



HAL
open science

Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium

Maud Placide

► **To cite this version:**

Maud Placide. Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2007. Français. NNT: . tel-03619948

HAL Id: tel-03619948

<https://hal.science/tel-03619948>

Submitted on 25 Mar 2022

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 : 3442

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR **MAUD PLACIDE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**INTERFACES DANS LES REVETEMENTS
DE CARBURE DE SILICIUM**

Soutenu le 30 Octobre 2007

Après avis de :

MM. Y. PAULEAU	Rapporteurs
C. VAHLAS	

Devant la commission d'examen formée de :

MM. A. GUETTE	Président
S. BERTRAND	Rapporteur
G. CHOLLON	Examineurs
S. JACQUES	
F. LANGLAIS	
E. MARTIN	
Y. PAULEAU	
C. VAHLAS	

REMERCIEMENTS

L'étude que j'ai réalisée ces trois dernières années au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux s'est avérée extrêmement enrichissante, et ce, tant d'un point de vue scientifique que d'un point de vue humain. Aussi, je tiens à remercier tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à ces travaux.

Je voudrais tout d'abord remercier Alain Guette, directeur du LCTS, qui m'a accueillie au sein de son équipe de recherche.

Yves Pauleau, Constantin Vahlas, Eric Martin et Sylvain Jacques ont aimablement accepté de juger ce mémoire : je tiens à leur adresser mes sincères remerciements pour l'intérêt scientifique qu'ils ont manifesté et le temps qu'ils y ont consacré.

Sébastien Bertrand et Jacques Thébault de Snecma Propulsion Solide ont suivi ces recherches avec intérêt et je leur en suis reconnaissante ; je voudrais remercier plus particulièrement Sébastien Bertrand pour ses encouragements et la confiance dont il a fait preuve à mon égard.

Cette étude n'aurait pas été possible sans Francis Langlais et Georges Chollon qui m'ont guidée et accompagnée durant ces trois années : je tiens à les remercier sincèrement pour leur disponibilité, leur culture scientifique, leur soutien, leurs précieux conseils et la liberté qu'ils m'ont accordée dans l'orientation de mes travaux.

Un clin d'oeil à Francis Langlais qui avait su trouver les mots, il y a trois ans de cela, pour me convaincre de faire une thèse.

Je tiens également à remercier Michel Lahaye et Christine Labrugère, le duo de choc du CECAMA, pour leur précieuse et sympathique collaboration. Une dédicace spéciale à Michel Lahaye, pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa prose remarquable !!!

Travailler avec Jean-Pierre Manaud et Sonia Gomez de l'ICMCB fut également un réel plaisir : ils ont partagé leur savoir et leur savoir-faire avec beaucoup de gentillesse.

Je ne saurais oublier François Mollet, Georges Saquet et Vincent Couronneau, les techniciens acharnés du LCTS, dont l'aide m'a été plus que précieuse pour l'installation et la survie du réacteur CVD que j'ai utilisé.

Je voudrais également remercier Muriel Alrivie, pour sa dextérité et sa minutie hors du commun, ainsi que Patrick Weisbecker, pour sa rigueur et son efficacité, qui ont contribué pleinement au bon déroulement de cette étude.

Un merci tout particulier à Aurélie, pour son calme en toute circonstance, à Pascal, pour sa bonne humeur quotidienne et à Sophie, avec qui la cohabitation fut agréable et tropicale !!! Merci à Maeva d'avoir contribué à l'aboutissement de ce travail en cette fin de thèse tumultueuse...et une petite dédicace à Magdala pour les bons moments passés dans le laboratoire 75.

Enfin, je tiens à remercier tout le personnel du LCTS pour l'ambiance de travail chaleureuse et agréable.

Et parce qu'il y a une vie hors du laboratoire, je remercie très sincèrement mes parents, qui n'ont pas hésité à faire 9 heures d'avion et 2 heures de voiture pour être à mes côtés le jour J, ma sœur Axiane, pour ses encouragements, et plus particulièrement Michel, grâce à qui je m'épanouis un peu plus chaque jour.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE 1 : ELABORATION DE SiC PAR CVD & REGIMES TRANSITOIRES PHYSICO-CHIMIQUES ASSOCIES

1. ELABORATION DE SiC PAR CVD
2. OBJECTIF & DEMARCHE EXPERIMENTALE ADOPTEE
3. ETUDE PRELIMINAIRE DU REACTEUR ET DE REVETEMENTS BASE SiC
4. ETUDE DE DIVERS REGIMES TRANSITOIRES PHYSICO-CHIMIQUES
5. CONCLUSIONS

CHAPITRE 2 : ADHERENCE ENTRE DEUX COUCHES DE SiC

1. COMMENT MESURER L'ADHERENCE DE COUCHES DURES ?
2. OBJECTIF & DEMARCHE EXPERIMENTALE ADOPTEE
3. ADHERENCE DE REVETEMENTS {SiC / "C" / SiC} ET {SiC / "Si" / SiC}
4. NANOSTRUCTURE DES ZONES INTERFACIALES CARBONEES
5. CONCLUSIONS

CHAPITRE 3 : REPARATION DES EFFETS NEFASTES DES ZONES INTERFACIALES RICHES EN CARBONE

1. ELIMINATION DU CARBONE PAR VOIE GAZEUSE
2. OBJECTIF & DEMARCHE EXPERIMENTALE ADOPTEE
3. ATTAQUE DU CARBONE PAR NH₃
4. ATTAQUE DE REVETEMENTS BIPHASES SiC / C PAR NH₃
5. CONCLUSIONS

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES

ANNEXES

INTRODUCTION GENERALE

Les énormes progrès réalisés ces dernières années dans les secteurs de l'aéronautique, l'aérospatiale et du nucléaire, suscitent l'utilisation des matériaux dans des environnements de plus en plus sévères (*hautes températures, hautes pressions, corrosion / oxydation, champs radiatifs*). L'une des stratégies permettant de satisfaire à de telles exigences suggère le recours à de nouveaux systèmes plus performants, associant au sein d'une même structure différents constituants aux propriétés complémentaires, sous forme de multimatériaux, de multicouches ou encore de pièces revêtues.

Dans de nombreuses applications, tels les miroirs spatiaux, les composites pour moteurs aéronautiques, ou encore les combustibles nucléaires, des revêtements protecteurs de carbure de silicium, un matériau aux propriétés chimique et mécanique remarquables, sont utilisés. Le procédé CVD, procédé chimique de dépôt à partir d'une phase gazeuse, est alors bien souvent préconisé, dans la mesure où il permet de contrôler la composition chimique, la structure, la morphologie ou l'épaisseur des couches élaborées.

Pour que les revêtements protecteurs jouent efficacement leur rôle, l'adhérence entre film et substrat, ou entre les phases successives d'une structure multicouche, doit être parfaitement maîtrisée. La résistance mécanique des interfaces créées s'avère, en effet, cruciale : c'est elle qui conditionne la bonne tenue de l'ensemble mis en œuvre, et dans le cas où l'adhérence se révélerait insuffisante, la durée de vie des pièces en service serait compromise.

A l'heure actuelle, les phénomènes d'adhésion et d'adhérence n'étant pas toujours parfaitement contrôlés, l'enjeu devient considérable, tant d'un point de vue scientifique qu'au niveau industriel.

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de nous intéresser plus spécifiquement aux propriétés d'adhérence d'un revêtement bicouche de carbure de silicium, élaboré par CVD, à partir du précurseur méthyltrichlorosilane / hydrogène.

Lorsque deux couches de carbure de silicium sont déposées successivement, il arrive que les conditions d'élaboration fluctuent momentanément, et ce, de façon accidentelle ou conformément au processus d'élaboration, au cours de régimes dits transitoires (par opposition au régime permanent). En perturbant ainsi les conditions opératoires, les caractéristiques du solide déposé pourraient être modifiées localement, conduisant éventuellement à la création d'une zone interfaciale, susceptible d'altérer les propriétés d'adhérence du revêtement.

Aussi, nous avons voulu comprendre dans quelle mesure certains régimes transitoires physico-chimiques pouvaient influencer sur l'adhérence de revêtements bicouches de carbure de silicium et, éventuellement, apporter des solutions dans le cas où les systèmes se révéleraient peu adhérents.

Le mémoire qui suit s'organise ainsi en trois chapitres.

Le premier chapitre introduit le concept de régimes transitoires associés au procédé CVD et cherche à établir des corrélations entre (i) l'évolution des paramètres d'élaboration, (ii) la

composition de la phase gazeuse résultante et (iii) les propriétés physico-chimiques de la zone interfaciale créée.

Le deuxième chapitre traite plus spécifiquement de l'influence de la zone interfaciale et de ses caractéristiques, sur les propriétés d'adhérence du revêtement bicouche.

Enfin, dans le cas où le revêtement étudié se révélerait peu adhérent, le troisième chapitre décrit un traitement par voie gazeuse, susceptible d'éliminer in situ la couche interfaciale indésirable.

CHAPITRE 1

ELABORATION DE SiC PAR CVD & REGIMES TRANSITOIRES PHYSICO-CHIMIQUES ASSOCIES

SOMMAIRE DU CHAPITRE 1

1. ELABORATION DE CARBURE DE SILICIUM PAR CVD	19
1.1. CARBURE DE SILICIUM.....	19
1.1.1. <i>Introduction</i>	19
1.1.2. <i>Notions cristallographiques</i>	19
1.1.3. <i>Propriétés et Applications</i>	19
1.2. PROCÉDE CHIMIQUE DE DÉPÔT À PARTIR D'UNE PHASE GAZEUSE	20
1.2.1. <i>Principe</i>	20
1.2.2. <i>Appareillage</i>	22
1.2.3. <i>Précurseur</i>	22
1.2.4. <i>Intérêts et Applications</i>	22
1.3. CONNAISSANCES GÉNÉRALES SUR LE PROCÉDE CVD DANS LE SYSTÈME MTS / H ₂	23
1.3.1. <i>Étude thermodynamique</i>	23
1.3.2. <i>Lois cinétiques et Mécanismes réactionnels</i>	24
1.3.3. <i>Caractérisation physico-chimique des revêtements</i>	25
2. OBJECTIF & DEMARCHE EXPERIMENTALE ADOPTÉE	26
2.1. OBJECTIF DE L'ÉTUDE	26
2.1.1. <i>Régimes transitoires associés au procédé CVD : Définition et Intérêt</i>	26
2.1.2. <i>Démarche de travail retenue</i>	27
2.2. APPROCHE EXPERIMENTALE.....	27
2.2.1. <i>Description du réacteur</i>	27
2.2.2. <i>Mise en œuvre des processus transitoires</i>	28
2.2.3. <i>Analyse in situ de la phase gazeuse</i>	28
2.2.4. <i>Caractérisation physico-chimique des zones interfaciales</i>	29
3. ÉTUDE PRELIMINAIRE DU REACTEUR ET DE REVETEMENTS BASE SiC	30
3.1. ANALYSE THERMIQUE DU REACTEUR.....	30
3.2. ELABORATION ET CARACTERISATION DE REVETEMENTS BASE SiC	31
4. ÉTUDE DE DIVERS REGIMES TRANSITOIRES PHYSICO-CHIMIQUES	33
4.1. REGIMES TRANSITOIRES ASSOCIES AU REACTEUR	33
4.2. PHASE DE REFROIDISSEMENT.....	33
4.2.1. <i>Analyse de la phase gazeuse</i>	34
4.2.2. <i>Caractérisation des revêtements</i>	36
4.3. PHASE DE RÉDUCTION DU DÉBIT DE MTS.....	36
4.3.1. <i>Analyse de la phase gazeuse</i>	37
4.3.2. <i>Caractérisation des revêtements</i>	39
4.4. PHASE DE RÉDUCTION DU DÉBIT D'HYDROGÈNE.....	39
4.4.1. <i>Analyse de la phase gazeuse</i>	39
4.4.2. <i>Caractérisation des revêtements</i>	42
5. CONCLUSIONS	44

1. ELABORATION DE CARBURE DE SILICIUM PAR CVD

1.1. CARBURE DE SILICIUM

1.1.1. Introduction

Le carbure de silicium [1, 2] est extrêmement rare à l'état naturel : il n'existerait pas sur Terre, mais aurait été observé en très petites quantités dans certaines météorites. Le SiC a été découvert au cours d'expériences de laboratoire vers 1824 par Berzélius, mais c'est Acheson qui proposa en 1891 la première synthèse reproductible à partir de silice et de coke.

Jusqu'en 1960, l'utilisation du SiC reste très limitée dans la mesure où l'élaboration par voie solide conduit à des matériaux très poreux et contenant de nombreuses impuretés. Depuis, le développement des techniques de fabrication a permis d'améliorer le produit final à un moindre coût, ce qui a relancé l'intérêt des chercheurs et des industriels.

Réservé initialement à des applications de type abrasion, le SiC connaît aujourd'hui un nouvel essor dans des secteurs aussi divers que l'aérospatiale, la microélectronique ou encore le nucléaire, et ses multiples propriétés le placent au centre de nombreux programmes de recherche et de développement.

1.1.2. Notions cristallographiques

Le SiC peut revêtir un peu plus de 215 structures cristallographiques différentes, appelées polytypes, constituées d'empilements de bicouches élémentaires silicium / carbone. Quelle que soit la structure considérée, les bicouches mises en jeu sont identiques et la différence porte sur la façon de les assembler.

La maille élémentaire du SiC est un tétraèdre de carbone au centre duquel est placé un atome de silicium (*ou inversement un tétraèdre de silicium centré sur un atome de carbone*), la distance inter-atomique Si-C étant égale à 1,89 Å. Le cristal résulte alors de l'empilement de bicouches constituées de ces tétraèdres SiC₄ ou CSi₄, et selon la disposition relative des bicouches entre elles, la structure du SiC varie entre celle de la blende (*symétrie cubique*) et celle de la wurtzite (*symétrie hexagonale*).

Les différents polytypes du SiC sont généralement désignés par la forme [NX], avec N le nombre de bicouches formant la maille élémentaire, et X la symétrie du réseau, les symétries les plus courantes étant les symétries cubique C, hexagonale H et rhomboédrique R. Parmi les nombreuses structures cristallographiques répertoriées, seules quelques unes présentent un intérêt technologique, avec principalement les formes hexagonales 4H et 6H, ainsi que la forme cubique 3C.

1.1.3. Propriétés et Applications

Si les propriétés exactes du SiC varient suivant le degré de pureté, le polytype et la méthode d'élaboration mis en jeu, ses principales caractéristiques sont décrites ci-après.

Le SiC est généralement connu pour son extrême dureté (*comprise entre 9 et 9,5 dans l'échelle de Mohs, entre l'alumine et le diamant*), ce qui en fait un candidat de choix pour la réalisation d'outils de coupe.

Par ailleurs, doté d'un module de Young et d'une résistance mécanique élevés (*respectivement $E_{Young} \sim 400-500 \text{ GPa}$, $R_{flexion} \sim 500-610 \text{ MPa}$, $R_{compression} \sim 3500-4500 \text{ MPa}$*), il possède un caractère fragile marqué.

Stable en atmosphère inerte jusqu'aux environs de 2500 °C, le SiC est un bon conducteur de la chaleur (*$C_{thermique \text{ à } 20 \text{ °C}} \sim 41-155 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$*), ce qui l'amène à être souvent utilisé dans des systèmes d'échangeurs thermiques, en particulier lorsque l'utilisation se fait en atmosphère corrosive : en effet, inerte d'un point de vue chimique, le SiC est très résistant aux acides (HNO_3 , H_2SO_4), et seules quelques bases concentrées à haute température (KOH en fusion) peuvent l'attaquer.

D'autre part, le caractère covalent de la liaison Si-C confère au SiC un faible coefficient de dilatation thermique (*$C_{dilatation \text{ de } 0 \text{ à } 1000 \text{ °C}} \sim 2,8-5,8.10^{-6} K^{-1}$*), auquel s'ajoute une aptitude au polissage excellente, ce qui permet d'envisager des applications optiques (miroirs, lentilles).

En s'oxydant relativement rapidement pour donner SiO_2 , le SiC se recouvre d'une couche passivante protectrice indispensable dans le cadre d'applications sous air à haute température.

En outre, avec une large bande interdite, variant entre 2,4 et 3,3 eV selon la symétrie adoptée, le SiC appartient à la famille des semi-conducteurs. Ces valeurs de gap relativement élevées le destinent prioritairement à l'élaboration d'éléments électroluminescents dans le domaine du visible.

Enfin, résistant aux radiations, le SiC trouve sa place dans des domaines comme l'aérospatiale ou le nucléaire, embarqué dans des satellites ou utilisé dans les cœurs des centrales.

Les propriétés remarquables du SiC justifient donc son implication croissante dans la vie quotidienne : si ce matériau a, dans un premier temps, été principalement utilisé en tant qu'abrasif, additif pour la production de fer et d'acier, ou encore comme élément réfractaire, de nouvelles applications en termes de résistance à l'usure, d'échangeurs thermiques, d'électronique de puissance ou de miroirs spatiaux se sont développées. De façon plus originale, le SiC est également utilisé comme substitut du diamant en joaillerie ou en décoration. A titre indicatif, notons que la production mondiale de SiC était estimée autour de deux millions de tonnes en 2005, avec une valeur moyenne par tonne de l'ordre de 300 euros.

1.2. PROCEDE CHIMIQUE DE DEPOT A PARTIR D'UNE PHASE GAZEUSE

1.2.1. Principe

Le procédé chimique de dépôt à partir d'une phase gazeuse (procédé CVD) [3-6] s'est largement développé ces dernières années rendant aujourd'hui possible l'élaboration de couches minces de SiC d'excellente qualité. Ce procédé de fabrication consiste en un ensemble de réactions chimiques (*décompositions, réductions, hydrolyses ou oxydations*)

qui transforment des molécules gazeuses en un solide minéral, à la surface d'un substrat massif. Les réactions chimiques devant être activées, le substrat est chauffé, à une température généralement inférieure à la température de fusion ou de décomposition du matériau à déposer.

Le revêtement ainsi élaboré est le résultat d'un processus physico-chimique complexe, illustré à la figure 1, qui peut être décrit par la séquence d'étapes suivante :

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

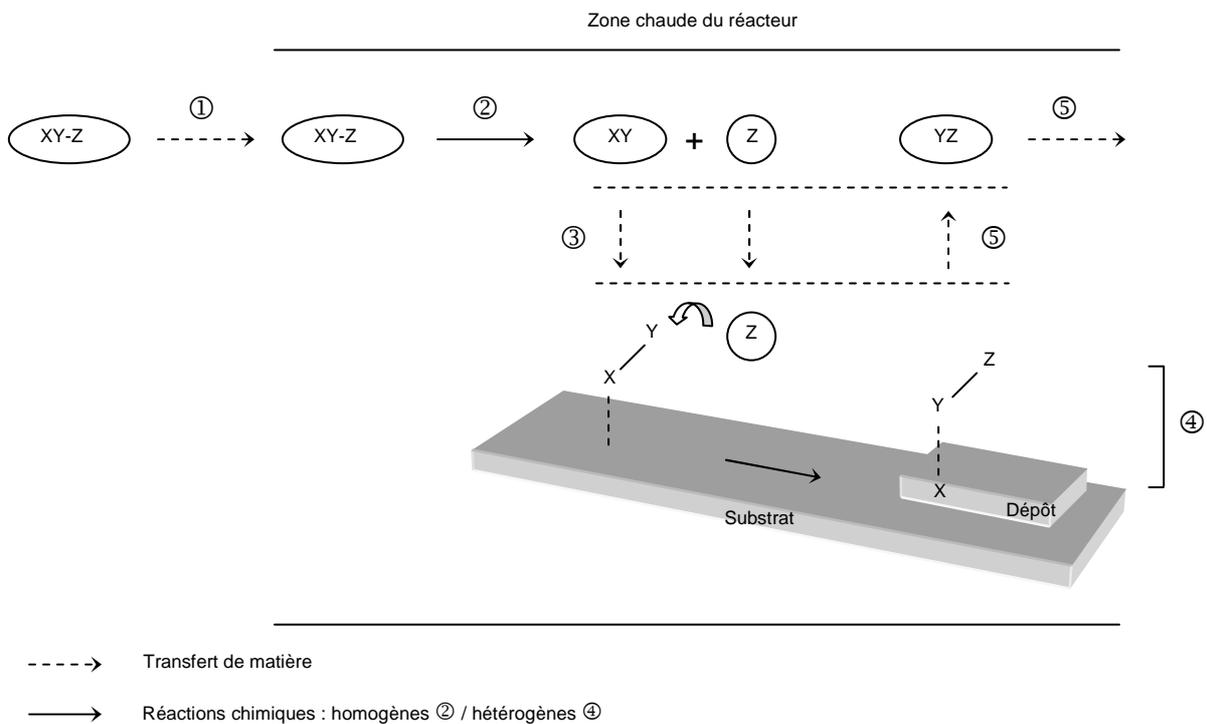


Figure 1 : Dépôt d'un solide X à partir de l'espèce gazeuse source XYZ : $XYZ_{(g)} \rightarrow X_{(s)} + YZ_{(g)}$

Précisons par ailleurs que la formation d'un solide par voie gazeuse est le résultat de deux étapes successives : la nucléation et la croissance. Le processus de nucléation représente en quelque sorte la naissance du dépôt, dans la mesure où les espèces réactives s'adsorbent sur le substrat puis s'agglomèrent : suivant l'intensité des liaisons entre substrat et dépôt, ce dernier peut nucléer localement sous la forme de germes 3D ou de façon beaucoup plus continue via une monocouche. La croissance du dépôt s'effectue ensuite par

adsorption de nouvelles espèces sources provenant de la phase vapeur, par diffusion à la surface et incorporation au niveau des zones de défauts (sites de croissance).

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

1.2.2. Appareillage

Les dispositifs utilisés en CVD comportent généralement (i) un système d'alimentation en vapeur de précurseur, (ii) un réacteur au sein duquel sont élaborés les revêtements et (iii) un système d'évacuation et de traitement des effluents gazeux. Une telle unité permet le contrôle des principaux paramètres de dépôt, à savoir la température du substrat, la pression totale et les débits massiques des différentes espèces gazeuses.

Le réacteur peut être soit à parois froides, si seul le substrat est porté à haute température, soit à parois chaudes quand parois et substrat sont chauffés simultanément. Si le réacteur à parois froides a l'avantage de ne pas générer de revêtement parasite sur les parois de la chambre réactionnelle, ce qui tend à augmenter le rendement de dépôt sur le substrat, le fort gradient de température peut engendrer un revêtement inhomogène en épaisseur. A l'inverse, le réacteur à parois chaudes assure une bonne homogénéité de la phase gazeuse autour du substrat et donc, de l'épaisseur du revêtement.

1.2.3. Précurseur

Concernant le précurseur, plusieurs sources gazeuses peuvent être utilisées pour déposer du SiC : on peut envisager, notamment au sein des composés chlorés, des mélanges de type silane / hydrocarbure, tels que $\text{SiCl}_4 / \text{CH}_4$ ou $\text{SiHCl}_3 / \text{C}_3\text{H}_8$, mais les systèmes les plus connus et les plus utilisés font appel à des carbosilanes, comme le dichlorométhylsilane (DCMS ou $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$) et le méthyltrichlorosilane (MTS ou CH_3SiCl_3). Le MTS, couramment employé, aussi bien en laboratoire que dans l'industrie, est un produit au prix de revient peu élevé (~ 30 euros le litre), qui se décompose dès les basses températures (~ 700 °C à 101 kPa ou ~ 900 °C à 10 kPa) et dont le rapport Si / C est égal à 1. Liquide dans les conditions standards de température et de pression, le MTS doit être évaporé ou entraîné au moyen d'un gaz vecteur, qui est le plus souvent l'hydrogène (au rôle réducteur vis-à-vis du chlorosilane) et plus rarement l'argon. Notons que ce précurseur doit être utilisé avec précaution en raison de son caractère corrosif, sa volatilité et sa réaction très exothermique avec l'eau.

1.2.4. Intérêts et Applications

En définitive, le procédé CVD s'avère une technique de choix pour l'élaboration de films protecteurs : (i) d'une part, il permet l'obtention de matériaux très purs et compacts ; (ii) les propriétés physico-chimiques des revêtements (*morphologie, structure, composition...*)

peuvent être largement modifiées en jouant sur les paramètres d'élaboration (*pression, température, composition de la phase gazeuse*) et sur les caractéristiques géométriques et thermiques du réacteur ; (iii) enfin, il est possible de revêtir des substrats de géométrie complexe.

En ce qui concerne plus précisément les revêtements de SiC, ces derniers sont utilisés notamment dans les miroirs des télescopes spatiaux [7], au sein des volets secondaires des Rafales [8], ou encore pour le confinement de combustible nucléaire [9] : quelques illustrations sont données aux figures 2 et 3.



Figure 2 : Volet secondaire de Rafale



Figure 3 : Miroir spatial

1.3. CONNAISSANCES GENERALES SUR LE PROCEDE CVD DANS LE SYSTEME MTS / H₂

De nombreux articles ont été publiés sur les revêtements de SiC élaborés par CVD : (i) des études thermodynamiques ont été réalisées ; (ii) des mécanismes réactionnels ont été proposés ; (iii) enfin, des corrélations ont pu être établies entre les conditions d'élaboration et les caractéristiques physico-chimiques des revêtements ainsi obtenus (*morphologie, microstructure, stoechiométrie...*).

1.3.1. **Etude thermodynamique**

Le calcul de la composition à l'équilibre thermodynamique, basé sur la minimisation de l'énergie libre du système, est un outil puissant et rapide pour mettre en évidence, dans un large domaine expérimental, (i) les espèces gazeuses réactives prépondérantes dans le processus de dépôt, (ii) les phases solides formées, (iii) ainsi que l'influence du substrat sur la nature du revêtement.

Si l'approche thermodynamique constitue une aide certaine à la mise au point des conditions d'élaboration CVD, rappelons qu'elle ne prend pas en compte les facteurs cinétiques pourtant indispensables pour rendre compte de l'expérience de façon rigoureuse : en effet, dans un réacteur CVD, à cause de l'alimentation continue en précurseur, il est difficile d'atteindre un équilibre hétérogène entre la phase gazeuse et le dépôt, notamment à basse température et basse pression.

Quoiqu'il en soit, les résultats thermodynamiques sont de réels éléments de réflexion, et dans le cas du système MTS / H₂, la composition de la phase gazeuse a été calculée à diverses reprises.

Les espèces carbonée et siliciée conduisant à la formation du SiC seraient vraisemblablement CH₄ et SiCl₄ à basse température (~ 800 °C), tandis qu'à haute température (> 1400 °C) les intermédiaires réactionnels C₂H₂ et SiCl₂ deviendraient prépondérants dans la phase gazeuse. L'espèce HCl serait également produite, et ce, dans toute la gamme de températures explorée [10-13].

L'évolution de la composition des revêtements, suivant les conditions d'élaboration, a par ailleurs été étudiée [13-16] : (i) des revêtements biphasés SiC / Si seraient généralement obtenus à basse température (900 °C) ou à partir de phases gazeuses largement diluées dans l'hydrogène (soit $\alpha = Q_{H_2} / Q_{MTS}$ élevé) ; (ii) en revanche, à haute température (> 1500 °C) ou dans le cas de mélanges gazeux riches en MTS (soit α faible), des revêtements biphasés SiC / C seraient élaborés ; (iii) de tels revêtements SiC / C pourraient également être obtenus en remplaçant l'hydrogène par de l'argon, et ce, quelles que soient les conditions opératoires, ou encore, en choisissant un précurseur dont le rapport C / Si est élevé.

Enfin, SiC serait un substrat inerte vis-à-vis de la phase gazeuse, contrairement au graphite qui aurait tendance à augmenter le rendement en SiC au début du dépôt [14].

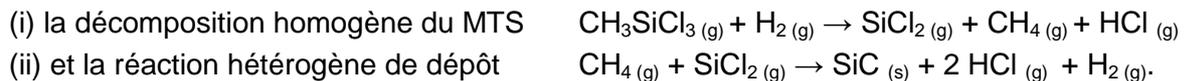
En confrontant les résultats expérimentaux aux prévisions thermodynamiques, certains revêtements, supposés de type SiC ou SiC / C, présentent au final du silicium libre, notamment à basse température [15, 17, 18]. Un tel écart pourrait être attribué à des facteurs cinétiques : les précurseurs siliciés auraient un coefficient de collage supérieur à celui des précurseurs carbonés, ce qui permettrait au silicium de se déposer plus vite que le carbone.

1.3.2. Lois cinétiques et Mécanismes réactionnels

L'élaboration de SiC dans le système MTS / H₂ est généralement décrite par la réaction :



Ce processus chimique global se décomposerait en deux étapes :



Les mécanismes réactionnels et les lois cinétiques sont en réalité beaucoup plus complexes. Aussi, la littérature [19-24] fait état de plusieurs schémas réactionnels, impliquant des espèces gazeuses différentes, et de nombreux modèles cinétiques, variables en termes d'énergie d'activation et d'ordre partiel par rapport à MTS. La difficulté, dans la modélisation cinétique, réside dans le fait que certains paramètres expérimentaux, tels la géométrie du réacteur (longueur, ratio surface / volume) ou encore le temps de séjour du MTS dans la zone chaude, sont susceptibles d'influencer les mécanismes de croissance du SiC [25].

Toutefois, certains auteurs [13, 15, 23, 26, 27] semblent s'accorder sur le fait que (i) les radicaux hydrogène et chlore seraient les espèces majoritairement adsorbées ; (ii) les précurseurs du silicium seraient vraisemblablement des chlorures radicalaires (SiCl_2 , SiCl_3) ou des chlorosilanes (SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 , SiCl_4), tandis que ceux du carbone seraient plutôt des radicaux hydrocarbonés (CH_3) ou des hydrocarbures (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4) ; (iii) enfin, l'affinité de HCl pour la surface du SiC conduirait à une inhibition de la croissance du dépôt. Au final, trois étapes limiteraient la cinétique de formation du SiC : la décomposition homogène du MTS, la réaction hétérogène de dépôt du SiC et l'effet inhibiteur de HCl [22].

Les mécanismes réactionnels et la cinétique de CVD du SiC, par décomposition du MTS, font encore l'objet de nombreuses études.

1.3.3. Caractérisation physico-chimique des revêtements

Différents travaux [16, 24, 28-30] ont été consacrés à l'étude morphologique et cristallographique des revêtements de SiC élaborés par CVD. Ces derniers présenteraient généralement une structure colonnaire, et sur le plan cristallographique, la variété cubique (SiC 3C ou SiC β) serait largement majoritaire, avec un degré de texture très marqué suivant la direction $\langle 111 \rangle$ perpendiculairement à la surface du substrat. Le polytype hexagonal 2H, orienté préférentiellement suivant la direction $\langle 220 \rangle$, serait observé dans certaines conditions, notamment à très haute température.

Néanmoins, dans des conditions de température modérée (~ 1000 °C) et de forte sursaturation, la structure du SiC déposé appartiendrait rarement à un polytype précis : les cristaux présenteraient une proportion variable de fautes d'empilement (selon l'axe $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 001 \rangle$) qui apparaîtraient le plus souvent de façon aléatoire et qui confèreraient à la "structure" sa symétrie axiale (*axe des colonnes*).

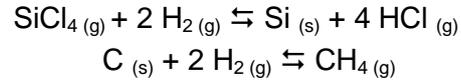
L'évolution de la morphologie des revêtements, en fonction de la température d'élaboration, a par ailleurs été étudiée [26, 29]. En augmentant la température, il semblerait que la surface suive une transition de type lisse-rugueux-facété, ce qui traduirait une croissance de plus en plus importante des cristallites de SiC : les revêtements de SiC réalisés à basse température, typiquement nanocristallisés, isotropes et lisses en surface, auraient tendance à devenir sub-microcristallisés, avec des cristallites colonnaires et une morphologie facettée à haute température.

Des analyses portant sur l'évolution de la composition chimique des revêtements, suivant les conditions d'élaboration, ont été réalisées d'autre part [14, 15, 29-31] : un excès de silicium apparaîtrait généralement à basse température, haute pression et pour des phases gazeuses relativement diluées (α élevé), tandis qu'à haute température, basse pression et pour des phases gazeuses peu diluées (α faible), du carbone libre serait détecté.

Les revêtements biphasés SiC / Si, bien souvent étudiés dans la littérature, présenteraient une structure micro voire nanocristalline et la taille des cristallites de SiC diminuerait quand l'excès de silicium augmente [24, 32] ; en effet, le silicium libre serait déposé au bord des grains de SiC, ce qui empêcherait la croissance du cristal, même à haute température.

D'un point de vue chimique, le large excès de silicium résulterait des fortes teneurs en hydrogène (α élevé) dans la phase gazeuse : la déchloration des espèces siliciées (chlorures et chlorosilanes) serait favorisée, contrairement à la déshydrogénation des hydrocarbures précurseurs effectifs du carbone.

Quelques exemples [27]



Pour ce qui est des revêtements biphasés SiC / C, plusieurs auteurs [14, 15, 28, 31, 33-36] ont conclu que la teneur en carbone libre du solide serait fonction des proportions en hydrogène et en carbone du mélange gazeux initial.

Ainsi, dans le système MTS / H₂, en remplaçant l'hydrogène par un gaz vecteur neutre (hélium ou argon), ou alors en ajoutant un hydrocarbure (CH₄ ou C₆H₆), des revêtements biphasés SiC / C seraient élaborés. Même conclusion en utilisant des précurseurs organosiliciés dont le rapport C / Si est supérieur à 1, tels que (CH₃)₂SiCl₂ ou (CH₃)₃SiCl.

Au niveau morphologique, de tels revêtements présenteraient une surface "granuleuse" similaire à celle du carbone pyrolytique turbostratique [16, 35, 36].

Notons par ailleurs que la couleur d'un revêtement base SiC semble varier suivant sa composition chimique : un revêtement plutôt gris pourrait suggérer un excès de silicium, tandis qu'un film plus foncé, voire noir, traduirait une teneur en carbone importante.

Enfin, la dureté d'un revêtement biphasé SiC / C diminuerait lorsque sa teneur en carbone libre augmente.

2. OBJECTIF & DEMARCHE EXPERIMENTALE ADOPTEE

Comme il a été mentionné dans l'introduction, le présent travail est consacré aux problèmes d'adhérence dans les revêtements bicouches de SiC, élaborés par CVD, et l'une des contributions majeures de notre étude réside dans la prise en compte et l'analyse de régimes dits transitoires.

2.1. OBJECTIF DE L'ETUDE

2.1.1. Régimes transitoires associés au procédé CVD : Définition et Intérêt

En CVD, les régimes transitoires sont généralement assimilés aux tout premiers ou aux tout derniers instants d'un cycle de dépôt. En effet, en début de cycle, avant l'établissement du régime permanent, il existe une phase transitoire chimique, liée à l'introduction des gaz, pendant laquelle la composition du mélange réactionnel évolue progressivement vers la composition désirée. De même, en fin de dépôt, des phases transitoires physico-chimiques, résultant de l'interruption de l'alimentation gazeuse et de la température, sont inévitables. Au cours de ces régimes de transition, les principaux paramètres de dépôt (*température, pression, composition de la phase gazeuse*) sont continuellement modifiés, ce qui perturbe directement les propriétés surfaciques de la couche élaborée. Ainsi, lorsque deux couches

sont déposées successivement l'une sur l'autre, une zone interfaciale au sein de laquelle les caractéristiques physico-chimiques sont localement modifiées, apparaît, cette dernière étant susceptible d'influer sur les propriétés d'adhérence du revêtement bicouche ainsi élaboré.

2.1.2. Démarche de travail retenue

Les régimes transitoires, liés à l'introduction et à l'interruption de l'alimentation gazeuse, ou résultant d'une diminution de la température, semblent donc inhérents au procédé d'élaboration CVD, mais s'avèrent surtout difficilement contrôlables. Aussi, dans le cadre de cette étude, nous avons cherché à simuler et à étudier divers régimes transitoires physico-chimiques, l'objectif à terme étant d'établir des corrélations entre (i) l'évolution des paramètres d'élaboration CVD, (ii) la composition de la phase gazeuse résultante, (iii) les propriétés de la zone interfaciale créée et (iv) l'adhérence du revêtement bicouche. Dans ce premier chapitre, seuls les trois premiers points seront abordés.

En pratique, nous avons opté pour un système constitué de deux couches de SiC séparées par une zone interfaciale, résultant d'un régime transitoire donné. Toutefois, dans cette première phase de notre travail, nous avons choisi d'étudier plus spécifiquement la zone interfaciale, et dans cette optique, trois régimes transitoires distincts liés à la diminution (i) du débit d'hydrogène, (ii) du débit de MTS ou encore (iii) de la température ont été envisagés, comme en témoigne le schéma de la figure 4.

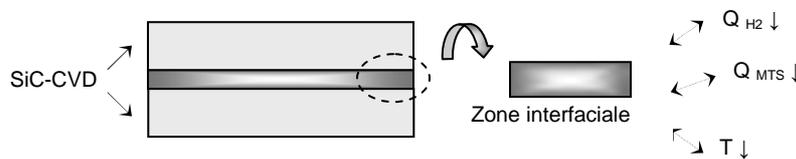


Figure 4 : Démarche de travail retenue

2.2. APPROCHE EXPERIMENTALE

2.2.1. Description du réacteur

Le réacteur utilisé dans le cadre de cette étude, présenté à la figure 5, est un réacteur vertical, à parois chaudes, fonctionnant sous pression réduite. Il est constitué principalement d'un tube en silice vitreuse (longueur 466 mm, diamètre interne 101 mm), chauffé dans sa partie centrale, par un système à induction radio-fréquence, via un suscepteur en graphite. L'alimentation en gaz précurseurs se fait en amont du tube, à l'aide de débitmètres massiques.

En aval, la pression est régulée (à l'aide d'un capteur, d'une vanne motorisée et d'une pompe primaire) et les gaz corrosifs n'ayant pas réagi, ainsi que les sous-produits issus de la réaction de dépôt, sont condensés à l'aide de pièges cryogéniques, refroidis à l'azote liquide.

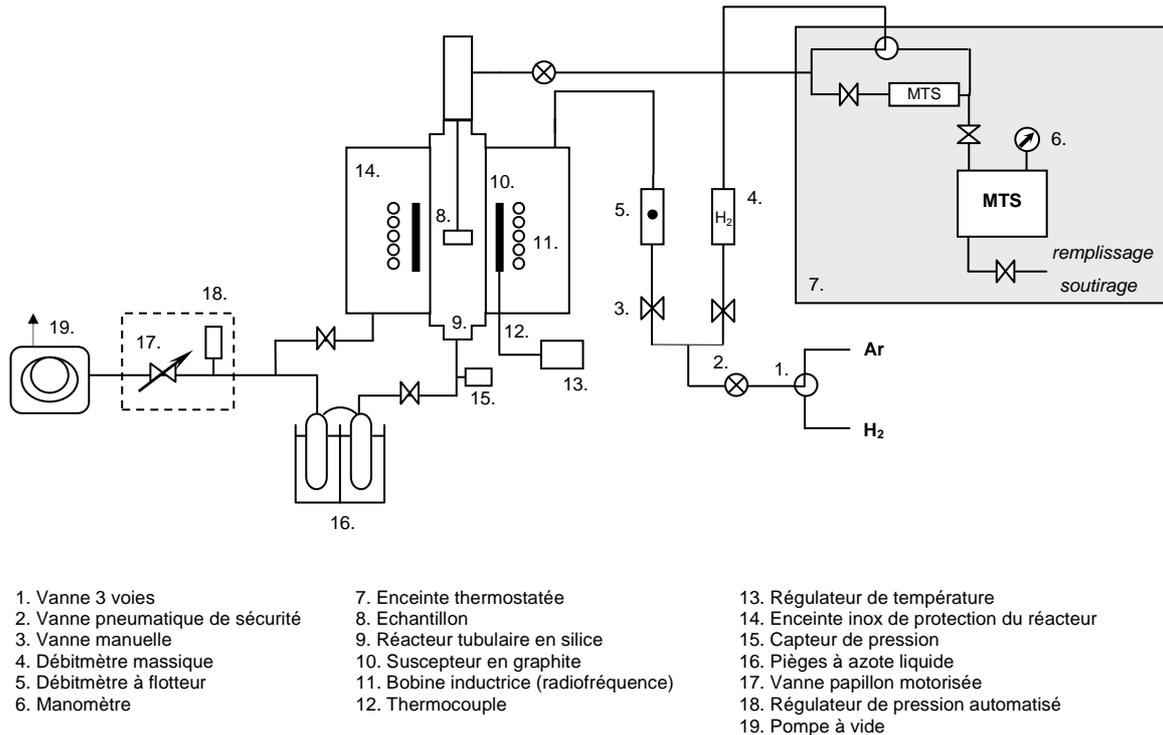


Figure 5 : Réacteur CVD à parois chaudes

2.2.2. Mise en œuvre des processus transitoires

L'alimentation gazeuse du réacteur a été interrompue suivant deux procédures différentes : (i) instantanément, *en actionnant la vanne d'arrêt des gaz*, et (ii) de façon beaucoup plus progressive, *en contrôlant la vitesse de diminution des débits via un système de pilotage (West 6400)*, et ce, afin de développer notre connaissance du réacteur, d'une part, et de simuler d'éventuels régimes transitoires mis en jeu dans des réacteurs de géométrie différente, d'autre part.

Les régimes transitoires résultant d'une phase de refroidissement ont été réalisés via une programmation du régulateur de température (Eurotherm 902).

2.2.3. Analyse in situ de la phase gazeuse

La phase gazeuse a été analysée, in situ, par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF). Aussi, le réacteur CVD a été couplé à un spectromètre Nicolet Magna-IR 550, comme en témoigne la figure 6. Dans le montage mis en oeuvre, le faisceau infra-rouge issu de l'interféromètre est amené, via un système de miroirs plans, en amont du réacteur, traverse ce dernier axialement de haut en bas, avant d'être récupéré en aval, au niveau d'un détecteur de type MTC (HgCdTe) refroidi à l'azote liquide. Des hublots en ZnSe, peu absorbants dans l'IR, assurent l'interface entre le réacteur et le milieu extérieur. Enfin, le banc principal du spectromètre ainsi que les différents éléments optiques sont enfermés dans des compartiments étanches, purgés en permanence à l'azote pour éviter l'absorption du faisceau IR par le dioxyde de carbone et l'eau atmosphériques. Un tel montage assure

une analyse globale de toute la colonne gazeuse traversée par le faisceau IR, permettant ainsi l'identification des espèces introduites dans le réacteur et de celles produites dans la zone réactionnelle.

Les spectres d'absorption ont été acquis pour des nombres d'onde allant de 600 à 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 1 cm^{-1} .

L'évolution de la phase gazeuse a pu être suivie en temps réel, via le module "Series" du logiciel Omnic, avec l'acquisition de spectres à des fréquences élevées (dans les conditions retenues, toutes les 12 s).

