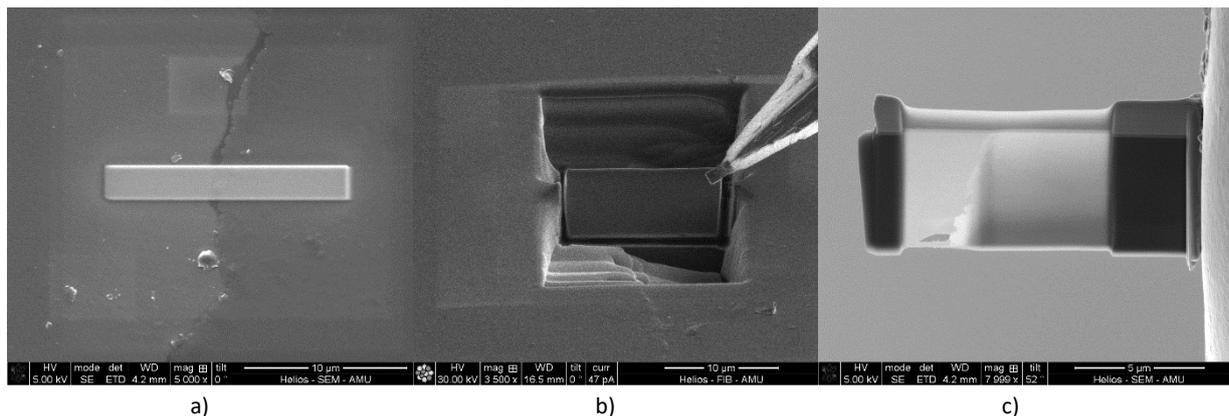


FIGURE 37. PREPARATION PAR FIB DES LAMES MINCES POUR L'OBSERVATION AU MET : A) CHOIX DE LA ZONE ET PROTECTION PAR DEPOT DE CARBONE ET PLATINE, B) EXTRACTION DE LA LAME, C) LAME AMINCIE.

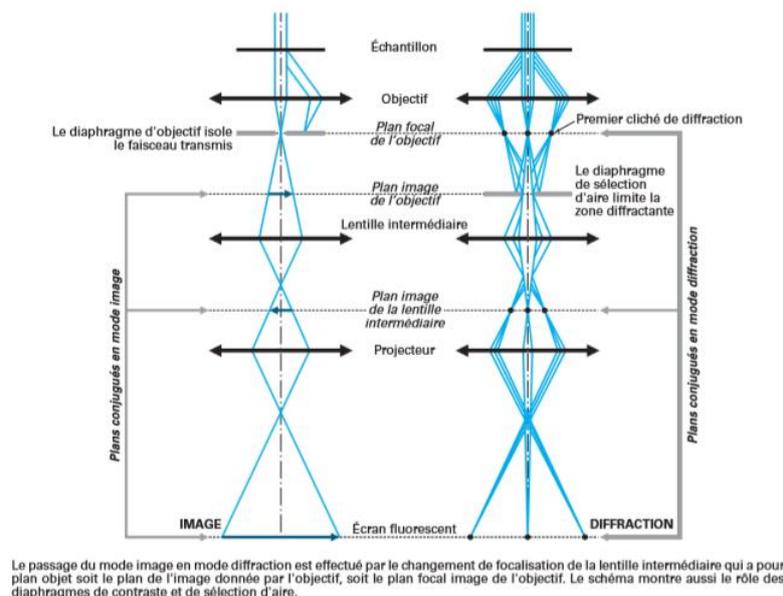
### 1.3.3. Acquisition et traitement des données – FC / FN / DEAS

En microscopie électronique en transmission, les électrons traversent l'échantillon, simplement transmis ou diffractés, et frappent un écran fluorescent ou une caméra numérique pour former une image. Les informations structurales et morphologiques sont apportées en fonction des images (FC/FN/HR-MET) et avec les clichés de diffraction.

#### ❖ Images en champ sombre (FN) ou en champ clair (FC)

En mode image, le diaphragme objectif, dit « de contraste », est inséré dans le plan focal de l'objectif, comme sur la Figure 38. Le contraste, lié à l'amplitude de l'onde, peut être modulé en fonction de l'épaisseur et de l'orientation de l'échantillon, ou encore des défauts cristallins présents dans l'échantillon. L'opérateur ajuste alors le contraste et détermine les informations mises en évidence, en jouant notamment sur l'orientation de l'échantillon ou le faisceau d'électrons sélectionné. En sélectionnant le faisceau d'électrons transmis, Figure 39, seuls les électrons non diffractés participent à la formation des images. Se distinguent le fond clair contrasté (FCC), où un petit diaphragme objectif permet de sélectionner seulement le faisceau direct, et le fond clair (FC) où un diaphragme plus gros sélectionne le faisceau transmis et les premiers faisceaux diffractés. Le mode FCC exacerbe les contrastes de diffraction, alors que le mode FC accorde un plus grand éclaircissement et permet ainsi d'explorer des zones moins qualitatives de l'échantillon – par exemple plus épaisses.

A l'inverse, le contraste dit « en champ sombre (FN) » permet de sélectionner la famille de plan hkl qui va diffracter et d'éclairer l'ensemble de ces plans hkl sur l'échantillon, à condition que ceux-ci soient bien orientés. Les zones sombres, où les électrons sont donc déviés, correspondent aux zones non cristallisées ou avec une structure ou une orientation cristalline différente de celle sélectionnée lors du choix du faisceau diffracté.



**FIGURE 38. POSITIONNEMENT DES DIAPHRAGMES OBJECTIF ET DE SÉLECTION D'AIRES EN FONCTION DU MODE D'OBSERVATION ET TRAJETS DES ÉLECTRONS – CAS DU MODE IMAGE EN CHAMP CLAIR EN CONDITION A « DEUX ONDES » ET CAS DU MODE DIFFRACTION AVEC UN FAISCEAU INCIDENT PARALLELE. (110).**

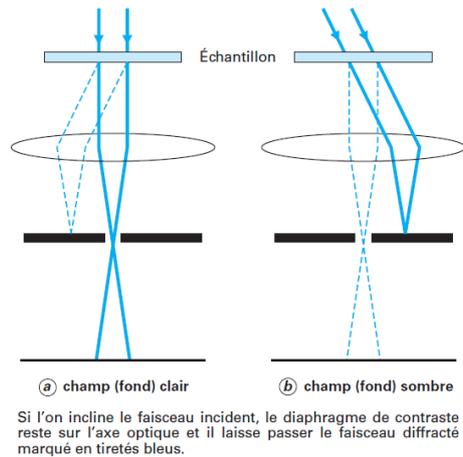


FIGURE 39. SCHEMA DE FORMATION D'IMAGE A) EN CHAMP CLAIR B) EN CHAMP SOMBRE. (110)

En MET, il faut donc interpréter et comprendre l'origine des contrastes pour analyser les images. En fonction des informations souhaitées, une observation en FC ou FN sera plus appropriée. L'observation en FC a plutôt été privilégiée dans ces travaux pour étudier la microstructure des dépôts de SiC dans leur ensemble, observer la forme des colonnes, localiser les joints de grains. Les images en champ clair, en mode FC ou FCC, sont par la suite notées « image FC » dans ce document, un exemple est donné en Figure 40a. Dans la plupart du temps, il s'agit d'images en Fond Clair Contrasté. Pour les observations en champ sombre, les faisceaux des électrons diffractés dans les directions particulières  $\langle 111 \rangle_{\text{SiC}\beta}$ , ou  $\langle 000n \rangle_{\text{SiC}\alpha}$  ont été sélectionnés de sorte à éclairer les domaines cohérents de SiC conservant la même direction de croissance. Bien entendu, dans les dépôts orientés préférentiellement  $\langle 111 \rangle$ , les colonnes ne sont alors pas toutes éclairées en même temps puisqu'il est statistiquement peu probable qu'elles soient toutes bien orientées par rapport au faisceau incident, c'est-à-dire avec l'axe de zone  $[110]$  parallèle au faisceau incident. Les images en champ sombre éclairant les domaines orientés  $\langle 111 \rangle_{\text{SiC}\beta}$  sont notées « image FN » dans ce document, un exemple est donné en en Figure 40b. Tout changement de faisceau diffracté sectionné est précisé.

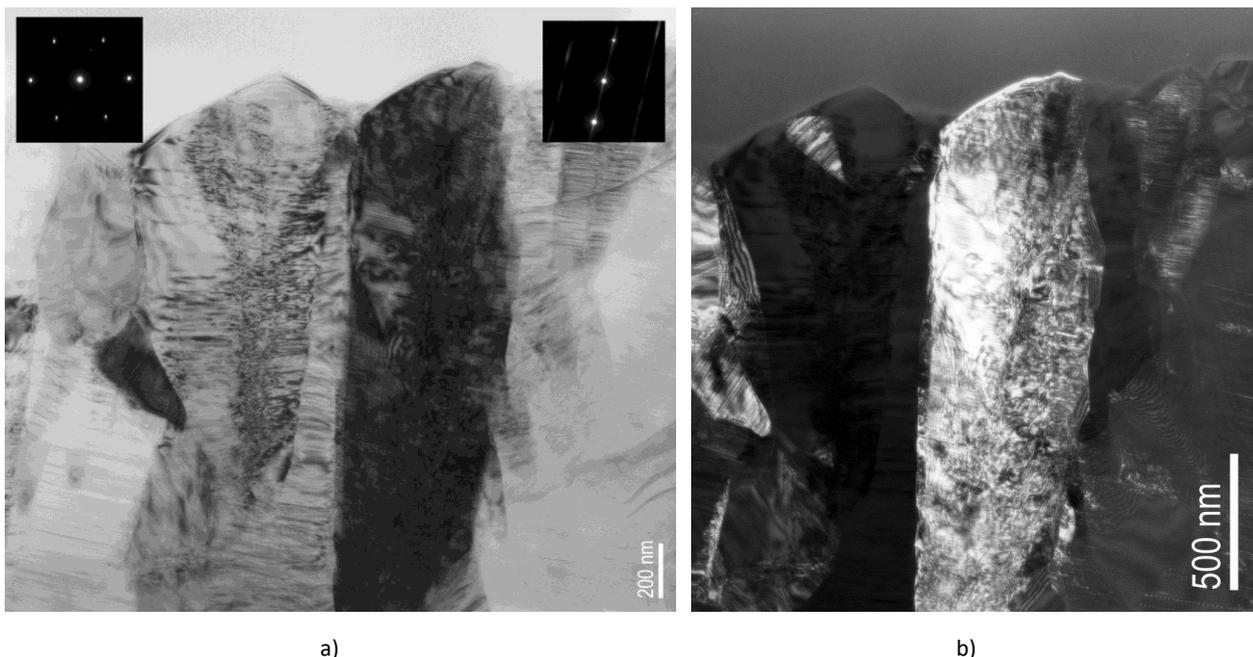


FIGURE 40. EXEMPLE D'IMAGES EN CONTRASTE DE DIFFRACTION OBTENUES : A) EN CHAMP CLAIR (FC) ET B) EN CHAMP SOMBRE (FN) EN SELECTIONNANT LE FAISCEAU DIFFRACTE PAR LES PLANS (111) DU SiC<sub>β</sub>.

## ❖ Clichés de diffraction et leur indexation

Avec le mode diffraction du MET, il est possible de corrélérer les images FC ou FN à une analyse structurale à l'échelle microscopique. Le diaphragme objectif est alors retiré du plan focal de la lentille objectif et un diaphragme de sélection d'aire est alors inséré dans le plan image de l'objectif, Figure 38. La figure obtenue est un cliché de diffraction (DEAS) plus ou moins ponctué. Plusieurs exemples sont présentés Figure 42.

Le cliché de diffraction électronique correspond à une coupe du réseau réciproque du cristal diffractant dans un plan perpendiculaire au faisceau électronique incident. Autrement dit, les plans  $hkl$  du cristal qui diffractent sont parallèles au faisceau électronique. Ils sont représentés sur le cliché de DEAS par une tâche dont la position permet l'identification du plan. Un cristal est donc associé à son cliché DEAS spécifique selon sa position par rapport au faisceau électronique. La direction est définie comme l'axe de zone du cliché, Figure 42. L'indexation des tâches et la détermination des distances interréticulaires  $d_{hkl}$  est basée sur la distance des tâches à la tâche centrale, Figure 41, avec la relation suivante :

$$d_{hkl} = \lambda \cdot L / D_{hkl}$$

avec  $L$  la longueur de caméra,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau,  $D_{hkl}$  la distance entre la tâche centrale et la tâche à indexer, et en considérant que l'angle de Bragg  $\theta_B$  est suffisamment petit pour faire l'approximation suivante :  $\frac{D_{hkl}}{L} = \tan(2\theta_B) \cong 2\theta_B$  et que  $\frac{\lambda}{d_{hkl}} = 2 \sin(\theta_B) \cong 2\theta_B$ .

Les distances interréticulaires calculées, elles sont ensuite comparées à la liste de distances fournies sur le fichier international ICDD-PDF du cristal supposé.

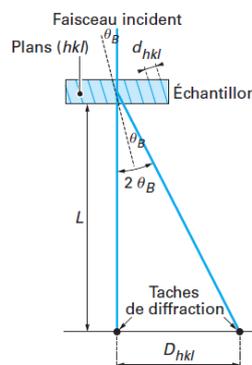


FIGURE 41. RELATION ENTRE LA DISTANCE  $D_{hkl}$ , L'ANGLE DE BRAGG CORRESPONDANT AUX PLANS  $(hkl)$ , LE FAISCEAU TRANSMIS ET LA LONGUEUR DE CAMERA  $L$  (111).

La forme des tâches et leur disposition relative traduisent la présence ou non de défauts dans le cristal analysé. Un cliché de diffraction ponctué, comme c'est le cas sur la Figure 42a, correspond à un monocristal. L'étalement des tâches, Figure 42b, traduit le caractère uni-directionnellement désordonné du cristal analysé (112) engendré par la présence de très nombreuses fautes d'empilement dans la même direction. Dans le cas de la Figure 42c, la présence de deux tâches, situées à la même distance de la tâche centrale, traduit la présence de deux cristaux ayant la même orientation cristalline, mais étant légèrement désorientés l'un par rapport à l'autre. L'angle de désorientation entre ces deux cristaux peut être mesuré ; il vaut  $12^\circ$  dans ce cas. Un cas extrême consisterait alors à analyser un matériau polycristallin à grains très fins ayant la même direction cristalline mais très désorientés les uns par rapport aux autres ; son cliché de diffraction correspondrait à celui de la Figure 42d. Il est possible de dénombrer les grains, à partir du nombre de tâches, inclus dans la sélection

d'aire et d'en déterminer un ordre de grandeur de leur taille. Le cliché d'un matériau amorphe serait tout simplement constitué d'anneaux larges et estompés.

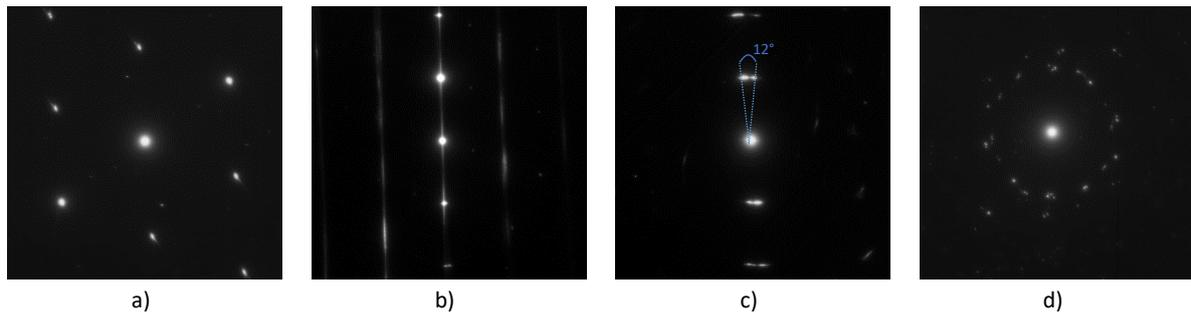


FIGURE 42. EXEMPLES DE CLICHES DE DIFFRACTION OBTENUS AVEC UN DIAPHRAGME DE SÉLECTION D'AIRES DE 400NM SUR LE DEPOT PLAN BRUT VI DE L'ÉTUDE : A) AVEC UN AXE DE ZONE  $\langle 111 \rangle$ , B) C) ET D) AVEC UN AXE DE ZONE  $\langle 110 \rangle$ .

### ❖ Images en haute résolution (HR-TEM)

La microscopie électronique à haute résolution (HR-TEM) est utilisée pour imager la structure cristalline du matériau. Les images sont obtenues à l'aide d'un diaphragme objectif de grande taille afin de laisser passer la tache centrale de diffraction ainsi que les spots diffractés les plus proches. Lorsque l'onde traverse une direction dense du matériau – une colonne d'atomes, elle est retardée par rapport à une direction moins dense. Le déphasage alors engendré entre les faisceaux diffractés et directs crée un contraste de phase. Il existe alors deux modes images : image de franges ou image de structure.

En mode images de frange, la tâche centrale (faisceau direct) et une tâche (faisceau diffracté, associée à un plan (hkl)) sont sélectionnés. Les interférences entre le faisceau direct et le faisceau diffracté forment des franges qui sont les images des plans (hkl). En sélectionnant la tâche  $(111)_{SiC}$ , la distance interfranges est de 2,50 angströms, soit la distance séparant les plans  $(111)_{SiC}$ .

En mode image de structure, un réseau 2D de tâches diffractées est sélectionné. L'image est constituée d'un réseau de franges croisées. Les colonnes atomiques correspondent aux croisements des franges, où l'intensité est maximale.

Ces images, de franges ou de structure, permettent d'analyser la périodicité et les symétries cristallines ainsi que les séquences d'empilement, les défauts, ... Les distances entre les lignes de points sont égales aux distances inter-réculaires. Mesurer leur valeur, lorsque le cristal est bien orienté, permet de valider la nature et le polytype du cristal analysé (3C-SiC, 6H-SiC, SiB3, ...) Figure 43.

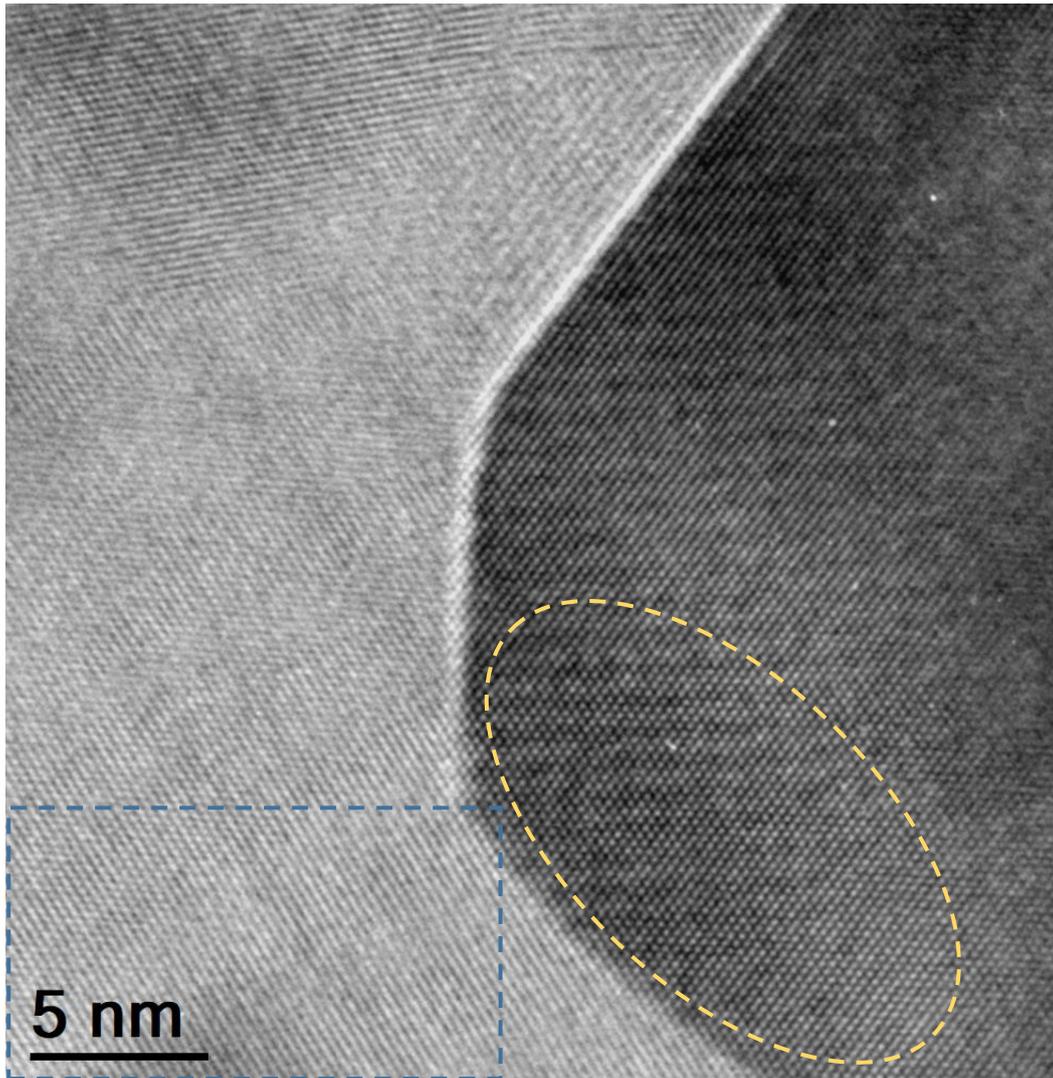


FIGURE 43. IMAGE HR-MET FILTRÉE PAR TRANSFORMÉE DE FOURRIER<sup>15</sup> DE DEUX NANO CRISTAUX DE SiC OBSERVÉS DANS UNE FIBRE Hi-NICALON S. LE CARRE BLEU MET EN AVANT UN CONTRASTE DE FRANGE, ET LE CERCLE JAUNE UN CONTRASTE DE STRUCTURE.

---

<sup>15</sup> Certaines images en HR-MET peuvent être retraitées pour amoindrir le bruit de fond. Dans ce cas, une zone de l'image est sélectionnée, puis filtrée par transformée de Fourier, de sorte à obtenir le cliché de diffraction correspondant à l'image. Un masque permet ensuite de sélectionner les tâches de diffraction (111) du SiC, sans tenir compte du bruit de fond autour. Le cliché de diffraction est ensuite retransformé par l'inverse de transformée de Fourier en une image très nette et très contrastée. Finalement, la superposition de cette image avec l'image originale donne l'image HR-MET dite « filtrée par transformée de Fourier ». Toute image issue de cette opération sera précisée dans ce manuscrit.

## 1.4. EBSD

Parmi les moyens utilisés pour caractériser les dépôts de SiC, l'Electron Back-Scattered Diffraction (EBSD) est intéressant car il permet de coupler une analyse de texture cristallographique à la morphologie du dépôt. De là, une exploitation des données permet de remonter à des analyses statistiques de joints de grains et de tailles de colonnes. Ce moyen de caractérisation a été utilisé pour caractériser et comparer deux dépôts bruts de SiC pur. Les acquisitions ont été réalisées à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, sur un MEB FEG Zeiss Supra 55VP équipé d'un système d'analyse EBSD TSL-EDAX, d'une caméra Hikari et des logiciels OIM et TEAM, avec l'aide de François Brisset ainsi qu'au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse à Marseille avec Andrea Campos et Martiane Cabié. Après une rapide présentation de cette technique, paragraphe 1.4.1, cette partie va aborder la préparation des échantillons, 1.4.2, et le traitement des données, 1.4.3.

### 1.4.1. Intérêt de la diffraction des électrons rétrodiffusés

L'Electron Back-Scattered Diffraction (EBSD) consiste à exploiter la diffraction des électrons rétrodiffusés pour réaliser des cartographies dont chaque pixel est associé à un diagramme de diffraction. Elle permet d'indexer et d'identifier les sept systèmes cristallins, de réaliser des cartographies d'orientation cristalline ou de direction, d'identifier les joints de grains et les phases, et d'étudier les défauts ou les déformations, etc.

Ce moyen d'analyse de surface est très majoritairement implanté dans un microscope électronique à balayage (MEB). La résolution spatiale du MEB est déterminante pour l'analyse de dépôts de SiC. L'emploi d'un MEB FEG est essentiel pour caractériser des colonnes larges d'une centaine de nanomètres. La préparation des échantillons est essentielle, car seuls les électrons présents dans les premières dizaines de nanomètres vont participer à la création du cliché exploitable. Il se compose schématiquement d'un écran phosphorescent, d'une lentille optique et d'une caméra à bas niveau de lumière (CCD), le tout associé à des logiciels d'acquisition et de traitement des données. Ce dispositif est illustré Figure 44.

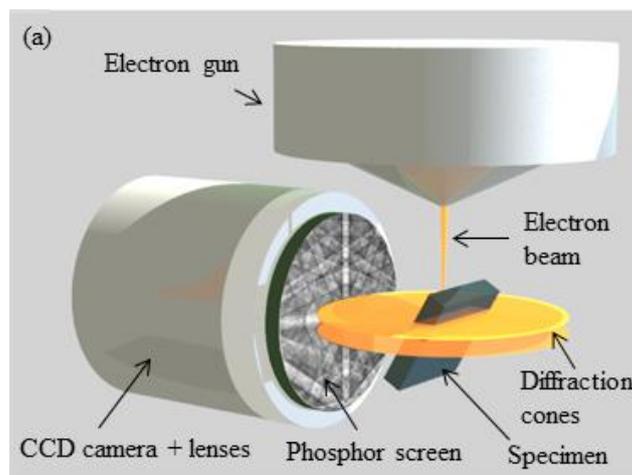


FIGURE 44. ILLUSTRATION DU DISPOSITIF DE L'EBSD.

Durant l'acquisition, le faisceau focalisé d'électrons du MEB, d'énergie suffisante (souvent de 15 à 30 kV), balaie l'échantillon. Les électrons du faisceau incident diffusent dans toutes les directions et interagissent avec l'échantillon. Certains sont nécessairement en condition de Bragg avec les

différentes familles de plans atomiques de l'échantillon. Les électrons diffractés par une famille de plans forment deux cônes de diffraction et certains vont ressortir de l'échantillon. Les cônes sont tellement ouverts que leur intersection avec l'écran phosphorescent produit des ensembles de paires de lignes de Kikuchi quasiment rectilignes, aussi appelées « cliché EBSD ». L'image formée est capturée par la caméra CCD sensible, puis transmise à un processeur d'image en temps réel. Un détecteur d'électrons rétrodiffusés peut aussi être utilisé pour l'acquisition de l'image associée à la zone analysée. Les clichés EBSD sont ensuite transmis à un ordinateur qui associe pour chaque zone analysée de l'échantillon, un pixel et son cliché EBSD. Le fond continu est soustrait du cliché EBSD, puis ce dernier est traité par le logiciel OIM Analysis™ (EDAX) pour obtenir une orientation en chaque point et établir des cartographies (IQ, d'orientations cristallines, de directions cristallines, de grains et joints de grains, de désorientations, ..)

### ❖ Cartographies IQ

Les deux cartographies, Figure 45a et b, représentent des **cartographies IQ** (Indice de Qualité), avec et sans tracés des joints de grains. Une zone blanche sur la cartographie IQ est associée à un diagramme EBSD bien défini, c'est-à-dire avec des bandes de Kikuchi intenses. Les zones noires correspondent souvent à des diagrammes EBSD qui se superposent. Elles témoignent souvent de zones mal cristallisées ou de joints de grains. Sur ces cartographies IQ, les joints de grains peuvent être tracés en fonction notamment de la désorientation entre les grains (ou plus précisément entre 2 points d'acquisition contigus) comme sur la Figure 45b). Noter que les limites de désorientations sont ajustables par l'utilisateur ; sur cette figure trois gammes sont définies : 1 à 5 °, 5 à 15° et 15 à 180°.

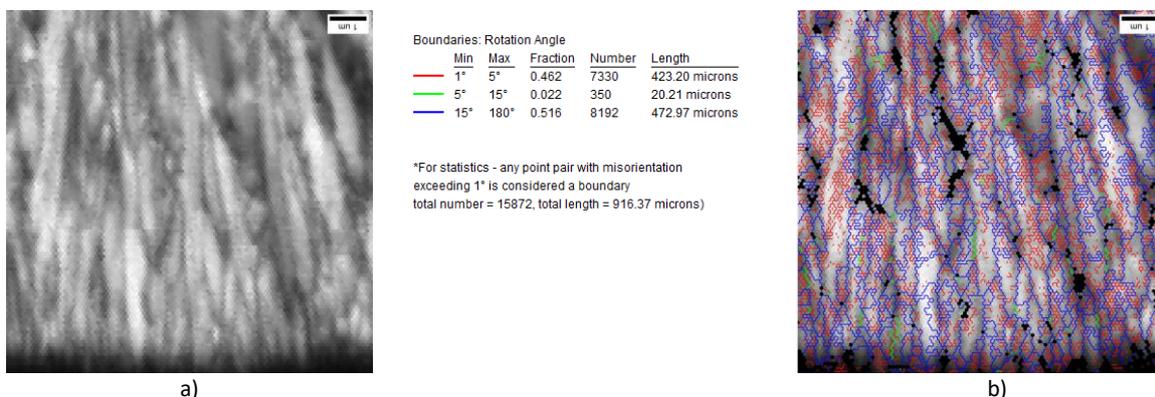


FIGURE 45. CARTOGRAPHIES IQ (A) ET B) AVEC TRACE DES JOINTS DE GRAINS EN FONCTION DE L'ANGLE DE DESORIENTATION ENTRE LES PIXELS

### ❖ Cartographies d'orientation

Une orientation cristalline est définie de façon unique par le couple « famille de plans {hkl} et direction <uvw> », Figure 46d. A partir de l'indexation des clichés EBSD, OIM Analysis™ trace les **cartographies d'orientations (IPF) des familles de plans {hkl} // (DL,DT)**, Figure 46a, et des **directions <uvw> // (DL)**, Figure 46b. Un code couleur, Figure 46c, est associé à ces cartographies.

Etant donnée la structure colonnaire des dépôts de SiC, les cartographies de directions, Figure 46b, sont particulièrement adaptées pour illustrer la direction de croissance de chaque colonne et donc l'orientation préférentielle du dépôt.

Les cartographies de plans illustrent l'orientation des plans cristallins appartenant au plan de coupe. La coupe transversale étant aléatoire, les valeurs {hkl} données par les cartographies de plans

présentent l'intérêt de mettre en évidence la conservation de l'orientation cristalline le long de la colonne. Elles permettent aussi d'observer les discontinuités de croissance dans les colonnes.

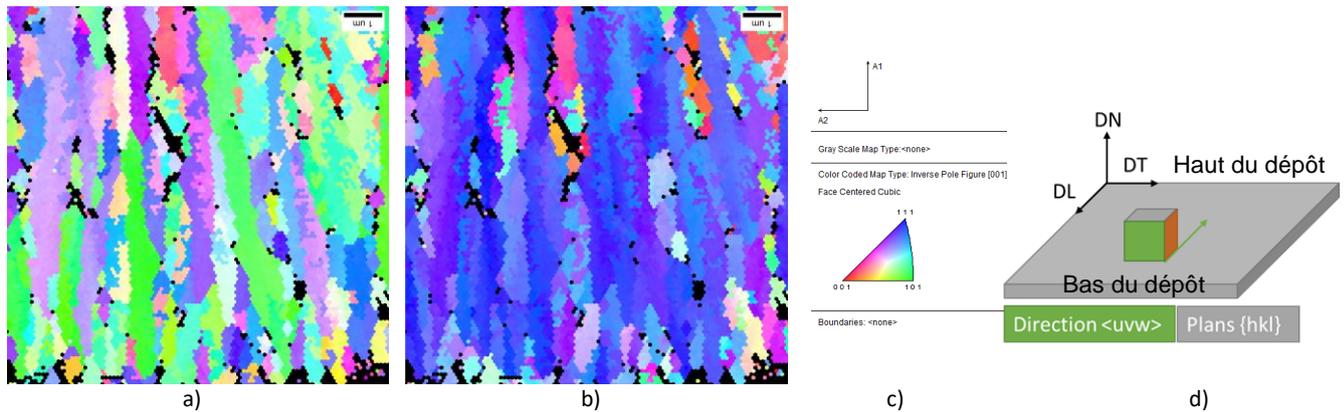


FIGURE 46. CARTOGRAPHIES A) DES PLANS  $\{hkl\}$ // (DL,DT), B) DES DIRECTIONS  $\langle uvw \rangle$  DES COLONNES DE SiC AVEC C) LA LEGENDE ASSOCIEE ET D) SCHEMA DU COUPLE  $\{hkl\}\langle uvw \rangle$  DANS LE REPERE ECHANTILLON – CAS DU DEPOT DP.VI.

#### ❖ Cartographies de grain

Les **cartographies de « grains EBSD »**, appelées Unique Grain Color, sont en revanche *construites « à façon » à partir du traitement par OIM des hypothèses formulées par l'utilisateur*, sachant qu'un grain est défini par un ensemble de points d'acquisition contigus ayant une désorientation maximale. Les cartographies de grains sont donc à construire avec précaution. Elles n'ont pas de code couleur spécifique, une couleur étant attribuée de façon aléatoire à chaque grain, Figure 47.

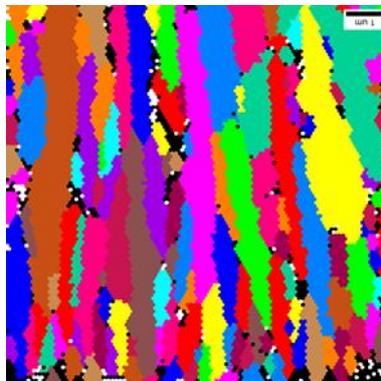


FIGURE 47. CARTOGRAPHIE DE GRAINS

#### 1.4.2. Préparation des échantillons

Le choix du mode de préparation est important car la diffraction provient des 10 à 50 premiers nanomètres à la surface de l'échantillon.

- Pour obtenir des cartographies de bonne qualité, c'est-à-dire avec des diagrammes EBSD bien définis, la surface analysée des échantillons doit être cristallisée.
- La surface de l'échantillon doit être libre de toute contamination sous peine de dégrader la qualité des clichés.
- Les faces de l'échantillon doivent être parallèles afin de conserver l'inclinaison de  $70^\circ$  par rapport à l'incidence normale dans la chambre du MEB.

- La surface de l'échantillon doit être plane car une rugosité trop importante peut induire des artefacts (mauvaise indexation) ou masquer les électrons diffractés (effets d'ombrage). Ainsi une préparation par polisseur ionique en coupe transversale peut convenir, à condition qu'elle soit peu profonde et suffisamment étendue ( $\sim 0.5\text{mm}^2$ ).
- Les échantillons doivent être conducteurs électriques. Sinon ils chargent, ce qui engendre un déplacement de l'image pendant l'acquisition. Les bandes de Kikuchi sont alors plus difficiles à indexer et l'acquisition est de moins bonne qualité. Pour les échantillons enrobés, même dans très peu de résine non chargée, l'emploi de scotch conducteur ne permet pas de réaliser une bonne acquisition. Dans ce cas, l'utilisation soit de résine chargée, soit de lames minces avec anneau métallique peut être envisagée. Eventuellement, un MEB à pression contrôlée peut être utilisé mais à l'instar d'un dépôt conducteur de carbone, cela dégrade la qualité des clichés.

Les dépôts de SiC peuvent être préparés de différentes façons en fonction de la géométrie du substrat. Les dépôts de SiC sur substrat plan ne sont pas enrobés. Une coupe transversale est réalisée puis polie au polisseur ionique. Une alternative au cross-polisher est l'utilisation de lames minces collées sur un anneau métallique.

#### 1.4.3. Acquisition et traitement des données

Avant d'afficher les cartographies ou de construire les « grains » dans OIM Analysis™, les échantillons doivent être orientés. Les bandes de Kikuchi sont ensuite indexées, et les caractéristiques des grains définies.

##### ❖ Orientation des échantillons

Un repère échantillon, Figure 48, a été défini pour les dépôts sur substrat plan. L'axe DL est défini dans la même direction que la croissance du dépôt, mais en sens opposé. (DL, DT) est le plan de coupe de l'échantillon.

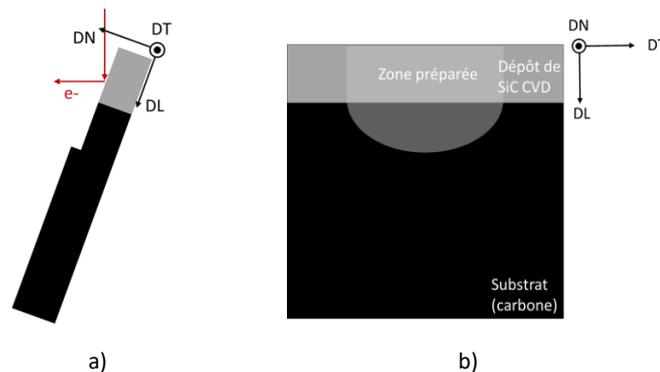


FIGURE 48. DEFINITION DU REPERE ECHANTILLON DANS LE MEB : A) VUE DE PROFIL, B) VUE FACE A L'ECHANTILLON.

##### ❖ Indexation

Chaque bande de Kikuchi correspond à un plan cristallin. Leur indexation est basée sur l'angle  $\gamma$  entre deux bandes de Kikuchi, représenté Figure 49a, ainsi que sur l'angle  $\beta$  caractérisant la largeur de bande, schématisé Figure 49b. Ces angles sont systématiquement comparés aux valeurs théoriques pour déterminer les paires de bandes associées à une famille de plans  $\{hkl\}$ .

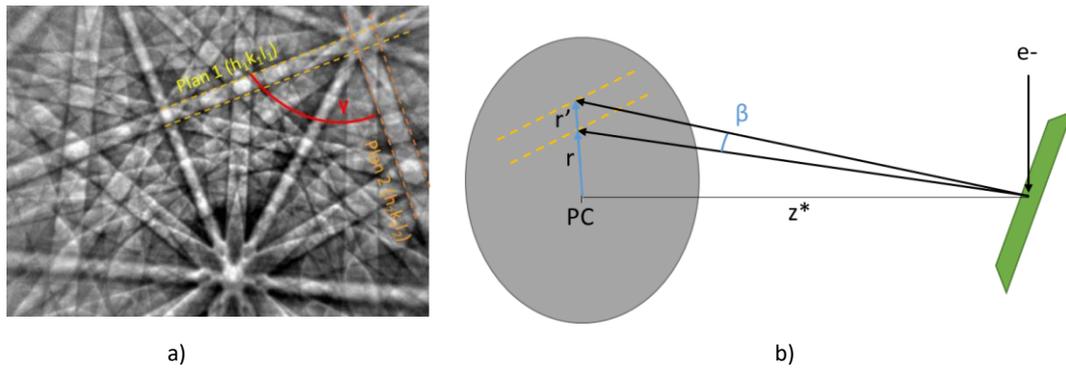


FIGURE 49. ILLUSTRATION DES BANDES DE KIKUCHI SUR UN DIAGRAMME EBSD A) ET DE L'ANGLE DE LARGEUR DE BANDE « B ».

Après acquisition et détection des bandes, la transformation de Hough est utilisée pour attribuer un point  $(\rho, \theta)$  dans l'espace de Hough à chaque bande de l'espace réel. Cela permet par la suite une identification plus aisée des bandes.

Les angles entre les bandes sont calculés et comparés avec ceux des angles entre les familles de plans des phases cristallines considérées. Compte tenu des tolérances utilisées pour la détermination de l'angle entre chacune des bandes, il peut y avoir plusieurs orientations possibles pour un cliché. L'orientation ayant obtenu le plus de votes est conservée et attribuée au point considéré. Il est possible de calculer un **indice de confiance (IC)** de cette méthode. Cet indice est compris entre 0 et 1 ; un indice compris entre 1 et 0,1 représente très généralement une bonne indexation. Suite à cela, le logiciel indexe les bandes des clichés EBSD et détermine l'orientation du cristal analysé.

Un autre indice est calculé, il s'agit du **facteur de qualité (IQ)**. Plus les bandes sont intenses, plus les pics de Hough sont intenses et plus le facteur de qualité est élevé. Cet indice est calculé à partir de l'intensité des bandes de Kikuchi. Cela se traduit par une cartographie IQ principalement claire qui permet, par exemple, de bien mettre en valeur les joints de grains (ou des rayures de polissage !). Dans le cas d'indexations plus complexes avec des bandes moins bien définies, la cartographie sera dans les niveaux de gris, se rapprochant du noir. Ce dernier cas est donc souvent rencontré au niveau des joints de grains, dans les échantillons aux mailles cristallines déformées (acquisitions difficiles) ou dans les zones mal préparées (relief qui perturbe l'acquisition), etc. Avant de procéder au traitement des données et de « construire les grains » dans le logiciel, il est donc important de comparer les cartographies IC, IQ et les cartographies d'orientation.

#### ❖ Les outils de construction des cartographies de « grains »

Les cartographies des « grains EBSD » permettent de visualiser les grains que le logiciel OIM Analysis™ a identifiés selon un algorithme. Vérifier que le traitement du logiciel est en adéquation avec la définition de l'utilisateur est important pour une bonne analyse des données qui vont en être tirées : taille de grain, longueur, largeur, désorientation, ...

**En EBSD, si deux pixels adjacents ont la même orientation (à une tolérance près), alors ils appartiennent au même grain.** Ils ont la même couleur sur les cartographies d'orientation des familles de plans  $\{hkl\}$ , de direction  $\langle uvw \rangle$  (IPF) et de grain (Unique Grain Color). Cependant la définition de « grains » peut varier en fonction des matériaux, de leur histoire. OIM Analysis™ propose donc à l'utilisateur de les définir à partir des paramètres suivants :

- ✓ Nombre de pixel minimum pour former un grain,
- ✓ Désorientation minimale qui doit exister entre deux pixels pour que ceux-ci soient affectés à deux grains différents,
- ✓ Ignorer ou non les macles, cohérentes ou incohérentes, les relations sigma 9... ,
- ✓ Indice de confiance minimum.

De façon générale, meilleure est l'acquisition, avec un IC et IQ élevés, plus les grains sont faciles à délimiter. En pratique, des pixels mal indexés subsistent, particulièrement dans le cas des études de dépôts de SiC où les acquisitions sont complexes (substrat carbone difficile à préparer, échantillon parfois irrégulier, et dépôt de SiC peu conducteur). Il faut donc « nettoyer la cartographie » avant de procéder à toute analyse statistique sur les orientations cristallines, les joints de grains et les grains. Pour les dépôts de SiC, le premier des traitements à envisager est « Pseudo-symetry ». Ensuite, les nettoyages « Grain dilation », « Grain CI Standardisation » et « Confidence Index », présentés ci-après, sont réalisés dans cet ordre.

- « *Pseudo-symetry* »

Dans la structure cubique à faces centrées, certaines orientations peuvent être difficiles à distinguer l'une de l'autre à cause des ressemblances de leur diagramme de diffraction. Au sein d'un même grain il est donc possible que plusieurs orientations soient détectées, ce qui se manifeste par un grain tacheté bicolore. Il s'agit d'erreurs de pseudo-symétries. Elles peuvent être corrigées en changeant les paramètres d'indexation, ce qui revient à faire une nouvelle indexation des diagrammes en considérant plus de bandes (par exemple 8, 9 ou 10 au lieu de 6 ou 7).

De plus, si ces différentes orientations détectées sont liées entre elles par des relations spéciales (macles, rotation d'un angle  $\theta$  autour d'un axe  $\langle uvw \rangle$ ), il est aussi possible de « nettoyer » la cartographie pour que le grain en question ne contienne plus que l'orientation qui était déjà prédominante. Il faut cependant garder à l'esprit qu'avec cette deuxième solution, deux grains auparavant séparés par une relation de pseudo-symétrie seront fusionnés à l'issue du traitement. De plus, la modification de l'indexation des diagrammes, et donc de l'orientation affectée au pixel, est susceptible d'engendrer une modification de la forme des grains, de leur nombre, des joints de grains qui leurs sont affectés et plus généralement de tous les paramètres qui sont déterminés à partir de l'orientation cristalline. Une bonne connaissance au préalable du matériau étudié est indispensable pour appliquer ce type de traitement afin de ne pas confondre une erreur de pseudo-symétrie avec un grain ayant des désorientations réelles.

Les relations telles que les macles ont très largement été observées sur les cartographies EBSD des dépôts de SiC étudiés au cours de la thèse. D'après les analyses MET, les fautes d'empilements dans la direction  $\langle 111 \rangle$  sont très nombreuses, ce qui pourrait expliquer que des relations semblables à la pseudo-symétrie soient observées.

Un exemple de pseudo-symétrie est présenté Figure 50a, sur la cartographie d'orientation des familles de plans  $\{hkl\}$  de colonnes d'un dépôt de SiC. Les colonnes sont tachetées et de forme irrégulière.

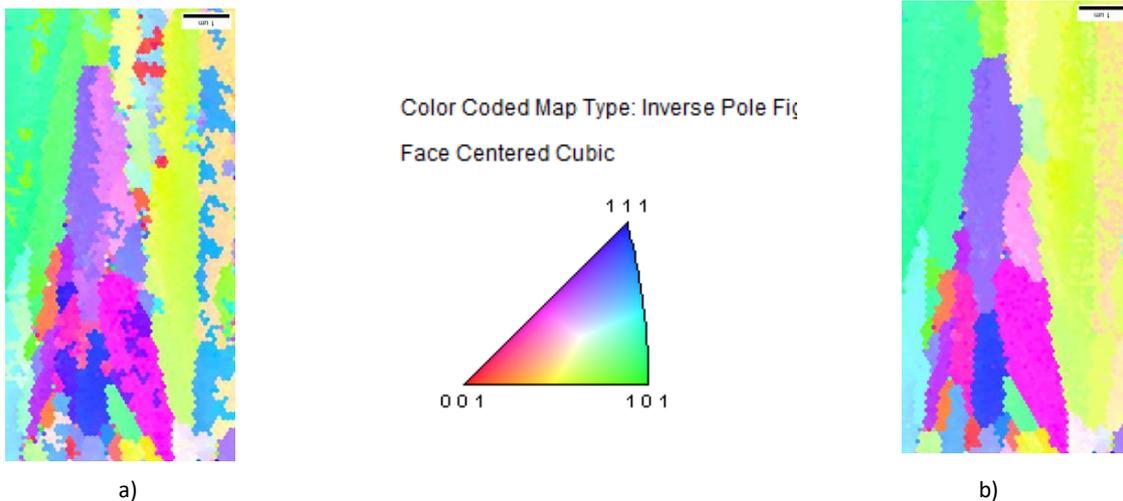


FIGURE 50. CARTOGRAPHIES EBSD DECRIVANT LES ORIENTATIONS DES PLANS {HKL}: A) SANS CORRECTION DE PSEUDO-SYMETRIE ET C) AVEC CORRECTION (DP. VI)

La correction de la pseudo-symétrie par « nettoyage » est présentée Figure 50b. Les colonnes sont désormais colorisées, et donc indexées, de façon uniforme.

Pour ne pas perdre d'informations, aucune correction de pseudo-symétrie n'a été réalisée dans cette étude. Par la suite, les macles sont intégrées dans la définition des grains donnée au logiciel (Chapitre 3-I.1).

- *Grain Dilation*

« Grain Dilation » permet de fixer le nombre minimum de pixels dans un grain, ainsi que l'angle maximal de désorientation qui peut exister entre deux pixels adjacents d'un grain. Tous les pixels qui appartiennent à des grains plus petits que la taille limite fixée, ou qui ne sont pas indexés, sont (re)indexés selon l'orientation des grains voisins. Si le pixel se trouve au milieu de pixels ayant une orientation cristalline similaire, alors le pixel prend l'orientation de la majorité des grains. Si le pixel se trouve entre plusieurs grains, sa nouvelle orientation est fixée aléatoirement pour le rattacher à un des grains. Dans le cas des dépôts de SiC, le « Grain Dilation » a été fixé avec une taille de grain minimale comprise entre 5 pixels et un angle de désorientation maximal de 5°.

Tout comme « Pseudo-symetry », « Grain dilation » attribue de manière artificielle de nouvelles orientations aux pixels. Ces deux opérations modifient intrinsèquement les orientations cristallines associées aux pixels. Ils participent à définir « les grains » et doivent donc être réalisés avec précaution.

- *Grain CI Standardisation (CIS)*

« Grain CI Standardisation » permet de modifier l'indice de confiance des pixels d'un même grain pour lui attribuer l'IC le plus élevé parmi ceux des pixels composant un grain. Cette étape est utile lorsque des nettoyages ultérieurs sont effectués selon l'IC. Ainsi, les pixels qui ont un IC faible et qui sont inclus dans des grains avec des pixels aux IC élevés se voient attribuer un IC élevé. Les pixels ayant un IC faible, entourés de pixels ayant des IC faibles, restent avec un IC faible. Lors d'un nettoyage en fonction de l'IC, les premiers pixels seront conservés tandis que les seconds, qui sont probablement liés à une mesure incorrecte de leur orientation, seront supprimés. Cela permet de ne conserver que les données considérées comme exactes et donc d'obtenir par exemple des bonnes statistiques sur la taille des grains, etc.

- *Confidence Index (CI)*

Dans « Partition Properties », « Confidence Index » permet de ne garder que les pixels dont l'indice de confiance est supérieur à la valeur fixée par l'utilisateur. Pour les études des dépôts de SiC, fixer un  $IC \geq 0.01$ , 0.02 parfois, donne le meilleur compromis entre la conservation du maximum d'information et la suppression des pixels avec un indice de confiance trop faible.

- ❖ *Exemple de construction des grains*

Les différents « nettoyages » réalisés précédemment permettent d'obtenir des cartographies d'orientations de meilleure qualité. Il ne faut cependant pas oublier qu'ils modifient de façon intrinsèque la cartographie des « grains » en changeant parfois l'orientation cristalline associée aux pixels et qu'ils participent ainsi à définir les « grains ».

Les caractéristiques des grains sont définies en fonction des connaissances du matériau et d'une analyse des cartographies IQ. En effet, les joints de grain tracés sur la cartographie IQ, Figure 51b, permettent d'avoir une première idée des critères à fixer dans OIM pour définir correctement les grains. Les trois gammes choisies sont celles couramment utilisées dans l'étude des joints de grain (62).

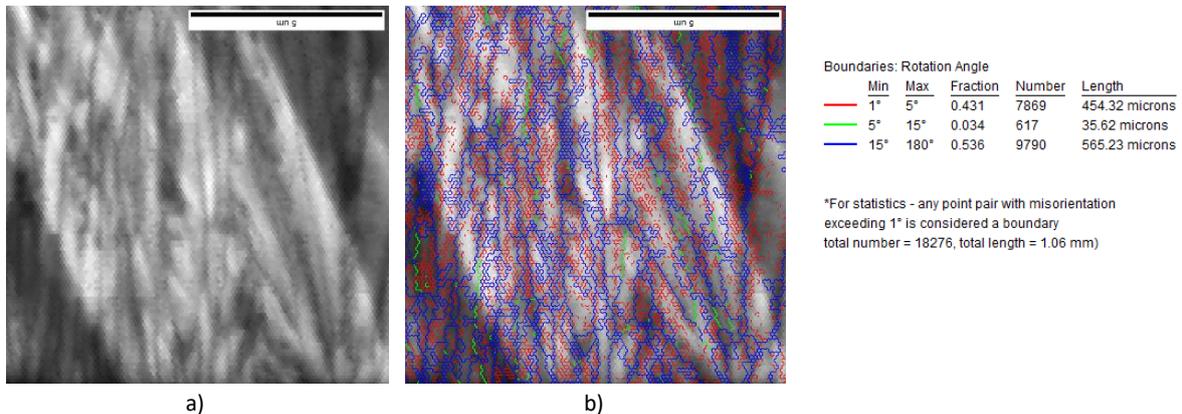


FIGURE 51. CARTOGRAPHIE IQ D'UN DEPOT DE SiC : A) SANS IDENTIFICATION DES JOINTS DE GRAINS B) AVEC. (DP. VI)

La comparaison des deux cartographies IQ, Figure 51, révèle que les joints de grains liés à une désorientation inférieure à 5° entre deux pixels sont principalement situés à l'intérieur des colonnes facilement identifiables. Néanmoins, les joints de grains affichés en verts, c'est-à-dire correspondant à des désorientations comprises entre 5° et 15°, coïncident avec des joints de grains réels. Un premier paramètre qui peut être fixé pour cet échantillon est donc une désorientation supérieure ou égale à 5°. Le résultat est présenté Figure 52a. Chaque grain y est coloré d'une couleur différente, sans code couleur précis.

Il est ensuite possible d'afficher les joints de grains relatifs aux macles – ils correspondent à une désorientation de 60°, en rouge sur la cartographie IQ Figure 52b. La comparaison de ces deux figures révèle que les grains déterminés par OIM sur la Figure 52a ne se superposent pas très bien aux colonnes du dépôt, identifiées par l'utilisateur sur la cartographie IQ, Figure 51a, à cause des macles identifiées en rouge.

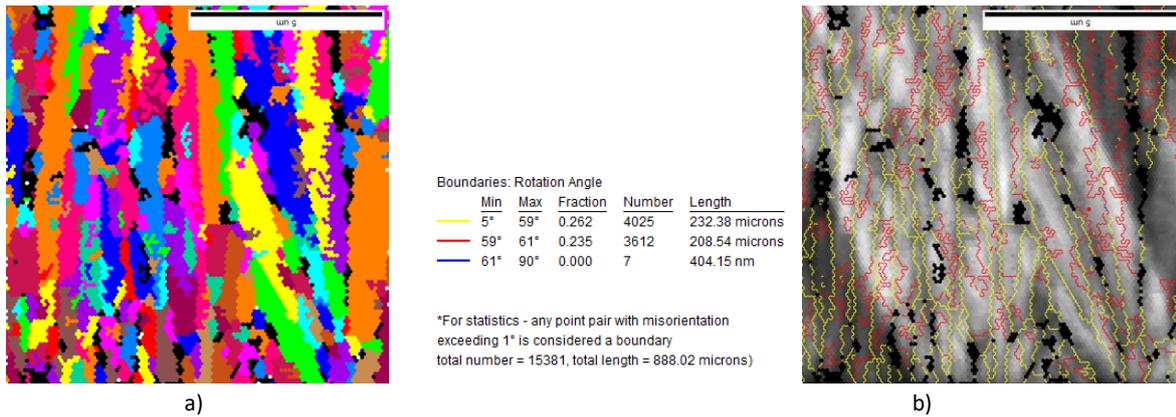


FIGURE 52. CARTOGRAPHIE EBSD D'UN DEPOT DE SiC : A) DES GRAINS IDENTIFIES PAR OIM B) DES JOINTS DE GRAINS. (DP. VI)

Pour faire coïncider les grains EBSD avec la forme des colonnes, le logiciel doit intégrer les macles à l'intérieur des grains, comme sur la Figure 53a construite avec le protocole suivant : [*« Grain Dilation » : Grain Tolerance Angle=5° et Minimum Grain Size=5, CIS,  $CI \geq 0,01$  puis « Grain Size » : Includes twin boundaries in the grain grouping algorithm*]. Néanmoins, ce résultat n'est pas encore complètement satisfaisant car désormais plusieurs colonnes réelles sont identifiées par OIM comme faisant partie d'un seul et même grain.

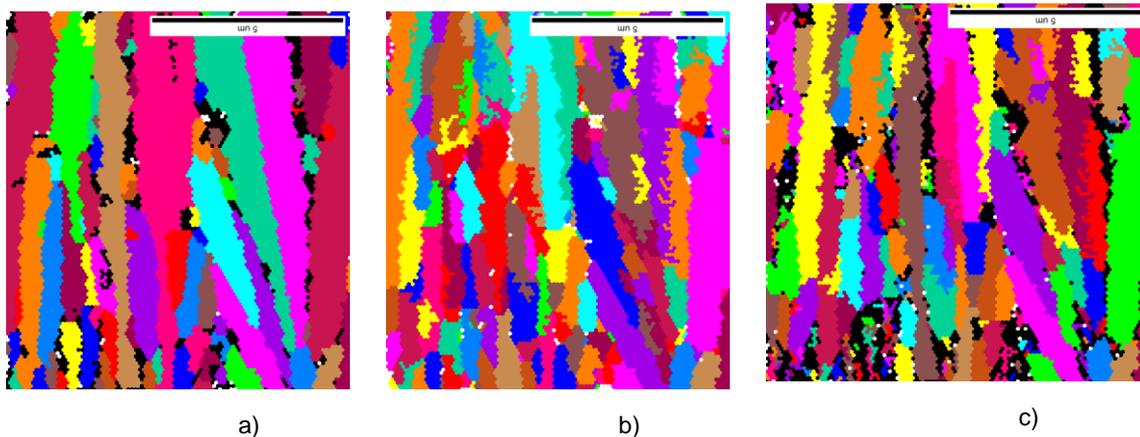


FIGURE 53. CARTOGRAPHIE EBSD DES GRAINS DEFINIS AVEC OIM : A) EN NE TENANT PAS COMPTE DES MACLES POUR DEFINIR LES GRAINS B) EN DEFINISSANT UNE TAILLE DE GRAIN MINIMALE DE 20 PIXELS A LA FIN DU PROTOCOLE DE TRAITEMENT C) EN DEFINISSANT UNE TAILLE DE GRAIN MINIMALE DE 20 PIXELS AU DEBUT DU PROTOCOLE DE TRAITEMENT, LORS DE « GRAIN DILATION ». (DP. VI)

Fixer à la suite du protocole de traitement de la Figure 52a, une nouvelle taille de grain minimale de 20 pixels, permet de lisser les colonnes sur la Figure 53b, mais cela les élargit aussi. [*« Grain Dilation » : Grain Tolerance Angle=5° et Minimum Grain Size=5, CIS,  $CI \geq 0,01$  puis « Grain Dilation » : Grain Tolerance Angle=5° et Minimum Grain Size=20*]. Finalement, le protocole « *Grain Dilation (Grain Tolerance Angle=5° et Minimum Grain Size=20)* », suivi de CIS, et de  $CI \geq 0,03$  donne une bonne concordance entre la cartographie IQ Figure 51a et la cartographie de grains Figure 53c.

Obtenues à partir de la même acquisition, les trois cartographies des Figure 52a, Figure 53a et c sont très différentes et n'illustrent pas les mêmes points. Pour les dépôts de SiC, une première difficulté est de définir les « grains EBSD » de façon cohérente et en fonction des données que l'utilisateur souhaite extraire. La seconde difficulté réside alors dans la bonne formulation des critères à OIM pour délimiter les grains correctement.

## ❖ Exploitation des données

Une fois que les grains sont définis conformément aux attentes de l'utilisateur, le logiciel établit à la demande des analyses statistiques sur la morphologie des grains (facteur de forme, longueur, largeur, désorientation par rapport à un axe, ...) et la distribution des joints de grains en fonction de leur désorientation.

### I.5. MEB

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) utilisé au LCTS est un MEB environnemental FEI 400 FEG toujours utilisé sous vide dans cette étude. Il est équipé de deux détecteurs, pour les électrons secondaires et rétro-diffusés, et d'une sonde EDS pour déterminer la composition chimique par pointés ou cartographies avec des limites de détection d'environ 1%. Sa résolution va de 3 nm à 1 KV en haut vide jusqu'à 1,2 nm à 15kV.

Les échantillons sont préalablement découpés transversalement, enrobés dans une résine Epofix™ (Struers) et polis mécaniquement jusqu'à 1µm à l'aide d'une polisseuse automatique Struers™ Tegra™. Une dernière étape de métallisation des échantillons à l'or-palladium, à l'aide d'un pulvérisateur cathodique SC 500 Emscope Elaxience, est indispensable avant toute observation afin d'éviter l'accumulation de charges lors de l'observation sous MEB.

Le mode d'observation en électrons rétrodiffusés, où le silicium apparaît bien plus clair que le SiC, permet d'illustrer les faciès de corrosion des dépôts siliciurés<sup>16</sup> et de mesurer les profondeurs de corrosion.

