HAL open science

Vibro-fluidisation et traitement CVD de micro-poudres

Loic Cadoret, Brigitte Caussat

To cite this version:

Loic Cadoret, Brigitte Caussat. Vibro-fluidisation et traitement CVD de micro-poudres. Matériaux 2006 - Colloque n°9 - Fonctionnalisation des surfaces - interfaces, Nov 2006, Dijon, France. pp.0. hal-04090319

HAL Id: hal-04090319

https://hal.science/hal-04090319

Submitted on 5 May 2023

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.

Vibro-fluidisation et traitement CVD de micro-poudres

L. Cadoret, B. Caussat

Laboratoire de Génie Chimique, UMR CNRS 5503, ENSIACET / INPT,
5 rue Paulin Talabot, BP 1301, 31106 Toulouse Cedex 1, France
Contact : Brigitte.Caussat@ensiacet.fr

Résumé

Cette étude vise à mettre au point un procédé performant pour revêtir individuellement les grains de micro-poudres par des dépôts très fins de matériaux divers par CVD (Dépôt Chimique à partir d'une phase vapeur), en lit fluidisé vibré. Des résultats relatifs au dépôt de silicium à partir de silane SiH_4 sur des poudres d'alumine de 342 microns de diamètre moyen sont tout d'abord présentés, dans le but de trouver des conditions de dépôt optimales pour des poudres microniques. Une étude hydrodynamique est ensuite résumée, visant à trouver les conditions de mise en vibro-fluidisation les plus performantes possibles pour des poudres de TiO2 et d'alumine, respectivement de 0,5 microns et 2,4 microns de diamètre moyen. Des conditions optimales de mise en vibro fluidisation ont été trouvées permettant de minimiser la taille des agglomérats dynamiques qui se forment lors de la mise en fluidisation de ces poudres. De premiers résultats de dépôts CVD de silicium à partir de silane sur les poudres de TiO2 submicroniques en lit vibro fluidisé sont enfin présentés, démontrant que la granulométrie originelle des poudres peut être préservée. Les potentialités de ce procédé pour traiter des matériaux microdivisés paraissent ainsi prometteuses.

Introduction

Disposer de procédés performants pour traiter la surface de matériaux micro et nano divisés présente un intérêt majeur pour conférer à ces poudres des propriétés d'usage nouvelles ou exaltées. Dans ce contexte, le procédé de CVD (Chemical Vapor Deposition) en lit fluidisé est une technologie de choix, puisqu'elle permet le dépôt de matériaux solides à la surface de poudres sur une large gamme de granulométrie, de façon uniforme et reproductible, et qu'elle est aisément transposable à grande échelle.

Nous présentons ici de premiers résultats relatifs au dépôt CVD de silicium à partir de silane SiH4 de poudres submicroniques de TiO2 en lit vibro-fluidisé. L'objectif est de revêtir les grains aussi uniformément et individuellement que possible, par des dépôts nanométriques de silicium.

La mise en fluidisation de poudres microniques, appartenant au groupe C de la classification de Geldart (Geldart, 1973) est rendue difficile voire impossible, du fait de l'importance des forces interparticules. Ces forces sont de type Van der Waals, électrostatique et de capillarité, les premières étant largement prédominantes en absence d'humidité. Les forces de Van der Waals sont d'autant plus fortes que la taille des particules est petite et que la forme des grains engendre des surfaces de contact interparticules élevées (Ref). Pour vaincre ces forces interparticules, il est nécessaire d'apporter une énergie externe au lit de poudres, soit via une agitation mécanique (Ref), soit par ondes acoustiques (Ref), soit par mise en vibration de la colonne (Xu et Zhu, 2006). Ce dernier mode d'activation est particulièrement performant ; c'est celui que nous étudions au laboratoire depuis plusieurs années (Alavi et Caussat, 2005). Il faut noter que même lorsqu'une mise en fluidisation de tels lits de poudres est atteinte, ce ne sont pas les grains individuels qui fluidisent, mais des agglomérats de taille en général égale à plusieurs centaines de microns (ref). Ces agglomérats sont dynamiques, c'est-à-dire qu'ils se forment et se désintègrent en permanence. Ce caractère dynamique pourrait permettre de réaliser des dépôts CVD autour de grains individuels si les conditions de dépôt sont appropriées.

C'est dans le but de bien maîtriser et d'optimiser ces conditions de dépôt que les travaux ont tout d'abord concerné la CVD de silicium en lit fluidisé sur des poudres d'alumine du groupe B de Geldart, c'est-à-dire pleinement fluidisables. Dans une deuxième étape, nous avons étudié le comportement hydrodynamique de lits vibro-fluidisés de poudres micro et submicroniques d'alumine

dense et de TiO2. L'objectif était là de trouver les conditions de mise en vibration les plus appropriées pour permettre la réalisation de traitements CVD. Enfin, de premiers essais expérimentaux de dépôt CVD de silicium sur les poudres de TiO2 submicroniques en lit vibro-fluidisé ont été réalisés. Nous détaillons ci-dessous les résultats les plus marquants obtenus pour ces trois parties de nos travaux, après avoir présenté les installations et protocoles expérimentaux utilisés.