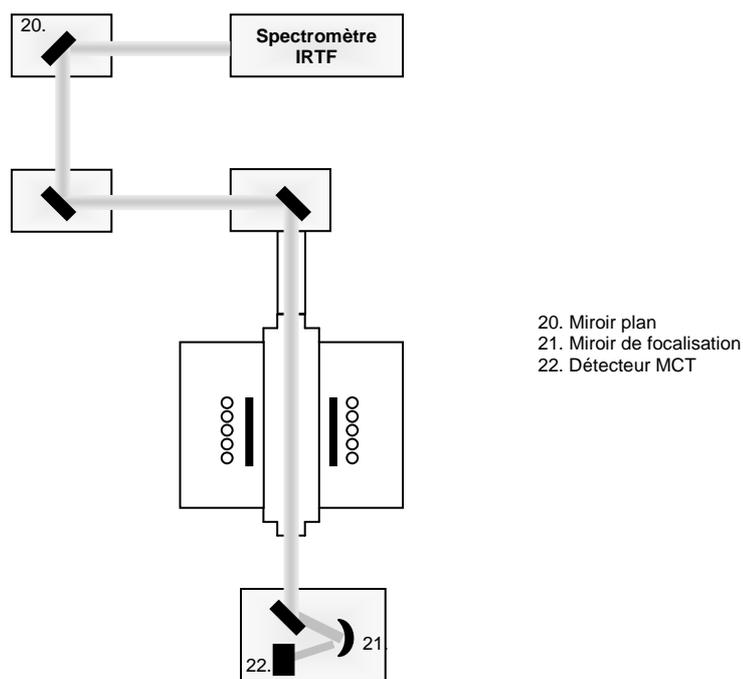


Figure 6 : Réacteur CVD couplé à un spectromètre IRTF

2.2.4. Caractérisation physico-chimique des zones interfaciales

Les différents revêtements élaborés lors des régimes transitoires ont été caractérisés en termes de composition chimique, de structure et de morphologie. Les analyses chimiques ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre d'électrons Auger (VG Microlab 310-F), couplé à un décapage d'ions Ar^+ , et les profils de concentration obtenus ont pu être quantifiés en utilisant, comme référence, un substrat de SiC provenant du commerce. Concernant l'analyse structurale, des études ont été effectuées par microscopie Raman (Labram HR, Jobin Yvon, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Enfin, la morphologie de surface des divers revêtements a été observée par microscopie électronique à balayage (Jeol JSM-840).

3. ETUDE PRELIMINAIRE DU REACTEUR ET DE REVETEMENTS BASE SiC

S'agissant d'un réacteur nouvellement mis en place, une rapide phase de prise en main visant d'une part, à connaître les caractéristiques thermiques du four et d'autre part, à déterminer les conditions opératoires permettant l'élaboration de SiC "stoechiométrique", s'est avérée nécessaire.

3.1. ANALYSE THERMIQUE DU REACTEUR

Lorsque le réacteur CVD est porté à haute température, le tube de silice n'est pas chauffé de façon homogène, mais principalement en son centre, au niveau du suscepteur en graphite : de façon schématisée, le tube réactionnel peut être divisé en trois zones, comme en témoigne la figure 7.

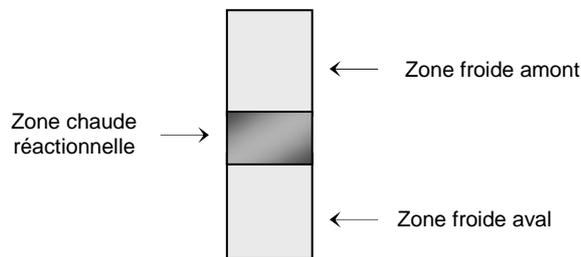


Figure 7 : Configuration thermique du tube à haute température

Il est alors nécessaire de réaliser des profils thermiques afin de localiser verticalement la zone la plus chaude du réacteur : en pratique, une température de consigne est fixée, *au niveau du suscepteur*, et parallèlement, un thermocouple indiquant la température réelle, *à l'intérieur du tube*, se déplace le long de l'axe du réacteur.

Les différents profils thermiques, déterminés sous hydrogène et pour diverses valeurs de température, pression¹ et débit, conservent la même allure parabolique et restent bien symétriques autour de la zone chaude, sans décalage notable lors des changements de paramètres. La longueur de la zone chaude est estimée à 4 cm à ± 6 °C et un exemple de profil axial est donné à la figure 8.

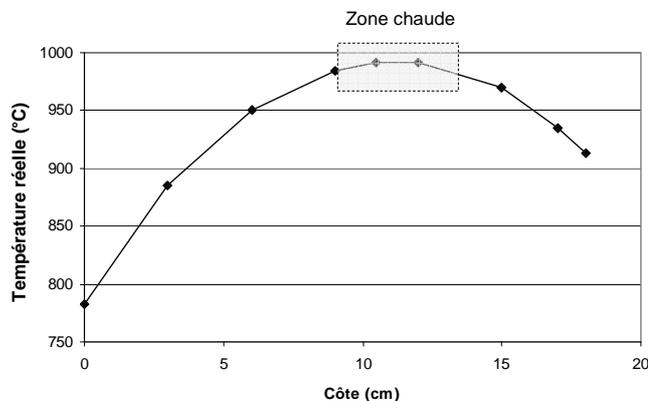


Figure 8 : Exemple de profil thermique { $T_c = 1100$ °C, $P = 5$ kPa, $Q_{H_2} = 500$ sccm}

¹ Toutes les valeurs de pression données dans le mémoire représentent la pression totale dans le réacteur CVD.

D'autre part, des abaques reliant température de consigne et température réelle ont été établis, et nous avons pu noter l'existence d'un gradient important : les températures réelles restent inférieures, d'environ 100 °C, aux températures de consigne, ce qui rend l'utilisation de températures élevées délicate (*échauffement des joints d'étanchéité en amont et en aval du tube en silice, limite d'utilisation du thermocouple placé dans le suscepteur...*).

3.2. ELABORATION ET CARACTERISATION DE REVETEMENTS BASE SiC

Dans la suite de notre étude, nous avons cherché à déterminer les conditions opératoires permettant l'élaboration de SiC "stoechiométrique". Un large domaine expérimental a été exploré, et au final, au vu du tableau 1 et de la figure 9, les conditions $\{P = 5 \text{ kPa}, T \sim 1000 \text{ °C}, \alpha = Q_{H_2} / Q_{MTS} = 3\}$ semblent tout à fait appropriées. Concernant les débits, nous avons privilégié de faibles valeurs, soient $Q_{H_2} = 150 \text{ sccm}$ et $Q_{MTS} = 50 \text{ sccm}$, dans l'optique d'augmenter le temps de séjour des gaz dans le réacteur, et par suite de favoriser la décomposition du MTS et donc la maturation de la phase gazeuse.

Le spectre Raman d'un solide déposé dans de telles conditions, présenté à la figure 9, met en évidence deux larges bandes comprises entre 700 et 1000 cm^{-1} correspondant aux phonons optiques [37] des phases cristallisées du SiC ; par ailleurs, leur largeur importante et leur position traduisent respectivement une taille de grains nanométrique et la présence de nombreuses fautes d'empilement. Ces défauts sont également à l'origine de très larges massifs en dessous de 600 cm^{-1} (phonons acoustiques [37]). Enfin, outre la phase SiC, aucune trace de silicium ou de carbone libre, attendue respectivement autour de 500-520 cm^{-1} et de 1300-1600 cm^{-1} , n'est détectée. Concernant la caractérisation chimique, les résultats de l'analyse Auger, donnés dans le tableau 1, confirment la stoechiométrie du revêtement avec un rapport atomique Si / C égal à 1 (aux erreurs de mesure près, c'est-à-dire 1 à 2 % at.)

Phase(s) détectée(s)	Conditions de dépôt		Caractérisation du revêtement	
			Auger (Si / C at.)	Raman
SiC / C	P = 5 kPa (~ 38 torr) T ~ 1000 °C	$\alpha \leq 0,75$	$\leq 0,67$	SiC / C
SiC		$1 \leq \alpha \leq 6$	~ 1	SiC
SiC / Si		$\alpha \geq 20$	$\geq 1,22$	SiC / Si (c)

Tableau 1 : Conditions expérimentales (T-P- α) conduisant à l'élaboration de SiC, SiC / C ou SiC / Si

Les conditions CVD retenues dans notre étude pour l'élaboration de SiC sont donc $\{P = 5 \text{ kPa}, T \sim 1000 \text{ °C}, \alpha = 3, Q_{H_2} = 150 \text{ sccm}$ et $Q_{MTS} = 50 \text{ sccm}\}$. Toutefois, au vu du tableau 1, des valeurs du paramètre α comprises plus largement entre 1 et 6 seraient également envisageables. En effet, pour de telles compositions de la phase gazeuse, les revêtements obtenus sont quasiment stoechiométriques, dans la mesure où aucun excès de silicium ou de carbone n'est détecté en spectroscopie Raman, d'après la figure 9, et que le rapport Si / C est proche de 1.

Néanmoins, lorsque le rapport α diminue, les spectres Raman de la figure 9 sont légèrement modifiés : (i) les deux bandes optiques comprises entre 700 et 1000 cm^{-1} , de même que les composantes acoustiques, deviennent plus étroites et mieux définies, (ii) un pic supplémentaire apparaît autour de 710 cm^{-1} et (iii) le spectre se "creuse" aux alentours de 480 cm^{-1} . Une telle évolution caractérise, d'une part, une augmentation de la taille des cristallites de SiC et laisse supposer, d'autre part, l'élimination progressive d'un très léger excès de silicium libre amorphe ($\sim 480\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$).

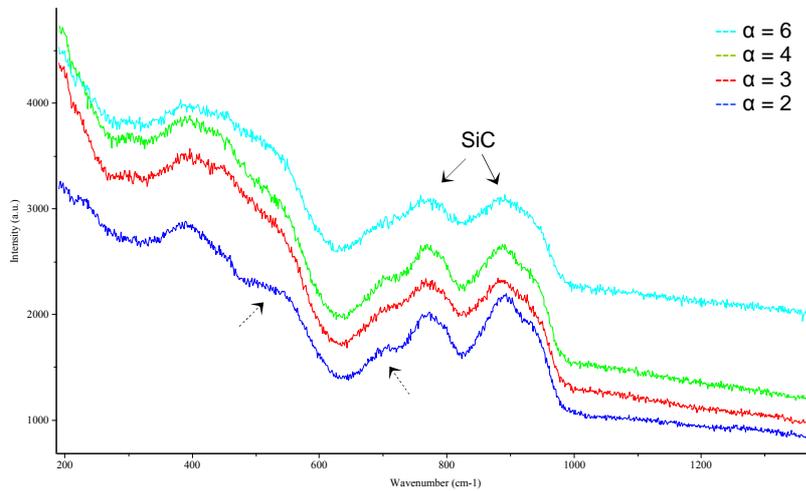


Figure 9 : Spectres Raman de revêtements SiC tels que $1 \leq \alpha \leq 6$

Nous avons par la suite élargi notre champ d'investigation concernant le paramètre α et nous avons pu délimiter deux domaines conduisant respectivement à l'obtention de revêtements biphasés SiC / C pour $\alpha \leq 0,75$ et SiC / Si pour $\alpha \geq 20$, comme en témoignent le tableau 1 et la figure 10.

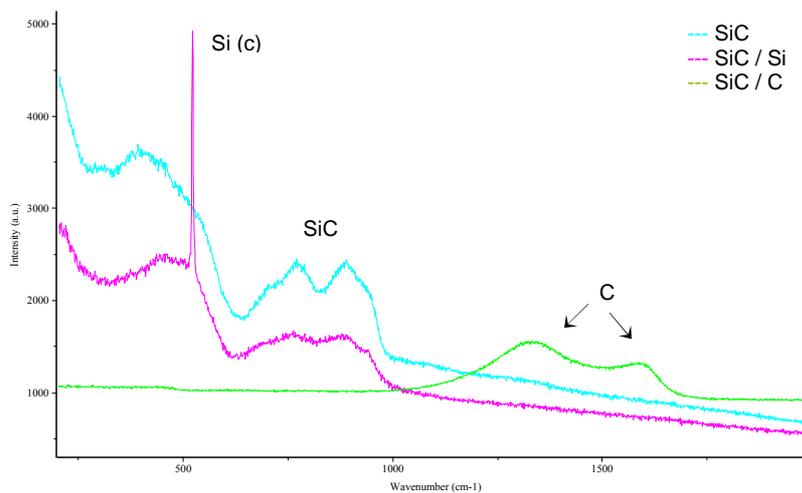


Figure 10 : Spectres Raman de revêtements SiC, SiC / C et SiC / Si

Les solides élaborés à partir de mélanges gazeux riches en MTS ($\alpha \leq 0,75$) présentent un large excès de carbone : les rapports Si / C mis en jeu sont inférieurs à 0,67 d'après les analyses Auger, et au niveau des spectres Raman, deux larges pics sont détectés entre 1300 et 1600 cm^{-1} caractéristiques des bandes D et G du carbone sp^2 .

Pour des phases gazeuses plus riches en hydrogène ($\alpha \geq 20$), des revêtements biphasés SiC / Si sont formés : les rapports atomiques Si / C déterminés par spectroscopie d'électrons Auger sont supérieurs à 1,22 et les spectres Raman possèdent un pic fin et intense autour de 520 cm^{-1} caractéristique du silicium cristallisé.

4. ETUDE DE DIVERS REGIMES TRANSITOIRES PHYSICO-CHIMIQUES

4.1. REGIMES TRANSITOIRES ASSOCIES AU REACTEUR

Afin de maîtriser au mieux les diverses campagnes expérimentales, il nous a semblé important de caractériser, dans un premier temps, les régimes transitoires de notre réacteur CVD. En effet, dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à des phases transitoires certes, mais mises en œuvre de façon contrôlée, et dans ce contexte, il serait préjudiciable que les régimes transitoires propres au réacteur perturbent notre analyse. Aussi, nous avons voulu définir précisément les phases de début et d'arrêt de dépôt, l'objectif étant de répondre aux questions suivantes : Quel est le temps nécessaire à l'établissement du régime permanent en début de cycle ? Comment les différentes espèces gazeuses sont-elles évacuées en fin de dépôt ?

D'un point de vue pratique, nous avons procédé de la manière suivante : (i) le dépôt débute en injectant le MTS dans le réacteur rempli d'hydrogène et porté à haute température, (ii) il s'arrête en interrompant l'alimentation en MTS et en conservant le réacteur sous flux d'hydrogène lors du refroidissement.

L'analyse de la phase gazeuse, in situ et en temps réel, par spectroscopie IRTF, nous a permis d'estimer le temps nécessaire à l'établissement du régime permanent en début de dépôt, soit environ 1 min 40 s. Concernant la phase d'arrêt, différentes procédures ont été envisagées, et il est apparu que le balayage d'un gaz vecteur associé au pompage dynamique favorisait l'évacuation des diverses espèces gazeuses accumulées au sein du réacteur. Ainsi, sous flux d'hydrogène et sous pompage dynamique, 4 min 40 s ont été nécessaires pour éliminer toute trace d'espèce réactive détectable par spectroscopie IRTF.

Les régimes transitoires propres au réacteur CVD utilisé dans cette étude étant relativement brefs, les zones interfaciales résultantes seront vraisemblablement de faible épaisseur et pas toujours facilement caractérisables. L'étude de phases transitoires plus longues présente ainsi un intérêt supplémentaire.

4.2. PHASE DE REFROIDISSEMENT

Dans cette deuxième partie, la pression a été fixée à 5 kPa, les débits en gaz réactifs ont été maintenus constants, tels que $Q_{\text{H}_2} = 150 \text{ sccm}$ et $Q_{\text{MTS}} = 50 \text{ sccm}$ (soit $\alpha = 3$) et la température a été réduite de 1017 à 456 °C sur une durée totale de 80 minutes (soit $V_{\text{refroidissement}} \sim 7 \text{ °C / min}$).

4.2.1. Analyse de la phase gazeuse

Pour identifier clairement le système dans son état initial, nous avons voulu préciser la composition de la phase gazeuse à haute température. Ainsi, pour $T \sim 1000$ °C, plusieurs espèces intermédiaires réactives $\{CH_4, HCl, HSiCl_3 \text{ et } SiCl_4\}$ résultant de la décomposition homogène du MTS ont été détectées, comme en témoigne la figure 11, conformément aux données de la littérature [38-40].

En revanche, l'espèce $SiCl_2$, identifiée dans certains travaux [39], n'a pu être mise en évidence : (i) s'agissant d'un radical, sa durée de vie est faible ; (ii) d'autre part, la gamme spectrale explorée ($600\text{-}4000$ cm^{-1}) s'est avérée insuffisante, dans la mesure où la bande d'absorption de $SiCl_2$ apparaît autour de 510 cm^{-1} .

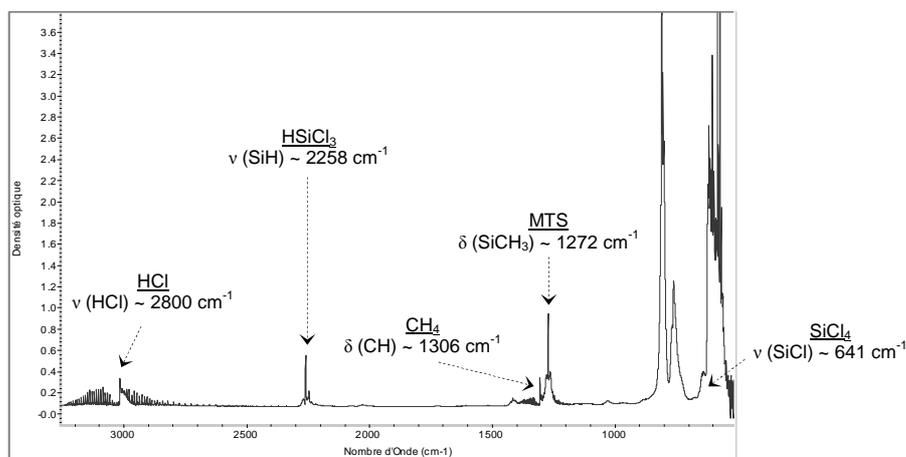


Figure 11 : Spectre IRTF de la phase gazeuse dans le système MTS / H_2 pour $\{T \sim 1000$ °C, $P = 5$ kPa, $\alpha = 3\}$ (avec ν vibration d'élongation de la liaison et δ vibration de déformation dans le plan de la molécule)

Les acquisitions IR ont par la suite été réalisées suivant deux procédures différentes :

- de façon continue, via le module "Series" du logiciel Omnic, avec l'enregistrement d'un unique essai à blanc en début d'expérience, sous hydrogène pur ;
- de façon ponctuelle, pour des températures données et bien stables, avec cette fois-ci l'acquisition d'un essai à blanc, sous hydrogène pur, avant chaque mesure, celui-ci étant susceptible d'être modifié avec la température.

Les deux modes d'acquisition ont conduit à des résultats similaires, ce qui laisse supposer que la température aurait finalement peu d'influence sur l'allure de l'essai à blanc.

La figure 12 représente l'évolution de l'aire des bandes d'absorption IR des diverses espèces gazeuses identifiées dans le système MTS / H_2 , en fonction de la température ; ces résultats ont été obtenus à l'aide du module d'acquisition "Series", lors d'un refroidissement programmé de 1017 à 456 °C, tel que $v_{\text{refroidissement}} \sim 7$ °C / min.

Au-delà de 1000 °C, la décomposition du MTS semble très avancée, dans la mesure où sa concentration dans le réacteur est faible, et que parallèlement, les espèces intermédiaires $\{CH_4, HCl, HSiCl_3 \text{ et } SiCl_4\}$ sont largement produites.

En diminuant la température de 1000 à 740 °C, le MTS se décompose de moins en moins : sa concentration augmente au sein du réacteur et simultanément, le signal relatif aux

espèces intermédiaires ne cesse de s'atténuer. La décomposition du MTS s'avère donc fortement dépendante de la température, et plus particulièrement entre 900 et 740 °C.

En dessous de 740 °C, seul le MTS est détecté : 740 °C est vraisemblablement la température seuil nécessaire à la décomposition du MTS dans les conditions de pression et de rapport α étudiées.

Enfin, entre 740 et 456 °C, la quantité de MTS présente dans le réacteur augmente de façon lente et régulière : au fur et à mesure que la température diminue, le mélange gazeux est de moins en moins dilaté (*il se contracte*) et devient ainsi de plus en plus concentré en MTS.

Nous retiendrons que lorsque la température décroît de 1017 à 740 °C, la décomposition homogène du MTS en $\{CH_4, HCl, HSiCl_3 \text{ et } SiCl_4\}$ est considérablement ralentie.

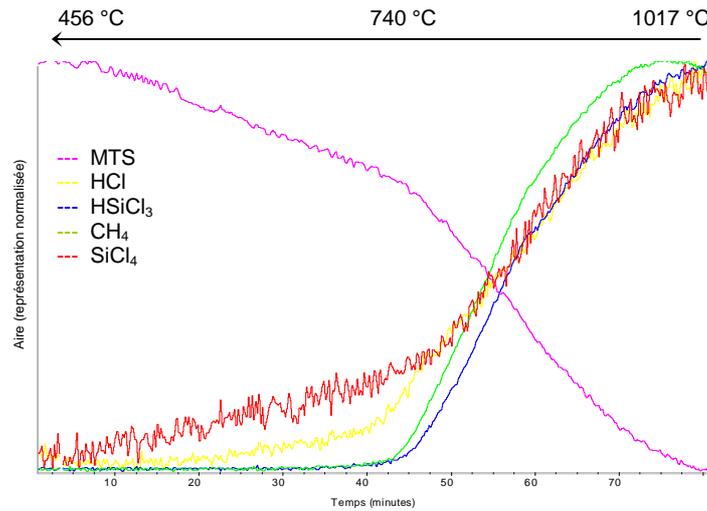


Figure 12 : Aire des bandes d'absorption IR des différentes espèces gazeuses dans le système MTS / H₂ pour $\{\alpha = 3, P = 5 \text{ kPa}\}$ en fonction de T (*refroidissement continu*)

La figure 13 représente l'évolution de l'aire des bandes d'absorption IR des diverses espèces gazeuses identifiées dans le système MTS / H₂, en fonction de la température, mais cette fois-ci dans le cas d'acquisitions ponctuelles pour des températures stabilisées.

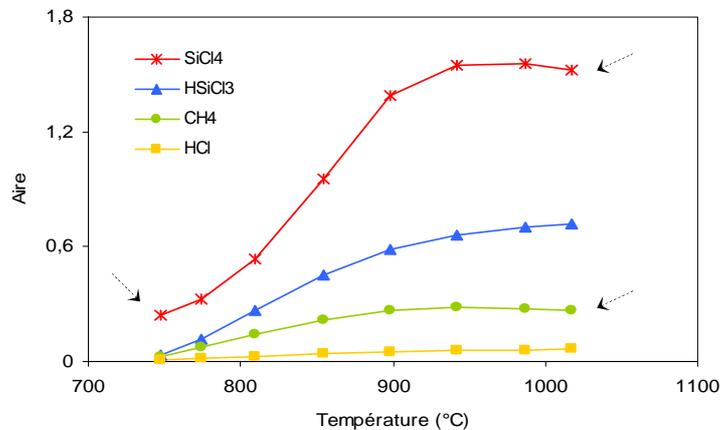


Figure 13 : Aire des bandes d'absorption IR des différentes espèces gazeuses dans le système MTS / H₂ pour $\{\alpha = 3, P = 5 \text{ kPa}\}$ en fonction de T (*refroidissement discontinu*)

La diminution des teneurs en CH_4 et SiCl_4 pour des températures supérieures à $950\text{ }^\circ\text{C}$ suggère la contribution de ces deux espèces (ou d'autres intermédiaires immédiats, par exemple CH_3 , SiCl_3 et SiCl_2) dans la réaction de dépôt du SiC. D'autre part, à basse température ($\leq 800\text{ }^\circ\text{C}$), seul SiCl_4 semble être détecté dans la phase gazeuse, ce qui pourrait engendrer une augmentation de la teneur en silicium au sein des revêtements [22]. Des analyses complémentaires de la phase gazeuse, en présence d'un substrat poreux doté d'une surface importante, pourraient permettre de préciser la nature des différents processus hétérogènes mis en jeu [41].

4.2.2. Caractérisation des revêtements

Des revêtements élaborés à basse température ($\sim 740\text{ }^\circ\text{C}$) ont été analysés par microspectroscopie Raman. D'après la figure 14, les solides obtenus dans de telles conditions seraient constitués de SiC associé à un large excès de silicium amorphe, détecté autour de 500 cm^{-1} ; de plus, le SiC mis en jeu serait très mal organisé, dans la mesure où le spectre Raman ne met en évidence qu'un large massif entre 600 et 1000 cm^{-1} , et non plus deux bandes distinctes comme celles identifiées à haute température ($\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$).

Par ailleurs, le rapport Si / C obtenu par spectroscopie d'électrons Auger est égal à 1,22, ce qui confirme la présence d'un excès de silicium dans de tels revêtements.

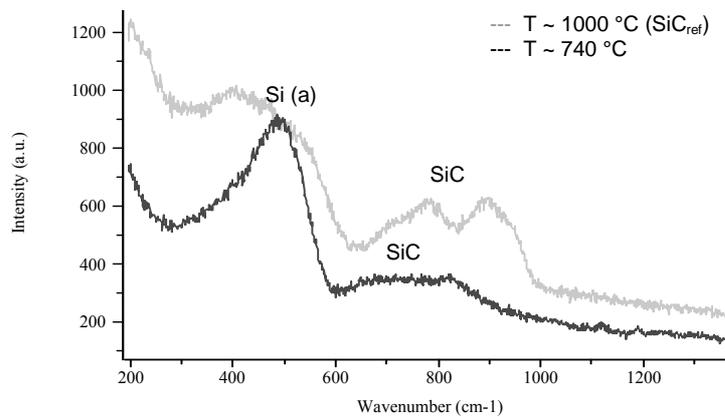


Figure 14 : Spectre Raman d'un revêtement biphase SiC / Si (a) résultant d'une phase de refroidissement

4.3. PHASE DE REDUCTION DU DEBIT DE MTS

Dans cette troisième partie, la température, la pression et le débit d'hydrogène ont été maintenus respectivement à $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 5 kPa et 150 sccm . Le débit de MTS a été réduit de 50 à 0 sccm (instantanément ou progressivement), ce qui équivaut à une augmentation du rapport α de 3 vers l'infini.

4.3.1. Analyse de la phase gazeuse

Les différentes analyses IR ont permis de détecter les espèces gazeuses {MTS, CH₄, HCl, HSiCl₃ et SiCl₄} identifiées précédemment dans le mélange associé à $\alpha = 3$.

Nous avons ensuite comparé plus précisément l'évolution des aires des bandes d'absorption IR des différentes espèces gazeuses, lors de diverses phases d'arrêt du MTS. Nous avons envisagé d'une part (i) un régime transitoire propre au réacteur (*c'est à dire une interruption instantanée*) et d'autre part (ii) des interruptions contrôlées et plus progressives.

D'après la figure 15, il semble possible de reproduire une interruption instantanée de l'alimentation en MTS, de façon contrôlée, en 1 minute ; en effet, dans les deux cas, les évolutions des différentes espèces (à l'allure de créneaux) sont fortement similaires.

En revanche, quand l'arrêt du MTS se fait sur des durées plus longues (entre 3 et 60 minutes), les espèces intermédiaires formées {CH₄, HCl et HSiCl₃} ont plutôt un profil en forme de cloche, comme en témoigne la figure 16 ; cette allure traduit le fait que la formation des espèces hydrogénées est largement favorisée pour des valeurs de α très élevées, autrement dit quand la phase gazeuse est très pauvre en MTS.

La figure 16 montre également que pour des interruptions progressives en 3, 10 et 60 minutes, l'évolution du MTS, en fonction du temps, est linéaire, conformément aux rampes de débit imposées, ce qui traduit que le taux de décomposition du MTS évolue peu en fonction de la dilution dans l'hydrogène.

Notons, enfin, qu'au terme des différentes phases progressives d'arrêt, les valeurs de débit imposées, si elles deviennent faibles, n'atteignent jamais zéro ; l'alimentation en MTS n'est pas interrompue complètement, ce qui explique les concentrations résiduelles détectables en IR : un tel comportement laisse supposer un encrassement du débitmètre, mais traduit surtout le fait qu'un débitmètre n'est pas une vanne d'arrêt.

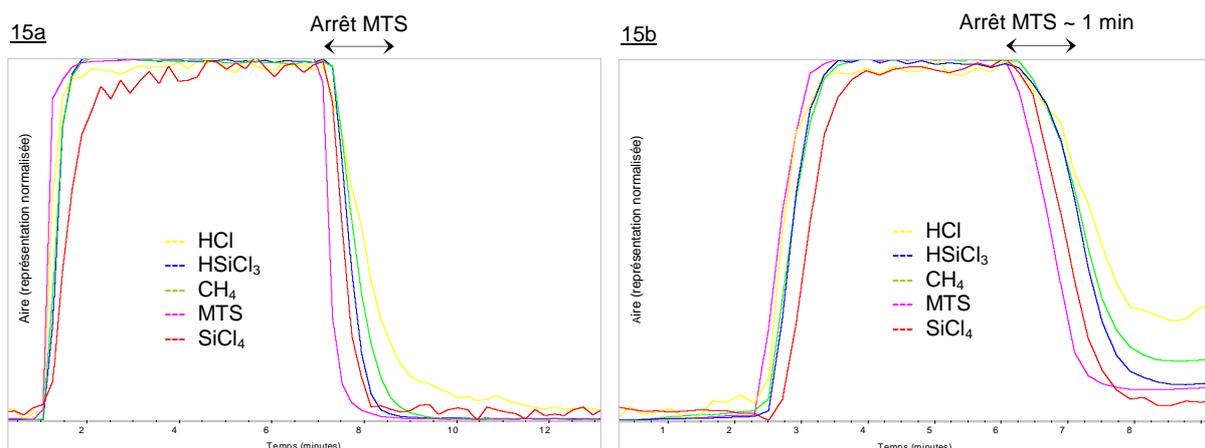


Figure 15 : Interruptions de l'alimentation en MTS : (a) instantanée / (b) programmée en 1 min

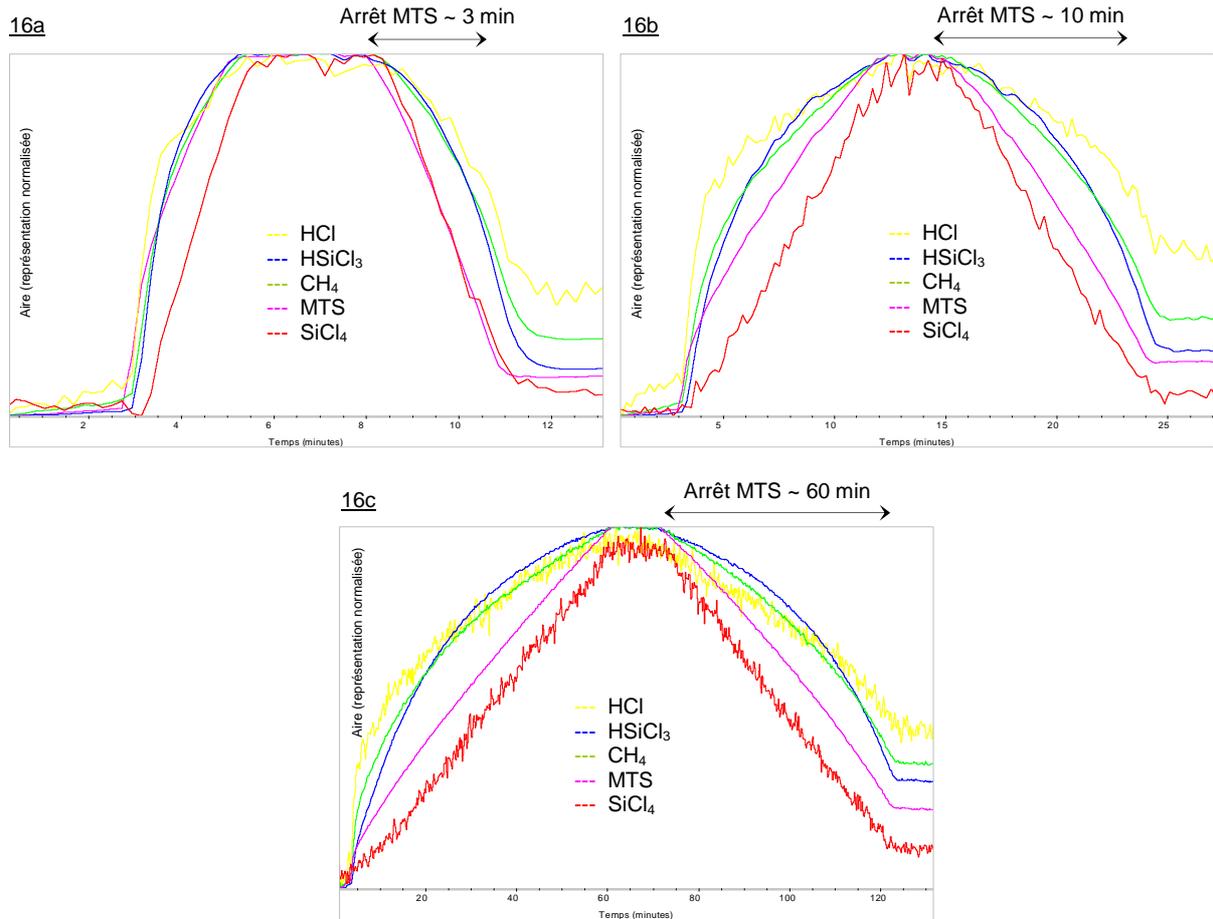


Figure 16 : Interruptions de l'alimentation en MTS programmées sur (a) 3 min, (b) 10 min, (c) 60 min

Dans la suite de l'étude, le paramètre α a été fixé à 20. D'après la figure 17, dans ces conditions de faible concentration en MTS, la proportion de SiCl₄ diminue fortement au-delà de 950 °C, probablement suite à la consommation de SiCl₃ et SiCl₂, ce qui pourrait suggérer une augmentation de la teneur en silicium dans les revêtements [22].

Ici encore, les processus hétérogènes mis en jeu pourraient être précisés, en analysant la phase gazeuse en présence d'un substrat poreux [41].

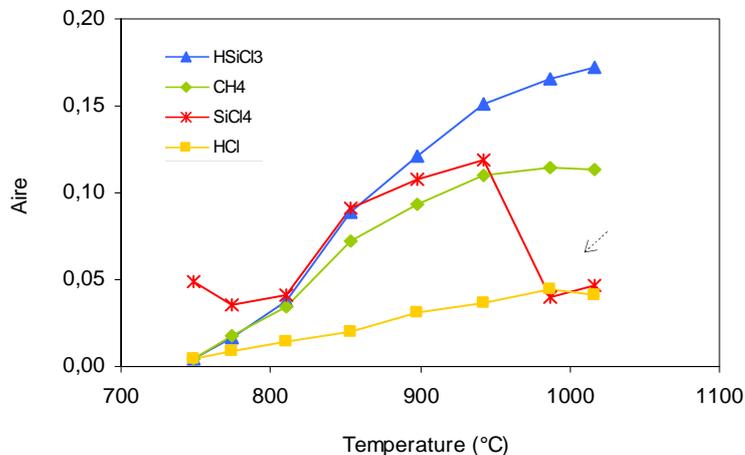


Figure 17 : Aire des bandes d'absorption IR des différentes espèces gazeuses dans le système MTS / H₂ pour $\{\alpha = 20, P = 5 \text{ kPa}\}$ en fonction de T

4.3.2. Caractérisation des revêtements

La structure et la composition chimique de revêtements élaborés dans les conditions $\{P = 5 \text{ kPa}, T \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}, \alpha = 20\}$ ont été déterminées. D'après le spectre Raman de la figure 18, des revêtements biphasés SiC / Si seraient formés : le pic fin et intense détecté à 520 cm^{-1} indique la présence de silicium libre cristallisé. D'autre part, le rapport Si / C, déterminé par spectrométrie d'électrons Auger, a été estimé à 1,22, confirmant l'excès de silicium.

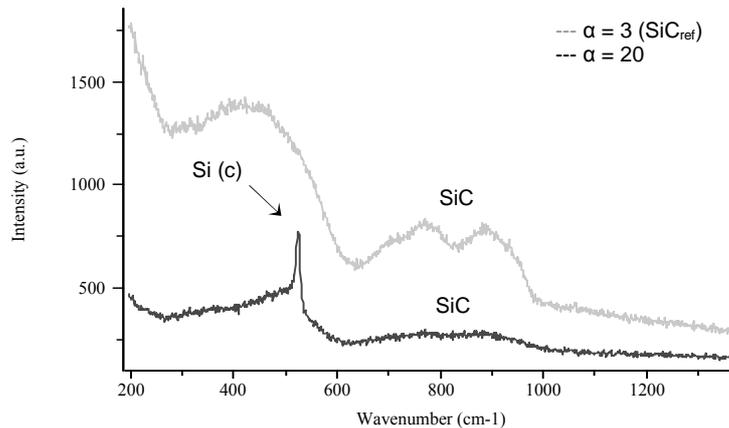


Figure 18 : Spectre Raman d'un revêtement biphasé SiC / Si (c) résultant d'une réduction de Q_{MTS}

4.4. PHASE DE REDUCTION DU DEBIT D'HYDROGENE

Dans cette quatrième partie, la température, la pression et le débit de MTS ont été fixés respectivement à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 kPa et 50 sccm ; le débit d'hydrogène a été réduit de 150 à 0 sccm (instantanément ou progressivement), engendrant une diminution du rapport α de 3 vers 0

4.4.1. Analyse de la phase gazeuse

Si les analyses IR ont révélé à nouveau la présence des espèces $\{\text{MTS}, \text{CH}_4, \text{HCl}, \text{HSiCl}_3 \text{ et } \text{SiCl}_4\}$, elles ont surtout permis de détecter, pour des mélanges gazeux très riches en MTS, des hydrocarbures tels que C_2H_2 , C_2H_4 et C_6H_6 , comme en témoigne la figure 19.

Nous avons ensuite comparé plus précisément l'évolution des aires des bandes d'absorption IR des différentes espèces gazeuses, lors de diverses phases d'arrêt de l'hydrogène. De même que précédemment (lors de la phase de réduction du débit de MTS en 4.3.1), nous avons envisagé deux types d'interruptions, instantanée (*dans le cas d'un régime transitoire propre au réacteur*) et progressive (*c'est-à-dire de façon contrôlée*).

D'après la figure 20, il semble possible de reproduire une interruption instantanée de l'alimentation en hydrogène, de façon contrôlée, en 1 minute ; en effet, dans les deux cas, les évolutions des différentes espèces (à l'allure de créneaux) sont fortement similaires.

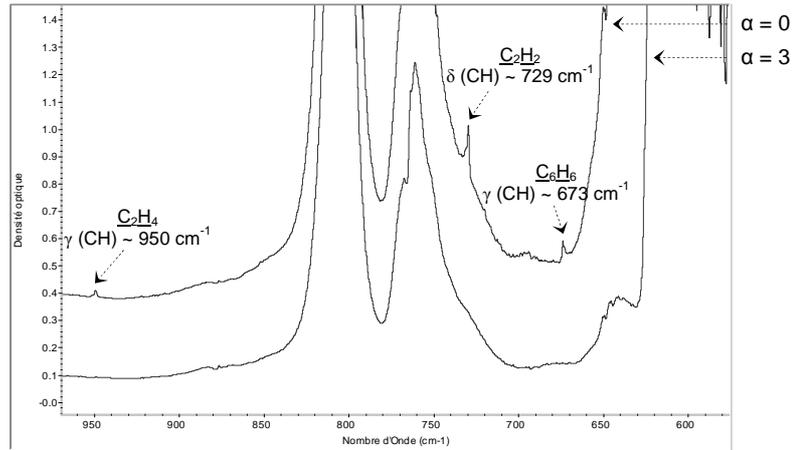


Figure 19 : Spectres IRTF de la phase gazeuse dans le système MTS / H₂ pour { $\alpha = 0$ et $\alpha = 3$, T ~ 1000 °C, P = 5 kPa} (avec γ vibration de déformation hors du plan de la molécule et δ vibration de déformation dans le plan)

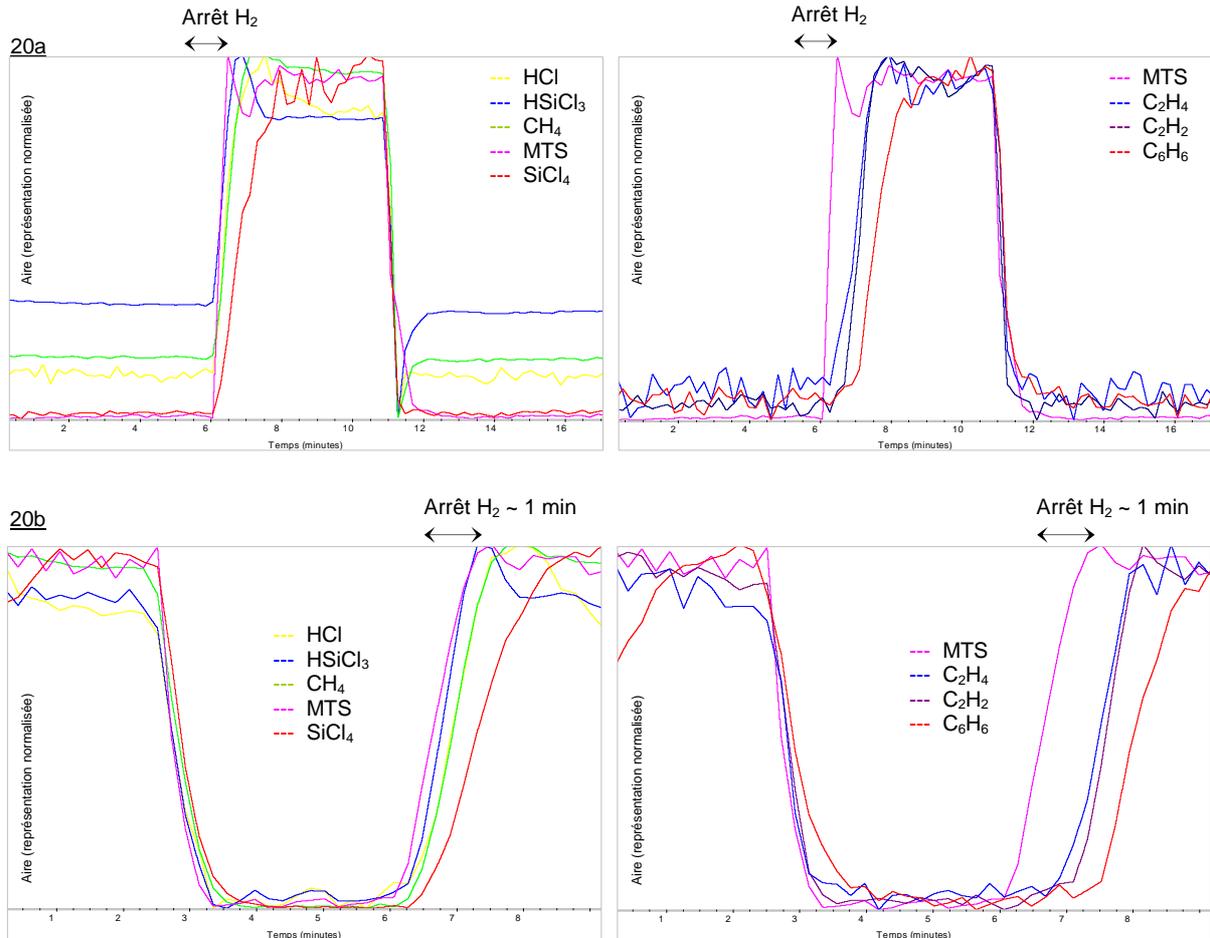


Figure 20 : Interruption de l'alimentation en H₂ : (a) instantanée / (b) programmée en 1 min
 A gauche : évolution des espèces {HCl, HSiCl₃, CH₄ et SiCl₄}
 A droite : évolution des hydrocarbures {C₂H₄, C₂H₂ et C₆H₆}

En revanche, quand l'interruption de l'alimentation en hydrogène se fait sur des durées plus longues (entre 3 et 60 minutes), SiCl_4 a plutôt un profil en forme de cloche, comme en témoigne la figure 21 ; cette allure traduit la formation privilégiée de SiCl_4 pour de faibles valeurs de α , autrement dit pour une phase gazeuse très riche en MTS.