En l'absence de charges<sup>17</sup>, l'analyse des échantillons porte principalement sur le centre de la goutte, pour détecter les impuretés ou les cristaux reprécipités (⊗), et sur l'interface alliage-dépôt (X) comme sur la Figure 54. En présence de charges, il faut à la fois examiner les zones d'interaction alliage-dépôt (X), mais aussi charges-dépôt (⊗) et charges-alliage (⊗) pour déterminer si le contact avec la charge modifie la réaction du silicium avec le dépôt de SiC et si les charges ont évolué durant la siliciuration.

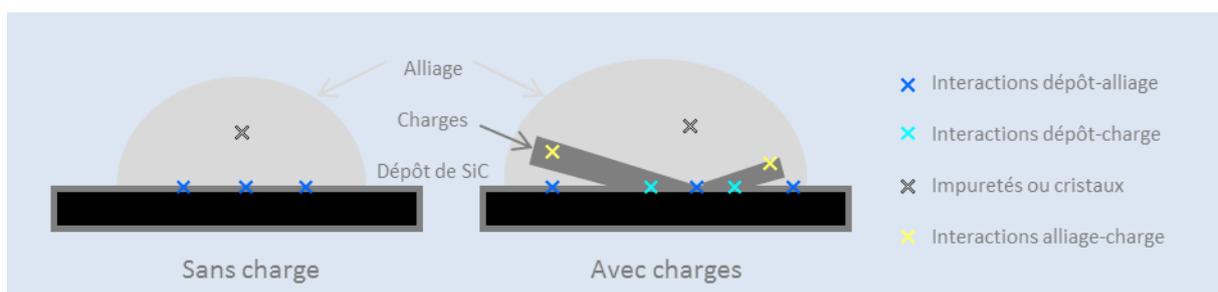


FIGURE 54. LOGIQUE D'ANALYSE DES ECHANTILLONS AU MEB

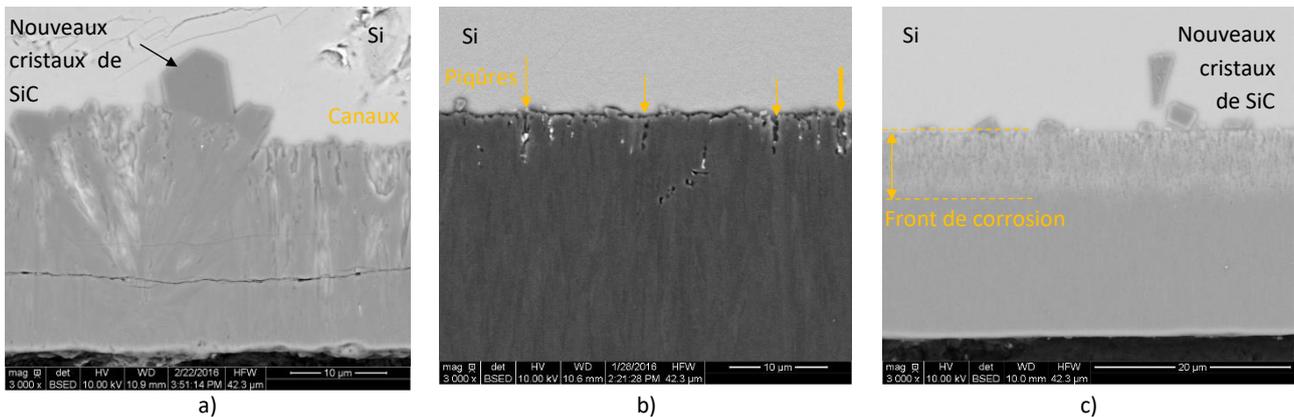
---

<sup>16</sup> Dépôt siliciuré : dépôt mis au contact du silicium liquide.

<sup>17</sup> Charges : désigne ici soit les poudres de SiC, soit les whiskers, soit les fibres Hi-Nicalon S broyées. Cf II.1.3, page 69.

Les trois principaux faciès de front de corrosion sont illustrés Figure 55. Sont distingués :

- les canaux larges et traversant tout le dépôt (Figure 55a),
- les canaux peu profonds, plus ou moins larges mais plus ponctuels – qualifiés de piquures lorsqu'ils sont très peu profonds, qui correspondent à une dégradation localisée (Figure 55b),
- la corrosion en front. Le dépôt est intensément dégradé sur une profondeur constante et laisse entrevoir la présence de silicium dans le dépôt dans cette zone (Figure 55c).



**FIGURE 55. FRONTS DE CORROSION OBSERVÉS EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (BSED) : A) LARGES CANAUX, B) PETITS CANAUX (DEGRADATION PONCTUELLE/LOCALE) ET C) EN FRONT DE CORROSION INTENSE.**

A cela se rajoutent les cas où le dépôt n'a pas réagi, ou, au contraire, a été complètement dissout. La profondeur de corrosion étant régulière sur tout le dépôt, il est donc aisé de déterminer une profondeur de corrosion en plus du faciès de corrosion.

## 1.6. ECHELLES D'ANALYSE, COMPARAISON SPECTROSCOPIE RAMAN – DRX – MET – EBSD

Ne reposant pas sur les mêmes interactions rayonnement-matière, les techniques de caractérisation délivrent des informations complémentaires à différentes échelles, notamment autour de la notion de domaines cohérents, Tableau 4.

La spectroscopie Raman s'intéresse aux vibrations des atomes les uns par rapport aux autres dans la structure cristalline. Tout écart au spectre idéal, constitué de raies fines et intenses, bien centrées sur la longueur d'onde, traduit la perturbation du cristal (impuretés ou dopants, défauts, déformations engendrées par des contraintes...). Cette technique permet d'identifier rapidement et simplement la présence de Si ou C libre. Capable d'identifier les polytypes de SiC, la spectroscopie Raman est sensible aux défauts, notamment les fautes d'empilements des plans denses dans la direction  $\langle 111 \rangle$  ou  $c_h$ .

La DRX, contrairement à la spectroscopie Raman, ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés. Elle s'intéresse aux plans réticulaires ainsi qu'à leurs distances interréticulaires. Outre l'identification des structures cristallines, l'exploitation des diffractogrammes et l'analyse de leurs écarts au cas idéal indique la présence de défauts dans la structure (taille de cristallites, défauts plans, contraintes, ...). Cependant, la notion de « cristallite », ou « domaine cohérent », vue par la DRX dans le SiC n'est pas évidente. Celle-ci doit donc être clarifiée pour savoir dans quelle mesure appliquer cette technique de caractérisation aux dépôts de SiC, à quelles informations il est possible d'accéder et à quelle échelle (Chapitre 3, paragraphe I.1). Comme la spectroscopie Raman, c'est une technique rapide à mettre en œuvre.

L'EBSD aussi caractérise les matériaux cristallisés. Elle exploite la diffraction des électrons rétrodiffusés pour attribuer à chaque zone du matériau un pixel orienté sur une cartographie. Cette technique est facile à mettre en œuvre mais complexe à traiter (indexation, nettoyage et construction des cartographies). Tout l'enjeu est de réaliser les bons nettoyages en ayant conscience de leur impact sur les informations. La sensibilité de cette technique est conditionnée par le matériau analysé, la qualité de sa préparation, la résolution de l'appareil, les conditions d'acquisition,... si bien que les cartographies de grains et joints de grain notamment doivent être examinées avec précaution. Une bonne connaissance du logiciel de traitement et du matériau est indispensable. L'EBSD offre l'avantage d'illustrer à la fois la distribution des orientations cristallines et des grains sur une grande section mais aussi la possibilité d'analyser la nature des joints de grains et d'obtenir des informations qualitatives sur la microstructure (facteurs de forme, tailles de grains, désorientation,...). Sachant cela, le Chapitre 3 va utiliser l'EBSD pour discuter de la notion de « domaine cohérent » perçue par cette technique dans les dépôts de SiC. En jouant sur les nettoyages, il est ensuite possible de définir des « grains » EBSD à différentes échelles.

La microscopie électronique en transmission illustre la microstructure, voire les séquences d'empilement, des matériaux cristallisés sur de petites zones du matériau. Les observations et les informations recueillies sont très dépendantes de la qualité de la lame, de l'orientation de l'échantillon, et du choix d'utilisation des modes images ou diffracté, FN ou FC,... Très locales mais très précises, les observations MET permettent d'identifier les phases et les orientations cristallines, et de visualiser les défauts.

Complémentaires, ces techniques sont mises en regard au Chapitre 3 pour définir les notions de domaines cohérents et grains dans les dépôts de SiC, en déduire le protocole le plus pertinent pour cette étude et caractériser la microstructure des dépôts.

	SPECTROSCOPIE RAMAN	DRX	EBSD	MET
<b>INTERACTIONS RAYONNEMENT-MATIERE ECHELLES D'ANALYSE</b>	Diffusion inélastique d'un faisceau lumineux Analyse des modes de vibrations des atomes les par rapport aux autres	Diffraction des rayons X. Détermination des distances inter-réticulaires, structures et orientations cristallines... détection des écarts au cristal parfait.	Diffraction des électrons rétrodiffusés Attribution d'une orientation (hkl) <uvw> à chaque pixel de la cartographie, et traitement logiciel pour déterminer les tailles de grains, GBCD, ...	Analyse des électrons transmis ou diffractés Eclairage de zones en fonction des conditions d'observations, mise en évidence de domaines cohérents, défauts, détermination de distances interréticulaires, orientations cristallines, ...
<b>QUANTITE DE MATIERE ANALYSEE</b>	1 $\mu\text{m}^3$	Dépôt entier	Section transverse du dépôt ~20 $\mu\text{m}$ x 40 $\mu\text{m}$	Lame FIB (5 $\mu\text{m}$ * 7 $\mu\text{m}$ ) Lame mince - Ion Slicer (qqz 10 $\mu\text{m}^2$ )
<b>ANALYSE DE LA COMPOSITION</b>	Détection du silicium et du carbone libre	-	-	Analyse chimique très locale (EELS)
<b>ORIENTATION PREFERENTIELLE</b>	-	Calcul des coefficients de texture d'après les intensités des raies	Cartographie d'orientation	FN, clichés de diffraction: identification de la direction cristalline
<b>POLYTPES</b>	Position des raies	Position et intensité des pics de diffraction	Indexation cfc ou h	Séquences d'empilement (HR-MET), clichés de diffraction
<b>DEFAUTS</b>	Etude des écarts au spectre idéal : décalage des pics (contraintes), apparition de nouveaux pics (SF, dopants), apparition d'un fond (perte de symétrie dans le cristal)	Etude des écarts au diffractogramme idéal : décalage des raies (modification distances interréticulaires), asymétrie, apparition de nouveaux pics, élargissement des raies (dislocations, SF, ...)	Illustration de la taille et de la répartition des domaines d'orientation cristalline <sup>18</sup> similaire	Visualisation des défauts (HR-MET, voir FC ou FN) Interprétation des clichés de diffraction (tâches étalées, décalées, cercles .... )
<b>TAILLE DE DOMAINES COHERENTS</b>	-	Calcul des tailles de cristallites apparentes (méthode de Scherrer, ...)	Observation des colonnes et des sous-domaines (cartographies de grains ou d'orientation)	Mesure des zones éclairées en FN
<b>QUANTITE, LOCALISATION ET NATURE DES JOINTS DE GRAINS</b>	-	-	Déduction de la localisation et la nature des joints de grains d'après les désorientations entre les pixels, selon des limites fixées par l'utilisateur.	Visualisation des joints de grains en FC ou HR-TEM
<b>TAILLES ET FORMES DE COLONNES</b>	-	-	Description statistique taille des grains, visualisation des formes	Images FC ou FN : forme des colonnes (local). Mesure largeur des colonnes en FN

TABLEAU 4. MOYENS DE CARACTERISATION ET APPORT DE CHACUN POUR LA CARACTERISATION DES DEPOTS DE SiC

<sup>18</sup> Les domaines de « même orientation cristalline » sont appréciés visuellement par l'utilisateur d'après les nuances de couleurs sur les cartographies d'orientation et de directions en IPF. Rappelons que les « grains » sont définis par l'utilisateur du logiciel en fonction de certains critères tels que le nombre minimal de pixel pour former un grain, la désorientation maximale tolérée entre deux pixels adjacents ou le type de joints grains inclus dans le grain.

## II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'étude des interactions entre le silicium liquide et le carbure de silicium a été divisée en trois étapes, Figure 56.

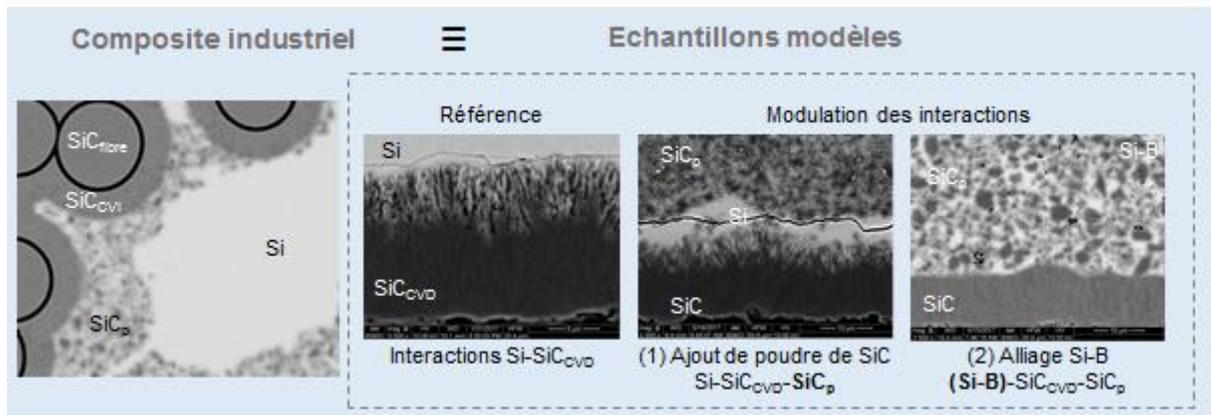


FIGURE 56. PARALLELE MATERIAU COMPOSITE INDUSTRIEL ET MATERIAUX MODELES – LES TROIS GRANDES ETAPES DE LA THESE.

❖ Dans un premier temps, seules les interactions entre les différents dépôts de  $\text{SiC}_{\text{CVD}}$  et le liquide infiltrant sont considérées. Une étude sur échantillons modèles présentant différents types de carbure de silicium est menée afin d'identifier les caractéristiques du SiC influençant la corrosion des dépôts de SiC par le silicium.

❖ La seconde partie des travaux s'intéresse à la modulation de ces interactions par l'ajout de poudres de carbure de silicium (1) et/ou d'impuretés plus ou moins maîtrisées. Les interactions croisées entre le dépôt, le silicium liquide ou l'alliage et la poudre ( $\text{SiC}_p$ ) ainsi que l'évolution de la matrice  $\text{SiC}_p+\text{Si}$  au cours de la siliciuration sont analysées et des mécanismes à l'origine de ces comportements mis en évidence. A terme, il doit être possible de définir les configurations présentant les plus faibles évolutions/dégradations des matériaux en SiC.

❖ Enfin, un élément d'alliage (2), le bore, est envisagé pour moduler la réactivité du silicium vis-à-vis du SiC.

Les matériaux alors utilisés lors de ces essais ainsi que l'élaboration des échantillons sont respectivement présentés partie II.1 et II.2.

## II.1. MATERIAUX

L'élaboration des échantillons a requis trois types de matériaux : les dépôts « modèles » de SiC élaborés par voie gazeuse, II.1.1, un alliage<sup>19</sup> à base de silicium, II.1.2, ainsi que des charges (poudres, fibres broyées ou whiskers) de SiC, II.1.3.

### II.1.1. Dépôts de carbure de silicium élaborés par voie gazeuse

Différents dépôts de SiC ont été utilisés au cours de cette thèse, Figure 57. Une première partie a été élaborée au LCTS par Guillaume Laduye durant un CDD post-thèse de 3 mois au LCTS ; les autres par Safran CERAMICS. Tous ont été déposés sur des substrats de graphite Mersen 2333, dont le coefficient de dilatation,  $6.10^{-6}$  au-delà de  $1000^{\circ}\text{C}$ , est proche de celui du SiC,  $4,45.10^{-6}$  au-delà de  $1000^{\circ}\text{C}$  (113).



FIGURE 57. SCHEMA DES DEPOTS DE SiC<sub>β</sub> UTILISES DANS CES TRAVAUX, CLASSES SELON LEUR PROVENANCE

Les sept dépôts de SiC<sub>β</sub> élaborés au LCTS ont été obtenus par CVD à basse pression (<5kPa) et basse température (<1100°C) en faisant varier les conditions de dépôts (température, composition gazeuse, précurseurs) afin de produire des dépôts de caractéristiques très différentes susceptibles de révéler par la suite les phénomènes à l'origine de la dégradation observée au sein des préformes fibreuses. L'épaisseur varie de 20 à 60 μm selon les dépôts.

D'autres dépôts, élaborés par Safran CERAMICS sur les mêmes substrats de graphite Mersen 2333, plans ou sous forme de creusets, ont, par la suite, été rajoutés à l'étude afin d'élargir le spectre des matériaux analysés et de comparer le comportement du SiC<sub>CVD</sub> industriel à celui élaboré en laboratoire. Les creusets ont été dimensionnés afin que la surface au fond du creuset corresponde à celle des dépôts plans en contact avec la goutte de silicium.

Les caractéristiques initiales des dépôts plans sont présentées dans le Tableau 5. Les tailles de domaines cohérents apparents<sup>20</sup> mentionnées sont déterminées à partir de la méthode de Debye-Scherrer (106). La caractérisation détaillée de la microstructure de ces dépôts, et leur corrosion par le silicium liquide, en l'absence ou la présence de poudres de SiC, sont présentées respectivement dans les Chapitres 3 et 4.

<sup>19</sup> Alliage : la majorité des travaux ont été réalisés avec du silicium pur. La nature du liquide est toujours précisée lorsqu'il s'agit de silicium contenant des impuretés, ou d'un alliage Si-B.

<sup>20</sup> Taille de domaines cohérents apparents : Recoupées avec les informations apportées par la microscopie électronique en transmission, la spectroscopie Raman et l'EBS, elles font l'objet de discussions au Chapitre 3, partie I.1 page 74).

Dépôt	Identification (RAMAN)	Taille de domaine cohérent apparent dans la direction (DRX - méthode de Scherrer)			Orientation cristalline préférentielle (DRX)
		$L_c<111>$	$L_c<220>$	$L_c<311>$	
DP.I	SiC + Si (<1% at.)	28 nm	11 nm	16 nm	<111>
DP.II	SiC + C (<1% at.)	27 nm	10 nm	20 nm	<111>
DP.III	SiC + C (<1% at.)	41 nm	19 nm	25 nm	<111>
DP.IV	SiC + Si (<<1% at.)	41 nm	17 nm	21 nm	<111>
DP.V	SiC pur	40 nm	17 nm	24 nm	<111>
DP.VI	SiC pur	60 nm	26 nm	31 nm	<111>
DP.VII	SiC + Si (<1% at.)	47 nm	72 nm	47 nm	<220>
DP.1	SiC pur	51 nm	21 nm	21 nm	<111>
DP.2	SiC pur	27 nm	18 nm	17 nm	<111>

TABLEAU 5. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES DEPOTS MODELES ELABORES AU LCTS (I A VII) OU A SAFRAN CERAMICS (1-2).

### II.1.2. Silicium et alliages à base de silicium

Durant ces travaux du silicium pur ( $Si_L$ ), du silicium contenant 2,5 %m d'impuretés ( $Si_{97,5}$ ) et des alliages Si-B contenant différentes teneurs en bore ont été utilisés (Si-B (x %m)).

#### ❖ $Si_L$

Tous les essais présentés dans le Chapitre 3 sur les interactions entre le silicium liquide et les dépôts de SiC sont réalisés avec de petits éclats (~1 à 2 mm) de silicium de haute pureté (99,9999%<sub>m</sub>), fourni sous forme de chips par Strem Chemicals.

#### ❖ $Si_{97,5}$

Pour étudier l'influence des impuretés, le silicium pur de Strem Chemicals a été ponctuellement remplacé par du silicium pur à 97,5%<sub>m</sub> -  $Si_{97,5}$ , fourni sous forme de poudre par Goodfellow. Ce dernier contient les impuretés suivantes : Al (3000 – 6000 ppm), Ca (<5000ppm) et Fe (<5000ppm).

#### ❖ Si-B (x %m)

Afin de faciliter la préparation des alliages Si-B (cf paragraphe II.2.1), en faisant varier les compositions, les éclats de silicium ont été remplacés par la poudre de silicium AX20, de pureté supérieure à 99 %<sub>m</sub> produite par H.C. Starck. La poudre de bore amorphe, de grade I, provient aussi de chez H.C. Starck. Elle est pure à plus de 95 %<sub>m</sub> et contient moins de 1,5 %<sub>m</sub> d'oxyde de magnésium.

Afin de limiter les pertes de matière, les poudres de silicium et de bore sont pesées séparément sur un papier calque et mélangées directement dessus à l'aide d'une spatule, avant d'être versées dans les échantillons. L'alliage se forme lors de la fusion du mélange, au contact de l'échantillon.

Trois teneurs en bore – hypo eutectique, eutectique et hyper eutectique (Figure 19 page 37), ont été retenues : 2, 4 et 8 %<sub>m</sub>, choisies d'après les recherches bibliographiques et les valeurs indiquées dans les différents brevets (4), (5) et (87).

Alliage	Si-B (2 %m)	Si-B (4 %m)	Si-B (8 %m)
Teneur en bore	2% m	4% m	8% m
Silicium (mg)	147	144	138
Bore (mg)	3	6	12
Total (mg)	150	150	150

TABLEAU 6. COMPOSITION DES ALLIAGES Si-B UTILISES

### II.1.3. Charges de carbures de silicium

Six charges ont été retenues pour cette étude : quatre poudres de SiC, notées A, B, C et D, des Whiskers (W) de SiC<sub>β</sub> fournis par Goodfellow et des fibres Hi-Nicalon S (HNS) fournies par Nippon Carbon et broyées au LCTS.

Parmi les quatre poudres, A et B sont constituées de SiC<sub>β</sub> et les deux autres, C et D, contiennent majoritairement du SiC<sub>α</sub>. Les caractéristiques des poudres brutes sont décrites dans le Tableau 7.

Charge	Polytype majoritaire (DRX)	Taille de particules (Granulométrie laser)	Surface spécifique (BET)
HNS	β	∅ = 10 μm, Long ≈ 10 μm	<1 m <sup>2</sup> .g-1
A	β	D50 = 0,5 μm, 1 population : 0,5 μm	17 m <sup>2</sup> .g-1
B	β	D50 = 1,9 μm, 3 populations : 0,1 – 0,7 – 2,5 μm	6 m <sup>2</sup> .g-1
C	α	D50 = 0,7 μm, 2 populations : 0,25 – 0,8 μm	14 m <sup>2</sup> .g-1
D	α	D50 = 0,9 μm, 2 populations : 0,1 – 1 μm	9 m <sup>2</sup> .g-1
W	β	∅ = 0,4 μm, Long ≈ 1 à 10 μm	3,4 m <sup>2</sup> .g-1

TABLEAU 7. CARACTERISTIQUES DES CHARGES BRUTES

Dans le Tableau 7, les dimensions des fibres HNS broyées et des whiskers ont été mesurées en microscopie à balayage. Les surfaces spécifiques, mesurées par BET, varient fortement d'une charge à l'autre. Comme il est important de caractériser les poudres dans l'état où elles seront mises au contact du silicium liquide, de nouvelles analyses ont été réalisées après un traitement thermique dans des conditions proches de la MI (Melt Infiltration). La synthèse de ces analyses est présentée dans le Tableau 8, page 82.

Des analyses élémentaires de traces par spectrométrie de masse à décharge lumineuse en haute résolution (HR-GDMS<sup>21</sup>) ont aussi été réalisées afin de déterminer la teneur en impuretés de chacune de ces poudres après traitement thermique. Ces analyses montrent que la poudre B est extrêmement pure. Les autres poudres contiennent en revanche toutes des impuretés telles que l'aluminium, le fer et le bore ; parfois du vanadium, du nickel, du chrome ou du calcium. Retenons que les whiskers ont une teneur très chargée en impuretés, que la poudre A contient du vanadium, du fer

---

<sup>21</sup> HR-GDMS : Cette technique consiste à créer un plasma d'argon sous faible pression pour ioniser par pulvérisation le matériau à analyser. Les ions créés sont ensuite accélérés, séparés en fonction de leur rapport masse/charge à l'aide d'un champ magnétique, puis analysés.

et du nickel en quantités plus importantes que pour les autres poudres et que la teneur en aluminium est à peu près similaire dans les poudres A, C et D.

Après traitement thermique, la surface spécifique des poudres chute de  $6-17\text{m}^2/\text{g}$  à moins de  $3\text{ m}^2/\text{g}$ . Pour expliquer cette évolution, la microstructure des poudres désoxydées a été caractérisée. Ayant souligné au paragraphe I.2 la difficulté de l'analyse des diffractogrammes pour une telle étude, la microscopie électronique en transmission a été choisie pour sa vision plus juste, non seulement des tailles des domaines cohérents, mais aussi des particules en tenant compte des potentiels effets de pontage entre les grains. Les observations en FC, Figure 59, mettent en évidence la forme et la taille des particules ainsi que les joints de grains. Les FN de la Figure 60 éclairent les domaines cohérents et leurs tailles. Ils confirment le caractère monocristallin ou polycristallin des charges et renseignent sur les défauts et les fautes d'empilement.

Aux vues de la Figure 59 et de la Figure 60, et des Tableau 7 et Tableau 8, les charges de SiC peuvent être classées en quatre catégories :

- ❖ Les fibres HNS broyées sont constituées de **nanograins de  $\text{SiC}_\beta$  d'environ 30 nm**, entre lesquels des rubans de carbone libres sont présents, comme signalé par la flèche sur la Figure 58. Même si leur surface spécifique est faible et qu'elles ne semblent présenter que peu de zones d'interactions externes avec le silicium liquide, leur densité de joints de grains est très élevée.

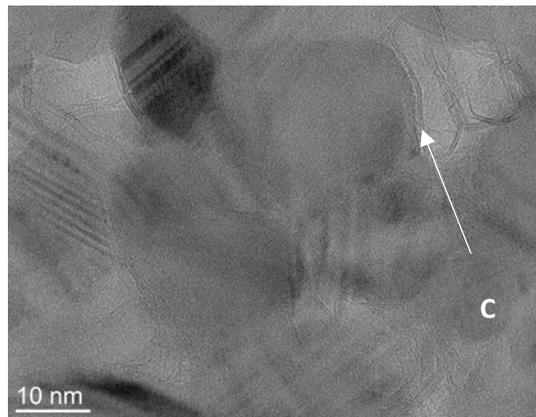
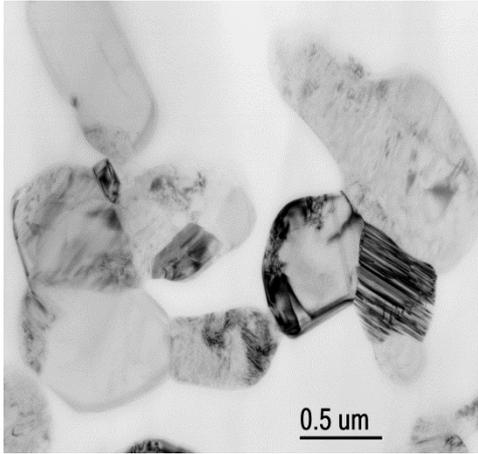


FIGURE 58. CLICHE MET-HR DU CŒUR D'UNE FIBRE HI-NICALON S

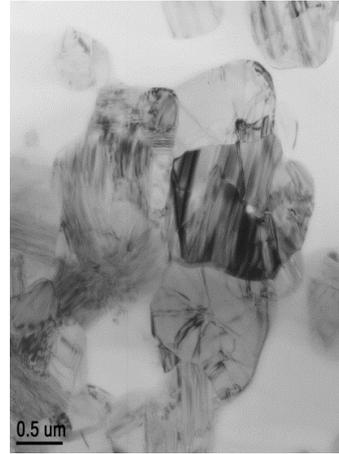
- ❖ Les poudres A et B sont composées de **grains polycristallins de  $\text{SiC}_\beta$  dont les domaines cohérents mesurent entre 200 et 400 nm**. Leur surface spécifique après désoxydation est faible. Les différences de granulométrie entre les deux poudres sont en accord avec les différences de surface spécifique.
- ❖ L'orientation cristalline au sein des grains des poudres C et D ( $\text{SiC}_\alpha$ ) est relativement homogène sur chacune des particules. En effet pour les poudres C et D, la taille moyenne des particules vues en FC (MET) est proche de celle des domaines cohérents issus des FN, 500-700 nm en moyenne.
- ❖ Enfin, les whiskers sont « **monocristallins** ». Plus précisément, ils conservent la direction de croissance  $\langle 111 \rangle_\beta$  le long des aiguilles, mais sont très fautés.

Charge		Composition (GDMS)	Taille de particules (fond clairs - TEM)	Surface spécifique (BET)	Taille de domaines cohérents (fonds noirs - TEM)	Remarques sur les particules
SiC <sub>β</sub>	HNS	-	∅ = 10 μm Long ≈ 10 μm	<1 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	30 nm	Polycristallin Forte densité de joints de grains avec rubans de carbone
	A	<b>V : 400 ppm</b> <b>Fe : 290 ppm</b> Al : 260 ppm <b>Ni : 120 ppm</b> Ca : 75 ppm Ti : 66 ppm B : 42 ppm	730 nm (200 à 2400 nm)	3 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	200 nm	Polycristallin ≈ 10 grains / particule
	B	B : 26 ppm	3 μm (240 à 4900 nm)	1,8 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	400 nm	Polycristallin ≈ 10 grains / particule
SiC <sub>α</sub>	C	Al : 200 ppm B : 44 ppm Ti : 50 ppm V : 18 ppm Fe : 10 ppm	560 nm (220 à 1900 nm)	2,8 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	500 nm	Conservation de l'orientation cristalline le long de la particule Pontages entre les grains ≈ 2 grains / particule
	D	Al : 160 ppm B : 54 ppm Ti : 75 ppm V : 38 ppm Fe : 4,7 ppm	780 nm (400 à 1600 nm)	2 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	700 nm	Conservation de l'orientation cristalline le long de la particule Pontages entre les grains ≈ 2 grains / particule
SiC <sub>β</sub>	Whiskers	<b>Ca ~0,15 %m</b> <b>Mg : 760 ppm</b> <b>Al : 680 ppm</b> <b>Mn : 290 ppm</b> Fe : 75 ppm <b>B : 58 ppm</b> Na : 31 ppm	400 nm de large 1 à 10 μm de long	2,5 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	400 nm de large 1 à 10 μm de long	Conservation de l'orientation cristalline le long de la particule

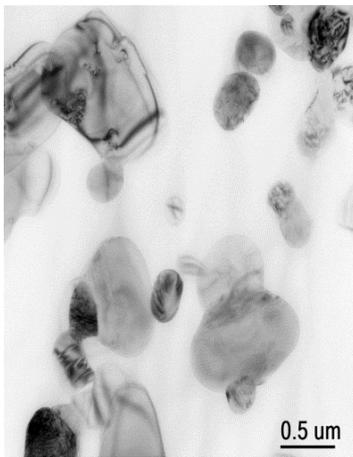
TABLEAU 8. CARACTERISTIQUES DES CHARGES APRES TRAITEMENT THERMIQUE



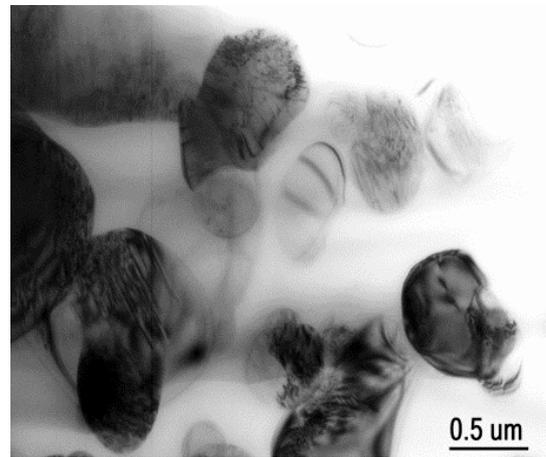
a)



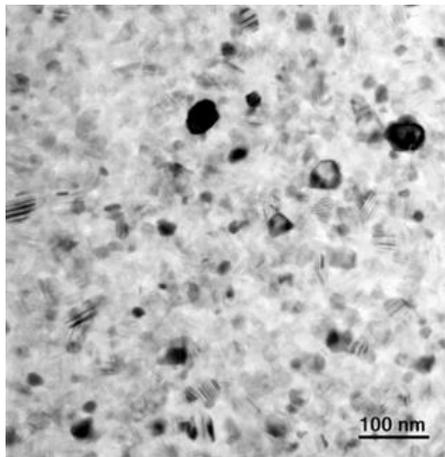
b)



c)



d)

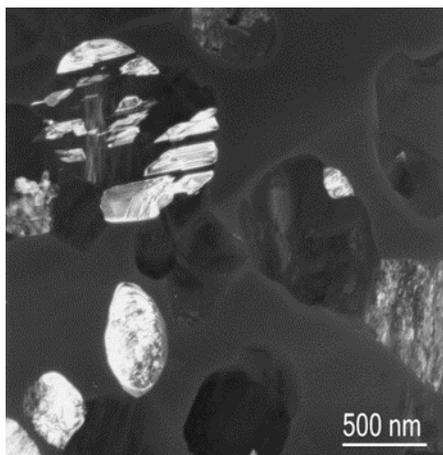


e)

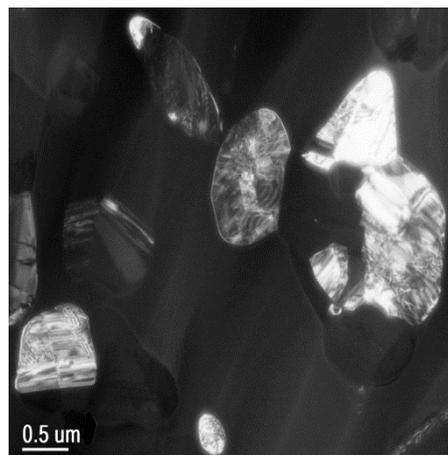


f)

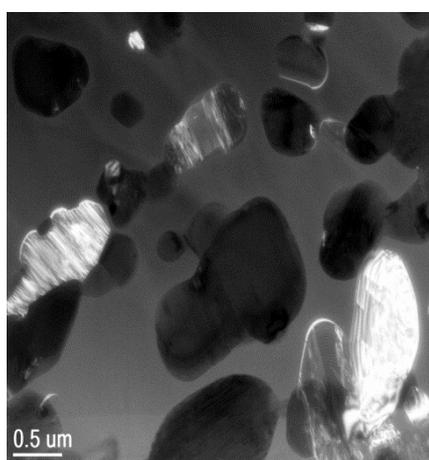
FIGURE 59. IMAGES MET EN FOND CLAIR (FC) DES CHARGES DE SIC : A) A, B) B, c) C, D) D, E) HNS, F) WHISKERS.



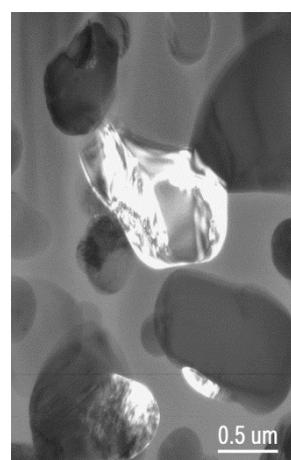
a)



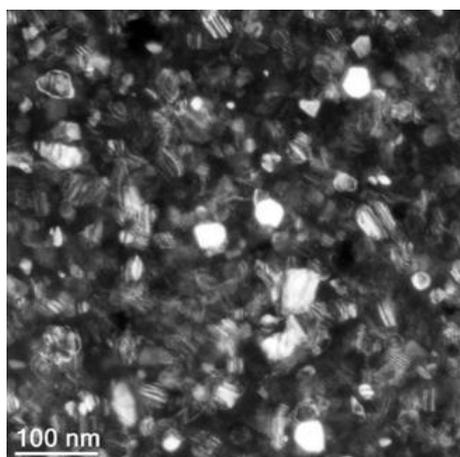
b)



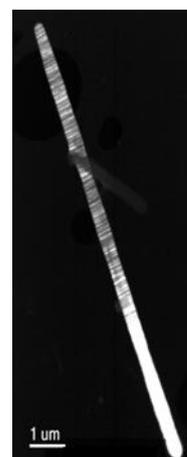
c)



d)



e)



f)

FIGURE 60. IMAGES MET EN FOND NOIR (FN) DES CHARGES DE SIC : A) A, B) B, c) C, d) D, E) HNS, F) WHISKERS.

## II.2. ELABORATION DES ECHANTILLONS

Dans cette partie, la préparation des alliages et des échantillons est présentée au paragraphe II.2.1 et le four ainsi que les profils thermiques aux paragraphes II.2.2 et II.2.3.

### II.2.1. Préparation des échantillons

Comme mentionné au paragraphe II.1.1, des échantillons plans et en forme de creuset ont été utilisés au cours de cette étude. La préparation des échantillons  $\text{SiC}_{\text{CVD}}\text{-SiC}_p$ -alliage est représentée Figure 61.

Pour contenir la goutte de 150 mg de silicium à la surface des dépôts plans sans que celle-ci ne s'étale, des masques en graphite ont été positionnés sur les dépôts plans. Ces derniers sont préalablement recouverts au pinceau de plusieurs couches de nitrure de bore (Aqua BN), un anti-mouillant vis-à-vis du silicium liquide, afin d'empêcher toute interaction avec le silicium. Des essais sur des dépôts à l'intérieur de creusets ont été réalisés avec et sans aqua BN afin de s'assurer de l'absence de perturbation des interactions  $\text{Si}_L\text{-SiC}$  par l'anti-mouillant.

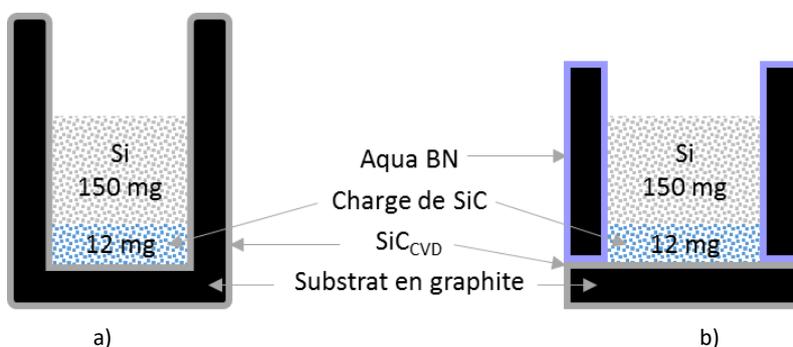


FIGURE 61. PREPARATION DES ECHANTILLONS  $\text{SiC}_{\text{CVD}}\text{-SiC}_p$ -ALLIAGE DANS LES ECHANTILLONS : A) CREUSET, B) PLAN.

Produit par Acheson France, l'Aqua BN est une solution colloïdale de nitrure de bore dans de l'eau. Elle contient de nombreuses impuretés qui ont été quantifiées par GDMS après évaporation du solvant et avant, ou après, traitement thermique. Les impuretés majoritaires sont données au Tableau 9. Après traitement thermique, les seules impuretés qui restent dans l'anti-mouillant sont le silicium, le sodium, l'aluminium, le calcium et le titane. Les autres impuretés, volatiles, ont été évacuées par le pompage lors du traitement thermique.

Impuretés	Aqua BN avant traitement thermique Concentration en ppm (m)	Aqua BN après traitement thermique Concentration en ppm (m)
Si	Matrix	~ 0.70 wt%
Na	Matrix	66
Al	~ 4000	140
Ca	~ 2600	290
Mg	570	0,62
Ti	400	220
Cl	150	1,2

TABLEAU 9. ANALYSES ELEMENTAIRES DE L'AQUA BN, L'ANTI-MOULLANT UTILISE POUR REVETIR LES MASQUES DES ECHANTILLONS

Après positionnement des masques en graphite recouverts d'aqua BN sur l'échantillon, soit l'alliage est déposé directement à la surface du dépôt (échantillons SiC<sub>CVD</sub>-alliage), soit les charges de SiC sont d'abord introduites (échantillons SiC<sub>CVD</sub>-SiC<sub>p</sub>-alliage). Une goutte d'acétone assure une répartition la plus homogène possible des charges à la surface du dépôt de SiC. L'alliage choisi est ajouté par-dessus.

La remontée du silicium le long des parois des creusets étant très faible (1-2 mm), et les deux types d'échantillons – plan ou creuset – ayant les mêmes dimensions, les mêmes masses de silicium et de charges ont été utilisées pour les deux types d'échantillons.

### II.2.2. Dispositif MI

Les échantillons ont été élaborés dans une enceinte à chauffage de type inductif, schématisée Figure 62. Ils sont disposés dans un creuset en graphite, lui-même placé dans la zone de chauffe de l'enceinte. Le four peut aussi bien fonctionner sous flux d'argon ou azote, que sous vide primaire ou secondaire. La chauffe est asservie à la mesure pyrométrique réalisée au fond du creuset.

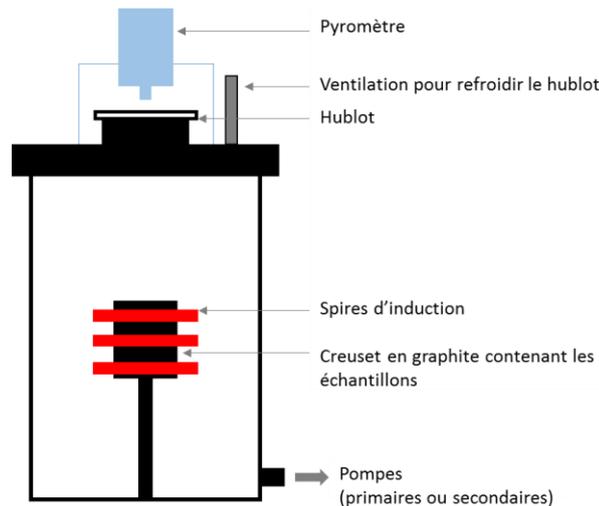


FIGURE 62. REACTEUR A INDUCTION UTILISE DURANT LA THESE

### II.2.3. Traitements thermiques de synthèse des échantillons

Les traitements thermiques appliqués aux échantillons à siliciurer se décomposent tous en deux parties : un pré-traitement thermique et la siliciuration. Ils sont réalisés sous vide dynamique à  $10^{-4}$  mbar. La vitesse de montée en température est de  $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ .

Les conditions de siliciuration (température et durée) sont décrites dans le Tableau 10. Le palier de siliciuration, à  $1450^{\circ}\text{C}$  ou  $1550^{\circ}\text{C}$ , permet la fusion du silicium. Sa durée conditionne les interactions et permet de mettre en exergue des différences de réactivité. A la fin du palier, la chauffe s'arrête et le réacteur se refroidit à environ  $20^{\circ}\text{C}/\text{minute}$  jusqu'à  $700^{\circ}\text{C}$ .

	Si <sub>L</sub>			Si-B	
	Condition réf.	Vieillissement accéléré	Vieillissement	Condition réf.	Vieillissement
T <sub>palier MI</sub> (°C)	1450°C	<b>1550°C</b>	1450°C	1450°C	1450°C
Durée palier MI	1h	1h	<b>3h</b>	1h	<b>3h</b>

TABLEAU 10. CONDITIONS DE SILICIURATION

### III. CONCLUSION

Le Chapitre 2 a permis de présenter à la fois la démarche, les matériaux et les moyens de caractérisation mis en jeu durant ces travaux, ainsi que la caractérisation physico-chimiques de tous les constituants pour l'étude. La démarche globale du travail est résumée dans la Figure 63. Les échantillons considérés sont :

- des dépôts de SiC bruts : purs ou excédentaires en silicium/carbone, plans ou sous forme de creuset, orientés <111> ou <220>
- des échantillons siliciurés : avec ou sans charge de SiC, avec Si<sub>L</sub>, Si<sub>97,5</sub> ou alliage Si-B.

La DRX, la spectroscopie Raman, la MET et l'EBSA sont quatre techniques de caractérisation complémentaires qui permettent de caractériser les matériaux cristallins de l'arrangement atomique aux grains. Dans le cas des dépôts de SiC<sub>CVD</sub>, à ce jour seulement caractérisés partiellement, leur utilisation requiert de s'intéresser aux différentes échelles du matériau, de spécifier précisément à quelle échelle chaque technique se rapporte, et de définir ce que représente pour elle un « domaine cohérent » dans ce matériau.

Pour l'étude des dépôts siliciurés, le spectroscopie Raman, le MEB et le MET sont trois outils indispensables. La MEB et la MET sont utilisées pour visualiser et analyser les fronts de corrosion des dépôts, respectivement à l'échelle du dépôt et des plans atomiques. Enfin, la résolution spatiale offerte

par la spectroscopie Raman et sa sensibilité aux défauts cristallins en font un outil de choix pour caractériser la cristallinité des cristaux de SiC formés durant la siliciuration.

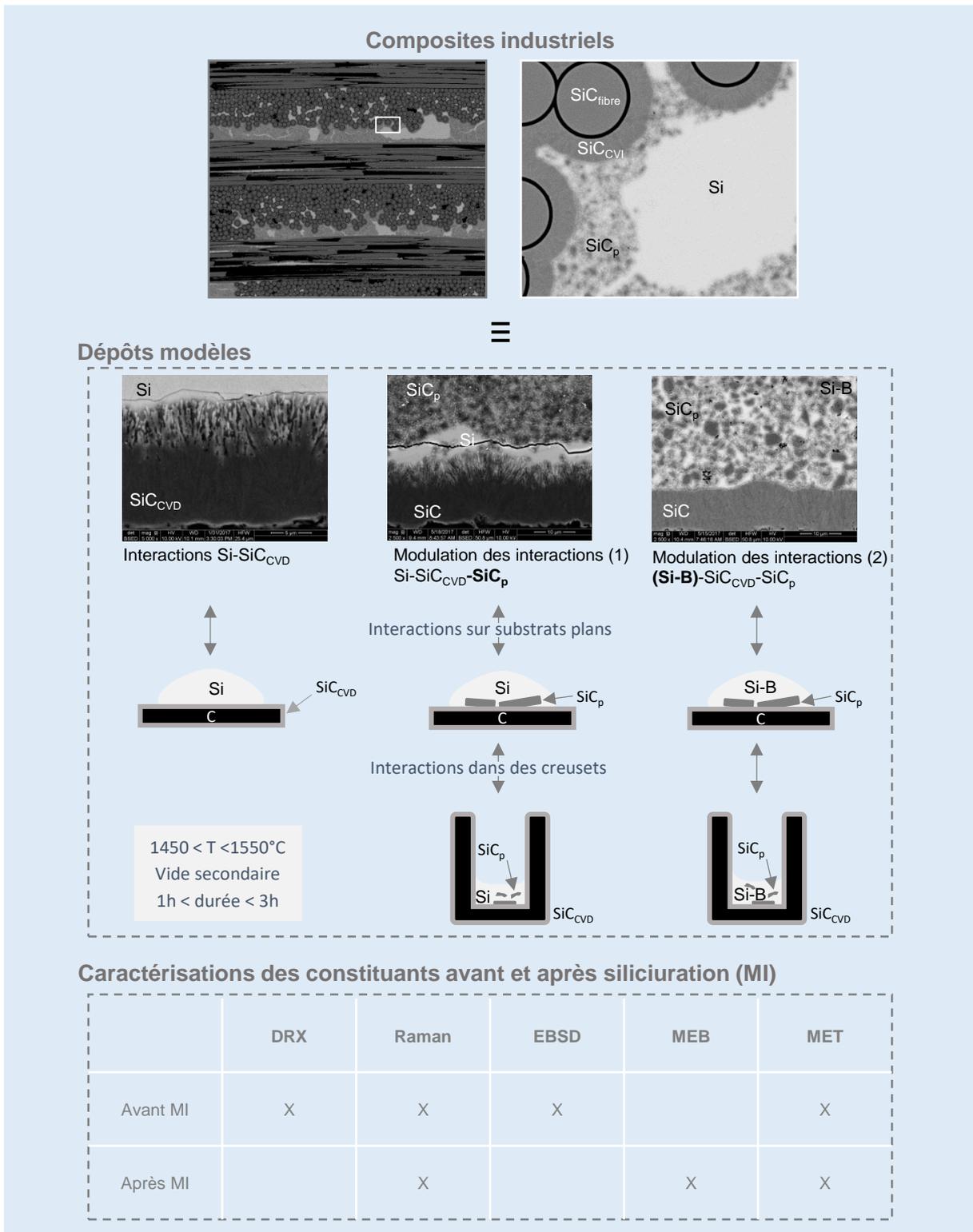


FIGURE 63. DEMARCHE MULTI-EHELLE MUTL-TECHNIQUES REALISEE DURANT LA THESE

**Chapitre 3. MICROSTRUCTURE  
DES DEPOTS DE SiC<sub>CVD/CVI</sub> ET  
RESISTANCE A LA CORROSION VIS-A-  
VIS DU SILICIUM LIQUIDE PUR**



Ce chapitre 3 porte sur la caractérisation et la corrosion des dépôts de  $\text{SiC}_{\beta, \text{CVD}}$  par le silicium liquide dans des conditions proches de MI (Melt Infiltration), c'est-à-dire sous vide secondaire à 1450°C pendant 1h. Son objectif principal est de comprendre la corrosion des dépôts de  $\text{SiC}_{\beta, \text{CVD}}$  par le silicium liquide.

Pour ce faire, la DRX, la spectroscopie Raman, la MET et l'EBSA seront couplés en partie I pour caractériser de façon approfondie la microstructure des dépôts bruts. En partie I.2, les essais de corrosion par le silicium liquide seront réalisés en conditions de MI, sous vide secondaire à 1450°C pendant 1h, et en conditions exacerbées, sous vide secondaire à 1550°C pendant 1h. L'intérêt de cette démarche est de parvenir ensuite à mettre en évidence un mécanisme de corrosion et de déterminer les caractéristiques des dépôts de  $\text{SiC}_{\beta, \text{CVD}}$  en jeu dans ces mécanismes.

## I. CARACTERISATION DES DEPOTS DE SiC : DOMAINES COHERENTS ET MICROSTRUCTURE

L'état de l'art présenté au Chapitre 1 a mis en évidence non seulement la difficulté de caractériser finement, mais de façon représentative un dépôt de SiC, mais aussi le potentiel lien entre la microstructure des dépôts et la résistance à la diffusion-corrosion par des éléments métalliques. Lorsque le matériau analysé est extrêmement fauté, et somme toute hétérogène, à quelle échelle se placer pour le décrire de façon représentative ?

L'objectif de cette partie est donc de décrire le plus précisément possible la microstructure des dépôts de SiC CVD, à savoir :

- ❖ Préciser la notion de « domaine cohérent » dans le  $\text{SiC}_{\text{CVD}}$  ( I.1)
- ❖ Caractériser la microstructure des dépôts (I.2)
- ❖ Déterminer les critères de caractérisation et classification des dépôts de  $\text{SiC}_{\text{CVD}}$  (I.3)

avant d'examiner quels liens peuvent exister entre la corrosion (II.1) des dépôts et leur microstructure, voire leur composition (II.2).

### I.1. NOTION DE « DOMAINES COHERENTS » DANS LES DEPOTS DE $\text{SiC}_{\text{CVD/CVI}}$

Avec une structure colonnaire irrégulière, les dépôts de  $\text{SiC}_{\text{CVD}}$  ont une densité de joints de grains très élevée (Chapitre 1). Alors, si les très nombreuses fautes d'empilement sont réparties de façon aléatoire le long des colonnes, que représente une « cristallite » ? Comment la décrire ? A quelle échelle faut-il se placer ? A quel moyen faut-il donc recourir ?

La notion de « domaine cohérent » est discutée au sens strict et élargi dans le paragraphe I.1.1 grâce à la microscopie électronique en transmission. Ce moyen de caractérisation permet d'affiner la description des « colonnes » de SiC et de préciser la répartition des fautes d'empilement. Ensuite, les paragraphes I.1.2 et I.1.3 examinent la capacité de la diffraction des rayons X et de l'EBSA à rendre compte des domaines cohérents en fonction de l'échelle envisagée. Enfin, une définition des « domaines cohérents/cristallites », propre aux dépôts de SiC, est proposée au paragraphe I.1.4.

### I.1.1. MET et HR-MET – les outils appropriés pour déterminer les domaines cohérents

D'après les Chapitres 1 et 2, la MET est parfaitement adaptée pour discuter de la microstructure des dépôts de SiC dans leur ensemble et de la forme des colonnes. Les séquences d'empilement des bicouches au sein des colonnes sont discernées à l'aide de la microscopie électronique en transmission en haute résolution (HR-MET).

#### ❖ MET – « les grands ensembles homogènes »

Les images en MET des dépôts de SiC révèlent, conformément à l'état de l'art, une microstructure majoritairement colonnaire<sup>22</sup>. La Figure 64 permet d'affiner cette description en distinguant des colonnes rectilignes (Figure 64a) larges de quelques centaines de nanomètres, des colonnes plus fines, voire des aiguilles (Figure 64b), et des colonnes plus irrégulières à partir desquelles d'autres colonnes se sont développées (Figure 64c). Les « grands ensembles homogènes », à savoir les colonnes/aiguilles des dépôts de SiC éclairés sur les images FN conservent leur orientation cristalline tout du long – soit quelques dizaines de microns, Figure 64c. Ils sont très variables d'un dépôt à l'autre, aussi bien en termes de forme, que de longueur ou de largeur.

Dans certains dépôts (Figure 64c), des colonnes secondaires, désignées par la suite sous le terme « excroissances », se développent parfois à partir des colonnes principales, Figure 64c. Le fait qu'elles soient éclairées sur l'image en fond noir du SiC <111> indique qu'elles sont elles aussi orientées <111>. D'après le cliché de diffraction associé à l'image FN Figure 65a, leur direction de croissance forme un angle de 54° en moyenne avec celui de la colonne principale, ce qui correspondrait à l'angle entre les plans (111) et (002), Figure 65b. Il est alors possible que ces excroissances se soient développées à partir des plans (002) de SiC<sub>β</sub> dans la direction <111>.

Outre la forme, et l'agencement des colonnes les unes par rapport aux autres, les FN mettent en exergue l'homogénéité relative des colonnes. Bien qu'éclairées tout du long, et donc conservant leur direction de croissance, les colonnes ont un aspect moiré ou strié. Il existe donc une certaine hétérogénéité au sein des colonnes. Les multiples lignes, au lieu de tâches bien définies, du cliché de diffraction Figure 64b confirment ces remarques. Elles traduisent à la fois le caractère très fauté dans la direction de croissance et la désorientation des aiguilles les unes par rapport aux autres et par rapport à la direction de croissance du dépôt.

---

<sup>22</sup> La microstructure colonnaire des dépôts de SiC est décrite par la suite en détail pour chacun des dépôts au paragraphe I.2 de ce chapitre.

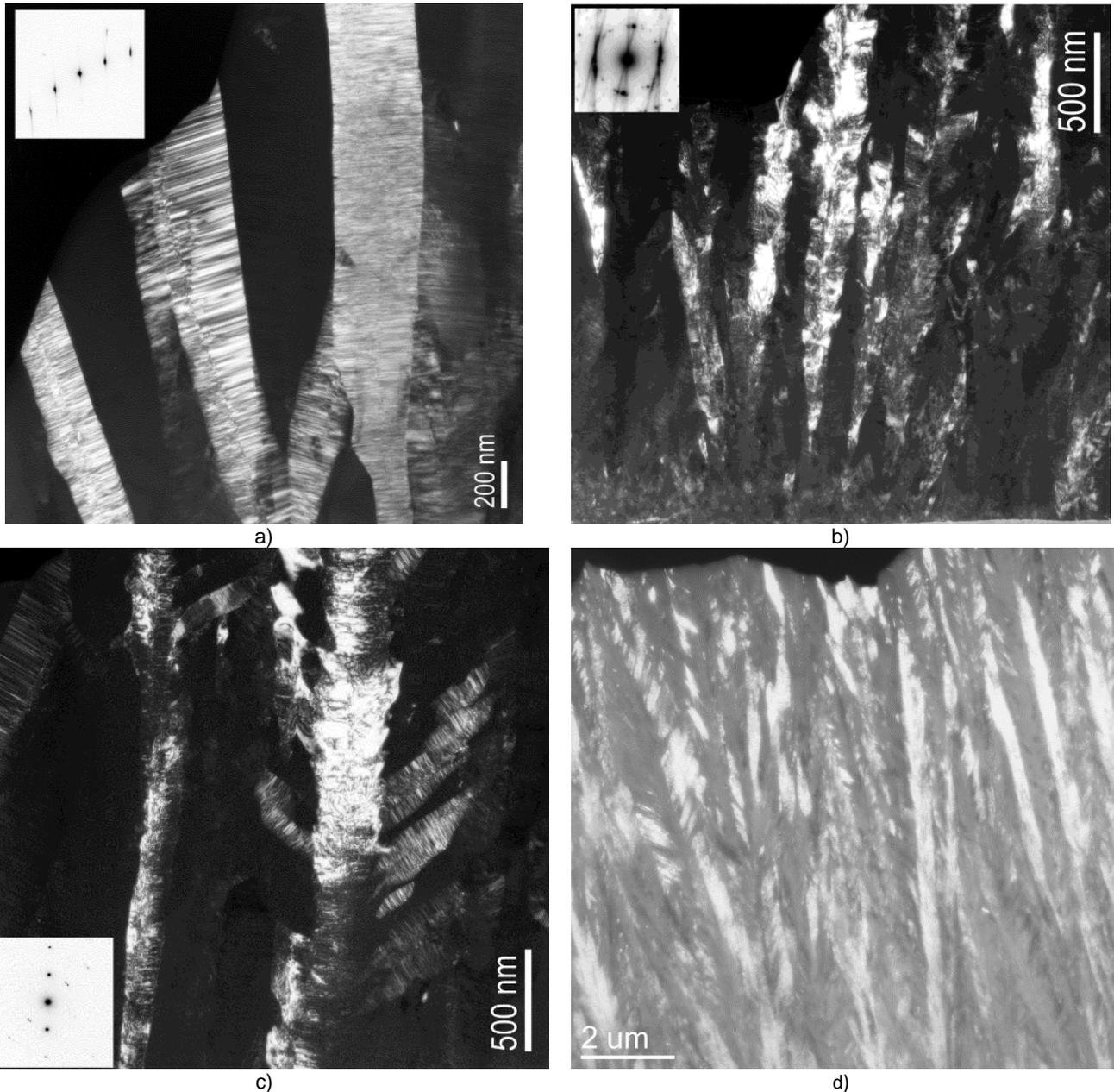


FIGURE 64. CLICHES MET EN FOND NOIR DU SiC  $\langle 111 \rangle$  : A) DEPOT VI – SiC PUR –  $\langle 111 \rangle$ , ET B) DEPOT II – SiC + C –  $\langle 111 \rangle$ , C) DEPOT V – SiC PUR –  $\langle 111 \rangle$  ET D) VUE ELARGIE DU DEPOT III – SiC + C –  $\langle 111 \rangle$ .