Dispositif expérimental

La figure 1 présente de façon schématique le dispositif expérimental de fluidisation et de traitement CVD de poudres. Pour les études hydrodynamiques à température ambiante, la colonne de fluidisation est en verre avec un diamètre interne de 5 cm et une hauteur de 100 cm. Le distributeur est constitué d'un disque poreux en inox. Nous avons utilisé l'air sec du réseau du laboratoire comme gaz entrant, le débit étant contrôlé par un rotamètre à bille associé à un manomètre. Deux vibro-moteurs placés de part et d'autre de la table vibrante permettent la mise en vibration horizontale de la colonne. La vibration appliquée peut être modulée dans une gamme de fréquence allant de 15 Hz à 50Hz pour une amplitude de 3 mm maximum. Un capteur de pression différentielle, relié à une chaîne d'acquisition, permet de suivre la perte de charge totale au travers du lit. La prise de pression basse est située sous le distributeur, la haute étant placée en haut de la colonne. De plus, un accéléromètre a été utilisé afin de connaître précisément la force de la vibration appliquée à diverses hauteurs le long de la colonne.

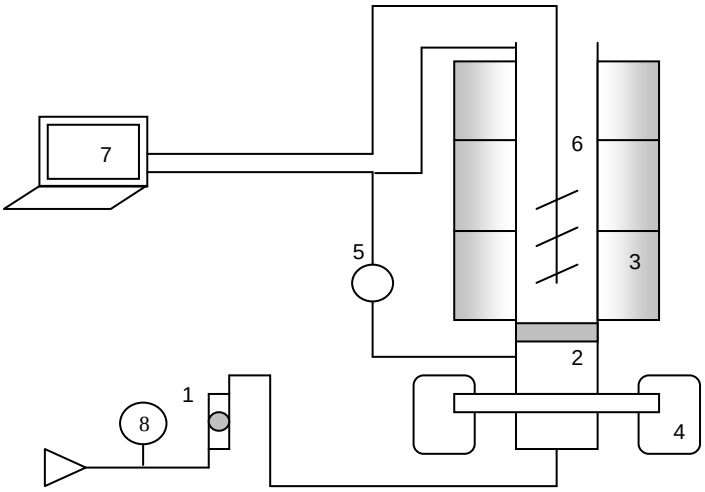

Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental. 1 : rotamètre à bille, 2 : distributeur, 3 : éléments chauffants, 4 : vibro-moteurs, 5 : capteur de pression, 6 : thermocouples, 7 : acquisition des données, 8 : manomètre.

Pour les études à haute température et les dépôts CVD, le réacteur est constitué d'une colonne en inox d'un diamètre interne de 5,2 cm et d'une hauteur de 80 cm. Le distributeur est un disque poreux en inconel. La chauffe est assurée par un four constitué de trois éléments chauffants indépendants. Le suivi de température est effectué par trois thermocouples placés dans un doigt de gant au sein du lit, à différentes hauteurs. Du silane dilué dans de l'azote est utilisé comme gaz de fluidisation. Les débits sont contrôlés comme précédemment. La teneur en hydrogène des effluents de sortie est mesurée par un catharomètre. Ces divers signaux sont reliés à la chaîne d'acquisition des données via le logiciel DASYLab.

Les poudres étudiées

Nous avons utilisé trois types de poudres lors de nos études : des particules d'oxyde de Titane TiO2 et d'alumine Al2O3 appartenant au groupe C de la classification de Geldart et des particules d'Al2O3 du groupe B de la classification de Geldart. Les différentes caractéristiques de ces poudres sont regroupées dans les tableaux 1 et 2. La figure 2 présente également des observations au MEB des particules.

	$D_{0,5}$ (µm)	D_{sauter} (µm)	$\rho_{squelette}$ (kg/m^3)	Morphologie	Classification Geldart

TiO_2 rutile	0,49	0,48	4000	Proche sphère	C
Al_2O_3 C	2,37	1,16	3900	Lamelles	C
Al_2O_3 B	342	329	3900	Eclats de roche, gravier	B

Tableau 1 : Caractéristiques physiques des poudres

	$\rho_{non\ tassée}$	$\rho_{tassée}$	Rapport d'Hausner (HR)	Compressibilité (C)
TiO_2 rutile	800	1400	1,75	43 %
Al_2O_3 C	630	1490	2,37	57 %
Al_2O_3 B	2100	2400	1,14	12,5 %

Tableau 2 : Paramètres relatifs à la coulabilité des poudres obtenus avec l'appareil de Hosokawa

a) b) c)