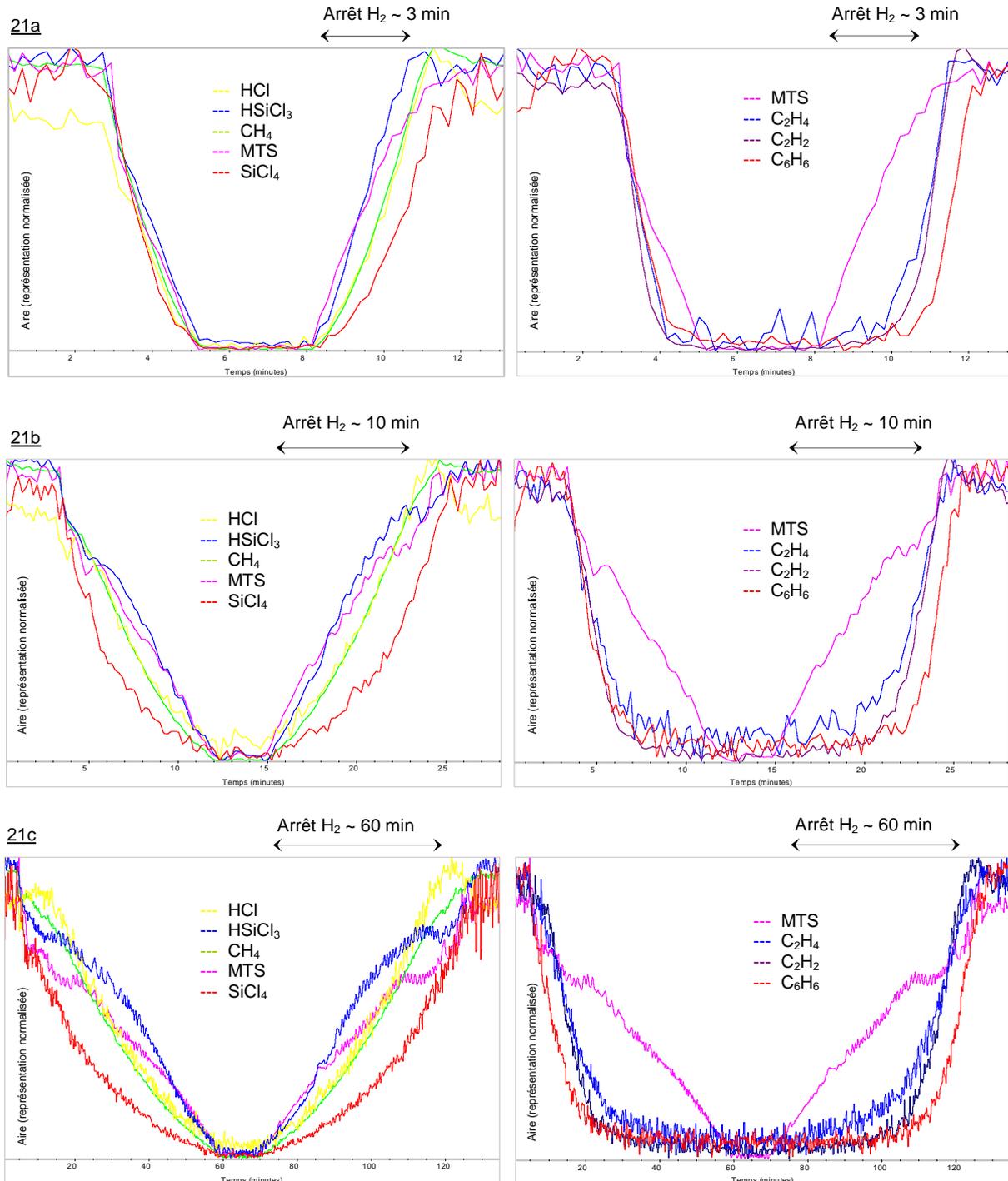
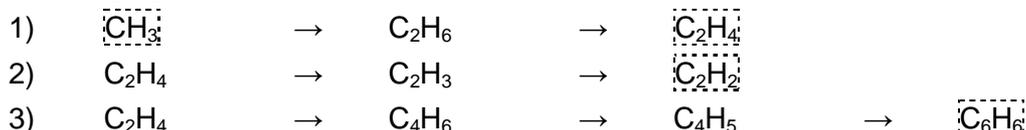


Figure 21 : Interruptions de l'alimentation en H_2 programmées sur (a) 3 min, (b) 10 min, (c) 60 min
 A gauche : évolution des espèces $\{\text{HCl}, \text{HSiCl}_3, \text{CH}_4 \text{ et } \text{SiCl}_4\}$
 A droite : évolution des hydrocarbures $\{\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2 \text{ et } \text{C}_6\text{H}_6\}$

La figure 21 apporte, d'autre part, des précisions concernant la formation des hydrocarbures. Dans le cas d'une phase d'arrêt d'hydrogène programmée sur 60 minutes, les espèces {C₂H₄, C₂H₂ et C₆H₆} sont détectées pour des valeurs de α inférieures à 1,2.

De plus, les trois hydrocarbures ne semblent pas formés simultanément : C₂H₄ serait la première espèce produite, puis viendrait C₂H₂, et enfin C₆H₆. Ce dernier résultat semble tout à fait cohérent avec les différentes réactions chimiques intervenant lors de la maturation des hydrocarbures [42], à partir du radical CH₃ provenant de la dissociation du MTS.



Dans la suite de l'étude, nous avons considéré une phase gazeuse initiale pure en MTS (soit α = 0). D'après la figure 22, les espèces CH₄ et SiCl₄ sont consommées au-delà de 900 °C, ce qui laisse supposer une fois encore leur contribution (ou celle d'intermédiaires immédiats tels CH₃, SiCl₃ ou SiCl₂) au dépôt de SiC. D'autre part, dans cette même gamme de températures, la concentration des hydrocarbures C₂H₄ et C₆H₆ diminue également, ce qui pourrait suggérer une augmentation de la teneur en carbone dans les revêtements.

Là encore, les processus hétérogènes mis en jeu pourraient être précisés, en analysant la phase gazeuse en présence d'un substrat poreux [41].

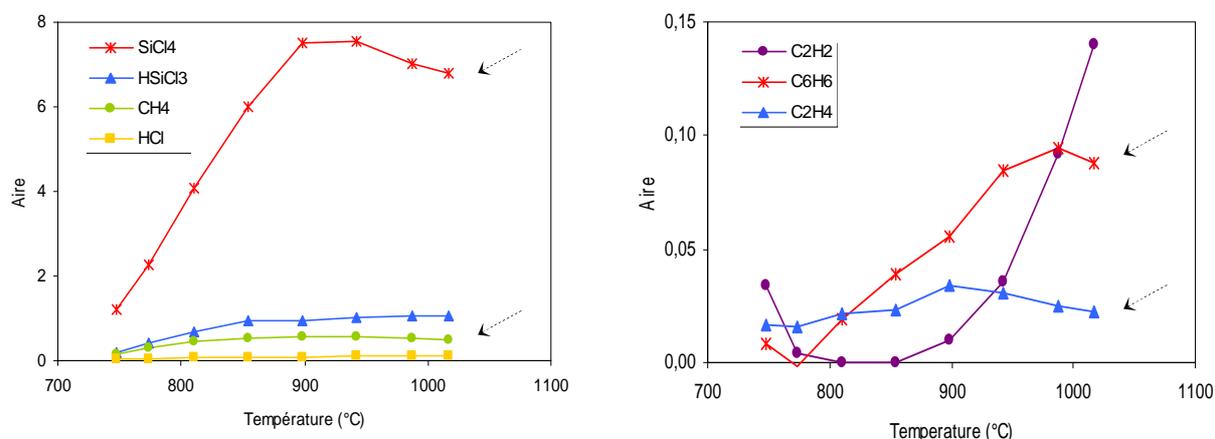


Figure 22 : Aire des bandes d'absorption IR des différentes espèces gazeuses identifiées dans le système MTS pur (α = 0), pour P = 5 kPa, en fonction de T

4.4.2. Caractérisation des revêtements

Pour clore notre étude, plusieurs revêtements ont été élaborés dans les conditions {P = 5 kPa, T ~ 1000 °C, α = 0, α = 0,25 et α = 0,5}. Les spectres Raman de la figure 23 indiquent que les trois solides obtenus sont des revêtements biphasés SiC / C, mais vraisemblablement avec des teneurs en carbone différentes. En effet, quand le rapport α diminue, les larges bandes détectées entre 1300 et 1600 cm⁻¹, caractéristiques du carbone sp², sont de plus en plus intenses, et parallèlement, les bandes optiques du SiC (entre 800 et 1000 cm⁻¹) tendent à s'atténuer ; autrement dit, quand le rapport α diminue, les revêtements élaborés contiennent de moins en moins de SiC au profit du carbone.

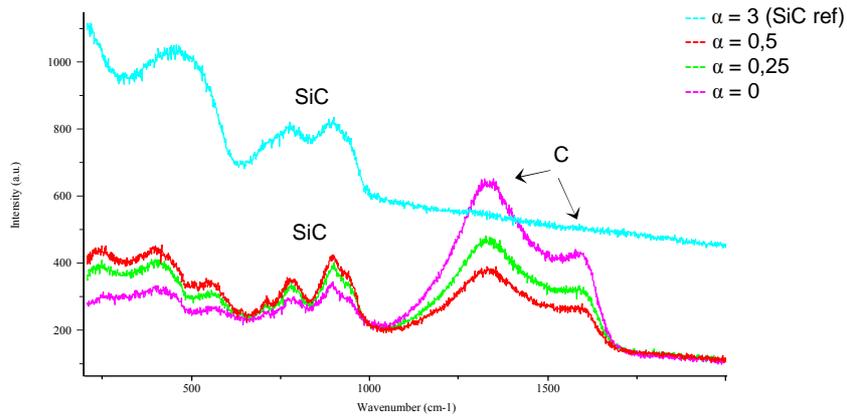


Figure 23 : Spectres Raman de revêtements biphasés SiC / C résultant d'une réduction de Q_{H_2}

Les résultats des analyses Auger, rassemblés dans le tableau 2, confirment l'obtention de trois revêtements biphasés SiC / C dans les conditions $\{P = 5 \text{ kPa}, T \sim 1000 \text{ °C}, \alpha = 0, \alpha = 0,25 \text{ et } \alpha = 0,5\}$, avec une amplification de la teneur en carbone libre au fur et à mesure que la phase gazeuse s'enrichit en MTS.

Composition de la phase gazeuse	Composition du revêtement (Si / C)
$\alpha = 0,5$	0,67
$\alpha = 0,25$	0,43
$\alpha = 0$	0,25

Tableau 2 : Composition chimique, déterminée par analyse Auger, des revêtements obtenus pour $\{\alpha = 0 ; \alpha = 0,25 ; \alpha = 0,5\}$

Enfin, la surface des revêtements biphasés SiC / C a été observée. Contrairement aux couches de SiC, "stoechiométrique" ou associé à du silicium libre, qui présentent un état de surface extrêmement lisse, les revêtements excédentaires en carbone possèdent une morphologie plus "rugueuse", sous forme de petits nodules qui peuvent atteindre 100 nm de diamètre, comme en témoignent les clichés MEB de la figure 24. La taille de ces nodules semble croître quand la teneur en carbone augmente : en effet, pour deux revêtements dont le rapport Si / C est égal à 0,67 et 0,25, les grains observés en surface ont, respectivement, un diamètre de l'ordre de 40 et 120 nm. D'après la figure 25, la densité des nodules augmenterait avec l'épaisseur déposée.

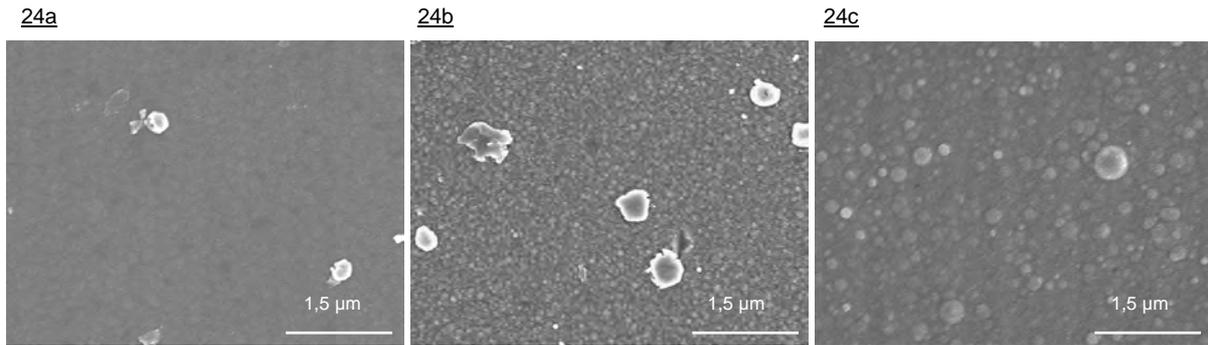


Figure 24 : Clichés MEB de la surface de revêtements dont le rapport Si / C est égal à (a) 1,22 ou 1 ; (b) 0,67 ; (c) 0,25

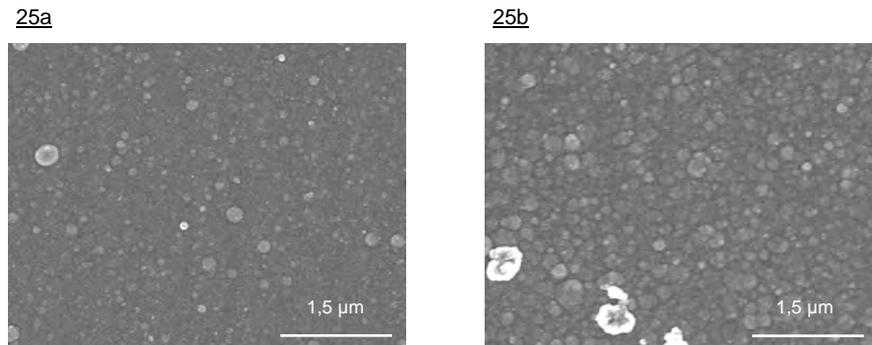


Figure 25 : Clichés MEB de la surface de revêtements dont le rapport Si / C est égal à 0,25, pour des épaisseurs de l'ordre de (a) 100 nm et (b) 350 nm

5. CONCLUSIONS

Dans ce premier chapitre, le concept de régimes transitoires associés au procédé CVD a été introduit. Inévitables en début et en fin de cycle de dépôt, les régimes transitoires sont difficilement contrôlables. Aussi, pour tenter d'y remédier et comprendre les phénomènes mis en jeu, nous avons choisi de simuler et d'étudier trois phases transitoires physico-chimiques distinctes, liées à une diminution (i) de la température, (ii) du débit de MTS et (iii) du débit d'hydrogène.

Dans le cas d'une phase de refroidissement de 1000 à 740 °C (avec $v_{\text{refroidissement}} \sim 7 \text{ °C / min}$), en maintenant la pression égale à 5 kPa et le rapport α à 3, la décomposition homogène du MTS en espèces intermédiaires réactives $\{\text{CH}_4, \text{HCl}, \text{HSiCl}_3 \text{ et } \text{SiCl}_4\}$ est considérablement ralentie, et à basse température ($\leq 800 \text{ °C}$), seul SiCl_4 semble être détecté dans la phase gazeuse, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la teneur en silicium amorphe dans les revêtements élaborés dans de telles conditions.

Dans un deuxième temps, nous avons envisagé une phase de réduction du débit de MTS de 50 à 0 sccm, en fixant la température, la pression et le débit d'hydrogène respectivement à 1000 °C, 5 kPa et 150 sccm. En augmentant ainsi le rapport α de 3 vers l'infini, le revêtement élaboré, initialement "stoechiométrique", devient excédentaire en silicium. En effet, dans le

cas d'une phase gazeuse largement diluée ($\alpha = 20$), l'espèce SiCl_4 est fortement consommée à haute température et les solides obtenus contiennent du silicium cristallisé.

Enfin, nous avons considéré une phase de réduction du débit d'hydrogène de 150 à 0 sccm, la température, la pression et le débit de MTS étant maintenus respectivement à 1000 °C, 5 kPa et 50 sccm. Quand le rapport α diminue ainsi de 3 vers 0, des revêtements biphasés SiC / C sont progressivement élaborés, et au fur et à mesure que la phase gazeuse s'enrichit en MTS, la teneur en carbone libre s'amplifie ; parallèlement, dans ces conditions de faible dilution ($\alpha \leq 1,2$), trois hydrocarbures $\{\text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4 \text{ et } \text{C}_6\text{H}_6\}$ sont formés en phase gazeuse.

Si au terme de cette étude, SiCl_4 peut être considéré comme le précurseur effectif du silicium, pour ce qui est du carbone, plusieurs hydrocarbures pourraient être mis en jeu. Rappelons toutefois que les hydrocarbures en question ne sont pas formés simultanément : C_2H_4 apparaît pour $\alpha \leq 1,2$, C_2H_2 pour $\alpha \leq 1$ et C_6H_6 pour $\alpha \leq 0,75$. D'autre part, lors de l'étude préliminaire du réacteur, nous avons défini le domaine expérimental conduisant à l'élaboration de revêtements biphasés SiC / C pour des valeurs de α inférieures à 0,75. Enfin, dans la mesure où C_6H_6 est consommé en phase gazeuse à haute température, il pourrait être le précurseur effectif du carbone libre dans les conditions étudiées.

CHAPITRE 2

ADHERENCE ENTRE DEUX COUCHES DE SiC

SOMMAIRE DU CHAPITRE 2

1. COMMENT MESURER L'ADHERENCE DE COUCHES DURES ?	51
1.1. CARACTERISATION ET MESURE DE L'ADHERENCE	51
1.1.1. <i>Relations entre adhésion et adhérence</i>	51
1.1.2. <i>Mesure de l'adhérence</i>	51
1.2. TESTS D'ADHERENCE POUR REVETEMENTS DE SURFACE DURS.....	52
1.2.1. <i>Test de rayage (ou scratch test)</i>	52
1.2.2. <i>Autres techniques envisageables</i>	59
2. OBJECTIF & DEMARCHE EXPERIMENTALE ADOPTEE	62
2.1. OBJECTIF DE L'ETUDE	62
2.2. APPROCHE EXPERIMENTALE.....	63
2.2.1. <i>Configuration des échantillons étudiés</i>	63
2.2.2. <i>Réalisation des tests de rayage</i>	63
2.2.3. <i>Caractérisation des échantillons, avant et après rayage</i>	64
3. ADHERENCE DE REVETEMENTS SiC / "C" / SiC ET SiC / "Si" / SiC	64
3.1. ETUDE PRELIMINAIRE	64
3.1.1. <i>Rayage d'un substrat de silicium</i>	65
3.1.2. <i>Rayage d'un substrat de SiC</i>	67
3.1.3. <i>Rayage d'un revêtement de SiC élaboré sur substrat de silicium</i>	70
3.2. ADHERENCE DE REVETEMENTS {SiC / "C" / SiC}	73
3.2.1. <i>Influence de la teneur en carbone de la zone interfaciale</i>	73
3.2.2. <i>Influence de l'épaisseur de la zone interfaciale</i>	80
3.2.3. <i>Zone interfaciale à gradient de composition chimique</i>	85
3.3. ADHERENCE DE REVETEMENTS {SiC / "Si" / SiC}	91
3.3.1. <i>Influence de l'organisation structurale du silicium</i>	91
3.4. DOMAINE EXPERIMENTAL CRITIQUE VIS-A-VIS DE L'ADHERENCE	94
3.5. EXPLOITATION ET INTERPRETATION DU TEST DE RAYAGE	95
4. NANOSTRUCTURE DES ZONES INTERFACIALES CARBONEES	96
4.1. ZONE INTERFACIALE DE L'ECHANTILLON G (ARRET DE H ₂ EN 60 MINUTES)	96
4.1.1. <i>Caractérisation chimique</i>	96
4.1.2. <i>Caractérisation nanostructurale</i>	98
4.2. ZONE INTERFACIALE DE L'ECHANTILLON F (ARRET DE H ₂ EN 10 MINUTES)	104
4.2.1. <i>Caractérisation chimique</i>	104
4.2.2. <i>Caractérisation nanostructurale</i>	104
5. CONCLUSIONS	108

1. COMMENT MESURER L'ADHERENCE DE COUCHES DURES ?

Quand il est question d'assemblages, de multimatériaux ou encore de pièces revêtues, l'adhérence entre les différentes phases est une caractéristique essentielle à maîtriser. En effet, la résistance mécanique de l'interface entre deux matériaux différents constitue un problème critique, tant d'un point de vue fondamental que d'un point de vue pratique, dans la mesure où la décohésion interfaciale est un mécanisme fréquent de défaillance. Il est alors indispensable que la bonne tenue mécanique de tels systèmes soit d'une part, réalisée dès l'élaboration en évitant un endommagement spontané du revêtement sur son substrat et d'autre part, préservée lors de sollicitations mécaniques survenant au cours de l'utilisation.

1.1. CARACTERISATION ET MESURE DE L'ADHERENCE

1.1.1. **Relations entre adhésion et adhérence**

Si les termes adhésion et adhérence sont bien souvent utilisés indifféremment, ils désignent deux notions distinctes [43].

L'adhésion, telle qu'elle est définie par l'American Society for Testing and Materials (ASTM : D907-50) correspond à l'intensité des liaisons qui assurent la formation et la cohésion d'une interface entre deux solides ; autrement dit, elle représente les divers phénomènes physico-chimiques mis en jeu.

L'adhérence, elle, est généralement assimilée à l'énergie ou la force nécessaire à la séparation de deux corps. Elle caractérise la tenue mécanique d'une interface en présence de sollicitations extérieures. De façon plus précise, l'adhérence comprend, en plus de l'adhésion, des phénomènes de dissipation d'énergie (*frottements, plastification...*) qui accompagnent la propagation de fissures lors de la rupture d'un assemblage.

Il est donc possible d'établir une relation entre adhésion et adhérence, du type :

$$\text{Adhérence} = f(\text{Adhésion, Phénomènes dissipatifs, Erreurs de mesure...})$$

Notons que les anglo-saxons ne font pas de réelle distinction entre adhésion et adhérence et emploient généralement "adhesion" pour les deux termes ; toutefois, certains auteurs [44, 45], tendent à différencier "basic adhesion" et "practical ou experimental adhesion".

1.1.2. **Mesure de l'adhérence**

Pour apprécier la tenue mécanique d'une interface, plusieurs essais peuvent être mis en œuvre et deux stratégies sont envisageables suivant l'objectif recherché.

- S'il s'agit d'établir une simple comparaison par rapport à un assemblage étalon ou alors de définir un classement entre diverses méthodes de fabrication ou divers produits, l'adhérence est évaluée de façon qualitative ou semi-quantitative ; c'est la voie la plus couramment utilisée dans l'industrie.

- En revanche, si l'objectif est d'avoir accès à des informations absolues et quantitatives (*par exemple l'énergie de rupture interfaciale G_{ic}*), l'adhérence est mesurée dans le but

d'approcher la valeur de l'adhésion ; auquel cas, le test envisagé doit idéalement introduire le moins d'erreurs de mesure possibles.

L'adhérence [46] est généralement mesurée en appliquant une contrainte ou en fournissant une énergie, au niveau d'une interface, puis en déterminant la valeur pour laquelle cette interface est détruite. En pratique, le paramètre expérimental utilisé pour caractériser l'adhérence, *bien souvent une force ou un déplacement avant rupture*, est mesuré en appliquant au système étudié un niveau de sollicitation croissant, jusqu'à ce qu'une fracture adhésive apparaisse. Si la fracture observée est cohésive, les caractéristiques mesurées ne sont plus celles de l'interface, mais celles du matériau où a lieu la rupture.

De façon générale, les tests d'adhérence (i) simples à mettre en œuvre, (ii) qui permettent d'étudier des échantillons de forme quelconque sans préparation spécifique préalable, (iii) et dont les résultats sont reproductibles et facilement interprétables, sont privilégiés. Par ailleurs, il est primordial d'opérer dans des conditions de géométrie et de sollicitation aussi proches que possible de celles de la pièce réelle.

1.2. TESTS D'ADHERENCE POUR REVETEMENTS DE SURFACE DURS

Il existe aujourd'hui plus d'une vingtaine d'essais normalisés permettant de caractériser le comportement mécanique d'assemblages ou de multimatériaux. Toutefois, dans le cas de revêtements de surface durs, tel SiC, et compte tenu du procédé d'élaboration utilisé, seules quelques techniques semblent envisageables, notamment le test de rayage [47-50].

1.2.1. Test de rayage (ou scratch test)

1.2.1.1. Principe et Historique du test de rayage

Au cours d'un test de rayage, un indenteur, *généralement une pointe en diamant*, glisse sur une surface revêtue, comme l'illustre la figure 26. La force normale appliquée augmente, de façon continue ou par paliers, et ce, jusqu'à décollement ou arrachement du revêtement. La valeur de la force normale qui engendre l'endommagement du revêtement est appelée "force ou charge critique", notée L_c , et est utilisée comme une mesure de l'adhérence entre le revêtement et le substrat.

L'essai de rayage a été conçu par Heavens, vers 1950, pour caractériser l'adhérence de films déposés par vaporisation sous vide. Cet essai a ensuite été utilisé abondamment par Weaver pour étudier l'adhérence de films métalliques très minces ($e < 1 \mu\text{m}$) sur divers substrats, *comme le verre, la silice ou des cristaux ioniques* ; le critère de rupture du film était pour ces auteurs la force pour laquelle l'indenteur laisse un sillon translucide et net, critère qui ne peut évidemment s'appliquer qu'au cas de substrats translucides. Depuis 1980, la pratique du test de rayage s'est fortement développée grâce aux travaux de Steinmann et Hintermann sur la caractérisation des aciers et carbures, revêtus principalement de films de TiN et de TiC élaborés par CVD ou PVD (*Physical Vapor Deposition*) ; ces travaux ont, entre

autres résultats, abouti à la commercialisation d'une machine standard, *le Revêtest*, fabriqué par CSM Instruments, à Neuchâtel.

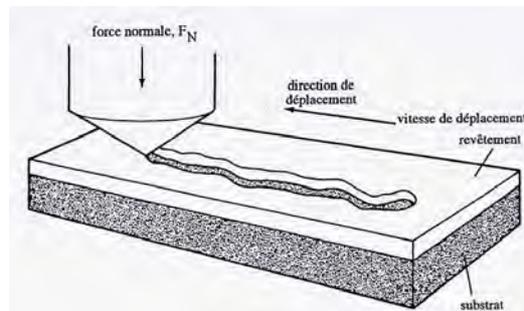


Figure 26 : Principe du test de rayage

1.2.1.2. Réalisation d'un essai de rayage

L'essai de rayage fait l'objet d'une norme européenne (AFNOR NF EN 1071-3 [51]) qui préconise d'examiner régulièrement la forme de l'indenteur pour en surveiller l'usure ; l'état de surface de la pointe influe, en effet, directement sur la pression de contact et a fortiori sur la mesure de la charge critique. D'autre part, la rugosité statistique R_a de l'échantillon revêtu ne doit pas excéder $0,5 \mu\text{m}$.

Un essai de rayage peut se décliner suivant trois variantes, selon l'appareillage disponible et les informations recherchées.

Le mode à charge croissante, au cours duquel la force appliquée augmente linéairement, est le plus utilisé : il permet une évaluation rapide de la charge critique qui engendre la décohésion du revêtement.

Dans le mode à charge constante, plusieurs rayures sont réalisées à différents endroits de la surface du revêtement, et d'une rayure à l'autre, la force appliquée augmente jusqu'à ce qu'une rupture se produise : une telle procédure permet une analyse statistique de l'endommagement d'un revêtement le long de sa surface.

Enfin, dans le mode à passages multiples, des rayures successives sont réalisées dans le même tracé, sous une charge faible constante, l'idée étant de reproduire un comportement de type fatigue : une telle simulation est souvent jugée plus représentative de l'usure des pièces revêtues en service (*par exemple, les outils de coupe*).

Les tests à charge constante et à passages multiples restent néanmoins peu utilisés, dans la mesure où l'effort expérimental requis est considérable : de nombreux essais sont nécessaires, ce qui conduit à une altération rapide de l'indenteur.

Aussi, dans la suite de ce mémoire, seuls les tests de rayage réalisés sous charge croissante seront considérés, d'autant plus que dans le cadre de notre travail, nous ne nous intéressons pas aux caractéristiques de pièces en service, mais à celles d'échantillons issus directement de l'élaboration.

En pratique, pour déterminer une valeur précise de charge critique, cinq essais minimum doivent être réalisés, en veillant à ce que les différentes rayures soient suffisamment espacées les unes des autres pour éviter toute interaction.

La norme préconise une force comprise entre 0 et 100 N pour des revêtements dont l'épaisseur reste inférieure à 20 μm ; la vitesse de rayage est généralement fixée à 10 mm / min.

Enfin, si une comparaison directe est à effectuer entre deux échantillons du même système revêtement-substrat, il est essentiel que les valeurs (i) de dureté et de rugosité du substrat et du revêtement, (ii) d'épaisseur du revêtement, (iii) de coefficient de frottement entre le revêtement et l'indenteur, et (iv) de contrainte interne dans le revêtement, restent inchangées.

1.2.1.3. Détermination de la force critique

Au cours d'un test de rayage, la force normale appliquée sur l'indenteur est enregistrée en fonction du déplacement de ce-dernier ; le décollement du revêtement peut alors être suivi par mesure de l'intensité d'émission acoustique ou de la force de frottement, ces deux paramètres étant susceptibles d'augmenter de façon nette et brutale au moment où le revêtement se décolle, comme en témoigne la figure 27 [52].

Toutefois, l'évolution brutale des signaux d'émission acoustique et du coefficient de friction n'est pas suffisante pour conclure à la rupture interfaciale d'un assemblage. L'observation microscopique est indispensable pour vérifier l'apparition d'une décohésion interfaciale et l'associer à une charge critique ; en effet, des phénomènes de frottements ou encore l'apparition de fractures cohésives au sein du substrat ou du revêtement, peuvent également être mis en jeu.

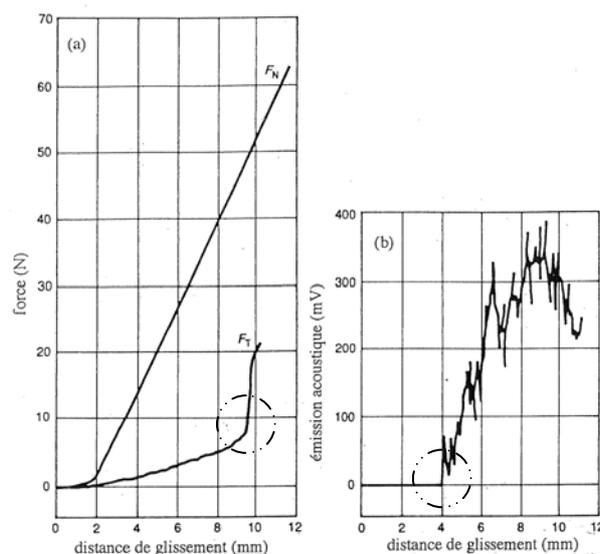


Figure 27 : Suivi de l'endommagement d'un revêtement au cours d'un test de rayage
- a) par mesure de la force de frottement - b) par mesure de l'émission acoustique

1.2.1.4. Interprétation des résultats d'un test de rayage

Une critique fréquente de l'essai de rayage concerne les difficultés liées à son interprétation : d'une part, de nombreux paramètres influeraient sur la valeur de la charge critique, d'où l'obtention de résultats semi-quantitatifs, et d'autre part, les mécanismes d'endommagement mis en jeu lors de la réalisation d'une rayure seraient complexes, ce qui rendrait l'analyse mécanique délicate.

D'après la figure 28, la charge critique dépend effectivement de nombreux paramètres, liés essentiellement aux conditions de tests et à la nature des échantillons étudiés.

Il semblerait que la valeur de la charge critique augmente quand (i) le rayon de l'indenteur croît, (ii) la vitesse de chargement est amplifiée ou (iii) que la pointe est usée, dans la mesure où la pression exercée diminue. En revanche, la charge critique aurait tendance à diminuer lorsque la vitesse de rayage croît [53].

Par ailleurs, une augmentation de la dureté du substrat ou de l'épaisseur du revêtement conduirait à des valeurs de charges critiques élevées [47, 48].

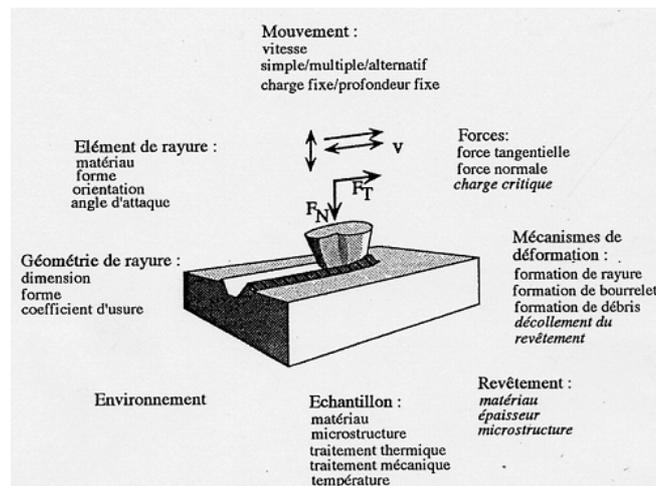


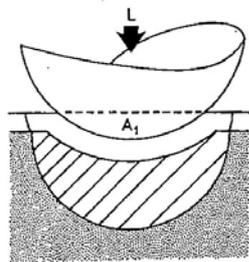
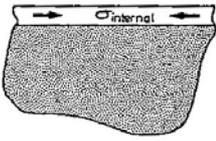
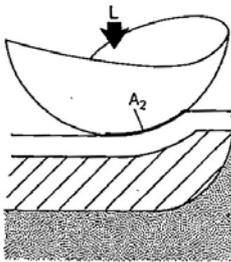
Figure 28 : Paramètres intervenant dans un test de rayage

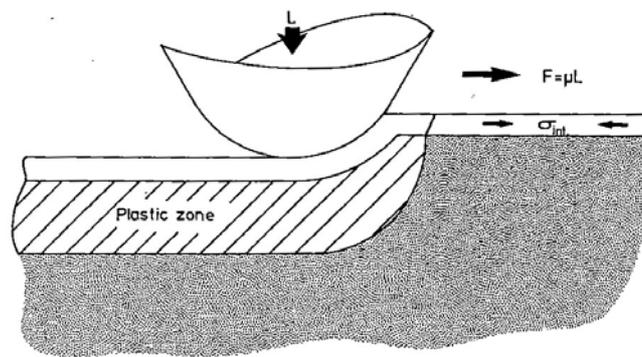
F_T est la force tangentielle, F_N la force normale, V la vitesse de déplacement de l'indenteur
Les paramètres en italique interviennent plus particulièrement dans le cas d'un substrat revêtu

La première analyse mécanique proposée pour caractériser le test de rayage mettait en jeu uniquement des effets d'indentation plastique [54]. Si cette méthode a par la suite été améliorée via un modèle élasto-plastique [55], elle s'est néanmoins révélée insuffisante dans la mesure où les propriétés du revêtement n'étaient pas prises en considération.

Un modèle basé sur des phénomènes de relaxation d'énergie élastique, associés à la décohésion du revêtement, a alors été envisagé [56], mais cette théorie s'est avérée inadaptée à la description du comportement des matériaux plastiques.

Plus récemment, trois contributions ont été identifiées comme responsables de la décohésion d'un revêtement [57] : (i) des contraintes d'indentation élasto-plastique, (ii) des contraintes résiduelles internes présentes dans le revêtement et (iii) des contraintes de friction tangentielles, comme l'illustre la figure 29.

(a) INDENTATION	(b) INTERNAL STRESS	(c) FRICTION (Adhesion)
		
(i) Ploughing $F_p = A_1 P$	(ii) Internal Stress $F_s = f(\sigma_{\text{internal}})$	(iii) Adhesion $F_a = A_2 \tau$



$$F = F_p + F_s + F_a$$

Figure 29 : Contraintes mécaniques mises en jeu lors d'un test de rayage

Enfin, chaque contribution a pu être exprimée en fonction du coefficient de friction mesuré expérimentalement [58], et la première expression reliant la charge critique au travail d'adhésion a été proposée :

$$Lc = \frac{A_1}{\nu_c \mu_c} \left(\frac{2E_c W}{t} \right)^{1/2}$$

Avec L_c , la charge critique
 A_1 , la surface de la section droite de la rayure pour $F = Lc$
 W , le travail d'adhésion
 E_c , le module de Young du revêtement
 ν_c , le coefficient de Poisson du revêtement
 μ_c , le coefficient de friction
 t , l'épaisseur du revêtement

Précisons toutefois que cette équation n'est valable que dans le cas d'un revêtement dur sur un substrat ductile, et ce, pour un type particulier d'endommagement à l'avant de l'indenteur.

1.2.1.5. Endommagements observés lors de tests de rayage

Pour évaluer le comportement mécanique de surfaces revêtues, il est impératif de connaître précisément le type d'endommagement mis en jeu. En effet, les différents modes de rupture observés lors d'un test de rayage ne sont pas tous liés à une décohésion au niveau de l'interface revêtement-substrat, qui elle seule est caractéristique de l'adhérence. Des déformations plastiques ou des phénomènes de fissuration transverse au niveau du substrat et / ou du revêtement sont en effet souvent observés.

Plusieurs types d'endommagement ont été recensés dans la littérature [57, 59-62], suivant les conditions opératoires et les matériaux testés.

Dans le cas de revêtements ductiles soumis à de faibles charges, l'indenteur laisse généralement un sillon net à la surface du matériau, qui peut éventuellement s'accompagner de deux bourrelets latéraux si la matière s'écoule plastiquement autour de l'indenteur.

Quand des forces plus élevées sont appliquées, des fissures transverses sont formées à l'avant ou à l'arrière de l'indenteur, respectivement sous l'effet de contraintes locales de compression ou de tension, et ce, qu'il s'agisse d'un revêtement ductile ou fragile.

Enfin, lorsque les conditions de rayage deviennent très sévères, une partie de la matière est évacuée, généralement sous forme de copeaux pour des systèmes ductiles ou d'écaillés quand il s'agit de matière fragile.

Il est assez fréquent que plusieurs modes de rupture se produisent simultanément : ainsi, les ruptures interfaciales sont pratiquement toujours accompagnées de fissures sur les bords ou dans le fond du sillon de la rayure.

Quand le test de rayage est utilisé plus spécifiquement pour étudier l'adhérence de revêtements durs, le mode d'endommagement observé dépend en partie de la nature du substrat. A titre illustratif, quelques exemples d'endommagements obtenus sur substrat ductile ou fragile sont présentés à la figure 30 ; précisons que ces différents endommagements peuvent ou pas être caractéristiques d'une décohésion interfaciale.

Concernant plus précisément les modes de rupture interfaciale mettant en jeu des revêtements durs, les zones mises à nu dans le cas d'un substrat ductile seraient de petite taille et confinées dans le sillon de la rayure, alors que pour un substrat fragile, les zones d'écaillage seraient plus larges et s'étendraient cette fois-ci à l'extérieur de la rayure [60].

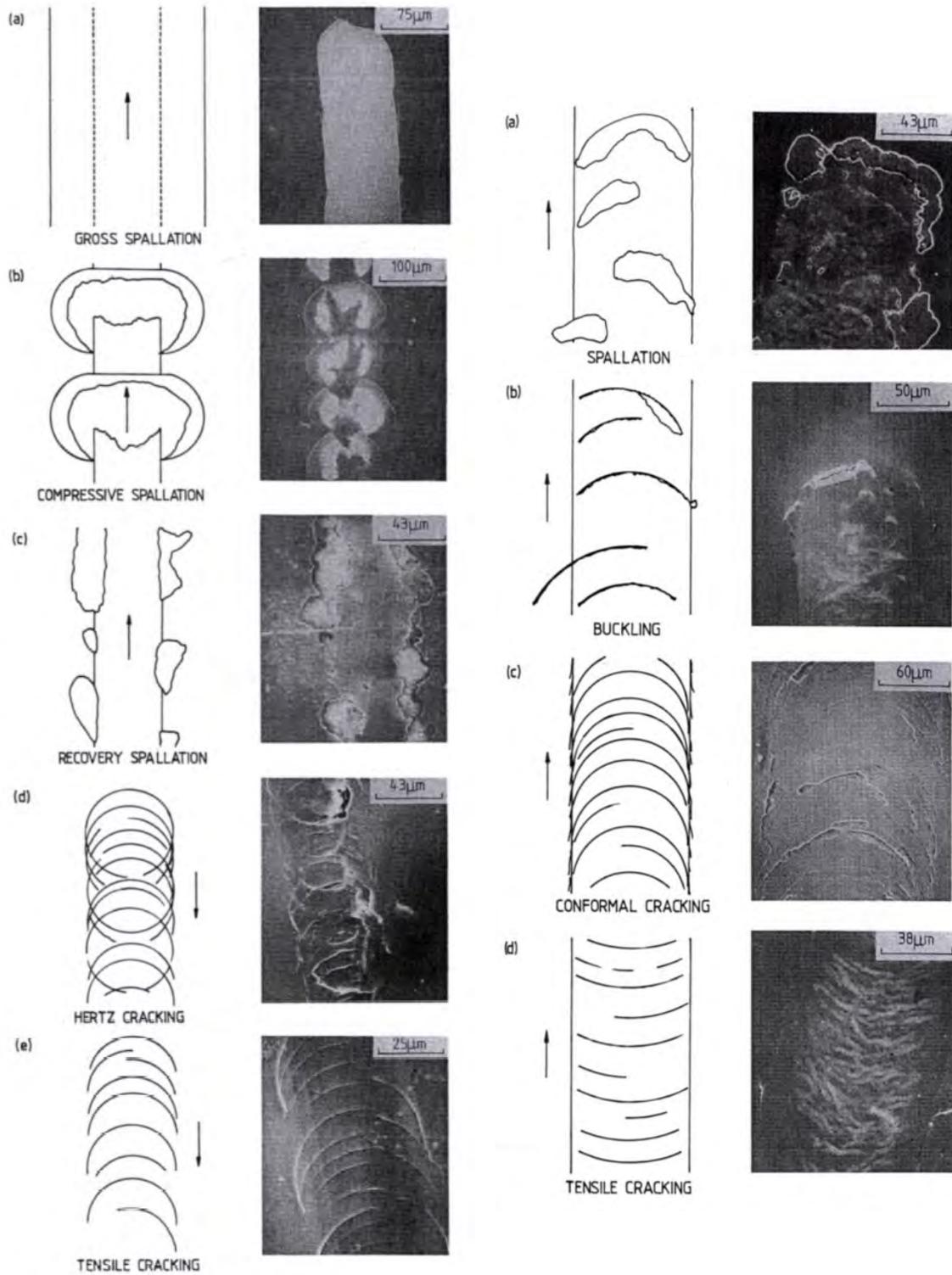


Figure 30 : Exemples d'endommagements de revêtement dur sur substrat fragile (à gauche) ou ductile (à droite)

1.2.2. Autres techniques envisageables

1.2.2.1. Test par choc laser (ou laser spallation)

De façon similaire à l'essai de rayage, le test par choc laser est souvent préconisé pour caractériser l'adhérence de revêtements durs [47-50].