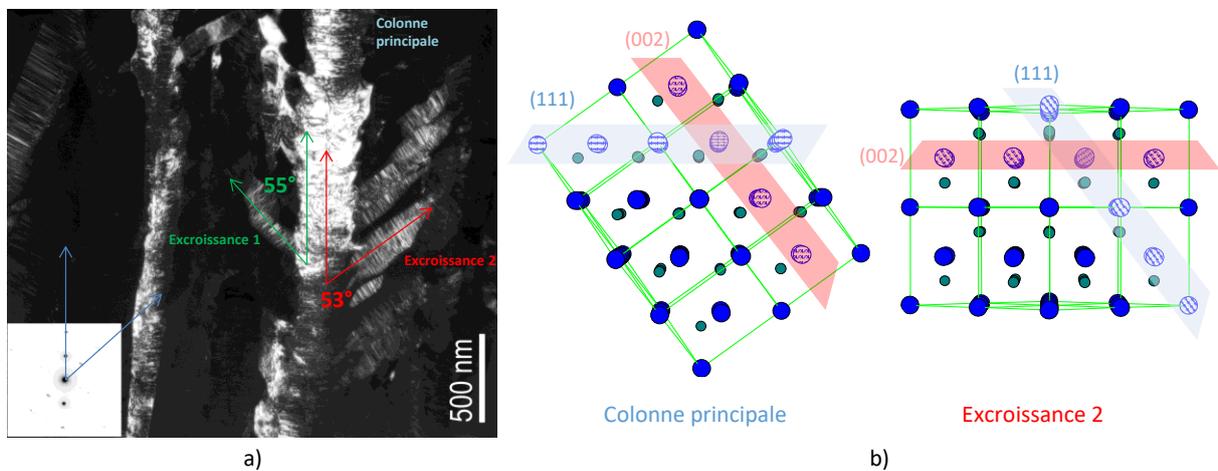


FIGURE 65. IMAGE MET D'EXCROISSANCES DU DEPOT V – SiC PUR –  $\langle 111 \rangle$  A) ET LES REPRESENTATION DES MAILLES CRISTALLINES ASSOCIEES.

## ❖ HR-MET – à la recherche de la structure cristalline parfaite

L'image HR-TEM selon la direction d'observation [110], Figure 66b, de la colonne du dépôt DP.VI, Figure 66a, permet d'investiguer plus en détails les séquences d'empilement au sein des colonnes. Les fautes d'empilements dans la direction de croissance, i.e. parallèles aux plans (111) sont très nombreuses. Leur répartition aléatoire le long de la colonne confirme bien le caractère désordonné uni-directionnellement du SiC élaboré par voie gazeuse (32) (30).

Les fautes d'empilement « scindent » la colonne en sections à priori non fautées, c'est-à-dire une multitude de « cristallites », Figure 66b. Envisager les « cristallites », ou « domaines cohérents », au sens strict du terme, revient alors à considérer les dépôts comme une succession de cylindres plus ou moins verticaux, eux-mêmes constitués d'un empilement de petits cylindres de quelques nanomètres d'épaisseur, comme le fait (31).

Les cristallites n'étant ni uniformes ni isotropes, il faut parler de « taille de cristallites » ou de « taille de domaine cohérent » dans une direction  $\langle uvw \rangle$  donnée<sup>23</sup>. Pour des colonnes orientées  $\langle 111 \rangle$ , la largeur des colonnes, et donc des cristallites, correspond à la direction  $\langle 220 \rangle$ . L'épaisseur, qui dépend du nombre de bicouches empilées sans faute, correspond à la direction  $\langle 111 \rangle$ . D'après les observations en HR-MET, les cristallites ont des longueurs de cohérence de quelques centaines de nanomètres dans la direction  $\langle 220 \rangle$  et de quelques (dizaines) nanomètres dans la direction  $\langle 111 \rangle$ .

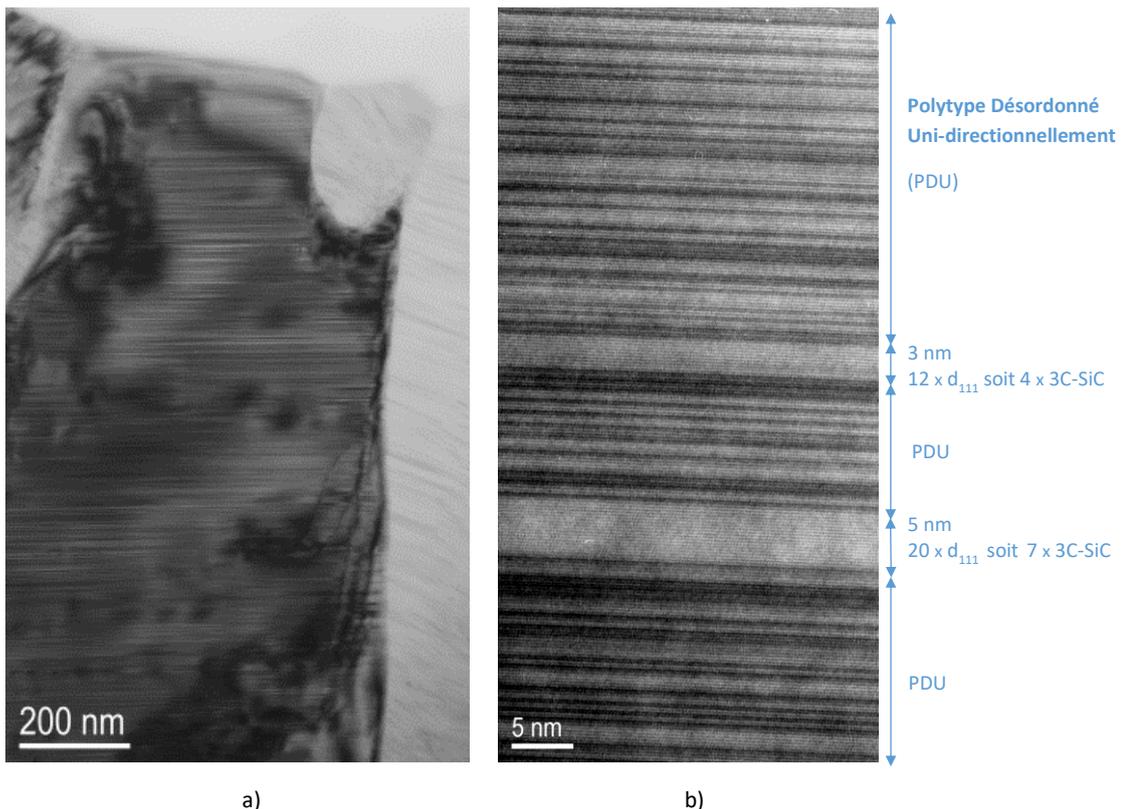


FIGURE 66. IMAGE HR-MET D'UNE COLONNE DE SiC A) ET DE SES FAUTES D'EMPILEMENT B) (IMAGE HAUTE RESOLUTION FILTREE PAR TRANSFORMEE DE FOURRIER)

<sup>23</sup> Taille de domaine cohérent dans une direction  $\langle uvw \rangle$  : par la suite on parlera plutôt de « longueur de cohérence dans la direction  $\langle uvw \rangle$  ».

### I.1.2. Regard critique sur les tailles de cristallites apparentes déterminées en DRX

La MET et HR-MET ont montré qu'il était possible de définir des domaines plus ou moins bien cristallisés en fonction de la prise en compte ou non des fautes d'empilement dans la direction  $\langle 111 \rangle$ . Ainsi sont distinguées les colonnes, c'est-à-dire des domaines de quelques centaines de nanomètres de large et de quelques microns de long, et des cristallites, de quelques centaines de nanomètres de large et de quelques nanomètres d'épaisseur. La forte densité de fautes d'empilement et leur répartition aléatoire empêche par ailleurs de considérer qu'il s'agit de SiC de structure hexagonale et le terme « Polytype Désordonné Uni-directionnellement » (PDU) est employé préférentiellement. Alors, sachant que la DRX permet de différencier les polytypes, et qu'elle est très sensible aux défauts, dont les fautes d'empilement, il faut se demander ce que la DRX caractérise dans les dépôts et à quoi se rapportent les « tailles de cristallites<sup>24</sup> apparentes » mesurées par cette technique (colonnes ou cristallites au sens strict du terme ?).

Les longueurs de cohérence pour les dépôts DP.II,V et VI, déjà présentés au paragraphe précédent, sont données dans le Tableau 11 pour les directions  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 331 \rangle$ .

Dépôt	Taille de domaine cohérent apparent (DRX - méthode de Scherrer)			Orientation cristalline préférentielle (DRX)	Largeur de colonnes moyenne (MET - FN)
	$L_c \langle 111 \rangle$	$L_c \langle 220 \rangle$	$L_c \langle 331 \rangle$		
DP.II	<b>27 nm</b>	10 nm	20 nm	$\langle 111 \rangle$	90 nm à 160 nm
DP.V	<b>40 nm</b>	17 nm	24 nm	$\langle 111 \rangle$	90 nm à 220 nm
DP.VI	<b>60 nm</b>	26 nm	31 nm	$\langle 111 \rangle$	160 nm à 370 nm

TABLEAU 11. COMPARAISON DES TAILLES DE DOMAINES COHERENTS APPARENTS EN DRX ET EN MET SUR LES DEPOTS DP. II, V ET VI

L'orientation préférentielle  $\langle 111 \rangle$  des dépôts est très marquée sur chacun des dépôts, Figure 67. Le pic  $\langle 111 \rangle$  à  $2\theta = 35,7^\circ$  est en effet beaucoup plus intense que les autres pics. Ce pic n'est pas symétrique. Un pic additionnel à  $2\theta = 34,35^\circ$  et un bruit de fond marqué, attribué aux fautes d'empilement, est observé (105). L'élargissement du pied de pic est croissant pour les dépôts DP. VI, V et II. Cela confirme que le SiC des dépôts est fauté, le dépôt le plus fauté étant le dépôt II.

---

<sup>24</sup> « Taille de cristallites apparentes » : cette valeur est calculée d'après la méthode de Scherrer décrite au Chapitre 2, page 43. Cette valeur doit être considérée avec précaution dans la mesure où ni les colonnes, ni les « cylindres » décrits précédemment ne sont isotropes. Néanmoins, l'avantage de cette méthode est qu'elle va permettre de calculer (donner un ordre d'idée) les « longueurs de cohérences dans les directions  $\langle uvw \rangle$  ».

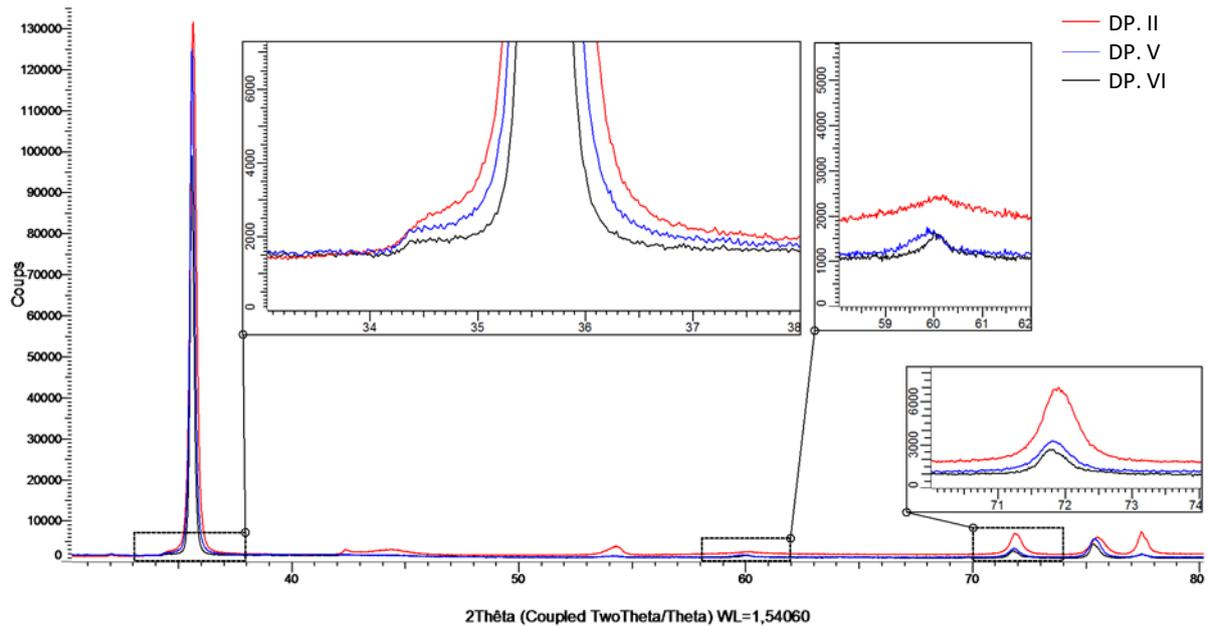


FIGURE 67. DIFFRACTOGRAMMES DES DEPOTS II, V ET VI.

Il est intéressant de comparer l'ordre de grandeur des longueurs de cohérence vues en DRX avec celui déterminé en (HR-)MET. Avant cela, précisons que seuls les plans (hkl) en position de Bragg, c'est-à-dire parallèles au substrat, sont analysés en DRX. Il ne peut donc pas y avoir de concordance entre les longueurs de cohérence dans la direction  $\langle 220 \rangle$  - notées  $L_c \langle 220 \rangle$  dans le Tableau 11, et les largeurs des colonnes. L'ordre de grandeur des longueurs de cohérence dans la direction  $\langle 111 \rangle$  - notées  $L_c \langle 111 \rangle$  et déterminées d'après la méthode de Scherrer, ne correspond pas à celui de la hauteur des colonnes, mais plutôt à celui de l'épaisseur des cristallites (quelques nanomètres en HR-MET, quelques dizaines en DRX).

D'après la littérature, il n'est pas étonnant qu'il existe un facteur 10 entre les valeurs obtenues en DRX et HR-MET. Deux raisons sont invoquées. Premièrement, le calcul des tailles de cristallites apparentes avec la méthode de Scherrer s'applique normalement à des particules sphériques, non contraintes et microniques (104), ce qui n'est ni le cas des cristallites vues en HR-MET, ni même des colonnes. Deuxièmement, ces valeurs sont calculées à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction en  $2\theta = 35,7^\circ$  (plans (111) du  $\text{SiC}_\beta$ ), qui est en partie augmentée à cause des très nombreuses fautes d'empilement, de leur fréquence et de leur répartition au sein des colonnes (Tableau 3, page 53). Avec de telles approximations, il devient délicat de déterminer les longueurs de cohérence en DRX.

### I.1.3. EBSD - cartographies de grains et d'orientations

En EBSD, un grain est un ensemble de pixels adjacents avec la même orientation (à une tolérance près). Ils ont la même couleur sur les cartographies d'orientation des familles de plans {hkl}, Figure 68a et de direction <uvw> (IPF), Figure 68b, et de grain (Unique Grain Color, Figure 68d). Le Chapitre 2 a mis en évidence que ces cartographies sont fortement dépendantes des conditions d'acquisition, des opérations de nettoyage<sup>25</sup> et des critères de définition des grains formulés par l'utilisateur.

Discuter des domaines cohérents en EBSD lorsque la microstructure est très fine, comme dans le cas des dépôts de SiC, est complexe. En théorie le « Grain EBSD » peut à la fois se rapporter aux colonnes et aux cristallites (domaines de SiC<sub>β</sub> parfait) en jouant sur la tolérance de désorientation entre les pixels. En effet, les cartographies d'orientations, Figure 68a et Figure 69, et de directions, Figure 68b, mettent bien en évidence les différentes structures colonnaires des dépôts. Cependant les conditions d'acquisition (largeurs de colonnes suffisantes, état de surface de l'échantillon, ...) ne permettent pas toujours d'indexer de façon satisfaisante les pixels des cartographies. Sur la Figure 69b, seules certaines colonnes sont indexées. Il est alors impossible de savoir ce qui se trouve entre (autres colonnes, désordres...). Alors, à la vue des très faibles épaisseurs des cristallites contenues dans les colonnes, l'EBSB ne permet pas de caractériser les domaines cohérents de SiC<sub>β</sub> purs<sup>26</sup>.

Le camaïeu de bleu de la cartographie de directions, Figure 68b, indique que le dépôt DP.VI est orienté préférentiellement <111>. De plus, les variations de teintes observées à l'intérieur des colonnes sur les cartographies d'orientation, réalisées à partir d'une coupe transversale aléatoire des colonnes, montrent que les colonnes ne sont pas parfaitement cristallisées. Cela se manifeste sur la cartographie de grains, Figure 68d, réalisée en considérant une taille de grain<sup>27</sup> minimum de 5 pixels et une désorientation maximale de 5°, par le découpage des colonnes en sous-domaines.

---

<sup>25</sup> Les différents nettoyages présentés au Chapitre 2 (I.4.3 page 58) permettent d'obtenir des cartographies d'orientations de meilleure qualité. Il ne faut cependant pas oublier qu'ils modifient de façon intrinsèque la cartographie des « grains » en changeant parfois l'orientation cristalline associée aux pixels et qu'ils participent ainsi à définir les « grains ».

<sup>26</sup> Pour étudier la distribution des orientations à l'échelle des cristallites, il faudrait réaliser des cartographies d'orientations cristallographiques sur MET. Pour cela l'échantillon est balayé avec le faisceau électronique nanométrique, le diagramme de diffraction en chaque point est enregistré puis analysé avec un logiciel.

<sup>27</sup> Comme détaillé au Chapitre 2, la définition des grains dans le logiciel OIM permet soit de faire ressortir ces sous-domaines, soit de les unir en une seule et même colonne. Pour cela, des tailles minimales de grains, des désorientations maximales entre deux pixels, ou l'inclusion de certains types de joints de grains sont fixées par l'utilisateur.

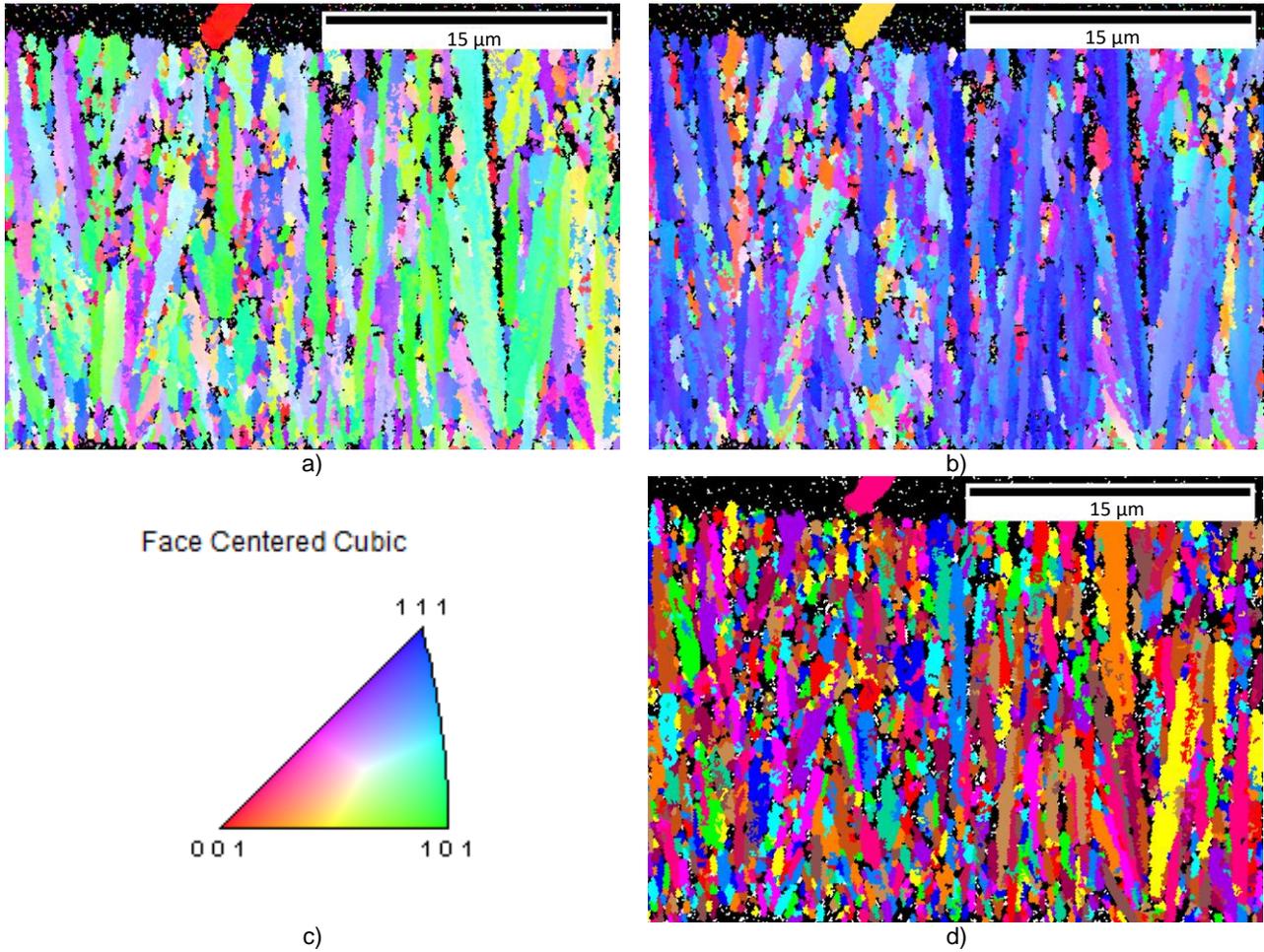


FIGURE 68. CARTOGRAPHIES EBSD DECRIVANT LES DISTRIBUTIONS DES ORIENTATIONS CRISTALLINES DES PLANS PARALLELES A LA SURFACE (a) ET DES PLANS {HKL} DANS LA DIRECTION DE CROISSANCE (b) ET LEUR LEGENDE ASSOCIEE (c). CARTOGRAPHIE EBSD DE GRAINS DEFINIS AVEC UNE TOLERANCE A LA DESORIENTATION DE 5° ET UNE TAILLE DE PIXEL MINIMUM DE 5 (c). (DEPOT DP. VI, <111>, SiC PUR)

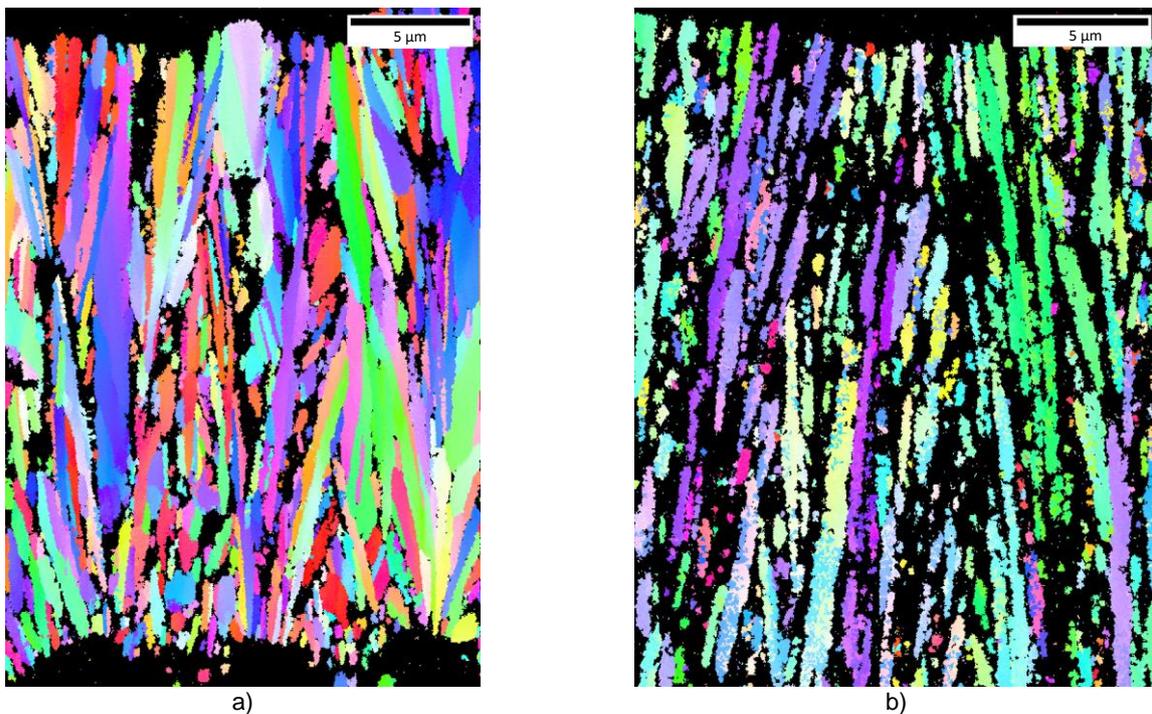


FIGURE 69. CARTOGRAPHIES EBSD DECRIVANT LES DISTRIBUTIONS DES ORIENTATIONS CRISTALLINES DES PLANS PARALLELES A LA SURFACE DES DEPOTS (a) DP.V (<111>, SiC PUR) ET (b) DP.VII (<220>, SiC + Si)

Les cartographies de joints de grains, tracés en fonction des angles de désorientation, identifient aussi les sous sous-domaines au sein des colonnes, Figure 70.

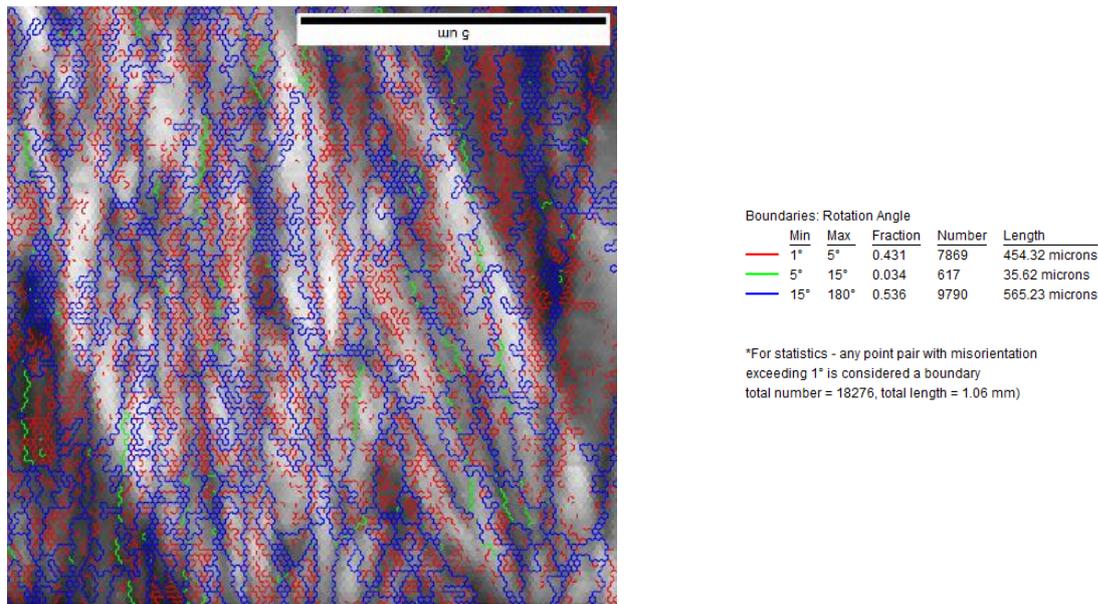


FIGURE 70. CARTOGRAPHIE IQ AVEC JOINTS DE GRAINS EN FONCTION DES ANGLES DE DESORIENTATION (DP. VI)

L'interprétation des sous-domaines et des grains en l'absence de support en MET doit cependant rester prudente à cause des nombreux biais qui peuvent intervenir. A ce stade, il est plus raisonnable d'utiliser l'EBS pour étudier les colonnes – à savoir leurs formes, leurs dimensions, leurs désorientations, voire la nature des joints de grains qui les séparent (quand l'acquisition le permet).

#### I.1.4. Conclusion : à quelle échelle se placer et quelle technique utiliser pour parler de « domaine cohérent » représentatif ?

Après avoir détaillé l'application de la MET, HR-MET, DRX et EBSD sur les dépôts de SiC, comparons maintenant ces techniques et les informations qu'elles apportent. La synthèse de ces informations aboutit à une proposition de définition de « cristallite/domaine cohérent » et de « grain ».

#### ❖ Comparaison des techniques

Le MET est l'outil de caractérisation qui permet d'illustrer, voire mesurer (en FN), les colonnes. Larges de quelques centaines de nanomètres, les colonnes se développent sur plusieurs microns de long. L'aspect strié, parfois moiré, des colonnes indique que ces dernières sont fautées. Les clichés de diffractions permettent de préciser la nature de ces défauts, principalement des fautes d'empilement dans la direction  $\langle 111 \rangle$ . La HR-TEM confirme ce caractère désordonné uni-directionnellement et explique ainsi l'élargissement constaté en DRX sur le pic  $2\theta = 35,7^\circ$  (111).

Technique simple et rapide à mettre en œuvre, la DRX est la seule technique qui permet d'analyser le dépôt dans son intégralité. Elle confirme l'orientation préférentielle  $\langle 111 \rangle$ <sup>28</sup> des dépôts, ce qui signifie que le dépôt croît par empilement de plans denses (111). D'après cette technique de caractérisation, les longueurs de cohérence dans la direction  $\langle 111 \rangle$  sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, ce qui ne corrobore pas les observations en MET et HR-MET. Ces différences s'expliquent par la méthode de calcul utilisée, basée sur la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (111) du SiC<sub>β</sub>. Comme cette technique ne permet pas non plus de rendre compte de la microstructure du dépôt, son emploi ne sera pas retenu pour la suite pour étudier les domaines cohérents des dépôts de SiC.

L'emploi de l'EBSA est plus délicat pour identifier finement les domaines cohérents dans les dépôts de SiC. La préparation, les conditions d'acquisition et de traitement des données sont autant de biais à prendre en compte qui empêchent de descendre à la résolution de la cristallite. L'EBSA est cependant un outil très complet pour analyser les colonnes du dépôt de SiC. Elle permet de réaliser des études statistiques sur la taille et la forme des colonnes, mais aussi de révéler, grâce à son analyse des désorientations et par conséquent des joints de grains, la présence de sous-domaines au sein des colonnes. Néanmoins, une connaissance approfondie des dépôts est indispensable pour interpréter de la façon la plus juste ces sous-domaines, si bien que l'observation en transmission au préalable semble être un prérequis indispensable.

Au vu des différentes informations apportées par chacune des techniques, il est particulièrement intéressant de les croiser pour étudier la microstructure des dépôts de SiC :

- ✓ EBSA – MET : précision de la forme des colonnes, statistiques de tailles de grains et de désorientations à plus grande échelle avec l'EBSA
- ✓ EBSA – DRX : texture cristallographique ou orientation préférentielle.

#### ❖ Définition des « cristallites/domaines cohérents/grains » du dépôt

Une cristallite est un domaine de matière dont la structure est celle d'un monocristal. Selon cette définition, elle est incluse dans les colonnes.

Néanmoins, en considérant le caractère fauté uni-directionnellement de SiC, il semble plus approprié de ne pas tenir compte des fautes d'empilement dans la direction de croissance et de définir les cristallites/domaines cohérent/grains comme une unité représentative du dépôt de SiC. Alors, pour mieux rendre compte de la microstructure des dépôts, il faut considérer les colonnes, excroissances et aiguilles du dépôt comme les cristallites du dépôt. En d'autres termes, les cristallites des dépôts de SiC sont des grands cylindres fautés dans leur direction de croissance qui conservent leur orientation cristalline tout le long.

---

<sup>28</sup> Cette assertion est vraie pour les trois dépôts de ce paragraphe (DP.II, V et VI). Ce n'est pas toujours le cas.

## 1.2. MICROSTRUCTURE DES DEPOTS DE SiC

L'étude de la microstructure des dépôts a pour objectif de préciser à la fois la texture morphologique et cristallographique des dépôts.

Très précise mais aussi très locale, en n'analysant que quelques colonnes, la microscopie électronique en transmission permet de déterminer les caractéristiques des colonnes du dépôt : forme, longueur et largeur mais aussi ce qui se trouve entre (excroissances, désordre, silicium ou carbone libre), et comment elles sont agencées les unes par rapport aux autres et par rapport au substrat, 1.2.1. L'utilisation de la spectroscopie Raman, pour conforter les observations MET à plus grande échelle, est discutée au paragraphe 1.2.2.

Il aurait été intéressant d'enrichir ces informations avec l'EBS pour comparer quantitativement les dépôts de SiC. Cependant, la microstructure de certains des dépôts est trop fine pour pouvoir réaliser des cartographies de qualité suffisante et, comme les analyses par MET permettent déjà de caractériser la microstructure des dépôts, cette technique n'est pas appliquée par la suite.

### 1.2.1. Observations locales de la microstructure des dépôts

Dans ce paragraphe, la microscopie électronique en transmission permet de mettre en lumière précisément la forme et la largeur de colonnes des dépôts plans I à VII.

#### ❖ Dépôt I

Le dépôt I, orienté préférentiellement  $\langle 111 \rangle$  et excédentaire en silicium, est composé de fines aiguilles de SiC de 50 à 130 nm de large. Sur le cliché de diffraction associé à la Figure 71a, la multitude de tâches marque la désorientation des aiguilles par rapport à la direction de croissance. Entre ces aiguilles, les images en fond clair contrasté, Figure 71b, suggèrent un matériau désorganisé.

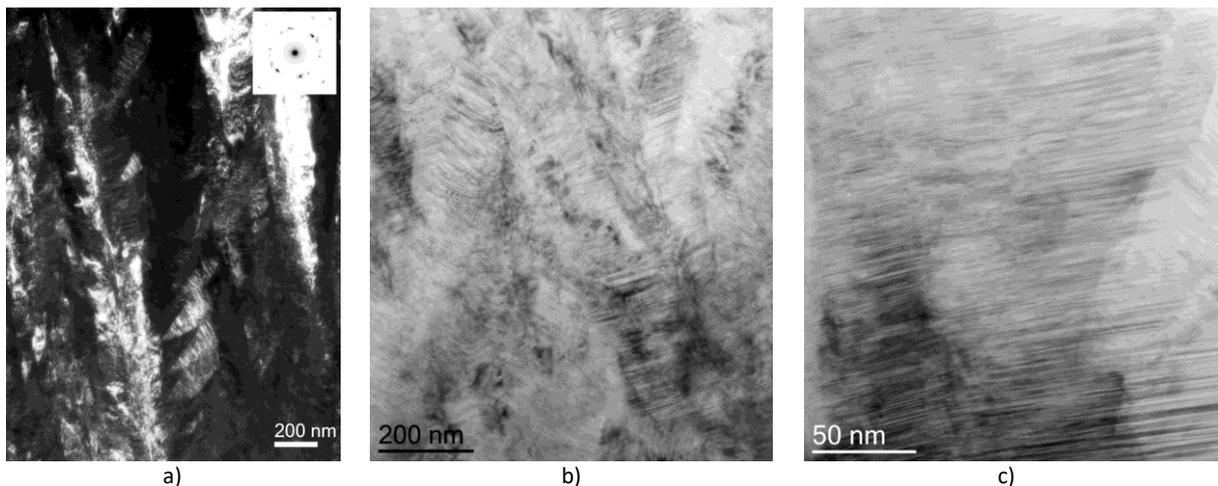


FIGURE 71. DEPOT I DE SiC EXCEDENTAIRE EN SILICIUM, ORIENTE PREFERENTIELLEMENT  $\langle 111 \rangle$  : A) IMAGES EN FOND NOIR DU SiC  $\langle 111 \rangle$ , B) ET C) EN FOND CLAIR CONTRASTE.

Alors que la spectroscopie Raman indique la présence de silicium libre dans le dépôt, sa présence n'a pas pu être confirmée par les observations MET.

### ❖ Dépôt II

Le dépôt II, orienté  $\langle 111 \rangle$ , contient du carbone libre. Les fines colonnes de SiC, orientées  $\langle 111 \rangle$ , Figure 72a, sont régulières sur toute l'épaisseur du dépôt. Leur largeur est comprise entre 90 nm et 160 nm. Le cliché de diffraction associé, en haut à gauche de la Figure 72a, montre qu'elles sont très fautées dans la direction de croissance et faiblement désorientées par rapport à l'axe de croissance du dépôt. Entre ces colonnes, des excroissances sont observées, Figure 72b.

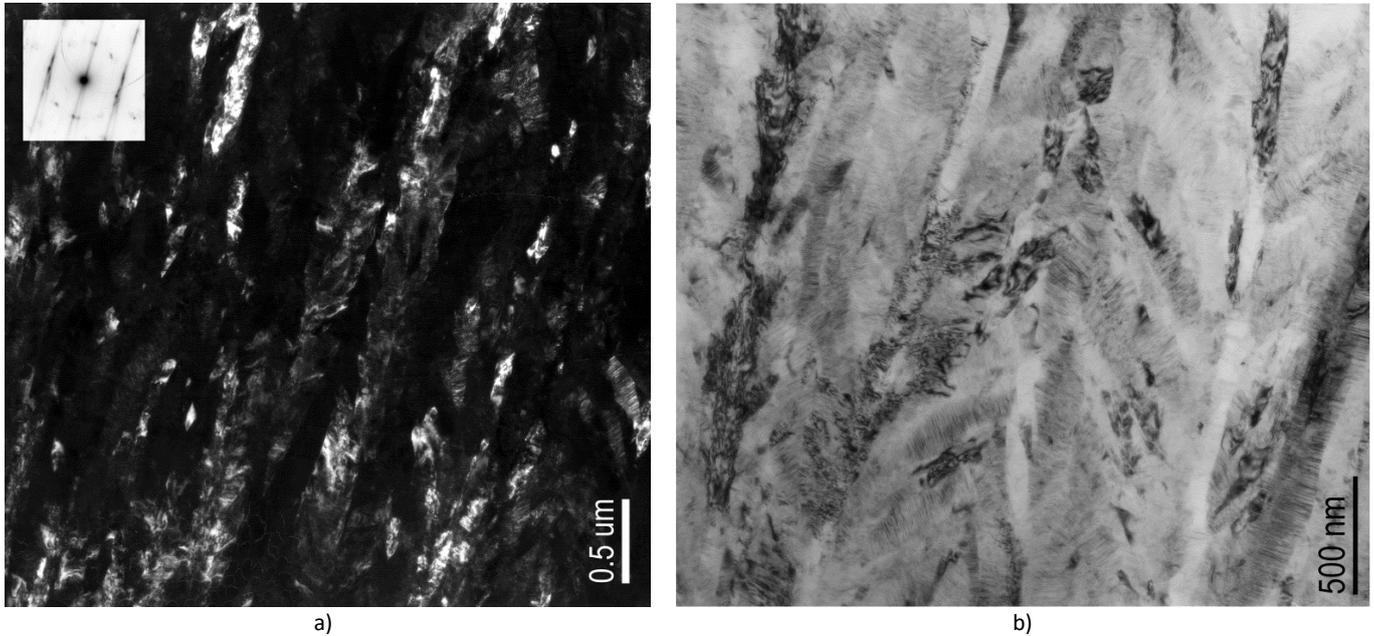
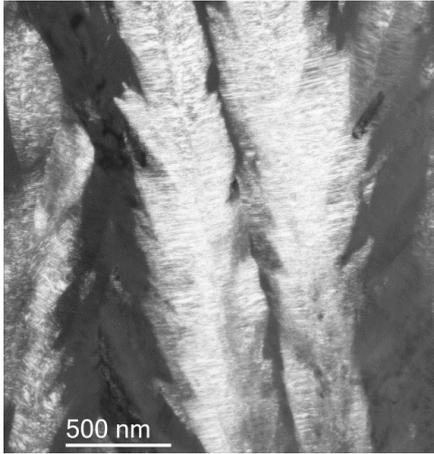


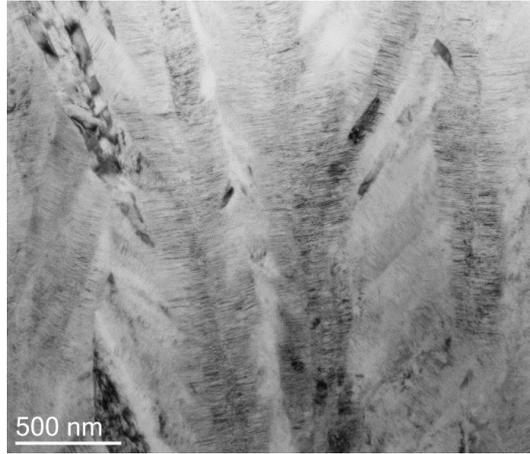
FIGURE 72. DEPOT II DE SiC EXCEDENTAIRE EN CARBONE, ORIENTE PREFERENTIELLEMENT  $\langle 111 \rangle$  : A) IMAGES EN FOND NOIR DU SiC  $\langle 111 \rangle$ , B) EN FOND CLAIR

### ❖ Dépôt III

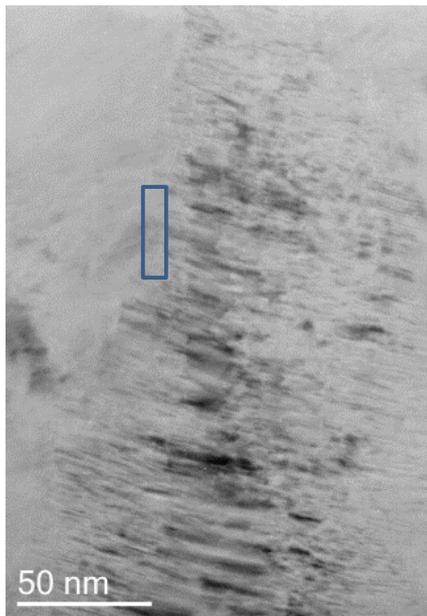
Le dépôt III, orienté  $\langle 111 \rangle$ , est excédentaire en carbone, ce qui a été confirmé par les images en haute résolution, Figure 73c et d. Ce dernier est présent entre les larges colonnes de SiC de 120 à 230 nm, Figure 73a et b, plus particulièrement dans les zones désorganisées. Comme dans les dépôts I et II, l'image en fond clair, Figure 73b, témoigne de la présence d'excroissances.



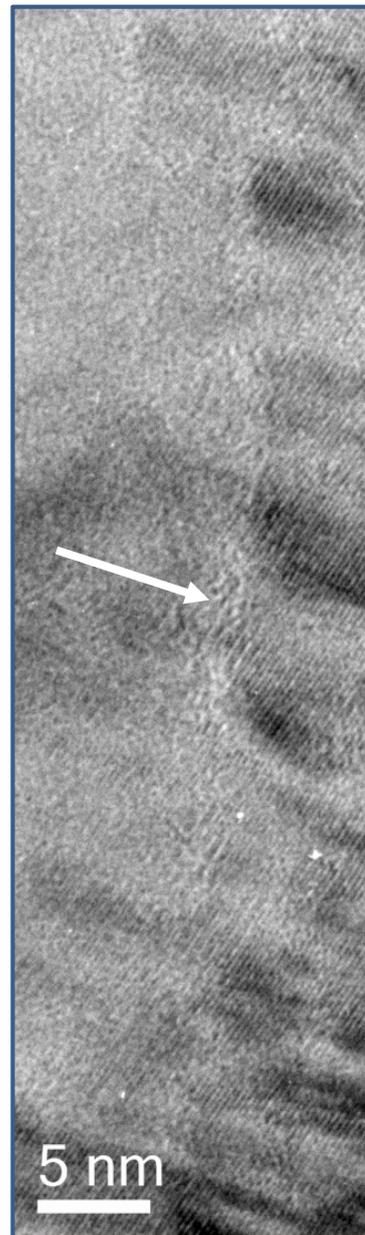
a)



b)



c)



d)

**FIGURE 73. DEPOT III DE SiC EXCEDENTAIRE EN CARBONE, ORIENTE PREFERENTIELLEMENT  $\langle 111 \rangle$  : A) IMAGES EN FOND NOIR DU SiC  $\langle 111 \rangle$  A), EN FOND CLAIR CONTRASTE B) ET EN HAUTE RESOLUTION C) ET D). LA FLECHE SUR L'IMAGE EN HAUTE RESOLUTION D) INDIQUE LA PRESENCE DU CARBONE LIBRE.**

#### ❖ Dépôt IV

Aucun silicium libre n'a pu être observé dans le dépôt IV, pourtant excédentaire en silicium d'après la spectroscopie Raman. Entre les colonnes de 100 à 200 nm de large, à la fois des excroissances, Figure 74a, et des zones fortement désorganisées, Figure 74b, sont discernées.

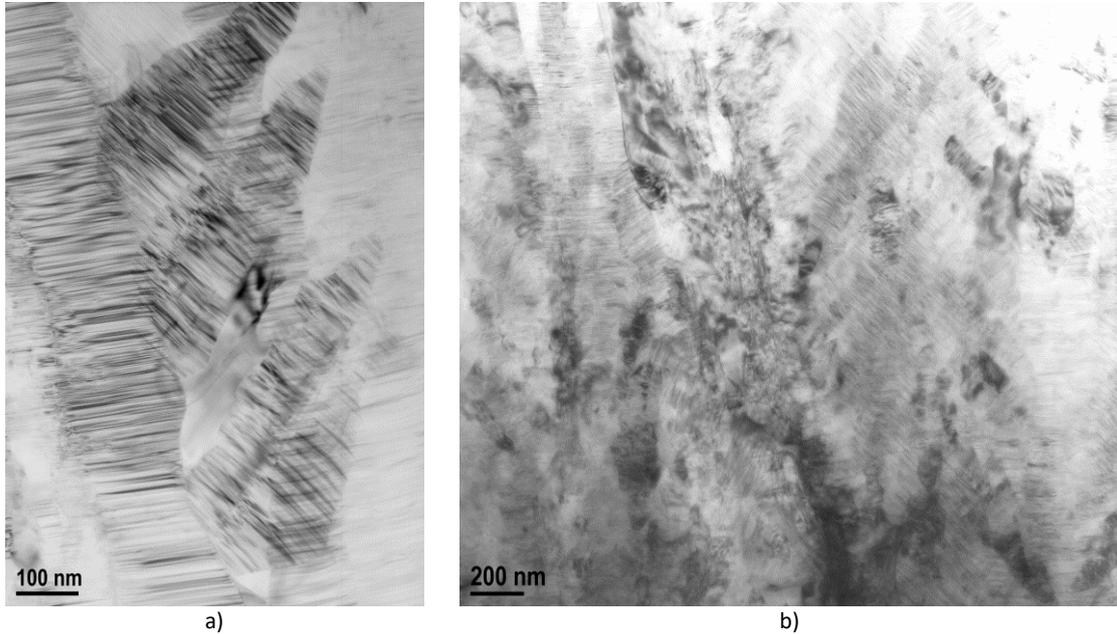


FIGURE 74. DÉPÔT IV DE SiC EXCÉDENTAIRE EN SILICIUM, ORIENTÉ PRÉFÉRENTIELLEMENT  $\langle 111 \rangle$ , IMAGES EN FOND CLAIR B) CONTRASTE A). LA COLONNE ET LES EXCROISSANCES DE SiC SONT BIEN IDENTIFIABLES EN A) ALORS QUE L'IMAGE B) MONTRE DES GRAINS NON ORIENTÉS ENTRE LES COLONNES.

#### ❖ Dépôt V

Le dépôt V, orienté  $\langle 111 \rangle$ , est pur. Il présente des excroissances entre ses colonnes, Figure 75b. Les colonnes principales sont larges, de 90 à 220 nm et désorientées les unes par rapport aux autres, comme en témoigne le cliché de diffraction Figure 75a.

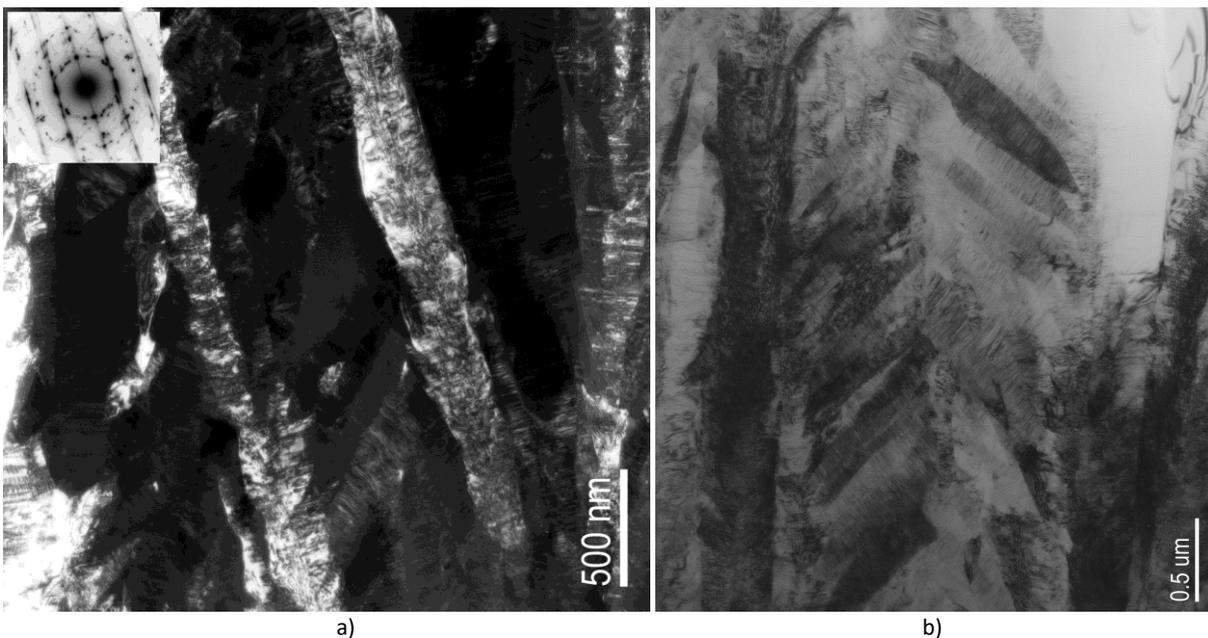


FIGURE 75. DÉPÔT V DE SiC PUR, ORIENTÉ PRÉFÉRENTIELLEMENT  $\langle 111 \rangle$  : A) IMAGES EN FOND NOIR DU SiC  $\langle 111 \rangle$  ET B) EN FOND CLAIR.

## ❖ Dépôt VI

Le dépôt VI est le second dépôt de SiC pur de cette étude. Ses larges colonnes juxtaposées, de 130 à 410 nm, sont plus ou moins bien orientées et parallèles à la direction de croissance du dépôt, Figure 76a et c. Sa microstructure est, comme celle des autres dépôts, légèrement hétérogène.

En effet, même si le dépôt est majoritairement composé de larges colonnes juxtaposées, orientées  $\langle 111 \rangle$  et perpendiculaires au substrat, à gauche de la Figure 76c, une colonne orientée  $\langle 220 \rangle$  a été décelée. Des colonnes plus fines et désorientées par rapport à la direction de croissance du dépôt ont aussi été détectées localement dans le dépôt, Figure 76b.

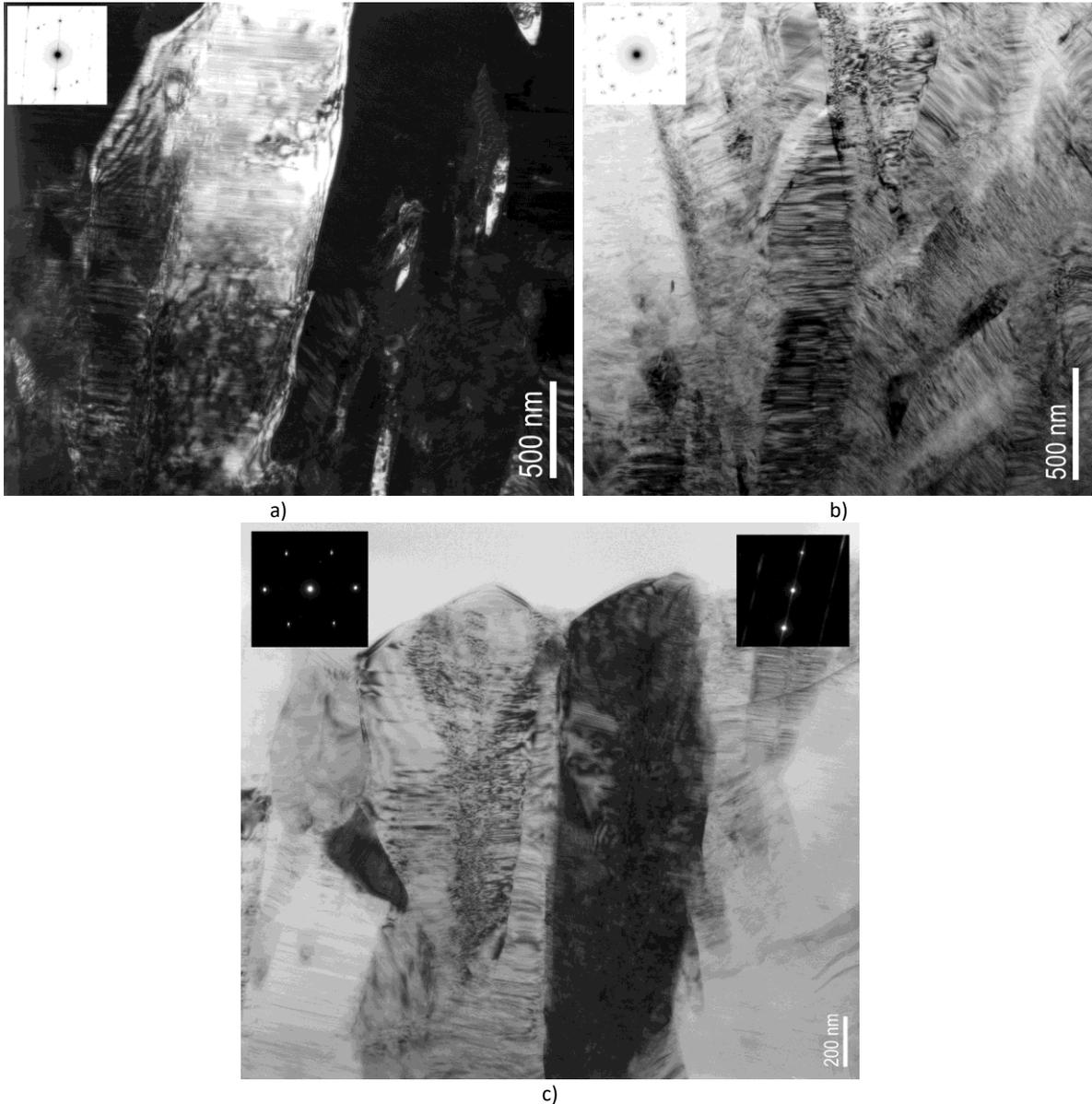


FIGURE 76. DEPOT VI DE SiC PUR, ORIENTE PREFERENTIELLEMENT  $\langle 111 \rangle$  IMAGES EN FOND NOIR DU SiC  $\langle 111 \rangle$  A) ET EN FOND CLAIR CONTRASTE B) ET C).

## ❖ Dépôt VII

Le dépôt VII est le seul dépôt orienté préférentiellement  $\langle 220 \rangle$  de cette étude. Excédentaire en silicium d'après les analyses Raman, ce dépôt est constitué de larges colonnes de SiC aux bords rectilignes, Figure 77.

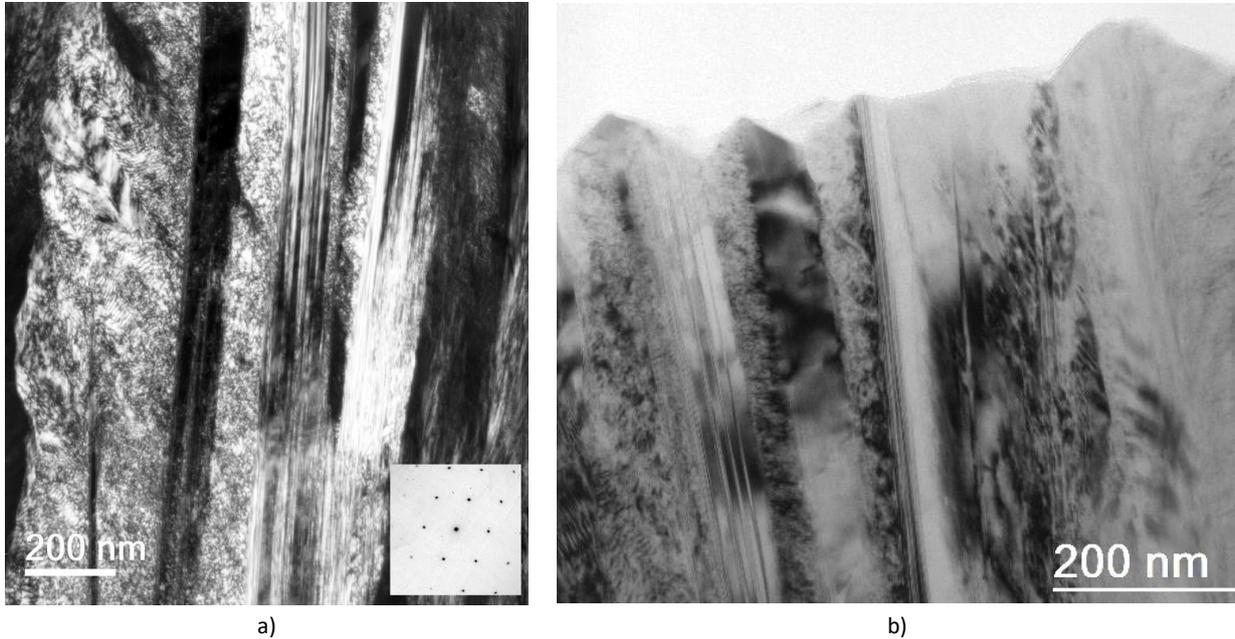


FIGURE 77. DEPOT VII DE SiC DOPE EN SILICIUM, ORIENTE PREFERENTIELLEMENT  $\langle 220 \rangle$  : A) IMAGES EN FOND NOIR DU SiC  $\langle 111 \rangle$ , B) EN FOND CLAIR CONTRASTE.

## ❖ Conclusion

Dans les dépôts de SiC étudiés, les colonnes mesurent entre 50 et 400 nm de large, et peuvent mesurer plusieurs microns de longueur. Trois grands types de microstructure ont été révélés :

- ❖ Les fines aiguilles désaxées (dépôt I)
- ❖ Les larges colonnes juxtaposées (dépôt VI et VII)
- ❖ Les colonnes plus ou moins larges entre lesquelles se trouvent des excroissances ou des domaines peu organisés (dépôt II, IV, V), voire du carbone libre (dépôt III). Pour l'instant, aucun silicium libre n'a pu être observé, ce qui est en accord avec la bibliographie où il est supposé que le silicium libre est présent aux joints de grains (27) (28).

## 1.2.2. Confrontation des observations MET – l'intérêt de la spectroscopie Raman

La MET a mis en évidence des différences de microstructure entre les dépôts de SiC, comme l'existence de zones désorganisées entre les colonnes, ou encore la présence de carbone libre dans le dépôt DP. III. Pour vérifier ces observations à plus grande échelle, la spectroscopie Raman est employée.

### ❖ Spectres Raman des dépôts de SiC

Les spectres Raman des six dépôts plans de SiC <111> élaborés au LCTS sont superposés sur la Figure 78. Ces dépôts étant bruts, le silicium libre est par conséquent très difficile à détecter (25). Le carbone libre du dépôt DP. III, remarqué lors des observations MET, est en revanche bien identifiable.

Ces spectres sont très différents du spectre d'un monocristal de SiC<sub>β</sub>, composé uniquement des pics TO et LO (Figure 28a). Aux pics TO et LO de SiC<sub>β</sub> se superposent des pics à 762, 772 et 782 cm<sup>-1</sup>, normalement attribués aux polytypes de SiC<sub>α</sub>, ainsi qu'un fond continu, décomposé en deux sous-domaines. Le premier sous-domaine se situe avant le pic TO, entre 650 cm<sup>-1</sup> et 796 cm<sup>-1</sup>. Il correspond à un désordre à très courte distance dans une direction de l'espace (114). Ainsi, dans les dépôts de SiC, ces pics et le fond continu à gauche du pic TO peuvent être attribués aux fautes d'empilement dans la direction de croissance, qui forment de petits domaines cohérents s'apparentant au SiC<sub>α</sub>. Le second sous-domaine, entre TO et LO, correspond plutôt à l'existence de domaines différents désorientés les uns par rapport aux autres (114).

De prime abord, les spectres des dépôts DP. V et VI sont ceux qui se rapprochent le plus de celui d'un monocristal de SiC<sub>β</sub>. Leurs pics TO et LO sont les plus fins, et leurs fonds continus parmi les plus faibles. Pour quantifier les contributions du fond continu de chacun des dépôts, en distinguant les contributions des fautes d'empilement de celles du désordre, une étude des spectres Raman, par déconvolution des pics et calcul de ratio d'aires, a été menée.