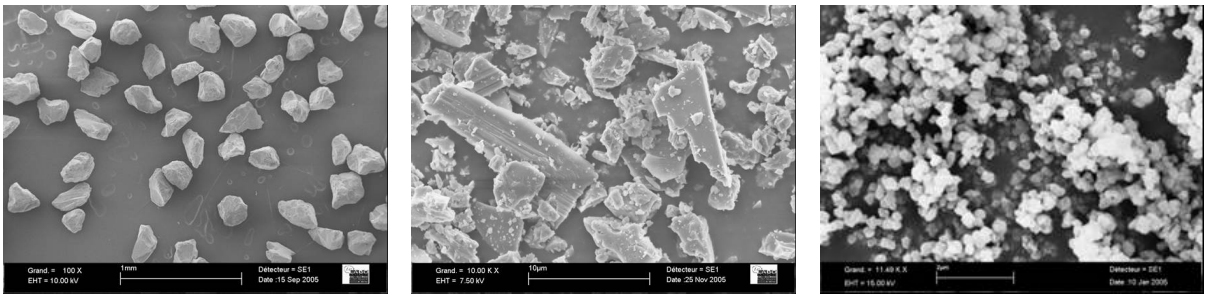

Figure 2 : Micrographies MEB des poudres a) Al2O3 groupe B, b) Al2O3 groupe C, c) TiO2 groupe C.

D'après les tableaux 1 et 2, les trois types de poudre ont des densités très proches et elles ne sont pas poreuses. Leur diamètre moyen en volume est cependant très différent. Le rapport d'Hausner, HR, représente le rapport $\rho_{tassée}/\rho_{non\ tassée}$ et la compressibilité est définie par l'expression C = (HR-1)/HR. Ces paramètres sont souvent utilisés pour caractériser la coulabilité de la poudre. Typiquement, une poudre difficile à fluidiser appartenant au groupe C de la classification de Geldart, présente un HR élevé, supérieur à 1,4 et une compressibilité supérieure à 35 %. A l'opposé, une poudre avec de bonnes propriétés d'écoulement présente un HR inférieur à 1,25 avec une compressibilité inférieure à 20 % (Carr, 1965). Dans notre cas, les poudres de TiO2 et d'Al2O3 C ont des HR bien supérieurs à 1,4 indiquant une capacité d'écoulement faible et donc a priori une mise en fluidisation difficile. A l'inverse, les poudres d'Al2O3 groupe B présentent une valeur de HR faible augurant d'une mise en fluidisation aisée. Sur les photos MEB de la figure 2, on observe une différence de morphologie importante entre les poudres de TiO2 et d'Al2O3 C. Les particules de TiO2 présentent une forme proche de la sphère tandis que les particules d'Al2O3 C présentent des formes plus hétérogènes avec des lamelles et des éclats. A diamètre équivalent, les poudres de TiO2 seraient donc plus faciles à fluidiser.

Protocole opératoire et paramètres étudiés

Pour les études hydrodynamiques, nous avons relevé les courbes de perte de charge du lit en fonction de la vitesse du gaz entrant à débit décroissant et le plus souvent à température ambiante. Les résultats ont été exploités en calculant la perte de charge normalisée du lit, correspondant au rapport de la perte de charge du lit mesurée et de la perte de charge théorique. Cette dernière correspond au poids du lit par aire de section de colonne. Pour un lit convenablement fluidisé, la courbe de perte de charge normalisée présente un pallier autour de 1. Cette courbe décroît ensuite proportionnellement à la baisse de débit et correspond à un lit statique. La vitesse au minimum de fluidisation Umf correspond à l'intersection des asymptotes de ces deux zones. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres : la fréquence et l'amplitude des oscillations, la masse de poudres ou le rapport de la hauteur du lit fixe sur le diamètre de la colonne H0/D, la porosité du distributeur et la température.

Pour les expériences de dépôt CVD, la masse de silicium déposée a été mesurée par pesée du lit de poudre avant et après dépôt. Le taux de conversion en silane a été déduit de la pesée et des mesures de teneur en hydrogène des gaz de sortie. Une épaisseur théorique des dépôts a été calculée à partir de la masse de silicium déposé, en considérant les particules sphériques et un dépôt

de silicium uniforme. Des mesures de la distribution en taille des poudres avant/après dépôt par granulométrie laser (poudres dispersées dans un courant d'air sec dans la cellule d'analyse), et par tamisage ont été réalisées. La morphologie des dépôts a été analysée par MEB (Microscope Electronique à Balayage). Les influences de la température, de la masse de poudre (ou du rapport H0/D), de la durée des dépôts, de la concentration d'entrée en silane et du rapport de fluidisation U/Umf (U étant la vitesse d'entrée du gaz), ont été étudiées.

CVD en lit fluidisé sur des poudres d'alumine de 342 microns

Etude expérimentale

Le but de cette étude est de maîtriser au mieux le dépôt CVD de silicium en lit fluidisé et de bien comprendre les mécanismes réactionnels en jeu, afin de préparer le traitement CVD des particules microniques. Le tableau 1 récapitule les conditions opératoires et les résultats obtenus. Le pourcentage volumique de silane dans l'azote en entrée a varié entre 0,5 et 10%.