Il s'agit de focaliser un laser impulsionnel (1-10 ns, 1-100 GW / cm²) sur l'échantillon à tester, côté substrat. La radiation laser incidente est alors convertie en énergie thermique au niveau de la surface irradiée. La matière est transformée en un plasma dont la détente génère une onde de choc compressive qui se propage à travers le substrat, vers l'interface substrat-revêtement. Quand l'onde de choc compressive rencontre l'interface, elle est réfléchiée en une onde de choc en tension, et conduit éventuellement à la décohésion du revêtement. En augmentant la puissance du laser incident, il est possible de déterminer un seuil à partir duquel le revêtement est arraché du substrat.

La figure 31 illustre le principe du test par choc laser [63, 64].

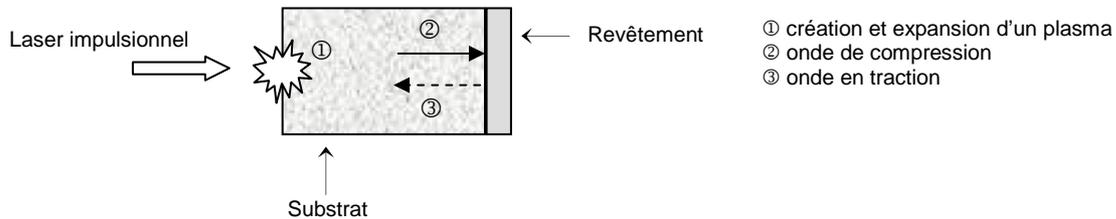


Figure 31 : Principe du test d'adhérence par choc laser

Après réalisation d'une étude de faisabilité, le test d'adhérence LASAT (LASer Adhesion Test) envisagé s'est révélé inapplicable dans le cadre de nos travaux : des épaisseurs considérables se sont avérées nécessaires (au minimum 50 μm), totalement incompatibles avec les conditions d'élaboration CVD ($v_{\text{dépôt}} \sim 0,5 \mu\text{m} / \text{h}$).

D'après la littérature, quatre autres méthodes pourraient être utilisées afin de déterminer les propriétés interfaciales de bi-matériaux fragiles : dans le cas de revêtements élaborés sur substrats plans, les essais d'indentation et de flexion quatre points sur éprouvettes entaillées pourraient être mis en oeuvre ; d'autre part, en ce qui concerne les composites à fibres et matrice céramiques, ces derniers sont généralement caractérisés à l'aide d'essais de traction ou de "push out". Il est alors possible d'accéder aux caractéristiques d'adhérence, notamment l'énergie de rupture interfaciale G_{ic} , à partir des données expérimentales et de modèles théoriques. Toutefois, en pratique, ces techniques restent délicates à mettre en oeuvre et / ou à exploiter, notamment dans le cas de couches de SiC élaborées par CVD.

1.2.2.2. Essais d'indentation

Les essais d'indentation [65, 66] visent à provoquer, localement et de manière contrôlée, la décohésion d'une couche initialement déposée sur un substrat, et ce, à l'aide d'un indenteur. Suivant les dimensions et la nature du couple revêtement-substrat, deux configurations sont envisageables, comme en témoigne la figure 32.

Ainsi, les revêtements épais ($\geq 100 \mu\text{m}$) peuvent être sollicités sur la tranche, directement au niveau de l'interface, ce qui facilite le suivi d'une éventuelle décohésion interfaciale. Pour ce qui est des couches minces (quelques μm), elles sont bien souvent indentées, perpendiculairement, à partir de la surface libre.

L'endommagement évolue généralement en trois temps : (i) plastification locale sous la pointe, (ii) fissuration radiale perpendiculairement à la surface à partir des arêtes de l'indenteur, (iii) et éventuellement décohésion au niveau de l'interface, par cisaillement, suite à la compression latérale du revêtement induite par l'indenteur.

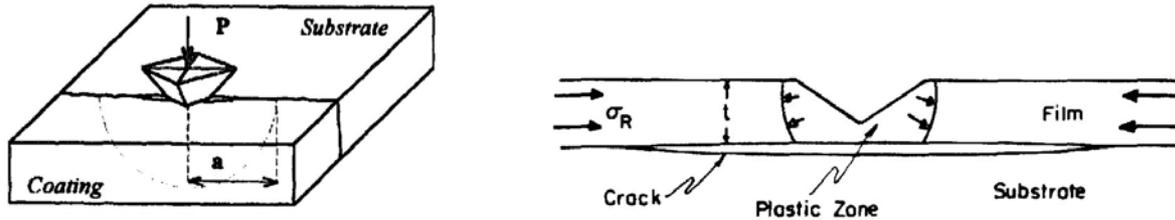


Figure 32 : Principe du test d'indentation
A gauche, à l'interface – A droite, en surface

Dans le cadre de notre étude, ce type d'essai paraît peu adapté : la mise en évidence d'éventuels phénomènes de décohésion interfaciale lors de l'indentation de deux couches minces de SiC, rigides et opaques, à partir de la surface libre, semble peu évidente.

1.2.2.3. Essais de flexion quatre points sur éprouvettes entaillées

Cette technique, illustrée à la figure 33, consiste à réaliser un essai de flexion quatre points sur un substrat revêtu, en veillant à ce que le revêtement soit préalablement entaillé au milieu de l'éprouvette, sur la face sollicitée en tension [67]. La fissure amorcée au niveau de l'entaille se propage dans le revêtement et bifurque éventuellement à l'interface substrat-revêtement, induisant dans ces conditions un décollement progressif du revêtement.

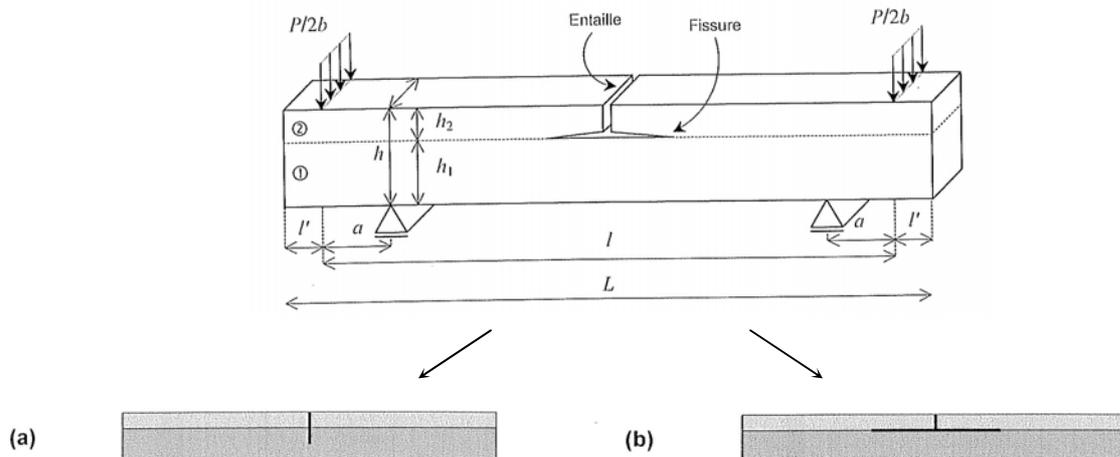


Figure 33 : Essai de flexion quatre points sur éprouvette entaillée
(a) fissure non déviée – (b) fissure déviée

En pratique, cette approche est extrêmement délicate à mettre en œuvre. Le scénario décrit ci-dessus doit être scrupuleusement suivi pour que l'essai soit valide, ce qui est loin d'être garanti dans le cadre de nos travaux, compte tenu du caractère fragile du SiC et de sa sensibilité aux défauts. D'autre part, des épaisseurs de revêtement considérables, supérieures à 100 μm , sont nécessaires.

1.2.2.4. Approche microcomposite

L'approche microcomposite [68] repose sur la conception et la caractérisation de matériaux modèles, présentés à la figure 34, constitués d'un monofilament recouvert d'une couche concentrique de matrice ; une fine zone interfaciale est généralement intercalée entre le monofilament et la matrice pour favoriser la décohésion interfaciale.

Le microcomposite obtenu est sollicité en traction, ce qui conduit, pour un niveau de contrainte donné, à la formation d'une fissure radiale dans la matrice, susceptible d'être déviée le long de la zone interfaciale et de provoquer le glissement du monofilament dans sa gaine de matrice.

Cette méthode nécessite l'utilisation d'un monofilament possédant une contrainte et une déformation à rupture élevées pour pouvoir supporter le report de charge de la matrice au niveau de la fissure.

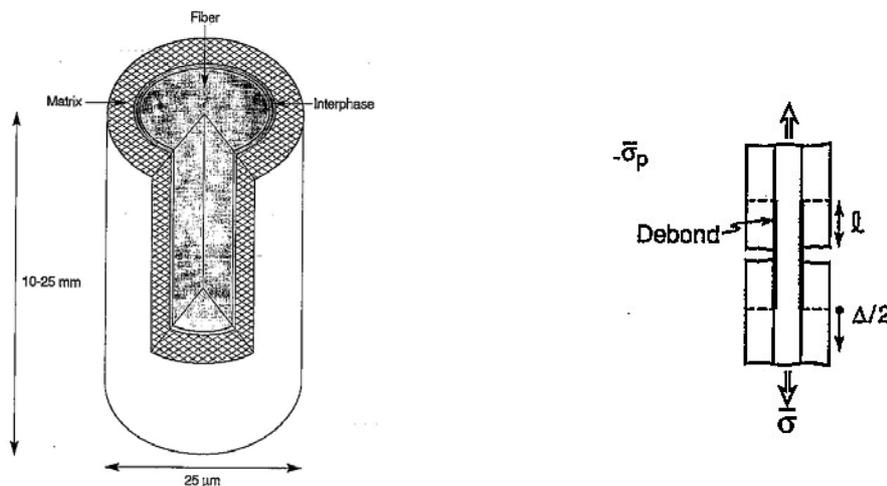


Figure 34 : Essai de traction sur microcomposite

Ce concept paraît difficilement applicable dans nos travaux, la difficulté principale étant de générer la déviation de la fissure normale de la couche externe, au niveau de la zone interfaciale.

1.2.2.5. Essais de "push out"

Dans le cas des essais de "push out" [69], des lames minces sont préalablement prélevées dans le matériau composite ou microcomposite à étudier. Il s'agit ensuite d'indenter, de façon individuelle, les fibres entourées de gaine de matrice, comme l'illustre la figure 35.

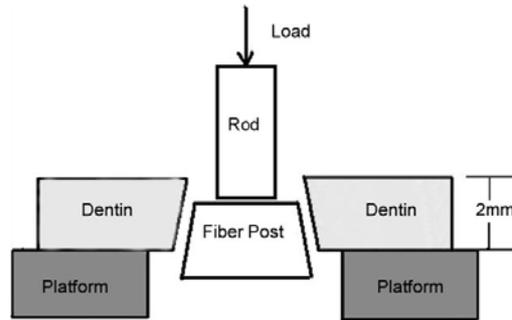


Figure 35 : Principe du test de "push out"

Si le principe de ce type d'essai est relativement simple, la mise en œuvre, elle, est peu évidente et les résultats sont conditionnés par la qualité des échantillons (élaboration des composites et préparation des lames minces).

1.2.2.6. Conclusion

En définitive, nous retiendrons qu'à l'heure actuelle, le test de rayage apparaît comme une technique de choix pour la réalisation d'une étude d'adhérence comparative incluant des revêtements durs, et ce, en dépit des difficultés liées à son interprétation. Cette méthode, pratique et simple à mettre en œuvre, est largement employée. Néanmoins, pour exploiter au maximum les tests d'adhérence par rayage, de meilleurs modèles théoriques, décrivant les champs de contrainte associés à l'indenteur, sont encore nécessaires.

2. OBJECTIF & DEMARCHE EXPERIMENTALE ADOPTEE

2.1. OBJECTIF DE L'ETUDE

Dans le premier chapitre, nous avons étudié plusieurs régimes transitoires, liés à l'interruption de l'alimentation gazeuse ou résultant d'une phase de refroidissement. Dans la suite de nos travaux, nous avons voulu savoir dans quelle mesure ces phases transitoires influent sur l'adhérence d'un revêtement multicouche.

Ce deuxième chapitre a donc été consacré à la caractérisation de l'adhérence entre deux couches de SiC séparées par une zone interfaciale. Plus précisément, nous avons cherché à déterminer l'influence de la zone interfaciale sur les caractéristiques d'adhérence et dans cette optique, nous avons choisi de focaliser nos travaux sur trois paramètres d'étude, à savoir la nature de la zone interfaciale, sa composition chimique et son épaisseur.

La figure 36 illustre la démarche de travail retenue.

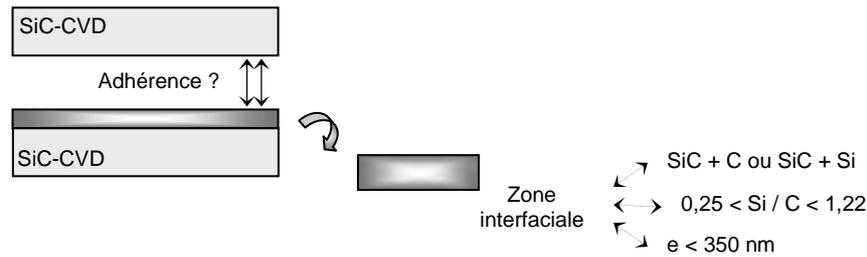


Figure 36 : Démarche de travail retenue

2.2. APPROCHE EXPERIMENTALE

2.2.1. Configuration des échantillons étudiés

La configuration qui a été retenue est présentée à la figure 37.

Nous avons opté pour une géométrie plane, relativement simple à mettre en œuvre et compatible avec la réalisation de tests de rayage.

Concernant le substrat, une plaquette de silicium, possédant un excellent état de surface, a été envisagée, en raison de sa bonne adhérence avec la première couche de SiC déposée.

L'épaisseur de cette première couche de SiC a été fixée aux alentours de $2,5 \mu\text{m}$: l'idée était d'obtenir une couche aussi épaisse que possible, mais pas trop rugueuse et compatible avec des durées de dépôt raisonnables, afin de minimiser l'influence du substrat de silicium lors des essais mécaniques.

Pour la deuxième couche de SiC, nous nous sommes orientés vers une épaisseur beaucoup plus faible, de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$, l'objectif étant de permettre un éventuel décollement de la couche externe au cours des tests de rayage.

Enfin, en ce qui concerne la zone interfaciale, nous avons limité son épaisseur à 350 nm , en deçà de celle de la couche superficielle de SiC ; d'autre part, nous avons envisagé des revêtements biphasés SiC / C et SiC / Si, le rapport Si / C évoluant entre 0,25 et 1,22.



Figure 37 : Configuration des échantillons étudiés

2.2.2. Réalisation des tests de rayage

Les tests de rayage ont été réalisés à l'aide du dispositif Tribotechnic Millenium 100, équipé d'une pointe en diamant classique (type rockwell C / rayon $200 \mu\text{m}$).

Nous avons opéré dans une gamme de forces inférieures à 30 N ; la vitesse de chargement a été fixée à 30 N / min ; deux ou trois rayures de 7 mm de long ont été tracées sur chaque

échantillon étudié, et non cinq comme le suggérait la norme européenne, et ce, afin de limiter l'usure de l'indenteur diamanté.

Le signal d'émission acoustique a été enregistré afin de suivre en temps réel l'endommagement du revêtement multicouche au cours de l'essai¹.

2.2.3. Caractérisation des échantillons, avant et après rayage

Dans un premier temps, des analyses structurale et topographique, non destructives, ont été réalisées pour vérifier la nature des différentes couches présentes dans le revêtement à étudier et pour préciser l'état de surface de ce dernier, notamment en terme de rugosité. Les différents échantillons ont donc été caractérisés, respectivement, par spectrométrie Raman et profilométrie optique (Weeco NT 1100).

D'autre part, en ce qui concerne les échantillons rayés, nous avons confronté l'évolution du signal d'émission acoustique enregistré lors du test d'adhérence à des caractérisations morphologique, topographique et éventuellement chimique de la rayure. Nous avons donc eu recours au microscope électronique à balayage, au profilomètre optique et au spectromètre d'électrons Auger.

Enfin, des études complémentaires, visant à corrélérer plus précisément la nanostructure des zones interfaciales et les propriétés d'adhérence, ont été effectuées par microscopie électronique en transmission (Philips CM30-ST).

3. ADHERENCE DE REVETEMENTS SiC / "C" / SiC ET SiC / "Si" / SiC

3.1. ETUDE PRELIMINAIRE

Avant de procéder au rayage des revêtements multicouches {SiC / "C" / SiC} et {SiC / "Si" / SiC}, il nous a semblé intéressant d'étudier au préalable le comportement et l'endommagement (i) d'un substrat de silicium, (ii) d'un substrat de SiC et (iii) d'un revêtement de SiC élaboré sur un substrat de silicium.

Une plaquette de silicium étant utilisée comme substrat lors de l'élaboration des différents revêtements, préciser le comportement intrinsèque d'un tel substrat lors du processus de rayage s'est avéré indispensable. Par ailleurs, nous avons voulu définir l'endommagement d'échantillons homogènes constitués uniquement de SiC. Enfin, pour pouvoir caractériser ultérieurement l'adhérence de revêtements {SiC / "C" / SiC} ou {SiC / "Si" / SiC}, il nous a semblé important de réaliser au préalable un échantillon "référence", pour lequel aucun régime transitoire et donc aucune zone interfaciale ne seraient à prendre en considération : dans cette optique, un revêtement homogène de SiC a été élaboré sur un substrat de silicium.

¹ Le dispositif Tribotechnic Millenium 100 utilisé ne disposait pas du module permettant l'enregistrement de la force de frottement ; ce signal aurait été particulièrement intéressant dans la mesure où il semble plus précis que l'émission acoustique pour l'étude de couches minces inférieures au micron [70].

3.1.1. Rayage d'un substrat de silicium

Emission acoustique et analyse morphologique

Le signal d'émission acoustique enregistré lors du rayage du substrat de silicium est donné à la figure 38.

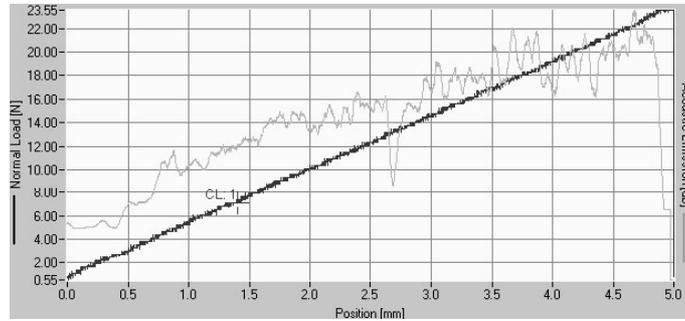


Figure 38 : Evolution de l'émission acoustique au cours du rayage du substrat de Si

L'endommagement du substrat semble se décliner en deux temps.

- Pour des forces inférieures à 8 N, l'amplitude du signal relatif à l'émission acoustique est faible, ce qui se traduit au niveau morphologique, au vu de la figure 39, par la présence d'éraflures à la surface du substrat, témoignant du passage de la pointe diamantée. Un tel endommagement traduit le caractère localement ductile (*pour ce type de sollicitation*) du matériau. Par ailleurs, lors de l'application de charges croissantes, toujours en deçà de 8 N, la zone de contact de l'indenteur semble s'élargir et des microfissures latérales, orientées à 45° par rapport au sillon de la rayure apparaissent peu à peu ; ces microfissures se propagent en dehors de la zone de contact, en ligne droite et vers l'avant.

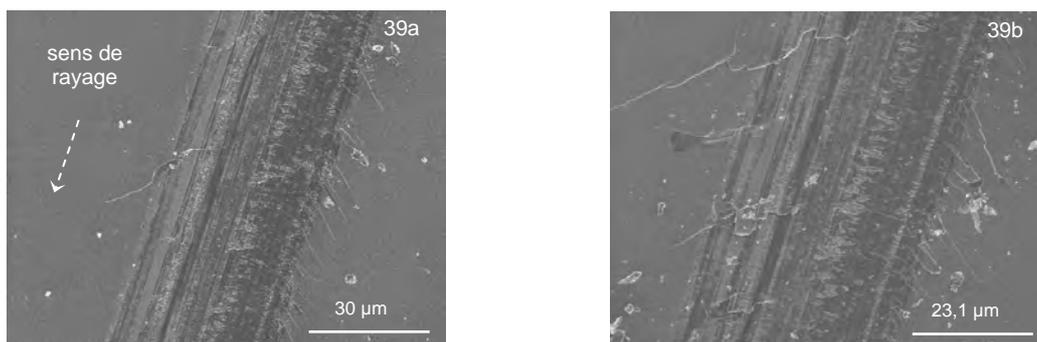


Figure 39 : Clichés MEB de la surface du substrat de Si rayé, pour $F < 8$ N, avec $F_{39a} < F_{39b}$

- Au-delà de 8 N, l'émission acoustique s'amplifie : le substrat est complètement détruit en surface, comme en témoigne la figure 40.

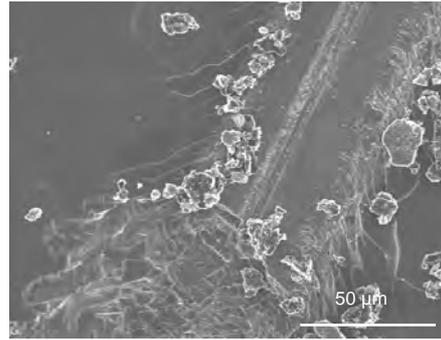


Figure 40 : Cliché MEB de la surface du substrat de Si rayé, pour $F > 8 \text{ N}$

La topographie du substrat de silicium rayé a ensuite été étudiée, et il apparaît à la figure 41, que des gonflements, pouvant atteindre $1,5 \mu\text{m}$ d'amplitude, sont détectés en bord de rayure, au niveau des microfissures : l'apparition de ces deux bourrelets latéraux suggère un écoulement plastique de la matière autour de l'indenteur et / ou un relief dû au glissement relatif des lèvres des microfissures.

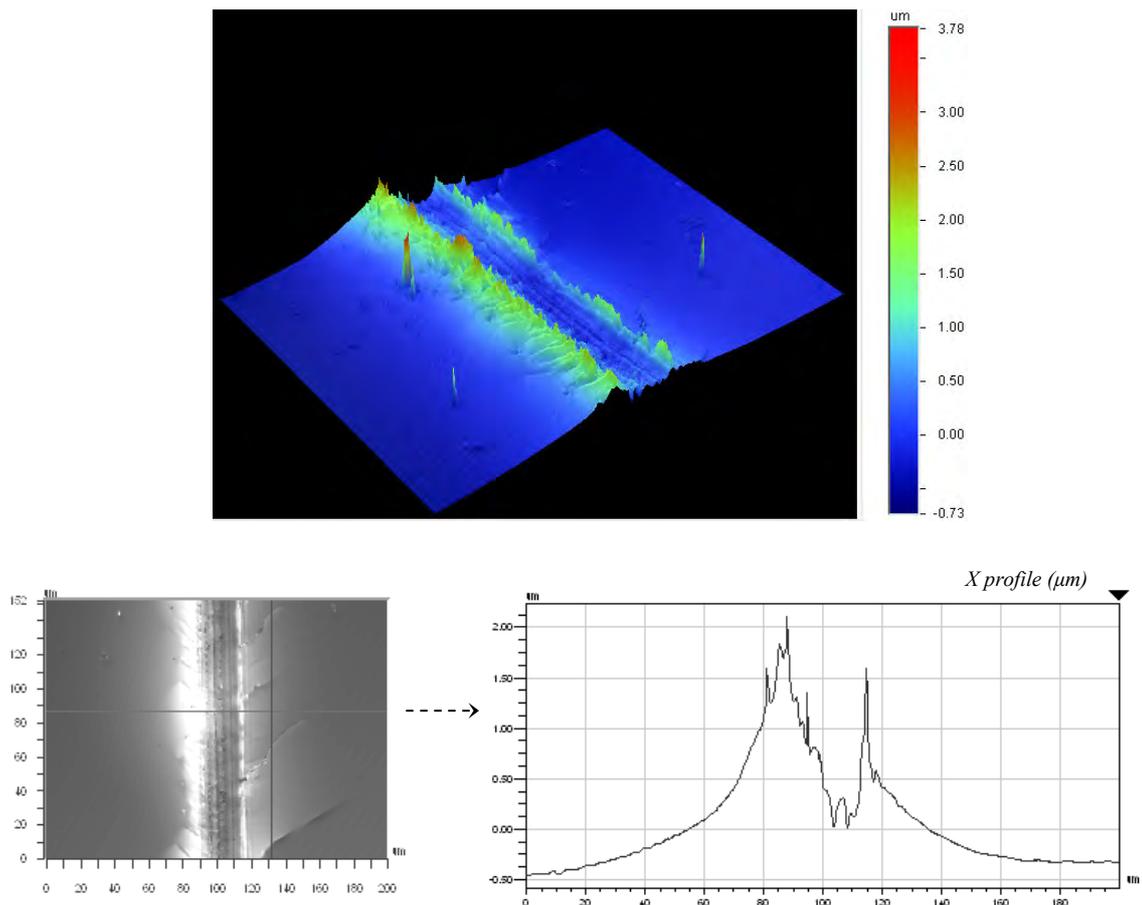


Figure 41 : Topographie de surface, en 3D (haut) et 2D (bas), du substrat de Si rayé, pour $F \sim 25 \text{ N}$

Enfin, pour compléter notre étude, nous avons cherché à préciser l'évolution structurale du silicium suite au processus de rayage : des analyses Raman ont été réalisées au niveau de la zone de contact de l'indenteur, et ce, pour différentes charges appliquées.

Le premier spectre Raman de la figure 42 confirme l'état de cristallisation quasi-parfait du substrat : en effet, les deux pics, fin et intense détecté à 520 cm^{-1} ou plus large repéré autour de 900 cm^{-1} sont respectivement caractéristiques des phonons optiques du 1^{er} et du 2nd ordres du silicium cubique.

Par ailleurs, quand la force appliquée augmente, c'est-à-dire en analysant la rayure longitudinalement, le silicium perd peu à peu son caractère cristallin et devient complètement amorphe [71], comme en témoignent les trois derniers spectres Raman de la figure 42. En revanche, latéralement, la structure ne semble pas évoluer, dans la mesure où l'organisation du silicium est similaire au niveau de la zone de contact de l'indenteur et sur les bords.

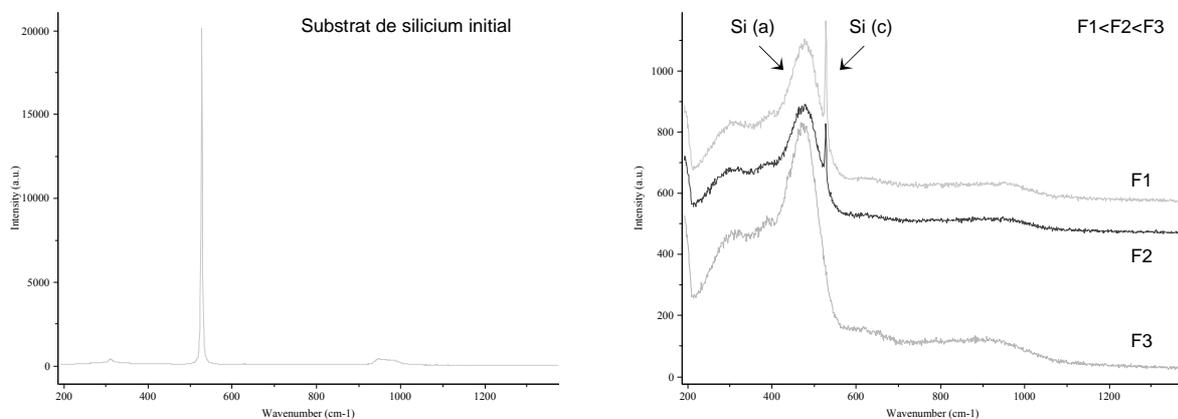


Figure 42 : Spectres Raman relatifs à l'évolution du substrat de Si au cours d'un test de rayage

Les analyses structurale et topographique montrent que sous l'effet conjugué de la pression et du cisaillement, et pour une vitesse de relaxation rapide, le silicium se plastifie et s'amorphise localement sous l'indenteur [71] ; sur les flancs de la zone de contact, deux bourrelets plastiques et une série de fissures à 45° provoquent des gonflements.

3.1.2. Rayage d'un substrat de SiC

Emission acoustique et analyse morphologique

Dans un deuxième temps, nous avons procédé au rayage d'un substrat de SiC : le signal d'émission acoustique correspondant est présenté à la figure 43.

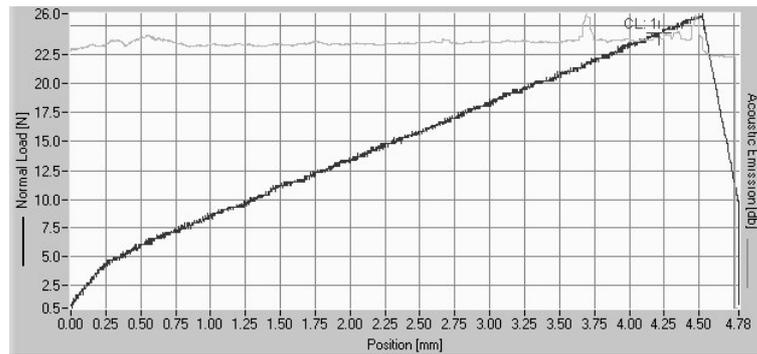


Figure 43 : Evolution de l'émission acoustique au cours du rayage du substrat de SiC

- Dans tout le domaine d'étude, c'est-à-dire pour des forces comprises entre 0 et 25 N, le signal relatif à l'émission acoustique est extrêmement stable. D'après la figure 44, des microfissures demi-circulaires, en forme de parenthèses et orientées vers l'arrière, apparaissent suite au passage de l'indenteur, vraisemblablement sous l'effet de contraintes de tension.

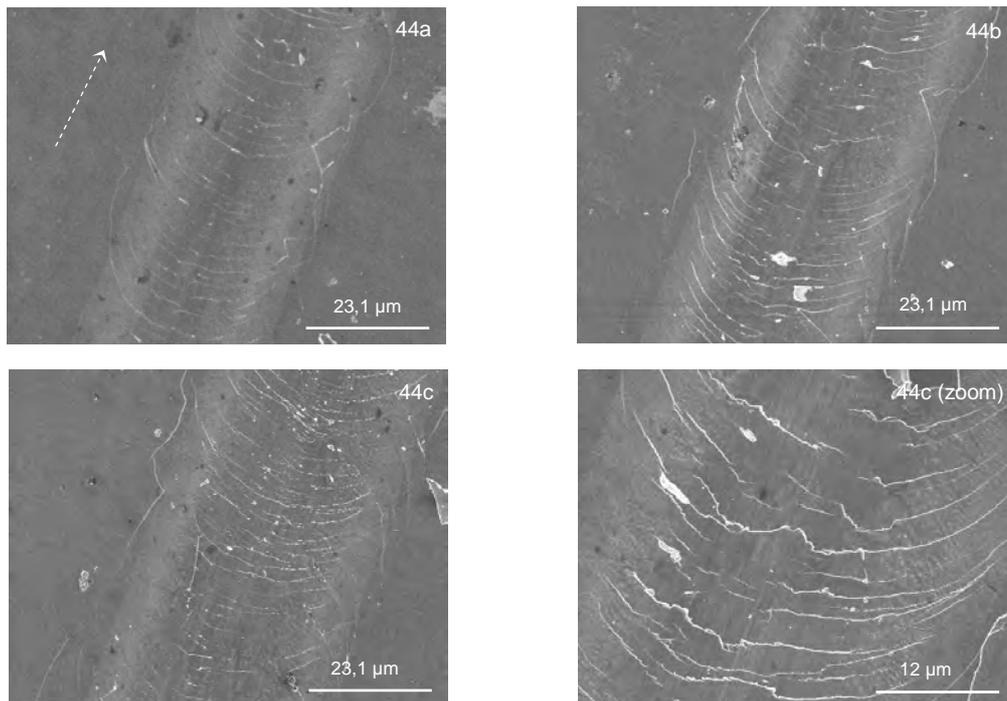


Figure 44 : Clichés MEB de la surface du substrat de SiC rayé, pour $F < 25$ N, avec $F_{44a} < F_{44b} < F_{44c}$

Ces microfissures, qui sont confinées au niveau de la zone de contact de l'indenteur, seraient d'autant plus resserrées que la charge appliquée augmente.

Il est intéressant de remarquer qu'une force de l'ordre de 25 N endommage peu le substrat de SiC : ce comportement est à relier à la dureté élevée du SiC ($H_{SiC} \sim 30$ GPa) comparativement à celle du silicium ($H_{Si} \sim 13$ GPa).

L'endommagement du substrat, uniquement sous forme de fissuration en tension à l'arrière de l'indenteur, caractérise un comportement purement fragile

La topographie du substrat de SiC rayé a ensuite été analysée : mise à part la formation de microfissures, aucun changement significatif n'a été mis en évidence suite à l'essai de rayage, comme en témoigne la figure 45.

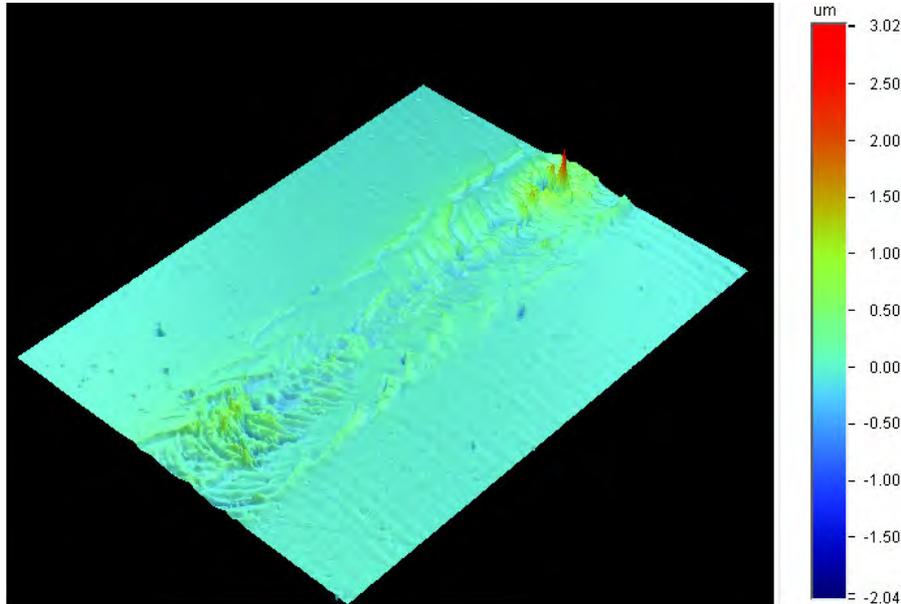


Figure 45 : Topographie de surface, en 3D, du substrat de SiC rayé, pour $F \sim 25$ N

Enfin, l'évolution structurale du SiC, suite au processus de rayage, a été précisée : d'après le premier spectre Raman de la figure 46, la surface initiale du substrat est constituée de SiC bien cristallisé, avec des pics fins et intenses visibles autour de 800 et 1000 cm^{-1} .

En augmentant la force appliquée, autrement dit en analysant la rayure longitudinalement, l'allure des trois derniers spectres Raman de la figure 46 est quelque peu modifiée :

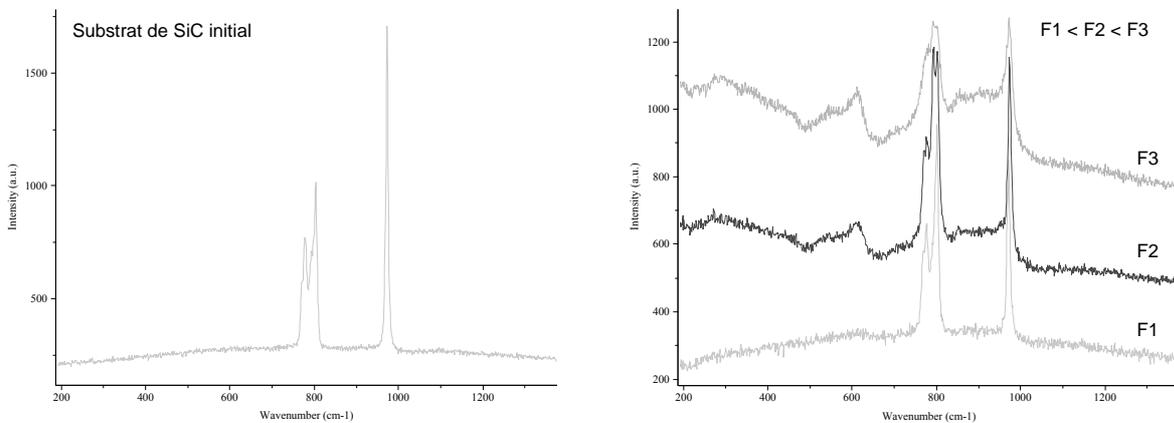


Figure 46 : Spectres Raman relatifs à l'évolution du substrat de SiC au cours d'un test de rayage

(i) de larges bandes supplémentaires, correspondant aux modes acoustiques du SiC, sont détectées autour de 600 cm^{-1} , ce qui traduit la création de défauts dans le substrat (*par exemple des glissements de plans*) ; (ii) d'autre part, les pics relatifs aux modes optiques du SiC, entre 700 et 1000 cm^{-1} , initialement étroits, s'élargissent et diminuent progressivement en intensité, ce qui suggère une diminution de la taille des cristallites [71].

En définitive, lorsqu'un substrat de SiC est soumis à un test de rayage, il s'endommage via un processus de fissuration résultant de contraintes de tension à l'arrière de l'indenteur ; cet endommagement, caractéristique des matériaux fragiles, s'accompagne d'une désorganisation structurale du substrat : l'application de charges croissantes engendre une augmentation du nombre de défauts et une diminution de la taille des cristallites.

3.1.3. Rayage d'un revêtement de SiC élaboré sur substrat de silicium

Emission acoustique et analyse morphologique

Pour clore cette étude préliminaire, un revêtement de SiC élaboré sur un substrat de silicium a été rayé ; le signal d'émission acoustique résultant est donné à la figure 47.

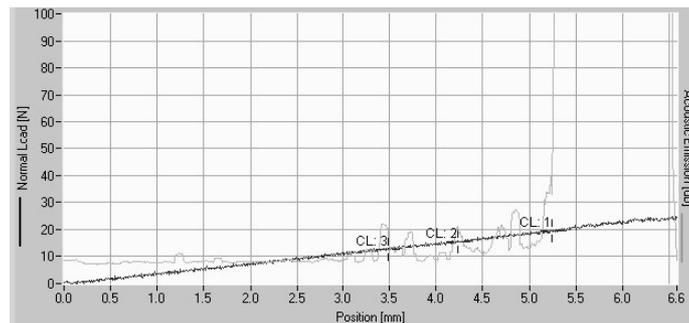


Figure 47 : Evolution de l'émission acoustique au cours du rayage du revêtement de SiC

Une évolution en trois temps semble se dégager.

- Pour des forces inférieures à 12 N , l'émission acoustique, de faible amplitude et parfaitement stable, traduit la formation de microfissures demi-circulaires, orientées vers l'arrière, dues aux contraintes de tension, comme en témoigne la figure 48.

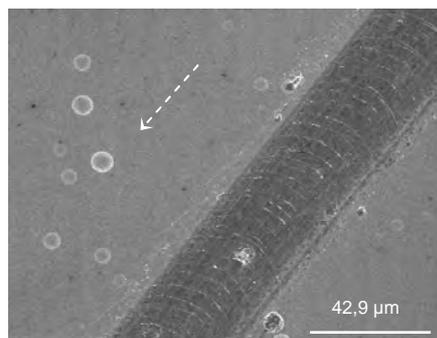


Figure 48 : Cliché MEB de la surface du revêtement de SiC rayé, pour $F < 12\text{ N}$

- Pour des forces plus élevées, comprises entre 12 et 19 N, au vu de la figure 49, l'endommagement de l'échantillon s'accroît : quand la charge appliquée augmente, le sillon de la rayure s'élargit, les microfissures apparaissent de plus en plus resserrées et se propagent largement à la surface du matériau, ce qui conduit à une amplification du signal acoustique émis.

D'après les résultats présentés en 3.1.1 et 3.1.2, les microfissures demi-circulaires observées dans la zone de contact de l'indenteur sont identiques à celles obtenues dans le cas du substrat de SiC. En revanche, leur prolongement en dehors du sillon, en ligne droite et vers l'avant, traduit vraisemblablement l'influence du substrat de silicium, plus souple, qui engendre une déformation plus importante du revêtement fragile.

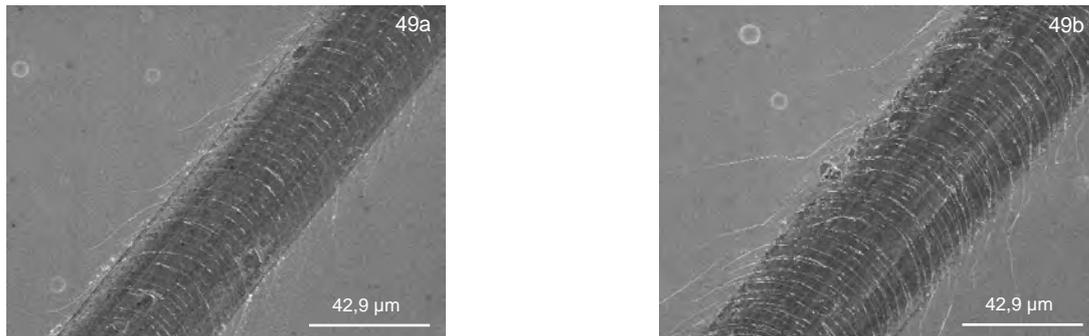


Figure 49 : Clichés MEB de la surface du revêtement de SiC rayé, pour $12 < F < 19$ N, avec $F_{49a} < F_{49b}$

- Enfin, pour des forces supérieures à 19 N, l'émission acoustique augmente de façon catastrophique : le revêtement de SiC est détruit et le substrat de silicium est mis à nu, comme l'illustre la figure 50.