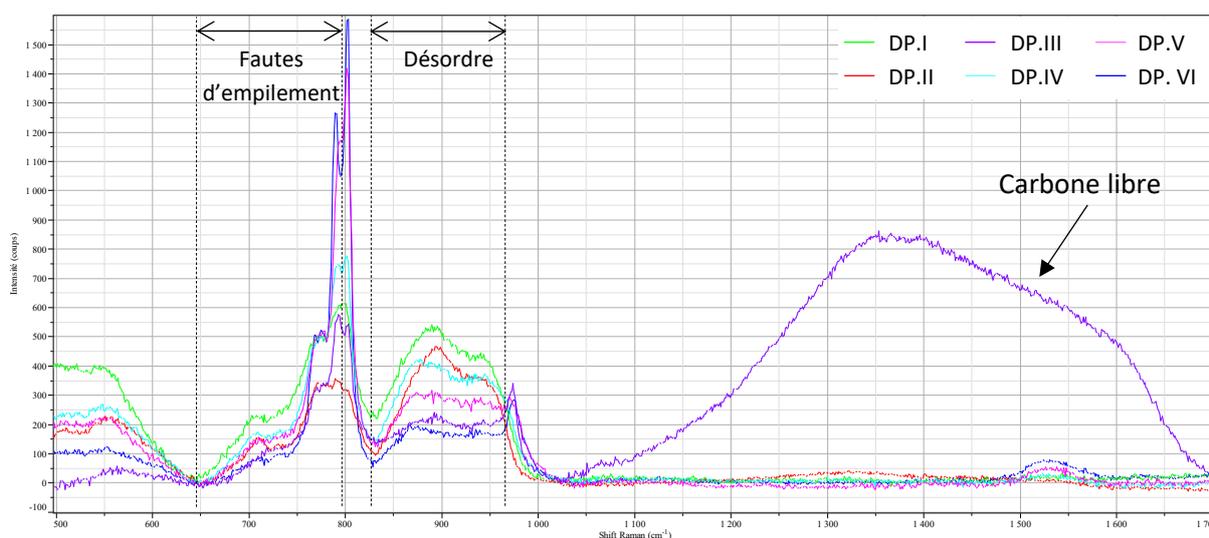


FIGURE 78. SUPERPOSITION DES SPECTRES RAMAN DES SIX DEPOTS DE SiC PLANS BRUTS ELABORES AU LCTS

❖ Désordre et cristallinité vus par la spectroscopie Raman – définition d'indicateurs

Le spectre Raman de chaque dépôt a été déconvolué à l'aide de pics modulés en fonction de leur position, de leur intensité et de leur largeur. Un exemple est donné en Figure 79.

A partir de là, trois paramètres sont proposés pour comparer qualitativement les dépôts bruts :

- un indicateur de l'état de cristallinité noté «  $T'_c$  » :

$$T'_c = \frac{\text{Aire}(\text{pic TO}) + \text{Aire}(\text{pic LO})}{\text{Aire}(\text{massif SiC})} * 100$$

*Dans le cas d'un monocristal parfait de  $\text{SiC}_\beta$   $T'_c = 100\%$ . Plus  $T'_c$  est élevé, plus les pics TO et LO sont bien définis et la contribution du désordre est faible, et plus le dépôt est bien organisé.*

- un indicateur de la cristallinité ne tenant pas compte de la densité de fautes d'empilement dans le dépôt noté «  $T''_c$  » :

$$T''_c = \frac{\text{Aire}(\text{pic TO}) + \text{Aire}(\text{pic LO}) + \text{Aire}(\text{pics SiC}_\alpha)}{\text{Aire}(\text{massif SiC})} * 100$$

*Cet indicateur permet de s'intéresser à la cristallinité du dépôt en intégrant le caractère « désordonné uni directionnellement » des dépôts de  $\text{SiC}_\beta$ , CVD.*

- un indicateur du taux de désordre noté «  $T_D$  » :

$$T_D = \frac{\text{Aire}(\text{entre TO et LO})}{\text{Aire}(\text{massif SiC})} * 100$$

*Cet indicateur permet de « quantifier » les contributions sur le spectre Raman des zones amorphes ou désorganisées dans le SiC. En théorie, plus un dépôt est cristallisé, plus  $T_D$  est faible.*

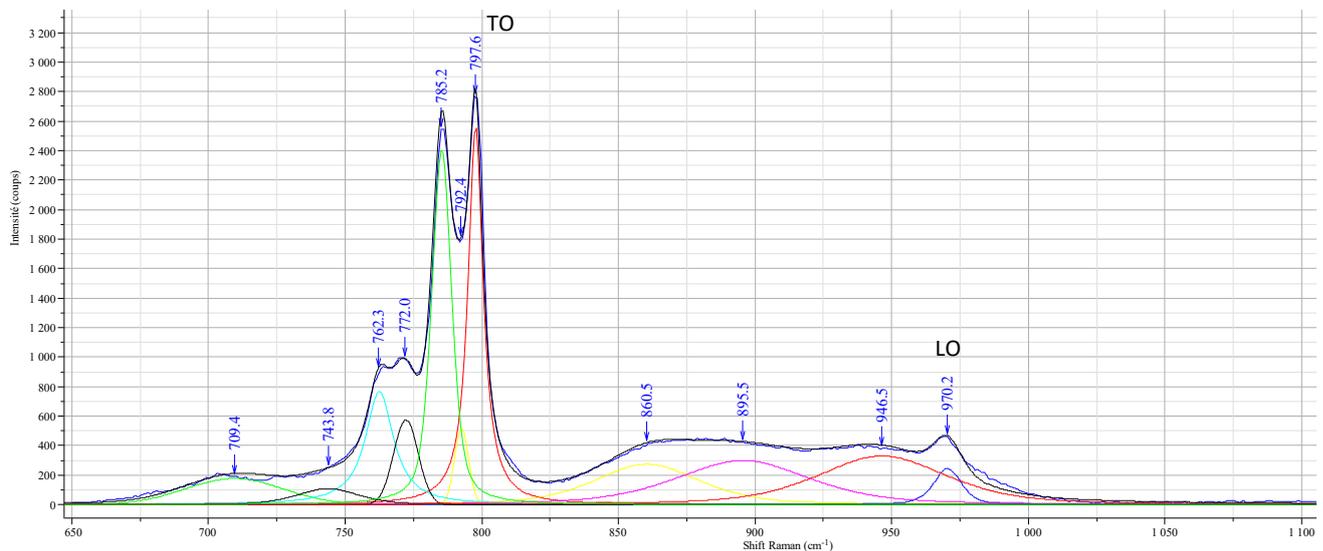


FIGURE 79. EXEMPLE DE DECONVOLUTION DU SPECTRE RAMAN DU DEPOT DP-VI.

❖ Validation des indicateurs – étude du cas des whiskers

Les whiskers, et les cristaux formés à partir des whiskers dans le silicium, représentent un cas idéal pour discuter de la pertinence de  $T_c'$ ,  $T_c''$  et  $T_D$ . En effet, la Figure 59f et la Figure 60f (page 83) montrent que les whiskers sont presque monocristallins : ils conservent leur orientation cristalline le long de l'aiguille et sont fautés dans leur direction de croissance. Par ailleurs, ils ne comportent aucune zone désorganisée. Ces observations restent vraies pour les whiskers siliciurés (Figure 80), dont un spectre est donné Figure 81.

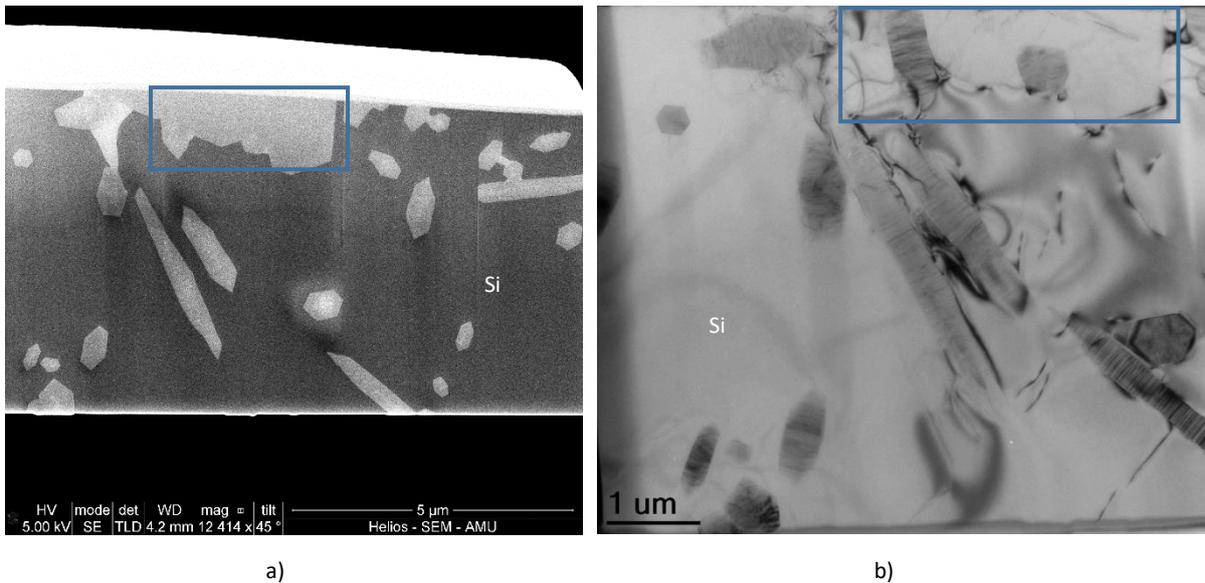


FIGURE 80. IMAGE A) MEB DE LA LAME FIB REALISEE A PARTIR DES WHISKERS SILICIURES PENDANT 3H DANS DU SILICIUM LIQUIDE PUR ET B) MET DE LA MEME LAME. LE GROS CRISTAL ENCADRE EN BLEU EST FORME PAR PONTAGE ET COALESCENCE DES WHISKERS.

Le spectre Raman du cristal issu des whiskers se compose de deux pics fins, à  $796\text{ cm}^{-1}$  et  $801\text{ cm}^{-1}$ . Le pic à  $796\text{ cm}^{-1}$  est légèrement élargi vers les faibles longueurs d'ondes, ce qui traduit la présence de fautes d'empilements dans la direction  $\langle 111 \rangle$ . Les valeurs de  $T_c'$ ,  $T_c''$  et  $T_D$  sont respectivement de 35 %, 100% et 0%. Elles corroborent à la fois l'absence de zones désorganisées et la grande cristallinité du cristal, toutefois fauté dans la direction  $\langle 111 \rangle$ .

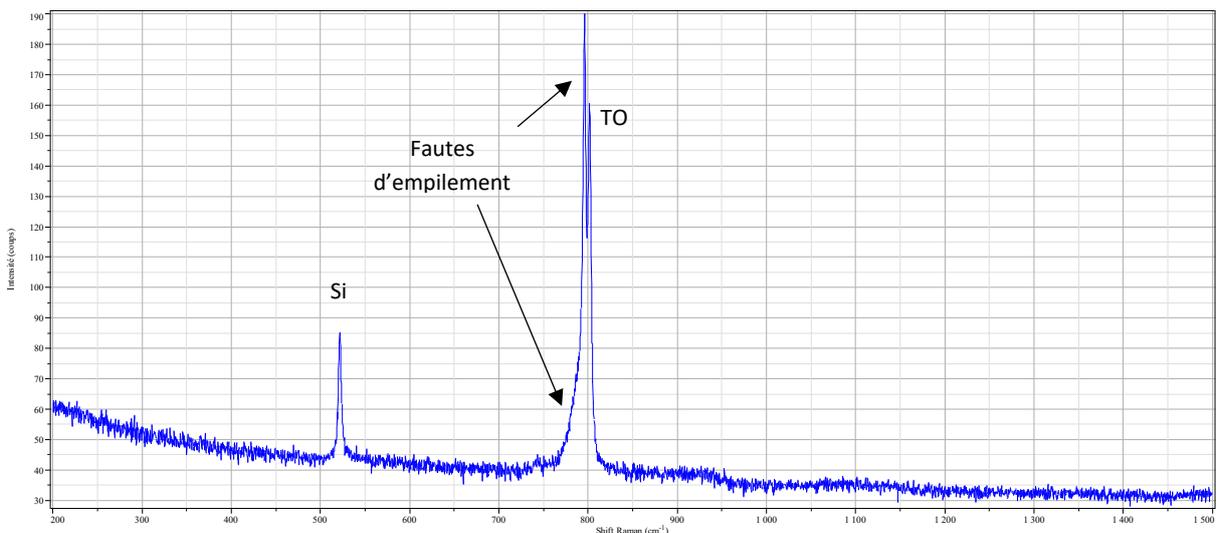


FIGURE 81. SPECTRE RAMAN D'UN CRISTAL DE SiC FORME A PARTIR DES WHISKERS (ENCADRE BLEU). LES DEUX PICS FINS A  $796$  ET  $801,5\text{ cm}^{-1}$  TRADUISENT LE CARACTERE BIEN CRISTALLISE MAIS FAUTE DANS LA DIRECTION  $\langle 111 \rangle$  DES CRISTAUX.

❖ Etude des dépôts – quelle corrélation entre la spectroscopie Raman et la MET ?

Les  $T'_c$ ,  $T''_c$  et  $T_D$  sont donnés dans le Tableau 12 pour les six dépôts <111> plans élaborés au LCTS. Deux cas sont distingués :

- **$T''_c$  est élevé et  $T_D$  faible** (DP. VI). D'après la définition des indicateurs, ce cas correspond à un dépôt bien cristallisé avec peu de zones désorganisées, ce qui est en parfaite concordance avec la microstructure composée de larges colonnes identifiées en MET. Il n'est par ailleurs pas étonnant que  $T''_c$  soit élevé, bien plus que  $T'_c$ , dans la mesure où la MET et HR-MET ont montré que les dépôts de SiC sont très fautés dans leur direction de croissance.
- Lorsque  **$T_D$  est élevé** (> 50%, valable pour tous les autres dépôts, surtout les dépôts de SiC non purs), les dépôts comportent des zones désorganisées, ce que la MET a montré au paragraphe précédent. Les dépôts sont moins bien cristallisés et peuvent être divisés en deux catégories selon leur  $T'_c$ .
  - Parmi ces cinq dépôts, les dépôts non purs présentent **les  $T'_c$  les plus faibles (< 10%)**. Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat : l'absorption du rayonnement laser par Si ou C libre (22), et une moins bonne cristallinité des dépôts non purs – beaucoup de zones désorganisées, voire des excroissances, ont été vues en MET.
  - Le  $T'_c$  moyen du dépôt DP.V traduit une relativement bonne organisation du dépôt, en accord avec la MET qui a surtout mis en évidence des excroissances plutôt que de grandes zones désorganisées.

Forme de colonnes (MET)	Largeur de colonnes (nm) (MET – FN)	Dépôt	Composition (RAMAN)	$T'_c$ (%) (Raman)	$T''_c$ (%) (Raman)	$T_D$ (%) (Raman)	$L_c$ <111> (DRX)
Aiguilles désorientées les unes par rapport aux autres	50 à 130 nm	DP.I	SiC + Si (<1% at.)	6	27	73	28 nm
Colonnes plus ou moins fines et plus ou bien orientées, bords irréguliers, excroissances	90 à 160 nm	DP.II	SiC + C (<1% at.)	10	28	72	27 nm
	120 à 230 nm	DP.III	SiC + C (<1% at.)	9	25	75	41 nm
	100 à 200 nm	DP.IV	SiC + Si (<<1% at.)	7	34	66	41 nm
	90 à 220 nm	DP.V	SiC pur	17	42	58	40 nm
Larges colonnes rectilignes, parallèles à la direction de croissance.	160 à 370 nm	DP.VI	SiC pur	26	65	35	60 nm

TABLEAU 12. MISE EN REGARD DES INFORMATIONS OBTENUES PAR MET ET RAMAN SUR LES SIX DEPOTS DE SiC <111> ELABORES AU LCTS

Des trois indicateurs, le plus pertinent est  $T_D$  car il permet de « chiffrer » l'aspect désorganisé observé en MET et de différencier les dépôts. Ensuite, l'intérêt de  $T'_c$  est d'être relié à la cristallinité, mais aussi d'attirer l'attention sur la pureté des dépôts. Il semblerait être très faible (< 10%) pour des dépôts non purs. Par contre, étant donnée l'omniprésence des nombreuses fautes d'empilement dans les dépôts de SiC,  $T''_c$  est peut-être plutôt secondaire.

Finalement, la spectroscopie Raman permet de confirmer les caractéristiques principales des dépôts de SiC déterminées par MET, à savoir la présence de zones désorganisées et leur importance ( $T_D$ ), la cristallinité du dépôt ( $T'_c$ ), la présence de fautes d'empilement (pics normalement attribués au SiC $_{\alpha}$ ) et de carbone (ou silicium) libre. Notons par ailleurs que, s'il existe une bonne correspondance entre les informations obtenues par spectroscopie Raman et MET, il n'y a aucun lien entre  $T'_c$  et la

largeur de colonnes, pas plus qu'entre  $L_c \langle 111 \rangle$  et  $T_c'$ , ou  $T_c''$ . La MET reste donc indispensable pour connaître la microstructure précise des dépôts.

### I.3. CONCLUSION : CATEGORISATION DES DEPOTS

A l'échelle atomique, les dépôts de  $\text{SiC}_{\text{CVD}}$  sont une succession de bicouches Si-C. Les fautes d'empilement sont si nombreuses qu'il est difficile de parler de 3C-SiC ; le terme « Polytype Désordonné Uni-directionnellement » est plus adapté. Pour décrire de façon représentative les dépôts, tout en gardant une notion de dispersion dans la microstructure, la notion de domaine cohérent a été élargie à l'échelle des colonnes ou aiguilles.

La fine caractérisation de la microstructure de sept dépôts de SiC très différents a mené à la proposition de trois classifications en considérant l'orientation préférentielle, la composition et la texture morphologique des dépôts, plus que la largeur des colonnes. Pour ce faire la MET, la DRX et la spectroscopie Raman ont été employées. La contribution de chacune de ces techniques (I.3.1) est rappelée avant de conclure sur les classifications (I.3.2).

#### I.3.1. Bilan sur les techniques de caractérisation et leurs apports

##### ❖ MET

Bien que ces analyses soient très locales, de l'ordre de quelques dizaines de colonnes, la microscopie électronique en transmission est le moyen de caractérisation le plus adapté pour identifier la *microstructure d'un dépôt de SiC*. Elle permet à la fois de décrire la forme et l'agencement des colonnes du dépôt et d'observer les zones désorganisées ou les défauts et joints de grains lorsque les lames sont suffisamment bien préparées pour les observations en haute résolution. En associant les images en fond clair ou noir à des clichés de diffraction, il est possible de remonter à *l'orientation cristalline des colonnes*, leur désorientation par rapport à l'axe de croissance ou vis-à-vis des colonnes adjacentes.

##### ❖ Spectroscopie Raman

Technique de caractérisation des matériaux aussi bien cristallisés qu'amorphes, elle permet de détecter la présence de *silicium libre ou de carbone libre dans les dépôts*. Sa sensibilité aux défauts à courte distance, tels que les fautes d'empilement, permet de rendre compte de la densité de fautes d'empilement dans la direction de croissance. La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation d'autant plus intéressante qu'elle est simple à mettre en œuvre et permet de confirmer, à l'échelle du dépôt *l'aspect désorganisé des dépôts* observé en MET.

##### ❖ DRX

La diffraction des rayons X est l'outil de prédilection pour déterminer *l'orientation préférentielle* des dépôts. C'est un puissant outil de caractérisation non destructif qui, couplé avec des simulations, permettrait d'après l'état de l'art de déterminer la densité de défauts et fautes d'empilement dans le  $\text{SiC}_{\text{CVD}}$  (105). Ce moyen ne peut cependant pas révéler la présence de silicium et de carbone excédentaire dans le SiC.

❖ Remarque sur l'EBSD

A priori l'EBSD serait le moyen de caractérisation le plus complet des dépôts de SiC : *orientation préférentielle* et description de la distribution des orientations cristallines des colonnes, *microstructure* et analyse statistique des colonnes (facteur de forme, longueur, largeur, désorientations,...) et ce, à plus grande échelle de le MET. Cependant, le caractère très fauté des dépôts complexifie l'indexation et le traitement des données. La microscopie électronique en transmission constitue alors une étape préalable indispensable. Enfin, comme cette analyse requiert des dépôts bien cristallisés avec des largeurs de colonnes suffisantes pour une bonne acquisition et indexation, il n'est pas toujours possible d'utiliser l'EBSD pour caractériser les dépôts, ce qui a été le cas ici.

### I.3.2. Classification des dépôts

Une première classification est proposée : **la classification morphologique**. Les dépôts sont constitués d'aiguilles ou colonnes, entre lesquelles peuvent se déployer des excroissances ou zones désorganisées. A priori, l'orientation préférentielle n'induit pas de microstructure particulière puisque des larges colonnes juxtaposées ont été observées à la fois dans le dépôt VI (<111>) et dans le dépôt VII (<220>). Les bords des colonnes du dépôt <220>, formés par les plans {111}, sont cependant plus rectilignes. De même, la pureté des dépôts ne semble pas avoir d'influence directe sur la microstructure. Le dépôt VI, pur, est bien organisé tandis que le dépôt V, pur lui aussi, comporte de nombreuses excroissances. Il faut cependant noter que si la pureté n'induit pas de microstructure spécifique, les dépôts non purs contiennent le plus de zones désorganisées, voire les colonnes les moins larges de l'étude.

L'ensemble de ces informations est résumé ci-après dans le Tableau 13.

Forme de colonnes (MET)	Largeur de colonnes (nm) (MET – FN)	Dépôt	Composition (RAMAN)	Orientation cristalline préférentielle (DRX)
<b>Aiguilles</b> désorientées les unes par rapport aux autres	50 à 130 nm	DP.I	SiC + Si (<1% at.)	<111>
<b>Colonnes plus ou moins fines et plus ou moins bien orientées, bords irréguliers, excroissances</b>	90 à 160 nm	DP.II	SiC + C (<1% at.)	<111>
	120 à 230 nm	DP.III	SiC + C (<1% at.)	<111>
	100 à 200 nm	DP.IV	SiC + Si (<<1% at.)	<111>
	90 à 220 nm	DP.V	SiC pur	<111>
<b>Larges colonnes rectilignes</b> , parallèles à la direction de croissance.	160 à 370 nm	DP.VI	SiC pur	<111>
	140 à 370 nm	DP.VII	SiC + Si (<1% at.)	<220>

TABLEAU 13. TEXTURE MORPHOLOGIQUE ET CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DES DEPOTS DE SiC

A cette première classification, peut être ajoutée celle de la **composition**. Parmi les dépôts constitués de colonnes aux bords irréguliers et avec des excroissances, certains dépôts sont purs, d'autres contiennent du silicium ou carbone excédentaire. De même, l'**orientation préférentielle** est aussi à prendre en compte ; le plus souvent <111>, mais parfois <220>.

## II. CORROSION : MECANISME ET PARAMETRES INFLUENTS

Une fois les dépôts caractérisés et « catégorisés », il est maintenant intéressant d'observer leur corrosion et de découvrir s'il existe, ou non, un lien entre leurs caractéristiques principales et leur résistance vis-à-vis du silicium liquide. Pour cela, les fronts de corrosion des dépôts sont d'abord examinés et comparés entre eux au paragraphe II.1., puis l'étude de certaines interfaces Si-SiC<sub>CVD</sub> permettra de mettre en avant un mécanisme au paragraphe II.2.

### II.1. ANALYSE DES FRONTS DE CORROSION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'ESSAI

L'objectif de cette partie est d'analyser et de catégoriser les fronts de dégradation des dépôts de SiC pour mettre en avant les mécanismes de corrosion. Catégoriser les fronts de corrosion, partie II.1.3, requiert de définir au préalable la forme et la profondeur de la corrosion des dépôts mais aussi de s'intéresser aux nouveaux cristaux de SiC formés suite à la dissolution des dépôts de SiC, comme leur quantité, taille, forme... Aussi, la corrosion des dépôts de SiC a été examinée à deux températures : 1450°C, en partie II.1.1, et 1550°C pour exacerber les interactions, en partie II.1.2.

#### II.1.1. Essais à 1450°C

La corrosion par le silicium liquide pur à 1450°C a été examinée sur les sept dépôts de SiC<sub>CVD</sub> : les sept dépôts plans élaborés au LCTS ainsi que les deux dépôts plans élaborés par Safran CERAMICS. Les faciès de corrosion sont présentés Figure 82. Le détail des dégradations est donné Tableau 14. Les échantillons sont classés en fonction de leur résistance à la corrosion par le silicium, selon les profondeurs et fronts de corrosion.

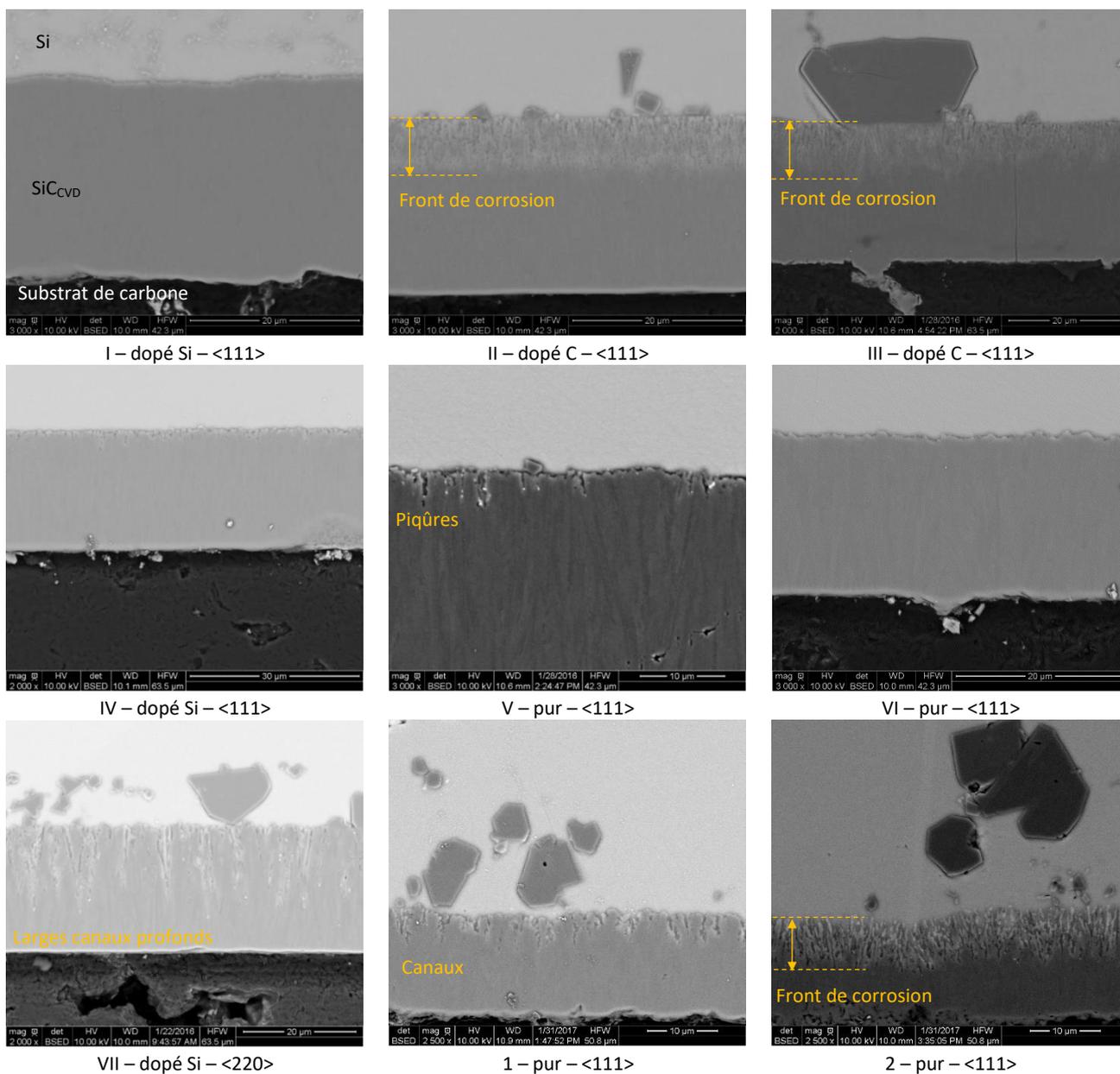


FIGURE 82. CORROSION PAR LE SILICIUM LIQUIDE DES DEPOTS DE  $\text{SiC}_{\text{CVD}}$  A  $1450^\circ\text{C}$

Résistance ou corrosion ?	Dépôt	Profondeur de corrosion ( $\pm 0,5 \mu\text{m}$ )	Type de corrosion	Précipitation de cristaux de SiC
Aucune corrosion ou très superficielle : « piqûres »	DP.I	0	Pas de corrosion	< 15 $\mu\text{m}$ – rares
	DP.VI	0	Pas de corrosion	< 10 $\mu\text{m}$ – rares
	DP.IV	1,5	Quelques « piqûres »	< 10 $\mu\text{m}$ – rares
Corrosion peu intense en petits canaux	DP.V	2 à 7	Quelques canaux peu profonds	< 10 $\mu\text{m}$ – rares
	DP.1	2 à 7	Canaux plus nombreux que dans IV et V	< 20 $\mu\text{m}$ – quelques cristaux
Corrosion plus ou moins intense	DP.III	6	Front de corrosion	< 20 $\mu\text{m}$ – quelques cristaux
	DP.II	6	Front de corrosion	10 à 40 $\mu\text{m}$ – quelques cristaux
	DP.2	7	Front de corrosion	< 20 $\mu\text{m}$ – quelques cristaux
	DP.VII	11 à 19	Canaux traversant – attaque du substrat en carbone	20 à 30 $\mu\text{m}$ – nombreux

TABLEAU 14. SYNTHÈSE DE LA DÉGRADATION DES DÉPÔTS À 1450°C (DP 1 ET 2 ELABORÉS PAR SAFRAN CERAMICS)

Trois comportements se distinguent :

- ❖ l'absence de corrosion (dépôts I et VI) ou d'infimes dégradations superficielles (dépôt IV)
- ❖ l'infiltration du silicium liquide sur une profondeur constante dans le dépôt qui dessine un « front de corrosion » (dépôts II, III, 2) : le silicium progresse de façon uniforme dans le dépôt, semblant révéler de fines parties de colonnes. Les spectres Raman révèlent qu'au-delà du front, dans la zone de dépôt intact, le silicium ne s'est pas infiltré.

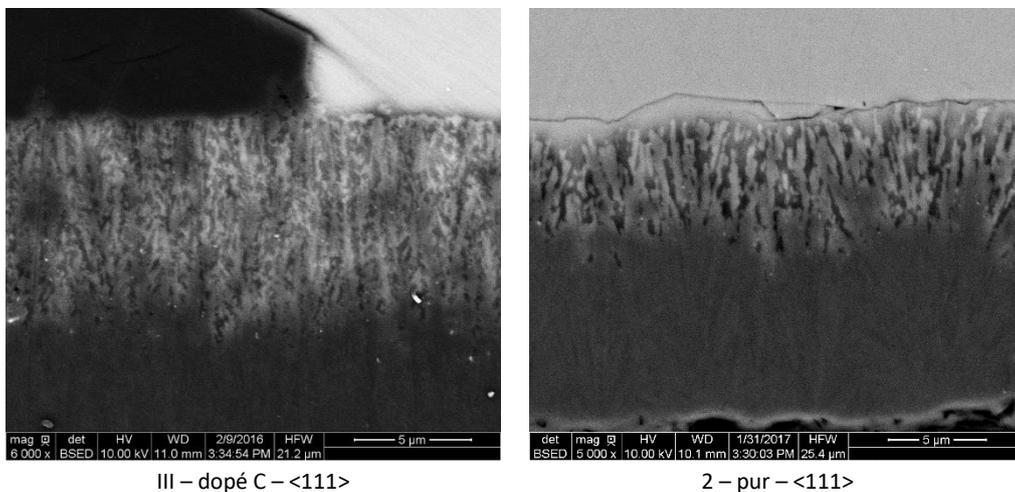


FIGURE 83. ILLUSTRATION DES DIFFÉRENTS FRONTS DE CORROSION DANS LES DÉPÔTS À 1450°C

- ❖ la succession de dégradations plus localisées qui se traduisent par la formation de **canaux espacés** plus ou moins profonds que le silicium a creusé dans le dépôt (dépôts V, 1, VII). Ici le silicium progresse dans le dépôt de façon hétérogène.

Plus la dissolution des dépôts de SiC par le silicium liquide est importante, plus les cristaux de SiC formés, dans la goutte de silicium ou à la surface des dépôts, sont nombreux. Par conséquent, plus la corrosion des dépôts est intense, plus les cristaux retrouvés dans la goutte sont nombreux ou gros, Tableau 14. Notons cependant que, si la corrosion des dépôts est uniforme et que l'observation d'une coupe au milieu de la goutte est représentative, il n'est pas possible de déterminer précisément la quantité de cristaux de SiC formés (répartition dans la goutte de silicium, section du cristal aléatoire,...).

### II.1.2. Essais à 1550°C

Tous les dépôts, à l'exception du dépôt de SiC pur <111> (VI), sont plus profondément et plus intensément dégradés à 1550°C, Figure 86 et Tableau 15. Les trois types de dégradations déjà observées sont retrouvés :

- ❖ L'**absence de corrosion** du dépôt VI.
- ❖ La **dégradation en front** des dépôts I, II, III, IV et 2. Tous orientés préférentiellement <111>, l'intensité de la dégradation varie en fonction de la composition des dépôts.
  - Les dépôts de SiC dopés sont presque entièrement transformés. Le dépôt initial est encore présent par endroits, dégradé selon un front. De gros cristaux de SiC mesurant jusqu'à 100 µm sont retrouvés dans les zones les plus profondément dégradées. Dans ces zones, la corrosion est telle que le silicium passe au travers des dépôts et s'infiltré dans le substrat en carbone, comme pour les dépôts I, II et III.
  - Le dépôt de SiC pur est dégradé intensément, si bien que les colonnes de la moitié supérieure du dépôt semblent être révélées. Néanmoins, cette corrosion est uniforme et moins intense que celle des dépôts dopés. En atteste la taille des cristaux observés dans la goutte 30 µm maximum contre 15 à 130 µm pour les dépôts dopés.
- ❖ La **dégradation en canaux** des dépôts V, VII et 1.
  - Le dépôt orienté <220> de SiC dopé en Si est autant dégradé à 1450°C qu'à 1550°C. Dans tous les cas, le silicium pénètre dans le dépôt et creuse des canaux à travers le dépôt et s'infiltré dans le substrat.
  - La différence est certes mince entre la dégradation en front des dépôts précédemment évoqués et la dégradation en canaux des deux dépôts de SiC pur <111>. La différence majeure réside ici dans la largeur des portions de SiC non dégradées et entre lesquelles le silicium s'est infiltré.

La dissolution du SiC du dépôt alimente en carbone la croissance de gros cristaux de SiC. En fonction des échantillons, les cristaux sont observés soit au milieu de la goutte de silicium, Figure 84a, soit au contact des dépôts, Figure 84. Ils témoignent de l'intensité de la corrosion des dépôts. Moins les dépôts résistent au silicium liquide, plus les cristaux de SiC sont gros ; c'est le cas des dépôts avec du silicium ou du carbone excédentaire. D'après les spectres Raman, les cristaux de SiC formés sont monocristallins et peu fautés (cf pic TO Figure 85).

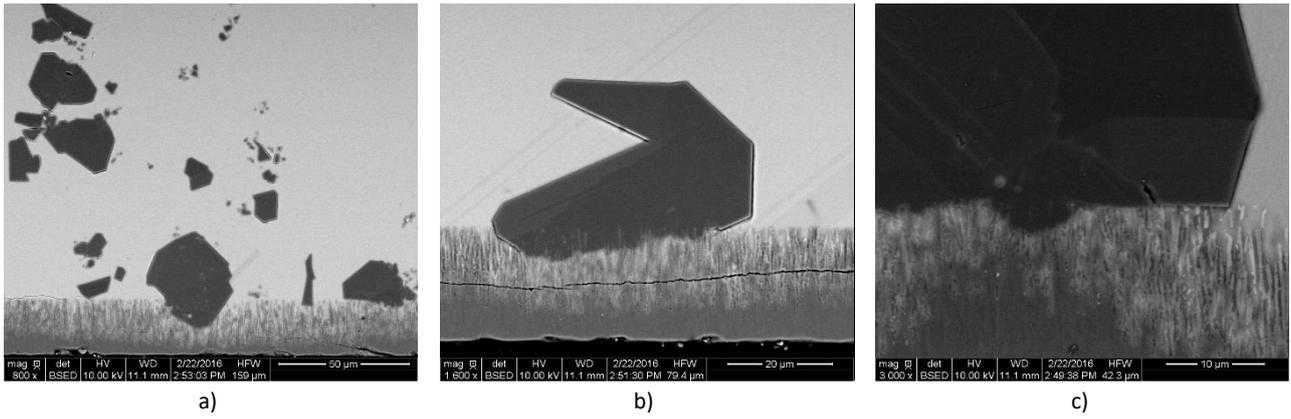


FIGURE 84. CRISTAUX DE SiC FORMES SUITE A LA CORROSION A 1550°C DU DEPOT DE SiC <111> CONTENANT DU SILICIUM LIBRE

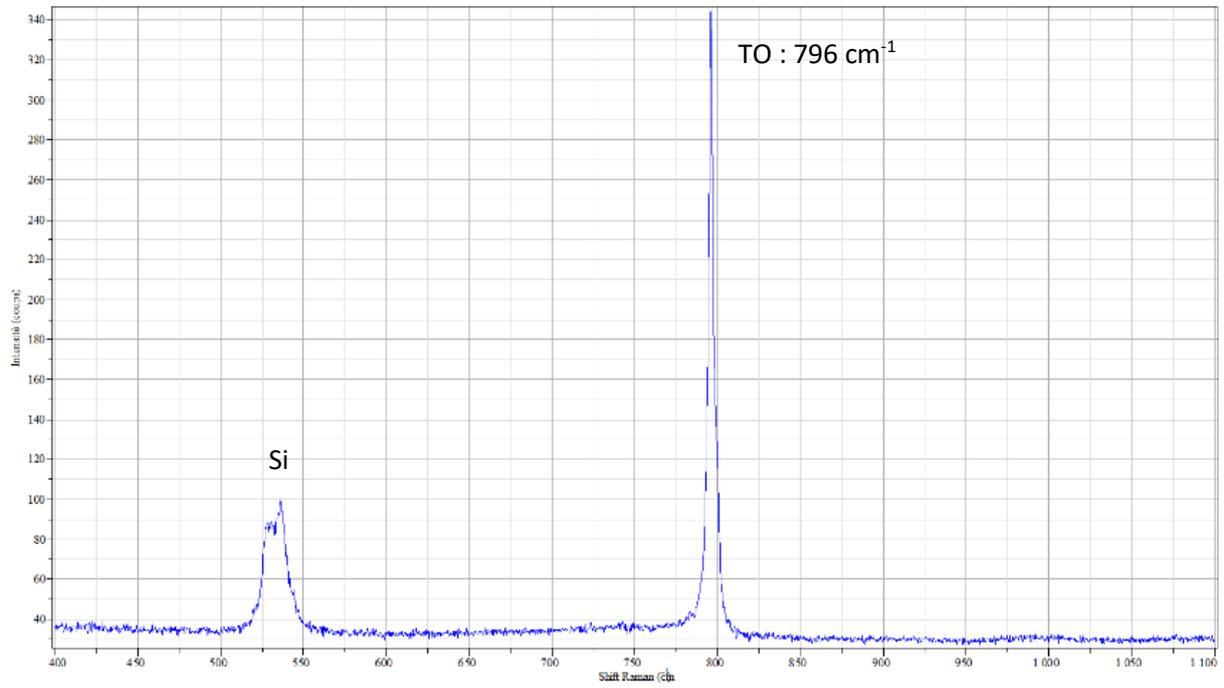


FIGURE 85. SPECTRE RAMAN CARACTERISTIQUE DES GROS CRISTAUX FACETTES DE SiC

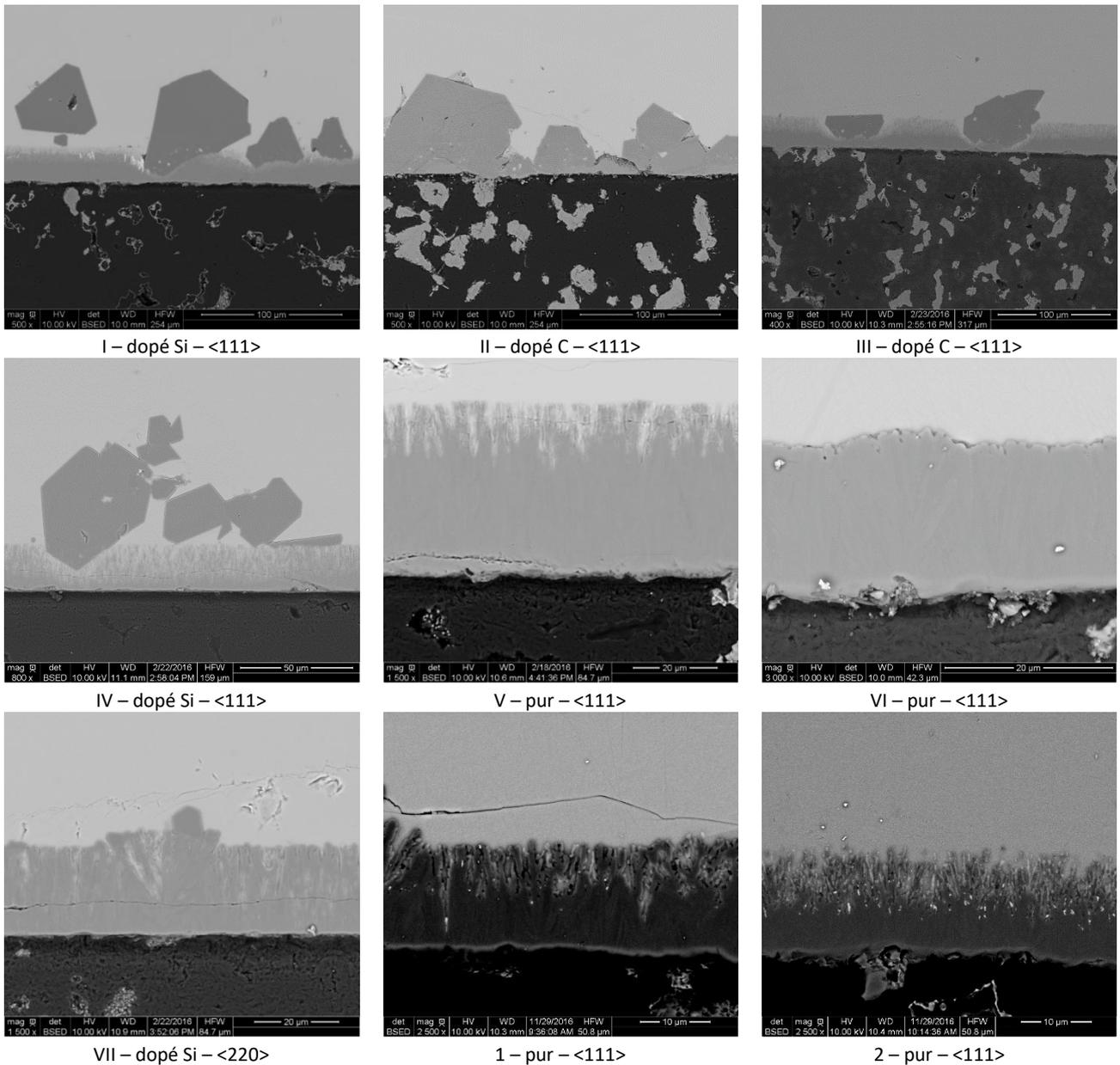


FIGURE 86. CORROSION PAR LE SILICIUM LIQUIDE DES DEPOTS DE  $SiC_{CVD}$  A 1550°C

Résistance ou corrosion ?	Dépôt	Profondeur de corrosion	Type de corrosion	Cristaux de SiC
Aucune corrosion	DP.VI	0	Très faible (pas) corrosion	Très rares – 3 à 30 $\mu m$
Dégradation intense du dépôt	DP.V	17	Larges canaux très nombreux	Quelques – 3 à 40 $\mu m$
	DP.IV	3 à 20	Front de corrosion + cristaux	Quelques – 15 à 70 $\mu m$
	DP.I	10 à 22	Front de corrosion + cristaux	Nombreux – 30 à 90 $\mu m$
	DP.1	16 à 22*	Larges canaux très nombreux	Nombreux – 20 à 30 $\mu m$
	DP.2	16 $\mu m$	Front intense	Nombreux – 20 à 30 $\mu m$
	DP.VII	11 à 19	Canaux traversant	Nombreux – 20 à 30 $\mu m$
Destruction du dépôt	DP.II	7 à toute l'épaisseur	Front de corrosion + cristaux	Nombreux – 40 à 90 $\mu m$
	DP.III	15 à toute l'ép.	Front de corrosion + cristaux	Nombreux – 15 à 130 $\mu m$

TABLEAU 15. SYNTHÈSE DE LA DÉGRADATION DES DEPOTS A 1550°C

### II.1.3. Différents fronts de corrosion – classification et hypothèses

Trois grands types de comportements vis-à-vis du silicium liquide ont été identifiés à l'issue des essais à 1450 et 1550°C : la résistance à la corrosion, la formation de canaux de silicium plus ou moins larges et profonds, et la pénétration sous forme d'un front du silicium dans le dépôt. Lorsque la corrosion est trop intense, le silicium s'infiltre dans le substrat de carbone. La taille, couplée à la quantité de cristaux de SiC reformés, est un autre indicateur de la résistance à la corrosion d'un dépôt.

L'examen des fronts de corrosion, particulièrement à 1550°C où la dégradation des dépôts est plus marquée, semble révéler une partie de la microstructure des dépôts, Figure 87. En effet, au niveau des fronts de corrosion des dépôts, le silicium s'est introduit entre les colonnes, ce qui en souligne la forme, Figure 87a. De plus, Figure 87a et b, les excroissances isolées des colonnes par le silicium liquide sont bien visibles. Sur la Figure 87c, c'est le caractère rectiligne des colonnes du dépôt orienté <220> qui est mis en avant.

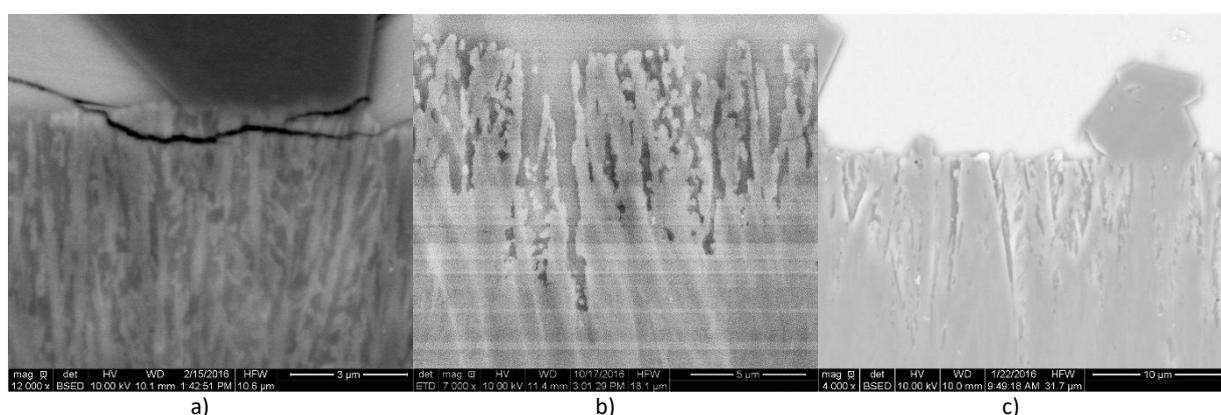


FIGURE 87. IMAGES MEB DE LA CORROSION PAR LA SILICIUM LIQUIDE REVELANT LA MICROSTRUCTURE DES DEPOTS DE SiC : III-1550°C, V-1550°C, VII-1450°C

Forme de colonnes (TEM)	Largeur de colonnes (nm) (MET– FN)	Dépôt	Composition (RAMAN)	Orientaion cristalline préférentielle (DRX)	Corrosion du dépôt à 1550°C
Aiguilles désorientées les unes par rapport aux autres	50 à 130 nm	DP.I	SiC + Si (<1% at.)	<111>	Front intense + cristaux
Colonnes plus ou moins fines et plus ou moins bien orientées, bords irréguliers, excroissances	90 à 160 nm	DP.II	SiC + C (<1% at.)	<111>	Front intense + cristaux
	120 à 230 nm	DP.III	SiC + C (<1% at.)	<111>	Front intense + cristaux
	100 à 200 nm	DP.IV	SiC + Si (<<1% at.)	<111>	Front intense + cristaux
	90 à 220 nm	DP.V	SiC pur	<111>	Canaux de corrosion
Larges colonnes rectilignes, parallèles à la direction de croissance.	160 à 370 nm	DP.VI	SiC pur	<111>	Pas de corrosion
	140 à 370 nm	DP.VII	SiC + Si (<1% at.)	<220>	Canaux de corrosion

TABLEAU 16. COMPARAISON MICROSTRUCTURE ET CORROSION DES DEPOTS DE SiC A 1550°C PAR LE SILICIUM LIQUIDE.

D'après la comparaison de la microstructure initiale des dépôts et l'intensité de leur corrosion, Tableau 16, moins les dépôts sont organisés, plus ils sont dégradés, exposant alors une partie de leurs colonnes. Ainsi une première hypothèse est que les zones de SiC désorganisées initialement présentes entre les colonnes des dépôts sont dissoutes par le silicium liquide. La taille des zones désorganisées ainsi que la présence de carbone ou de silicium libre semble accroître la réactivité des dépôts avec le silicium liquide. A priori l'orientation préférentielle est aussi importante vu que la corrosion en canaux

traversant du dépôt  $\langle 220 \rangle$  pourrait très bien correspondre à la forme initiale des colonnes. Ces hypothèses sont discutées ci-après à l'aide de la microscopie électronique en transmission.

## II.2. ETUDE DES INTERFACES Si-SiC

En vue d'analyser plus finement les zones d'interactions entre le silicium et le carbure de silicium, paragraphe II.2.1, et de valider les hypothèses sur l'influence de l'orientation préférentielle, paragraphe II.2.2, et de la microstructure, paragraphe II.2.3, cinq lames minces ont été préparées. Elles ont été sélectionnées d'après leur facies de corrosion :

- ✓ Corrosion en larges canaux traversant d'un dépôt de SiC orienté  $\langle 220 \rangle$  : DP.VII – 1450°C
- ✓ Corrosion en front d'un dépôt dopé en silicium : DP.IV – 1450°C
- ✓ Corrosion en front d'un dépôt dopé en carbone, constitué de fines colonnes : DP.II – 1550°C
- ✓ Corrosion en canaux d'un dépôt de SiC pur : DP.V – 1550°C
- ✓ Dépôt de SiC pur résistant : DP.VI – 1450°C

### II.2.1. Interactions Si<sub>L</sub>-SiC<sub>CVD</sub> : la révélation des plans denses

Des analyses en HR-MET ont été réalisées sur des bords de colonnes de SiC, Figure 88a, au cours de l'examen des différentes lames minces. Elles mettent en évidence la conservation, et donc la résistance, de plans désorientés de 70,5° avec les plans (111) du SiC<sub>β</sub>, Figure 88b. Ces plans correspondent aux plans denses (111) équivalents du SiC (103).

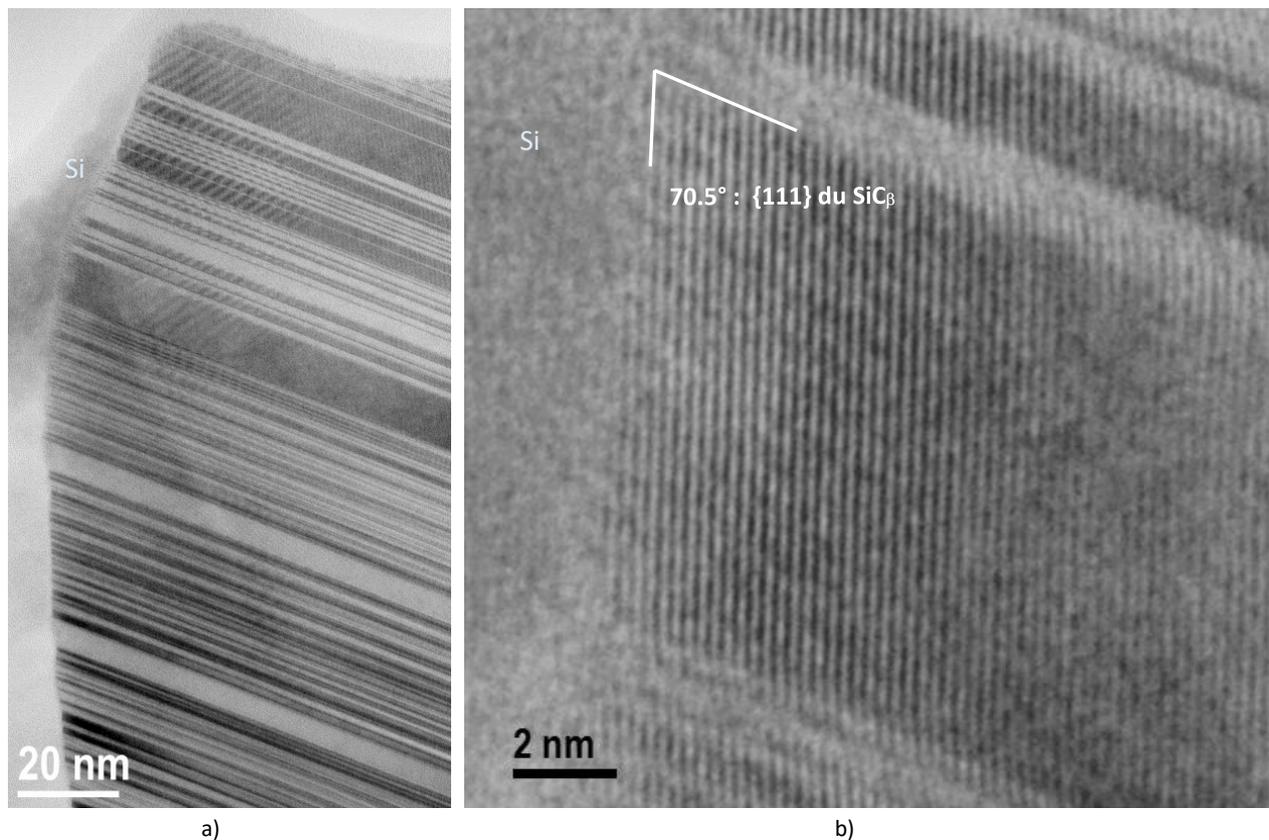


FIGURE 88. IMAGES EN HAUTE RESOLUTION A) DU BORD D'UNE COLONNE EN CONTACT AVEC LE SILICIUM ET B) MISE EN EVIDENCE DES FAMILLES DE PLANS DENSES {111} REVELEES APRES CORROSION PAR LE SILICIUM LIQUIDE.

Une vraisemblable amorce d'attaque a même pu être observée, Figure 89. Le silicium contribue à révéler les plans denses {111} au bord de la colonne.

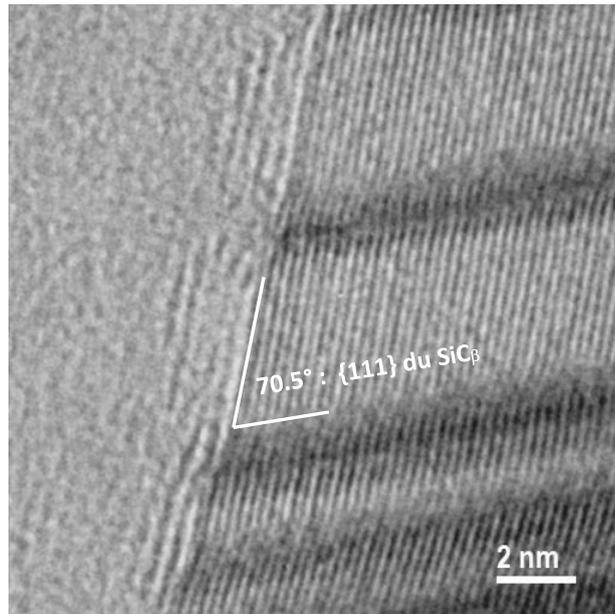


FIGURE 89. IMAGES EN HAUTE RESOLUTION DES INTERACTIONS ENTRE LE DEPOT DE SiC ET LE SILICIUM LIQUIDE.

### II.2.2. Importance de l'orientation préférentielle

Si les plans denses (111) résistent au silicium, il est intéressant de se demander si, à l'inverse, tous les plans non denses, dont le (220), sont attaqués par le silicium liquide. Comme identifiés précédemment, deux dépôts présentant la même microstructure, VI ( $\langle 111 \rangle$  - SiC pur) et VII ( $\langle 220 \rangle$  - SiC + Si), permettent de considérer ce cas de figure. Dans un cas, le dépôt orienté  $\langle 111 \rangle$  résiste au silicium, tandis que dans l'autre, le silicium a creusé de grands canaux à travers le dépôt orienté préférentiellement  $\langle 220 \rangle$ , Figure 82 et Figure 86.

Une image MET FC de l'échantillon orienté  $\langle 220 \rangle$ , siliciuré à 1450°C est présentée Figure 90a. Les deux colonnes situées de part et d'autre de l'image sont séparées par du silicium, identifié sur le cliché de diffraction Figure 90b grâce à sa tâche (111). Les bords des colonnes sont rectilignes, non érodés. Le schéma Figure 90c indique qu'il s'agirait des plans denses (111). Ainsi le silicium creuserait les canaux dans le dépôt et progresserait dans les colonnes en dissolvant petit à petit les plans (220).

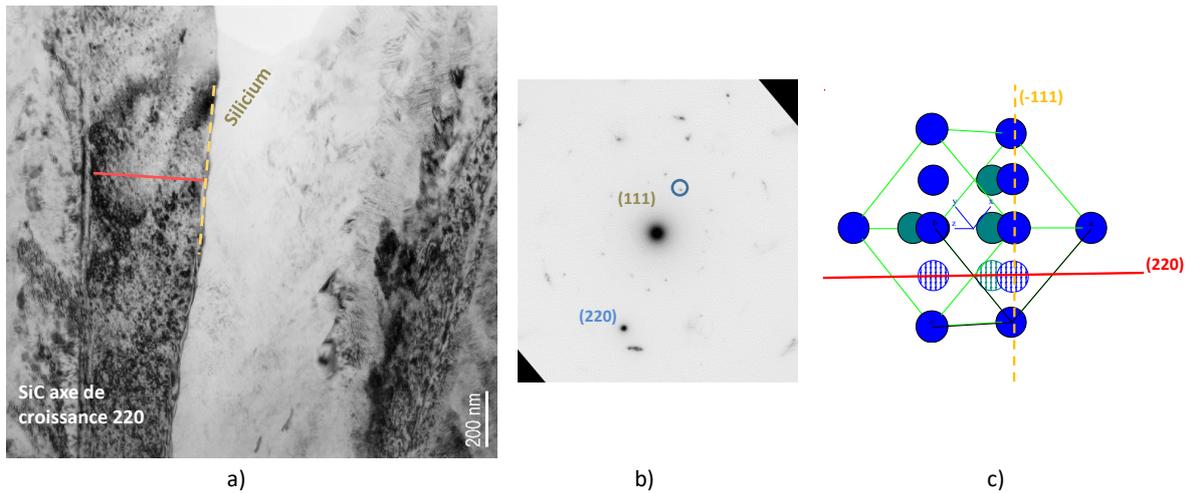


FIGURE 90. IMAGE MET FC DU DEPOT VII SILICIURE 1H A 1450°C A) ET SON CLICHE DE DIFFRACTION ASSOCIE B) ATTESTANT DE LA PRESENTE DE SILICIUM ENTRE LES COLONNES. LA MAILLE CRISTALLINE DU SiC<sub>B</sub>, PERMET DE VISUALISER LES PLANS (220) ET (111) DANS LES COLONNES DU DEPOT.