N° exp	Températures (℃) distributeur	Températures (℃) haut du lit	U/Umf	Masse initiale de poudre (g)	Ho/D	Msse de Si envoyé (g)	Temps de dépôt (min)	Masse de Si déposé mesurée par pesée (g)	Taux de conversion du silane (%)	Epaisseur calculée du dépôt (microns)
1	575	640	4,2	800	4	6,74	21,5	5	74,18	0,6
2	605	630	4,4	800	4	7,14	21,5	5,9	82,7	0,73
3	580	660	4,6	800	4	25,1	21	17,8	70,9	2,1
4	550	620	4,2	800	4	24	21	17,5	72,9	2
5	570	615	4,2	800	4	20,3	25	16,4	80,9	1,95
6	550	570	4	400	2	5,5	22	3,6	65,3	0,87
7	560	610	4,5	800	4	30,9	21	24,2	78,3	2,9
8	515	530	4,28	400	2	21,9	13	3,2	14,6	0,78
9	520	535	5	600	3	38,8	22	6,6	17	1

Tableau 3 : Conditions opératoires et résultats pour le dépôt CVD de Silicium à partir de silane sur Al2O3 B

Un gradient de température important est apparu entre la base et le haut du lit. Il est lié aux contraintes imposées par l'utilisation de silane qui commence à se décomposer autour de 370℃ (Caussat et coll., 1995). Il faut donc maintenir la zone en amont du distributeur à une température inférieure pour ne pas provoquer un colmatage du distributeur. Cette zone étant refroidie, on ne peut éviter l'apparition d'un gradient thermique au sein du lit comme détaillé dans le tableau 3. Il est à noter que de tels gradients, parfois même plus élevés, ont été mentionnés dans les études antérieures [Caussat et al., 1995 ; Tejero-Ezpeleta et al., 2004). Ce gradient est logiquement d'autant plus fort que la température de consigne du lit est élevée. Il peut être abaissé pour les faibles températures de consigne, au maximum à 15℃, ce qui paraît acceptab le en terme d'uniformité du traitement appliqué aux poudres.

On observe ensuite que le taux de conversion en silane ainsi que la vitesse de dépôt augmentent avec la température. Le taux de conversion diminue logiquement si la masse de poudre traitée est plus faible (exp 8). La vitesse de dépôt varie approximativement entre 30 et 120 nm/min. On retrouve là des tendances de la littérature (Kojima et coll., 1991 ; Caussat et coll., 1995).

Pour les expériences 3 à 5 puis 7 à 9, les masses de silicium envoyé sont importantes. Uniquement pour ces essais, nous avons observé des perturbations réversibles des températures et de la perte de charge du lit, comme illustré sur la figure 3. Ces perturbations sont dues à une défluidisation partielle du lit (démontrée par la chûte de la perte de charge), probablement liée à l'apparition d'agglomérats éphémères qui se créent pendant le dépôt, ce dernier pouvant agir comme une glue inter-particules, du fait de liaisons pendantes existant en surface des grains (Caussat et coll., 1995).

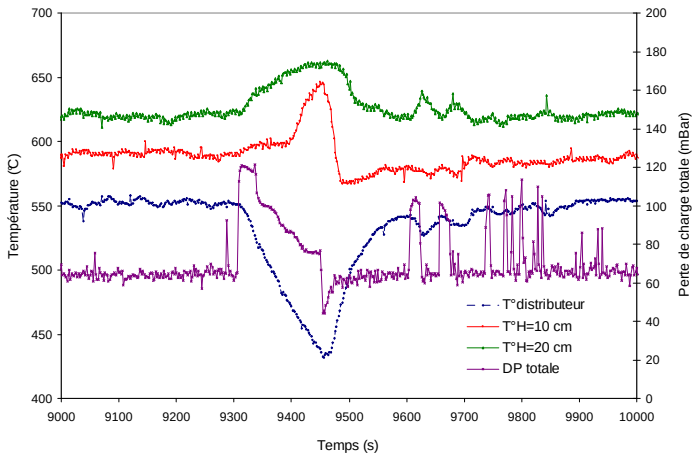

Figure 3 : Suivi des températures et de la perte de charge du lit fluidisé pendant le dépôt (exp 4).

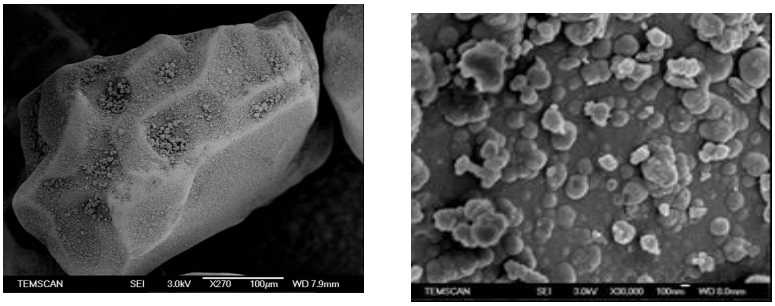

Figure 4 : Micrographies MEB pour une particule d'Al2O3 B après dépôt CVD (manip 7).