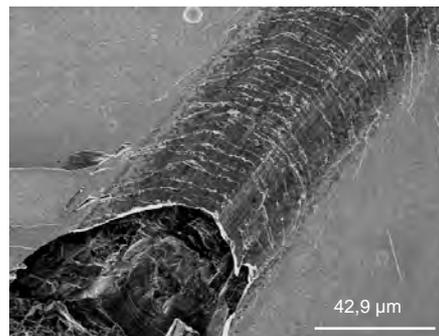


Figure 50 : Cliché MEB de la surface du revêtement de SiC rayé, pour $F > 19$ N

La topographie de la rayure a par ailleurs été analysée et des gonflements, dont l'amplitude atteint $0,4 \mu\text{m}$, apparaissent cette fois au niveau de la zone de contact de l'indenteur, comme en témoigne la figure 51. Ces phénomènes de gonflement pourraient résulter d'un endommagement de l'interface entre le substrat de silicium et la couche de SiC, ou encore de la multifissuration visible en surface.

Le cloquage du revêtement, après décohésion au niveau de l'interface SiC / Si, signifierait que le revêtement est initialement soumis à des contraintes de compression. Cette

hypothèse est peu probable car le coefficient de dilatation du SiC est supérieur à celui du silicium (respectivement $5,2 \cdot 10^{-6}$ et $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à 1300 K), ce qui devrait, au contraire, mettre le revêtement en tension à température ambiante.

Il est alors possible que le gonflement observé résulte plutôt du glissement relatif des lèvres des fissures transverses (qui ne seraient pas déviées à l'interface mais prolongées dans le substrat), et ce, suite au cisaillement de la surface par l'indenteur et à la relaxation après son passage. Le profil longitudinal de la rayure, en dents de scie, donné à la figure 52, semble confirmer cette hypothèse.

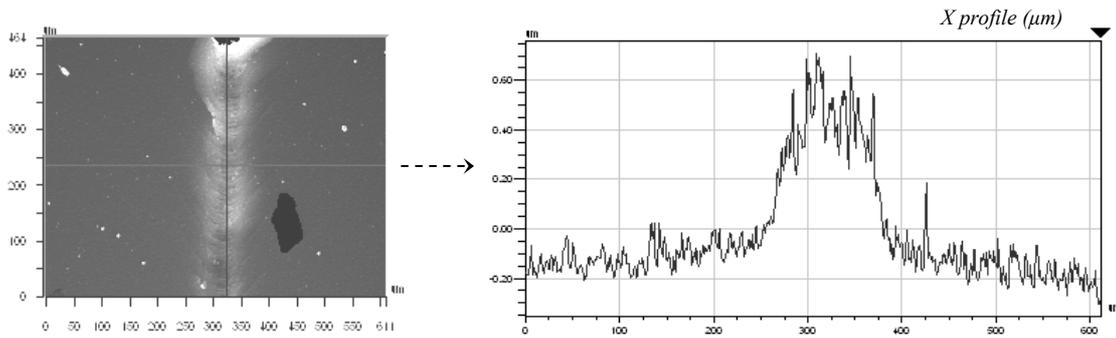


Figure 51 : Topographie de surface, en 2D, du revêtement de SiC rayé, pour $F \sim 19 \text{ N}$

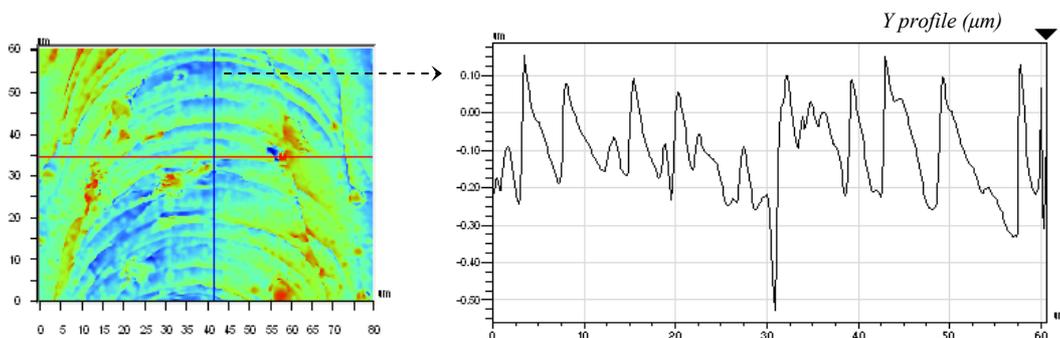
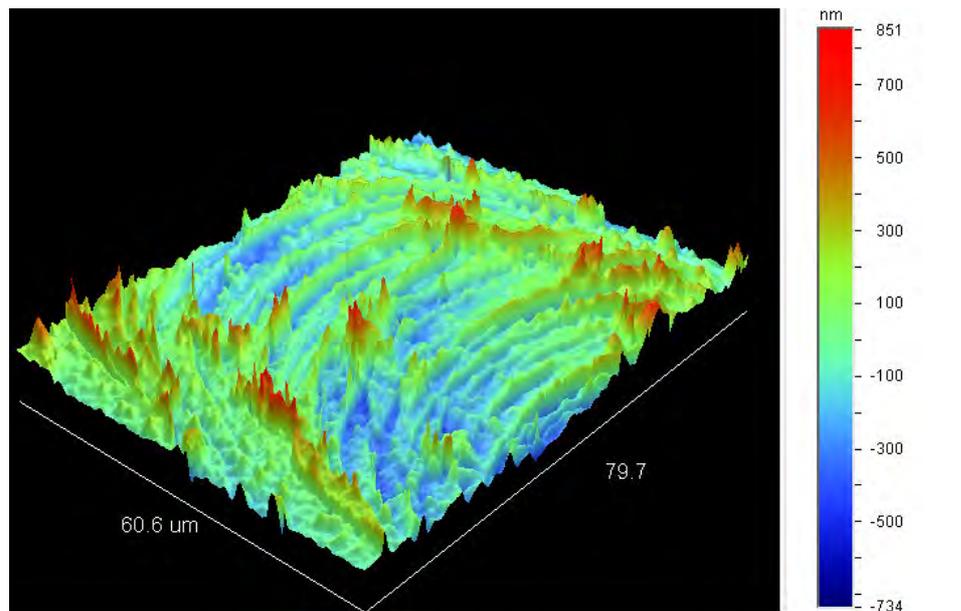


Figure 52 : Topographie de surface, en 3D (haut) et 2D (bas), du revêtement de SiC rayé

Nous retiendrons qu'un revêtement de SiC élaboré sur un substrat de silicium et soumis à un test de rayage s'endommage sous la forme d'un mécanisme de multifissuration, en partie analogue à celui observé dans le cas du SiC monolithique, caractérisant le comportement fragile du revêtement. Des phénomènes de gonflement au niveau de la trace de la rayure, qui résulteraient vraisemblablement du glissement relatif des lèvres des microfissures, sont également observés. L'explication de tels phénomènes reste néanmoins délicate.

Enfin, cet essai de rayage ne conduirait apparemment pas à une quelconque décohésion du revêtement, quelle que soit la charge appliquée, ce qui confirme la bonne adhérence entre substrat de silicium et revêtement de SiC, et donc la pertinence du choix du substrat de silicium.

3.2. ADHERENCE DE REVETEMENTS {SiC / "C" / SiC}

Dans la suite de notre étude, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques d'adhérence d'un revêtement constitué de deux couches de SiC séparées par une zone interfaciale excédentaire en carbone. Plus précisément, nous avons cherché à déterminer l'influence de la composition chimique, de la structure et de l'épaisseur de la zone interfaciale sur les propriétés d'adhérence.

Nous avons vu, dans le premier chapitre, que les solides biphasés SiC / C étaient obtenus à partir de phases gazeuses riches en MTS ; aussi, la température, la pression et le débit de MTS ont été fixés respectivement à 1000 °C, 5 kPa et 50 sccm, et nous avons choisi d'utiliser de faibles débits d'hydrogène.

3.2.1. Influence de la teneur en carbone de la zone interfaciale

Dans un premier temps, trois zones interfaciales d'épaisseurs équivalentes, de l'ordre de 200 à 300 nm, et possédant des teneurs en carbone différentes, ont été étudiées : nous avons considéré trois mélanges gazeux définis par $\alpha = 0$, $\alpha = 0,25$ et $\alpha = 0,5$, conduisant respectivement à des interphases² dont le rapport Si / C est égal à 0,25, 0,43 et 0,67.

3.2.1.1. Zone interfaciale possédant un rapport Si / C égal à 0,25

Le premier échantillon analysé (échantillon A) présente une zone interfaciale extrêmement riche en carbone, élaborée à partir de MTS pur (soit $\alpha = 0$).

Ses caractéristiques sont précisées aux figures 53 et 54.

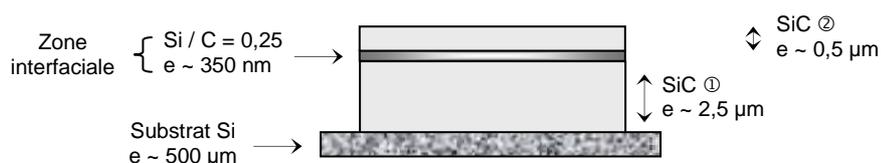


Figure 53 : Caractéristiques de l'échantillon A

² Interphase = Zone interfaciale

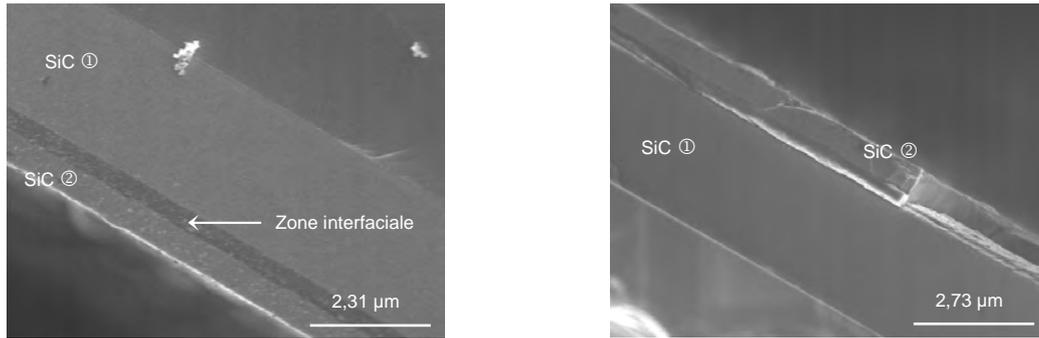


Figure 54 : Clichés MEB de l'échantillon A vu en coupe

Emission acoustique et analyse morphologique

Le signal d'émission acoustique enregistré lors du rayage de l'échantillon A est donné à la figure 55.

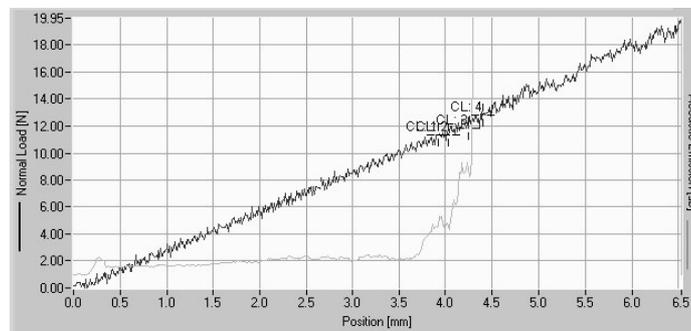


Figure 55 : Evolution de l'émission acoustique au cours du rayage de l'échantillon A

Son endommagement se décline en trois temps.

- Pour des forces inférieures à 10 N, le signal relatif à l'émission acoustique est très peu intense et relativement stable. Comme pour l'échantillon référence (revêtement de SiC sur substrat de silicium), ceci se traduit, au niveau morphologique, par la formation de microfissures demi-circulaires, en tension, dans la zone de contact de l'indenteur, qui tendent à se propager, vers l'avant, à la surface de l'échantillon. D'autre part, quand la charge appliquée augmente, toujours en deçà de 10 N, le sillon de la rayure s'élargit et la microfissuration s'amplifie, comme en témoigne la figure 56.

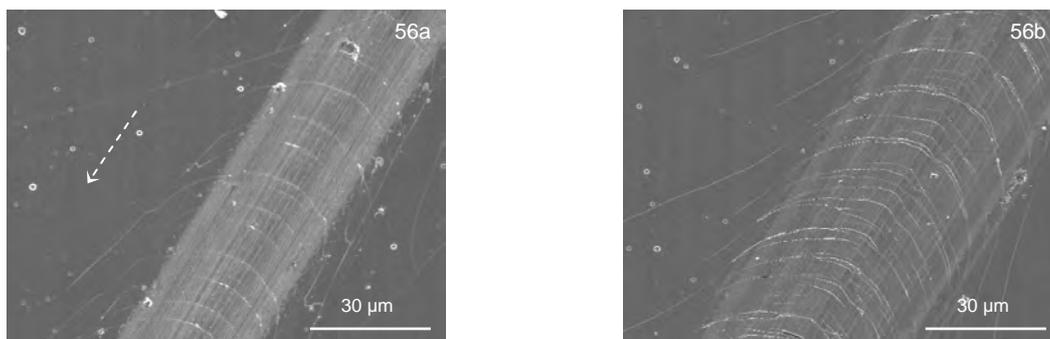


Figure 56 : Clichés MEB de la surface de l'échantillon A rayé, pour $F < 10$ N, avec $F_{56a} < F_{56b}$

Pour des forces plus élevées, comprises entre 11 et 12 N, l'endommagement de l'échantillon A s'accroît : l'intensité de l'émission acoustique augmente et parallèlement, de larges zones sombres apparaissent en bord de rayure, comme le montre la figure 57.

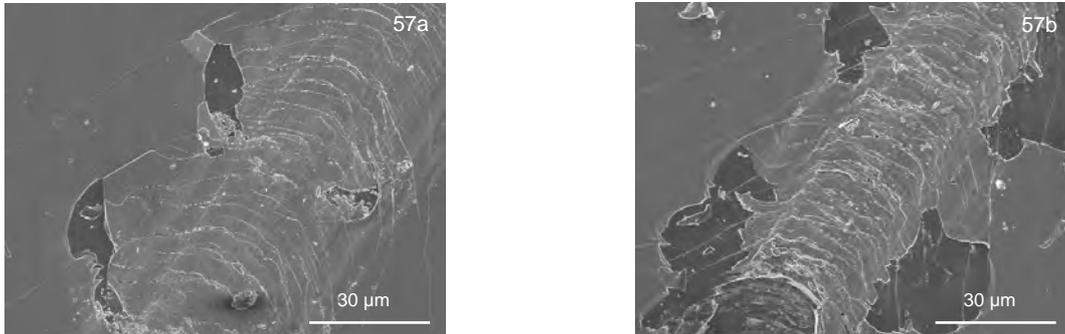


Figure 57 : Clichés MEB de la surface de l'échantillon A rayé, pour $11 < F < 12$ N, avec $F_{57a} < F_{57b}$

- Enfin, pour des forces supérieures à 12 N, l'émission acoustique augmente de façon considérable : au vu de la figure 58, les couches de SiC sont complètement détruites et le substrat de silicium est atteint.

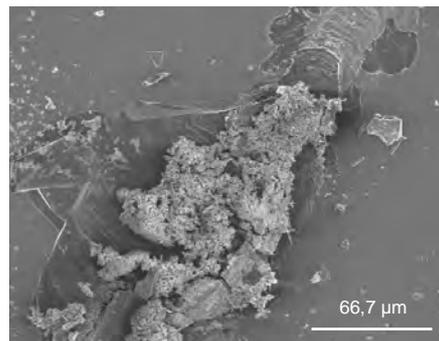


Figure 58 : Cliché MEB de la surface de l'échantillon A rayé, pour $F > 12$ N

Mise en évidence de décohésions

Dans la suite de nos travaux, nous nous sommes intéressés, plus précisément, aux plages sombres repérées à la figure 57.

- D'après la figure 59, les zones en question correspondent à des dénivelés d'environ $0,5 \mu\text{m}$ de profondeur. Compte tenu des dimensions de l'échantillon A, et notamment du fait que l'épaisseur de la couche externe de SiC soit de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$, des phénomènes (i) de décohésion entre les deux couches de SiC et (ii) d'écaillage de la couche superficielle pourraient être envisagés.

- Sur le plan morphologique, les zones analysées ont un aspect plutôt sombre (*en microscopies optique et électronique*) et nodulaire, illustré à la figure 60, assez similaire à celui des revêtements biphasés SiC / C évoqués précédemment dans le premier chapitre.

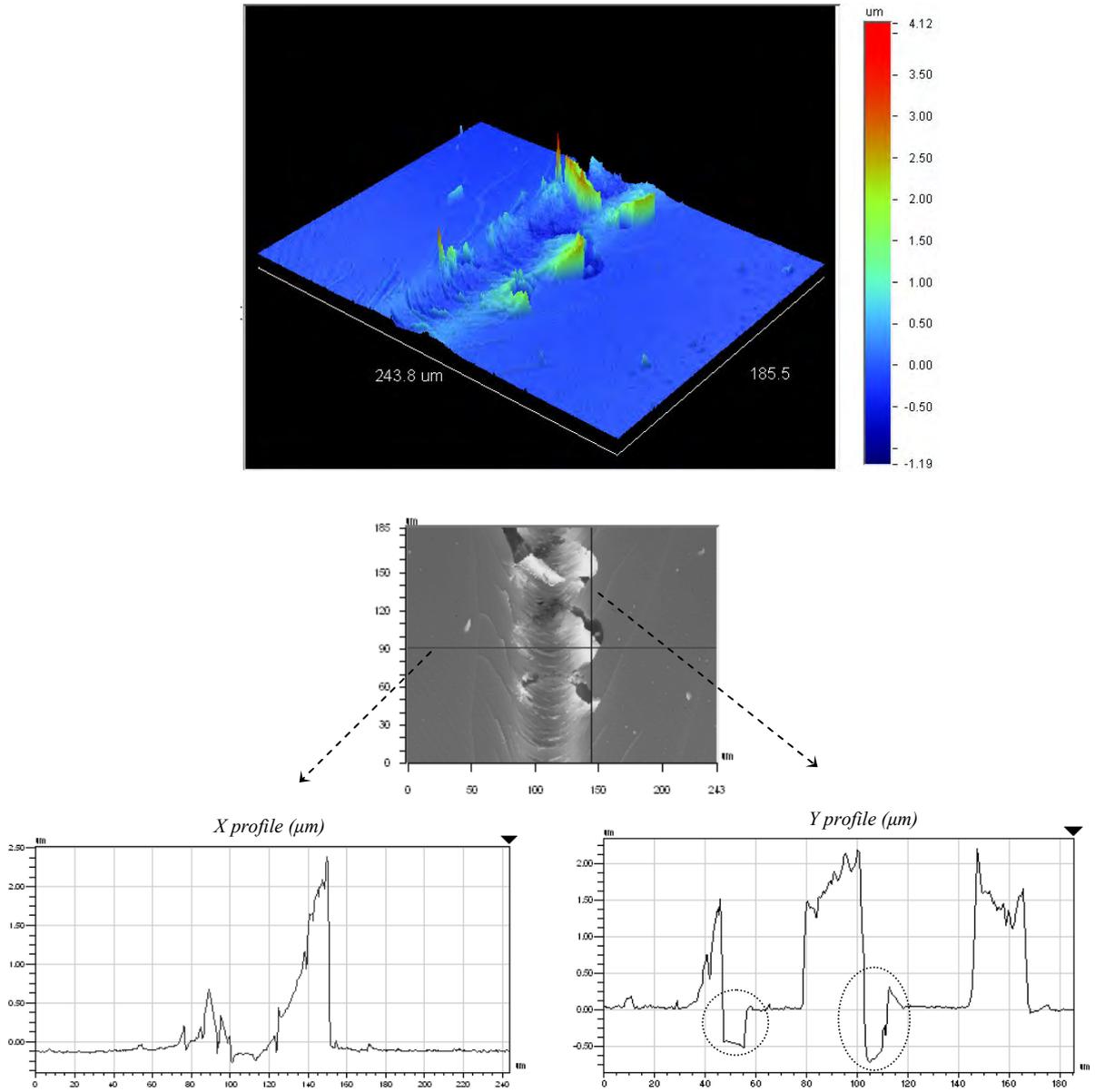


Figure 59 : Topographie de surface, en 3D (haut) et 2D (bas), de l'échantillon A rayé

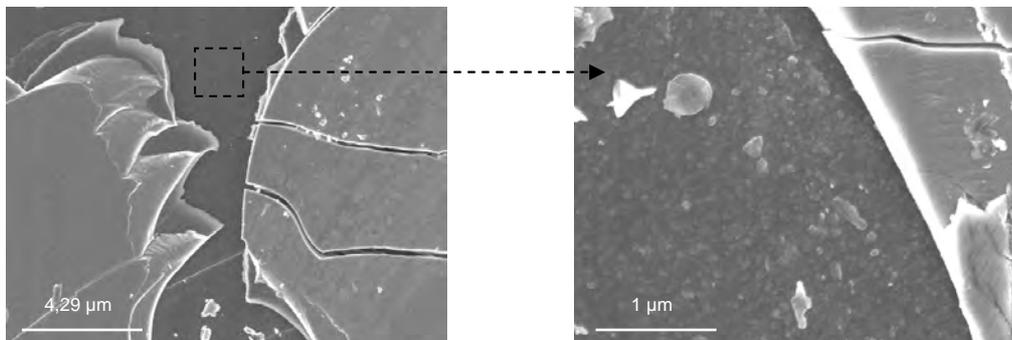


Figure 60 : Clichés MEB de la surface de l'échantillon A rayé

- Enfin, l'analyse chimique locale corrobore parfaitement les similitudes morphologiques signalées ci-dessus : une forte teneur en carbone est détectée au niveau des zones étudiées, le rapport Si / C y étant estimé à 0,25.

Il apparaît clairement que la zone interfaciale de l'échantillon A, largement excédentaire en carbone, est localement mise à nu. Ce résultat permet de valider l'apparition de décohésions entre les deux couches SiC ① et SiC ②, suivies de l'écaillage de la couche superficielle SiC ②. La morphologie de surface des zones dénudées, qui est très voisine de celle de la zone interfaciale riche en carbone brute d'élaboration, semble suggérer que la décohésion a eu lieu à l'interface SiC ② / zone interfaciale.

3.2.1.2. Zone interfaciale possédant un rapport Si / C égal à 0,43

Nous avons ensuite choisi d'analyser un revêtement bicouche de SiC présentant une zone interfaciale moins riche en carbone, obtenue pour $\alpha = 0,25$ et dont le rapport Si / C s'élève à 0,43. Les caractéristiques de l'échantillon B sont précisées aux figures 61 et 62.

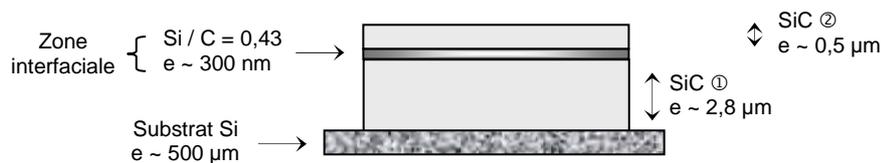


Figure 61 : Caractéristiques de l'échantillon B

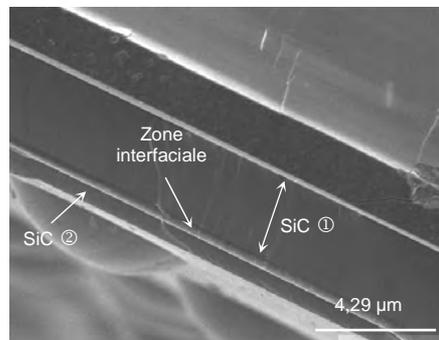


Figure 62 : Cliché MEB de l'échantillon B vu en coupe

Emission acoustique et analyse morphologique

L'endommagement résultant du rayage du revêtement multicouche B est donné à la figure 63. L'évolution se fait une fois encore en trois temps : (i) pour des forces inférieures à 8 N, la faible amplitude du signal acoustique traduit la formation de légères microfissures, en tension, dans la zone de contact de l'indenteur ; (ii) pour des forces plus élevées, comprises entre 8 et 13 N, l'endommagement de l'échantillon B s'accroît : les microfissures résultant du passage de la pointe diamantée sont beaucoup plus nettes, plus resserrées et s'étendent largement, vers l'avant, hors du sillon de la rayure ; enfin (iii), au-delà de 14 N, le signal

acoustique augmente de façon considérable : parallèlement, les couches de SiC sont complètement écrasées ; le substrat de silicium, lui aussi profondément endommagé, est mis à nu.

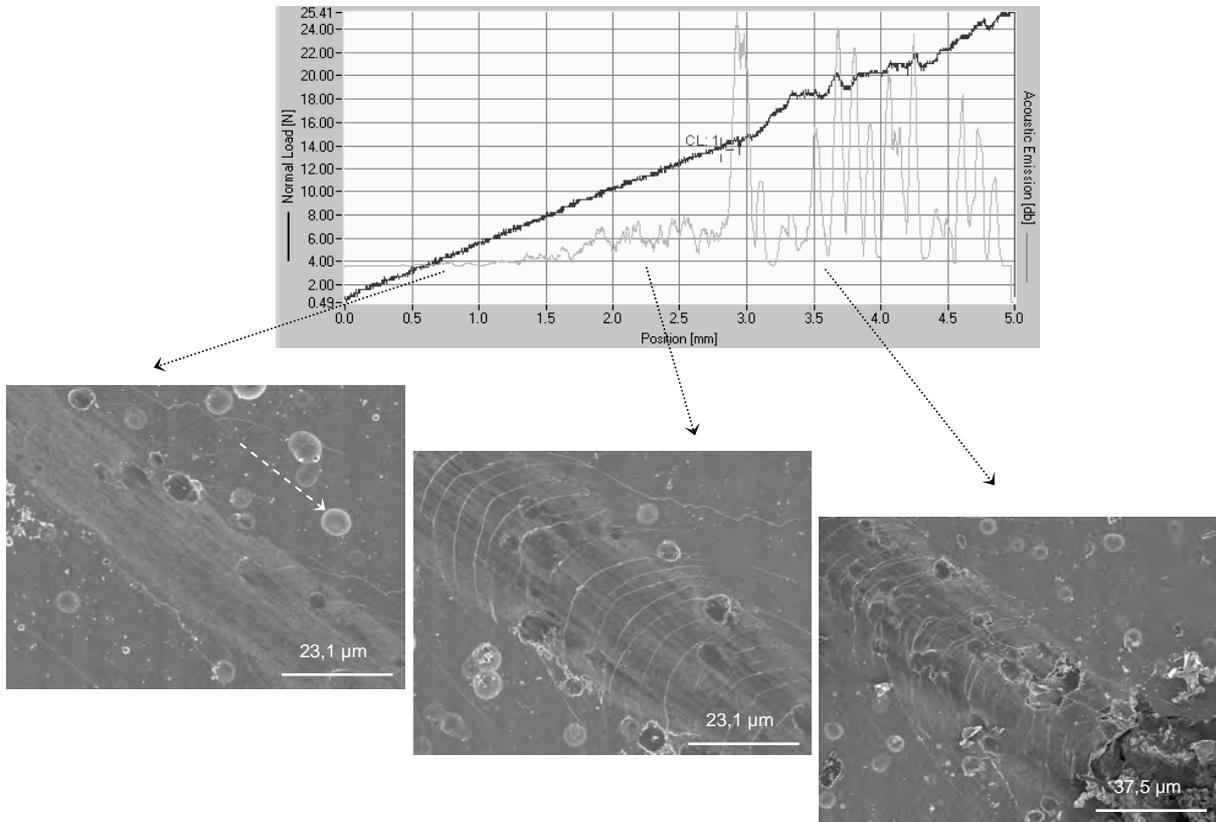


Figure 63 : Evolution de l'émission acoustique et de la morphologie de l'échantillon B au cours du test de rayage

Si l'amplification de l'émission acoustique, au cours du rayage de l'échantillon B, traduit un fort endommagement de l'état de surface du matériau, elle ne coïncide apparemment pas, même localement, avec un phénomène résultant d'une décohésion superficielle. En effet, si nous nous intéressons de près à la topographie de surface de l'échantillon B, aucun creux, qui correspondrait à une région où la couche externe de SiC a été éliminée, n'est détecté. Au contraire, des gonflements de l'ordre de 1,2 μm sont observés à la figure 64.

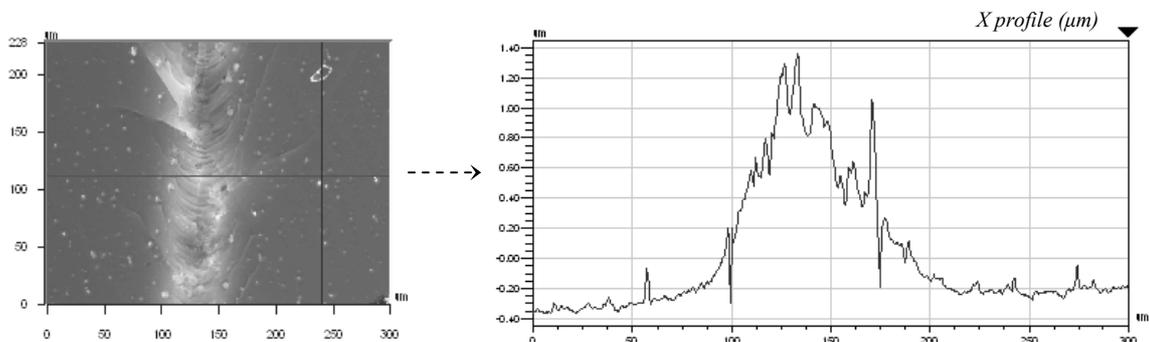


Figure 64 : Topographie de surface, en 2D, de l'échantillon B rayé pour $F \sim 13$ N

Comme dans le cas de l'échantillon référence, l'échantillon B semble lui aussi l'objet de phénomènes dissipatifs (*frottements*) liés à la multifissuration de la couche externe de SiC.

Quoiqu'il en soit, nous retiendrons que la présence d'une zone interfaciale, riche en carbone telle que $\text{Si} / \text{C} = 0,43$, entre deux couches de SiC, n'est a priori pas suffisante pour engendrer des décohésions lors de l'essai de rayage.

3.2.1.3. Zone interfaciale possédant un rapport Si / C égal à 0,67

Dans cette troisième partie, nous avons envisagé un système comprenant deux couches de SiC séparées par une zone interfaciale encore plus faiblement excédentaire en carbone, de rapport Si / C égal à 0,67 et obtenue pour un mélange gazeux MTS / H_2 défini par $\alpha = 0,5$. Les caractéristiques de l'échantillon C sont données à la figure 65.

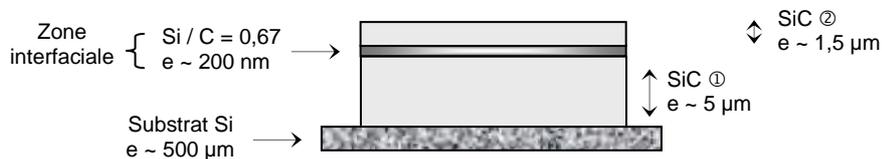


Figure 65 : Caractéristiques de l'échantillon C

Emission acoustique et analyse morphologique

Nous avons procédé au rayage de l'échantillon C, et les résultats obtenus, en termes d'émission acoustique et d'analyse morphologique se sont avérés très similaires à ceux obtenus pour le revêtement multicouche B.

D'après la figure 66, l'échantillon C présente une nouvelle fois un endommagement en trois temps, au cours duquel des microfissures en tension, créées suite au passage de l'indenteur, s'étendent progressivement à la surface du matériau ; parallèlement, des phénomènes de gonflement sont observés, comme en témoigne la figure 67.

Au vu de ces différents résultats, il semble donc que la présence d'une zone interfaciale faiblement excédentaire en carbone ($\text{Si} / \text{C} = 0,67$) n'engendre pas de décohésion entre les couches SiC ① et SiC ②.

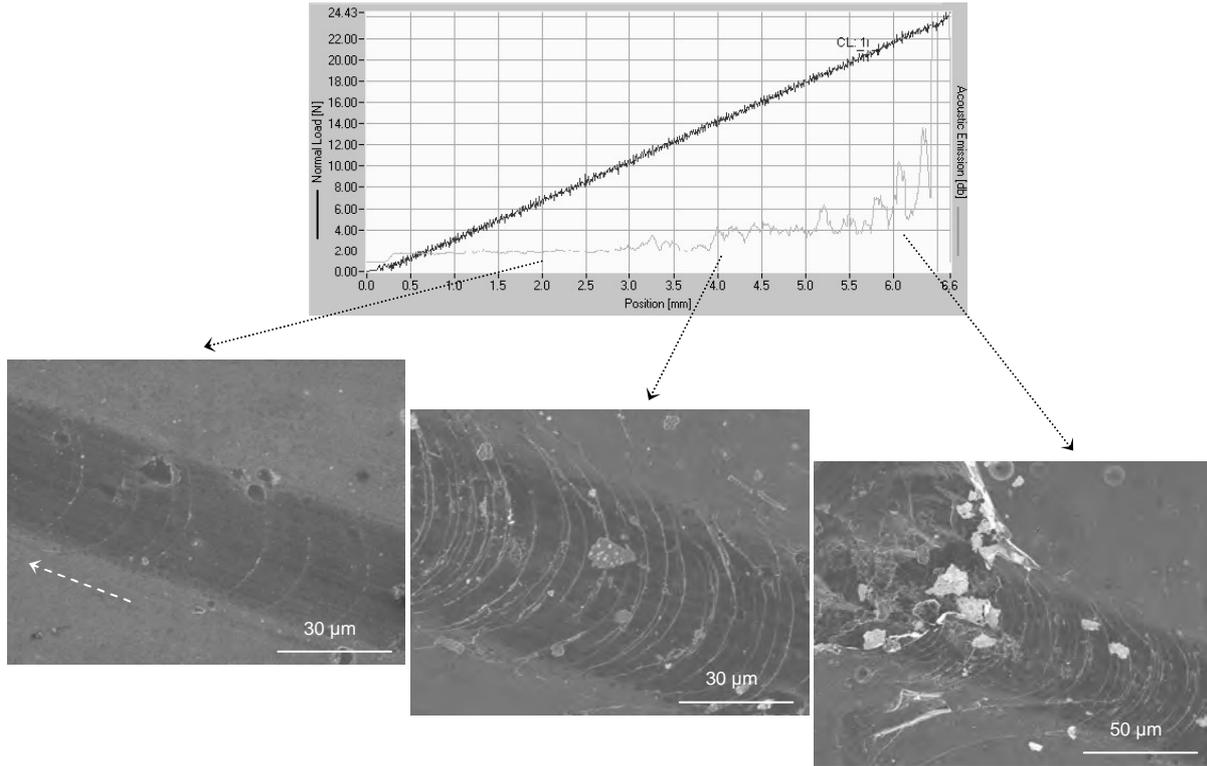


Figure 66 : Evolution de l'émission acoustique et de la morphologie de l'échantillon C au cours du test de rayage

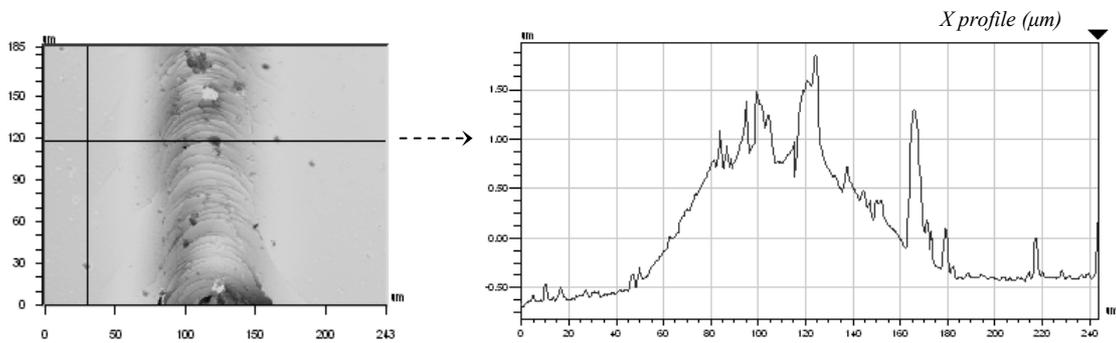


Figure 67 : Topographie de surface, en 2D, de l'échantillon C rayé pour $F \sim 20$ N

3.2.2. Influence de l'épaisseur de la zone interfaciale

Pour aller plus loin dans notre analyse des revêtements multicouches {SiC / "C" / SiC}, nous avons voulu préciser l'influence de l'épaisseur de la zone interfaciale.

Nous nous sommes placés dans des conditions extrêmes, à savoir une phase gazeuse pure en MTS ($\alpha = 0$), et nous avons considéré trois durées de dépôt différentes, soient 7 min 30 s, 2 min 30 s et 1 min 30 s, conduisant respectivement à des interphases de l'ordre de 350, 100 et 30 nm d'épaisseur.

La durée de dépôt minimale envisagée a été fixée à partir des résultats de l'analyse infrarouge présentée dans le premier chapitre et qui a permis de définir l'évolution de la phase gazeuse dans le temps : ainsi, après un délai de 1 min 30 s, les espèces

hydrocarbures, notamment C_6H_6 précurseur vraisemblable du carbone libre, sont présentes au sein du réacteur.

Pour ce qui est de la durée de dépôt maximale envisageable, nous avons été limités en terme d'épaisseur, l'épaisseur de la zone interfaciale devant être bien inférieure à celle de la couche externe de SiC qui est d'environ $0,5 \mu m$; par ailleurs, d'un point de vue expérimental, nous n'avons pas pu considérer de durées de dépôt trop longues, dans la mesure où la vapeur de MTS pur est extrêmement néfaste vis-à-vis du système de pompage, et que des phénomènes de condensation du précurseur dans les lignes de gaz, même chauffées, sont inévitables.

3.2.2.1. Zone interfaciale possédant une épaisseur de 350 nm

Dans un premier temps, un revêtement bicouche de SiC, doté d'une zone interfaciale très riche en carbone ($Si / C = 0,25$) dont l'épaisseur est égale à 350 nm, a été considéré. Il s'agit de l'échantillon A qui a d'ores et déjà été présenté et étudié en 3.2.1.1.

3.2.2.2. Zone interfaciale possédant une épaisseur de 100 nm

Nous nous sommes ensuite intéressés à un système constitué de deux couches de SiC séparées par une zone interfaciale toujours très riche en carbone ($Si / C = 0,25$), mais présentant cette fois-ci une épaisseur plus faible, de l'ordre de 100 nm. Les caractéristiques de l'échantillon D ainsi élaboré sont données aux figures 68 et 69.

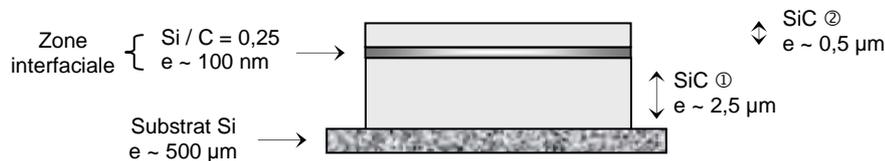


Figure 68 : Caractéristiques de l'échantillon D

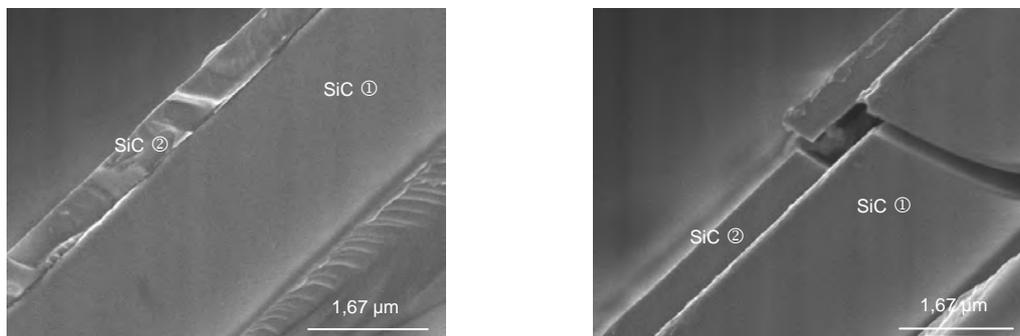


Figure 69 : Clichés MEB de l'échantillon D vu en coupe

Emission acoustique et analyse morphologique

Les résultats obtenus pour l'échantillon D, en termes d'émission acoustique, d'analyse morphologique et de mise en évidence de phénomènes de décohésions, sont assez semblables à ceux obtenus pour l'échantillon A.

Au vu de la figure 70, l'endommagement du matériau D évolue une fois de plus en trois temps : (i) pour des forces inférieures à 10 N, des microfissures demi-circulaires, en tension, sont détectées au niveau de la zone de contact de l'indenteur et tendent à se propager hors du sillon de la rayure ; (ii) quand la charge appliquée augmente de 11 à 14 N, l'endommagement de l'échantillon s'amplifie et des plages sombres, correspondant vraisemblablement à des zones d'écaillage, apparaissent en bord de rayure ; (iii) enfin, au-delà de 14 N, l'échantillon est complètement détruit.

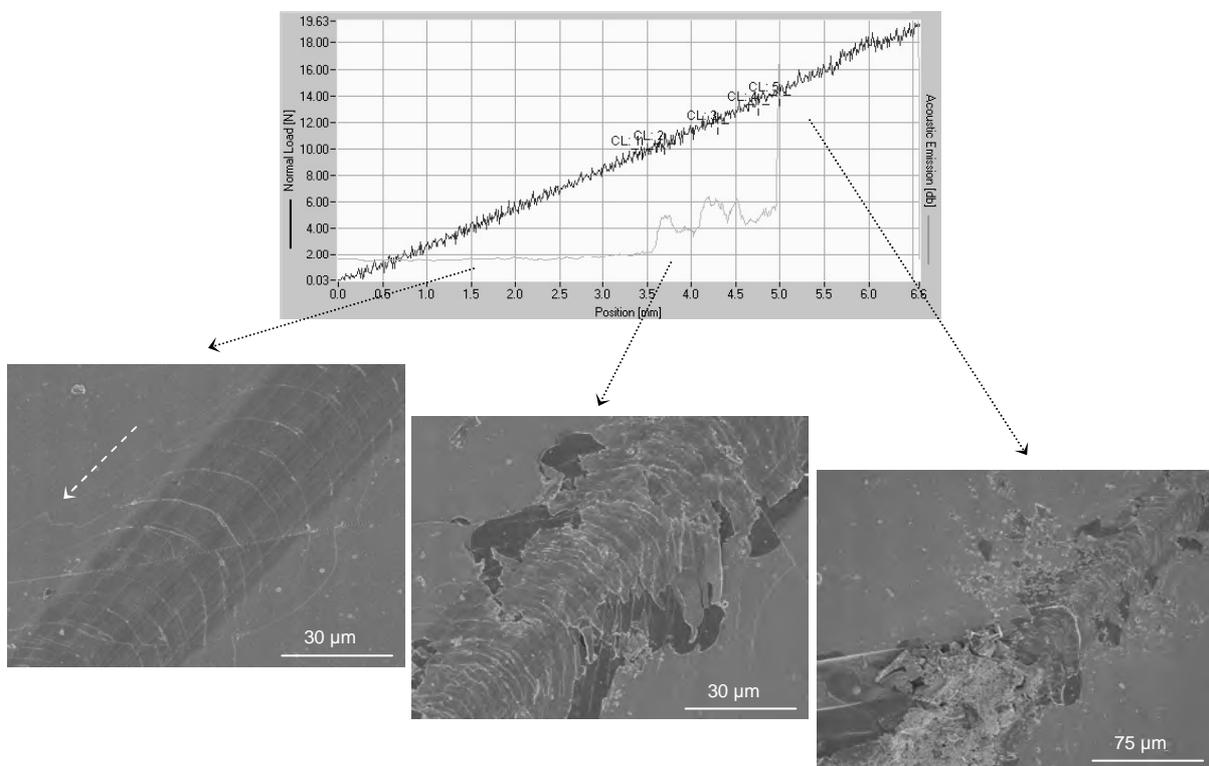


Figure 70 : Evolution de l'émission acoustique et de la morphologie de l'échantillon D au cours du test de rayage

Mise en évidence de décohésions

Les plages sombres repérées à la figure 70, en bord de rayure, ont été analysées plus précisément : d'après les figures 71 et 72, ces zones correspondent à des dénivelés d'environ 0,5 µm de profondeur, présentant un aspect sombre et nodulaire, et dont l'analyse chimique révèle une composition largement excédentaire en carbone, ce qui nous permet de conclure, une fois de plus, à l'existence de décohésions, et localement, d'écaillage de la couche externe de SiC.