Dans le cas du dépôt de SiC pur orienté préférentiellement  $\langle 111 \rangle$  et constitué de colonnes bien orientées, confirmation est apportée que le dépôt, Figure 91, et donc les plans (111) en surface, résistent au silicium liquide.

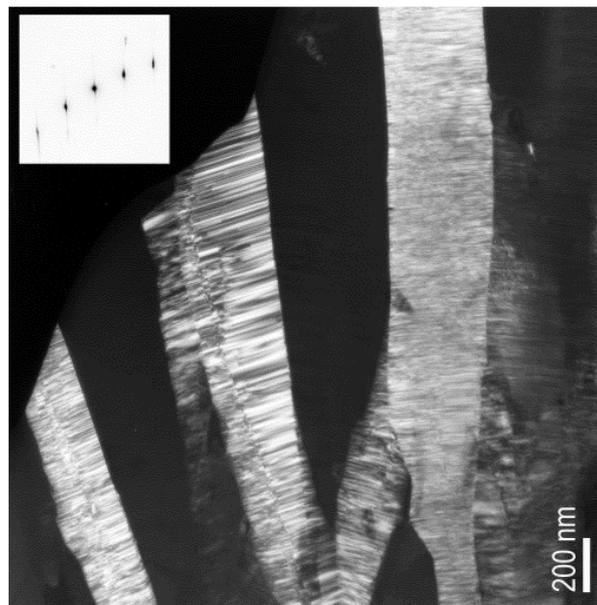


FIGURE 91. IMAGE MET EN FOND NOIR DU SiC  $\langle 111 \rangle$  DU DEPOT V, SILICIURE A 1450°C ET RESISTANT AU SILICIUM LIQUIDE.

A morphologie équivalente, i.e. les larges colonnes juxtaposées bien parallèles à la direction de croissance, **l'orientation cristalline est donc un facteur clé**. Elle occasionne la mise en contact du silicium soit avec les plans denses qui résistent au silicium, soit avec des plans non denses, Figure 92.

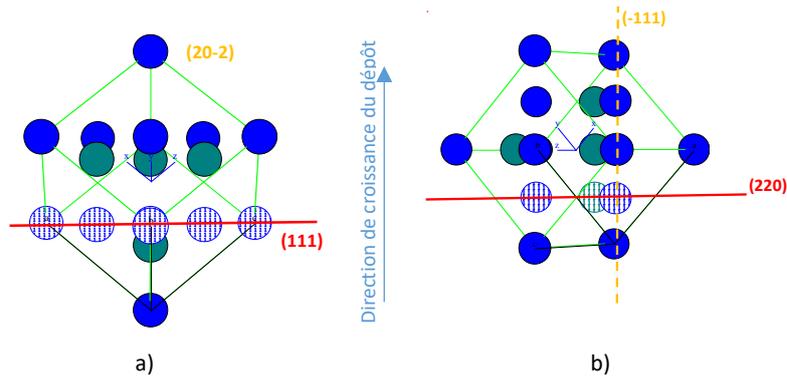


FIGURE 92. ORIENTATIONS CRISTALLINES DU 3C- SiC DANS LE CAS D'UNE CROISSANCE  $\langle 111 \rangle$  A) ET  $\langle 220 \rangle$  B) DU DEPOT.

### II.2.3. Influence de la microstructure

Dans les dépôts orientés  $\langle 111 \rangle$ , la corrosion en front ou en canaux peut elle aussi s'expliquer par la distribution et l'agencement des plans denses.

Sur la Figure 93a, deux colonnes du dépôt de SiC pur  $\langle 111 \rangle$ , DP.V, sont éclairées. Leur forme singulière témoigne de la corrosion par les côtés de colonnes, constitués de plans non denses atomiquement. La Figure 93b permet d'observer plusieurs stades de la corrosion. A gauche, en zone 1, les colonnes sont désaxées, plus courtes et moins larges. Ce sont probablement des excroissances, présentes initialement et dégradées elles aussi par les côtés. Dans la zone 2 se trouvent deux colonnes larges et perpendiculaires au substrat. Ces colonnes, plutôt régulières, sont juxtaposées. Le côté qu'elles ont en commun, en zone 3, est intègre. L'autre côté, en zone 4, est émoussé et ondulé, attaqué par le silicium.

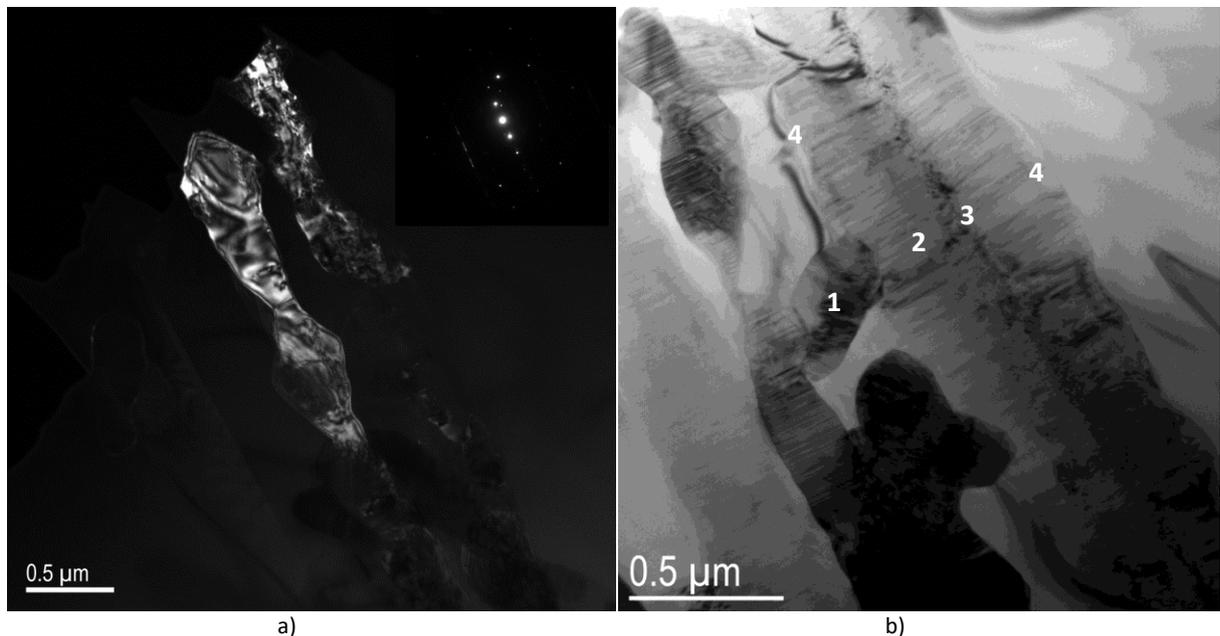


FIGURE 93. IMAGES MET DU DEPOT V, SILICIURE A 1550°C A) EN FOND NOIR DU SiC  $\langle 111 \rangle$  ET B) EN FOND CLAIR CONTRASTE.

Aussi bien en microscopie en transmission qu'en microscopie à balayage, il apparaît que la corrosion par le silicium des dépôts de SiC ne fait que révéler leur microstructure en mettant à nu les larges colonnes et dégradant préférentiellement les plans non denses situés entre les colonnes, accessibles sur les côtés des excroissances désorientées.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées à partir des images MET du dépôt II dopé en carbone, Figure 94. Beaucoup plus de silicium s'est infiltré entre les colonnes, laissant apparaître des restes d'excroissances. Cela pourrait s'expliquer par la dissolution des zones désorganisées observées préalablement dans les dépôts bruts.

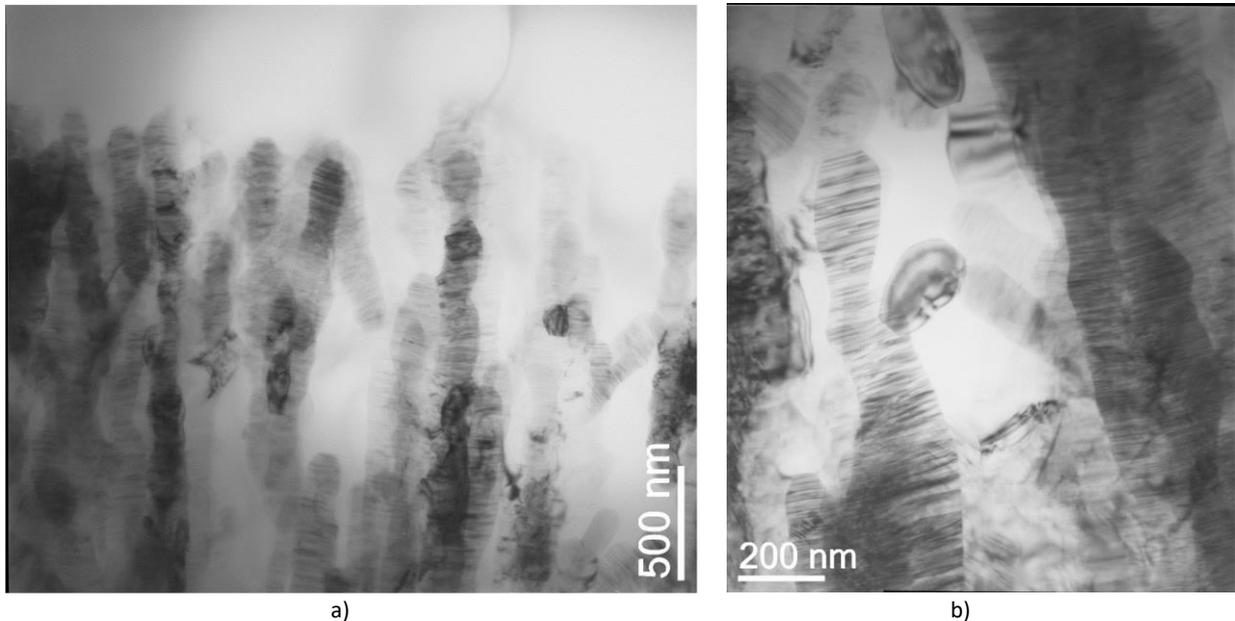


FIGURE 94. IMAGES MET EN FOND CLAIR DU DEPOT II, SILICIURE A 1550°C.

Outre l'orientation préférentielle, la **microstructure du dépôt est donc essentielle pour contrôler la résistance à la corrosion** par le silicium liquide. Les excroissances, certes orientées  $\langle 111 \rangle$ , mais désaxées par rapport à la direction de croissance du dépôt, exposent leurs côtés au silicium liquide. Or, ces côtés sont constitués de plans non denses non résistants.

De même, les zones désorganisées entre les colonnes de SiC sont autant de points de défaillance que le silicium dégradera préférentiellement. En se référant aux indicateurs  $T_D$ , calculés d'après la déconvolution des spectres Raman des dépôts, il est donc possible d'anticiper la dégradation ou la résistance d'un dépôt. Plus  $T_D$  sera élevé, et donc le dépôt désorganisé, plus il sera dégradé par le silicium liquide.

#### II.2.4. Proposition d'un mécanisme de corrosion des dépôts de SiC par le silicium

Finalement, la corrosion du SiC par le silicium peut s'envisager de la façon suivante, Figure 95. Dans le cas d'un dépôt  $\langle 111 \rangle$  bien organisé, constitué de colonnes régulières, rectilignes et orientées parallèlement à la direction de croissance, seuls les plans  $\{111\}$  sont en contact avec le silicium liquide. Les côtés orientés  $\langle 220 \rangle$ , ou de moindre densité atomique, ne sont pas directement accessibles par le silicium. Il faut auparavant qu'il puisse diffuser à l'interface des deux colonnes, c'est-à-dire aux joints de grains. Cela sera plus ou moins facilité en fonction du type de joint de grain présent entre les colonnes.

Lorsque le dépôt est composé de fines aiguilles désorientées les unes par rapport aux autres, comme dans le cas du dépôt I, la densité de joints de grains par lequel le silicium pénètre dans le dépôt est importante. La désorientation des aiguilles accroît par ailleurs la vitesse de corrosion du dépôt. Il en va de même pour les dépôts contenant du silicium ou du carbone libre et possédant de grandes zones désorientées entre les colonnes ainsi que des excroissances.

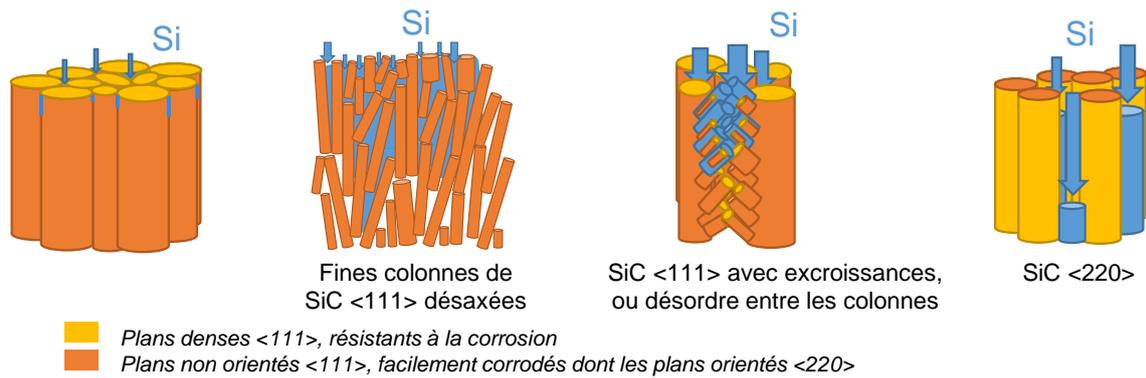


FIGURE 95. LES DIFFERENTS MODES DE CORROSION DES DEPOTS DE  $\text{SiC}_{\text{CVD}}$  EN FONCTION DE LEUR MICROSTRUCTURE.

Contrairement à l'orientation préférentielle et à la microstructure, il n'est pas possible pour l'instant de déterminer l'influence directe de la pureté des dépôts sur la résistance à la corrosion. En revanche, il faut noter que la microstructure des dépôts non purs est plus hétérogène que celle des dépôts purs. De plus, la présence de carbone libre aux joints de grains peut aussi accroître localement la réactivité du silicium et augmenter l'attaque du dépôt.

### III. CONCLUSION

Dans ce chapitre la microstructure de neuf dépôts plans de SiC a été identifiée avant corrosion par le silicium liquide. Pour ce faire, la MET, la spectroscopie Raman et DRX ont été couplées. La MET permet de rendre compte de la structure colonnaire des dépôts et de la présence de sous-domaines, voire de visualiser les empilements de bicouches Si-C, au sein des colonnes (HR-MET). La DRX et la spectroscopie Raman permettent de déterminer plus simplement respectivement le polytype et l'orientation préférentielle, et la présence de Si/C libre.

Conscient du caractère très fauté des dépôts de SiC, les notions de « grains », « cristallites » ou « domaines cohérents » sont difficiles à définir et dépendent fortement de la technique de caractérisation utilisée. Ici, de façon à prendre en compte les hétérogénéités des dépôts de SiC et pouvoir préciser leur microstructure, la notion de « grain » est définie à l'échelle des colonnes. Ainsi, trois principales morphologies de grains ont été identifiées en MET :

- Les larges colonnes plus ou moins rectilignes et bien orientées
- Les fines aiguilles désorientées les unes par rapport aux autres
- Les colonnes plus ou moins fines et plus ou moins bien orientées espacées par des excroissances et des zones désorganisées.

L'orientation préférentielle des colonnes ou des aiguilles, et la composition chimique des dépôts ont également été déterminées. Il s'avère que les dépôts de SiC excédentaires en silicium ou carbone présentent le plus de zones désorganisées et les colonnes les plus fines.

Une fois les dépôts caractérisés, les travaux ont porté sur l'identification des modes d'attaque des dépôts par le silicium. L'examen des fronts de corrosion a alors révélé que la dégradation des dépôts est corrélée à la microstructure des dépôts. Seul le dépôt orienté  $\langle 111 \rangle$  et constitué de larges colonnes bien orientées résiste à la corrosion. Pour les autres dépôts, la corrosion par le silicium liquide laisse entrevoir les colonnes et les restes d'excroissances des dépôts. Dans le cas du dépôt orienté  $\langle 220 \rangle$ , les colonnes sont dégradées dans toute leur longueur, tandis que pour les dépôts avec des excroissances ou des aiguilles désorientées, les plans non denses situés sur les côtés sont en contact

direct avec le silicium et sont dégradés. Les zones désorganisées représentent des sites de dégradation privilégiés.

Comme le silicium dégrade principalement les plans non denses du carbure de silicium, l'orientation préférentielle ainsi que la microstructure des dépôts sont des paramètres clés. Pour résister à la corrosion par le silicium liquide, un dépôt de SiC doit être pur, orienté préférentiellement  $\langle 111 \rangle$ , et constitué de larges colonnes juxtaposées, c'est-à-dire sans aucune excroissance ou zone désorganisée, et parallèles à la direction de croissance du dépôt.

# **Chapitre 4. MODULATION DES INTERACTIONS ENTRE LES DEPOTS DE SiC<sub>CVD</sub> ET LE SILICIUM LIQUIDE PAR LA PRESENCE DE POUDRES DE SiC OU D'ELEMENTS D'ALLIAGES**



Le chapitre 3 a montré que la corrosion des dépôts de carbure de silicium s'opérait selon les plans non denses jusqu'à révéler les plans denses des colonnes de SiC. Le silicium liquide se sature en carbone puis des cristaux de  $\text{SiC}_\beta$  précipitent. D'après (65), le gradient de concentration en carbone du silicium liquide, du front de corrosion vers le centre de la goutte, et les variations de température occasionnées par la dissolution de SiC et la précipitation de nouveau SiC, entretiennent ce mécanisme. Dans les échantillons  $\text{Si}_L\text{-SiC}_{\text{CVD}}$ , la quantité de carbone dissout est directement liée à la dissolution du dépôt, à la progression en canaux plus ou moins larges du silicium dans le dépôt, et donc à la microstructure initiale du système.

Initialement introduites dans les CMC SiC/Si(C) pour fragmenter la porosité et diminuer la quantité de silicium liquide, les charges de SiC peuvent influencer les interactions  $\text{Si}_L\text{-SiC}_{\text{CVD}}$ . Les charges de SiC (sous forme de fibres, whiskers ou poudres) présentent de grandes surfaces de contact avec le silicium liquide. Au début des interactions, il est vraisemblable que les poudres et le dépôt réagissent avec le silicium liquide. Mais, à terme les interactions peuvent-elles être déportées sur la poudre de SiC, plus facilement accessible et en plus grande quantité, plutôt que sur les dépôts ? Ou existera-t-il des interactions croisées, favorisées par le transport en phase liquide, entre les charges et les dépôts pour promouvoir la croissance cristalline ? La partie I va tâcher de répondre à cette question.

De même, une modification de la composition de l'alliage infiltrant, avec le bore, pourrait-elle permettre de diminuer la réactivité du système ? Si oui comment ? Cela sera l'objet de la partie II de ce chapitre.

## I. MODULATION DES INTERACTIONS $\text{Si-SiC}_{\text{CVD}}$ PAR AJOUT DE POUDRE DE $\text{SiC}_p$

L'objectif de cette partie est de mettre en avant les mécanismes et paramètres qui influent sur la corrosion des dépôts de SiC par le silicium liquide en présence de charges de SiC, I.3. Pour cela la démarche retenue, I.1, tient à la fois compte de la disparité de la résistance à la corrosion des dépôts de SiC et des multiples caractéristiques des poudres de SiC. L'analyse des échantillons  $\text{Si}_L\text{-SiC}_p\text{-SiC}_{\text{CVD}}$ , très riche, est présentée en I.2.

### I.1. DEMARCHE

Pour comprendre l'influence de la poudre sur les interactions  $\text{Si}_L\text{-SiC}_{\text{CVD}}$ , un protocole d'analyse des échantillons est mis en place (I.1.3). Déterminer les essais permettant de mettre en évidence les différences de réactivité (I.1.2) requiert d'identifier dans un premier temps les probables mécanismes et les caractéristiques influentes, partie I.1.1.

#### I.1.1. Identification des paramètres potentiellement influents

L'introduction de poudre de carbure de silicium dans le système  $\text{Si}_L\text{-SiC}_{\text{CVD}}$  multiplie les interactions possibles dans l'échantillon. Désormais, en plus des interactions  $\text{Si}_L\text{-SiC}_{\text{CVD}}$  déjà observées au Chapitre 3, les interactions  $\text{Si}_L\text{-SiC}_p$  et  $(\text{Si}_L\text{-})\text{SiC}_p\text{-SiC}_{\text{CVD}}$  doivent aussi être examinées, Figure 96.

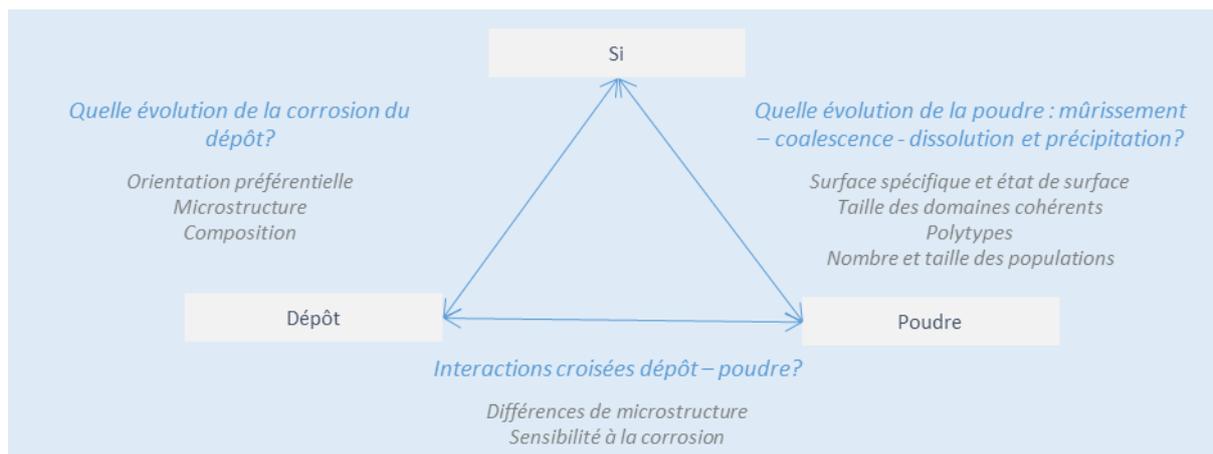


FIGURE 96. SCHEMA DES MULTIPLES INTERACTIONS DANS LES DEPOTS  $Si_L-SiC_P-SiC_{CVD}$  ET LISTE DES CARACTERISTIQUES A SURVEILLER.

Les caractéristiques des poudres à prendre en compte sont nombreuses : polytype, cristallinité, granulométrie, surface spécifique, impuretés, procédés d'obtention, ... Par ailleurs, la plupart des poudres de SiC contiennent des impuretés. D'après le Tableau 8 du Chapitre 2, page 82, il s'agit souvent de l'aluminium, du fer et du bore ; parfois du vanadium, du nickel, du calcium ou du magnésium. Ces impuretés sont toutes susceptibles de réagir avec le SiC pour former des carbures ou siliciures métalliques.

### I.1.2. Choix des essais

Quatre poudres et des whiskers de SiC sont sélectionnés pour leur polytype et leur granulométrie variables. Leur caractérisation détaillée a été présentée au Chapitre 2. Le Tableau 17 en rappelle les informations principales et souligne la difficulté d'isoler les différentes caractéristiques. Pureté, polytype, granulométrie et cristallinité évoluent indépendamment d'une poudre à l'autre.

	Composition		Surface spécifique (BET)	Taille de particules (MET – FC)	Domaines cohérents moyens (MET-FN)
	Impuretés (> 100 ppm)	Polytype			
A	V : 400 ppm Fe : 290 ppm Al : 260 ppm Ni : 120 ppm	$\beta$	3m <sup>2</sup> /g	220 à 2390 nm – Surface des grains irrégulière Grains polycristallins, très fautés	200 nm
B	-	$\beta$	1,8 m <sup>2</sup> /g	240 à 4880 nm – Gros agglomérats Grains polycristallins, très fautés	400 nm
C	Al : 200 ppm	$\alpha$	2,0 m <sup>2</sup> /g	390 à 1610 nm – Grains d'aspect lisse et plutôt ovoïde Pontage de deux ou trois grains « monocristallins »	500 nm
D	Al : 160 ppm	$\alpha$	2,8 m <sup>2</sup> /g	220 à 1870 nm – Grains d'aspect lisse et plutôt ovoïde Pontage de deux ou trois grains « monocristallins »	700 nm
W	Ca ~0,15 %m Mg : 760 ppm Al : 680 ppm Mn : 290 ppm	$\beta$ (PDU)	2,5 m <sup>2</sup> /g	400 nm de large 1 à 10 $\mu$ m de long Grains « monocristallins » : conservation de la direction de croissance le long des aiguilles, nombreuses fautes d'empilement	

TABLEAU 17. SYNTHÈSE DES PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES POUDRES APRES PRETRAITEMENT THERMIQUE. LES PARTICULES ONT ETE CARACTERISEES EN GRANULOMETRIE LASER, BET ET MET (FC ET FN).

Les essais sont effectués sur différents dépôts de SiC en faisant varier les charges de SiC introduites et les durées de siliciuration pour exacerber les différences de réactivité des dépôts de SiC et l'influence des charges, Tableau 18.

La première campagne d'essais est menée avec la poudre A sur l'ensemble des dépôts du Chapitre 3 pour tenir compte de la dispersion de résistance à la corrosion des dépôts.

Ensuite, la seconde campagne est réalisée avec les différentes charges, à la fois sur des dépôts de SiC pur, et sur ceux avec du silicium excédentaire, pour déterminer l'évolution de la corrosion en fonction de la charge de SiC considérée. L'influence de chacune des charges est d'abord examinée en conditions de référence pour cette étude (un palier de siliciuration d'une heure à 1450°C sous vide secondaire). Puis, afin d'étudier l'évolution relative des poudres et de mettre en évidence des différences notables de réaction, d'autres essais sont réalisés avec une siliciuration de 3h à 1450°C.

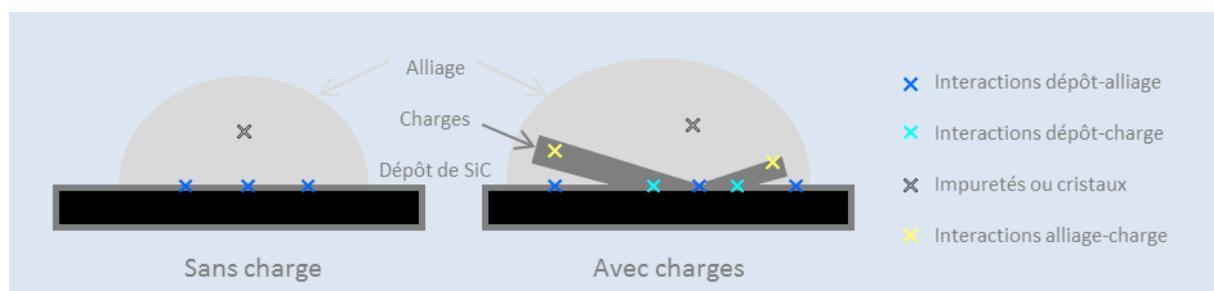
	Caractéristiques du dépôt (<111>)		Sans poudre		Avec poudre de SiC <sub>β</sub>			Avec poudre de SiC <sub>α</sub>	
	Composition (Raman)	Corrosion du dépôt par Si <sub>L</sub> sans charge	Référence Si (4N)	Si (97,5%)	A	B	W	C	D
<b>Effet de la microstructure du dépôt</b>	SiC + Si *	Corrosion en front	X		X				
	SiC + C *	Corrosion en front	X		X				
	SiC pur *	Corrosion en canaux	X		X				
	SiC pur *	Aucune corrosion	X		X				
<b>Influence de la poudre (1h)</b>	SiC pur *	Corrosion en canaux	X		X		X	X	
	SiC pur *	Corrosion en front	X		X	X	X	X	X
	SiC + Si (creusets)	Corrosion en front	X		X		X		
<b>Influence de la poudre (3h)</b>	SiC + Si (creusets)	Corrosion en front	X		X	X	X	X	X

**TABLEAU 18. PLAN D'ESSAIS REALISES POUR DETERMINER L'INFLUENCE DES POUDRES/WHISKERS SUR LA MODULATION DE LA CORROSION DES DEPOTS DE SiC A 1450°C SOUS VIDE SECONDAIRE.**

\* LES DEPOTS NOTES AVEC UNE ASTERISQUE SONT CEUX ETUDIES AU CHAPITRE 3. LES AUTRES ECHANTILLONS « SiC + Si - CORROSION EN FRONT » PROVIENNENT TOUS DU MEME LOT ET SE PRESENTENT SOUS FORME DE CREUSETS.

### I.1.3. Critères d'analyse des échantillons

Les échantillons, contenant à la fois du silicium et des poudres de SiC, sont complexes à analyser au vu des nombreuses interactions à examiner (Figure 97).



**FIGURE 97. LOGIQUE D'ANALYSE DES ECHANTILLONS AU MEB.**

Les paramètres examinés pour chacun de ces éléments sont les suivants :

- Evolution des dépôts (x et x)

Il est important d'évaluer à la fois les profondeurs de corrosion loin de la poudre, et au contact de la poudre, mais aussi les faciès de corrosion. Ces derniers sont liés à la microstructure et sont parfois même caractéristiques de la composition des dépôts.

- Evolution des poudres (y)

De gros cristaux de SiC sont observés par MEB après siliciuration, Figure 98. La cristallinité, la quantité, la forme (facettés, Figure 98a et b), la taille et la localisation des gros cristaux de SiC sont révélateurs des interactions  $Si_L-SiC_p$ . Par exemple, avec les whiskers, les cristaux se forment au milieu des charges, Figure 98a, tandis que dans d'autres ils se trouvent aux bords des paquets de poudre comme sur les Figure 98b et c.

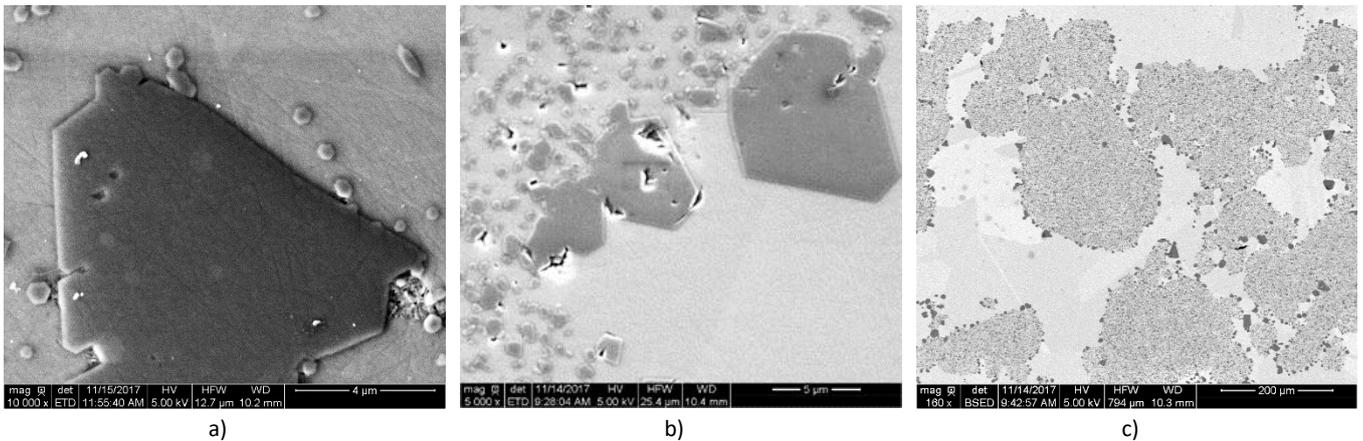


FIGURE 98. EVOLUTION DES POUDRES DE SiC : FORMATION DE GROS CRISTAUX FACETTES DE SiC AVEC LES WHISKERS (A) ET LA POUDRE DE SiC A (B) ET (C) EN BORD DES PAQUETS DE POUDRE.

Avec les échantillons contenant de la poudre de  $SiC_{\alpha}$ , il faut aussi tenir compte de la potentielle évolution du polytype puisque, dans ces conditions expérimentales, la littérature prévoit la formation de  $SiC_{\beta}$ .

- Présence d'impuretés :

Les poudres contiennent des impuretés, dont certaines sont susceptibles de réagir avec le SiC pour former des carbures ou des siliciures. Néanmoins, les impuretés sont rarement observées – elles sont alors au milieu de la goutte de silicium, comme piégées entre les grains du silicium lors de son refroidissement, Figure 99. Comme il n'est pas évident de dissocier l'effet des charges et des impuretés, l'effet des impuretés est examiné en utilisant un silicium non pur au paragraphe II.3.1 page 164.

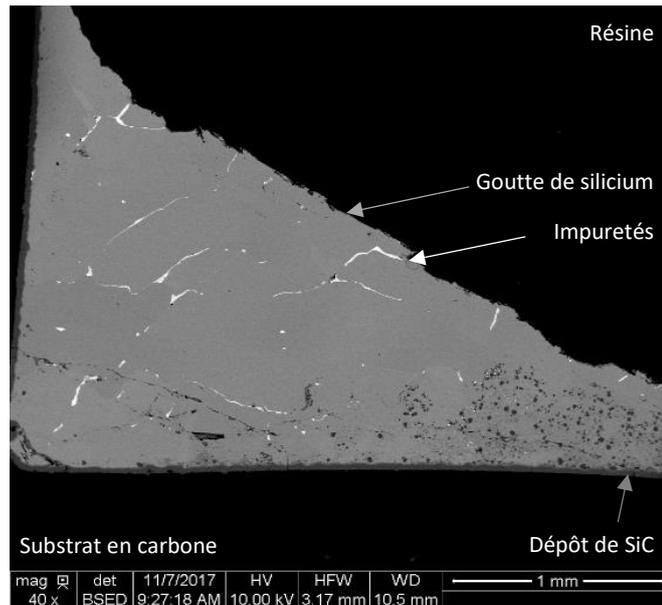


FIGURE 99. IMAGE MEB EN ELECTRONS RETRODIFFUSES D'IMPURETES METALLIQUES DANS LA GOUTTE DE SILICIUM.

## 1.2. ANALYSE DES INTERACTIONS

L'examen de l'évolution des poudres et de la corrosion des dépôts, ainsi que les corrélations qui peuvent exister entre les deux, sont considérés respectivement dans les parties 1.2.1, 1.2.2 et 1.2.3.

### 1.2.1. Interactions Si<sub>L</sub>-SiC<sub>CVD</sub>

Les précédents résultats ont montré que la résistance au silicium liquide des dépôts de SiC était liée à leur microstructure. Aussi il est important d'établir si l'influence d'une poudre est constante quel que soit le dépôt considéré, ou si elle varie en fonction du dépôt. Pour ce faire, les huit dépôts orientés préférentiellement <111> du Chapitre 3 ont donc été réutilisés et mis au contact de la poudre A selon le cycle de référence de cette étude (palier d'une heure à 1450°C). Un échantillon en forme de creuset, dont le dépôt est orienté <111> et contient du silicium libre, a été aussi utilisé.

Avec et sans poudre, le type de corrosion d'un dépôt – en front ou canaux – est le même. Après examen des profondeurs de corrosion, au contact et loin de la poudre, et comparaison avec les valeurs de corrosion en présence de silicium seul, deux cas se distinguent : la diminution et l'augmentation de la profondeur de corrosion initiale lors de l'ajout de poudre de SiC A.

#### ❖ Diminution de la profondeur de corrosion

Les dépôts de SiC pur sont moins dégradés en présence de poudre de SiC A que de silicium seul, Tableau 19. Dans ces échantillons, les profondeurs de corrosion, loin et au contact de la poudre, sont les mêmes.

Dépôt	Composition	Type de corrosion	Profondeur de corrosion ( $\pm 0,5 \mu\text{m}$ )		
			Avec Si <sub>l</sub> seul	Avec ajout de poudre A	
				Loin de la poudre	Au contact de la poudre
DP.VI	SiC pur	Petits canaux – Très rares « piqûres »	0	2	2
DP.1	SiC pur	Petits canaux – Très rares « piqûres »	6	3	3
DP.V	SiC pur	Petits canaux – Très rares « piqûres »	7	4	4
DP.2	SiC pur	Front de corrosion <sup>29</sup>	7	4	4

TABLEAU 19. VARIATION DE LA PROFONDEUR DE CORROSION EN FONCTION DES DEPOTS DE SiC PUR LORS DE L'AJOUT DE POUVRE A.

En dépit des rares points de corrosion, peu profonds, cette analyse reste valable pour le dépôt VI. D'après des observations en MET, Figure 100, ce dépôt présente quelques hétérogénéités, i.e. des zones désorganisées très peu étendues, qui justifieraient les piqûres du dépôt. Pour les dépôts résistants à la corrosion par le silicium liquide, l'ajout de poudre de SiC A ne modifie donc pas leur résistance au silicium liquide.

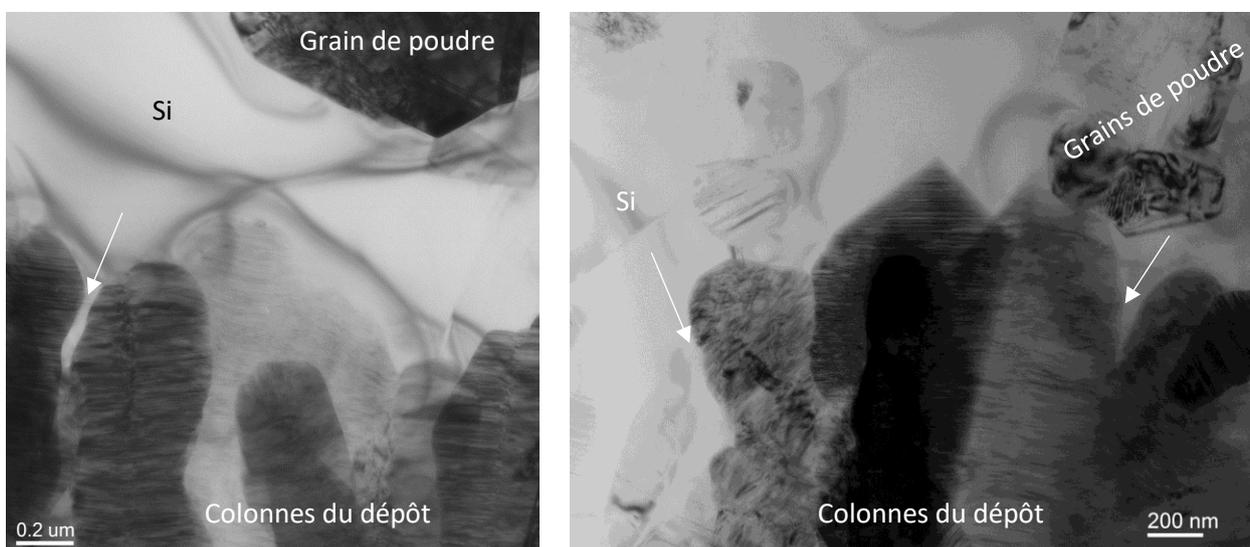


FIGURE 100. IMAGES FC DU DEPOT VI – SiC PUR, <111> - DANS L'ÉCHANTILLON ELABORE AVEC DE LA POUVRE DE SiC A. LES FLECHES SIGNALENT LES ZONES DE « DEFAILLANCE » DU DEPOT.

#### ❖ Augmentation de la profondeur de corrosion

Les dépôts contenant du silicium ou carbone libre sont plus dégradés en présence de poudre de SiC A, Tableau 20. Plus précisément, la profondeur de corrosion des deux dépôts contenant du carbone libre est uniformément accrue le long de l'échantillon, Figure 101, tandis que pour les dépôts contenant du silicium libre la dégradation est encore plus accrue au contact de la poudre de SiC A, Figure 102.

<sup>29</sup> Front de corrosion : La corrosion en front du dépôt de SiC DP.2 est, d'après le chapitre 3, probablement due à des colonnes plus fines ainsi qu'à la présence de zones désorganisées et d'excroissances entre.

Dépôt	Composition	Type de corrosion	Profondeur de corrosion ( $\pm 0,5 \mu\text{m}$ )		
			Avec Si <sub>l</sub> seul	Avec ajout de poudre A	
				Loin de la poudre	Au contact de la poudre
DP.I	SiC + Si	Front de corrosion	0	5	9
DP.IV	SiC + Si	Front de corrosion	1,5	3	10
Creuset	SiC + Si	Front de corrosion	3	7	?
DP.III	SiC + C	Front de corrosion	6	17	17
DP.II	SiC + C	Front de corrosion	6	10	10

TABLEAU 20. VARIATION DE LA PROFONDEUR DE CORROSION EN FONCTION DES DEPOTS DE SiC NON PUR LORS DE L'AJOUT DE POUDRE A.

Des monocristaux de SiC, facettés et peu fautés – d'après les spectres Raman, identiques à ceux de la Figure 85, se sont formés dans tous les échantillons de SiC non pur, à la surface des dépôts, dans les zones où la poudre de SiC n'est pas en contact avec le dépôt, Figure 101c et Figure 102c. Aucun cristal ne se forme lorsque la poudre est en contact avec le dépôt, Figure 101b et Figure 102b.

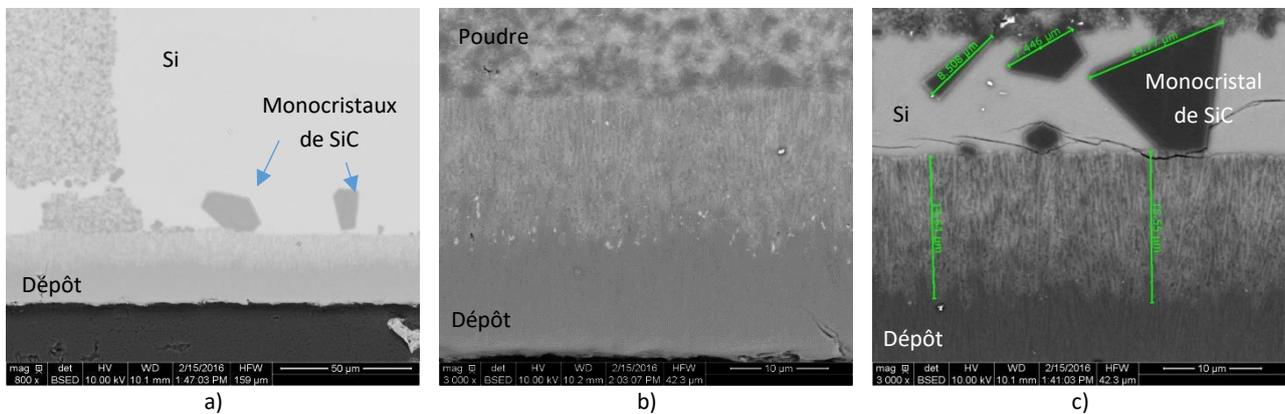


FIGURE 101. CLICHES MEB DU DEPOT DE SiC (III), ORIENTE PREFERENTIELLEMENT  $\langle 111 \rangle$  ET CONTENANT DU CARBONE LIBRE, EN PRESENCE DE POUDRE DE SiC A PENDANT 1H A 1450°C : A) LOIN DE LA POUDRE, B) AU CONTACT DE LA POUDRE ET C) A PROXIMITE DE LA POUDRE.

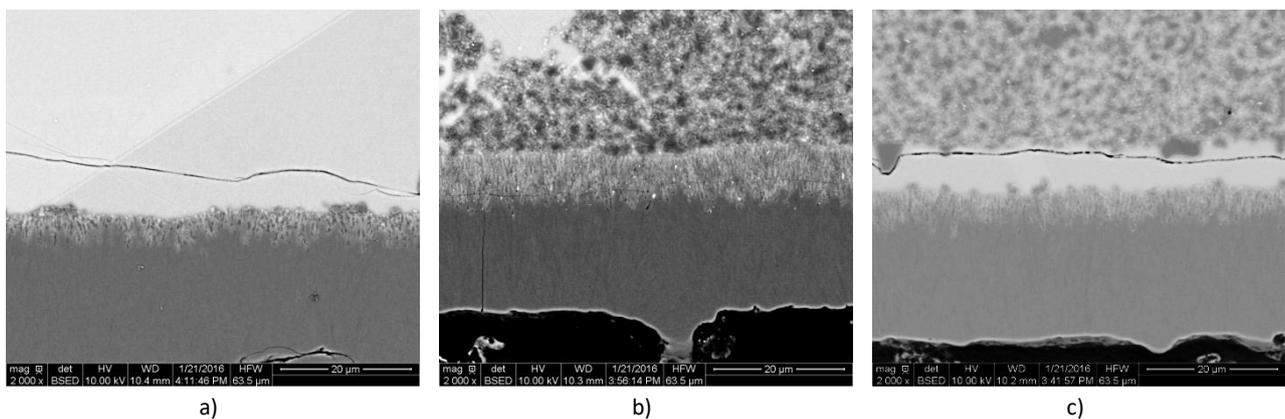


FIGURE 102. CLICHES MEB DU DEPOT DE SiC (I), ORIENTE PREFERENTIELLEMENT  $\langle 111 \rangle$  ET CONTENANT DU SILICIUM LIBRE, EN PRESENCE DE POUDRE DE SiC A PENDANT 1H A 1450°C : A) LOIN DE LA POUDRE, B) AU CONTACT DE LA POUDRE ET C) A PROXIMITE DE LA POUDRE.

Pour comprendre le fort accroissement de dégradation de ces dépôts, deux lames minces d'un dépôt excédentaire en silicium ont été préparées dans le but d'effectuer des analyses MET; sans poudre et avec la poudre de SiC A. Dans l'échantillon contenant de la poudre de SiC, la lame mince a été préparée dans la zone de contact entre le dépôt et la poudre.

Tout d'abord aucune différence notable de microstructure n'est remarquée entre les deux lames lorsque l'on MEB compare les parties non dégradées des dépôts. Les deux dépôts sont constitués de

colonnes relativement fines et de nombreuses zones désorganisées. La différence de corrosion est donc bien induite par la présence de poudre. En outre, l'observation de la partie dégradée du dépôt, au contact de la poudre, indique que les zones désorganisées du dépôt ont été dissoutes – ce qui est cohérent avec la corrosion en front. Aucune interaction particulière entre le dépôt et la poudre n'est décelée.

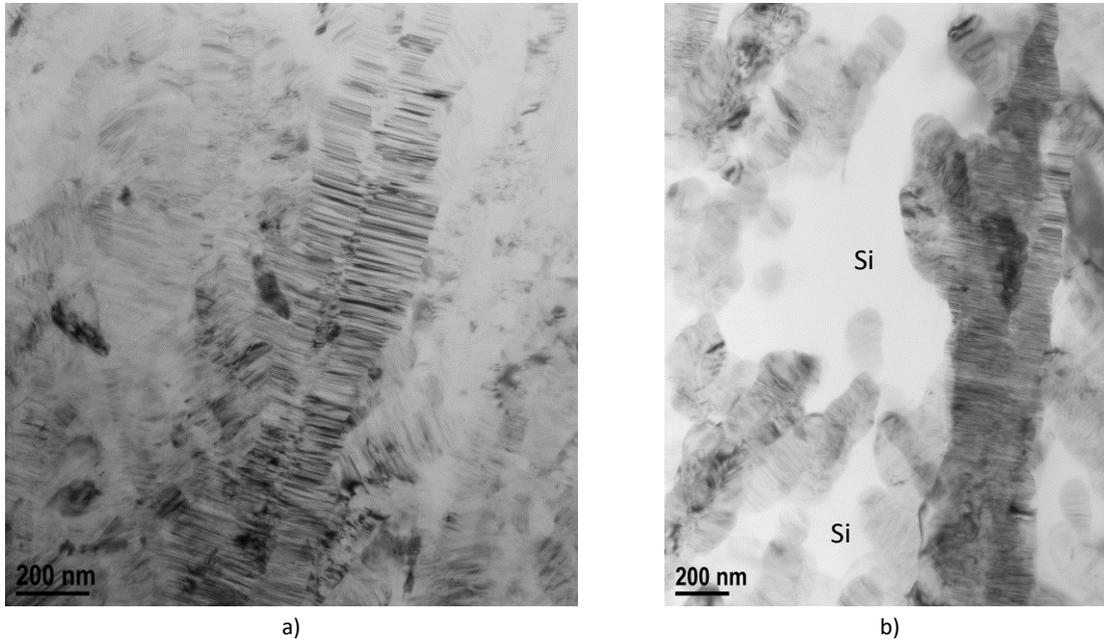


FIGURE 103. IMAGES FC DU DÉPÔT DE SiC ORIENTÉ PRÉFÉRENTIELLEMENT  $\langle 111 \rangle$  ET CONTANT DU SILICIUM LIBRE. LA ZONE DE SiC INTÈGRE (A) DEVOILE DES COLONNES DE SiC AVEC DES EXCROISSANCES ET DES ZONES DESORGANISÉES AUTOUR. DANS LA ZONE DÉGRADÉE (B), SEULES LES COLONNES ET DES PARTS D'EXCROISSANCES SUBSISTENT.

Comme pour les dépôts de SiC contenant du silicium libre, la corrosion en front des dépôts avec du carbone libre signifie que ce sont aussi les zones situées entre les colonnes qui ont été dissoutes – très probablement composées de zones désorganisées.

#### ❖ Conclusion

Finalement, la *microstructure* des dépôts de SiC, ainsi que leur *composition* (silicium ou carbone libre), ont un effet non seulement sur leur résistance à la corrosion mais déterminent aussi la façon dont cette dernière sera modulée lors d'ajout de poudre de SiC. Les dépôts de SiC purs sont moins, ou pas, dégradés lors d'ajout de poudre de SiC. Les dépôts contenant du silicium ou carbone libre sont en revanche plus dégradés en présence de la poudre de SiC A. Les observations MEB et MET indiquent que ce sont les zones désorganisées qui sont dégradées. Dans tous les cas, aucun gros cristal de SiC n'est observé à l'interface entre le dépôt et la poudre. La suite des travaux va tenter d'expliquer ces constatations.

#### 1.2.2. Interactions Si<sub>L</sub>-SiC<sub>p</sub>

Au contact du silicium liquide les poudres et les whiskers de SiC n'évoluent pas de la même manière. Chacun de ces cas est dépeint ci-après.

## ❖ Poudre de $\text{SiC}_\beta$ A

Après une heure de siliciuration à  $1450^\circ\text{C}$ , la poudre de  $\text{SiC}_\beta$  A a peu évolué, Figure 104a et c. Au bout de 3h à  $1450^\circ\text{C}$ , de nombreux cristaux facettés d'environ  $30\ \mu\text{m}$  sont retrouvés en bord des paquets de poudre, Figure 104b. D'après le spectre Raman, Figure 105, ces cristaux de  $\text{SiC}_\beta$  sont monocristallins et peu fautés. A l'intérieur des paquets de poudre, Figure 104d, les grains de poudre se sont facettés, sans changement notable de la taille des grains.

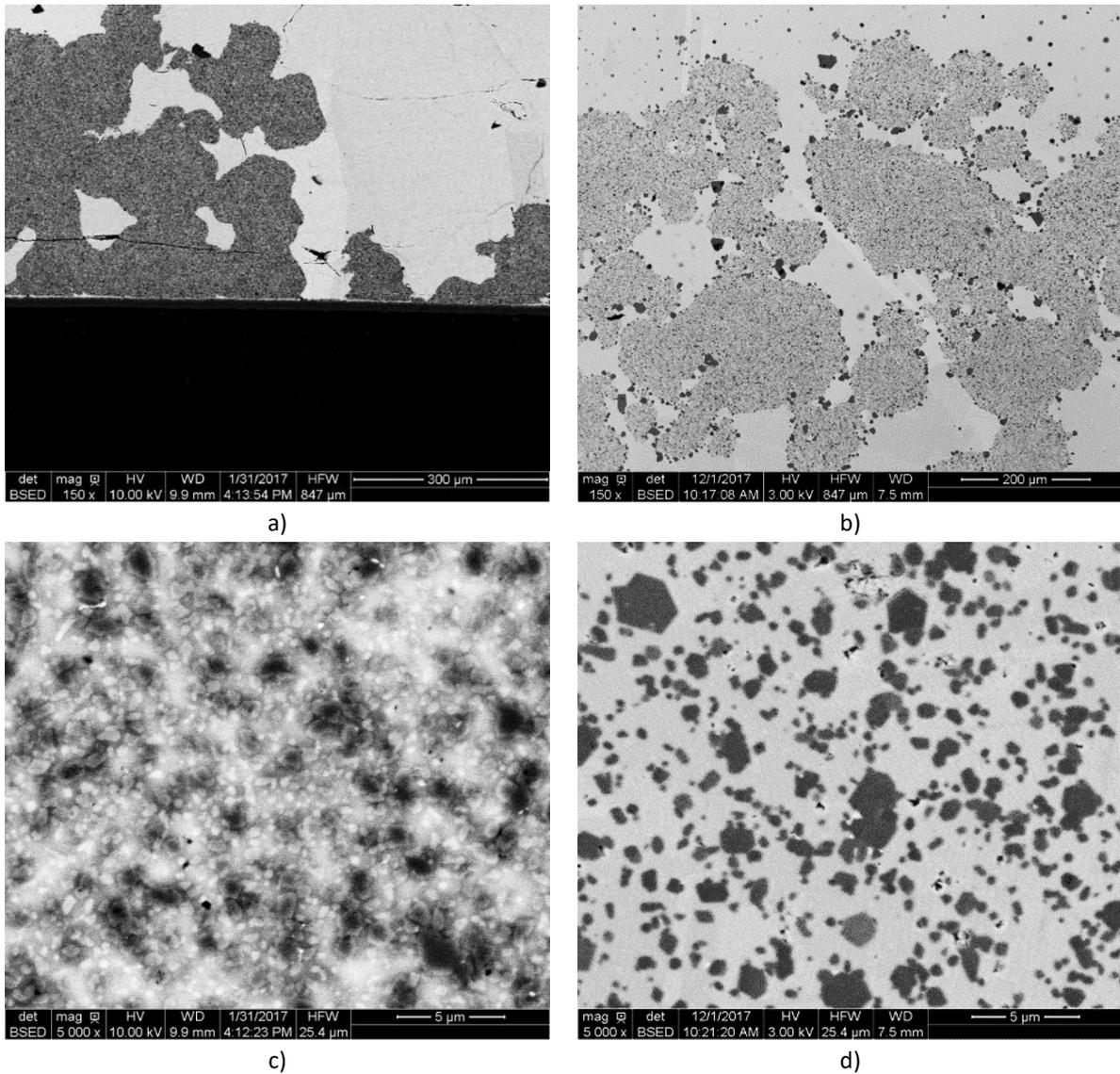
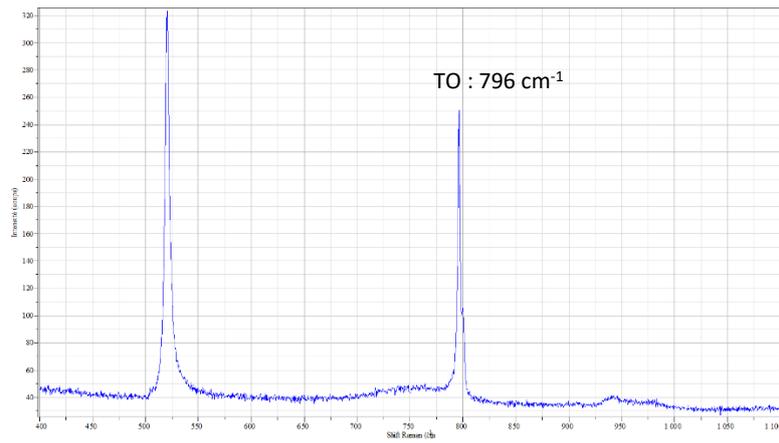


FIGURE 104. ÉVOLUTION DE LA POUDRE DE  $\text{SiC}$  A AU CONTACT DU SILICIUM LIQUIDE A  $1450^\circ\text{C}$  : A) ET C) APRES 1H ET B) ET D) 3H.



**FIGURE 105. SPECTRE RAMAN CARACTERISTIQUE D'UN MONOCRISTAL DE 3C-SiC, OBSERVE AU BORD DES PAQUETS DE POUDES DE SiC A APRES 3H DE SILICIURATION**

❖ Poudre de  $\text{SiC}_\beta$  B

Un certain pontage des grains de la poudre de  $\text{SiC}_\beta$  B est constaté après 1h à 1450°C. Il est signalé sur la Figure 106c par des cercles blancs. Au bout de 3h à 1450°C, de rares cristaux facettés d'environ 30  $\mu\text{m}$  se sont formés en bord des paquets de poudre, Figure 106b. A l'intérieur des paquets de poudre, Figure 106d, les grains sont plus réguliers, et facettés.

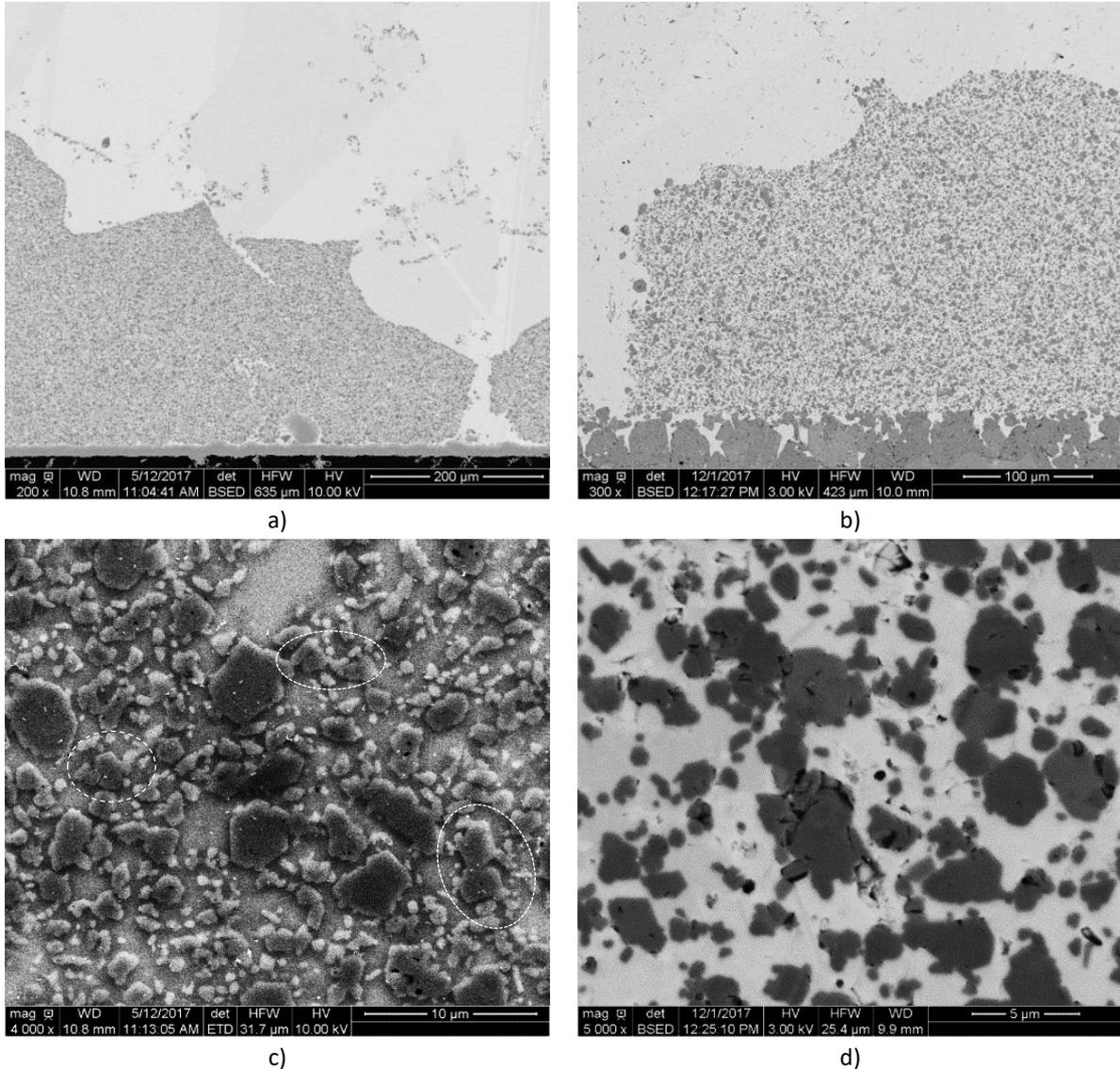


FIGURE 106. EVOLUTION DE LA POUDRE DE  $\text{SiC}$  B AU CONTACT DU SILICIUM LIQUIDE A 1450°C : A) ET C) APRES 1H ET B) ET D) 3H.