Des mesures par granulométrie laser ont révélé que la granulométrie de ces poudres n'est pas affectée par le dépôt. Comme illustré sur la figure 4, des analyses MEB montrent que le dépôt semble uniforme sur le lit de poudres (on ne peut pas savoir s'il est continu), et que pour les masses de Si envoyé les plus fortes, le silicium se dépose sous forme de nodules dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de microns.

Modélisation des dépôts

Cette étude expérimentale a été accompagnée d'une étude de modélisation des dépôts par des modèles globaux (dits modèles de bullage). Nous présentons ici les résultats relatifs au modèle de Kato et Wen (1969), construit sur les hypothèses suivantes :

(1) le lit est représenté par une série de compartiments dont la hauteur est égale au diamètre moyen des bulles au même niveau,
(2) les bulles grossissent par coalescence lors de leur ascension dans le lit,
(3) chaque compartiment est constitué de deux phases, une phase bulle et une phase émulsion, chacune supposée bien mélangée,
(4) il y a un échange de matière entre les deux phases.

Nous avons simulé les expériences présentées dans le tableau 3 puis comparé les résultats expérimentaux aux résultats du modèle. Sur la figure 5a, nous avons reporté les masses déposées expérimentales et calculées. De façon générale, on remarque que le modèle sous-estime légèrement les masses déposées, cette différence étant plus marquée pour les masses déposées les plus importantes. Mais les valeurs calculées restent proches des valeurs expérimentales : on trouve une erreur relative inférieure à 10 % pour les expériences 1, 2, 6, 8 et 9 et inférieure à 20 % pour les expériences 3, 4, 5 et 7.

Ces résultats démontrent le caractère prédictif du modèle. Cette garantie étant acquise, nous avons ensuite utilisé ce modèle pour estimer l'influence des deux paramètres opératoires clés que sont la température et la fraction molaire d'entrée en silane sur la vitesse de dépôt.

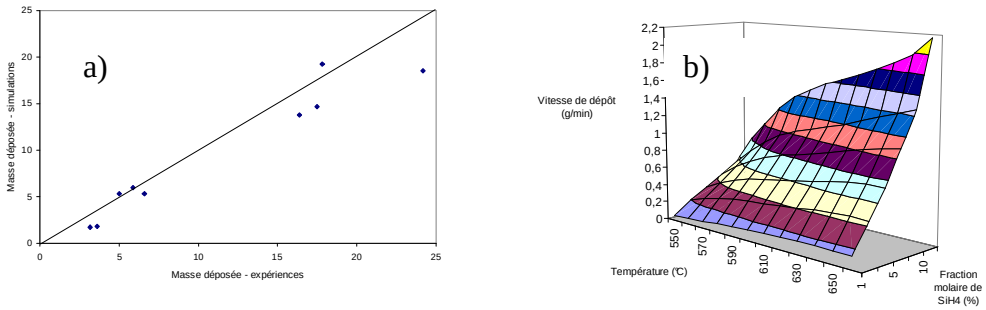

Figure 5 : Résultats des simulations par le modèle de Kato et Wen – a) Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des masses de Si déposé sur Al2O3 B – b) Influence de la température et de la fraction molaire d'entrée en silane sur la vitesse de dépôt

En effet, pour que les dépôts sur poudres microniques aient lieu le plus possible autour des grains individuels et non des agglomérats, le procédé devra opérer le plus fortement possible en régime chimique, c'est-à-dire que la réaction de dépôt devra être l'étape très nettement limitante du procédé. D'après les résultats de la figure 5b, il apparaît clairement que la température devra être la plus basse possible, tout comme la fraction molaire d'entrée en silane. Ces conditions ne devraient en plus pas conduire à la formation d'agglomérats liés à la présence de silane dans lit. Les masses de silicium envoyées devront bien sûr être adaptées à la surface spécifique des poudres microniques.

Etude hydrodynamique

L'objectif de cette étude est d'optimiser la mise en fluidisation vibrée de particules microniques, en vue de les revêtir par CVD. Rappelons que ces particules ne sont pas fluidisables par un procédé de fluidisation ''classique''. L'apport d'une énergie extérieure est nécessaire afin d'éviter les phénomènes de renardage, passages préférentiels et pistonnage pour lesquels le contact gaz-poudre est mauvais. Dans notre cas, cette énergie est apportée par la mise en vibration horizontale de la colonne de fluidisation.

Dans un premier temps nous avons étudié l'influence de l'amplitude et de la fréquence de vibration sur la fluidisation de particules d'alumine naturellement fluidisables (342 microns). Pour raison de confidentialité, les amplitudes ne sont pas fournies. La figure 6.a) présente les diagrammes de perte de charge avec et sans vibration de la colonne. On peut observer que l'ajout de vibration permet de diminuer sensiblement Umf pour des fréquences de 20 Hz et 35 Hz, en accord avec la littérature (Réf). En revanche, on perd le palier de fluidisation pour une fréquence de 50 Hz. Ces résultats semblent indiquer qu'il existe une gamme optimale de fréquence pour laquelle on améliore la qualité de la fluidisation.