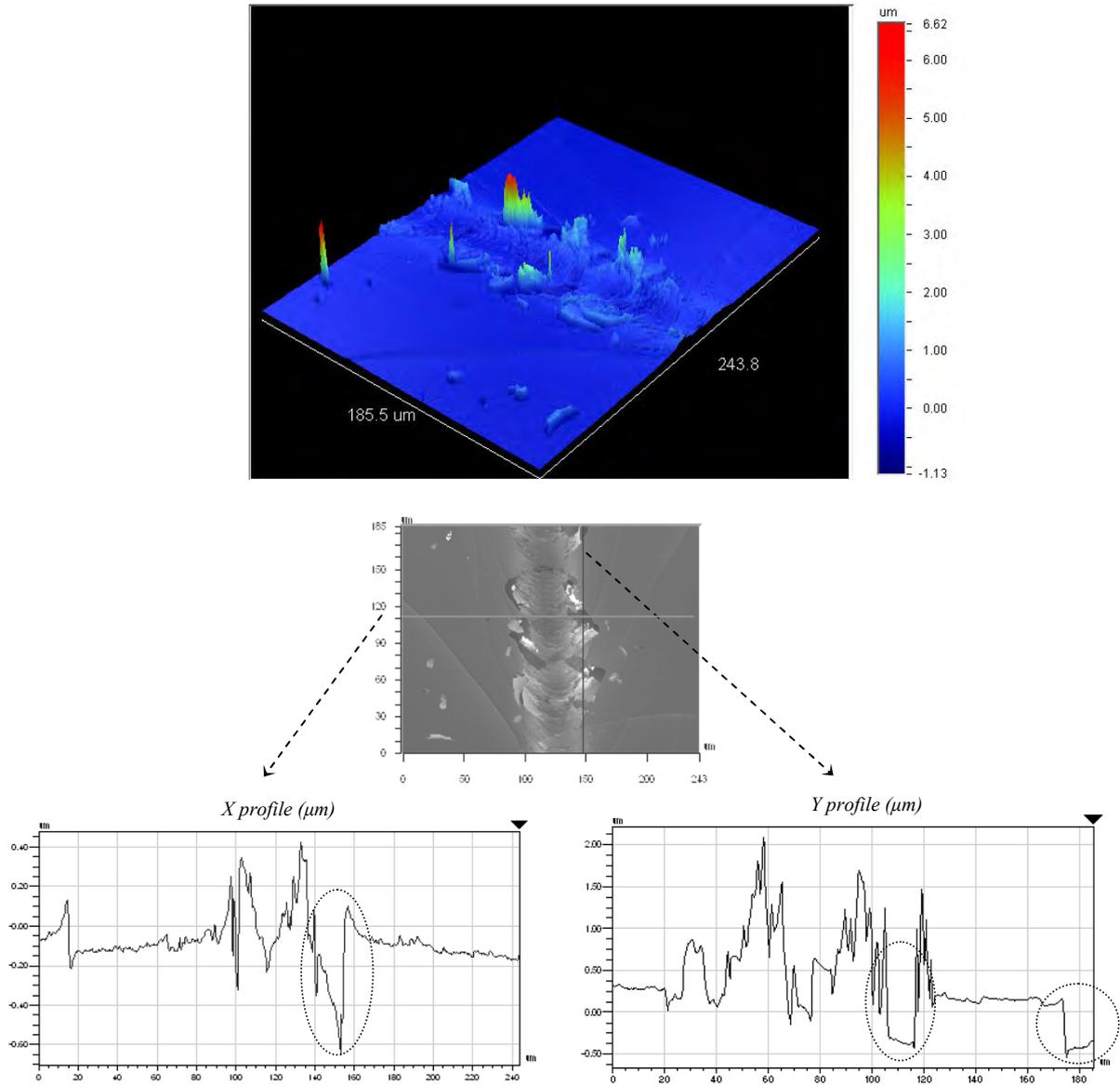


Figure 71 : Topographie de surface, en 3D (haut) et 2D (bas), de l'échantillon D rayé

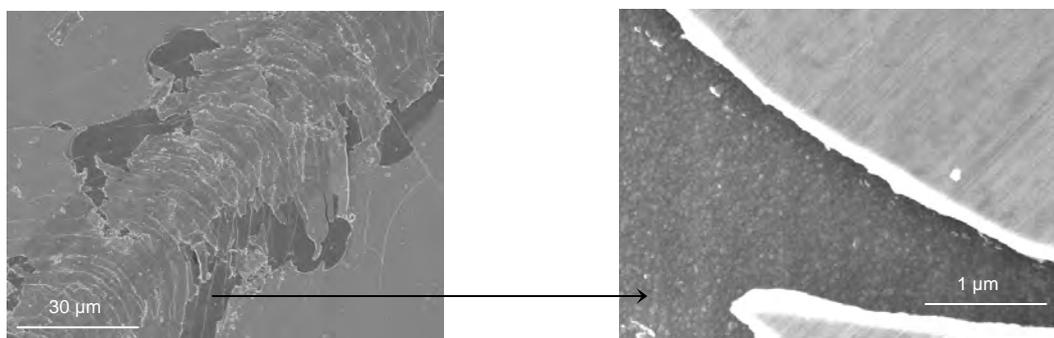


Figure 72 : Clichés MEB de la surface de l'échantillon D rayé

3.2.2.3. Zone interfaciale possédant une épaisseur de 30 nm

Enfin, nous avons considéré un revêtement multicouche dont la zone interfaciale est toujours très riche en carbone ($\text{Si} / \text{C} = 0,25$) mais extrêmement faible en terme d'épaisseur (environ 30 nm). Les caractéristiques de l'échantillon E ainsi élaboré sont données aux figures 73 et 74.



Figure 73 : Caractéristiques de l'échantillon E

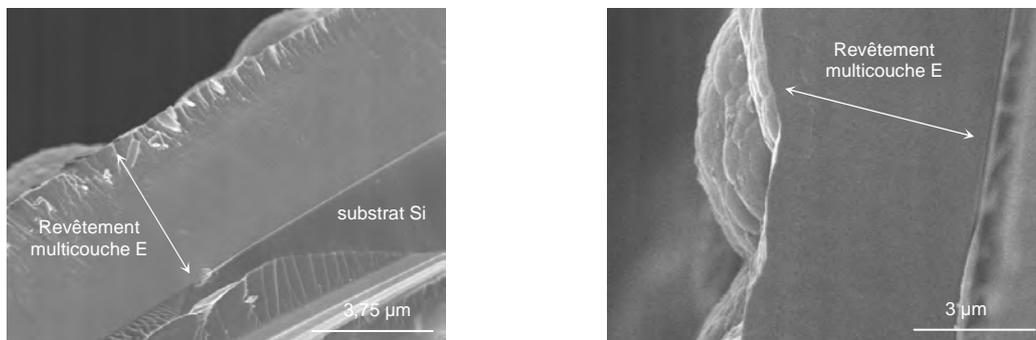


Figure 74 : Clichés MEB de l'échantillon E vu en coupe

Au vu des faciès de rupture de la figure 74, il est d'ores et déjà intéressant de remarquer que le revêtement multicouche étudié a l'allure d'un revêtement homogène : la zone interfaciale est très difficilement repérable.

Emission acoustique et analyse morphologique

Nous avons alors procédé au rayage de l'échantillon E, et d'après les figures 75 et 76, le matériau s'endommage toujours en trois temps, sous forme d'une multifissuration en tension accompagnée de phénomènes de gonflements, mais sans mise en évidence de décohésion.

Nous retiendrons que la présence d'une zone interfaciale, certes très riche en carbone ($\text{Si} / \text{C} = 0,25$), mais extrêmement faible en terme d'épaisseur n'engendre pas de décohésion, ni d'écaillage.

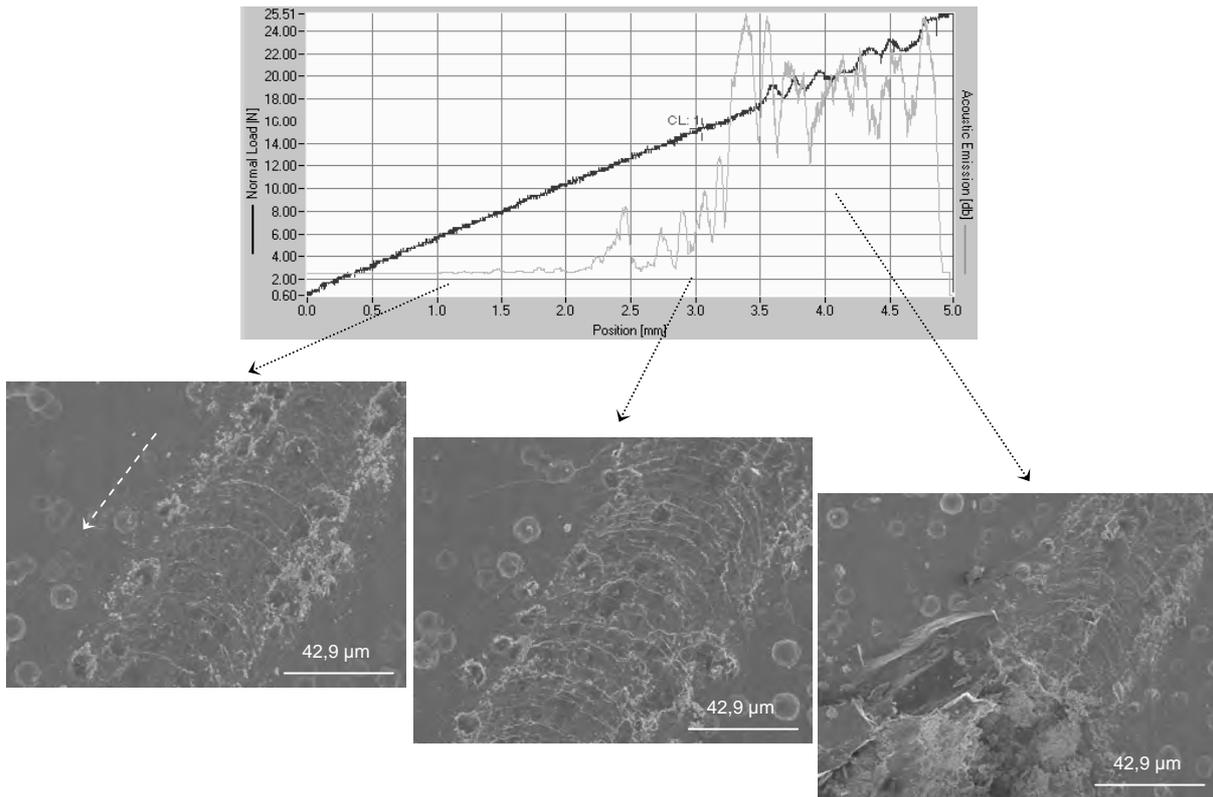


Figure 75 : Evolution de l'émission acoustique et de la morphologie de l'échantillon E au cours du test de rayage

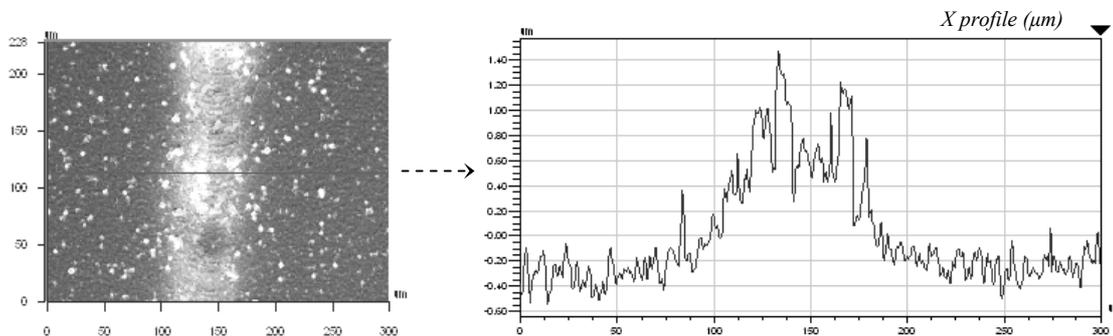


Figure 76 : Topographie de surface, en 2D, de l'échantillon E rayé pour $F \sim 16$ N

3.2.3. Zone interfaciale à gradient de composition chimique

Pour compléter notre étude des revêtements {SiC / "C" / SiC}, nous nous sommes intéressés, cette fois-ci, à des échantillons dotés de zones interfaciales non plus homogènes, mais à gradient de composition chimique. L'étude de telles interphases présente un double objectif : (i) se placer dans des conditions d'élaboration pour lesquelles les évolutions sont plus amorties et (ii) valider ou infirmer les premières conclusions relatives aux conditions opératoires engendrant l'apparition de phénomènes d'écaillage.

En pratique, l'alimentation en hydrogène a été interrompue, non plus instantanément, mais de façon progressive et contrôlée ; nous avons choisi de programmer des phases d'arrêt, avec une variation linéaire du débit d'hydrogène en fonction du temps, sur 10 et 60 minutes.

3.2.3.1. Zone interfaciale résultant d'une interruption de l'alimentation en H₂ en 10 minutes

L'échantillon F élaboré à partir d'une diminution du débit d'hydrogène en 10 minutes est présenté aux figures 77, 78 et 79.

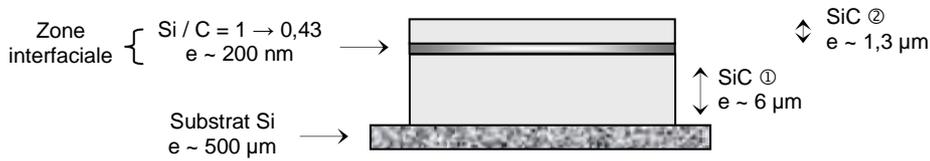


Figure 77 : Caractéristiques de l'échantillon F

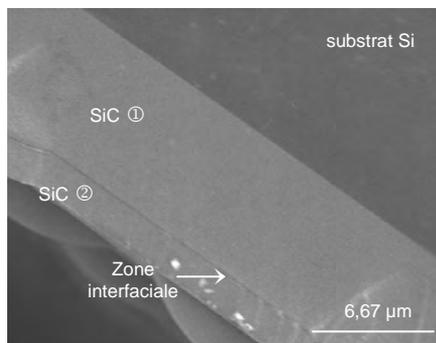


Figure 78 : Cliché MEB de l'échantillon F vu en coupe

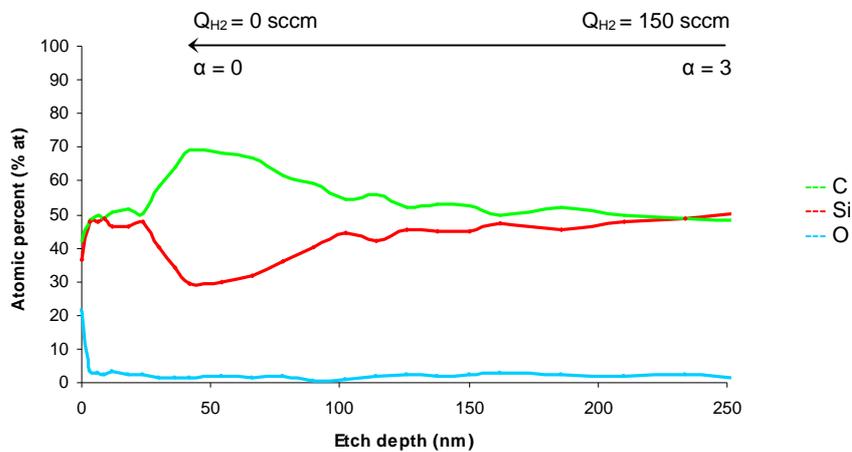


Figure 79 : Profil de concentration, obtenu par analyse Auger, de la zone interfaciale élaborée suite à une diminution de Q_{H_2} en 10 min

D'après le profil de concentration de la figure 79, lorsque le rapport α diminue progressivement de 3 à 0 en 10 minutes, la composition chimique de la zone interfaciale résultante évolue de la quasi stoechiométrie vers un rapport Si / C égal à 0,43.

Emission acoustique et analyse morphologique

Dans la suite de nos travaux, l'émission acoustique issue du rayage de l'échantillon F a été enregistrée et confrontée à l'évolution morphologique du matériau : au vu des résultats obtenus aux figures 80 et 81, l'échantillon F présente un endommagement similaire à ceux décrits précédemment, avec absence de trace d'écaillage.

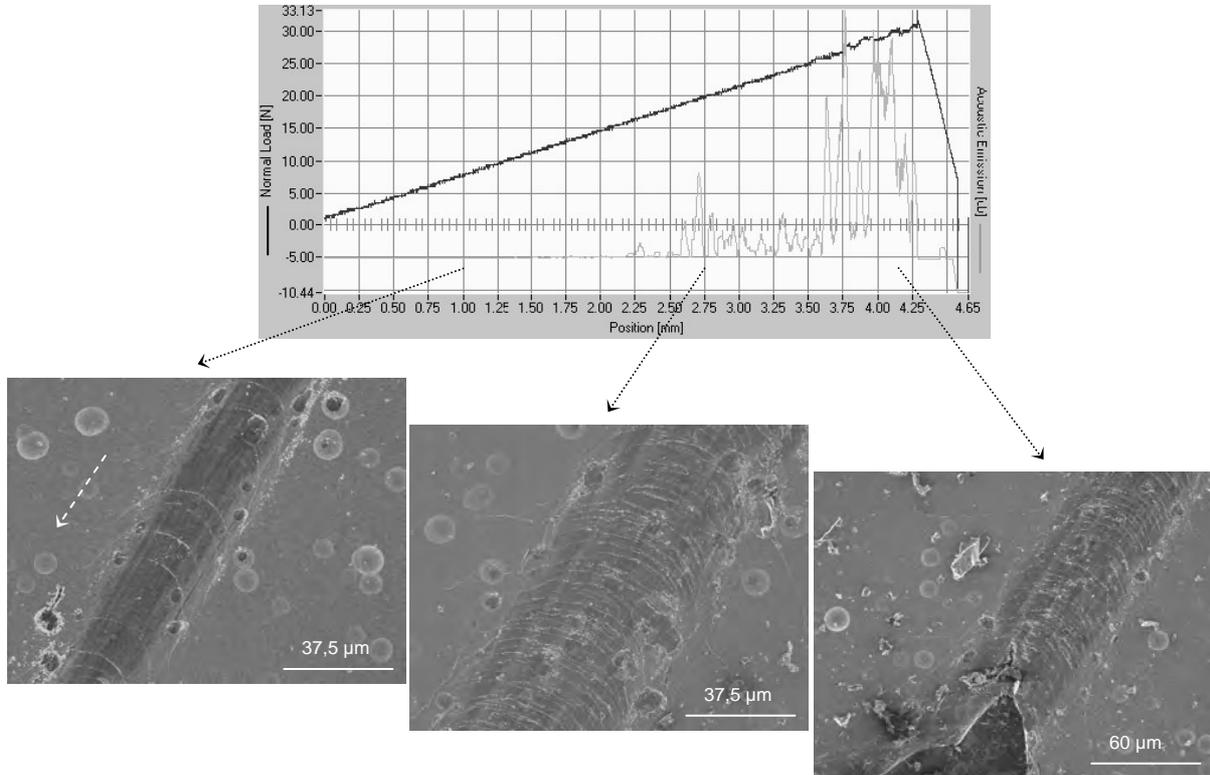


Figure 80 : Evolution de l'émission acoustique et de la morphologie de l'échantillon F au cours du test de rayage

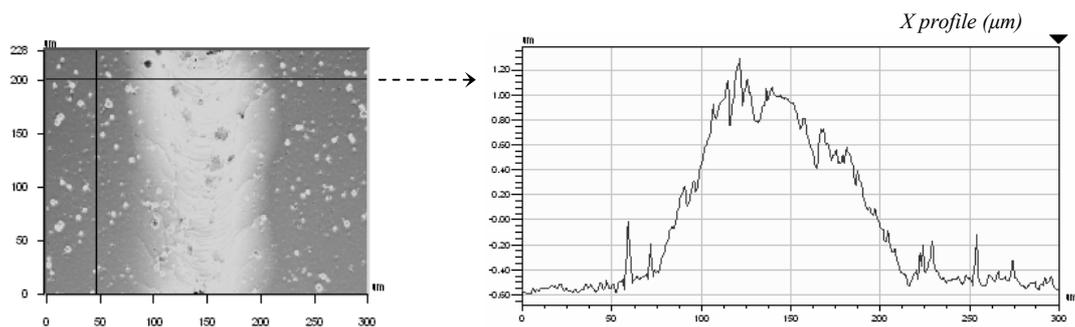


Figure 81 : Topographie de surface, en 2D, de l'échantillon F rayé pour $F \sim 25$ N

3.2.3.2. Zone interfaciale résultant d'une interruption de l'alimentation en H_2 en 60 minutes

La deuxième configuration retenue, dans le cadre de notre étude des revêtements multicouches à zone interfaciale non homogène, est proposée aux figures 82, 83 et 84 : il

s'agit de deux couches de SiC séparées par une zone interfaciale résultant d'une diminution du débit d'hydrogène sur 60 minutes.

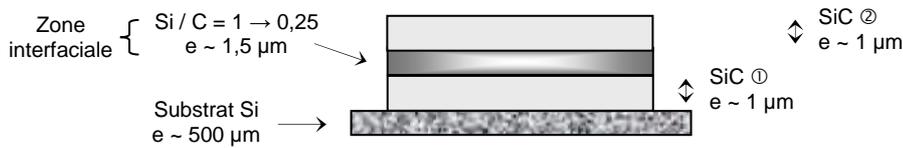


Figure 82 : Caractéristiques de l'échantillon G

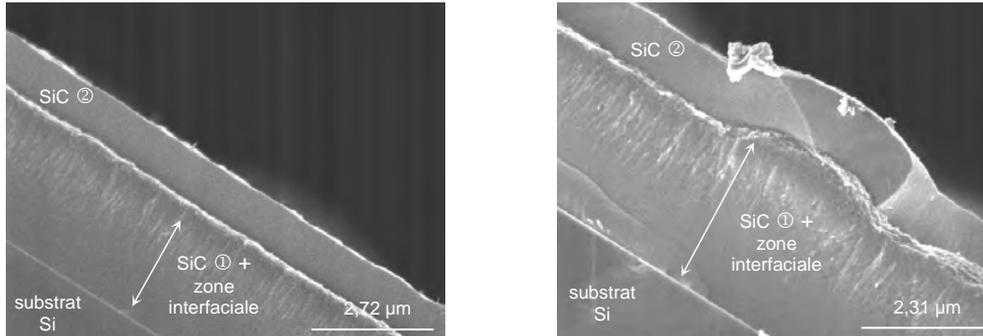


Figure 83 : Clichés MEB de l'échantillon G vu en coupe

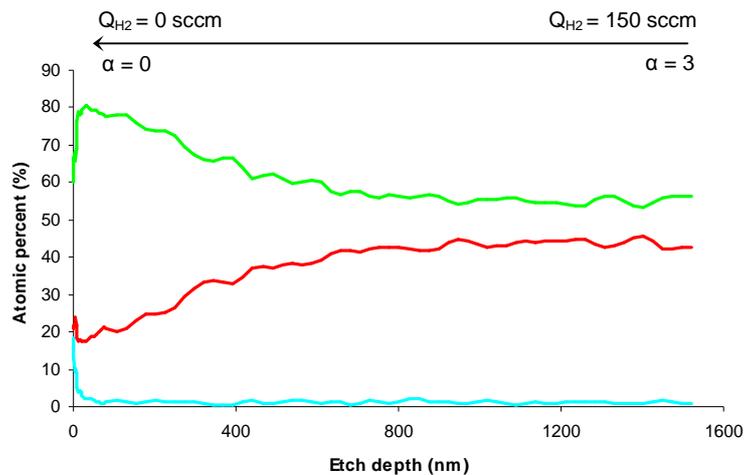


Figure 84 : Profil de concentration, obtenu par analyse Auger, de la zone interfaciale obtenue suite à une diminution de Q_{H_2} en 60 min,

D'après le profil de concentration de la figure 84, lorsque le rapport α diminue progressivement de 3 à 0 en 60 minutes, la composition chimique de la zone interfaciale résultante évolue de la quasi stoechiométrie vers un rapport Si / C égal à 0,25.

Emission acoustique et analyse morphologique

Nous avons ensuite procédé au rayage de l'échantillon G, et les résultats obtenus en termes d'émission acoustique et d'analyse morphologique sont présentés à la figure 85. L'endommagement de l'échantillon G évolue une nouvelle fois en trois temps : (i) pour des forces inférieures à 10 N, des microfissures en tension sont détectées au niveau de la zone

de contact de l'indenteur ; (ii) quand la charge appliquée augmente de 10 à 14 N, l'endommagement du matériau devient beaucoup plus net : la microfissuration s'amplifie et des plages sombres, vraisemblablement des zones d'écaillage, apparaissent en bord de rayure ; (iii) enfin, au-delà de 15 N, les couches de SiC sont entièrement détruites et le substrat de silicium est mis à nu.

Il est intéressant de remarquer que l'apparition des plages sombres, supposées être des zones d'écaillage, ne s'accompagne cette fois-ci que d'une très légère amplification du signal acoustique. Il est par conséquent crucial de réaliser un examen microscopique de la rayure pour identifier convenablement le mode d'endommagement du matériau G.

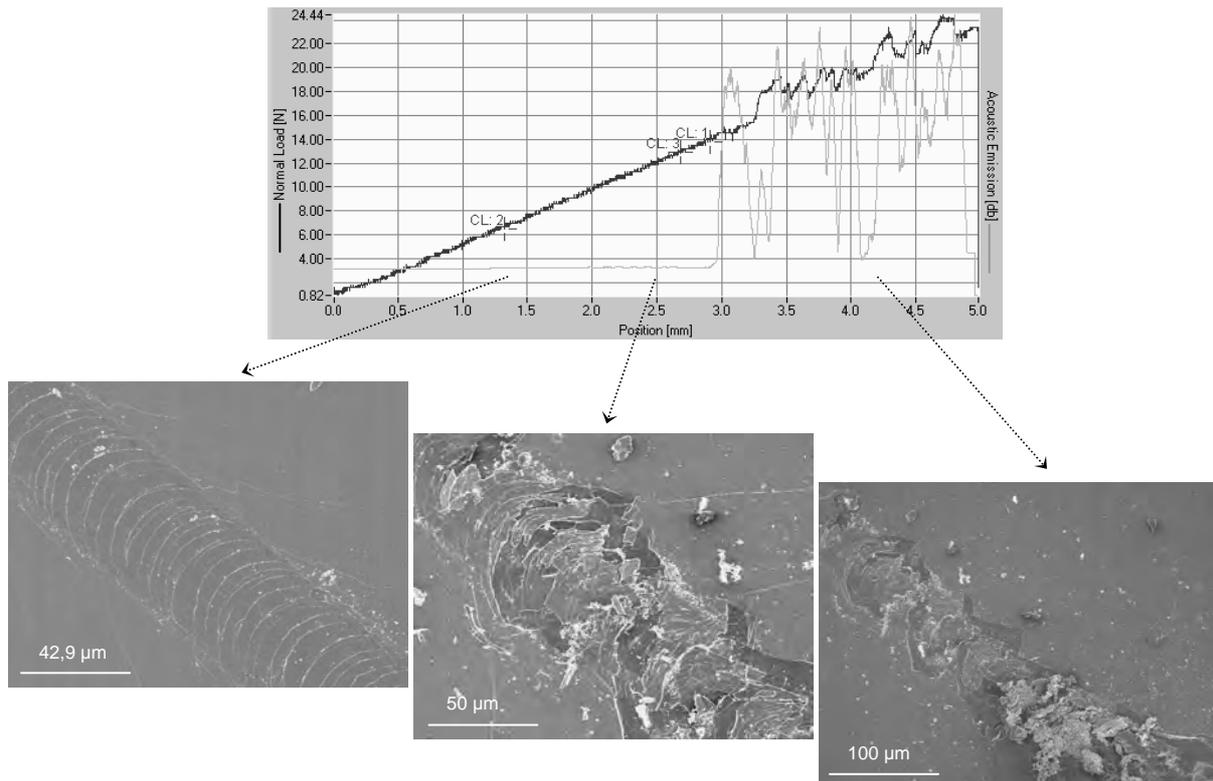


Figure 85 : Evolution de l'émission acoustique et de la morphologie de l'échantillon G au cours du test de rayage

Mise en évidence de décohésions

Les plages sombres repérées précédemment à la figure 85, en bord de rayure, ont été analysées de façon plus précise : au vu des figures 86 et 87, ces zones correspondent à des dénivelés d'environ 1 µm de profondeur, soit l'épaisseur de la couche externe de SiC ; elles présentent un aspect sombre, nodulaire et sont largement excédentaires en carbone. Il apparaît donc clairement que la décohésion intervient au voisinage de l'interface SiC / zone interfaciale riche en carbone.

L'analyse des revêtements multicouches {SiC / "C" / SiC} possédant une zone interfaciale à gradient de composition chimique nous a permis de confirmer que seules les teneurs en carbone les plus importantes, telles que $Si / C \leq 0,25$, semblent néfastes en terme d'adhérence et sources d'écaillage vis-à-vis du test de rayage.

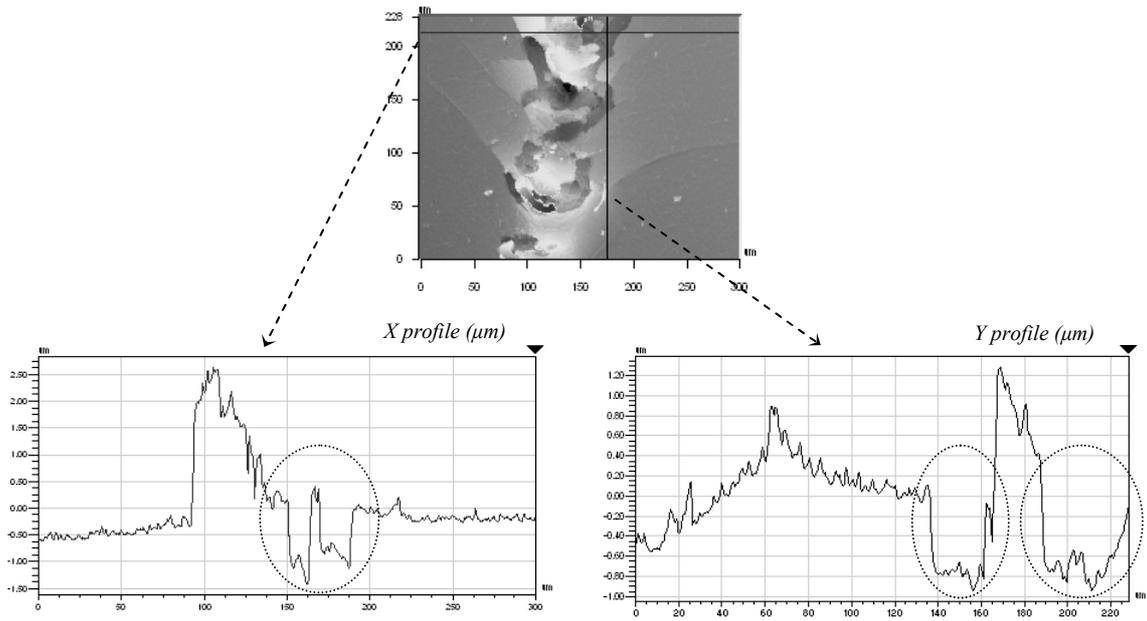
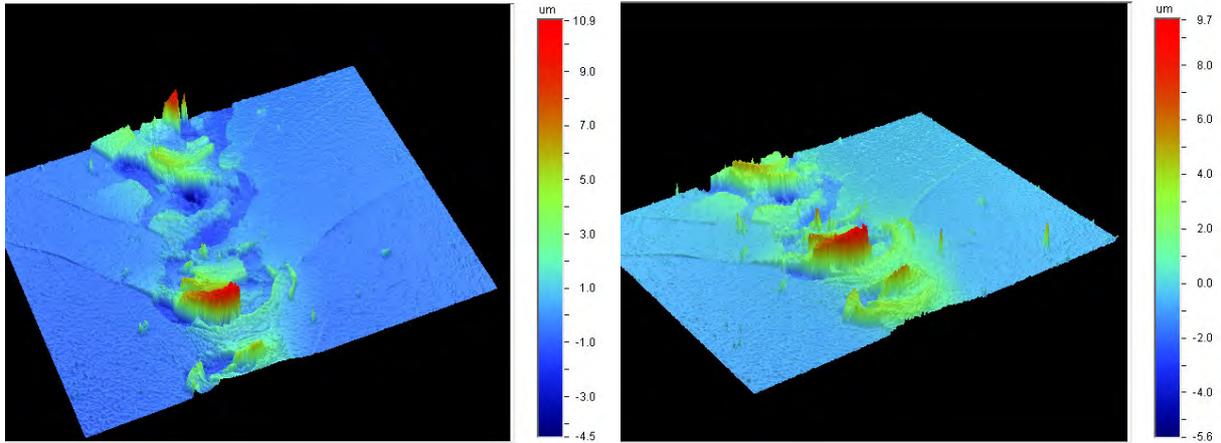


Figure 86 : Topographie de surface, en 3D (haut) et 2D (bas), de l'échantillon G rayé

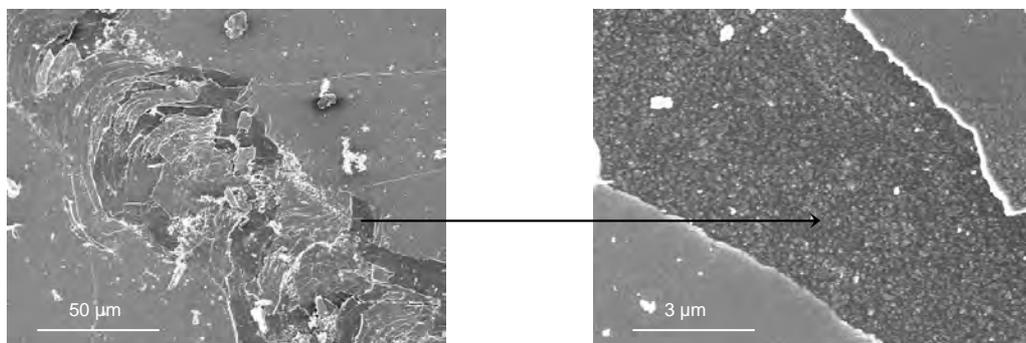


Figure 87 : Clichés MEB de la surface de l'échantillon G rayé

3.3. ADHERENCE DE REVETEMENTS {SiC / "Si" / SiC}

Dans cette nouvelle phase de notre travail, nous avons voulu caractériser l'adhérence de systèmes multicouches {SiC / "Si" / SiC} suivant la structure de la zone interfaciale. Plus précisément, nous avons envisagé des interphases excédentaires en silicium cristallisé (*obtenu par augmentation du rapport α*) ou en silicium amorphe (*obtenu par abaissement de la température*), et nous avons cherché à préciser les propriétés d'adhérence résultantes.

3.3.1. Influence de l'organisation structurale du silicium

3.3.1.1. Zone interfaciale possédant un excès de silicium cristallisé

Nous avons vu, dans le premier chapitre, que les revêtements biphasés SiC / Si étaient obtenus à partir de phases gazeuses largement diluées dans l'hydrogène ; aussi, la zone interfaciale a été élaborée dans les conditions suivantes { $P = 5$ kPa, $T \sim 1000$ °C et $\alpha = 20$ }. L'échantillon H résultant est présenté aux figures 88 et 89.

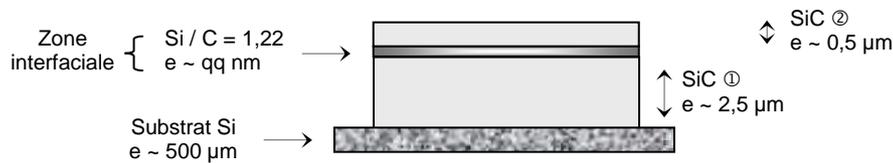


Figure 88 : Caractéristiques de l'échantillon H

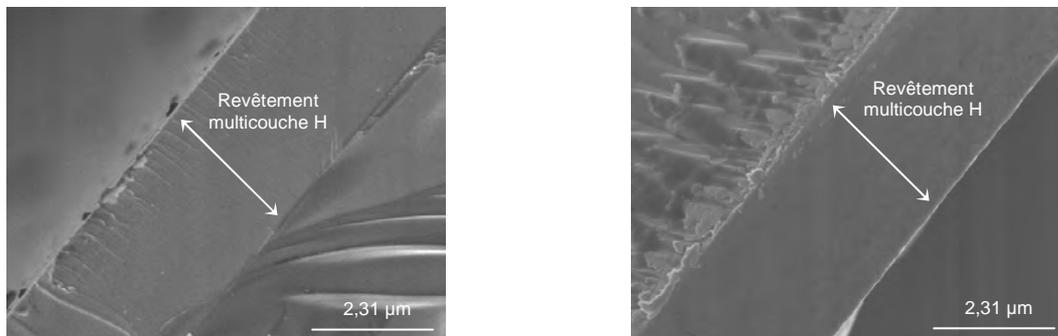


Figure 89 : Clichés MEB de l'échantillon H vu en coupe

Au vu de la figure 89, le revêtement multicouche étudié a l'aspect d'un revêtement homogène : la zone interfaciale, particulièrement fine, est très difficilement repérable.

Emission acoustique et analyse morphologique

Dans la suite de nos travaux, l'émission acoustique issue du rayage de l'échantillon H a été enregistrée et confrontée à l'évolution morphologique du matériau : d'après les résultats des figures 90 et 91, l'échantillon H présente une fois encore un endommagement caractéristique d'un revêtement adhérent, sans décohésion ni écaillage.

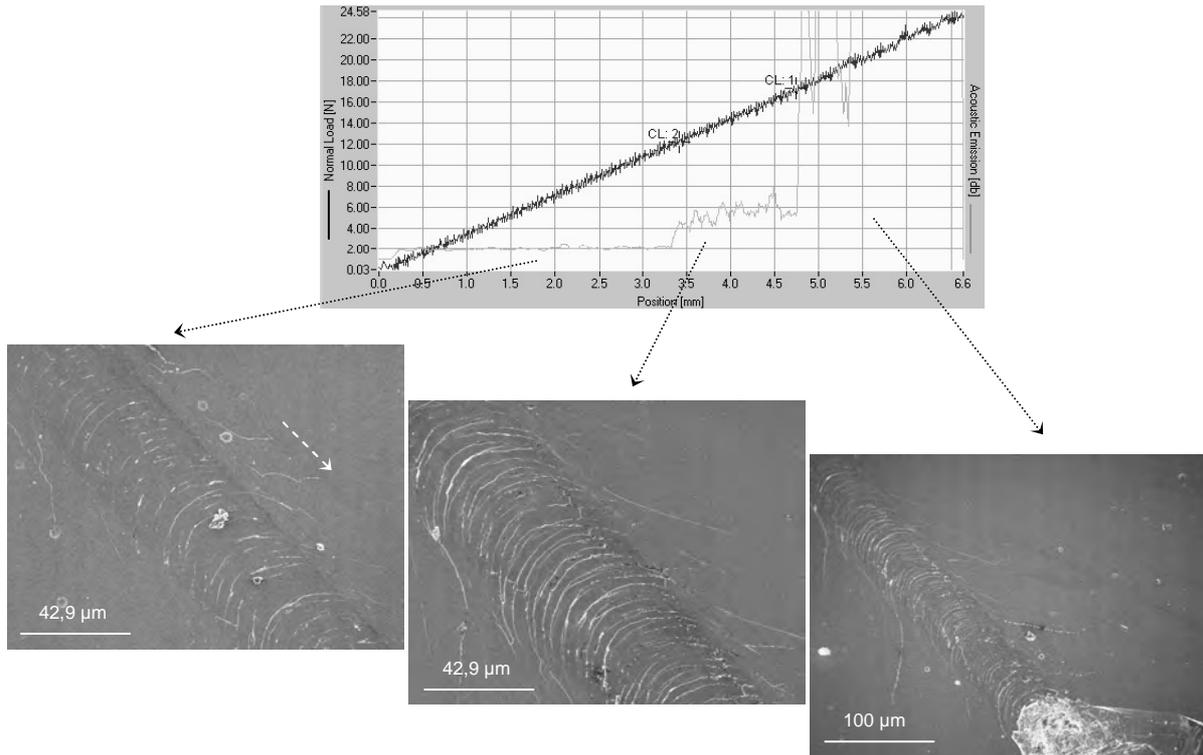


Figure 90 : Evolution de l'émission acoustique et de la morphologie de l'échantillon H au cours du test de rayage

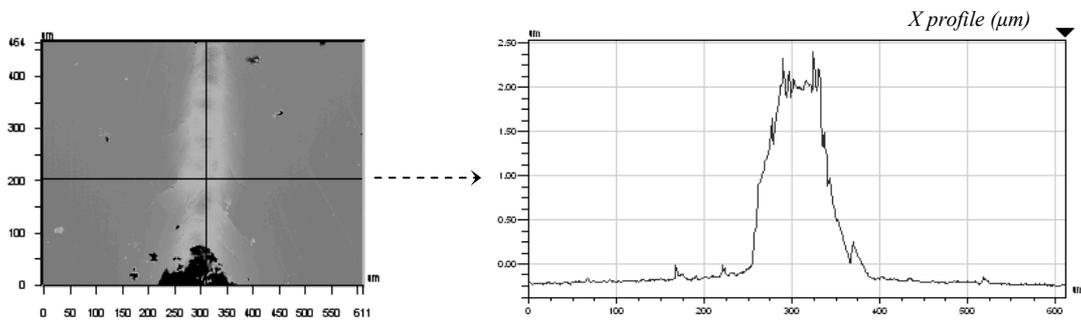


Figure 91 : Topographie de surface, en 2D, de l'échantillon H rayé pour $F \sim 16$ N

La présence d'une zone interfaciale, riche en silicium cristallisé, entre deux couches de SiC, ne semble donc pas altérer les propriétés d'adhérence du revêtement.