❖ Poudres de  $\text{SiC}_\alpha$  : C et D

L'évolution des poudres de  $\text{SiC}_\alpha$  C et D est encore plus faible, Figure 108 et Figure 107. Aucun gros cristal de  $\text{SiC}$  ne se forme, ni à l'intérieur, ni au pourtour des paquets de poudre, même après 3h de siliciuration, Figure 107a et b.

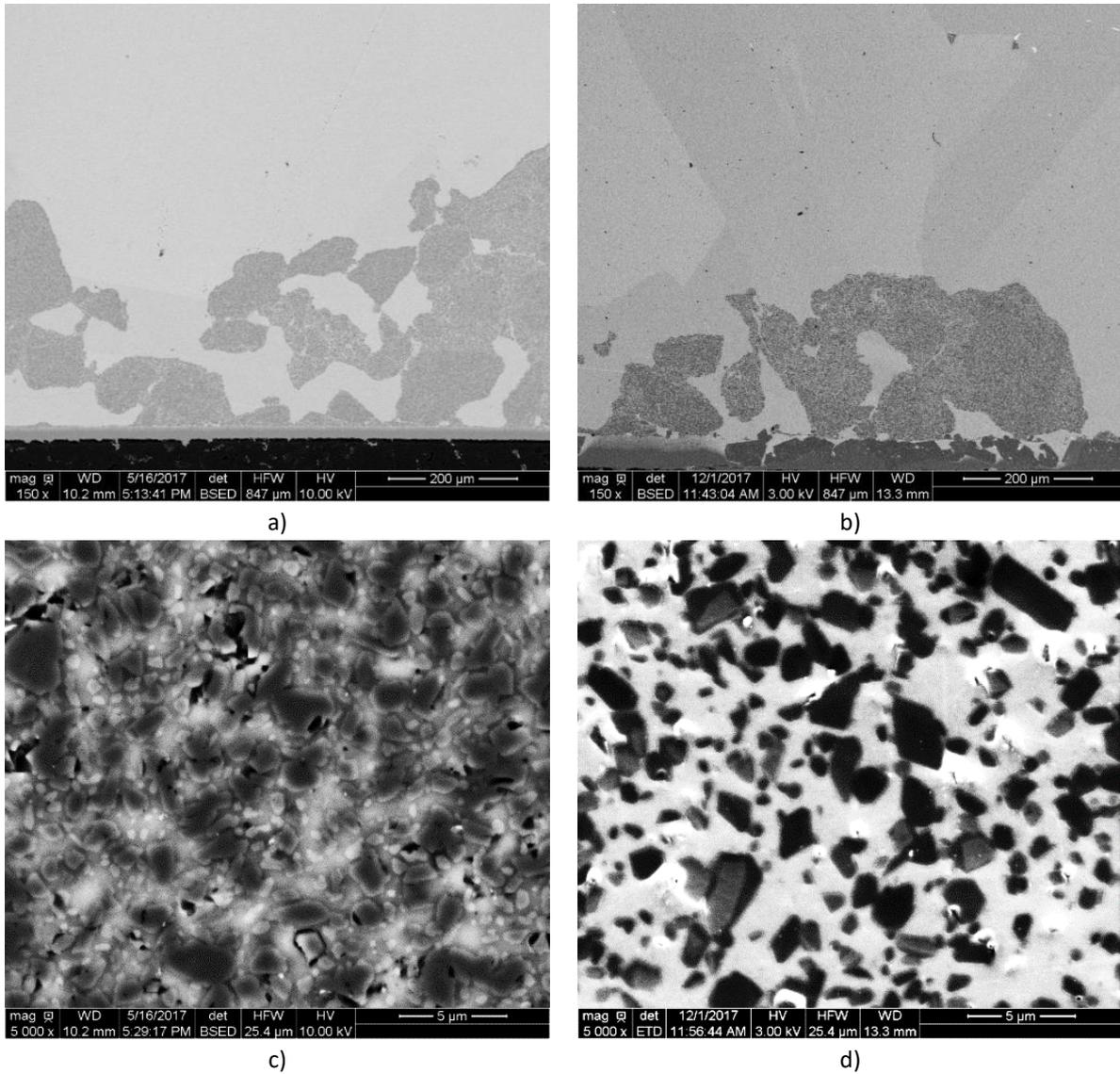


FIGURE 107. EVOLUTION DE LA POUDRE DE  $\text{SiC}_\alpha$  D AU CONTACT DU SILICIUM LIQUIDE A 1450°C : A) ET C) APRES 1H ET B) ET D) 3H.

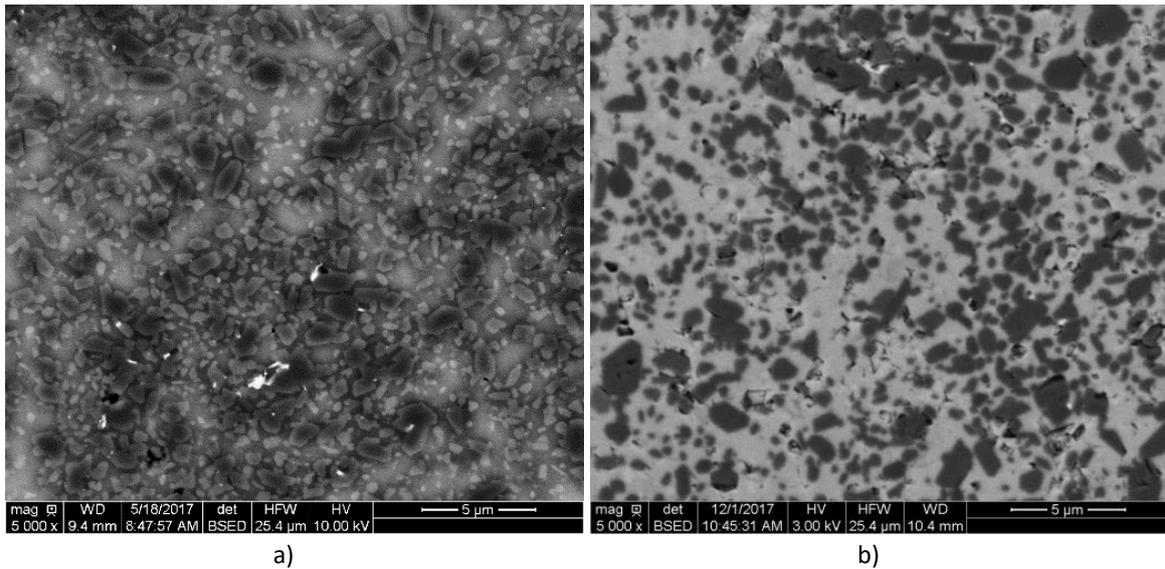


FIGURE 108. EVOLUTION DE LA POUDRE DE SiC<sub>α</sub> C AU CONTACT DU SILICIUM LIQUIDE A 1450°C : A) APRES 1H ET B) 3H.

D'après l'état de l'art présenté au Chapitre 1 relatif aux Reaction-Bonded Silicon Carbide (cf page 29), une enveloppe de SiC<sub>β</sub> pourrait s'être formée autour des grains de SiC<sub>α</sub>. Comme le changement de polytype se distingue au niveau des séquences d'empilement des plans denses (111), la MET a été utilisée pour vérifier ce point. Une lame sur l'échantillon le plus susceptible de présenter une évolution notable, avec la poudre D et siliciuré pendant 3h, a alors été préparée. Pour ce faire, une analyse par EBSD a été réalisée en amont de la préparation par FIB de la lame, dans le but d'identifier et sélectionner un grain de poudre orienté en surface selon l'axe de zone [110]. Bien que plusieurs grains sont présents sur la lame FIB, Figure 109, seule l'orientation d'un grain correspond à celle recherchée – telle que ses plans denses sont parallèles au faisceau électronique du MET, Figure 110.

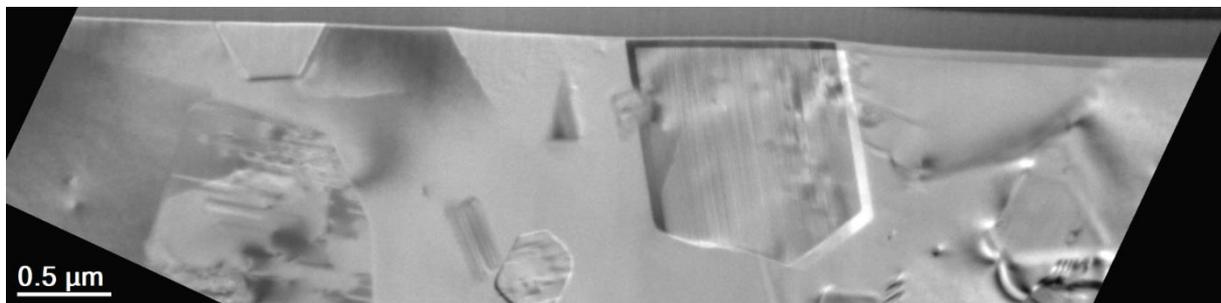
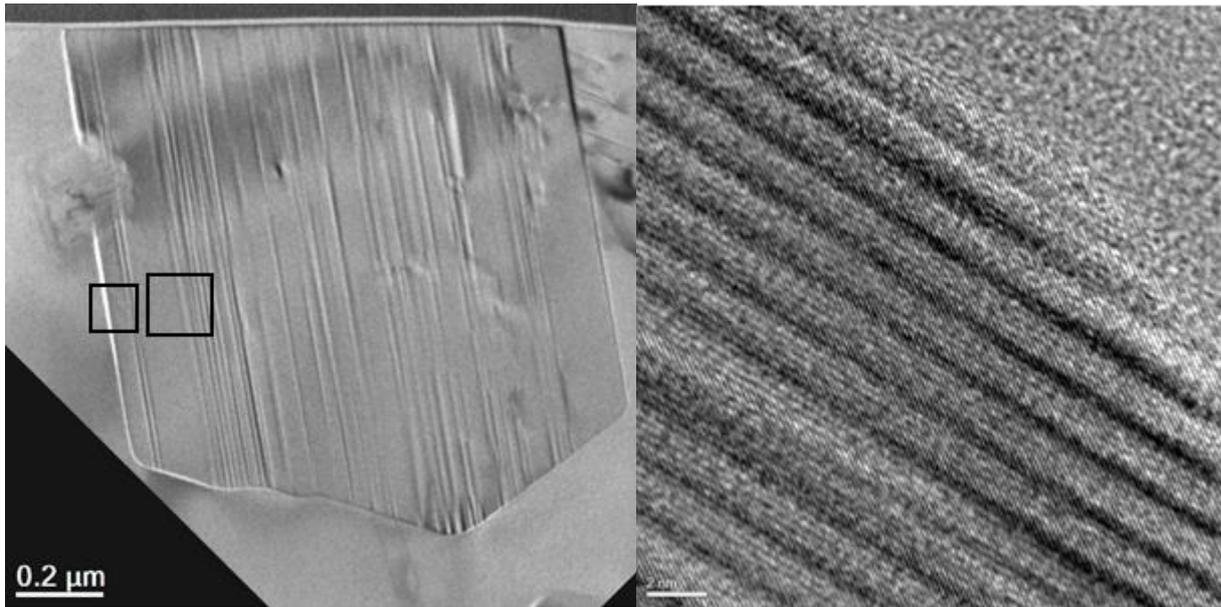


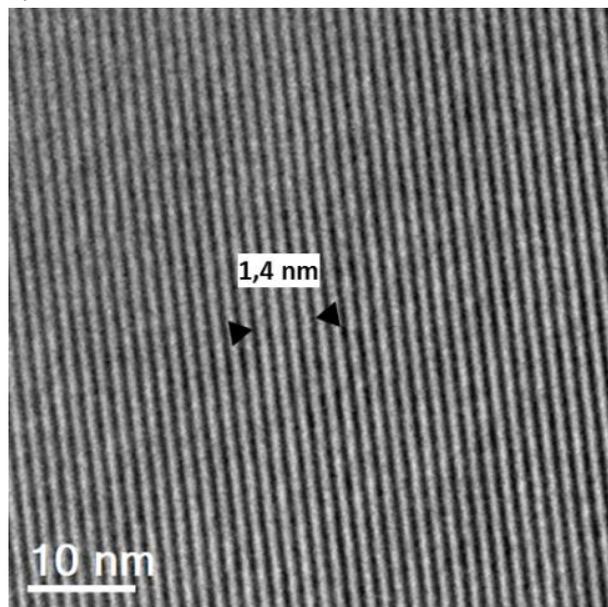
FIGURE 109. IMAGES MET EN FC DE LA LAME FIB DES GRAINS DE Poudre DE SiC D SILICIURES PENDANT 3H.

D'après les images de MET en HR, Figure 110b et c, le polytypisme du grain initial, le 6H-SiC, n'est pas modifié au-delà de quelques plans denses.



a)

b)



c)

**FIGURE 110. IMAGES DU GRAINS DE POUVRE DE SiC D SILICIURE PENDANT 3H : VUE GLOBAGLE EN FC (A) ET EN HR-MET DE L'INTERFACE Si<sub>L</sub>-SiC (B) ET DU CENTRE DU GRAIN (C). L'ALTERNANCE DE BANDES BLANCHES ET NOIRES AVEC UNE PERIODE MESUREE DE 1,4 NM CORRESPOND AU POLYTYPE 6H-SiC (6H, PERIODE 1,5 NM).**

## ❖ Whiskers de $\text{SiC}_\beta$

Quelques gros cristaux de  $\text{SiC}$  facettés se forment dans la première heure de siliciuration à  $1450^\circ\text{C}$  à partir des whiskers de  $\text{SiC}_\beta$ , Figure 111a et c. Au bout de trois heures une grande partie des whiskers est toujours intacte, Figure 111d, cependant les cristaux de  $\text{SiC}$ , d'environ  $50\ \mu\text{m}$ , ont grossi et sont plus nombreux, Figure 111b.

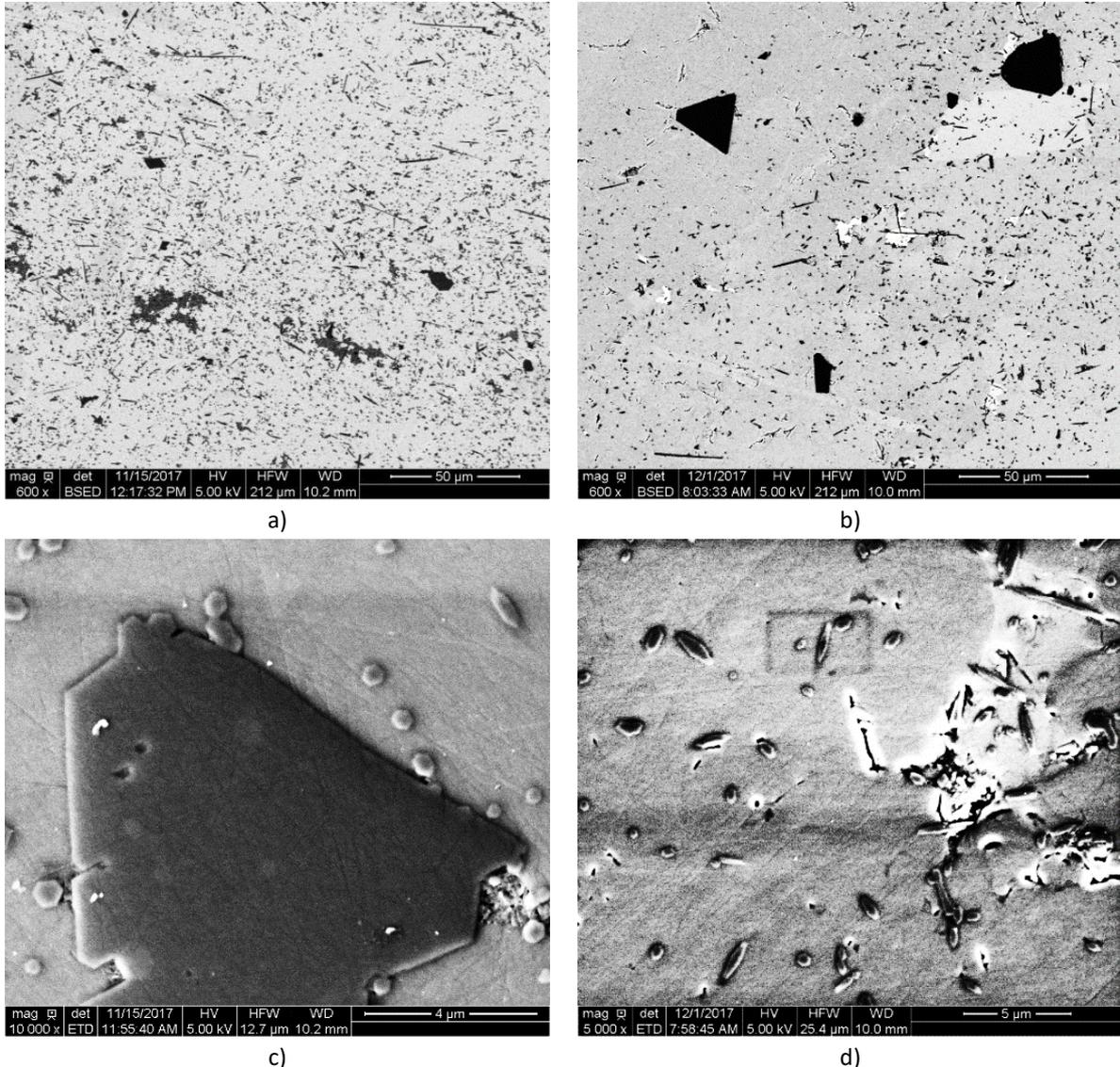


FIGURE 111. EVOLUTION DES WHISKERS DE  $\text{SiC}$  AU CONTACT DU SILICIUM LIQUIDE A  $1450^\circ\text{C}$  : A) ET C) APRES 1H ET B) ET D) 3H.

Le spectre Raman de ces cristaux, Figure 112, est très différent de celui acquis sur les cristaux formés à partir des poudres A et B. Alors que pour les deux poudres seul le pic TO à  $796\ \text{cm}^{-1}$  du  $\text{SiC}_\beta$  est présent, avec les whiskers un deuxième pic à  $801,5\ \text{cm}^{-1}$  caractéristique du  $\text{SiC}_\alpha$  est identifié. Etant donné qu'il est peu probable que des cristaux de  $\text{SiC}_\alpha$  aient précipité dans le silicium, ce double pic traduit plutôt la présence de fautes d'empilement dans la direction  $\langle 111 \rangle_\beta$  dans ces cristaux. Dans ce cas, ces gros cristaux résultent d'un pontage des whiskers – ce que laisse penser les Figure 111c et Figure 113, en conservant les fautes d'empilement initialement présentes dans les particules.

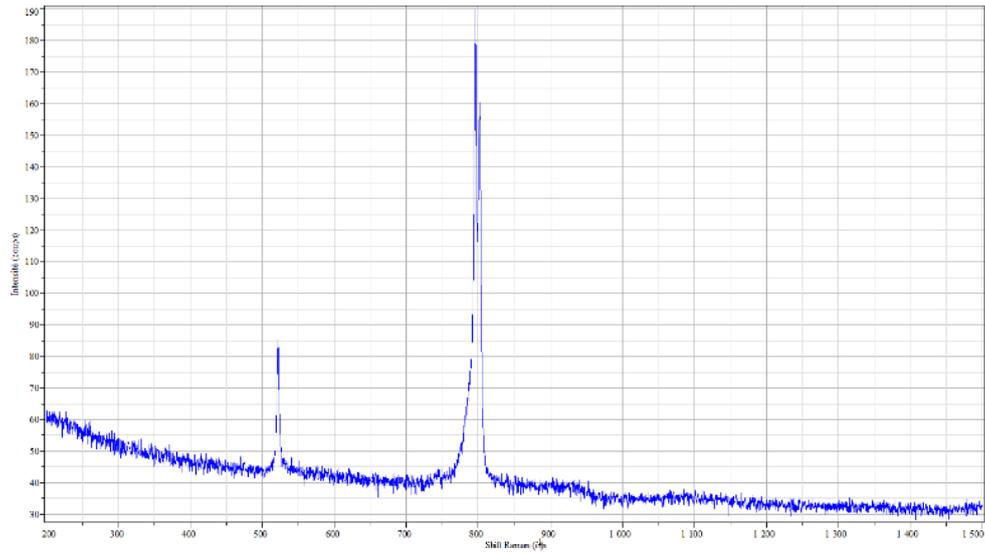


FIGURE 112. SPECTRE RAMAN D'UN GROS CRISTAL DE SiC (CF FIGURE 111B). LES DEUX PICS FINS A 796 ET 801,5  $\text{cm}^{-1}$  TRADUISENT LE CARACTERE BIEN CRISTALLISE MAIS FAUTE DANS LA DIRECTION  $\langle 111 \rangle$  DES CRISTAUX.

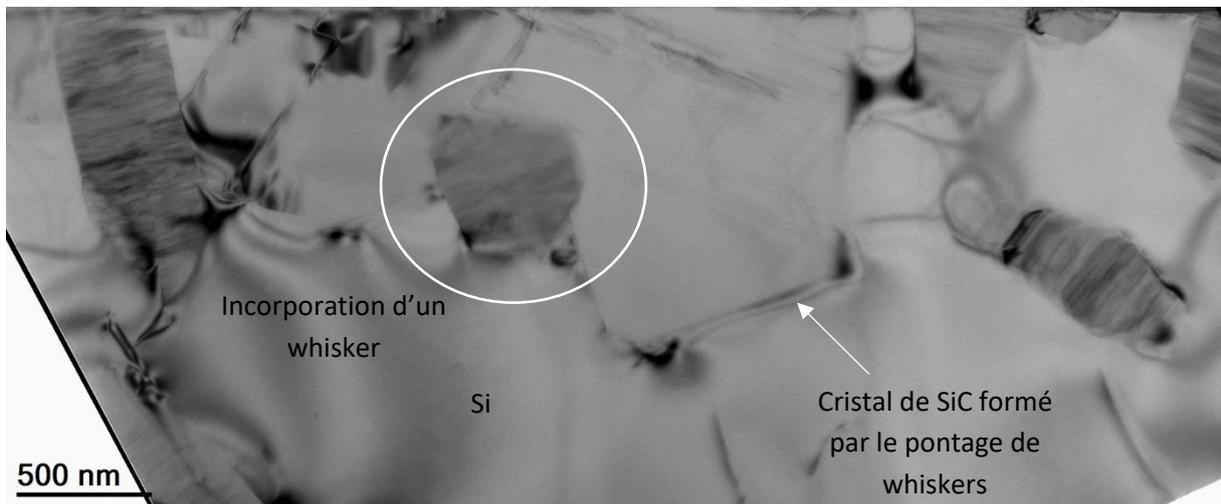


FIGURE 113. IMAGE MET-FC D'UN CRISTAL DE SiC FORME PAR LE PONTAGE DE WHISKERS LORS D'UNE SILICIURATION DE 3H AVEC DU SILICIUM PUR.

### 1.2.3. Interactions ( $\text{Si}_l$ )- $\text{SiC}_{\text{CVD}}$ - $\text{SiC}_p$

Maintenant que les évolutions des poudres et des dépôts ont été étudiées de façon indépendante, la corrélation entre l'évolution des poudres et des dépôts va être examinée d'abord sur un temps « court » de réaction, 1h, puis sur une durée plus longue, 3h, afin d'exacerber les différences de réaction.

#### ❖ Interactions croisées en conditions de référence de cette étude – 1450°C/1h

Comme exposé précédemment, deux dépôts plans de SiC pur ainsi qu'un dépôt de SiC excédentaire en silicium, sous forme de creuset, ont servi à éprouver la résistance à la corrosion des dépôts de SiC lors de l'ajout de poudre de SiC, Figure 114. Les deux dépôts plans de SiC pur, élaborés par Safran CERAMICS et déjà présentés au Chapitre 3, se différencient par leur faciès de corrosion – et donc leur microstructure. Dans l'un le silicium creuse des canaux et dans l'autre le silicium forme un front de corrosion dévoilant la forme des colonnes principales du dépôt.

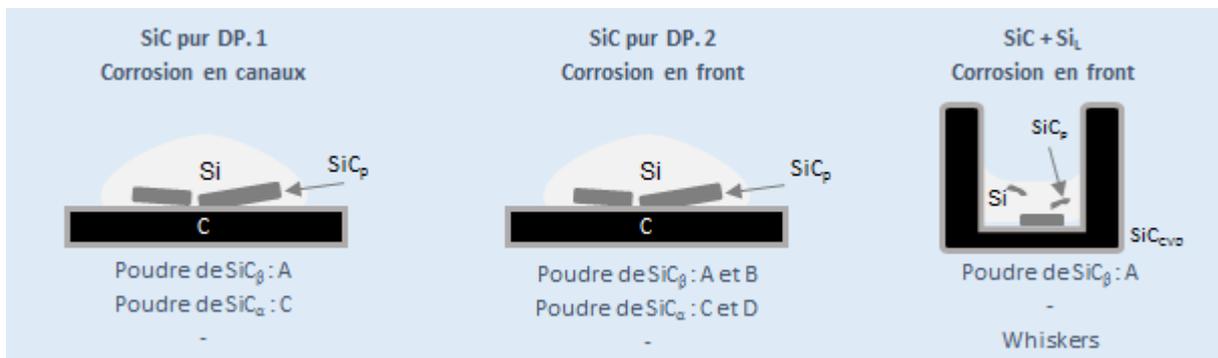


FIGURE 114. ELABORATION DES ÉCHANTILLONS EN FONCTION DES CHARGES DE SiC ET DES DÉPÔTS DE SiC.

Les échantillons sont classés en trois catégories : corrosion du dépôt non modifiée en présence de poudre, diminuée ou au contraire exacerbée.

Dans chaque échantillon la corrosion du dépôt et la quantité et la taille des cristaux de SiC sont liés. Lorsque la corrosion est diminuée ou inchangée, elle s'accompagne d'une très faible évolution de la poudre. Les rares monocristaux de SiC sont par ailleurs très petits, inférieurs à 10  $\mu\text{m}$ . En revanche lorsque le dépôt est plus dégradé, les cristaux sont plus nombreux et plus gros. Cela s'avère cohérent car lorsque beaucoup de SiC est dissout, soit il participe au grossissement des grains de la poudre, soit ce sont des nouveaux cristaux de SiC qui précipitent.

Considérons maintenant l'évolution relative des dépôts et des charges de SiC.

- Aucune charge de SiC n'accroît la dégradation des dépôts de SiC pur.
- Pour le dépôt de SiC pur (DP.1), dont la corrosion revêt la forme de canaux, les poudres de SiC A ( $\text{SiC}_\beta$ ) et C ( $\text{SiC}_\alpha$ ) diminuent la corrosion de moitié par rapport à l'échantillon ne contenant aucune charge. En présence de ces deux poudres, la dégradation du dépôt est identique au contact et loin de la poudre. Peu de cristaux de SiC se sont formés.
- Le dépôt de SiC pur dont la corrosion s'opère en front, DP. 2, est aussi moins dégradé en présence des poudres de  $\text{SiC}_\beta$ , A et B, mais autant dégradé que sans charges en présence des poudres de  $\text{SiC}_\alpha$ , C et D.
- Les whiskers, testés sur les dépôts de SiC pur et excédentaire en silicium, diminuent la corrosion de tous les dépôts.

Le Tableau 21 résume l'examen des 10 types d'échantillons réalisés.

Résistance accrue en présence des charges ?	Evolution de la charge de SiC	Charge de SiC	Composition du dépôt de SiC	Type de corrosion	Profondeur de corrosion ( $\pm 0,5 \mu\text{m}$ )		
					Avec Si <sub>i</sub> seul	Avec ajout de charge	
						Loin des charges	Au contact des charges
Corrosion diminuée	Quelques cristaux facettés de 10 $\mu\text{m}$	W	SiC pur (DP. 1)	Avec Si : Quelques canaux de corrosion Avec W : rien	6	0	0
	Quelques cristaux facettés de 10 $\mu\text{m}$	W	SiC pur (DP. 2)	Avec Si : front de corrosion Avec W : rien	7	0	0
	Pas d'évolution de la poudre ? Très rares cristaux de SiC	A	SiC pur (DP. 1)	Quelques canaux de corrosion	6	3	3
	Pas d'évolution de la poudre ? Pas de cristaux ?	C	SiC pur (DP. 1)	Quelques canaux de corrosion	6	3,5	3,5
	Quelques cristaux facettés de 10 $\mu\text{m}$	W	SiC + Si	Front de corrosion	3	3	3
	Quelques cristaux facettés de 5 $\mu\text{m}$	A	SiC pur (DP. 2)	Front de corrosion	7	4	4
	Début de coalescence ? Pas de cristaux ?	B	SiC pur (DP. 2)	Front de corrosion	7	4	4
Pas d'évolution de la corrosion	Pas d'évolution de la poudre ?	C	SiC pur	Front de corrosion	7	7	7
	Pas d'évolution de la poudre ?	D	SiC pur	Front de corrosion	7	7	7
Corrosion accentuée	Quelques cristaux facettés de 5 à 20 $\mu\text{m}$	A	SiC + Si	Front de corrosion	3	7	?

TABLEAU 21. VARIATIONS DE LA PROFONDEUR DE CORROSION ET DES CHARGES (TEMPS DE PALIER A 1450°C : 1H).

### ❖ Vieillessement des échantillons – 1450°C/3h

Les essais de siliciuration, avec 3h de palier 1450°C, ont été menés sur le dépôt excédentaire en silicium en forme de creuset.

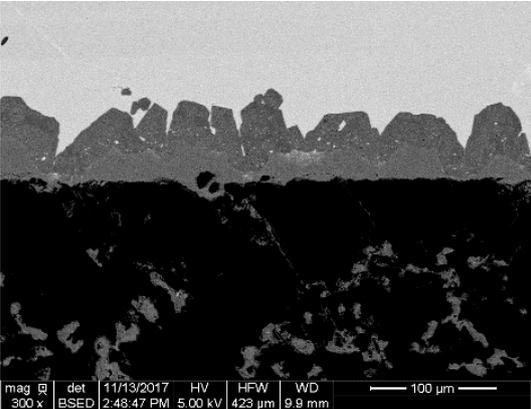
Dans l'échantillon siliciuré sans poudre, le dépôt est très fortement dégradé sur ses 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur initiale. A l'emplacement du dépôt, de gros cristaux facettés de SiC se sont formés. Les zones gris clair dans le substrat de carbone indiquent que le silicium a traversé, voire a dégradé intégralement, le dépôt par endroits puis s'est infiltré dans le substrat.

Une dégradation similaire des dépôts est observée sur les échantillons siliciurés avec les poudres de SiC <sub>$\beta$</sub>  A et B. Dans ces échantillons, les grains de la poudre A et B se sont légèrement facettés et quelques gros cristaux de SiC se sont formés aux bords des paquets de poudre. Les gros cristaux sont plus nombreux avec la poudre A qu'avec la poudre B.

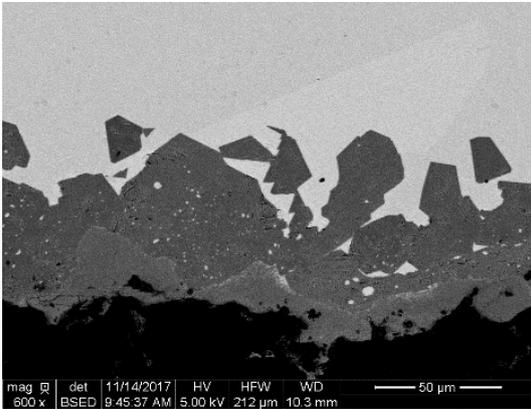
Le dépôt est en revanche beaucoup moins dégradé avec les whiskers. Le dépôt est dégradé sur les 17 premiers microns à la surface du dépôt selon un front et presque aucun cristal n'est observé dans le dépôt. Les rectangles en pointillés bleu, Figure 115 avec les whiskers, identifient les rares cristaux

de SiC observés partiellement dans le dépôt et le silicium. Avec les poudres C et D, des zones du dépôt subsistent, sans cristaux et seulement dégradées selon un front. Ces zones sont plus nombreuses avec la poudre D que C.

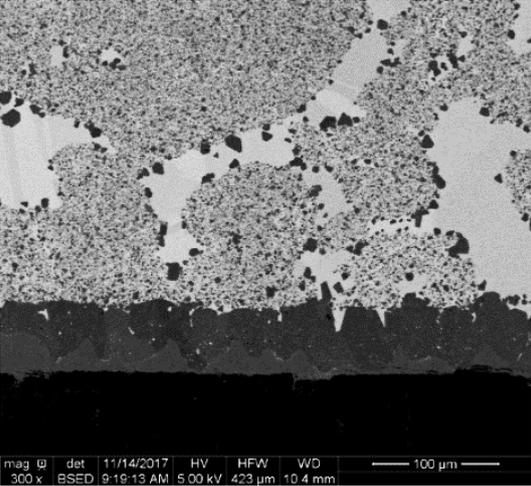
Les images MEB du dépôt et des charges sont données dans la Figure 115.



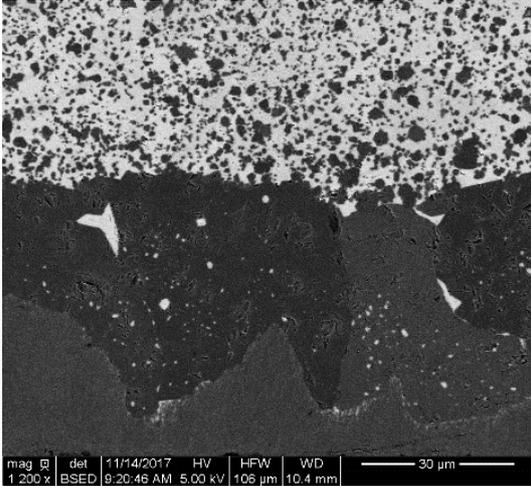
Si seul



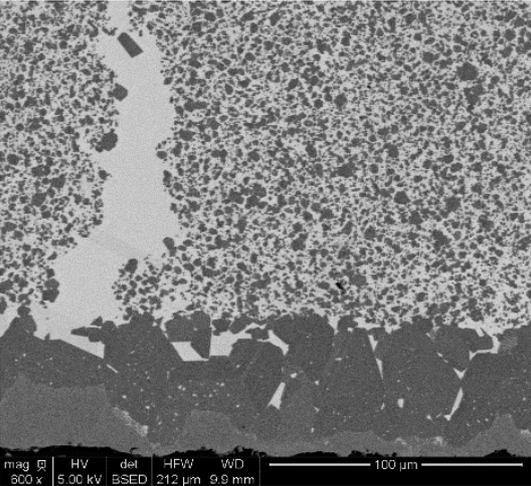
Si seul



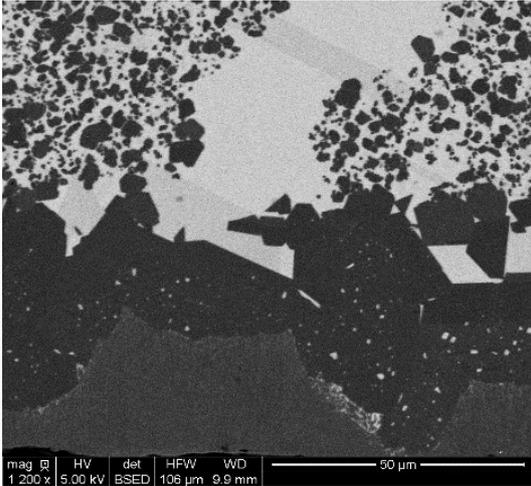
A



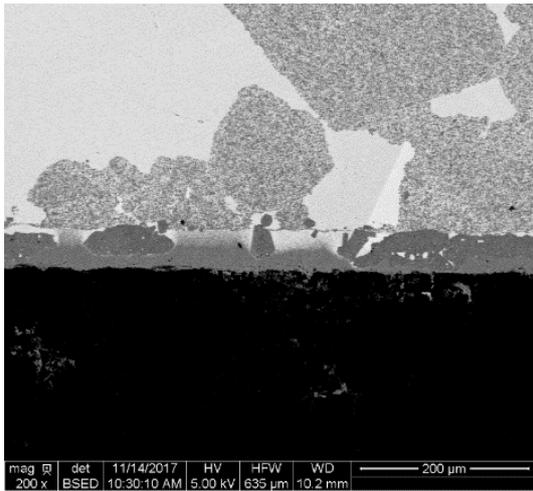
A



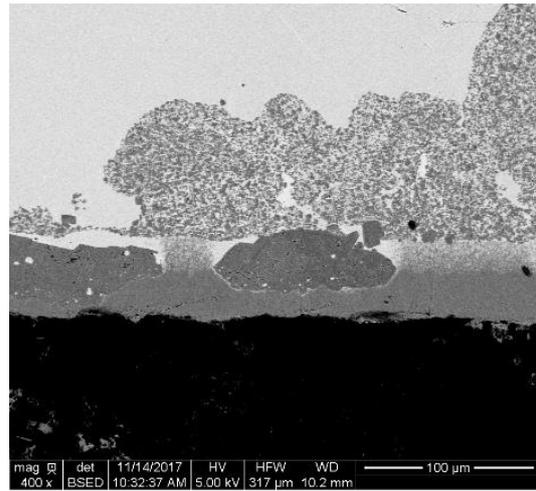
B



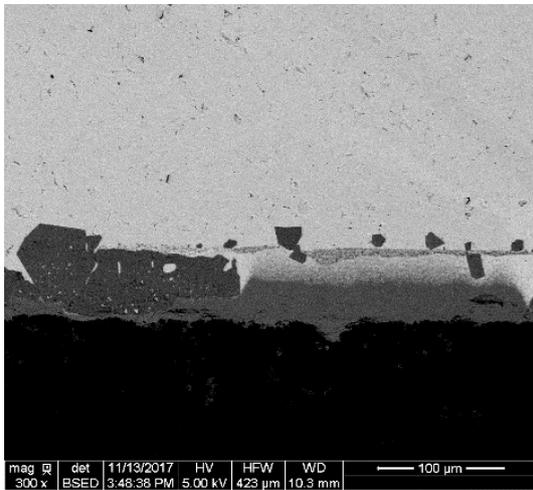
B



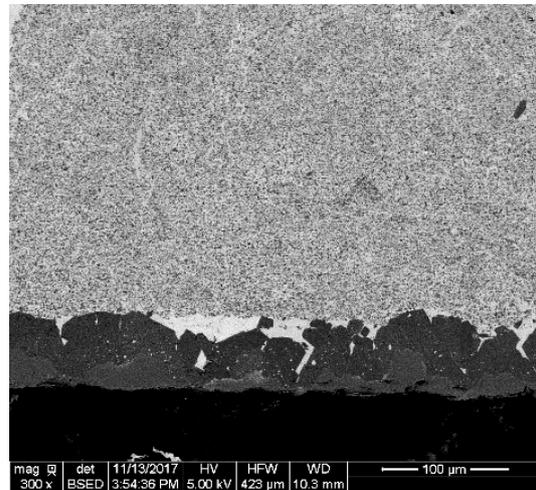
C



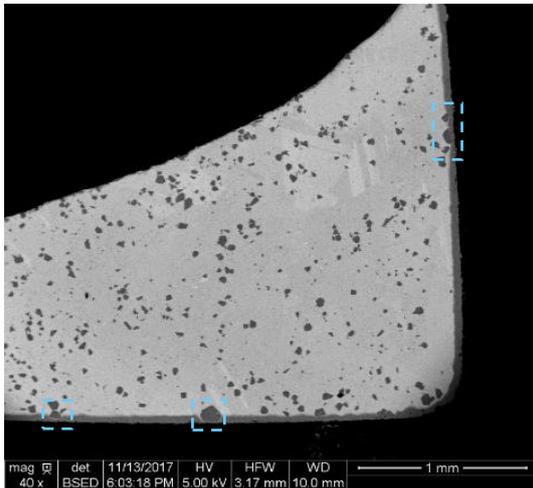
C



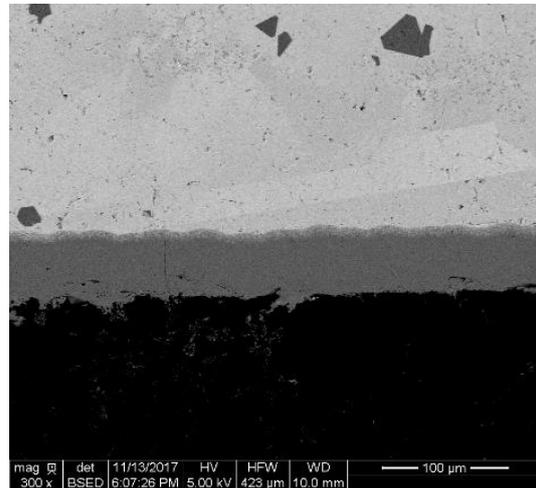
D



D



Whiskers



Whiskers

FIGURE 115. IMAGES MEB DES FRONTS DE CORROSION DES DEPOS DE SiC + Si<sub>LIBRE</sub> SILICIURE AVEC LES FIBRES, WHISKERS ET DIFFERENTES POUDES DE SiC AVEC UN PALIER DE 3H A 1450°C.



### 1.3. MECANISME DE CORROSION ET PARAMETRES INFLUENTS

Le paragraphe précédent a mis en évidence la variation de la réactivité en fonction des poudres et des dépôts. Comment expliquer l'évolution relative des dépôts et des poudres, qui se traduit par la formation de cristaux ? Après avoir rappelé les mécanismes à l'origine de la croissance de cristaux de SiC dans le silicium liquide, 1.3.1, la corrosion des dépôts en fonction des différentes charges sera examinée, 1.3.2.

#### 1.3.1. Rappels sur les mécanismes de croissance de SiC dans le silicium liquide

Les mécanismes à l'origine de la formation des gros cristaux de SiC, constatée dans les échantillons siliciurés à 1550°C sans charges, ou avec certaines charges à 1450°C, sont l'objet de ce paragraphe. En l'absence de charges et avec du silicium pur, la précipitation homogène est l'explication la plus plausible. Mais en présence de charges, qui évoluent toutes de façon différente, deux mécanismes sont envisageables : soit les cristaux sont formés, comme précédemment, par précipitation, soit le mécanisme est gouverné par les poudres et les cristaux de SiC reformés sont issus de l'évolution de la distribution granulométrique des grains de la poudre.

Dans le premier cas, la surface des charges de SiC peut constituer une surface de précipitation pour le nouveau SiC, ce qui explique ainsi l'apparition de gros cristaux de SiC à 1450°C. On parle alors d'Épitaxie en Phase Liquide (EPL).

Dans le second cas, le bon mouillage du silicium liquide sur le SiC et le transport du carbone dans le silicium peuvent promouvoir la croissance des grains de la poudre par coalescence et mûrissement d'Ostwald.

#### ❖ Croissance de SiC par Épitaxie en Phase Liquide (EPL)

Toutes les techniques de croissance par EPL reposent sur la sursaturation du silicium liquide en carbone, ce qui requiert dans un premier temps la dissolution de SiC ou de carbone (115).

La sursaturation du silicium liquide peut être occasionnée par :

- un gradient de température entre la source de carbone et la zone de dépôt,
- un refroidissement lent du silicium saturé en carbone,
- ou par le simple transport du carbone, comme dans le cas de l'homogénéisation de la concentration en carbone du silicium.

Une fois le silicium sursaturé, le SiC peut croître à la surface des particules déjà existantes, par épitaxie en phase liquide, selon trois modes, Figure 117 : la croissance par avancée de marches<sup>30</sup>, par nucléation 2D et par recouvrement de marches.

---

<sup>30</sup> Marches : La surface externe d'un grain de poudre, en interaction avec l'environnement extérieur, peut être plane ou rugueuse. Si la surface du grain est irrégulière, elle est dans ce cas formée d'une succession de bords plans atomiques. Si le grain est facetté, ses bords sont constitués de plans atomiques denses, appelés « terrasses ».

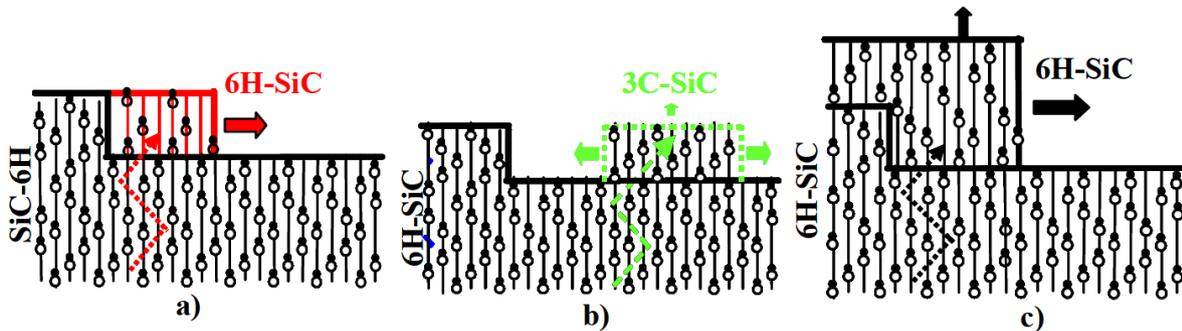


FIGURE 117. MODES DE CROISSANCE CRISTALLINE PAR EPL: A) AVANCEE DE MARCHES, B) NUCLEATION 2D, C) RECOUVREMENT DE MARCHES (115).

La croissance par avancée de marches consiste à incorporer, lorsque la longueur de diffusion le permet, les atomes de carbone aux bords des marches pour reconstruire les terrasses, Figure 117a. Ce faisant, la couche épitaxiale reproduit la structure cristalline de la surface et tend à former une surface plane (particules facettées). Les bords de marches agissent comme des puits de potentiel, si bien que c'est le mode de croissance le plus favorable énergétiquement. Pour qu'il ait lieu, la densité de marches à la surface des cristallites ou des grains doit être suffisante, comme dans le cas de grains très rugueux.

Lorsque les adatoms<sup>31</sup> ne peuvent diffuser jusqu'au bord de la marche, ou lorsque la surface est plane – c'est à dire constituée de plans atomiques, la croissance de SiC devient beaucoup plus difficile. Dans ces conditions, le SiC croît sous la forme de noyaux en deux dimensions au milieu des terrasses, Figure 117b et Figure 118. Très énergétique, ce mode de croissance requiert une forte sursaturation du silicium (gradient de température élevé, ...). De même, à 1450°C, la croissance de SiC sur une surface (0001)<sub>SiCα</sub> favorise la formation du polytype 3C (couche hétéroépitaxiale, sans reproduire la structure cristalline) et relève de la nucléation 2D.

Le dernier mode de croissance, la croissance par recouvrement de marches, se produit lorsque l'avancée régulière de marches monoatomiques est perturbée. Instable, elle est assez complexe à maîtriser.

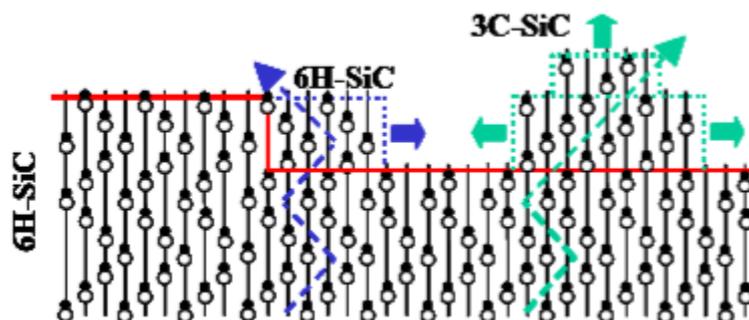


FIGURE 118. REPRESENTATION DANS LE PLAN (11-20) ET SELON L'AXE (0001) DES PREMIERS STADES DE LA CROISSANCE EPITAXIALE DE 3C-SiC SUR UN GERME DE 6H-SiC. LE POLYTYPE 3C-SiC NE PEUT SE FORMER QU'AU MILIEU DE LA TERRASSE DE 6H-SiC.

<sup>31</sup> Adatoms : atomes adsorbés sur le substrat.

## ❖ Evolution de la distribution granulométrique de la poudre : coalescence et mûrissement d'Ostwald

La mouillabilité du silicium liquide sur le carbure de silicium permet à celui-ci de se répartir entre les grains de SiC dès sa fusion. Suite à cela, une interface solide-liquide se crée et un mécanisme de transport par dissolution-précipitation débute, comme dans le cas de la croissance par EPL. Tandis que dans la croissance par EPL, la dissolution-précipitation est gouvernée par la sursaturation du silicium liquide en carbone et par les modes de croissance de SiC, la coalescence et le mûrissement sont gouvernés par la minimisation de l'énergie du système (origine thermodynamique) (116).

Ces mécanismes, la coalescence et le mûrissement, interviennent très souvent dans l'évolution de poudres. En effet, la dissolution des petites particules pour alimenter le grossissement des grosses particules (coalescence), et le grossissement moyen des grains (mûrissement), engendrent tous deux une diminution du nombre de grains et permettent de diminuer l'énergie de surface du système.

### I.3.2. De la dissolution de SiC à sa croissance par Epitaxie en Phase Liquide (EPL)

Examinons maintenant si l'un des deux mécanismes précédemment présentés permet d'expliquer l'évolution relative des dépôts et des poudres, qui se traduit par la formation de cristaux, avant de conclure sur l'effet des charges dans la modulation des interactions  $Si_L-SiC_{CVD}$ .

## ❖ Discussions

Si l'évolution de la distribution granulométrique, gouvernée par la coalescence et le mûrissement, était le moteur de l'évolution relative des poudres et des dépôts, au moins un des points suivants aurait dû être noté :

- disparition des petites particules et formation de beaucoup plus grosses particules réparties uniformément dans les paquets de poudre (mûrissement des grains de la poudre)
- présence de gros cristaux de SiC entourés de zones sans poudre (coalescence des grains de la poudre)
- présence de gros cristaux de SiC à l'interface dépôt-poudre et quantité de gros cristaux de SiC aux bords des paquets de poudre corrélée avec la taille initiale des grains de la poudre (mûrissement des poudres au détriment du dépôt).

Plus les particules de SiC initiales sont de taille élevée (poudre B et whiskers), plus le mûrissement et la coalescence devraient être accentués et plus les dépôts devraient être dégradés.

Cependant, les observations ne vont pas dans ce sens, discréditant ainsi cette première hypothèse.

L'évolution des poudres et la corrosion des dépôts semble, en revanche, liée à l'état de surface et au polytype des poudres, ce que la croissance cristalline par Epitaxie en Phase Liquide permet d'expliquer, Tableau 22. En favorisant la croissance épitaxiée de SiC sur les grains de  $SiC_\beta$  (par avancée de marches), les poudres A et B accélèrent l'appauvrissement en carbone du silicium liquide. Ce faisant, elles rendent possible la poursuite de la dissolution du SiC existant jusqu'à nouvelle saturation du silicium en carbone. D'après l'état de l'art, la croissance de SiC sur les charges de  $SiC_\alpha$ , ou les whiskers dont les surfaces sont constituées de plans denses, relève de la nucléation 2D. Ce mode de croissance,

peu favorisé à 1450°C, ne permet alors pas au nouveau SiC de croître et la dissolution s’en trouve freinée.

	Charges après pré-traitement thermique		Mode de croissance de SiC à la surface des charges	Echantillons après siliciuration	
	Cristallinité	Etat de surface		Cristaux de SiC formés	Evolution des dépôts
Poudre A Poudre B	SiC <sub>β</sub> Grains polycristallins	Surface irrégulière	Avancée de marches	Gros cristaux facettés en bord de paquets de poudre	Corrosion diminuée (dépôt de SiC pur) ou accrue (SiC + Si ou C)
Poudre C Poudre D	SiC <sub>α</sub> Grains « monocristallins »	Surface lisse	Nucléation 2D	Aucun ? Légère facettisation des grains	Corrosion identique ou diminuée
Whiskers	Grains « monocristallins », conservation de la direction de croissance mais très fautés (PDU)	Surfaces planes		Coalescence/pontage des whiskers	

TABLEAU 22. RELATION ENTRE LA MICROSTRUCTURE DES POUDRES ET LA CROISSANCE DE SiC

### ❖ Proposition d'un mécanisme

Pour expliquer la modulation de la corrosion, engendrée par l’ajout de charges de SiC, un mécanisme, scindé en trois étapes, peut être proposé : la dissolution de SiC et la saturation en carbone, la sursaturation en carbone, la croissance de SiC par EPL.

*Étape préliminaire : dissolution de SiC (poudre et dépôt) et saturation du silicium liquide en carbone*

L’introduction de poudre de carbure de silicium dans le système Si<sub>L</sub>-SiC<sub>CVD</sub> accroît la surface totale de contact<sup>32</sup>, et donc d’interaction, entre le silicium et le carbure de silicium. Qui plus est, une grande part de ces surfaces doit, d’un point de vue statistique, être constituée de plans non denses qui sont attaqués par le silicium liquide.

Comme les plans non denses sont plus facilement accessibles à la surface des grains de la poudre que dans les dépôts de SiC orientés préférentiellement <111>, la dissolution se concentre à la surface des grains de la poudre. Jusqu’à la « première » saturation du silicium liquide, les dépôts de SiC sont donc moins profondément dégradés – s’ils ne sont pas résistants, ils sont donc quand même un peu dégradés.

*Sursaturation du silicium liquide en carbone*

D’après le paragraphe I.3.1, les gradients de concentration du silicium en carbone provoquent le transport du carbone et la sursaturation du silicium<sup>33</sup>. Ainsi, la croissance par EPL peut avoir lieu.

<sup>32</sup> Surface totale de contact : Alors que l’interface Si<sub>L</sub>-SiC se limitait auparavant à la surface du dépôt et aux bords des canaux creusés par le silicium, la surface de potentielles interactions inclut aussi désormais la surface de chacune des particules de la poudre de SiC ainsi que les joints de grains ayant un point de contact avec le silicium liquide.

<sup>33</sup> Notons que dans cette étude, il est peu probable que les gradients thermiques, constants d’un échantillon à l’autre et à priori faibles, occasionnent la sursaturation en carbone du silicium liquide.

La croissance par EPL est l'étape déterminante de la modulation de la corrosion des dépôts de SiC par le silicium liquide en présence de charges. Les particules de SiC<sub>β</sub>, dont la surface est irrégulière, permettent la croissance par avancée de marche (mécanisme le plus favorable énergétiquement), tandis que la précipitation de SiC (nucléation 2D) à la surface des poudres de SiC<sub>α</sub> ou des whiskers facettés de SiC<sub>β</sub>, ne peut avoir lieu dans les conditions d'essais de l'étude.

Une fois le silicium sursaturé, soit les conditions sont favorables à la précipitation de SiC, ce qui appauvrit le silicium en carbone et favorise une dissolution ultérieure de SiC, soit elles ne le sont pas et la dissolution s'arrête, ou est fortement freinée.

#### I.4. CONCLUSION

Cette première partie du Chapitre 4 s'est attachée à comprendre comment et pourquoi les interactions entre les dépôts de SiC et le silicium liquide pouvaient être modifiées par l'apport supplémentaire de charges de SiC.

L'introduction de charges de SiC n'accroît pas la corrosion des dépôts de SiC pur. La corrosion des dépôts de SiC +Si/C n'est accentuée qu'en présence de deux des cinq charges de SiC testées. L'explication proposée ici, schématisée sur la Figure 119, est que les deux poudres en question, du polytype bêta et avec des surfaces irrégulières, encouragent la croissance cristalline de SiC par épitaxie en phase liquide à leur surface. Le silicium, alors appauvri en carbone, poursuit la dissolution des zones désorganisées des dépôts (moins cristallisées que les poudres) jusqu'à nouvelle saturation du liquide, puis croissance de SiC, etc....

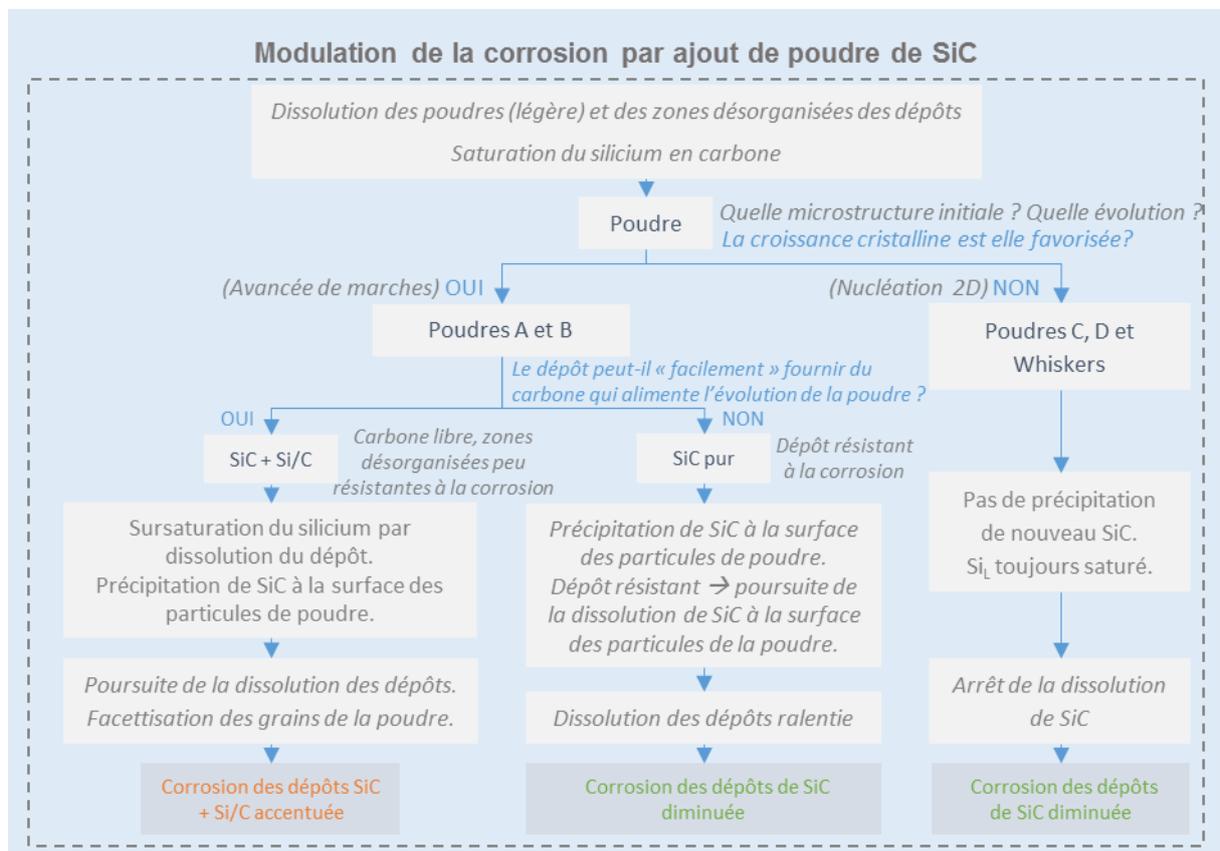


FIGURE 119. INTERACTIONS Si<sub>l</sub>-SiC<sub>CVD</sub>-SiC<sub>p</sub>

## II. LA MODULATION DES INTERACTIONS AVEC L'ALLIAGE SI-B

Après avoir mis en évidence la corrosion des dépôts de  $\text{SiC}_{\text{CVD}}$  par le silicium liquide, et son évolution lors de l'ajout de charges de SiC, cette partie du Chapitre 4 s'applique à déterminer comment une modification de la composition de l'alliage infiltrant peut, elle-aussi, influencer la réaction entre le silicium et SiC.