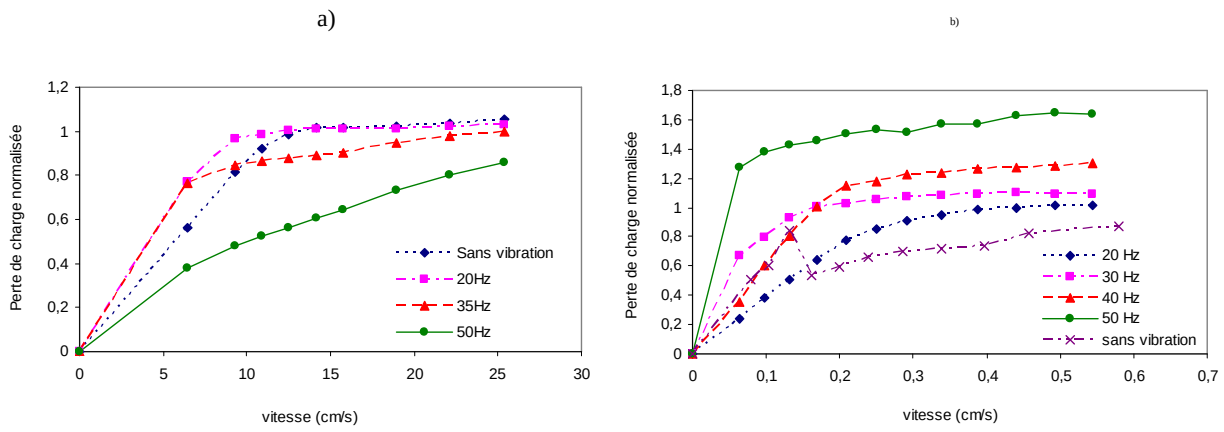

Figure 6 : Courbes de perte de charge du lit pour différentes fréquences de vibration à amplitude fixée. a) Al2O3 groupe B, b) Al2O3 groupe C.

Une étude similaire a ensuite été effectuée sur les particules microniques d'alumine et de TiO_2. Nous avons fait varier indépendamment l'amplitude et la fréquence de vibration afin d'identifier les conditions les plus favorables à la fluidisation. Nous présentons sur la figure 6.b) les résultats

obtenus pour les particules d'Al2O3 groupe C. On peut observer que sans vibration il n'y a pas de palier de fluidisation ; les variations importantes de la perte de charge s'expliquent par la présence de passages préférentiels au sein du lit qui demeure statique. L'ajout de la vibration permet d'obtenir une mise en fluidisation. On remarque qu'Umf varie en fonction de la fréquence : elle est minimale pour des fréquences de 30 Hz et 40 Hz, elle devient plus élevée pour une fréquence de 20 Hz. A 50 Hz, Umf n'est pas identifiable car on ne distingue pas nettement le début du palier de fluidisation. Ainsi, comme pour Al2O3 B, la fréquence de 50 Hz semble être trop énergétique pour assurer une mise en fluidisation convenable des poudres.

Pour TiO2 (non illustré ici), ce sont les fréquences de 25 et 50 Hz qui conduisent aux meilleurs résultats. Les courbes de perte de charge sont moins harmonieuses que pour Al2O3 C, indiquant une mise en fluidisation plus difficile pour TiO2, à cause du diamètre plus faible de ces poudres.

Même pour les essais où un pallier de fluidisation a été atteint, les expériences indiquent que la poudre entre en fluidisation sous forme d'agglomérats millimétriques, dont la taille diminue lorsqu'on s'élève dans le lit. Les vitesses au minimum de fluidisation que l'on peut déduire des graphes 4.b) et 4.c) sont donc celles des agglomérats et dépendent de leur densité et de leur taille moyenne.

Enfin, sur la figure 3.b), on observe que les paliers de fluidisation dépassent la valeur 1, indiquant une ΔP supérieure à la ΔP théorique. On peut expliquer ce phénomène par le colmatage plus ou moins important du distributeur poreux pendant l'expérience et donc par une sous-estimation de la perte de charge du distributeur. De plus, nos observations visuelles montrent que des particules adhèrent à la paroi de la colonne. Ces particules forment une couche plus ou moins épaisse qui n'est pas fluidisée, ce qui fausse la masse de poudre en suspension. Ce phénomène est moins marqué avec TiO2. POURQUOI ON N'A PAS CE COMPORTEMENT AVEC TiO2 ??

De façon générale, nous avons remarqué l'existence d'une gamme optimale de fréquence et d'amplitude dans laquelle U_{mf} est minimale. Cette gamme peut être identifiée en calculant ''l'intensité'' de la vibration, notée Γ, associée à chaque couple amplitude / fréquence. Elle compare l'accélération des oscillations de la colonne à l'accélération de la pesanteur g :

$$\Gamma = \frac{A \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^2}{g}$$ où A est l'amplitude (en mm) et f la fréquence (en Hz).