3.3.1.2. Zone interfaciale possédant un excès de silicium amorphe

Enfin, nous avons considéré un système constitué de deux couches de SiC séparées par une zone interfaciale riche en silicium amorphe, l'échantillon I, qui est proposé aux figures 92 et 93. La zone interfaciale a été obtenue en diminuant la température de 1000 à 740 °C, en maintenant le rapport α et la pression respectivement à 3 et 5 kPa.



Figure 92 : Caractéristiques de l'échantillon I

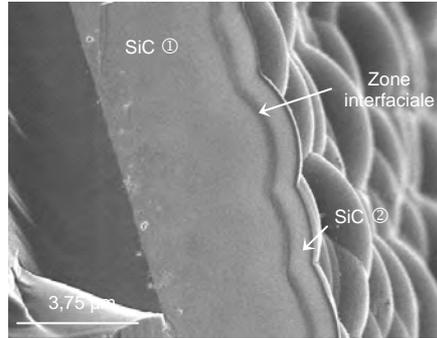


Figure 93 : Cliché MEB de l'échantillon I vu en coupe

Emission acoustique et analyse morphologique

Nous avons alors procédé au rayage du matériau I et d'après les figures 94 et 95, l'échantillon ne présente aucun signe de décohésion interfaciale ou d'écaillage.

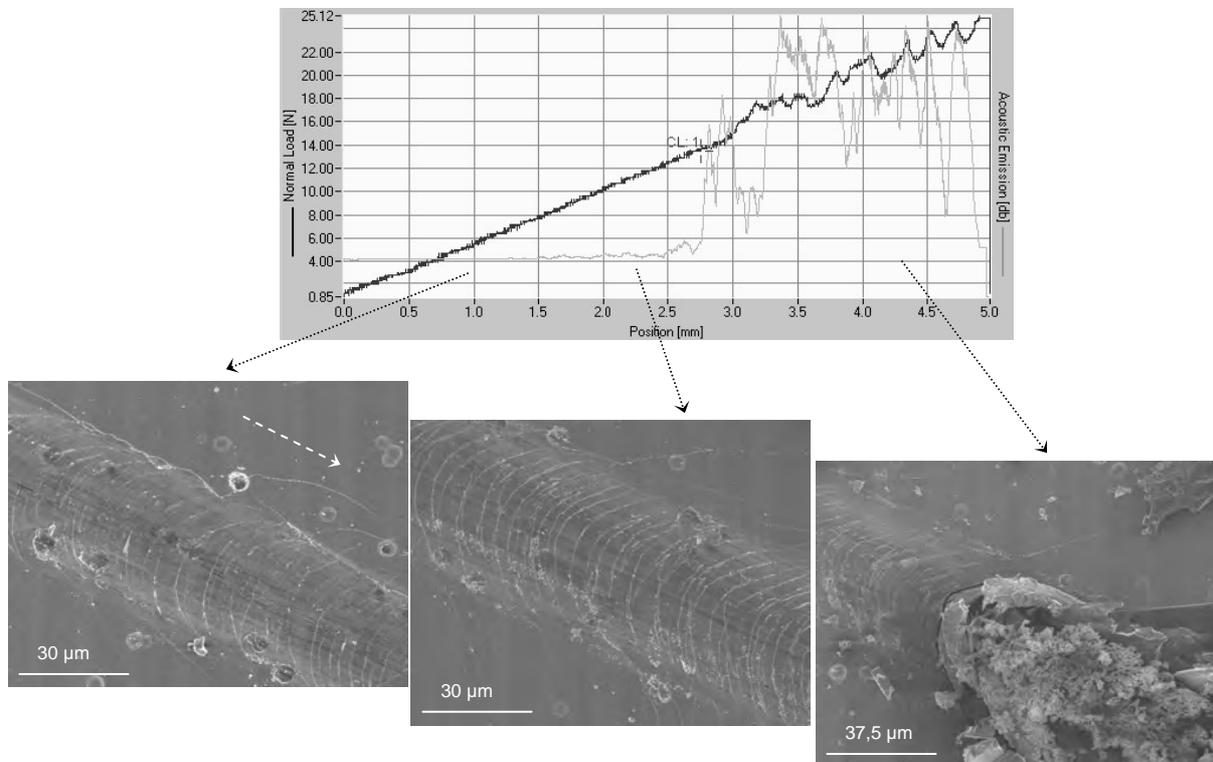


Figure 94 : Evolution de l'émission acoustique et de la morphologie de l'échantillon I au cours du test de rayage

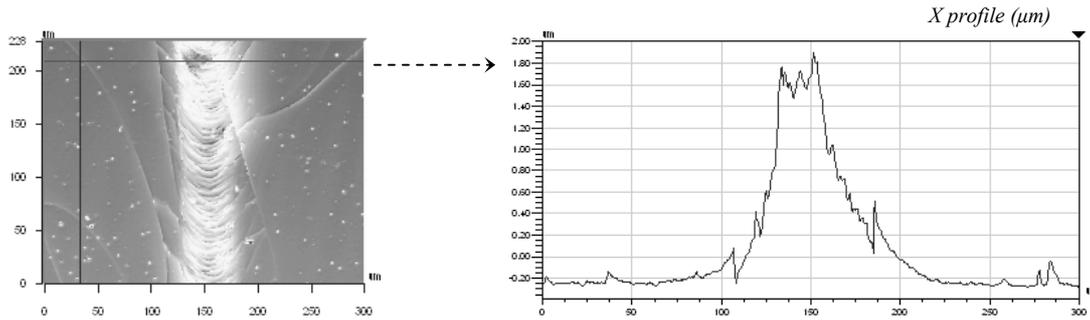


Figure 95 : Topographie de surface, en 2D, de l'échantillon I rayé pour F ~ 12 N

En définitive, l'existence de zones interfaciales riches en silicium ($Si / C \geq 1,22$), entre deux couches de SiC, n'altérerait pas les propriétés d'adhérence, et ce, quelle que soit la structure du silicium libre mis en jeu, que ce dernier soit cristallisé ou amorphe.

3.4. DOMAINE EXPERIMENTAL CRITIQUE VIS-A-VIS DE L'ADHERENCE

Au terme de notre étude consacrée à l'adhérence, seuls les revêtements multicouches présentant une zone interfaciale extrêmement riche en carbone (avec $Si / C \leq 0,25$) et d'une épaisseur supérieure à la centaine de nanomètres se sont avérés pénalisants, comme le rappelle le tableau 3, dans la mesure où des décohésions interfaciales, suivies localement de l'écaillage de la couche externe de SiC, ont été mises en évidence.

Echantillon	Configuration du revêtement multicouche				Décohésion interfaciale ?
	SiC ①	Zone interfaciale		SiC ②	
	e (µm)	Si / C (% at)	e (µm)	e (µm)	
A	2,5	0,25	0,35	0,5	Oui
B	2,8	0,43	0,30	0,5	Non
C	5	0,67	0,20	1,5	Non
D	2,5	0,25	0,10	0,5	Oui
E	3,5	0,25	0,03	1,3	Non
F	6	1 → 0,43	0,20	1,3	Non
G	1	1 → 0,25	1,5	1	Oui
H	2,5	1,22	Très faible	0,5	Non
I	2,1	1,22	0,25	0,6	Non

Tableau 3 : Récapitulatif des résultats obtenus suite au rayage des différents revêtements étudiés

Pour aller plus loin dans nos travaux, nous avons voulu préciser le domaine expérimental critique, conduisant à des interphases suffisamment riches en carbone pour être néfastes en terme d'adhérence. Aussi, nous avons choisi de balayer une large gamme de conditions opératoires, en termes de pression, température et de rapport α , afin de déterminer les conditions CVD conduisant à l'élaboration de solides largement excédentaires en carbone ($Si / C \leq 0,25$).

D'après la figure 96, la formation de carbone libre serait favorisée à haute pression, haute température et pour de faibles valeurs de α .

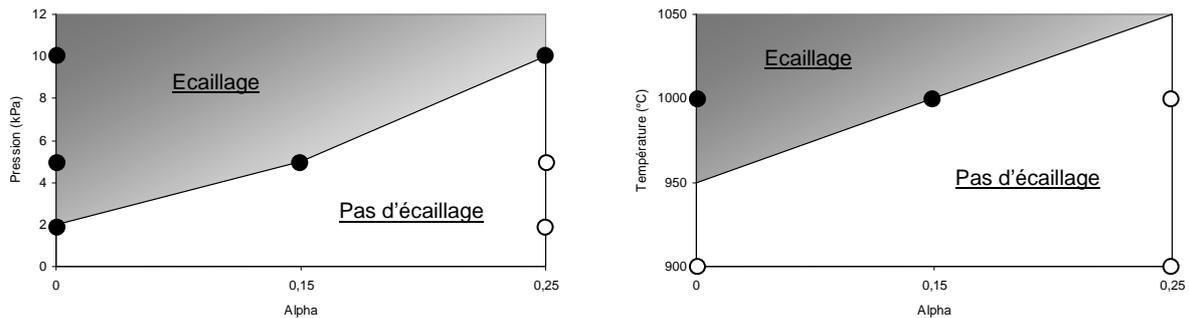


Figure 96 : Domaine expérimental critique vis à vis de l'adhérence
A gauche, T ~ 1000 °C – A droite, P = 5 kPa

3.5. EXPLOITATION ET INTERPRETATION DU TEST DE RAYAGE

Dans le cadre de notre étude, il nous a semblé difficile et peu pertinent de comparer les valeurs de charges critiques donnant lieu aux phénomènes d'écailage.

En effet, nous avons considéré des couches externes de SiC dont l'épaisseur variait entre 0,5 et 1,5 μm , bien que les durées de dépôt mises en jeu soient à chaque fois identiques ; cette différence pourrait être attribuée à l'état de surface de la zone interfaciale, plus ou moins nodulaire, ou éventuellement à la présence de traces d'oxygène dans le réacteur. Toutefois, pour chaque test de rayage, nous avons veillé à augmenter l'intensité de la force normale jusqu'à la destruction des couches de SiC, de façon à atteindre le substrat de silicium, et ce, afin de déterminer si la zone interfaciale était ou pas le point faible du revêtement multicouche. Autrement dit, s'il est indéniable que l'épaisseur de la couche de SiC externe influe directement sur la valeur de la charge critique associée aux phénomènes de décohésion interfaciale et d'écailage, elle ne conditionnerait pas le caractère adhérent ou peu adhérent d'un revêtement (*dans la limite des 20 μm préconisés par la norme européenne*). Des tests de rayage complémentaires ont été réalisés sur des échantillons présentant une zone interfaciale carbonée et une épaisseur de couche externe SiC ② de l'ordre de 4 μm : les décohésions attendues ont bien été mises en évidence.

4. NANOSTRUCTURE DES ZONES INTERFACIALES CARBONEES

Dans cette dernière partie, nous avons voulu comprendre pourquoi certains revêtements multicouches sont sensibles à la décohésion interfaciale, alors que d'autres restent fortement adhérents. Dans cette optique, nous avons cherché à établir des corrélations entre la nanostructure des zones interfaciales carbonées et les propriétés d'adhérence. Aussi, deux échantillons ont été observés, suivant une coupe transversale, par microscopie électronique en transmission : nous avons choisi d'étudier plus précisément les matériaux F et G qui ont l'avantage de présenter une large zone interfaciale, l'alimentation en hydrogène ayant été interrompue progressivement sur 10 ou 60 minutes. Rappelons, d'autre part, que la zone interfaciale de l'échantillon G s'est révélée la plus pénalisante des deux, dans la mesure où des phénomènes d'écaillage ont été observés suite au test de rayage, contrairement à l'échantillon F.

4.1. ZONE INTERFACIALE DE L'ÉCHANTILLON G (ARRET DE H₂ EN 60 MINUTES)

4.1.1. Caractérisation chimique

La figure 97 rappelle l'organisation et la nature des différentes couches de l'échantillon G.

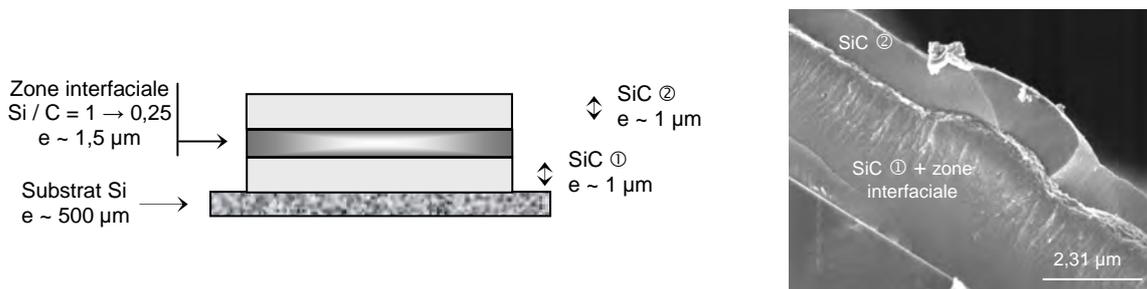


Figure 97 : Coupe transversale de l'échantillon G
vue schématique (à gauche) et vue microscopique (à droite)

Nous avons vu précédemment que la zone interfaciale du matériau G présentait un gradient de composition chimique ; la figure 98 confirme ce résultat : l'interphase s'enrichit progressivement en carbone libre quand le débit d'hydrogène s'amointrit. En fait, quand le rapport α diminue de 3 vers 0, deux domaines principaux apparaissent, comme en témoignent le tableau 4 et la figure 99 : (i) pour $3 \geq \alpha \geq 1$, autrement dit pendant les 40 premières minutes de la phase d'arrêt, le solide déposé est constitué presque uniquement de SiC ; (ii) en revanche, quand α passe en deçà de 0,75, soit pendant les 15 dernières minutes de la phase d'arrêt, des solides biphasés SiC / C sont élaborés. Rappelons que les valeurs $\alpha = 1$ et $\alpha = 0,75$ avaient été déterminées dans le premier chapitre, comme étant les valeurs limites des domaines d'élaboration du SiC et des revêtements biphasés SiC / C.

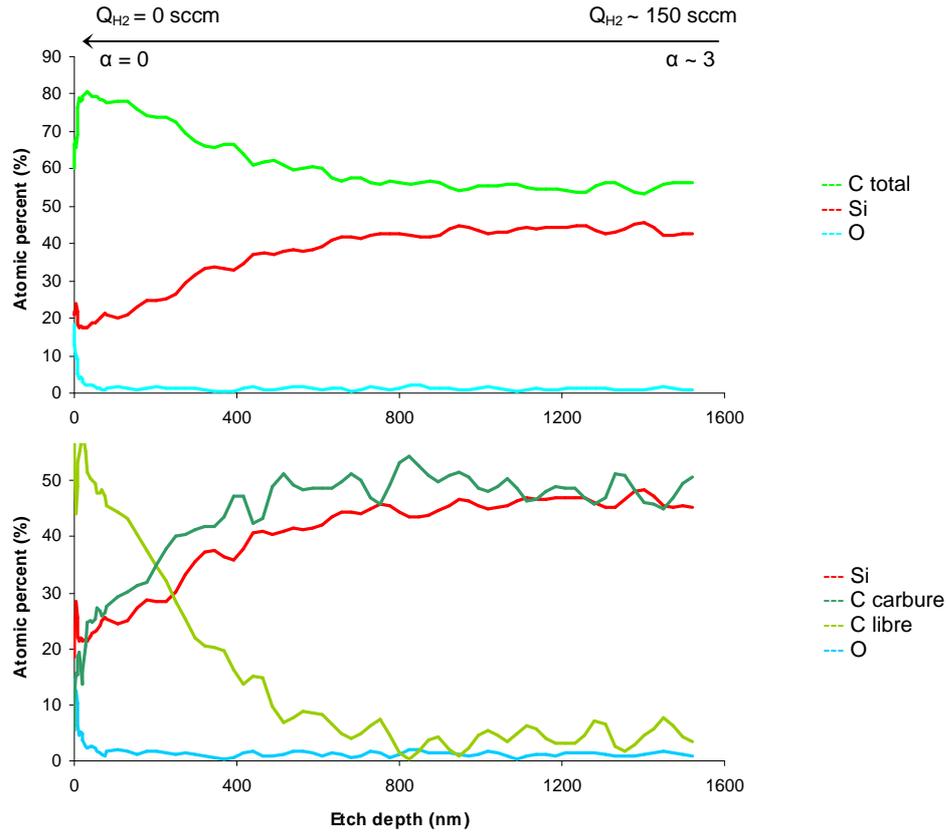


Figure 98 : Profil de concentration, obtenu par analyse Auger, de la zone interfaciale de l'échantillon G
en haut : analyse globale du carbone ; en bas : déconvolution C_{libre} / $C_{carbure}$

Durée de la phase d'arrêt (min)	0 → 40	45 → 60
$\alpha = Q_{H_2} / Q_{MTS}$	3 → 1	0,75 → 0
Composition de l'interphase	SiC	SiC + C

Tableau 4 : Diminution de Q_{H_2} lors de l'élaboration de l'échantillon G et zone interfaciale résultante

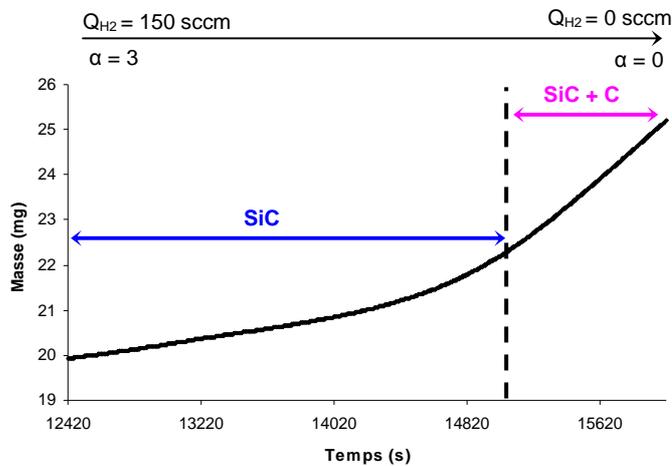


Figure 99 : Prise de masse, obtenue via la microbalance, associée à la diminution de Q_{H_2} lors de l'élaboration de l'échantillon G

Si nous nous intéressons de plus près à la figure 99, la vitesse de dépôt, qui n'est autre que le coefficient directeur de la fonction masse = f (temps), ramené à l'unité de surface, augmente nettement quand le SiC devient excédentaire en carbone. La masse volumique du solide déposé ayant tendance à diminuer quand la teneur en carbone libre augmente ($\rho_C \sim 2,2 \text{ g.cm}^{-3} < \rho_{\text{SiC}} \sim 3,2 \text{ g.cm}^{-3}$), la vitesse, en terme d'épaisseur déposée par unité de temps et de surface, augmente de façon considérable lors de la transition vers le revêtement biphasé SiC / C.

4.1.2. Caractérisation nanostructurale

Les clichés TEM des figures 100 et 101 confirment l'organisation de l'échantillon G : le substrat de silicium apparaît comme étant recouvert de deux couches de SiC β (d'environ 1 μm d'épaisseur chacune) séparées par un large domaine (de l'ordre de 1,5 μm), qui évolue progressivement du SiC "stoechiométrique" vers un solide biphasé SiC / C.

Il est intéressant de remarquer que l'excès de carbone reste confiné dans la partie supérieure de la zone interfaciale, conformément aux résultats présentés en 4.1.1.

D'autre part, au vu de la figure 102, les deux couches de SiC β présentent une structure nanocristalline fine, tandis qu'au niveau de la zone interfaciale, la taille des cristallites mis en jeu est beaucoup plus importante. Cette amplification de la taille des cristallites, au niveau de la zone interfaciale, peut paraître curieuse ; en effet, quand le rapport α diminue, la phase gazeuse s'enrichit en MTS, et de ce fait, la sursaturation augmente, ce qui aurait plutôt tendance à favoriser la nucléation par rapport à la croissance, et conduirait à terme à l'élaboration de SiC de moins en moins cristallisé, contrairement aux observations TEM.

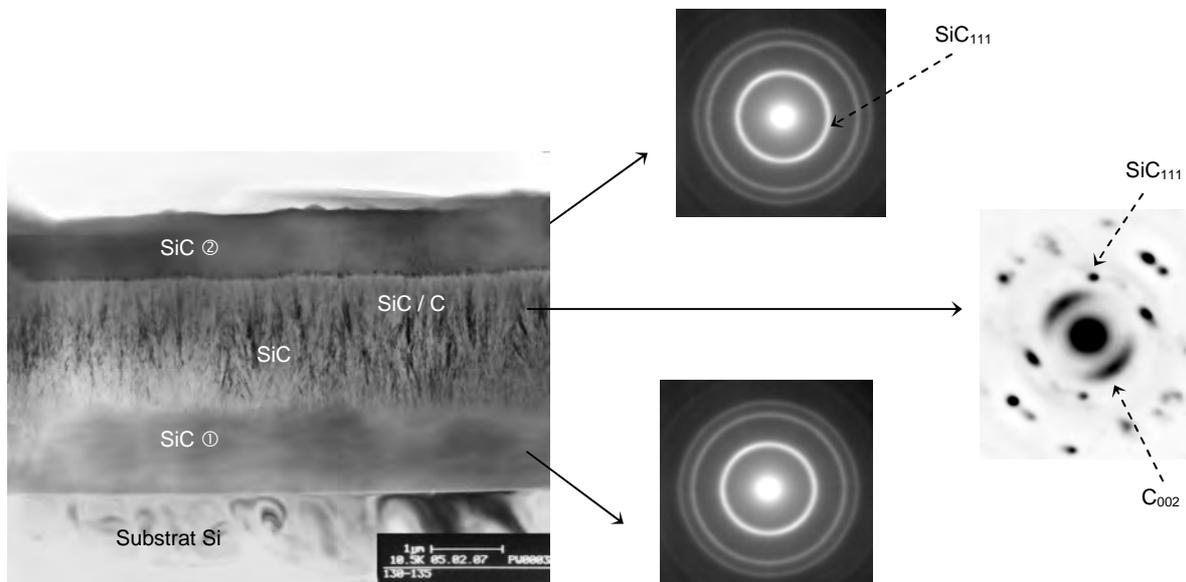


Figure 100 : Coupe transversale de l'échantillon G
 A gauche : un cliché en Fond Clair Contrasté (FCC)
 A droite : trois clichés de Diffraction Electronique en Aire Sélectionnée (DEAS)

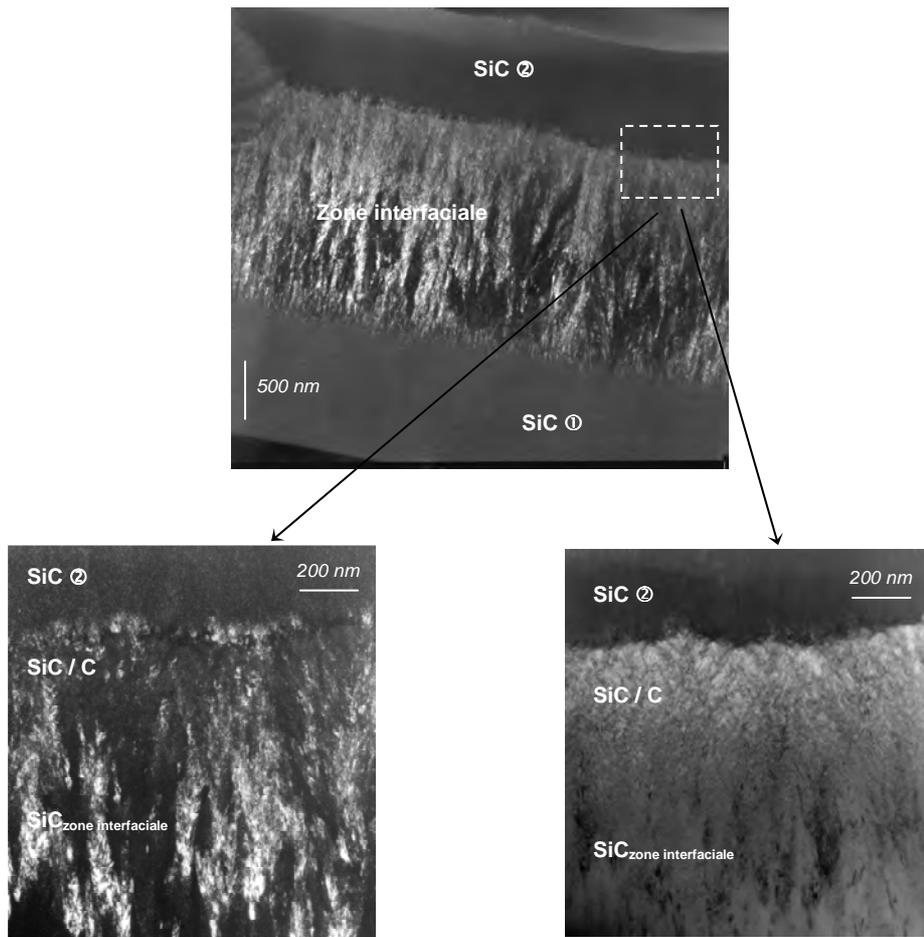


Figure 101 : Interface { SiC 2 / zone interfaciale } de l'échantillon G
En haut et à gauche : deux clichés en Fond Noir du SiC₁₁₁ (FN SiC₁₁₁)
A droite : un cliché en Fond Noir du C₀₀₂ (FN C₀₀₂)

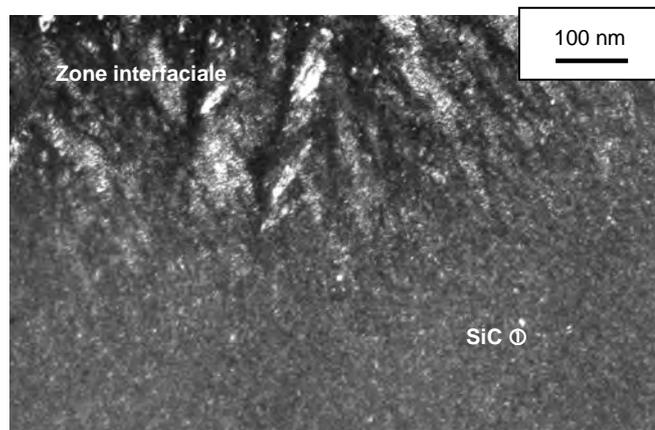


Figure 102 : Interface { SiC 1 / zone interfaciale } de l'échantillon G - FN SiC₁₁₁

Dans notre cas, la croissance des cristallites de SiC lors de la diminution du rapport α pourrait résulter de la disparition d'un très léger excès de silicium [32], vraisemblablement proche de l'état amorphe, présent initialement dans les revêtements de SiC élaborés dans les conditions standards $\{T \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}, P = 5 \text{ kPa}, \alpha = 3\}$.

Pour compléter notre étude et préciser la nanostructure des différentes couches de l'échantillon G, ces dernières ont été observées en haute résolution. Les divers résultats obtenus sont présentés aux figures 103, 104 et 105.

D'après la figure 103, les deux couches de SiC β situées de part et d'autre de la zone interfaciale sont parfaitement similaires : (i) leur épaisseur avoisine $1 \mu\text{m}$; (ii) dans les deux cas, les franges de réseau correspondant aux plans 111 du SiC sont repérées ; enfin (iii), les deux couches sont constituées de SiC nanocristallin.

Concernant la zone interfaciale, l'existence d'un gradient de composition chimique engendre une évolution de la structure en deux temps. Dans la partie inférieure de la zone interfaciale, de gros grains de SiC associés à de nombreux défauts structuraux se présentent sous forme de domaines allongés, parallèles à la direction de croissance, comme en témoigne la figure 104. En revanche, dans la partie supérieure de la zone interfaciale, des couches de graphène et des cristallites de SiC de petite taille coexistent, comme l'illustre la figure 105 : la phase carbonée apparaît d'une part anisotrope, dans la mesure où les couches de graphène sont orientées préférentiellement suivant une direction parallèle à la surface, et d'autre part faiblement organisée, puisque leur longueur est réduite et que ces dernières sont associées en petit nombre.

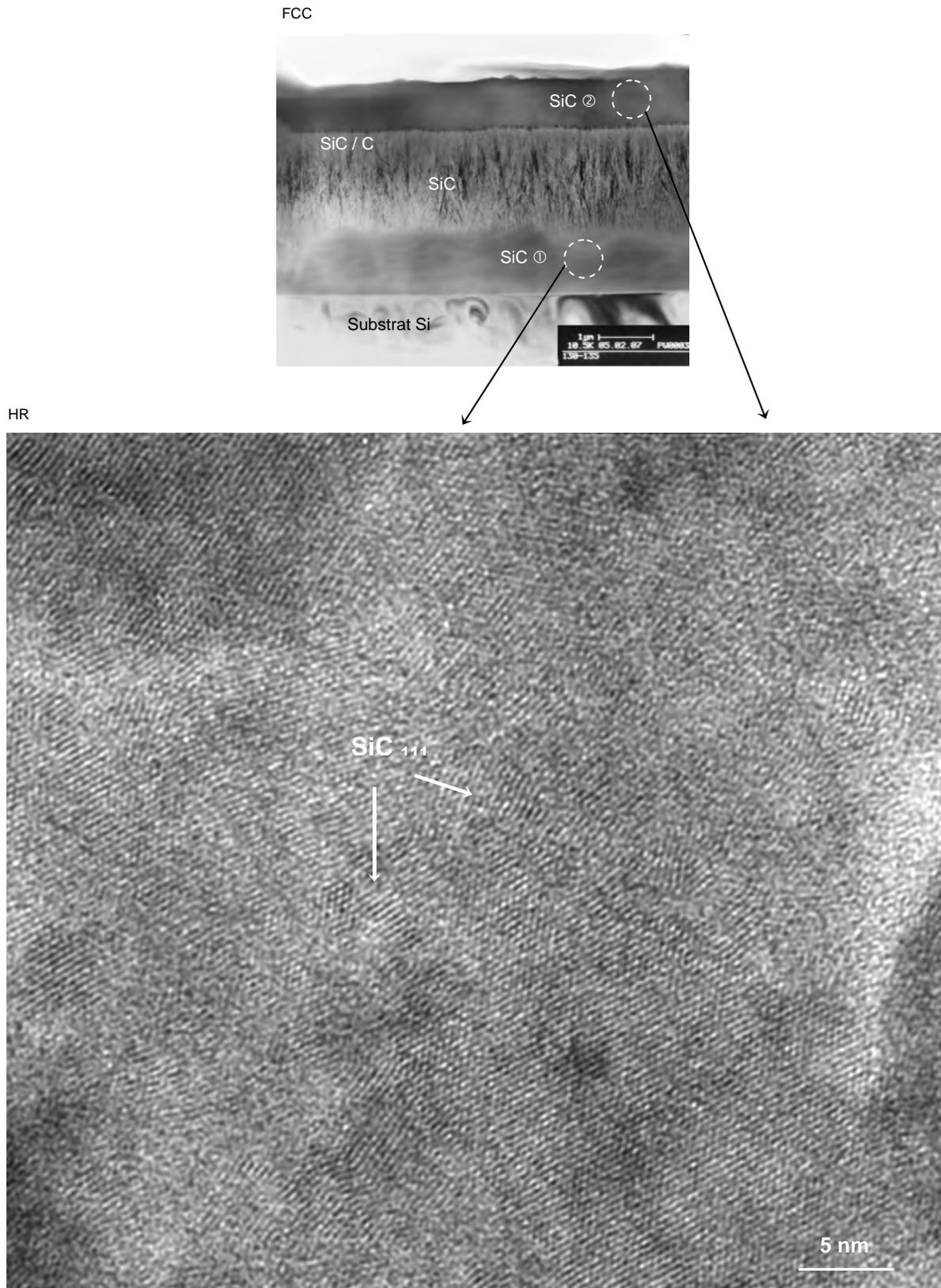


Figure 103 : Cliché Haute Résolution (HR) du SiC β nanocristallin de l'échantillon G

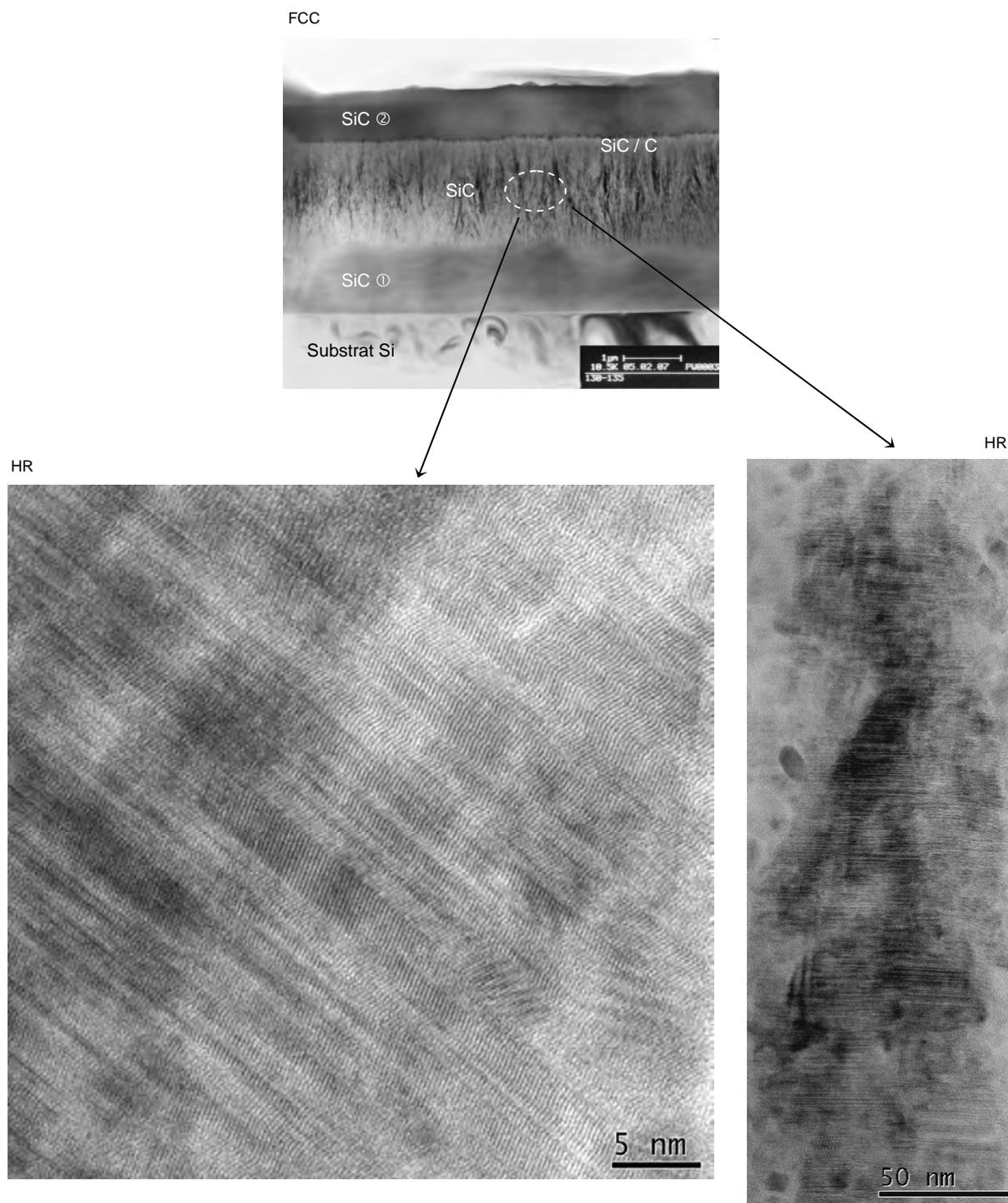


Figure 104 : Clichés HR du SiC présent dans la zone interfaciale de l'échantillon G
En bas à gauche : vue de SiC présentant des défauts structuraux
En bas à droite : vue d'un cristal entier de SiC présentant des défauts structuraux

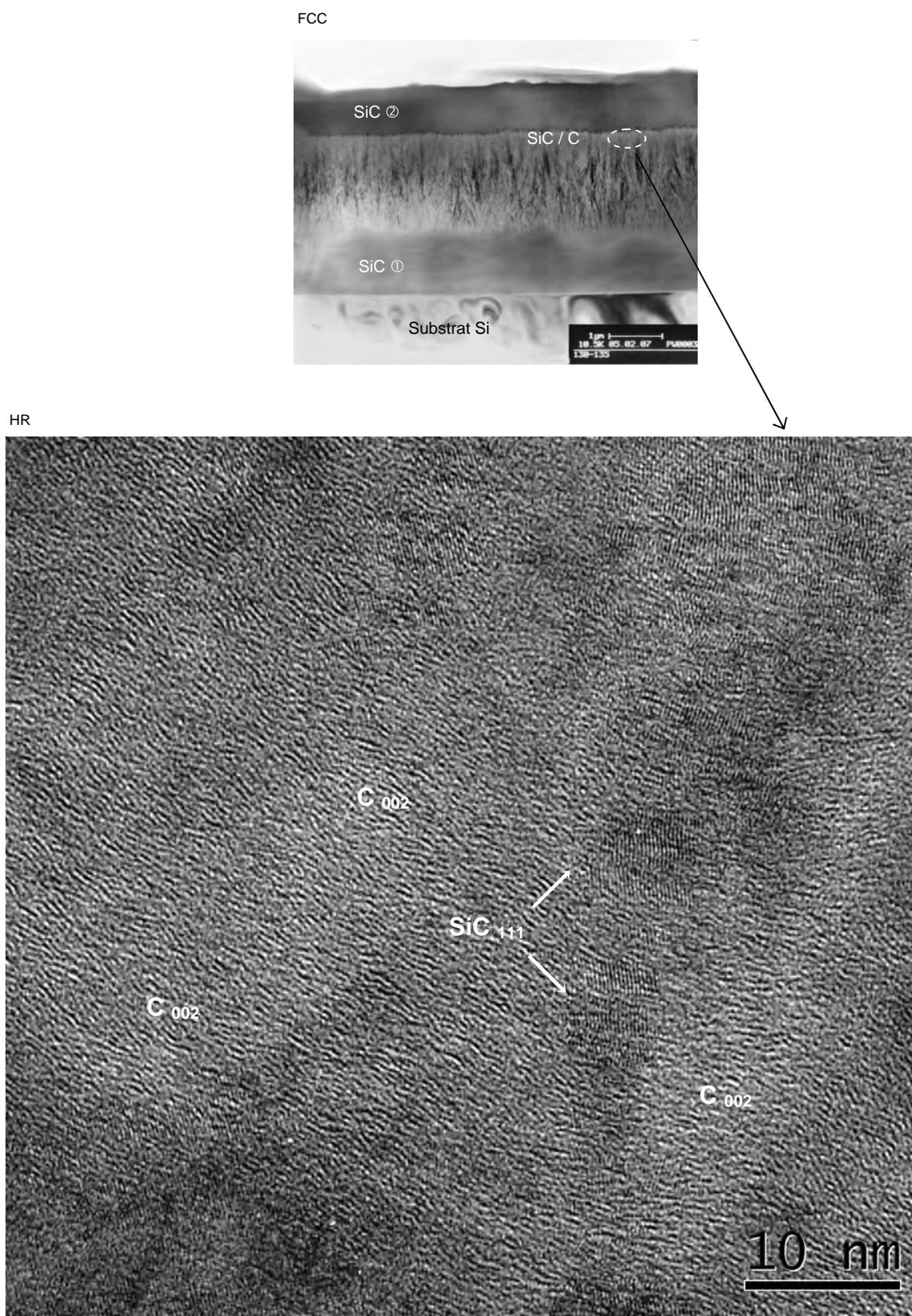


Figure 105 : Cliché HR du revêtement biphasé SiC / C de l'échantillon G

4.2. ZONE INTERFACIALE DE L'ÉCHANTILLON F (ARRÊT DE H₂ EN 10 MINUTES)

4.2.1. Caractérisation chimique

Les caractéristiques du deuxième échantillon étudié, à savoir l'échantillon F, sont rappelées à la figure 106.

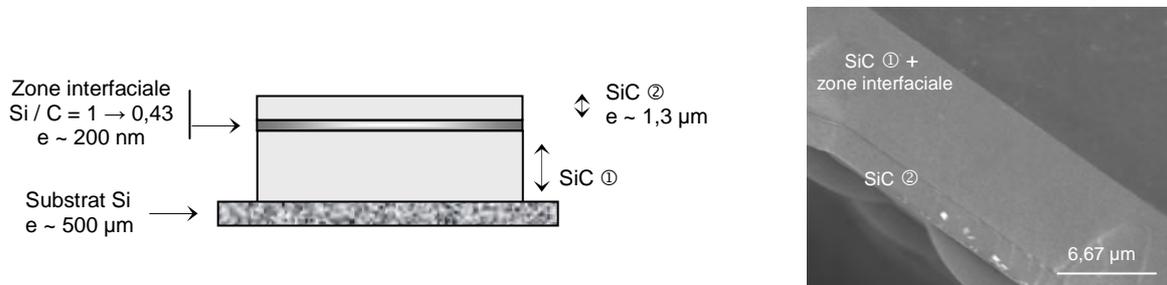


Figure 106 : Coupe transversale de l'échantillon F
Vue schématisée (à gauche) et vue microscopique (à droite)

De même que précédemment, la composition chimique de la zone interfaciale évolue en deux temps, comme en témoignent les figures 107, 108 et le tableau 5 : (i) quand le rapport α diminue de 3 à 1, c'est-à-dire pendant les 7 premières minutes de la phase d'arrêt, le solide déposé est constitué presque uniquement de SiC ; (ii) en revanche, quand α passe en deçà de 0,75, soit pendant les 2,5 dernières minutes de la phase d'arrêt, des revêtements biphasés SiC / C sont élaborés ; dans ces conditions, la vitesse de dépôt mise en jeu est relativement importante.

4.2.2. Caractérisation nanostructurale

En confrontant les clichés DEAS de la figure 109 et les images en fond noir de la figure 110, quatre couches sont identifiées au sein de l'échantillon F. Ainsi, le substrat de silicium est recouvert de deux couches de SiC β nanocristallin, d'épaisseurs respectives 6 et 1,3 μm , maintenues séparées par un domaine intermédiaire où coexistent de larges grains de SiC, présentant des défauts structuraux, et du carbone libre.

De façon similaire à l'échantillon G, la structure de la zone interfaciale évolue ici encore en deux temps, du fait du gradient de composition chimique : dans la partie inférieure de la zone interfaciale, seul du SiC colonnaire (de nature fautée), est observé, alors que dans la phase supérieure, des couches de graphène et des cristallites de SiC coexistent, comme l'illustrent les figures 110 et 111.

La phase carbonée présente dans l'échantillon F, anisotrope et faiblement organisée, apparaît extrêmement fine et discontinue : en effet, elle est traversée par de larges colonnes de SiC. Ce caractère discontinu de la couche de carbone pourrait expliquer que le revêtement multicouche F reste fortement adhérent, dans la mesure où il n'y a pas de réelle interruption entre les deux couches "stoechiométriques" de SiC situées de part et d'autre de la zone interfaciale.