La démarche est présentée en partie II.1. Les résultats sont examinés et discutés aux parties II.2 et II.3, d'abord en considérant l'importance de la teneur en bore de l'alliage Si-B, puis en analysant son action en présence d'impuretés ou de charges de SiC.

### II.1. DEMARCHE

L'étude des brevets au Chapitre 1 laisse penser que l'alliage Si-B diminuerait, voire empêcherait, les interactions entre le silicium et le SiC.

*Est-ce toujours le cas, quelle que soit la teneur en bore et quelle que soit la durée d'interaction ?  
Ou s'agirait-il simplement de diminuer la réactivité du système et retarder la corrosion des dépôts ?*

*Comment la corrosion des dépôts est-elle modifiée en présence de charges de SiC et de bore ?*

*Le bore interagit-il avec les impuretés contenues dans les poudres ?*

Pour tenter de répondre à ces questions et comprendre le mécanisme, trois séries d'expériences ont été menées. A chaque fois, les échantillons avec l'alliage Si-B sont mis en parallèle avec des échantillons équivalents – mêmes charges et quantités, même durée de siliciuration – élaborés sans bore.

#### ❖ Influence de la teneur en bore de l'alliage Si-B:

Déterminer l'influence de la teneur en bore de l'alliage Si-B constitue la première étape de la compréhension de l'effet de l'alliage Si-B sur les interactions  $(\text{Si-B})_{\text{L}}\text{-SiC}_{\text{p/CVD}}$ . Non seulement les brevets ciblent une plage de travail optimale comprise entre 0,1 et 10 % m de bore, idéalement entre 1 et 3 %m de bore, mais en plus les deux diagrammes ternaires de H. M. Chen et S. Hayun, respectivement à 1450°C et 1480°C sont très différents dans la zone riche en silicium – i.e. la zone d'étude. Par conséquent l'objectif de ces essais est double : sélectionner le diagramme ternaire permettant d'interpréter les résultats et déterminer l'effet de la teneur en bore de l'alliage Si-B sur la corrosion de SiC.

Les diagrammes ternaires Si-B-C, construits par H. M. Chen et S. Hayun, sont rappelés à la Figure 120, (81) (91). En dépit du faible écart de température, les domaines riches en silicium des deux diagrammes sont très différents :

- Pour une même composition riche en silicium, pauvre en carbone et contenant entre 8 et 15 %at (3,2 à 6,4 %m) de bore, les diagrammes prévoient dans un cas la coexistence de SiC et du liquide, et dans l'autre la coexistence de SiC, du liquide et de la solution solide  $\text{B}_{12}(\text{B,C,Si})_3$ .
- D'après S. Hayun, la teneur en bore du liquide en équilibre avec le SiC et  $\text{B}_{12}(\text{B,C,Si})_3$  est de 2,6 %m (6,6 %at) et de 0,007 %at pour le carbone (89). La teneur en bore est de 6,4 %m pour H. M. Chen.

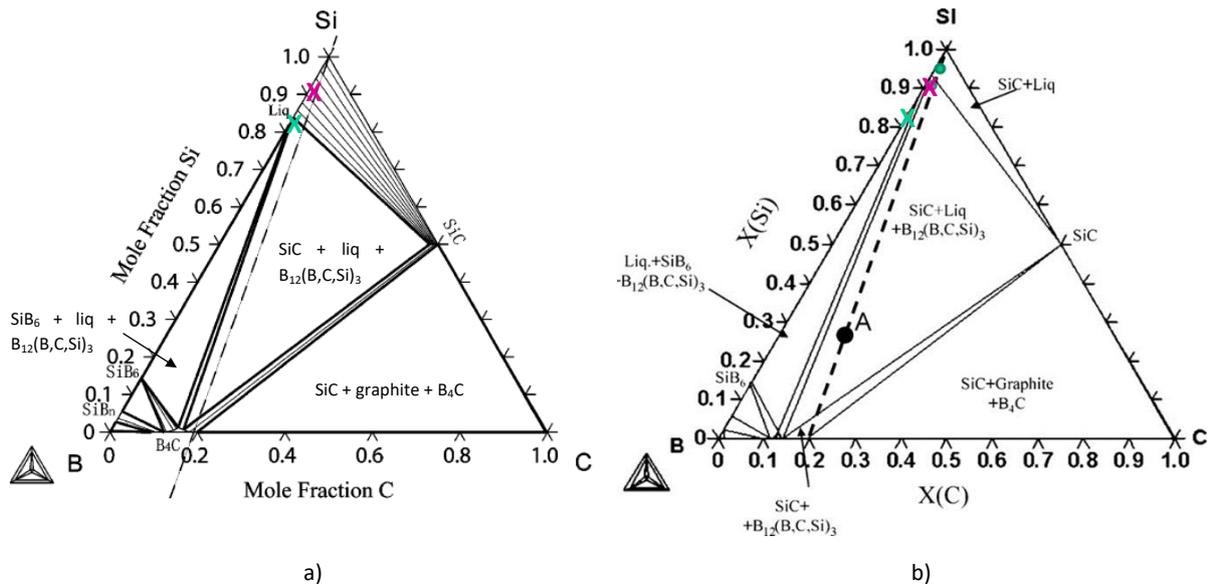


FIGURE 120. DIAGRAMMES TERNAIRE Si-B-C : A) A 1450°C (81) ET B) A 1480°C (91).

Pour déterminer quel est le diagramme ternaire Si-B-C le plus adapté pour interpréter les résultats, des essais avec des alliages Si-B à 4 %m (soit 9,8 %at, **X**) et 8 %m (soit 18,4 %at, **X**) de bore sont réalisés. Le choix du diagramme ternaire Si-B-C dépend ensuite de la formation de SiC,  $B_{12}(B,C,Si)_3$  ou  $(SiB)_6$  en fonction des alliages utilisés. Un essai complémentaire à 2 %m de bore (composition hypoeutectique, Figure 19, page 37) complète l'étude sur l'influence de la teneur en bore sur la corrosion des dépôts de  $SiC_{CVD}$  par l'alliage Si-B.

Enfin, pour exacerber l'effet du bore et se placer avec certitude dans le domaine liquide +  $B_{12}(B,C,Si)_3$  +  $(SiB)_6$ , un dernier essai a été mené sur une pastille de  $SiC_\beta$  fritté avec un alliage  $Si_{97,5}$ <sup>34</sup> et 50 %m de bore.

❖ *Influence du bore sur les mécanismes de dissolution-précipitation, coalescence et croissance cristalline du SiC :*

Pour comprendre sur quels paramètres le bore intervient et comment il affecte les interactions Si-SiC, une seconde étude s'est penchée sur l'évolution de charges de SiC et d'un dépôt de SiC excédentaire en silicium au contact de l'alliage Si-B.

Afin de mettre en avant la variation de dégradation, les échantillons sont élaborés dans des creusets recouverts d'un dépôt CVD de SiC excédentaire en silicium. L'alliage employé contient 4 %m de bore afin de se rapprocher de la composition eutectique de l'alliage Si-B. Les charges, à savoir des fibres Hi-Nicalon S, la poudre de  $SiC_\beta$  A et les whiskers, ont été choisies pour leur comportement vis-à-vis du silicium liquide, Tableau 23.

<sup>34</sup> Le silicium  $Si_{97,5}$  est un silicium commercial contenant 2,5 %m d'impuretés (Al, Ca et Fe). Cf Chapitre 2 page 70.

SiC étudié	Evolution du SiC au contact du silicium liquide (3h)
HNS	Dissolution des fibres, recristallisation de gros cristaux de SiC
Poudre A	Croissance des grains par avancée de marches (EPL), gros cristaux en bords de paquets de poudre
W	Coalescence, formation de gros cristaux
Dépôt de SiC + Si	Destruction du dépôt

TABLEAU 23. CHOIX DU SiC EN FONCTION DE SA DEGRADATION PAR LE SILICIUM LIQUIDE

Un temps de siliciuration long, 3h, a été choisi pour mettre en évidence d'éventuelles différences de réactivité dans les échantillons.

#### ❖ Influence du bore sur les impuretés :

Le bore peut à la fois agir sur les interactions Si-SiC, mais aussi avec les impuretés contenues dans les charges de SiC. En effet, il n'est pas exclu de former des borures métalliques et de limiter ainsi la quantité de bore et de métaux susceptibles d'attaquer le SiC.

L'effet du bore sur les impuretés a été examiné à l'aide d'un dépôt de SiC excédentaire en silicium, siliciuré avec un alliage Si-B (4 %m) élaboré avec du silicium contenant 2,5 %m d'impuretés (Al, Ca et Fe).

## II.2. EFFET DE L'AJOUT DE BORE DANS LE SILICIUM LIQUIDE

Au regard de l'influence de la teneur en bore (II.2.1) et des conditions de formation de la solution solide  $B_{12}(B,C,Si)_3$  (II.2.2), cette partie va s'attacher à déterminer l'action du bore sur la réactivité entre le silicium liquide et les dépôts de SiC(II.2.3).

### II.2.1. Influence de la teneur en bore de l'alliage Si-B

Quatre essais ont été réalisés sur un dépôt de SiC excédentaire en silicium, dans les conditions de siliciuration de référence de cette étude – 1h à 1450°C, avec du silicium pur ou un alliage Si-B à 2, 4 ou 8 %m de bore. Le cinquième essai, sur pastille de SiC fritté est aussi élaboré dans les mêmes conditions, mais avec un mélange de 50 %m de bore et 50 %m de  $Si_{97.5}$ .

#### ❖ Interactions (Si-B)<sub>L</sub> – dépôts de SiC<sub>CVD</sub> : 2 – 4 – 8 %m de bore

Sur la Figure 121a, la corrosion du dépôt par le silicium pur atteint 3 µm de profondeur. Quelques cristaux de SiC facettés sont retrouvés à proximité du dépôt.

L'emploi de l'alliage contenant 2 %m de bore accroît encore davantage la dégradation du dépôt, Figure 121b. De gros cristaux de SiC et de (SiB<sub>3</sub>) sont identifiés par EDS dans l'échantillon.

Avec l'alliage Si-B contenant 4 % massique de bore, Figure 121c, presque aucune corrosion– il faut plutôt parler de quelques piqûres, du dépôt de SiC n'est constatée après la siliciuration. Des cristaux de (SiB<sub>3</sub>) sont présents dans la goutte.

Avec 8 %m de bore, les dépôts sont légèrement dégradés, Figure 121d. La corrosion est cependant amoindrie par rapport à la corrosion en présence de SiC pur, Figure 121a.

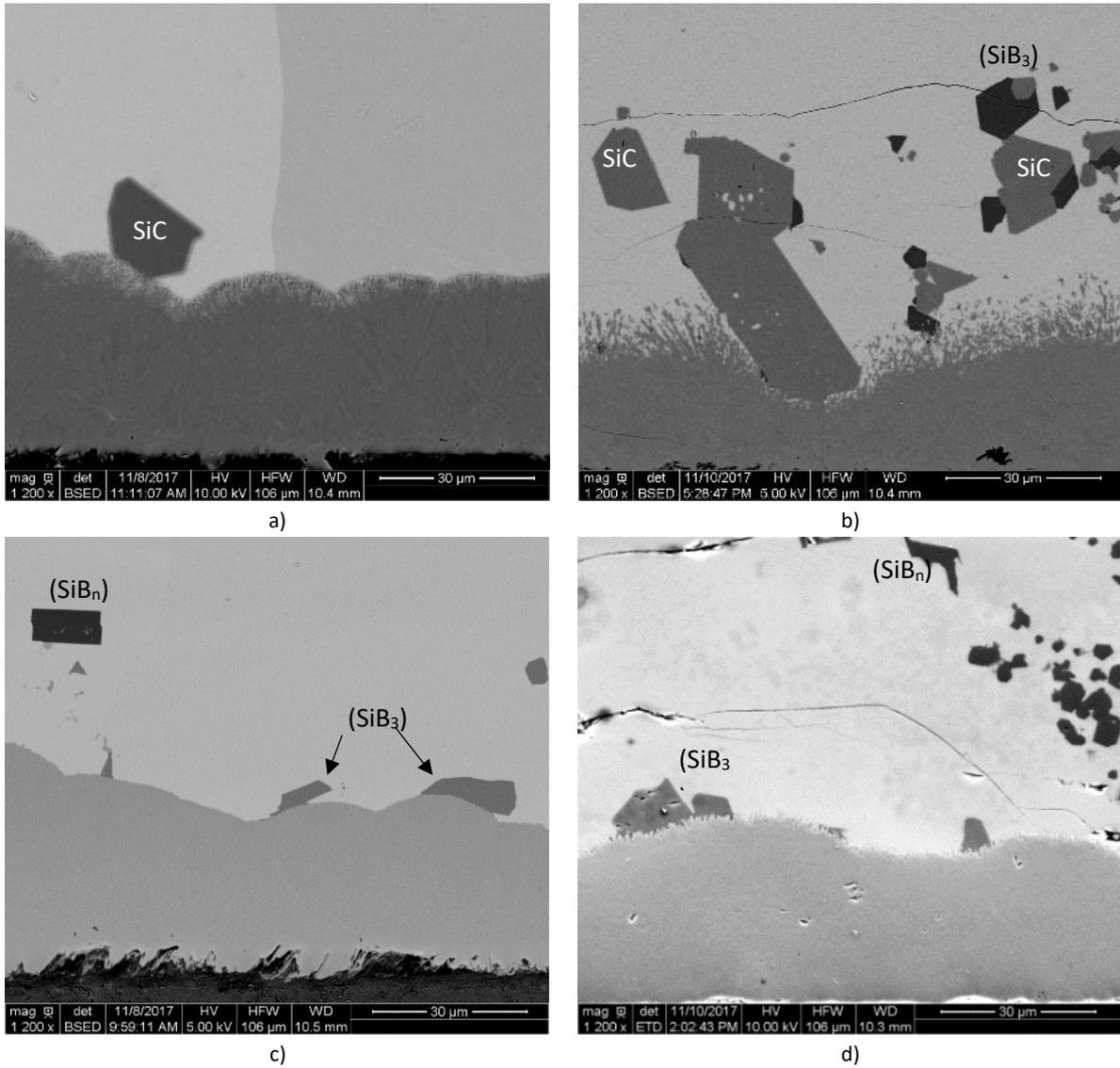


FIGURE 121. IMAGES MEB DES DEPOTS DE SiC EXCEDENTAIRES EN SILICIUM, SILICIURES 1H A 1450°C AVEC A) DU SILICIUM PUR, UN ALLIAGE Si-B CONTENANT B) 2 %M, c) 4 %M ET D) 8 %M DE BORE.

Les trois compositions à partir des alliages Si-B à 2, 4 et 8 %m de bore sont respectivement indiquées par les signes X, X et X sur les deux diagrammes ternaires rappelés à la Figure 122.

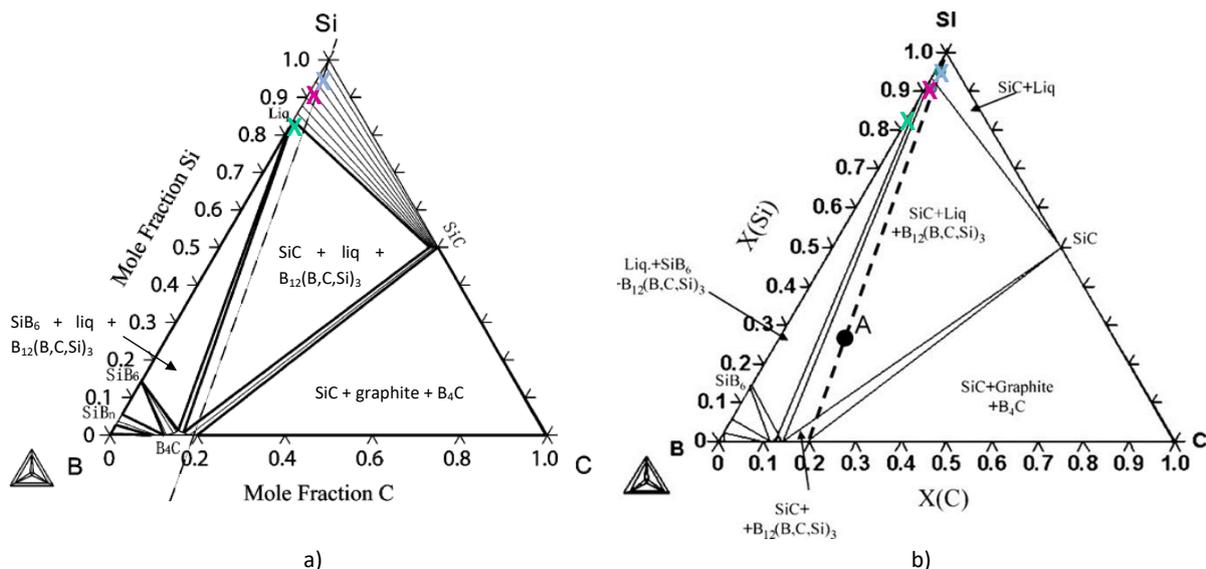


FIGURE 122. DIAGRAMMES TERNAIRE Si-B-C : A) A 1450°C (81) ET B) A 1480°C (91).

Quel que soit le diagramme Si-B considéré, la composition du système avec les 2 % massiques de bore (X) est située dans le domaine d'existence du liquide et du carbure de silicium. Comme l'ajout de bore dans le silicium liquide accroît la solubilité du carbone<sup>35</sup>, plus de carbone peut être dissout à partir du dépôt de SiC non résistant et la corrosion du dépôt s'en trouve exacerbée. De gros cristaux de SiC facettés précipitent à partir du carbone mis en solution. D'après le diagramme binaire Si-B, Figure 19 page 37, les gros cristaux de (SiB<sub>3</sub>) se forment au refroidissement, en dessous de 1270°C.

Considérons maintenant les points X (4 %m) et X (8 %m) sur les deux diagrammes ternaires. Sur le diagramme de H. M. Chen, Figure 124a, le point X est placé sur une connode où le SiC est en équilibre avec le liquide ; le point X se situe dans le domaine d'existence de SiC, du liquide et de la solution solide B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub>. Sur le diagramme de S. Hayun, Figure 124b, le point X est alors placé dans le domaine d'existence de SiC avec le liquide et la solution solide B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub> ; le point X se situe désormais dans le domaine d'existence de SiB<sub>6</sub> avec le liquide et la solution solide B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub>. Le SiC n'est alors plus en équilibre.

Le Tableau 24 résume et compare les phases prévues par les diagrammes et celles observées dans les échantillons. Les essais ne permettent pas de se prononcer sur le choix du diagramme. Il faut donc pousser plus loin les investigations sur la formation de la solution solide B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub> (partie II.2.2).

	Phases prévues par le diagramme de		Phases observées après refroidissement	Corrosion du dépôt de SiC (1450°C /1h)
	H.M. Chen à 1450°C	S. Hayun à 1480°C		
(Si-B) – 2 %m	Liq (B,C,Si) + SiC	Liq (B,C,Si) + SiC	SiC + (Si) + (SiB <sub>3</sub> )	Corrosion accentuée par rapport au silicium pur. Gros cristaux facettés de SiC
(Si-B) – 4 %m	Liq (B,C,Si) + SiC	Liq (B,C,Si) + SiC + B <sub>12</sub> (B,C,Si) <sub>3</sub>	SiC + (Si) + (SiB <sub>3</sub> )	Presque aucune corrosion. 2 ou 3 plaquettes de SiC submicroniques.
(Si-B) – 8 %m	Liq (B,C,Si) + SiC + B <sub>12</sub> (B,C,Si) <sub>3</sub>	Liq (B,C,Si) + SiB <sub>6</sub> + B <sub>12</sub> (B,C,Si) <sub>3</sub>	SiC + (Si) + (SiB <sub>3</sub> )	Légère corrosion, moindre qu'avec le silicium pur. Quelques plaquettes de SiC.

TABLEAU 24. COMPARAISON DES PHASES PREVUES PAR LES DEUX DIAGRAMMES TERNAIRES ETUDIES AVEC CELLES OBSERVEES DANS LES ECHANTILLONS.

<sup>35</sup> La solubilité du carbone à 1450°C est d'environ 85 ppmw dans le silicium pur et de 170 ppmw dans le silicium avec 2 %m de bore (93).

❖ Interactions (Si-B)<sub>L</sub> – pastille de SiC fritté : 50 %m de bore

Pour étudier l'effet d'un alliage contenant une grande quantité de bore, un mélange de 50 %m de Si<sub>97,5</sub> et de 50 %m de bore a été fritté par Spark Plasma Sintering sur une pastille de SiC fritté, Figure 123a et c. L'évolution de cette pastille après 1h de siliciuration à 1450°C est illustrée Figure 123b et d.

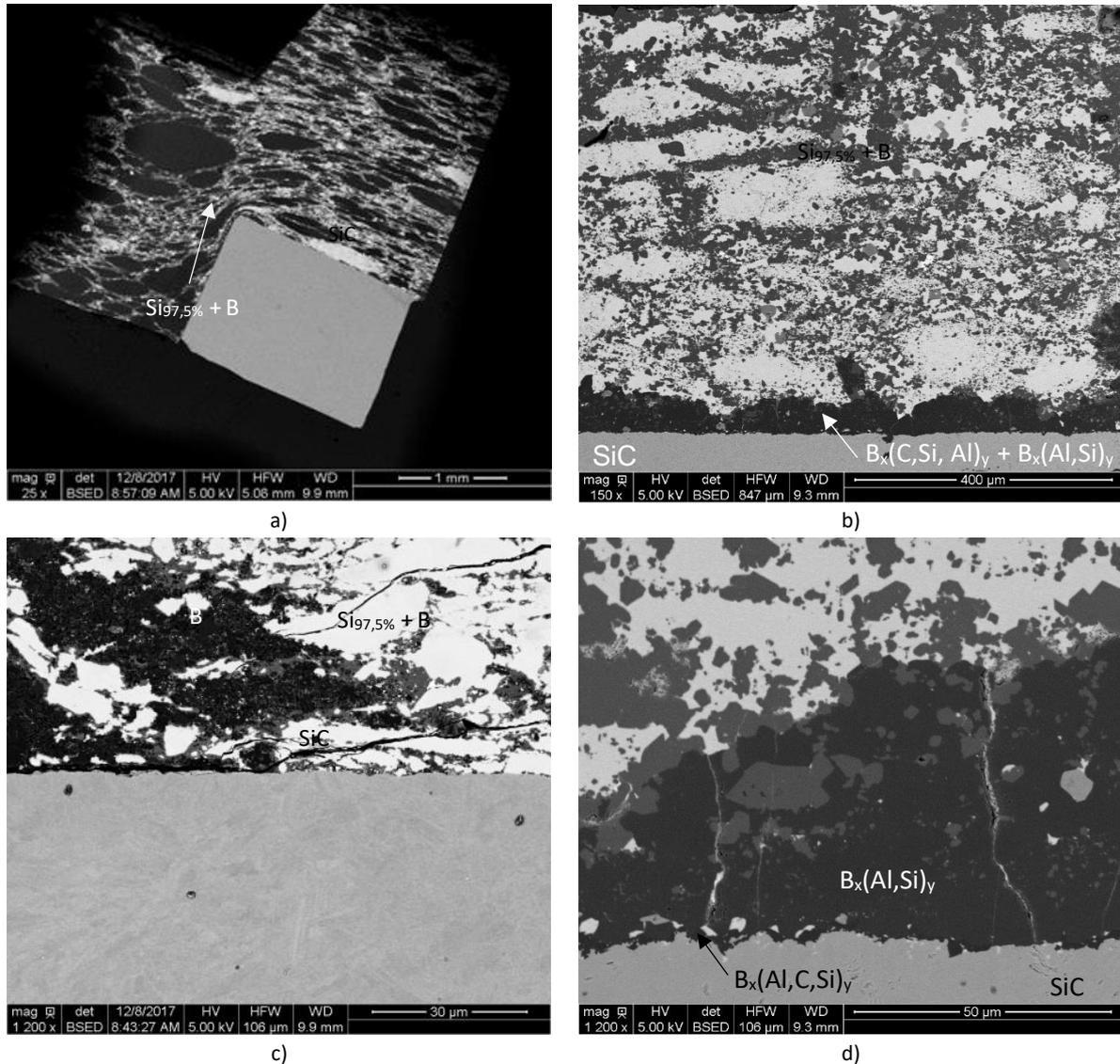


FIGURE 123. IMAGES MEB DE LA PASTILLE DE SiC FRITTE AVEC L'ALLIAGE (Si<sub>97,5</sub>-B) CONTENANT 50 %m DE BORE : A) ET C) AVANT TRAITEMENT THERMIQUE, B) ET D) APRES SILICIURATION A 1450°C PENDANT 1H.

Le bore a migré vers le SiC et une phase borée de plus de trente microns s'est formée à la surface de la pastille, Figure 123b, ce qui traduit une affinité entre le bore et SiC. De plus, la Figure 123c met en évidence la dissolution de la surface de la pastille de SiC ainsi que la formation de deux phases B<sub>x</sub>(C, Si, Al)<sub>y</sub> au contact de SiC et B<sub>x</sub>(Al, Si)<sub>y</sub> plus loin (EDS), signe que le bore réagit aussi avec les impuretés. Ce point sera abordé ultérieurement (paragraphe II.3.1 page 164).

## II.2.2. Formation de la solution solide $B_{12}(B,C,Si)_3$ et choix du diagramme ternaire

### ❖ Choix du diagramme

Les essais réalisés dans les conditions de siliciuration dites de référence – palier de siliciuration d’une heure à 1450°C, ne présentent aucune trace de la solution solide  $B_{12}(B,C,Si)_3$ . Seuls des gros cristaux facettés de  $(SiB_3)$  et de  $SiC$  ont été identifiés. Ils ne permettent donc pas de déterminer avec certitude dans quel diagramme ternaire se placer.

Afin de tendre vers l’équilibre thermodynamique du système et de permettre l’éventuelle formation de  $B_{12}(B,C,Si)_3$ , ce qui validerait alors le diagramme ternaire de S. Hayun, un essai de siliciuration avec **l’alliage Si-B (4 %m) et un palier à 1450°C de 3 heures** a été réalisé, Figure 126b. Dans ces nouvelles conditions, la solution solide a été identifiée à de nombreuses reprises – cristaux noirs sur la Figure 126b.

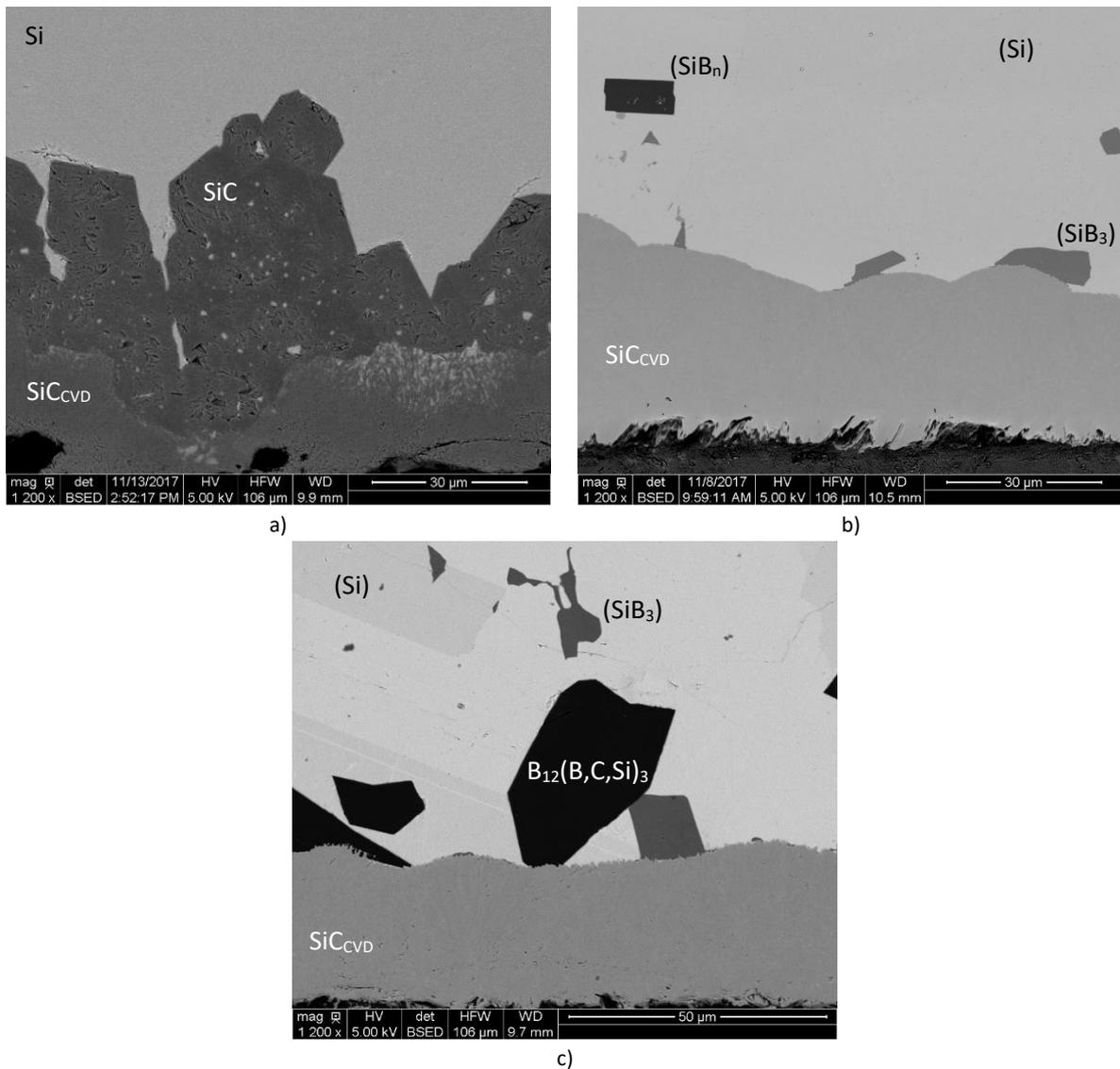


FIGURE 124. IMAGES MEB DES DEPOTS DE SiC EXCEDENTAIRE EN SILICIUM, SILICIURES A 1450°C AVEC A) DU SILICIUM PUR PENDANT 3H ET) AVEC UN ALLIAGE Si-B 4 %M DE BORE PENDANT B) 1H ET C) 3H.

L’observation de la solution solide  $B_{12}(B,C,Si)_3$  dans un échantillon siliciuré avec l’alliage Si-B (4 %m) concorde avec le diagramme ternaire de S. Hayun (Figure 124b) qui prévoit l’existence du

liquide, de SiC et de la solution solide, contrairement au diagramme de H.M. Chen. C'est donc le **diagramme ternaire de S. Hayun** qui est retenu pour interpréter les résultats par la suite.

#### ❖ Formation de $B_{12}(B,C,Si)_3$

La comparaison des échantillons siliciurés pendant 1h et 3 h avec l'alliage Si-B (4 %m), et 3h avec le silicium pur, amène aux deux constats suivants :

- Une siliciuration de 1 heure ne permet pas la formation de  $B_{12}(B,C,Si)_3$
- Une siliciuration de 3 heures engendre soit la formation de gros cristaux de SiC lorsque le silicium est pur, soit la formation de  $B_{12}(B,C,Si)_3$  lorsque l'alliage contient 4 %m de bore. Dans ce cas, quelques rares plaquettes de SiC ont toutefois été observées dans l'échantillon.

Il semble donc que la **formation de cette solution solide est relativement lente** et qu'elle se **forme préférentiellement à SiC**.

Par ailleurs, la complexité de la structure cristalline de cette solution solide, proche de celle de  $B_4C$  (icosaèdres) dans lequel du silicium et du bore se sont substitués au carbone (88), pourrait expliquer la faible cinétique de formation de cette phase. De plus, les compositions mesurées par EDS des cristaux, proches de celle de  $B_4C$ , étayent cette hypothèse, Tableau 25.

	% at (B)	% at (C)	% at (Si)	$n_B/(n_{Si} + n_C)$
Cristal 1	81,9	15,6	2,5	4,5
Cristal 2	80,2	4,3	15,5	4,1
Cristal 3	80,3	16,9	2,8	4,1
Cristal 4	81	16,6	2,4	4,3
Cristal 5	77,8	19,4	2,8	3,5

TABLEAU 25. COMPOSITION (EDS) DES CRISTAUX OBSERVES DANS L'ÉCHANTILLON SILICIURE PENDANT 3H AVEC L'ALLIAGE Si-B (4 %M).

#### II.2.3. Interprétation des interactions (Si-B)<sub>L</sub>-SiC<sub>CVD</sub>

Dans les paragraphes II.2.1 et II.2.2, des disparités de réactivité sont notées entre les échantillons siliciurés avec 2, 4 et 8% massique de bore. Ces différences s'expliquent, d'une part, grâce aux phases en équilibre dans le système et à la variation de la solubilité du carbone et, d'autre part, par le rôle de  $B_{12}(B, C, Si)_3$ .

#### ❖ Comment $B_{12}(B,C,Si)_3$ freine la corrosion des dépôts de SiC

A priori,  $B_{12}(B,C,Si)_3$  peut avoir deux incidences majeures sur la réactivité. Soit cette phase se forme à la surface des dépôts et les protège de la corrosion par le silicium liquide (41), soit la lenteur de sa formation bloque l'appauvrissement en carbone du liquide et freine ainsi la poursuite de la dissolution de SiC.

La première hypothèse – la formation d’une phase protectrice, est étayée par l’essai sur la pastille de SiC, avec 50 %m de bore, où la nette migration du bore à la surface de SiC traduit une affinité entre le bore et le SiC (ou C). Par ailleurs, les études menées sur les Reactions Bonded Boron Carbide<sup>36</sup> constatent aussi la formation d’une phase de type  $B_x(B,C,Si)_y$  à la surface des grains de  $B_4C$ . D’après eux, la diffusion du silicium à travers cette phase est très fortement limitée cinétiquement (41).

Aussi, cinq lames minces par FIB et Ion Slicer ont été réalisées, sur des échantillons siliciurés pendant 1h et 3h avec les alliages Si-B (4 %m), pour investiguer par MET et HR-MET la formation de cette phase à la surface des dépôts de SiC. Aucune phase continue n’a pu être identifiée. Néanmoins, cela ne signifie pas pour autant que cette phase n’est pas présente. En effet, pour montrer que le bore se ségrège aux joints de grains de SiC, et remplace l’équivalent d’une couche atomique de silicium par des atomes de bore, H. Gu<sup>37</sup> a utilisé la spectroscopie de perte d’énergie des électrons à haute résolution (HR-EELS) (97). Alors, si la phase continue est de cette épaisseur, les techniques employées ici ne permettent pas de trancher sur la présence ou non de cette phase.

La seconde hypothèse – la lente formation de  $B_{12}(B,C,Si)_3$  bloquant l’appauvrissement en carbone du liquide et empêchant toute poursuite de la dissolution, est supportée à la fois par la légère corrosion du dépôt de SiC après 3h de siliciuration avec 4 %m de bore (la dégradation de SiC est possible, elle est juste fortement ralentie) et par la formation de cette phase, préférentiellement à SiC, après 3h de siliciuration, et non pas dès 1h. Cette hypothèse est d’autant plus crédible qu’elle repose sur le même mécanisme que celui observé sur les charges de SiC (I.4).

Tant que la solution solide n’est pas créée, le silicium liquide reste saturé en carbone et en bore. Le refroidissement au bout d’une heure de siliciuration entraîne une sursaturation du liquide et la précipitation de cristaux de  $(SiB_3)$  et de plaquettes SiC. A terme, selon cette hypothèse, la solution solide  $B_{12}(B,C,Si)_3$  doit se former à proximité de la source de carbone (41), et la dissolution de SiC doit se poursuivre jusqu’à atteindre l’équilibre entre le liquide, SiC et  $B_{12}(B,C,Si)_3$ . C’est ce qui est observé dans cette étude.

Finalement, même si les essais ne permettent pas de trancher avec certitude sur ces deux hypothèses, la seconde hypothèse semble plus probable et est celle retenue. Elle pourra, au besoin, être rediscutée après examen des interactions  $(Si-B)_L-SiC_{CVD}$  en présence de charges de SiC.

---

<sup>36</sup> Reaction Bonded Boron Carbide : compacts de poudre de  $B_4C$ , SiC, et parfois carbone, infiltrés de silicium liquide généralement entre 1450°C et 1550°C. Les études ont montré que le silicium réagit préférentiellement avec  $B_4C$ , puis avec SiC. La dissolution du  $B_4C$  donne lieu à la formation de  $B_{12}(B,C,Si)_3$ . Cf Chapitre 2 page 31.

<sup>37</sup> H. Gu a étudié le frittage sous pression de SiC en présence de bore. Le bore forme des liaisons covalentes avec le carbone et lui-même, comme pour le  $B_4C$ , ce qui favorise la diffusion aux joints de grains et pourrait alors empêcher toute dissolution ultérieure de SiC par le liquide (146).

## ❖ Effet de la teneur en bore : solubilité du carbone et phases en équilibre

Le diagramme ternaire de S. Hayun prévoit la coexistence de différentes phases en fonction de la composition du système – elle-même liée à la teneur en bore de l’alliage Si-B, Tableau 26.

	Phases prévues par le diagramme ternaire Si-B-C		Phases observées après refroidissement	
	H.M. Chen à 1450°C	S. Hayun à 1480°	Durée de siliciuration : 1h	Durée de siliciuration : 3h
(Si-B) – 2 %m	Liq (B,C,Si) + SiC	Liq (B,C,Si) + SiC	SiC + (Si) + (SiB <sub>3</sub> )	-
(Si-B) – 4 %m	Liq (B,C,Si) + SiC	Liq (B,C,Si) + SiC + B <sub>12</sub> (B,C,Si) <sub>3</sub>	SiC + (Si) + (SiB <sub>3</sub> )	Si + (SiB <sub>3</sub> ) + B <sub>12</sub> (B,C,Si) <sub>3</sub>
(Si-B) – 8 %m	Liq (B,C,Si) + SiC + B <sub>12</sub> (B,C,Si) <sub>3</sub>	Liq (B,C,Si) + SiB <sub>6</sub> + B <sub>12</sub> (B,C,Si) <sub>3</sub>	SiC + (Si) + (SiB <sub>3</sub> )	-

TABLEAU 26. COMPARAISON DES PHASES PREVUES PAR LES DEUX DIAGRAMMES TERNAIRES ETUDIES AVEC CELLES OBSERVEES DANS LES ECHANTILLONS.

A  $t_0$ , le système est composé de SiC<sub>CVD</sub> et de l’alliage (Si-B)<sub>L</sub>. Le SiC est dissout dans le liquide et enrichit ce dernier en carbone jusqu’à saturation. L’introduction de bore augmente par ailleurs la solubilité du carbone dans le silicium liquide (93). Le dépôt est donc plus dégradé avec l’alliage Si-B (2 %m<sub>B</sub>) qu’avec le silicium pur.

Le carbone alimente ensuite la formation soit de nouveaux cristaux de SiC, avec Si-B (2 %m<sub>B</sub>), soit de la solution solide, avec Si-B (4 ou 8 %m<sub>B</sub>).

- Avec l’alliage Si-B (4 %m<sub>B</sub>), le SiC est en équilibre avec B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub> et le liquide. La formation de la solution solide B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub> freine la corrosion du dépôt.
- En revanche, avec 8 %m<sub>B</sub>, le SiC n’est plus en équilibre. (SiB<sub>6</sub>) et B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub> précipitent en consommant une partie du dépôt de SiC. L’augmentation de la solubilité de C dans le liquide et la consommation de SiC pour former B<sub>4</sub>C puis B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub> expliquent alors l’augmentation de corrosion par rapport à l’essai avec 4 %m<sub>B</sub>.

### II.3. EFFET DU BORE SUR LES CHARGES DE SiC ET LES IMPURETES

Comme dans le Chapitre 3, après avoir étudié les interactions (Si-B)<sub>L</sub>-SiC<sub>CVD</sub>, examinons maintenant quel peut être l’effet du bore sur les charges de SiC. Avant cela, l’influence des impuretés telles que le fer, le calcium et l’aluminium ainsi que leur interaction avec l’alliage Si-B est abordé. Présentes dans les poudres, elles ont jusqu’à présent été évoquées mais n’ont pas été étudiées. Or dans la pastille de SiC fritté et siliciurée avec l’alliage Si<sub>97,5</sub>-B (4 %m), les interactions entre le bore et l’aluminium sont évidentes (Figure 123).

#### II.3.1. Interactions (Si-B)<sub>L</sub>-SiC<sub>CVD</sub> en présence d’impuretés

Les poudres et whiskers de SiC introduits dans les différents échantillons contiennent des impuretés telles que le calcium, l’aluminium, le fer, le vanadium et le bore. Afin de dissocier l’effet d’une poudre seule de celui des impuretés qu’elle peut contenir, des essais ont été réalisés avec du silicium commercial contenant 2,5% d’impuretés (Si<sub>97,5</sub>), à savoir de l’aluminium (3000 à 6000 ppm), du fer (<5000 ppm) et du calcium (<5000 ppm). Afin de mettre en évidence l’effet du bore sur les impuretés, les interactions entre le silicium Si<sub>97,5</sub> et le SiC<sub>CVD</sub> sont dans un premier temps considérées sans bore, puis comparées avec celles engendrées par l’alliage Si<sub>97,5</sub>-B (4 %m<sub>B</sub>).

## ❖ Interactions Si<sub>L</sub>-SiC<sub>CVD</sub> en présence d'impuretés

Les images MEB des échantillons avec du silicium pur, Figure 125a, et avec du silicium moins pur, Figure 125b, illustrent la différence de corrosion des dépôts en fonction de la présence d'impuretés. En présence de silicium pur, Figure 125a, le dépôt de SiC est dégradé uniformément sur une profondeur de 3 µm. Le front de corrosion révèle de fines colonnes désorientées et parfois des nodules beaucoup moins bien organisés. Avec le silicium contenant 2,5% d'impuretés, le front de corrosion atteint 15 µm de profondeur. Une grande partie des impuretés se trouve dans la goutte de silicium, mais aussi au fond du front de corrosion.

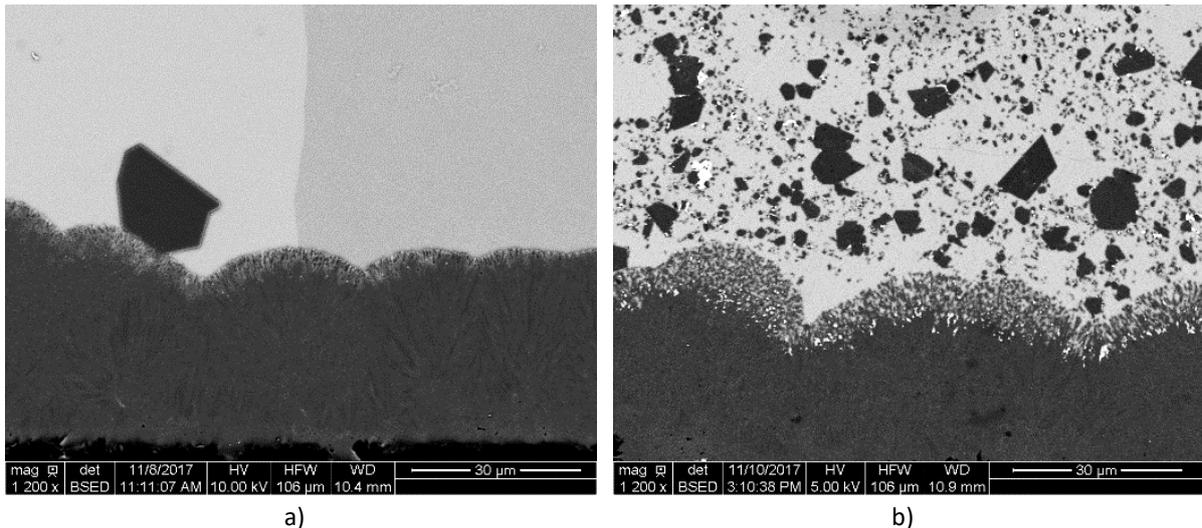


FIGURE 125. CLICHES MEB D'UN DEPOT DE SiC + Si<sub>LIBRE</sub> AU CONTACT DE SILICIUM PENDANT 1H A 1450°C : A) PUR (4N) ET B) DE GRADE B (97,7%).

Les charges de SiC étudiées au paragraphe I du Chapitre 4 contiennent toutes, à l'exception de la poudre B pure à (99, 9999%), des impuretés. Examinons maintenant si ces impuretés ont une incidence sur la modulation de la corrosion.

Au regard des principales impuretés contenues dans les poudres, Tableau 27, il faudrait s'attendre à une augmentation de la corrosion des dépôts en présence des poudres A, C, D et W à cause de leur teneur en aluminium notamment. Cependant, les variations observées de la corrosion des dépôts ne concordent pas. Les whiskers de SiC, qui contiennent le plus d'impuretés, et surtout d'aluminium (680 ppm), sont les charges qui diminuent le plus la dégradation des dépôts.

	Mg	Al	Mn	V	Fe	Ni	Modulation de la corrosion	
							attendue	observée
A		260 ppm		400 ppm	290 ppm	120 ppm	Exacerbée	Variable selon les dépôts de SiC
C		200 ppm					Modérée	Corrosion diminuée
D		160 ppm					Modérée	
W	760 ppm	680 ppm	290 ppm				Exacerbée	

TABLEAU 27. IMPURETES PRESENTES DANS LES POUDRES A PLUS DE 100 PPM ET INFLUENCE ATTENDUE ET OBSERVEE SUR LA CORROSION DES DEPOTS DE SiC.

Comment expliquer ces disparités ? Dans les échantillons les impuretés sont localisées la plupart du temps dans la goutte de silicium ou au sein des paquets de poudre, et non pas au fond des fronts de corrosion comme sur la Figure 125b. Alors, il est possible que les interactions entre les impuretés et le silicium ou le carbure de silicium soient localisées (augmentation de la solubilité du

carbone et formation de carbures au sein des paquets de poudres) et que les dépôts ne soient pas concernés.

#### ❖ Interactions (Si-B)<sub>L</sub>-SiC<sub>CVD</sub> en présence d'impuretés

Pour étudier l'effet du bore sur les impuretés, un alliage Si<sub>97,5</sub>-B (4 %m<sub>B</sub>) a été élaboré. La Figure 126 compare alors la corrosion de deux dépôts de SiC excédentaires en silicium, l'un siliciuré avec cet alliage et l'autre avec Si<sub>97,5</sub>.

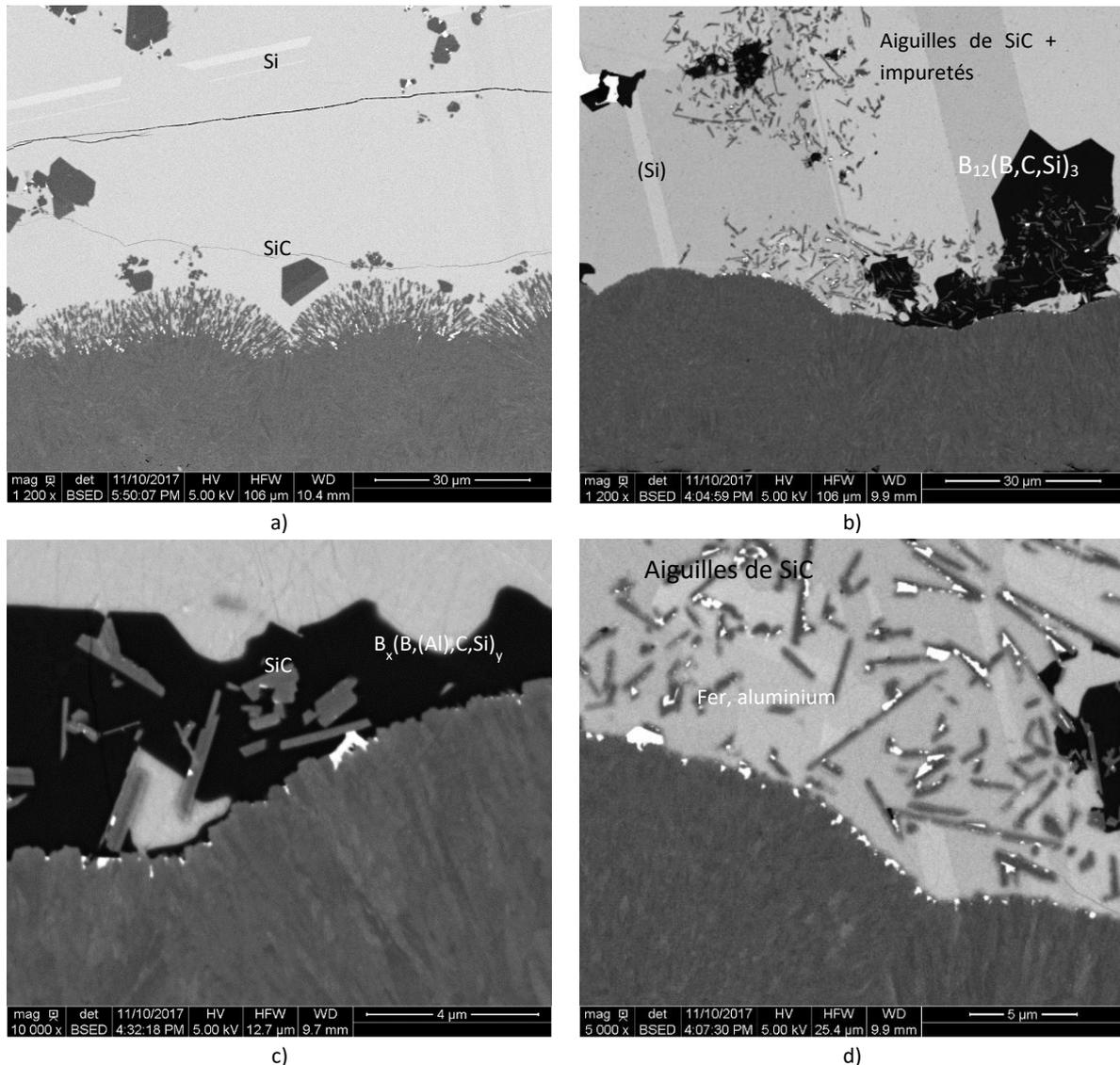


FIGURE 126. IMAGES MEB DES DEPOTS DE SiC EXCEDENTAIRE EN SILICIUM, SILICIURES 1H A 1450°C AVEC A) DU SILICIUM PUR ET B) C) ET D) AVEC UN ALLIAGE Si-B 4 %M DE BORE.

Avec l'ajout de 4 % massique de bore, le dépôt n'est presque plus dégradé. Même si la corrosion des dépôts avec l'alliage Si<sub>97,5</sub>-B (4 %m<sub>B</sub>) est diminuée par rapport à Si<sub>97,5</sub>, elle reste cependant un peu plus importante qu'avec l'alliage Si-B (4 %m<sub>B</sub>). Le SiC précipite sous forme de fines plaquettes, à proximité des dépôts et des impuretés (blanc) et se retrouve parfois incorporé dans de gros cristaux noirs, Figure 126b et c. Les analyses en Microsonde de Casting (FEG), réalisées sur plusieurs de ces cristaux, indiquent qu'il s'agit d'une phase de type B-Si-Al-C (~0,15 %at Al), ce qui est

cohérent avec les phases de type  $B_x(C, Si, Al)_y$ , et  $Al_{1,36}B_{24}C_4$  identifiées par S. Hayun lors de l'infiltration de compacts de poudres de  $B_4C$  avec du silicium liquide en présence d'alumine (89).

D'après ses résultats, même pour des faibles teneurs, comprises entre 0,01 et 0,05 %at, l'aluminium accroît la solubilité du bore et du carbone dans le liquide, ce qui justifie l'augmentation de la corrosion entre  $Si_{97,5}-B$  (4 % $m_B$ ) et  $Si-B$  (4 % $m_B$ ). Ainsi, avec ou sans bore, l'influence des impuretés telles que l'aluminium est double. En augmentant la solubilité du carbone dans le liquide, les impuretés augmentent les quantités, et donc la profondeur, de dépôt de  $SiC$  dissout avant d'atteindre la saturation du liquide. Puis, l'aluminium – et on peut supposer les autres impuretés métalliques (Fe, V,...), réagit avec le  $SiC$  pour former des carbures (alliage  $Si_{97,5}$ ), voire les phases de type  $B_x(C, Si, Al)_y$  lorsque l'alliage à base de silicium contient du bore. En effet, la formation de cristaux de type  $B_x(C, Si, Al)_y$  au lieu de  $B_{12}(B, C, Si)_3$ , à la surface des dépôts, indique que le bore est attiré vers les zones contenant du carbone et, surtout, des impuretés. Une fois que tout l'aluminium a réagi avec le bore,  $B_{12}(B, C, Si)_3$  se forme. Si, comme observé sur la pastille de  $SiC$  fritté, c'est le carbone qui est le réactif limitant, alors c'est  $B_x(B, Si, Al)_y$  qui se forme par la suite (Figure 123).

### II.3.2. Interactions (Si-B)<sub>L</sub>-SiC<sub>CVD</sub>-SiC<sub>p</sub>

L'effet du bore sur l'évolution des charges et des dépôts de  $SiC$  durant la siliciuration a été investigué au moyen de trois charges de  $SiC_\beta$  aux propriétés bien différentes: des fibres Hi-Nicalons S broyées, la poudre A et les whiskers. La siliciuration à 1450°C avec l'alliage  $Si-B$  (4 % $m$ ) a duré **trois heures** afin d'exacerber les différences de réactivité. Chacun de ces trois cas est détaillé ci-après.

#### ❖ Poudre de $SiC$ A

Aucune dégradation du dépôt, pourtant excédentaire en silicium, n'est observée après la siliciuration de 3h avec l'alliage  $Si-B$  (4 % $m$ ) en présence de la poudre de  $SiC$  A, Figure 127. Alors qu'avec le silicium pur des cristaux de  $SiC$  se forment à la place du dépôt et partout autour des paquets de poudre, Figure 127a et c, avec l'alliage  $Si-B$  aucun cristal de  $SiC$  ne se crée. Au lieu de cela, des gros cristaux de  $B_{12}(B, C, Si)_3$ , riches en carbone ( $B_8C_{1,8}Si_{0,2}$ ), sont répartis sur le pourtour des paquets de poudre.

Effectivement, la poudre de  $SiC$  A représente une source de carbone importante via les plans non denses à la surface des grains et au contact de l'alliage. Leur corrosion permet à elle seule de saturer le liquide, sans dissoudre le  $SiC$  du dépôt. De plus, cette poudre contient des impuretés telles que l'aluminium qui, comme vu précédemment, attirent le bore et réagissent avec. Il n'est donc pas étonnant que les cristaux borés se forment dans et au pourtour des paquets de poudre et que le dépôt reste intact.

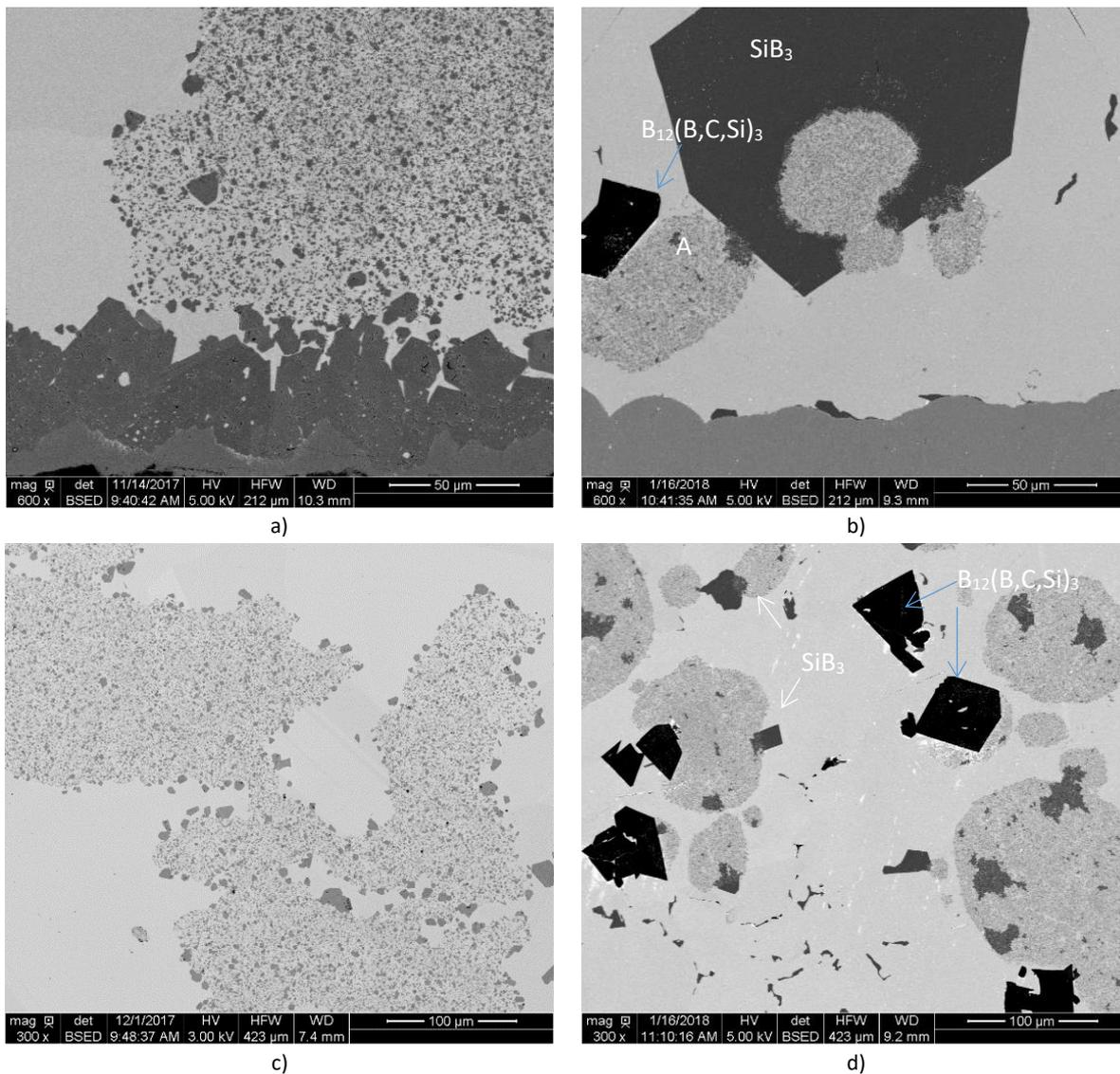


FIGURE 127. IMAGES MEB DES DEPOTS DE SiC EXCEDENTAIRE EN SILICIUM, SILICIURES 3H A 1450°C AVEC LA POUDRE DE SiC A : A) ET C) AVEC DU SILICIUM PUR, B) ET D) UN ALLIAGE Si-B 4 %M DE BORE.

## ❖ Whiskers

L'ajout de 4 % massique de bore réduit la corrosion du dépôt de SiC excédentaire en silicium en présence des whiskers de SiC<sub>β</sub>. Au bout de trois heures la surface du dépôt est légèrement dentelée, Figure 128c, et quelques gros cristaux de B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub> pauvres en carbone (EDS : B<sub>7</sub>C<sub>0,3</sub>Si<sub>2,7</sub>) sont apparus. La coalescence des whiskers a été fortement refreinée puisque ces derniers sont retrouvés intacts, Figure 128b, et sans gros cristaux de SiC comme sur la Figure 128a.