La figure 7 présente les valeurs expérimentales d'Umf en fonction de la force de vibration pour les particules d'Al2O3 groupe C. On distingue nettement que U_{mf} est minimale pour une intensité de vibration située entre 5 et 7. Mais nous avons remarqué que la fréquence de vibration a beaucoup plus d'influence que l'amplitude sur la qualité de vibration. De plus, la fréquence optimale de fluidisation de TiO2 ne correspond pas à celle de Al2O3 groupe C. Ces observations impliquent que les caractéristiques de la poudre sont des paramètres influents sur la qualité de fluidisation. La recherche de conditions optimales doit donc être effectuée pour chaque type de poudre et n'est pas extrapolable. Ce sont ces conditions optimales qui ont ensuite été utilisées pour effectuer les dépôts CVD.

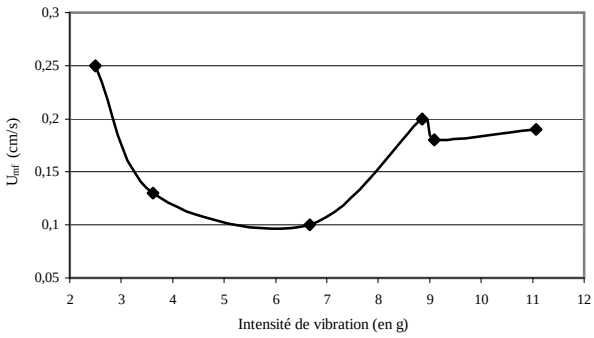

Figure 7 : Vitesses minimales de fluidisation en fonction de l'intensité de vibration appliquée pour Al_2O_3 groupe C.

En dernier lieu, des expériences à haute température (500℃) ont montré pour TiO2 une amélioration de la qualité de fluidisation. Umf diminue légèrement avec la température. Une hausse de température induit des modifications des propriétés du gaz notamment sa densité et sa viscosité, provoquant une modification des écoulements autour des particules et donc influent sur les forces existantes entre elles. Par ailleurs, à haute température, les forces électrostatiques et capillaires disparaissent.

CVD en lit vibro fluidisé sur les poudres de TiO2 microniques

De premières expériences de dépôt CVD sur la poudre de TiO2 ont été menées. Nous avons donc travaillé dans une gamme opératoire telle que le procédé opère très fortement en régime chimique. En particulier, les fractions molaires d'entrée de silane ont été prises très faibles, pour éviter tout risque de défluidisation (i.e. d'agglomération) lié au dépôt. Le tableau 4 résume les données et résultats relatifs aux premières expériences menées. Précisons que des conditions de mise en fluidisation originales ont été trouvées qui conduisent à une minimisation significative de la taille des agglomérats dynamiques précédemment évoqués.

n°manip	Températures (°C)		Masse initiale de poudre (g)	Masse de Si envoyé (g)	Temps de dépôt (min)	Epaisseur calculée du dépôt (nm)	Taux de conversion du silane (%)
	T° distrib	T° +haute					
1	550	605	450	3,7	72	1,5	100%
2	545	610	450	7,8	61	3,5	100%
3	550	610	450	3,8	72	1,4	100%
4	560	600	450	1,4	63	0,5	100%
5	505	585	400	1,7	64	0,7	100%
6	565	600	450	2,7	116	1,1	100%

Tableau 4 : Conditions opératoires et résultats obtenus pour les dépôts CVD sur TiO2 submicronique

On retrouve un gradient important de température au sein du lit qui a pour origine le refroidissement de la zone située avant le distributeur. Pour toutes ces expériences le taux de conversion du silane en silicium est de 100 %. En effet, la quantité de silicium envoyé est très faible, toujours inférieure à 1 % de la masse du lit. De plus, les poudres de TiO2 ont une surface spécifique très importante. Ainsi tout le silane se décompose dans le lit et l'épaisseur de la couche formée est très fine, de l'ordre de quelques nanomètres. Nous n'avons pas pu évaluer par pesée la masse de silicium déposé car les quantités sont trop faibles, compte tenu des imprécisions dues aux manipulations de chargement et déchargement du réacteur.

Les premières caractérisations des dépôts ont consisté en des mesures de granulométrie laser et par tamisage pour voir si celle-ci avait été conservée. Sur la figure 8.a), on peut voir que par tamisage le diamètre moyen se situe entre 200 µm et 300 µm. On est très éloigné du diamètre des particules originel qui est d'environ 0,5 µm. En fait, il s'agit d'agglomérats formés pendant le dépôt CVD qui se désagrègent très facilement. Sur la figue 8.b), on peut observer que par granulométrie laser, la distribution en taille est assez proche de la distribution initiale. En fait, par granulométrie laser les agglomérats sont soumis à une légère surpression d'air et se désagrègent, ce qui démontre leur très faible tenue mécanique. On trouve un diamètre moyen des particules entre 600 nm et 700 nm par cette technique. Cependant, sur la figure 8.b), on remarque aussi un épaulement entre 3 µm et 10 µm, ce qui suppose qu'il demeure quelques agglomérats solides pérennes. Enfin, par tamisage on remarque la présence de gros agglomérats de taille supérieure ou égale à 1 mm. Ces agglomérats ont une forte tenue mécanique et se sont formés près du distributeur là où les agglomérats sont les plus gros. De plus, c'est dans cette zone que le gaz est le plus concentré en silane ce qui favorise fortement la prise en masse. Il est cependant important de préciser qu'ils représentent moins de 10% en masse du lit de poudres.

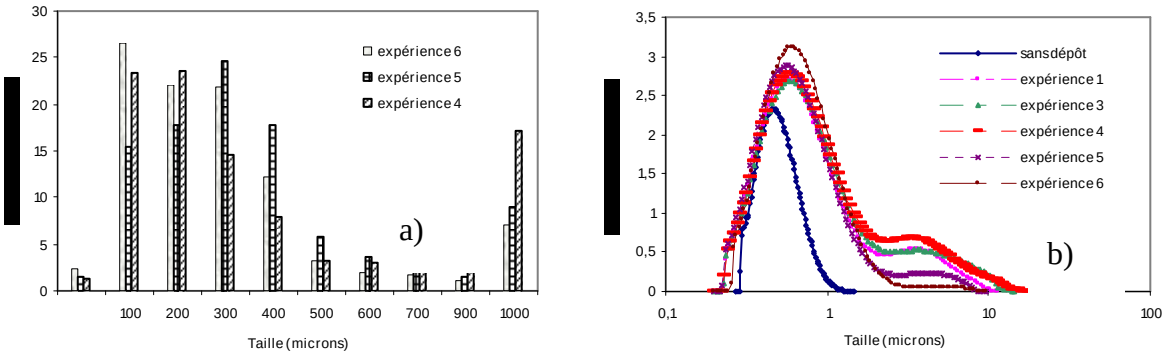

Figure 8 : Distribution granulométrique des poudres de TiO2 après dépôt CVD mesurée a) par tamisage, b) par granulométrie laser.

Conclusion et perspectives

Une étude hydrodynamique a été menée sur des particules microniques de TiO2 et Al2O3 qui ne sont pas fluidisables par un procédé classique. L'apport d'énergie extérieure par vibration mécanique permet cette fluidisation et l'étude laisse apparaître qu'il existe une gamme de fréquences optimale pour laquelle Umf est minimale. Ces conditions optimales peuvent être liées à l'existence de fréquences de résonances propres à l'installation et au lit de particules. Une étude théorique approfondies est menée actuellement afin de mieux comprendre ces phénomènes.

Pour le dépôt CVD, une première étape a consisté au dépôt de Silicium à partir de Silane sur des poudres du groupe B de la classification de Geldart. Les expériences effectuées ont permis de mettre en évidence les paramètres influents sur les réactions en jeu. Des fortes quantités initiales de silane peuvent entraîner une défluidisation partielle ou totale du lit par formation d'agglomérats et prise en masse. Des simulations du procédé par un modèle global ont permis de mettre au jour les conditions de dépôt a priori les plus appropriées pour traiter des poudres microniques.

Les premières expériences de dépôt CVD de silicium sur des poudres de TiO2 de 0,5 microns montrent qu'il est possible de traiter individuellement les particules. Des agglomérats se forment pendant les dépôts mais ils se désagrègent facilement et on obtient une granulométrie très proche de la granulométrie initiale. De nouvelles expériences sont en cours qui visent à minimiser encore la formation d'agglomérats et à contrôler l'agencement et l'épaisseur des dépôts.

De nouvelles simulations du procédé de CVD en lit fluidisé, avec un modèle Euler-Euler à deux fluides, MFIX, sont effectuées en parallèle. Ce modèle permet une approche locale des phénomènes en jeu et donc une meilleure représentation de l'hydrodynamique du lit fluidisé.

Bibliographie

A COMPLETER

Geldart D., Types of gas fluidization, Powder Technology, 7 (1973) 285-292.

R. Carr, evaluating flow properties of solids, Chemical Engineering, 18 (1965) 163-168.

Israelachvili J. N., Intermolecular and surface forces, London Academic Press, 1991.

Kunii L., Levenspiel O., Fluidization Engineering, Boston, 1991.

Caussat B., CVD sur poudres en couche fluidise : dépôt de Silicium à partir de Silanes, Thèse.

Mathur A., Saxena S.C., Zhang Z.F., hydrodynamic characteristics of gas-fluidized beds over a broad temperature range, Powder Technology, 47 (1986) 247-256.

Alavi S., Caussat B., Experimental study on fluidization of micronic powders, Powder Technology, 157 (2005) 114-120.

Xu C., Zhu J., Parametric study of fine particle fluidization under mechanical vibration, Powder Technology, 161 (2006) 135-144.