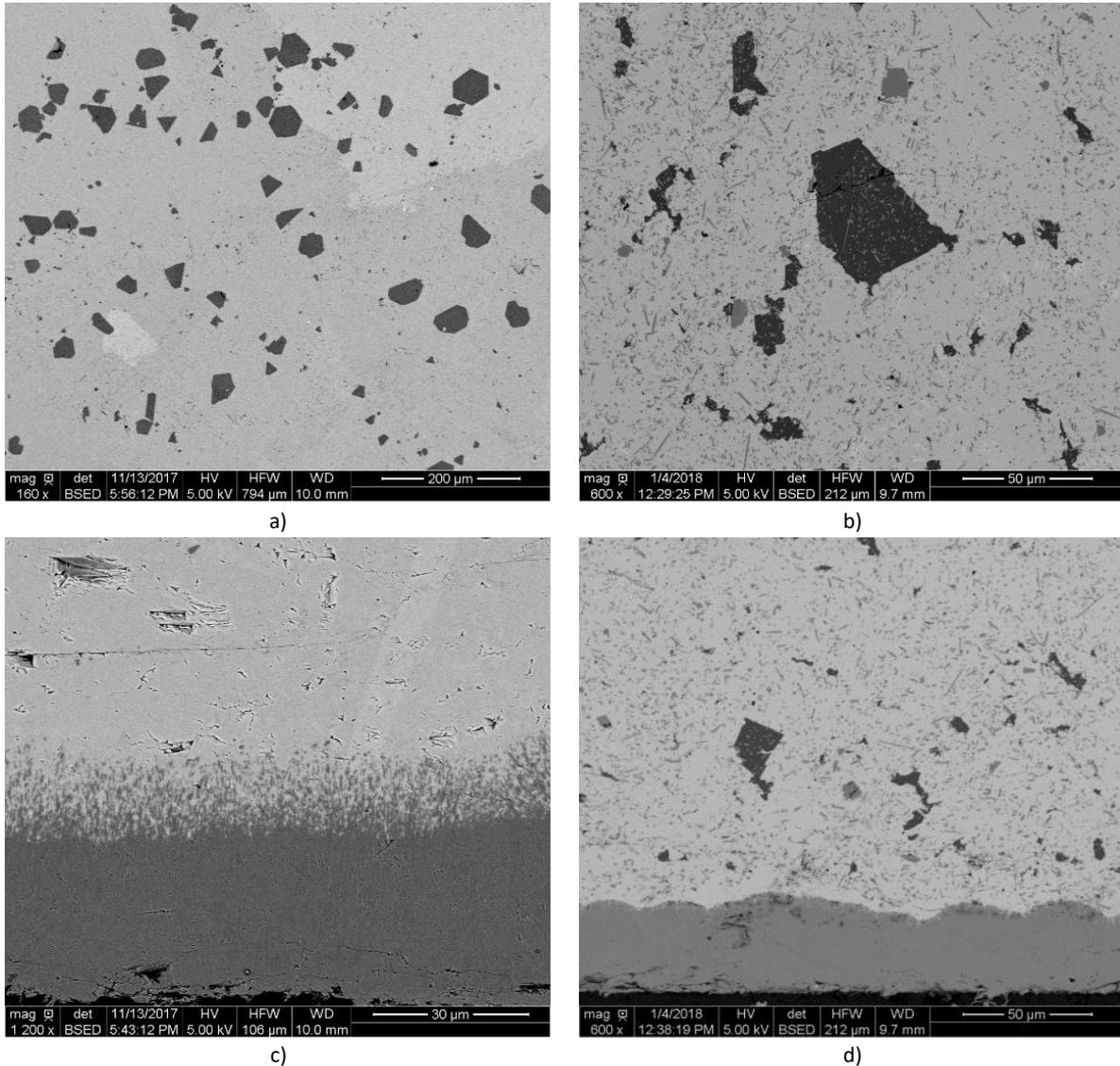


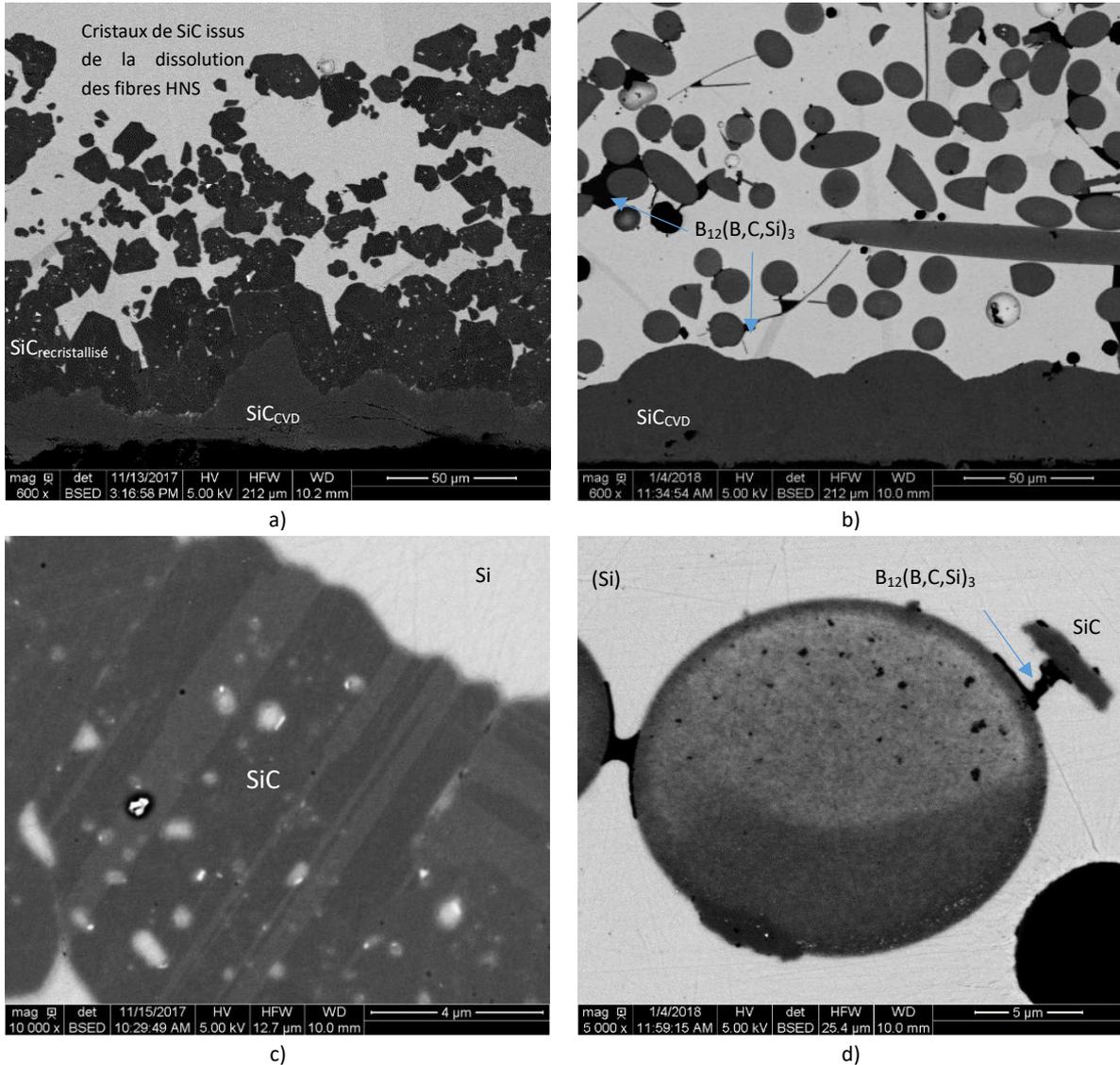
FIGURE 128. IMAGES MEB DES DÉPÔTS DE SiC EXCÉDENTAIRE EN SILICIUM, SILICIURES 3H A 1450°C AVEC LES WHISKERS DE SiC : A) ET C) AVEC DU SILICIUM PUR, B) ET D) UN ALLIAGE Si-B 4 %M DE BORE.

La stabilité de ces particules, initialement facettées et bien cristallisées, explique que c'est le dépôt qui est dégradé jusqu'à saturation en carbone du liquide et croissance de la solution solide. Ici encore, les impuretés apportées par les whiskers peuvent expliquer la localisation des cristaux à proximité des whiskers plutôt que du dépôt.

## ❖ Fibres Hi-Nicalon S

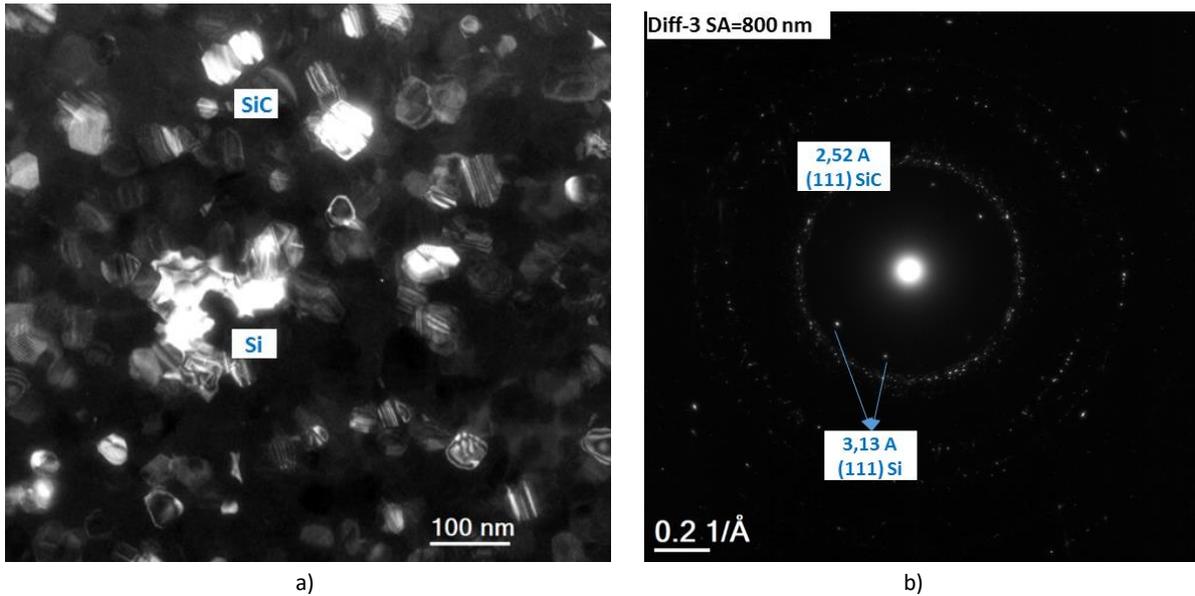
Un dernier essai a été réalisé avec des fibres de  $\text{SiC}_\beta$  Hi-Nicalon S qui contiennent initialement des rubans de carbone libre entre les grains des fibres, Figure 131a.

Tandis que les fibres et le dépôt sont complètement dissouts par le silicium liquide pur, Figure 129a et c, avec l'alliage Si-B (4 % $m_B$ ) ni les fibres, ni le dépôt ne sont dissouts (MEB). Par contre, l'alliage s'infiltré entre les cristallites des fibres (Figure 130d au MEB, Figure 130 en FN - MET).



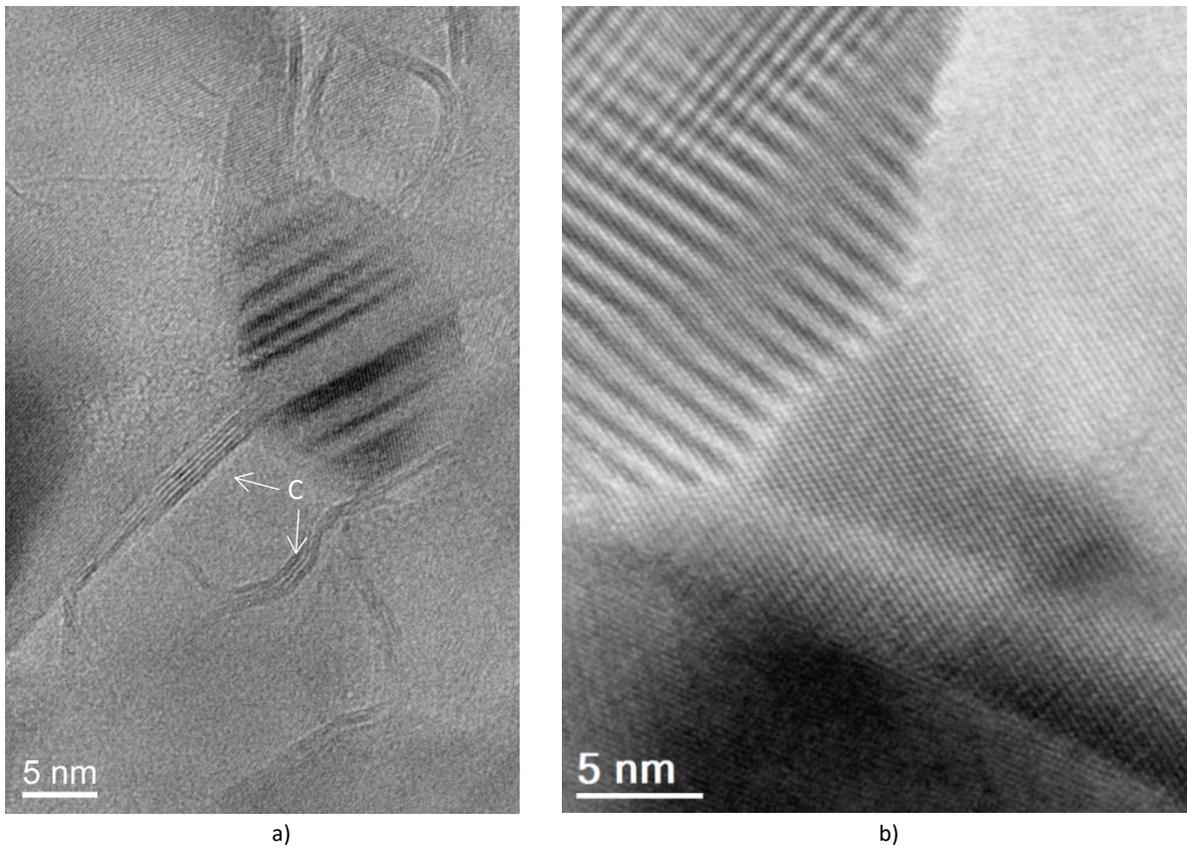
**FIGURE 129. IMAGES MEB DES DEPOTS DE SiC EXCEDENTAIRES EN SILICIUM, SILICIURES 3H A 1450°C AVEC DES FIBRES HI-NICALONS S: A) ET C) AVEC DU SILICIUM PUR, B) ET D) UN ALLIAGE SI-B 4 %M DE BORE.**

LA FIGURE C) REPRESENTE UN CRISTAL DE SiC RESULTANT DE LA DISSOLUTION D'UNE FIBRE HNS PAR LE SILICIUM LIQUIDE ET DE LA PRECIPITATION DU NOUVEAU SiC. SUR LA FIGURE D), L'ALLIAGE S'EST INFILTRÉ ENTRE LES CRISTALLITES DE LA FIBRE ET DES PRECIPITES (NOIRS) DE (SiB<sub>3</sub>) ONT PRECIPITE ENTRE LES FIBRES.



**FIGURE 130. IMAGE MET-FN DU CŒUR D'UNE FIBRE HI-NICALON S DANS LAQUELLE L'ALLIAGE S'EST INFILTRÉ (A). LA PRESENCE DU SILICIUM EST CONFIRMÉE PAR LE CLICHE DE DIFFRACTION RÉALISÉ AU CENTRE DE LA FIBRE HNS SILICIURÉE AVEC L'ALLIAGE SI-B (4 %M<sub>B</sub>). LA FAIBLE DISTANCE ENTRE LES TACHES DE Si<sub>(111)</sub> ET DE SiC<sub>(111)</sub> REND DIFFICILE LA SÉLECTION D'UNE DE CES TACHES INDÉPENDAMMENT DE L'AUTRE ET PERMET D'ÉCLAIRER LES DEUX ÉLÉMENTS SUR CE FOND NOIR.**

Initialement de forme arrondie et entourées de rubans de carbone, Figure 131a, les cristallites de SiC de la fibre sont plus facettées et mieux cristallisées après l'infiltration de l'alliage Si-B, Figure 131b. Avec un diamètre moyen de 43 nm, contre 30 à 40 nm à l'état brut, aucun grossissement ou coalescence des particules n'est mis en évidence.



**FIGURE 131. IMAGES MET FCC DE GRAINS DE SiC À L'INTÉRIEUR DES FIBRES HI-NICALON S SILICIURÉES AVEC A) DU SILICIUM PUR ET B) L'ALLIAGE SI-B (4 %M). LES RUBANS DE CARBONE PRÉSENTS INITIALEMENT À L'INTÉRIEUR DE LA FIBRE ET APRÈS SILICIURATION AVEC DU SILICIUM NE SONT PLUS DÉCÉLÉS APRÈS INFILTRATION DE L'ALLIAGE SI-B.**

La dissolution du carbone libre présent initialement dans les fibres HNS participe fortement à la saturation du liquide en carbone et justifie de ce fait l'absence de dégradation du dépôt de SiC. Par ailleurs, ce carbone, facilement accessible, favorise la croissance de gros cristaux de SiC et de  $B_{12}(B, C, Si)_3$ , riches en carbone ( $B_8C_{1,8}Si_{0,2}$ ) à proximité des fibres, comme le prévoit le diagramme ternaire pour une composition enrichie en carbone (X Figure 132).

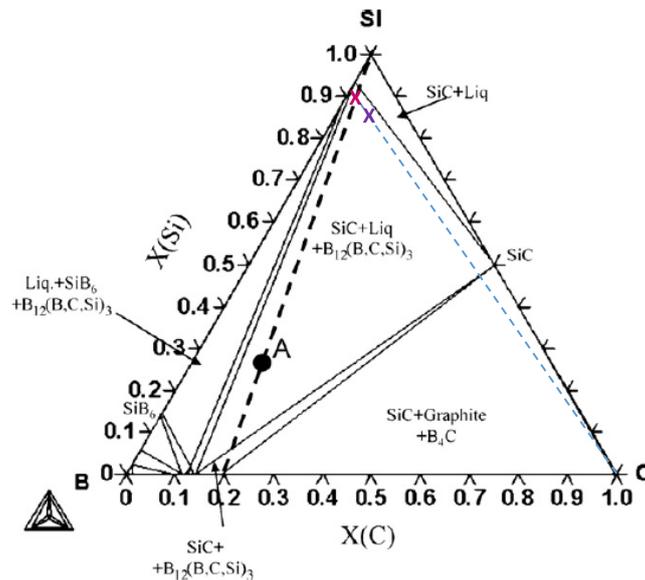


FIGURE 132. DIAGRAMME TERNAIRE Si-B-C SUR LEQUEL DEUX COMPOSITIONS A PARTIR DE L'ALLIAGE Si-B (4 %M) ONT ETE INDIQUEES : L'UNE PAUVRE EN CARBONE, ET L'AUTRE ENRICHIE EN CARBONE (CF SiC<sub>CVD</sub> + HNS) (91). UNE FOIS QUE LA SOLUTION SOLIDE EST FORMEE ET LE LIQUIDE A NOUVEAU SATURE EN CARBONE, DU CARBURE DE SILICIUM SE FORME.

### II.3.3. Conclusion

Dans cette partie, des essais avec un **alliage Si-B contenant 4% massique de bore** ont été menés pour préciser l'effet du bore sur les **impuretés (1h)**, et sur trois charges de SiC (poudre A, whiskers et fibres Hi-Nicalon S) (**3h**).

L'analyse des phases présentes dans les échantillons a été déterminante pour comprendre l'effet du bore sur les interactions entre l'alliage et le carbure de silicium. Leur localisation – à proximité du dépôt en l'absence de charges, et des charges sinon, souligne **la migration du bore vers les sources de carbone et les impuretés**. Néanmoins, aucune phase continue de type  $B_x(B,C,Si)_y$  n'a pu être observée à la surface de SiC.

L'addition conjuguée de bore et d'impuretés dans le silicium liquide a pour première conséquence d'accroître la solubilité du carbone dans le liquide. Il semble aussi que le bore entrave les interactions entre les impuretés (Al, Fe, V,...) et SiC, au profit de la formation de phases de type  $B_x(C,Si,Al)_y$  ou autres avec Fe et V, ce qui supprime presque la corrosion du dépôt lors d'une siliciuration d'une heure.

Avec des charges bien cristallisées et résistantes à la corrosion par le silicium liquide, tels les whiskers, l'apport de SiC « facilement accessible » (et intrinsèquement de carbone) est tellement faible que le dépôt est légèrement dégradé pour atteindre la saturation du liquide. En revanche, lorsque les poudres sont moins stables (poudre A : domaines cohérents petits, fautés, ...) ou qu'elles contiennent du carbone libre (HNS) leur dissolution suffit à saturer le liquide et le dépôt reste intact.

### III. CONCLUSION

L'ambition de ce chapitre était à la fois d'identifier et de comprendre l'influence de l'ajout de poudre de SiC, ou d'une modification de la composition de l'alliage, sur l'évolution de la corrosion des dépôts de SiC<sub>CVD</sub>.

Un mécanisme global a pu être proposé :

#### 1) Saturation du liquide en carbone

Dans les échantillons Si<sub>L</sub>-SiC<sub>CVD</sub>, la quantité de carbone en solution est directement liée à la dissolution du dépôt et donc à sa microstructure.

L'addition de charges de SiC (sous forme de fibres, whiskers ou poudres) accroît les surfaces de contact avec le silicium liquide et permet dans un premier temps de saturer plus vite le silicium – i.e. en dégradant moins de dépôt.

Par ailleurs, les impuretés telles que l'aluminium ou le bore augmentent la solubilité du carbone dans le silicium liquide. Il faut alors dissoudre plus de SiC pour saturer le liquide.

#### 2) Appauvrissement du liquide (silicium, ou alliage Si-B) en carbone : condition de croissance

Une fois le liquide saturé, des cristaux de SiC, B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub> ou B<sub>x</sub>(C,Si,Al)<sub>y</sub> précipitent en fonction de la composition de l'alliage. C'est la facilité de formation de la nouvelle phase qui régit la vitesse d'appauvrissement du liquide en carbone.

#### 3) Poursuite de la corrosion

La saturation du liquide en carbone est entretenue par la corrosion de SiC. En conséquent, plus la phase se forme vite (SiC >> B<sub>x</sub>(C,Si,Al)<sub>y</sub> > B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub>), plus la reprise de la corrosion est rapide.

Lorsque les cinétiques de formation des nouvelles phases sont lentes (B<sub>12</sub>(B,C,Si)<sub>3</sub> ou B<sub>x</sub>(C,Si,Al)<sub>y</sub>), ou que la croissance de SiC est trop énergétique – nucléation 2D, le liquide reste longtemps saturé en carbone. La corrosion de SiC est alors ralentie. Au contraire, lorsque la croissance de la phase est encouragée – croissance par avancée de marche de SiC<sub>β</sub> à la surface des particules rugueuses de SiC<sub>β</sub>, alors la corrosion est encouragée pour pallier l'appauvrissement en carbone de la phase liquide.

A priori, les impuretés sont aussi des sites de nucléation et de croissance de SiC privilégiés.



# CONCLUSION



Cette thèse s'inscrit un contexte industriel d'allègement des structures des futurs moteurs d'avion civil afin d'en augmenter la température de travail, donc le rendement, et de réduire la consommation de carburant et d'émissions polluantes. Pour répondre à ces attentes, les matériaux composites (CMC) SiC/SiC sont développés depuis plus d'une vingtaine d'années. Plus légers, inertes chimiquement et capables de conserver de bonnes propriétés mécaniques à haute température, les matériaux composites SiC/SiC et SiC/SiC+Si sont des candidats prometteurs pour remplacer les matériaux métalliques, dans les aubes de turbine notamment.

Les CMC SiC/SiC sont constitués d'un renfort fibreux de SiC, d'une interphase et d'une matrice de SiC. Un des enjeux est d'élaborer la matrice la plus dense possible, le plus rapidement possible. Si le dépôt de SiC par voie gazeuse permet d'élaborer une matrice très réfractaire uniquement composée de SiC, ce procédé est long (une centaine d'heures) et coûteux. De plus la porosité résiduelle est importante (~15%). Alors, mieux que la CVI, l'infiltration de silicium liquide dans une préforme de fibres de SiC, préalablement comblée avec de la poudre de SiC, permet d'atteindre une porosité résiduelle inférieure à 5%, en quelques heures seulement.

Toutefois la littérature fait état d'interactions entre le silicium liquide et le carbure de silicium (fibres et revêtement). Ces interactions pouvant conduire à la destruction des fibres de SiC, et donc menacer la santé finale du composite, il est essentiel de les contrôler, ce qui est l'objectif de cette thèse.

Pour mener à bien ces travaux, un état de l'art a été dressé sur le carbure de silicium, sa microstructure lorsqu'il est élaboré par voie gazeuse (CVD/CVI) et les moyens de caractérisation associés. Bien qu'étudié depuis 50 ans, le SiC<sub>CVD/CVI</sub> n'a jamais été décrit et caractérisé dans son intégralité et les interactions Si<sub>L</sub>-SiC<sub>CVD/CVI</sub> ont fait l'objet de peu d'études. Ce manque d'informations approfondies a guidé le déroulement de cette thèse : caractérisation de SiC (dépôt ou charge) et étude de sa corrosion par le silicium liquide. Pour ce faire, la MET, l'EBS, la DRX et la spectroscopie Raman ont été employés – d'abord considérés séparément pour leur sensibilité aux défauts et leurs échelles d'analyse, appliquées aux dépôts de SiC bruts, puis corrélées.

Ainsi, la structure colonnaire des dépôts de SiC a été mise en avant à l'aide de l'EBS et la MET. Les colonnes sont de taille et de forme variable en fonction des conditions de dépôts. Des excroissances peuvent se développer entre les colonnes, et certains dépôts présentent de grandes zones de SiC désorganisées, ce que la MET illustre. Ces observations locales ont pu être confortées à l'aide de la spectroscopie Raman et de l'indicateur  $T_D$  défini dans ces travaux à partir de la déconvolution des spectres Raman et d'un calcul de ratio d'aires.

La plupart des dépôts de SiC étudiés sont orientés préférentiellement  $\langle 111 \rangle$  (DRX). Cette information est aussi accessible en EBS, via les cartographies de distribution d'orientations et de directions, et en MET avec les FN et DEAS – même si cette analyse est plus locale. Les fautes d'empilement dans la direction de croissance, ou au sein de ces colonnes  $\langle 111 \rangle$  sont très nombreuses, ce qui justifie de parler de Polytype Désordonné Uni directionnellement. Cela se traduit en DRX par l'épaulement du pic (111) et en spectroscopie Raman par l'élargissement des pics, voire l'apparition de nouvelles raies sur le spectre Raman (cf  $T_c'$  et  $T_c''$ ).

Enfin, un dépôt de SiC<sub>CVD/CVI</sub> se définit certes par la forme de ses colonnes, par sa cristallinité (texture cristalline, densité de défauts, ...), mais aussi par sa composition. La présence de carbone ou

silicium libre est détectée à l'aide de la spectroscopie Raman et du carbone libre a même été observé dans des zones désorganisées (MET).

Les dépôts bruts ont été catégorisés selon ces trois critères, puis siliciurés<sup>38</sup>. Les essais, surtout ceux réalisés à 1550°C, ont montré de grandes disparités de résistance à la corrosion par le silicium liquide (corrosion en front ou en canaux). En effet, le silicium liquide révèle la microstructure des dépôts (MEB) en dégradant les plans non denses du SiC (220), (311), ... i.e. les zones désorganisées et les bords de colonnes et excroissances. L'orientation préférentielle des dépôts et leur microstructure jouent un rôle capital dans la résistance à la corrosion des dépôts, si bien que pour être résistant, un dépôt de SiC doit être pur et constitué de larges colonnes de SiC orientées préférentiellement <111>, aux bords rectilignes, bien juxtaposées (sans aucune excroissance ou zone désorganisée entre) et perpendiculaires au substrat. Pour compléter ces travaux, il serait intéressant d'envisager des monocristaux de 3C-SiC, 4H-SiC et 6H-SiC pour étudier leur résistance à la corrosion par le silicium liquide en fonction de leurs plans cristallins.

Une fois la corrosion des dépôts par le silicium comprise, les travaux ont porté sur la modulation des interactions, d'abord en introduisant des charges (poudres et whiskers) de SiC, puis en modifiant la composition de l'alliage infiltrant.

Les charges ont été retenues pour leur polytype, leur cristallinité et leurs différents états de surface (rugueux ou plutôt lisse/plan, surface spécifique). En présence de poudres qui favorisent la croissance de SiC par avancée de marches, i.e. les poudres de SiC<sub>β</sub>, très fautées, avec un état de surface très irrégulier, la corrosion des dépôts peu résistants (SiC + Si, SiC + C) est exacerbée ; les grains se facettent, et de gros cristaux de SiC se forment en bord de paquets de poudre. En revanche, en présence de poudres de SiC<sub>α</sub>, dont la surface est relativement lisse, ou de poudres monocristallines de SiC<sub>β</sub>, dont la surface est constituée de terrasses, la croissance de SiC<sub>β</sub> est beaucoup moins favorable énergétiquement (par nucléation 2D). La corrosion des dépôts est alors fortement diminuée.

L'avantage d'introduire des charges de SiC est d'offrir de nouvelles zones de dissolution et de saturer plus vite le silicium. Cela doit, dans un premier temps, diminuer la corrosion des dépôts. Cependant ces poudres offrent aussi des surfaces pour la croissance de nouveau SiC<sub>β</sub> par épitaxie en phase liquide. Or, plus les poudres sont favorables à la croissance de SiC, plus le silicium s'appauvrit vite en carbone et plus la dissolution est encouragée. Tout l'enjeu est donc d'introduire des charges de SiC pour apporter de nouveaux sites de dissolution et saturer plus vite le silicium liquide, en ayant dissout le moins de dépôt, mais de ne pas favoriser la croissance de SiC à la surface de ces poudres, au risque d'accroître la cinétique de dissolution-précipitation. Employer une poudre dont les grains sont facettes permet donc de limiter la corrosion des dépôts<sup>39</sup>.

---

<sup>38</sup> Pour s'affranchir de l'influence des impuretés métalliques susceptibles d'interagir avec le SiC, les échantillons ont été siliciurés avec du silicium pur à 99,9999%.

<sup>39</sup> Rappelons que dans cette étude, aucune influence notable des impuretés provenant des poudres n'a été relevée. S'il est probable qu'elles soient restées confinées au sein des paquets de poudre, il faudra toutefois ne pas négliger cet aspect lors d'une infiltration de silicium liquide. En montant, le silicium liquide peut progressivement se charger en impuretés. Par précaution il est donc préférable que les poudres en contiennent le moins possible et utiliser du silicium de grande pureté.

Les alliages silicium-bore constituent le deuxième, et dernier, axe de modulation des interactions de cette étude. La littérature s'y rapportant est presque inexistante. Uniquement constituée de brevets, elle a toutefois permis de définir les compositions de l'alliage retenues pour les essais. Les travaux portant sur les interactions  $\text{Si}_L\text{-B}_4\text{C}$  ont aussi apporté un éclairage important sur le système Si-B-C, en proposant notamment deux diagrammes ternaires à 1450°C et 1480°C. Alors, afin de définir quel diagramme de phase Si-B-C utiliser, les premiers travaux se sont concentrés sur les conditions de formation de la solution solide  $\text{B}_{12}(\text{B,C,Si})_3$ . Le diagramme de S. Hayun a été retenu et a permis d'expliquer l'effet de la teneur en bore de l'alliage Si-B sur les interactions  $(\text{Si-B})_L\text{-SiC}$ .

Ajouté en trop faible teneur, le bore augmente la solubilité du carbone, provenant du SiC, dans l'alliage Si-B et accroît la corrosion des dépôts. Mais, pour une teneur en bore contrôlée, 4 %m, de l'alliage Si-B, le bore agit positivement sur la corrosion des dépôts. En effet, avec cette composition, la solution solide  $\text{B}_{12}(\text{B,C,Si})_3$  est en équilibre avec le liquide saturé en carbone et le SiC. La formation de cette phase étant lente, l'appauvrissement du liquide en carbone est fortement ralenti ce qui empêche toute dissolution ultérieure de SiC (charge ou dépôt). Une phase borée protectrice à la surface de SiC pourrait aussi expliquer la diminution de la corrosion des dépôts. Sa présence, ou son absence, restent encore à démontrer, à l'aide de HR-EELS notamment.

Une voie d'amélioration serait d'envisager l'introduction de poudres de  $\text{B}_4\text{C}$  au sein des charges de SiC pour introduire simultanément une source de carbone et de bore. Cette perspective est d'autant plus séduisante que le silicium liquide réagit préférentiellement avec le  $\text{B}_4\text{C}$  plutôt que le SiC, mais est soumise à la difficulté d'approvisionnement selon la réglementation REACH<sup>40</sup>.

Pour conclure, la caractérisation multi-échelles de dépôts de SiC élaborés par voie gazeuse a permis de proposer une classification du  $\text{SiC}_{\text{CVD/CVI}}$  selon trois critères : la composition, l'orientation préférentielle et la morphologie des colonnes. Cette classification est d'autant plus importante qu'elle est directement liée à la résistance à la corrosion par le silicium liquide des dépôts. Enfin, le travail mené sur l'influence de l'alliage Si-B sur les interactions  $\text{Si}_L\text{-SiC}_{\text{CVD/CVI}}$  permet à la fois d'expliquer les revendications des brevets, accentue l'intérêt porté à la solution solide  $\text{B}_{12}(\text{B,C,Si})_3$  et élargit le champ d'application des diagrammes Si-B-C, jusqu'à présent utilisés seulement pour l'étude des RBBC<sup>41</sup>.

---

<sup>40</sup> REACH : Règlement de l'Union Européenne s'appliquant aux substances chimiques pour en identifier et gérer les risques.

<sup>41</sup> RBBC : Reaction-Bonded Boron Carbide. Ces matériaux sont élaborés en infiltrant du silicium liquide dans des compacts de poudre de  $\text{B}_4\text{C}$ , SiC et parfois carbone.



# REFERENCES

1. <http://www.cleansky.eu/>. [En ligne]
2. <https://leehamnews.com/2012/02/15/pw-gtf-cfm-leap-market-share/>. [En ligne]
3. Willemin, S. *Mécanismes de ruine d'un matériau composite à fibres Hi-Nicalon S*. Université de Bordeaux : Thèse de doctorat., 2017.
4. R.N. Singh, A.R. Gaddipati. *Composite containing coated fibrous materials*. 4889686 US, 26 12 1989.
5. Lau, S.K. *Boron carbide based ceramic matrix composites*. US2001/029439 US, 19 09 2001.
6. Gray, P. *Method for performing silicon melt infiltration of ceramic matrix composites*. 20060163773A1 US, 2005.
7. Marchais, A. *Etude des mécanismes de montée capillaire du silicium liquide au sein d'une préforme en silicium liquide au sein d'une préforme en carbure de silicium*. s.l. : Université de Bordeaux 1, 2016. Thèse de doctorat.
8. Acheson, E.G. *Production of artificial crystalline carbonaceous materials*. 492767 US, 1892.
9. *Materials Properties and Characterization of SiC*. K. Järrendahl, R.F. Davis. 1998, Semiconductors and Semimetals.
10. Dompont, D. *Etude de la transition 3C-6H au sein de monocristaux de 3C-SiC : approche par diffusion diffuse des rayons X*. Université de Limoges : Thèse de doctorat, 2012.
11. *Mechanism of Reactions in the SiI + Cf System and the Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Silicon Carbide*. R. Pampuch, J. Bialoskorski, E. Walasek. 1987, Ceramics International, Vol. 13, pp. 63-68.
12. *Thermodynamic calculation of the ternary system Al-Si-C*. J. Grobner, H.L. Lukas, F. Aldinger. 2, 1996, CALPHAD, Vol. 20, pp. 247-254.
13. *General principles of growing large size-single crystals of various silicon carbide polytypes*. Y.M. Tairov, V.F. Tsvetkov. 1, 1981, Journal of Crystal Growth, Vol. 52, pp. 146-150.
14. *Recent developments in SiC single-crystal electronics*. P.A. Ivanov, V.E. Chelnokov. 7, 1992, Semiconductor Science and Technology, Vol. 7, pp. 863-880.
15. *Matériaux semiconducteurs à grand gap : le carbure de silicium (SiC)*. Camassel, J. 2012, Techniques de l'ingénieur Technologies des dispositifs actifs, Vol. TIB286DUO.
16. *Formation of <111> fiber texture in  $\beta$ -SiC films deposited on Si(100) substrates*. V. Radmilovic, U. Dahmen, D. Gao, C.R. Stoldt, C. Carraro, R. Maboudian. 1, 2007, Diamond & Related Materials, Vol. 16, pp. 74 – 80.
17. *Structural analysis of chemical vapor deposited  $\beta$ -SiC coatings from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> gas precursor*. R.J. Liu, C.R. Zhang, X.G. Zhou, Y.B. Cao. 1-2, 2004, Journal of crystal growth, Vol. 270, pp. 124-127.
18. *EBSD for microstructure and property characterization of the SiC-coating in TRISO fuel particles*. L. Tan, T.R. Allen, J.D. Hunn, J.H. Miller. 2-3, 2008, Journal of Nuclear Materials, Vol. 372, pp. 400-404.
19. *The microstructure of SCS-6 SiC fiber*. X.J. Ning, P. Pirouz. 10, 1991, Journal of Materials Research, Vol. 6, pp. 2234-2248.

20. *Silicon carbide filaments : microstructure*. S.R. Nutt, F.E. Wawner. 1985, S.R. Nutt, F.E. Wawner, Vol. 20, pp. 1953-1960.
21. *Raman study of SiC fibres made from polycarbosilane*. Y. Sasaki, Y. Nishina, M. Sato, K. Okama. 1987, Journal of materials Science, Vol. 22, pp. 443-448.
22. *A microstructural study of silicon carbide fibres through the use of Raman spectroscopy*. Y. Ward, R.J. Young, R.A. Shatwell. 2001, Journal of Materials Science, Vol. 36, pp. 55-66.
23. *Analysis of microstructure of silicon carbide fiber by Raman spectroscopy*. B. Jin, N. Shi. 2, 2008, Journal of Science and Technology, Vol. 24, pp. 261-264.
24. *Effect of heat treatment on the microstructure and tensile strength of KD-II SiC fibers*. S. Cao, J. Wang, H. Wang. 2016, Materials Science & Engineering A, Vol. 673, pp. 55-62.
25. *Observation of Si in SiC composite fibers : a micro-Raman investigation*. J. Kim, S. Tlali, H.E. Jackson, J.E. Webb, R.N. Singh. 1996, Applied Physics Letters, Vol. 68, pp. 2352-2354.
26. *Creep of chemically vapour deposited SiC fibers*. Dicarlo, J.A. 1986, Journal of Materials Science, Vol. 21, pp. 217-224.
27. *Thermomechanical properties of chemically Vapor deposited silicon carbide filaments*. M.K. Brun, M.P. Borom. 10, 1989, Journal of American Ceramic Society, Vol. 72, pp. 1993-1996.
28. *High temperature structural stability of chemically vapor-deposited silicon carbide filaments*. E. Lara-Curzio, S.S. Sterstein, C.R. Hubbard, B. Cavin, W. Porter. 1993, Materials Science and Engineering, Vol. A172, pp. 167 – 171.
29. *Microstructure of SiC prepared by chemical vapor deposition*. S. Shinozaki, H.Sato. 1978, pp. 425-429.
30. *HREM identification of "one-dimensionnaly-disordered" polytypes in the SiC (CVI) matrix of SiC/SiC composites*. S. Schamm, A. Mazel, D. Dorignac, J. Sevely. 1991, Microscopy Microanalytical Microstructure, Vol. 2, pp. 59-73.
31. *Raman investigation of defective SiC nanocrystals*. Z. Xiao, Y. Yang, S. Ouyang, Z. Kou, B. Huang, X. Luo. 2015, Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 46, pp. 1225-1229.
32. *Aspect of "one dimensional disorder" in silicon carbide*. Shinozaki, S. 1978, Acta Metallurgica, Vol. 26, pp. 769-776.
33. *Matrix characterization of fibre-reinforced SiC matrix composites fabricated by chemical vapor infiltration*. D.P. Stinton, D.M. Hembree, K.L. More, B.W. Sheldon, T.M. Besmann, M.H. Headinger, R.F. Davis. 1995, Journal of Materials Science, Vol. 30, pp. 4279-4285.
34. *High resolution electron microscopy of interfaces in CVD béta-SiC*. S. HagEge, D. Shindo, K. Hiraga, M. Hirabayashi. 51, 1990, Journal de Physiques Colloques, Vol. C1, pp. C1-167-C1-172.
35. *Atomic structure analysis of Sigma 3, 9 and 27 boundary, and multiple junctions in béta-SiC*. K. Tanaka, M. Kohyama. 2, 2003, Jeol News, Vol. 38, pp. 8-10.
36. *The béta-alpha transformation in polycrystalline SiC : III the thickening of alpha plates*. L.U. Ogbuji, T.E. Mitchell, A.H. Heuer. 2, 1981, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 64, pp. 91-99.
37. *Volume changes during melting and heating of silicon and germanium melts*. V.M. Shchelikov, O.D. Glazov. 3, 2007, High Temperatures, Vol. 38, pp. 405-412.

38. *Survey on wetting of SiC by molten metals*. G.W. Liu, M.L. Muolo, F. Valenza, A. Passerone. 2010, *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 1177-1188.
39. *Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide*. S.N. Nesmelov, D.D. Perevislov. 9-10, 2015, *Glass and Ceramics*, Vol. 71, pp. 313-319.
40. *Silica on silicon carbide*. V. Presser, K.G. Nickel. 2008, *Critical review in Solid State and Materials Sciences*, Vol. 33, pp. 1-99.
41. *Dynamics of Wetting in Reactive Metal/Ceramic Systems: Linear Spreading*. K. Landry, N. Eustathopoulos. 10, 1996, *Acta Materialia*, Vol. 44, pp. 3923-3932.
42. *The preparation and properties of self-bonded silicon carbide*. P. Popper, D.G. Davies. 8, 1961, *Powder Metallurgy Review*, Vol. 4, pp. 113-127.
43. C.W. Forrest, P. Kennedy, J.V. Shennan. *The Fabrication and Properties of Self-bonded Silicon Carbide Bodies*. UKAEA : Reactor Group,, 1970.
44. *Solubility of Carbon in Liquid Silicon Equilibrated with Silicon Carbide*. K. Yanaba, M. Akasaka, M. Takeuchi, M. Watanabe, T. Narushima, Y. Igushi. 11, 1997, *Materials Transactions*, Vol. 38, pp. 990-994.
45. *Microstructural characterisation of "REFEL" (reaction-bonded) silicon carbides*. G.R. Sawyer, T.F. Page. 1978, *Journal of Materials Science*, Vol. 13, pp. 885-904.
46. *Solubility of Carbon in Silicon and Germanium*. R. Scace, G. Slack. 6, 1959, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 30, pp. 1551-1555.
47. *Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide*. J.N. Ness, T.F. Page. 4, 1986, *Journal of Materials Science*, Vol. 21, pp. 1377-1397.
48. *Growth of SiC particles in reaction sintered SiC*. O.P. Chakrabarti, P.K. Das, J. Mukerji. 2001, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 67, pp. 199-202.
49. *Beta to alpha transformation in polycrystalline SiC : I, microstructural aspect*. AH. Heueur, G.A. Fryburg, L.U. Ogbuji, T.E. Mitchell. 9-10, 1978, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 61, pp. 406-412.
50. *Liquid-phase reaction-bonding of silicon carbide using alloyed silicon-molybdenum melts*. R.P. Messner, Y.M. Chiang. 5, 1990, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 73, pp. 1193-1200.
51. *Recrystallisation and phase transformation in reaction-sintered SiC*. S. S. Shinozaki, J.E. Noakes. 5-6, 1978, *Journal of the American Society*, Vol. 61, pp. 237-242.
52. *Microstructural analysis of liquid-phase-sintered beta silicon carbide*. G.D. Zhan, Y. Ikhuhara, M. Mitomo, R.J. Xie, T. Sakum, A.K. Mukherjee. 2, 2002, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85, pp. 430-436.
53. *Beta to alpha Transformation in Polycrystalline SiC : II, interfacial Energetics*. T.E. Mitchell, L.U. Ogbuji, A. Heueur. 9-10, 1978, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 61, pp. 412-413.
54. *Thermal Stability of Melt Infiltrated SiC/SiC Composites*. R.T. Bhatt, J.A. Dicarolo, T.R. Mccue. Hoboken : W. M. Kriven and H.-T. Lin, 2003. 27th Annual Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings.

55. J.A. DiCarlo, H-M. Yun, G.N. Morscher, R.T. Bhatt. SiC/SiC composites for 1200°C and above. *Handbook of Ceramic Composites*. Springer, Boston, MA : Bansal N.P. (eds) , 2005, pp. 77-98.
56. *Microstructural and mechanical characteristics of SiC/SiC composites with modified-RS process*. S.P. Lee, Y. Katoh, J.S. Park, S. Dong, A. Kohyama, S. Suyama, H.K. Yoon. 2001, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 289, pp. 30-36.
57. *Effect of microstructure on the resilience of silicon carbide to palladium attack*. E. Lopez-Honorato, K. Fu, P.J. Meadows, J. Tan, Ping Xioa. 12, 2010, *Journal of American Society*, Vol. 93, pp. 4135-4141.
58. *Silver diffusion in silicon carbide coatings*. E. Lopez-Honorato, H. Zhang, D.X. Yang, P. Xiao. 9, 2011, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 94, pp. 3064-3071.
59. *The role of Pd in the transport of Ag in SiC*. E.J. Olivier, J.H. Neething. 2013, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 432, pp. 252-260.
60. *EBSD investigation of SiC for HTR fuel particles*. D. Helary, O. Dugne, X. Bourrat, P.H. Jouneau, F. Cellier. 3, 2006, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 350, pp. 332 -335.
61. *Review Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction*. Humphreys, F. J. 16, 2001, *Journal of Materials Science*, Vol. 36, pp. 3833-3854.
62. *Microstructure of TRISO coated particles from the AGR-1 experiment: SiC grain size and grain boundary character*. R. Kirchhofer, J.D. Hunn, P.A. Demkowicz, J.I. Cole, B.P. Gorman. 1-3, 2013, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 432, p. 213.
63. *Influence of SiC grain boundary character on fission product transport in irradiated TRISO fuel*. T.M. Lillo, I.J. van Rooyen. 2016, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 473, pp. 83-92.
64. *Palladium transport in SiC*. E.J. Olivier, J.H. Neething. 2012, *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 244, pp. 25-33.
65. *Examination of the interaction between liquid silicon and bulk silicon carbide*. J. Roger, A. Marchais, Y. Le Petitcorps. 2015, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 426, pp. 1-8.
66. *Thermochemical and kinetic databases for the solar cell silicon materials*. K. Tang, E.J. Ovreid, G. Tranell, M. Tangstad. Helsinki, Finland : s.n., 2010. The Twelfth International Ferroalloys Congress. pp. 619-630.
67. *Dissolution of polycrystalline silicon carbide in liquid silicon*. V.N. Eremenko, G.G. Gnesin, M.M. Churakov. 6, 1972, *Poroshkovaya Metallurgiya*, Vol. 114, pp. 55-59.
68. *SiC crystal growth from transition metal silicide fluxes*. G. Yang, R. Wu, M. Gao, J. Chen, Y. Pan. 5, 2007, *Crystal Research and Technology*, Vol. 42, pp. 445-450.
69. *Kinetic control of silicon carbide/metal reactions*. J.S. Park, K. Laundry, J.H. Perepezko. 1999, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 259, pp. 279-286.
70. *Stable and metastable phase equilibria in the chemical interaction between aluminium and silicon carbide*. J.C. Viala, P. Fortier, J. Bouix. 3, 1990, *Journal of Materials Science*, Vol. 25, pp. 1842–1850.
71. *Corrosion of technical ceramics by molten aluminium*. U. Schwabe, L.R. Wolff, F.J.J. van Loo, G. Ziegler. 6, 1992, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 9, pp. 407-415.
72. *Kinetics of silicon-metal alloy infiltration into porous carbon*. J. Yang, O.J. Ilegbusi. 2000, *Composites : Part A*, Vol. 31, pp. 617-625.

73. *A novel approach to synthesize SiC particles by in situ reaction in Al-Si-C alloys*. X. Du, T. Gao, D. Li, Y. Wu, X. Liu. 2014, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 588, pp. 374–377.
74. *The B-Si (Boron-Silicon) System*. R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian. 5, 1984, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 5, pp. 478-484.
75. *Thermodynamics of boron in a silicon melt*. R. Noguchi, K. Suzuki, F. Tsukihashi, N. Sano. 1994, *Metallurgical and materials transactions B*, Vol. 25B, pp. 903-907.
76. *Thermodynamic properties and phase equilibria in the Si-B system*. A.I. Zaitsev, A.A Kodentsov. 2, 2001, *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 22, pp. 126-135.
77. *Thermodynamic properties and phase equilibria in the Si-B*. Zaitsev, A.I. 2, 2002, *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 72, pp. 183-192<sup>2</sup>.
78. *Variation of silicon melt viscosity with boron addition*. S. Nishimura, S. Matsumoto, K. Terashima. 2002, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 237-239, pp. 1667-1670.
79. *Thermodynamics of impurity elements in solid silicon*. T. Yoshikawa, K. Morita, S. Kawanishi, T. Tanaka. 2010, *Journal of Alloys and Compound*, Vol. 490, pp. 31-41.
80. *Binary phase diagrams and thermodynamic properties of silicon and essential doping elements*. A. Mostafa, M. Medraj. 2017, *Materials*, Vol. 10, pp. 676-725.
81. *Thermodynamic assessment of the B-C-Si system*. H.M. Chen, H.Y. Qi, F. Zheng, L.B. Liu, Z.P. Jin. 2009, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 481, pp. 182-189.
82. *Optimization of Thermodynamic Data for Silicon Borides*. R.R Dirk, K.E. Spear. 1987, *Calphad*, Vol. 11, pp. 167–175.
83. *The coexistence of silicon borides with boron-saturated silicon: Metastability of SiB<sub>3</sub>*. Aselage, T.L. 7, 1998, *Journal of Materials research*, Vol. 13, pp. 1786-1794.
84. *The Crystal Structure of B<sub>2</sub>,<sup>89</sup> Si*. B. Magnusson, C. Brosset. 1962, *Acta. Chem. Scand.*, Vol. 16, pp. 449-455.
85. S. Fries, H.L. Lukas. System B-Si. [auteur du livre] A.T. Rand, M.H. Eds I. Ansara. *COST 507. Thermochemical Database for Light Metal Alloys*. Brussels, Belgium : Office for Official Publications of the European Communities, 1998, Vol. 2, pp. 126-128.
86. *Solid Solubility and Diffusion Coefficients of Boron in Silicon*. G.L. Vick, K.M. Whittle. 1969, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 116, p. 1142.
87. F.E. Anderson, K.R. McNerney, S.M. Brazil. *Boron-silicon-carbon ceramic materials and method of making*. US 20110009255 A1 US, 13 January 2011.
88. Telle, R. *Structure and properties of Si-doped boron carbide*. s.l. : R. Freer, 1990. pp. 249-267.
89. *The effect of aluminum on the microstructure and phase composition of boron carbide infiltrated with silicon*. S. Hayun, H. Dilman, M.P. Dariel, N. Frage. 2009, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 118, pp. 490–495.
90. *Development of multi-phase B-Si-C ceramic composite by reaction sintering*. D. Mallick, T.K. Kayal, J. Ghosh, O.P. Chakrabarti, S.L Biswas, H.S. Maiti. 2009, *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 1667-1669.

91. *The morphology of ceramics phases in BxC-SiC-Si infiltrated composites.* S. Hayun, N. Frage, M.P. Dariel. 2006, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 179, pp. 2875-2879.
92. *Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon.* S. Hayun, A. Weizmann, M.P. Dariel, N. Frage. 2010, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 30, pp. 1007-1014.
93. *Time and temperature dependence of the solubility of carbon in liquid silicon equilibrated with silicon carbide and its dependence on boron levels.* H. Dalaket, M. Tangstad. 5, 2009, Materials Transactions, Vol. 50, pp. 1152-1156.
94. *How to tame the aggressiveness of liquid silicon in the LSI process.* B. Mainzer, K. Kelm, P. Watermeyer, M. FreiB, D. Koch. 2017, Key Engineering Materials, Vol. 742, pp. 238-245.
95. *Solid solubility of aluminium and boron in silicon carbide.* Y. Tajima, W.D. Kingery. 1982, Communications of the American Ceramic Society, pp. 27-29.
96. *Are polytype transitions possible during boron diffusion?* Pezoldt, J. 1995, Materials Science and Engineering B29, pp. 99-104.
97. *Detection of boron segregation to grain boundaries in silicon carbide by spatially resolved electron energy-loss spectroscopy.* H. Gu, Y. Shinoda. 2, 1999, Journal of American Ceramic Society, Vol. 82, pp. 469-472.
98. *Formation of precipitates in heavily boron doped 4H-SiC.* M.K. Linnarsson, M.S. Janson, N. Nordell, J. Wong-Leung, A. Schöner. 15, 2006, Applied Surface Science, Vol. 252, pp. 5316-5320.
99. *Occurrence and Distribution of Boron-Containing Phases in Sintered  $\alpha$ -Silicon Carbide.* K.L. More, C.H. Carter, J. Bentley, W.H. Wadlin, L. Lavanier, R.F. Davis. 9, 1986, Journal of American Society, Vol. 69, pp. 695-698.
100. Hovden, Sigurd Slettemark. A TEM Study of Boron-implanted Cubic Silicon Carbide, for Solar Cell Applications. 2016.
101. *Structural and textural changes of CVD-SiC to indentation, high temperature creep and irradiation.* G. Chollon, J.M. Vallerot, D. Helary, S. Jouannigot. 2-3, 2007, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp. 1503-1511.
102. *Microstructure and thermal residual stress analysis of Si fiber through Raman spectroscopy.* Z. Xiao, Y. Yang, N. Jin, S. Liu, X. Luo, B. Huang. 2013, Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 44, pp. 1306-1311.
103. *Advanced characterization techniques for SiC and Pyc coatings on high-temperature reactor fuel particules.* D. Helary, O. Dugne, X. Bourrat. 2008, Journal of Nuclear Materials, Vol. 373, pp. 150-156.
104. *Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening.* Ungar, T. 2004, Scripta Materialia, Vol. 51, pp. 777-781.
105. *Computer simulations of diffraction effects due to stacking faults in beta-SiC : I, simulation results.* V.V. Pujar, J.D. Cawley. 7, 1997, Journal of American Ceramic Society, Vol. 80, pp. 1653-1662.
106. *Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen.* Scherrer, P. 1918, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, mathematisch-physikalische Klasse, pp. 98-100.

107. *Issues in determining size of nano-crystalline ceramic particles by X-ray diffraction*. Yashpal, V. Sharma, B.V.M. Kumar. 2015, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 2, pp. 3534 – 3538.
108. *The meaning of size obtained from broadened X-ray diffraction peaks*. Ungar, T. 2003, *Advanced Engineering Materials*, pp. 323-329.
109. *Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars*. Harris, G.B. 336, 1952, *Philosophical Magazine*, Vol. 43, pp. 113-123.
110. M. Karlik, B. Jouffrey. Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET): Microscope, échantillons et diffraction. *Techniques de l'Ingénieur*. 2008, Vol. M4134 V1 .
111. —. Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) Formation des images. *Techniques de l'Ingénieur*. 2008, Vol. M4135 V1.
112. *Polytype distribution of circumstellar silicon carbide : microstructural characterization by transmission electron microscopy*. T.L. Daulton, T.J. Bernatowicz, R.S. Lewis, S. Messenger, F.J. Stadermann, S. Amari. 24, 2003, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, pp. 4743-4767.
113. *Thermal expansion of the cubic (3C) polytype of SiC*. Z. Li, C. Bradt. 1986, *Journal of Materials Science*, Vol. 26, pp. 4366-4368.
114. Gouadec, G. *Analyse (micro)-mécanique et (nano)-structurale de solides hétérogènes par spectroscopie Raman*. 2001. Thèse de l'Université de Rennes 1. N°2493.
115. Soueidan, M. *Croissance hétéroépitaxiale du SiC-3C sur substrats SiC hexagonaux; Analyses par faisceaux d'ions accélérés des impuretés incorporées*. Université Claude Bernard - Lyon 1 : Thèse de doctorat, 2002.
116. Malinge, A. *Etude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique. Application à l'élaboration de fibres*. s.l. : Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2011.



## Interactions entre le silicium liquide et le carbure de silicium, application au composite SiC/SiC

### RESUME

Dans un contexte de développement du trafic aérien, et en vue de répondre aux nouvelles normes environnementales, il est désormais impératif de diminuer la consommation de carburant et les émissions de gaz des moteurs, ainsi que d'en améliorer le rendement. Pour ce faire, la conception des dispositifs, mais aussi leur fabrication et les matériaux employés sont repensés.

Plus légers, inertes chimiquement et capables de conserver leurs propriétés mécaniques même à haute température, les matériaux composites à matrice céramique SiC/SiC sont des matériaux prometteurs pour remplacer certaines pièces métalliques des moteurs aéronautiques et atteindre cet objectif.

Une des voies prometteuses d'élaboration de ces composites est l'imprégnation de silicium liquide (Melt Infiltration, dite MI) dans une préforme de fibres de carbure de silicium, revêtues de SiC ( $\text{SiC}_{\text{CVI}}$ ), préalablement imprégnée de poudre de SiC ( $\text{SiC}_p$ ).

Le silicium doit remplir les pores de la préforme sans dégrader ses constituants. Néanmoins, des interactions locales entre le silicium liquide ( $\text{Si}_L$ ) et le revêtement en carbure de silicium ( $\text{SiC}_{\text{CVI}}$ ) des fibres de SiC ont été mises en évidence. Elles se traduisent par une dégradation du revêtement pouvant aller jusqu'à la destruction des fibres. Le premier objectif de cette thèse est donc de comprendre ces interactions  $\text{Si}_L$ -  $\text{SiC}_{\text{CVI}}$  et d'identifier les principaux facteurs.

Par la suite, la modulation des interactions  $\text{Si}_L$ -  $\text{SiC}_{\text{CVI}}$  peut être envisagée par l'ajout de poudre de  $\text{SiC}_p$  ainsi que par l'utilisation de l'alliage Si-B. L'objectif de ce second volet de la thèse sera de comprendre comment la (les) poudre(s) et l'alliage Si-B influent sur les interactions (paramètres et mécanismes).

**MOTS CLES :** *SiC/SiC ; infiltration en phase liquide, réaction aux interfaces, modulation des réactions chimiques*

---

## Interactions between liquid silicon and silicon carbide, application to SiC/SiC composite

### RESUME

Increase of the air traffic and recent environmental standards require the reduction of the energy consumption and gas emission of the new aircraft engines. For this purpose, new materials have been developed.

Lighter, chemically inert and suitable for high temperature applications, the Ceramic Matrix Composites SiC/SiC are promising materials for replacing some of the metallic turbine engine pieces and improving energy efficiency.

From now on, CMC matrix was mainly elaborated by Ceramic Chemical Vapor Infiltration (CVI). However, this process is slow and costly, and the residual porosity is high. Then, the infiltration of liquid silicon (Melt Infiltration) in a SiC fibrous preform, coated with SiC ( $\text{SiC}_{\text{CVI}}$ ), and densified by SiC powders ( $\text{SiC}_p$ ) is an alternative route to full CVI.

Even if liquid silicon ( $\text{Si}_L$ ) should fill the pores of the preform without reacting with SiC, local interactions have been noticed between the liquid silicon and the SiC deposit, which is deleterious to the final material mechanical properties. Therefore, this thesis aims at understanding the interactions  $\text{Si}_L$ -  $\text{SiC}_{\text{CVI}}$  and identifying the main parameters. This requires beforehand to characterize deeply and precisely the microstructure of the  $\text{SiC}_{\text{CVI}}$ . Thereafter, research will focus on the control of the  $\text{Si}_L$ -  $\text{SiC}_{\text{CVI}}$  interactions.

**KEY WORDS :** *SiC/SiC ; interaction ; characterization ; silicon ; Melt Infiltration*