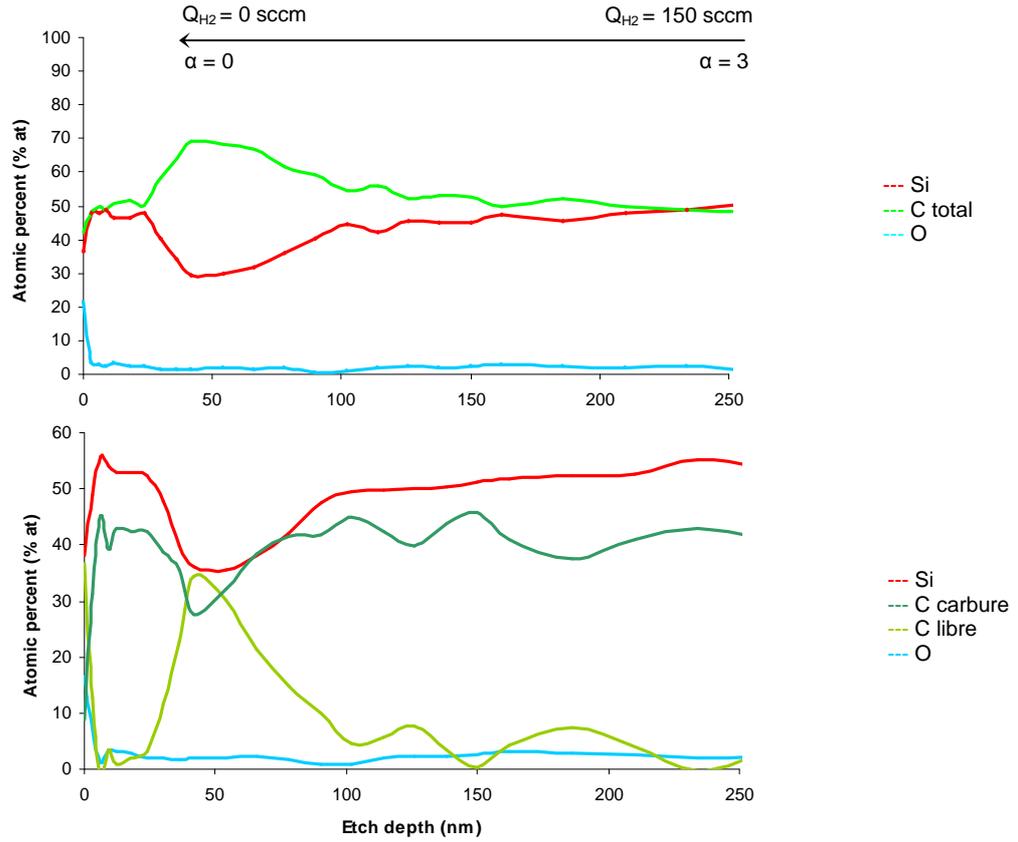


Figure 107 : Profil de concentration, obtenu par analyse Auger, de la zone interfaciale de l'échantillon F en haut : analyse globale du carbone ; en bas : déconvolution C_{libre} / $C_{carbure}$

Durée de la phase d'arrêt (min)	0 → 7	7,5 → 10
$\alpha = Q_{H_2} / Q_{MTS}$	3 → 1	0,75 → 0
Composition de l'interphase	SiC	SiC + C

Tableau 5 : Diminution de Q_{H_2} lors de l'élaboration de l'échantillon F et zone interfaciale résultante

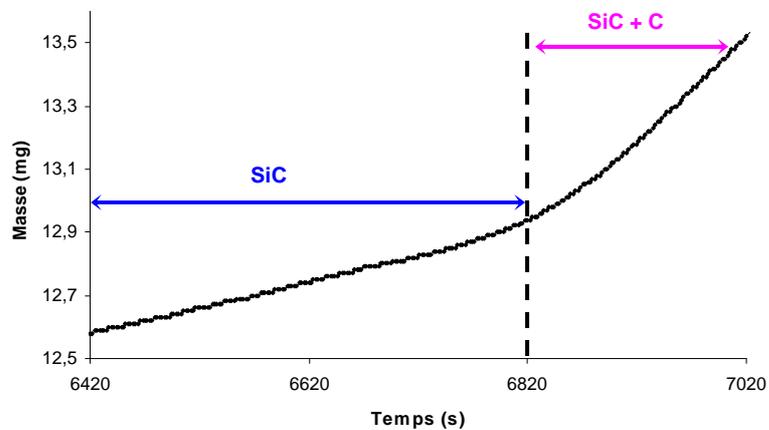


Figure 108 : Prise de masse, obtenue via la microbalance, associée à la diminution de Q_{H_2} lors de l'élaboration de l'échantillon F

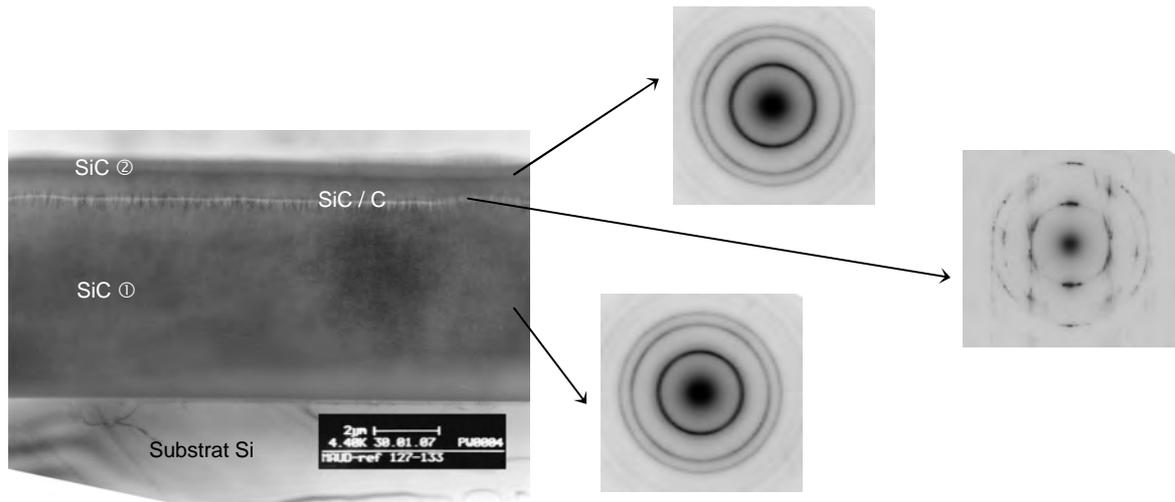


Figure 109 : Coupe transversale de l'échantillon F
A gauche : un cliché FCC - A droite : trois clichés DEAS

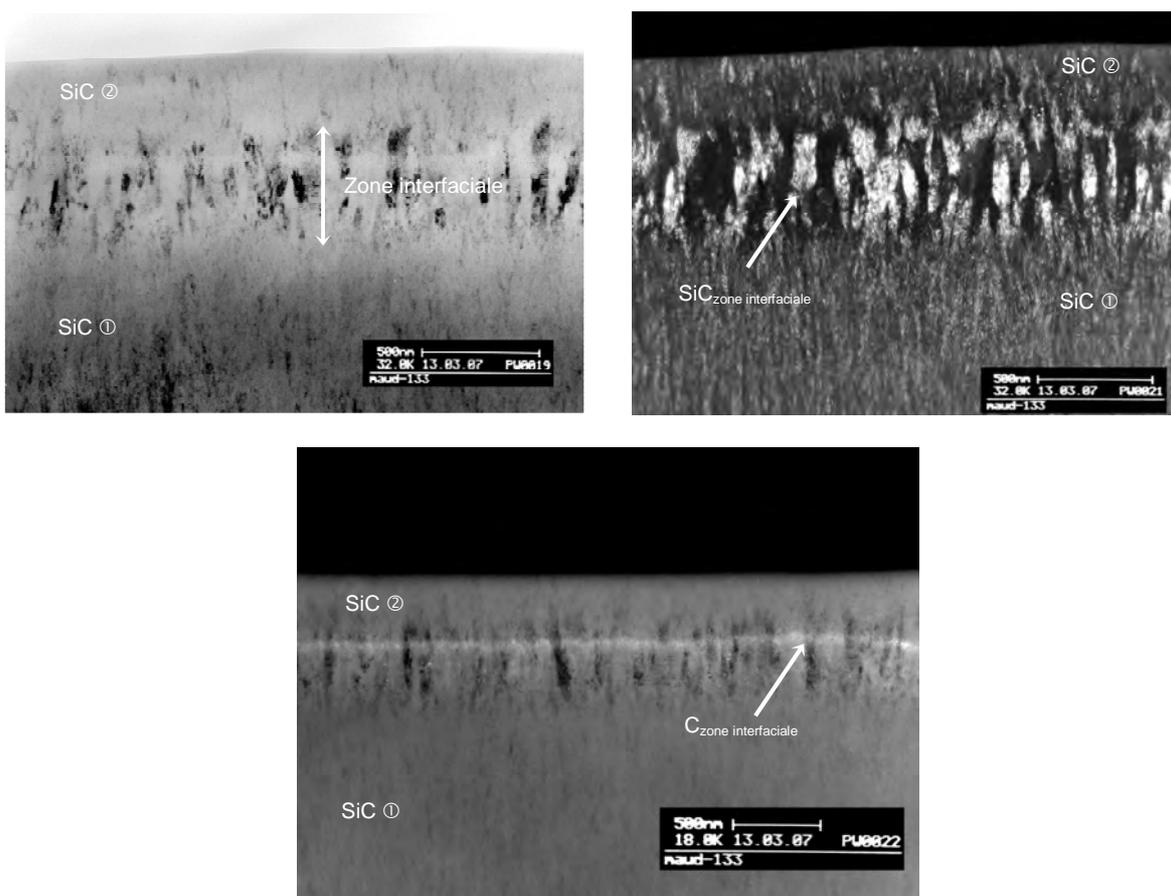


Figure 110 : Zone interfaciale de l'échantillon F
En haut à gauche : cliché FCC – En haut à droite : cliché FN SiC₁₁₁ – En bas : cliché FN C₀₀₂

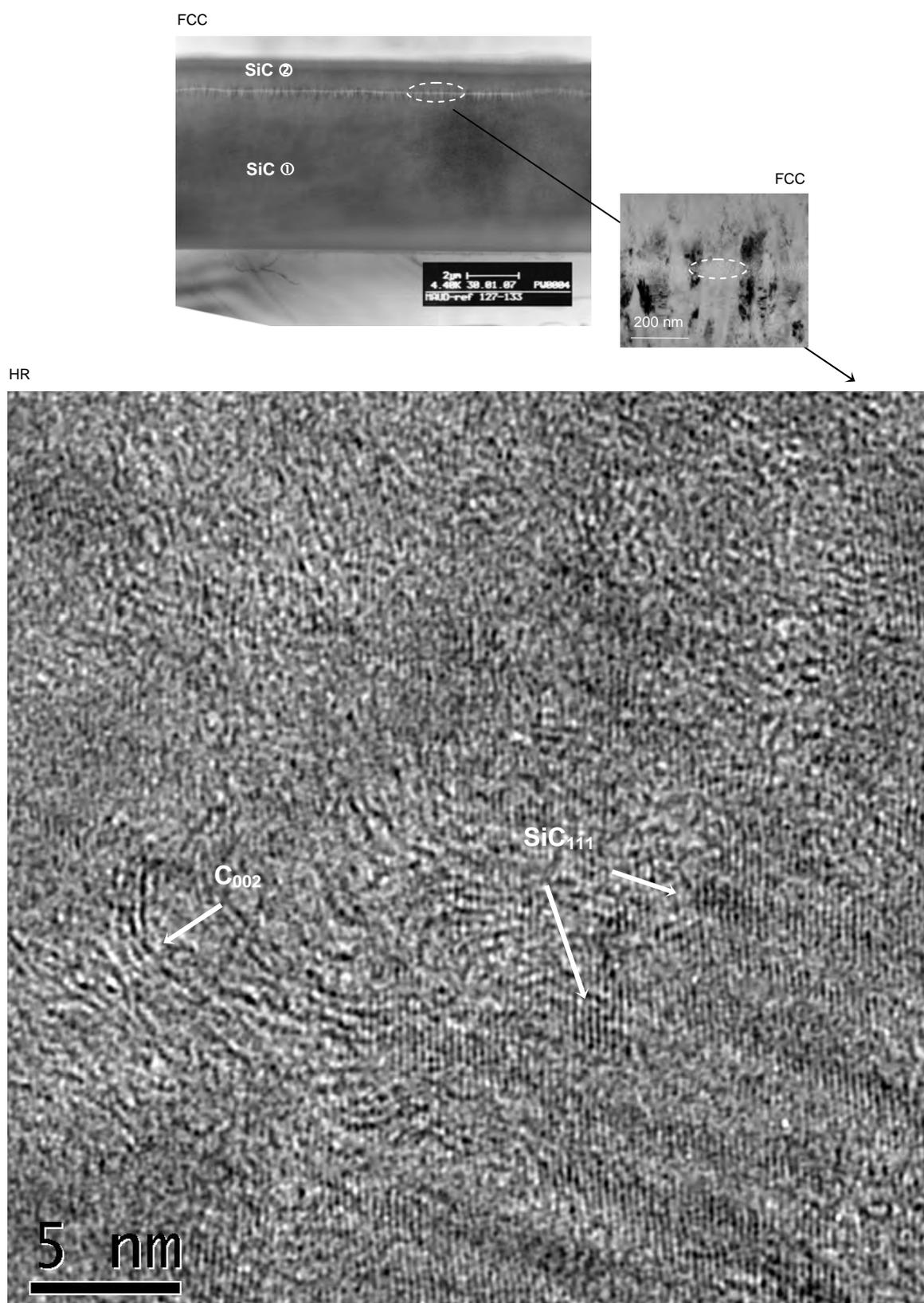


Figure 111 : Cliché HR du revêtement biphasé SiC / C de l'échantillon F

5. CONCLUSIONS

Dans ce deuxième chapitre, nous avons cherché à déterminer, à l'aide du test de rayage, les caractéristiques d'adhérence d'un revêtement bicouche de SiC, suivant les propriétés de la zone interfaciale mise en jeu.

Deux tendances se dégagent.

Les zones interfaciales extrêmement riches en carbone ($\text{Si} / \text{C} \leq 0,25$) et dont l'épaisseur est supérieure à la centaine de nanomètres, se sont avérées les plus pénalisantes, dans la mesure où des décohésions, suivies localement d'un écaillage de la couche externe de SiC, ont été observées.

En revanche, pour des interphases (i) toujours très riches en carbone, mais d'épaisseurs très faibles, (ii) un peu moins riches en carbone ($\text{Si} / \text{C} \geq 0,43$), ou alors (iii) excédentaires en silicium ($\text{Si} / \text{C} \sim 1,22$), les revêtements bicouches élaborés restent fortement adhérents.

Mais pourquoi une telle différence de comportement ?

Tout d'abord, il est intéressant de remarquer que le silicium et le carbone libres ont des structures cristallographiques très différentes : dans le cas du silicium, le cristal est formé de liaisons tétraédriques et la structure résultante est de type diamant, apparentée à celle du SiC cubique ; pour ce qui est du carbone, l'identification des couches de graphène lors des analyses structurales laisse supposer que nous avons plutôt affaire à une structure lamellaire turbostratique. Le fait que la structure du silicium soit similaire à celle du SiC cubique pourrait expliquer que les zones interfaciales de type SiC / Si soient moins défavorables que celles de type SiC / C vis-à-vis de la résistance à la décohésion.

D'autre part, nous avons montré que les interphases carbonées sont pénalisantes uniquement si la teneur en carbone et l'épaisseur sont suffisamment élevées, autrement dit, si la zone interfaciale est continue et crée une véritable interruption entre les deux couches de SiC. En effet, dans le cas contraire, c'est-à-dire pour des interphases riches en carbone et de faible épaisseur, ou alors pour des interphases peu riches en carbone, la densité des couches de graphène au niveau de la zone interfaciale est relativement faible, au profit des cristallites de SiC, et il en résulte une relative continuité dans la croissance des grains, entre les deux couches déposées de part et d'autre de l'interphase.

Enfin, en ce qui concerne l'endommagement mécanique des différents échantillons soumis aux essais de rayage, des processus complexes, associant le comportement fragile des couches de SiC et un comportement localement ductile du substrat de silicium, ont été mis en évidence : suite au passage de l'indenteur diamanté, des microfissures demi-circulaires sont formées sous l'effet de contraintes de tension et tendent à se propager, vers l'avant, à la surface du matériau ; ces microfissures se propagent dans l'épaisseur de la couche externe SiC ②, et suivant les propriétés de la zone interfaciale, elles peuvent (i) traverser successivement la couche interne SiC ① et le substrat de silicium, ou alors (ii) être déviées au niveau de l'interphase, pour provoquer des phénomènes de décohésion et d'écaillage.

CHAPITRE 3

REPARATION DES EFFETS NEFASTES DES ZONES INTERFACIALES RICHES EN CARBONE

SOMMAIRE DU CHAPITRE 3

1. ELIMINATION DU CARBONE PAR VOIE GAZEUSE	113
1.1. ATTAQUE DU CARBONE PAR UNE ESPECE OXYDANTE	113
1.2. ATTAQUE DU CARBONE PAR L'AMMONIAC	114
1.2.1. Réaction entre carbone et ammoniac	114
1.2.2. HCN : Cyanure d'hydrogène.....	115
1.2.3. Réaction entre carbure de silicium et ammoniac	116
1.3. ATTAQUE DU CARBONE PAR L'HYDROGENE	116
1.4. REACTIVITE DU CARBONE.....	117
2. OBJECTIF & DEMARCHE EXPERIMENTALE ADOPTEE	118
2.1. OBJECTIF DE L'ETUDE	118
2.2. APPROCHE EXPERIMENTALE.....	118
2.2.1. Modification de l'installation CVD.....	118
2.2.2. Etude cinétique.....	119
2.2.3. Analyse de la phase gazeuse	120
2.2.4. Echantillons carbonés attaqués	120
3. ATTAQUE DU CARBONE PAR NH₃.....	121
3.1. REGIME CHIMIQUE OU REGIME DE TRANSFERT DE MATIERE ?	121
3.2. ATTAQUE DE GRAPHITE POLYCRISTALLIN.....	121
3.2.1. Caractéristiques de l'échantillon étudié	121
3.2.2. Variations de la vitesse d'attaque en fonction de Q _{NH₃} , T et P.....	122
3.2.3. Caractérisation du graphite, avant et après attaque	124
3.3. ATTAQUE DE MOUSSE DE CARBONE VITREUX.....	125
3.3.1. Caractéristiques de l'échantillon étudié	125
3.3.2. Variations de la vitesse d'attaque en fonction de Q _{NH₃} , T et P.....	126
3.3.3. Caractérisation de la mousse, avant et après attaque.....	128
3.4. AUTRES MATERIAUX CARBONES ATTAQUES	128
3.4.1. Pyrocarbone LHA	128
3.4.2. Pyrocarbone graphitique et HOPG	129
3.5. ANALYSE QUALITATIVE DE LA PHASE GAZEUSE.....	129
4. ATTAQUE DE REVETEMENTS BIPHASES SiC / C PAR NH₃.....	131
4.1. TRAITEMENT D'ATTAQUE DE REFERENCE	131
4.1.1. Analyse structurale	131
4.1.2. Analyse chimique.....	132
4.2. INFLUENCE DE LA PRESSION SUR L'ATTAQUE DE REVETEMENTS BIPHASES SiC / C	133
4.2.1. Analyse structurale	133
4.2.2. Analyse chimique.....	133
4.3. INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE SUR L'ATTAQUE DE REVETEMENTS BIPHASES SiC / C...	134
4.4. ATTAQUE DU SiC PAR NH ₃	135
5. CONCLUSIONS	136

Nous avons montré précédemment que les revêtements bicouches de SiC présentant une zone interfaciale très riche en carbone ($\text{Si} / \text{C} \leq 0,25$) et dont l'épaisseur est supérieure à la centaine de nanomètres étaient très peu adhérents.

Pour y remédier, nous avons cherché à mettre au point, dans ce troisième chapitre, un traitement susceptible d'éliminer cette zone interfaciale indésirable.

Le scénario de travail envisagé était le suivant : (i) une première couche de SiC est élaborée ; (ii) l'alimentation en hydrogène est interrompue et engendre une zone interfaciale de type SiC / C ; (iii) cette zone interfaciale indésirable est éliminée, in situ, à l'aide d'un traitement approprié ; (iv) une nouvelle couche de SiC, cette fois-ci adhérente au premier revêtement, peut alors être élaborée.

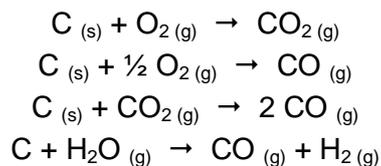
Le traitement envisagé devant être réalisé impérativement in situ, seules des attaques chimiques, par voie gazeuse et compatibles avec les conditions d'élaboration CVD ($T_{\text{max}} \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $P \leq P_{\text{atm}}$) ont été considérées.

1. ELIMINATION DU CARBONE PAR VOIE GAZEUSE

1.1. ATTAQUE DU CARBONE PAR UNE ESPECE OXYDANTE

S'il existe diverses méthodes permettant la consommation du carbone par voie gazeuse, la plus ancienne et la plus connue est sans nul doute la gazéification par une espèce oxydante.

Les réactions du carbone avec l'air, l'oxygène pur O_2 , le dioxyde de carbone CO_2 et la vapeur d'eau H_2O ont été étudiées dès le début du XX^e siècle, et de nombreux travaux y ont été consacrés [72]. Ainsi, lorsque les matériaux carbonés sont soumis à une atmosphère oxydante, suivant les conditions de température et de pression, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone ou de l'hydrogène peuvent être libérés :



Précisons que le carbone commence à s'oxyder sous air généralement vers $400 \text{ }^\circ\text{C}$, tandis qu'en présence de dioxyde de carbone ou de vapeur d'eau, il faudrait se placer au moins à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ pour constater une oxydation notable du matériau.

Dans le cadre de notre étude, si la gazéification du carbone par une espèce oxydante est tout à fait envisageable, compte tenu des températures et pressions mises en jeu, cette méthode n'a finalement pas été retenue : d'une part, l'introduction d'oxygène, dans un réacteur destiné à l'élaboration de SiC et contenant a fortiori de l'hydrogène porté à haute température, conduirait à un mélange explosif ; d'autre part, l'oxygène est susceptible de réagir avec les revêtements de SiC initialement présents pour former de la silice.

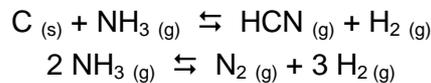
1.2. ATTAQUE DU CARBONE PAR L'AMMONIAC

Une autre méthode, citée dans la littérature et susceptible d'éliminer le carbone par voie gazeuse, consiste à utiliser l'ammoniac NH_3 comme gaz réactif.

1.2.1. Réaction entre carbone et ammoniac

La réaction entre le carbone et l'ammoniac aurait été décrite, pour la première fois, par Clouet en 1791. Cette réaction a, par la suite, été étudiée de façon quantitative et elle a souvent été proposée pour la synthèse commerciale de cyanure d'hydrogène HCN et plus récemment pour la purification de poudres céramiques.

Au vu de la littérature [73-78], pour des températures supérieures à 700 °C et à pression atmosphérique, deux réactions se dérouleraient en parallèle : d'une part, le carbone réagirait avec l'ammoniac pour produire du cyanure d'hydrogène, et d'autre part, l'ammoniac se décomposerait en azote et en hydrogène :



Pour favoriser la réaction entre le carbone et l'ammoniac, tout en limitant la dissociation de ce dernier, il est nécessaire de choisir judicieusement les conditions d'élaboration, notamment en termes de température et de débit [73-78].

Ainsi, à basse température (~ 840 °C), l'ammoniac ne se dissocierait que si le débit mis en jeu est suffisamment faible, autrement dit, lorsque le gaz séjourne suffisamment longtemps dans la zone chaude.

En revanche, à haute température (~ 1400 °C), la dissociation de l'ammoniac, activée thermiquement, serait beaucoup plus rapide, et une diminution du débit conduirait à un accroissement de la dissociation, et donc une diminution de la réactivité de la phase gazeuse avec le carbone.

La dissociation de NH_3 a été étudiée à plusieurs reprises, et deux processus distincts semblent mis en jeu suivant la gamme de températures explorée [79] : ainsi, au-delà de 2000 °C, la dissociation serait homogène, alors que s'il s'agit d'un processus hétérogène, suivant la réactivité de la surface prenant part à la réaction, la dissociation pourrait débuter dès 300 °C.

Les expériences décrites dans la littérature ayant été réalisées majoritairement entre 700 et 1200 °C [73-78], la dissociation de NH_3 serait, dans ces conditions, plutôt hétérogène, la surface mise en jeu étant alors principalement celle du carbone. Cette hypothèse semble confirmée dans la mesure où la dissociation de NH_3 serait réduite au cours du temps, vraisemblablement suite à la diminution de la surface réactive, résultant de l'élimination progressive du carbone [78].

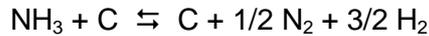
En ce qui concerne les produits issus de la réaction du carbone avec l'ammoniac, des analyses par spectrométrie de masse ont été réalisées [78, 79] : les espèces H_2 et N_2 auraient été détectées, HCN aurait été identifié, mais aucune trace d'hydrocarbure n'aurait été mise en évidence.

Pour expliquer la formation de HCN, un mécanisme impliquant la présence de sites actifs à la surface du carbone a été proposé [76].

Une molécule de NH₃ heurtant un de ces sites actifs (C*) se dissocierait et réagirait instantanément avec l'atome de carbone pour former une molécule de HCN.



En revanche, une molécule de NH₃ heurtant un atome de carbone moins réactif subirait une dissociation catalytique sans réagir avec le carbone.



Ainsi, la formation de HCN pourrait s'accroître quand le nombre de sites actifs de carbone augmente, autrement dit avec la température et suivant la réactivité du matériau carboné utilisé.

Plus récemment, la réaction entre carbone non-graphitique et ammoniac, à 900 °C, sous pression atmosphérique, a été étudiée [80]. S'il est fait état de la dissociation de NH₃ en N₂ et H₂, contrairement aux travaux précédents, la formation de HCN n'est pas mentionnée, mais du méthane CH₄ aurait été détecté par chromatographie en phase gazeuse, conformément à la réaction suivante :



Quoiqu'il en soit, nous retiendrons que le carbone est susceptible d'être gazéifié par l'ammoniac au-delà de 700 °C, à pression atmosphérique. D'autre part, dans la mesure où le taux de dissociation de NH₃ peut être relativement élevé, les revêtements de carbone ne pourront vraisemblablement être éliminés que si le gaz réactif est utilisé avec un débit élevé (et donc des temps de séjour faibles) ; toutefois, dans l'hypothèse où HCN serait formé, s'agissant d'un gaz hautement toxique, l'utilisation de NH₃ devra être contrôlée.

1.2.2. HCN : Cyanure d'hydrogène

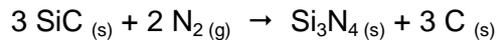
Il s'agit d'un produit extrêmement toxique et potentiellement mortel [81], qui se présente à l'état pur, sous la forme d'un liquide incolore très volatil ou d'un gaz exhalant une odeur caractéristique d'amandes amères.

HCN est principalement utilisé dans la synthèse des nitriles, permettant ainsi la fabrication de fibres textiles, de matières plastiques ou de molécules à usage pharmaceutique ; il trouve également sa place dans les industries du charbon et de l'acier ; enfin, il peut être employé comme pesticide ou fumigateur. En outre, pendant la seconde guerre mondiale, les Nazis s'en sont servis dans les camps d'extermination, par le biais du Zyklon B.

Les symptômes témoignant d'une intoxication par HCN, s'ils dépendent essentiellement de la concentration et de la durée d'exposition, sont susceptibles d'évoluer du simple vertige, ou de la gêne respiratoire, à une mort certaine, en quelques minutes, pour une concentration de 300 ppm dans l'air. L'ion cyanure est un poison, rapidement absorbé par l'organisme, qui bloque la respiration cellulaire.

1.2.3. Réaction entre carbure de silicium et ammoniac

Dans l'éventualité où des traitements à base d'ammoniac seraient utilisés pour éliminer les zones interfaciales indésirables de type SiC / C contenues dans certains revêtements bicouches de SiC, les interactions entre NH₃ et SiC devraient être parfaitement maîtrisées. Le processus de nitruration du SiC-6H, à partir d'un mélange gazeux NH₃ / N₂, porté à pression atmosphérique, pour des températures comprises entre 1000 et 1600 °C, a été étudié récemment [82, 83] et il semblerait que la présence d'oxygène, même en très faible quantité (oxygène résiduel), contribue de façon notable au schéma réactionnel. Ainsi, en deçà de 1400 °C, une couche superficielle contenant silicium, azote, carbone et oxygène serait formée ; en revanche, au-delà de 1500 °C, seul du nitrure de silicium Si₃N₄ serait obtenu, conformément à la réaction suivante :



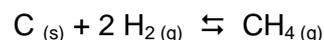
Dans cette gamme de températures, l'oxygène serait très réactif et réagirait facilement avec les atomes de carbone présents, pour être éliminé sous forme de CO₂.

En définitive, nous retiendrons que l'attaque du carbone par NH₃ est envisageable dans le cadre de notre étude, dans la mesure où les valeurs de température et de pression requises, respectivement $700 \leq T \leq 1200$ °C et $P \sim P_{\text{atm}}$, sont compatibles avec les conditions d'élaboration CVD. Toutefois, la formation éventuelle de HCN, hautement toxique, est à considérer en terme de sécurité. D'autre part, il est probable que les revêtements de SiC subissent une nitruration à haute température.

1.3. ATTAQUE DU CARBONE PAR L'HYDROGENE

La troisième méthode que nous avons recensée dans la littérature, susceptible d'éliminer le carbone par voie gazeuse, suggère le recours à l'hydrogène [84, 85].

L'hydrogène réagirait avec le graphite pour former du méthane suivant la réaction :



Toutefois, tant d'un point de vue thermodynamique que pratique, des températures extrêmement élevées, de l'ordre de 1800 °C, sont généralement nécessaires. Afin de travailler dans un domaine de températures plus raisonnable, des agents catalytiques, tel le nickel, peuvent être employés, permettant ainsi d'opérer autour de 1000 °C.

La gazéification du carbone via l'hydrogène semble difficilement applicable dans nos travaux. D'une part, les températures requises, de l'ordre de 1800 °C, dépassent largement les valeurs limites acceptables par notre installation CVD dont le tube réactionnel est en silice. D'autre part, l'ajout de catalyseur n'est pas concevable : le traitement d'attaque recherché doit être réalisé intégralement au sein du réacteur CVD, sans aucune étape intermédiaire qui nécessiterait une mise à l'air de l'échantillon.

Au terme de cette synthèse bibliographique, et compte tenu de nos contraintes expérimentales, l'ammoniac apparaît comme un candidat de choix pour l'élimination du carbone par voie gazeuse. Toutefois, un dernier point mérite d'être précisé : la gazéification

est un processus hétérogène gaz-solide et elle dépend, par conséquent, de la réactivité du gaz mis en jeu mais également de la réactivité intrinsèque de la surface solide considérée.

1.4. REACTIVITE DU CARBONE

Il existe un grand nombre de matériaux carbonés, aux propriétés extrêmement variées, qui présentent par conséquent une réactivité chimique plus ou moins grande. D'après les nombreux travaux consacrés à l'oxydation des carbones, la réactivité des phases carbonées dépendrait principalement de trois paramètres, à savoir (i) leur texture poreuse, (ii) leur structure et (iii) la présence éventuelle d'impuretés [86].

Pour qu'un gaz réagisse avec un solide, les molécules gazeuses doivent pouvoir atteindre la surface de ce dernier ; il semble donc assez intuitif que la réactivité d'un matériau soit directement liée à la surface totale accessible au gaz. Pour ce qui est plus spécifiquement des matériaux carbonés, la porosité résultant de leur mode d'élaboration et de leur histoire thermique est susceptible d'accroître leur réactivité, dans la mesure où la surface disponible pour la réaction hétérogène est amplifiée ; le problème de l'accessibilité du gaz réactif au niveau des pores se pose néanmoins.

Précisons qu'un traitement thermique, à une température supérieure à 2000 °C, a la propriété de réduire la microporosité, voire de l'occlure dans certains cas.

La réactivité d'une phase carbonée dépend par ailleurs de sa structure, les deux variétés allotropiques les plus connues du carbone étant le diamant et le graphite, représentées à la figure 112.

En ce qui concerne plus particulièrement la structure du carbone graphitique, deux types d'atomes entrent en considération : (i) les atomes basaux engagés dans les plans graphitiques et (ii) les atomes situés en bords de plan ou présents au niveau des défauts (lacunes, dislocations, marches).

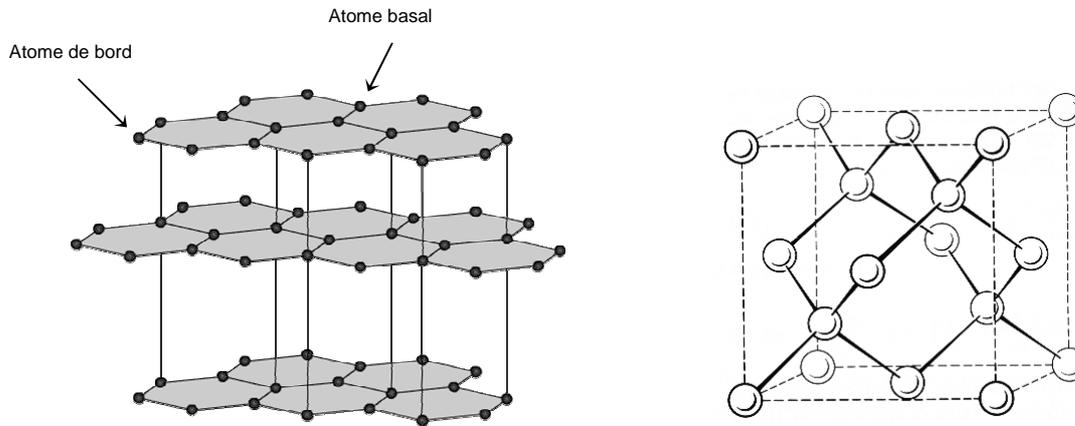
D'après la littérature [87, 88], la vitesse de réaction des atomes de bordure serait beaucoup plus élevée que celle des atomes basaux : cette forte réactivité s'expliquerait par le fait que chaque atome de bord possède un électron libre, hybridé sp^2 , susceptible d'engager une liaison, alors que dans le plan de base, au contraire, le carbone engage tous ses électrons dans des liaisons aromatiques avec les atomes voisins.

Selon leur mode de liaison au réseau, les atomes de carbone seraient donc plus ou moins réactifs.

La surface entière de l'échantillon ne participant pas à la réaction hétérogène de gazéification, la notion de sites actifs [86] a été introduite afin de différencier la réactivité intrinsèque des divers atomes de carbone, et le nombre de sites actifs permettrait d'expliquer les différences de réactivité entre matériaux carbonés.

Le troisième facteur susceptible d'influer sur la réactivité des carbones réside dans la présence éventuelle d'impuretés ; ces impuretés, qui peuvent être naturellement présentes dans les phases carbonées ou résulter d'une pollution en cours d'élaboration, ont tendance à

diffuser vers les bords de plan lors des traitements thermiques et sont susceptibles d'augmenter la réactivité de ces derniers.



2. OBJECTIF & DEMARCHE EXPERIMENTALE ADOPTEE

2.1. OBJECTIF DE L'ETUDE

Dans ce troisième chapitre, nous avons cherché à améliorer les propriétés d'adhérence des revêtements bicouches de SiC présentant une zone interfaciale extrêmement riche en carbone. Dans cette optique, nous avons voulu éliminer la couche carbonée indésirable, in situ et juste après qu'elle a été déposée, l'objectif étant qu'une couche de SiC élaborée par la suite adhère correctement au revêtement initial.

Aussi, nos travaux ont été consacrés à la mise au point d'un traitement par voie gazeuse, à base d'ammoniac, compatible avec les conditions d'élaboration CVD et n'interagissant pas, ou peu, avec les revêtements de SiC initialement présents.

Nous avons choisi d'articuler notre étude autour de deux grands axes : dans un premier temps, nous avons cherché à expliciter les mécanismes gouvernant l'attaque du carbone par NH_3 , via une étude cinétique et une analyse de la phase gazeuse ; dans un deuxième temps, des conditions d'attaque permettant l'élimination complète du carbone libre, contenu dans les zones interfaciales SiC / C altérant les propriétés d'adhérence des revêtements bicouches de SiC, ont été déterminées.

2.2. APPROCHE EXPERIMENTALE

2.2.1. **Modification de l'installation CVD**

Pour réaliser les traitements à base d'ammoniac au sein du dispositif CVD utilisé dans cette étude, l'installation a été quelque peu modifiée.

En effet, pour favoriser la réaction entre le carbone et l'ammoniac autour de 1000 °C, tout en limitant la dissociation de ce dernier, la littérature préconise de faibles temps de séjour. Aussi, pour se placer dans de telles conditions, sans avoir à utiliser des débits trop importants de gaz réactif, le tube de silice d'origine a été remplacé par un autre, de plus petit diamètre (23 mm au lieu de 101 mm), d'où une réduction du temps de séjour de 1,1 à 0,1 s. La relation permettant de calculer le temps de séjour est rappelée ci après :

$$t_s = \frac{V_r}{Q * \frac{P_0}{P} * \frac{T}{T_0}}$$

avec t_s , le temps de séjour (s)
 V_r , le volume réactionnel (cm^3)
 Q , le débit total ($\text{sccm} = \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) dans les conditions standards
 P_0 et T_0 , la pression et la température dans les conditions standards, soient 101 kPa et 298 K
 P et T , la pression (kPa) et la température (K) dans les conditions opératoires

Toujours en s'inspirant de la littérature, deux campagnes d'essais, à basse et haute pressions, ont été mises en œuvre pour explorer un large domaine expérimental : si les revêtements CVD sont traditionnellement élaborés à basse pression, les réactions de gazéification du carbone par l'ammoniac décrites dans la littérature sont généralement réalisées à pression atmosphérique.

En pratique, le système de régulation de pression, situé initialement en aval des pièges cryogéniques, a été déplacé juste en sortie de four lors des essais réalisés à haute pression, comme l'illustre la figure 113. Un tel dispositif permet de conserver une pression élevée dans le réacteur, tout en maintenant les pièges sous pression réduite ; en effet, dans cette configuration, le pompage cryogénique résultant des effets de condensation au niveau des pièges est limité. Naturellement, deux capteurs de pression différents, d'une capacité de 100 et 1000 torr (soient 13,3 et 133 kPa) ont été utilisés, respectivement à basse et haute pressions.

2.2.2. Etude cinétique

Le réacteur CVD a ensuite été couplé à une microbalance (Setaram TGA 92 - précision 1 μg) afin d'enregistrer l'évolution de la masse de l'échantillon au cours du temps, comme en témoigne la figure 113.

D'un point de vue pratique, les différents échantillons étudiés ont été accrochés au fléau de la microbalance via un système de suspension, constitué de tubes d'alumine et de fils en platine, résistant à l'ammoniac.

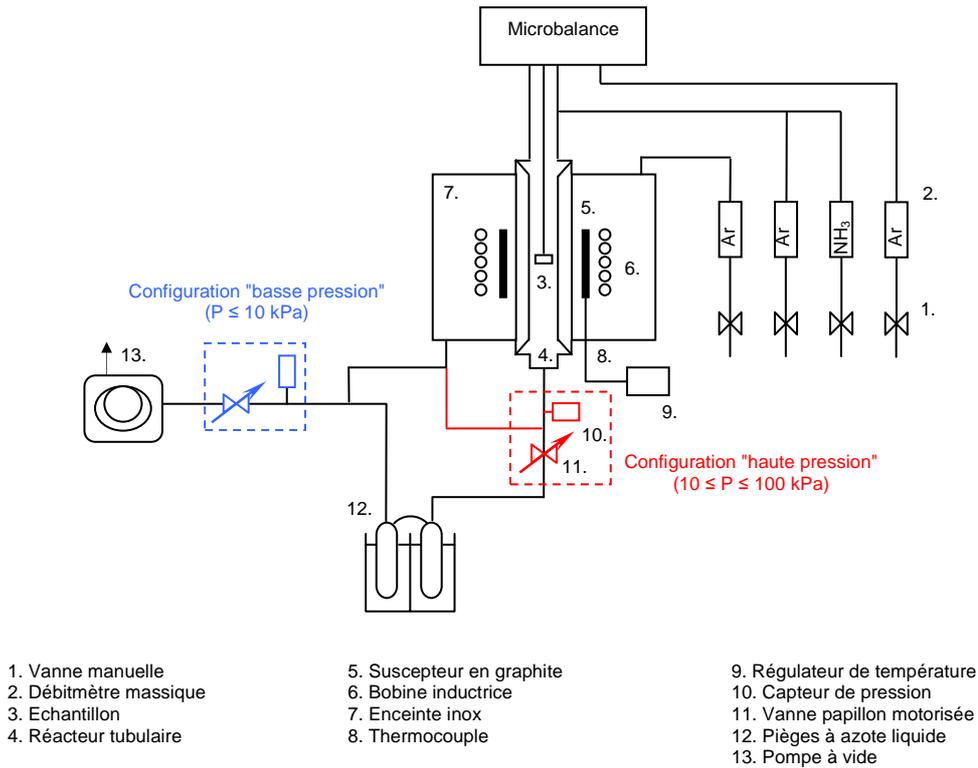


Figure 113 : Réacteur CVD couplé à une microbalance

2.2.3. Analyse de la phase gazeuse

De façon similaire au premier chapitre, l'analyse de la phase gazeuse a été réalisée in situ, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Des préformes annulaires de mousse de carbone vitreux ont été traitées sous ammoniac afin de préciser les produits issus de la réaction de gazéification.

2.2.4. Echantillons carbonés attaqués

Plusieurs phases carbonées, isotropes ou anisotropes, plus ou moins bien organisées, ont été étudiées : des échantillons de graphite polycristallin, de carbone vitreux, de pyrocarbone laminaire hautement anisotrope (LHA), de pyrocarbone graphitique et de HOPG (Highly Orientic Pyrolytic Graphite) ont été envisagés.

Les divers matériaux carbonés ont été caractérisés, avant et après traitement à l'ammoniac, en termes de composition chimique, de structure et de morphologie, respectivement par spectrométrie d'électrons Auger, spectrométrie Raman et microscopie électronique à balayage.

3. ATTAQUE DU CARBONE PAR NH₃

3.1. REGIME CHIMIQUE OU REGIME DE TRANSFERT DE MATIERE ?

La cinétique globale d'un processus de dépôt (*ou d'attaque*) peut être évaluée en mesurant les vitesses de prise (*ou de perte*) de masse. Cette vitesse est généralement limitée par l'écoulement gazeux (diffusion du gaz réactif) ou les réactions de surface, ce qui conduit à distinguer les systèmes dits en régime de transfert de matière (RTM) et ceux dits en régime de contrôle chimique (RCC).

Aussi, pour une composition initiale de la phase gazeuse, le régime cinétique dépend des conditions d'élaboration, et c'est à partir des courbes donnant les variations de la vitesse de dépôt (*ou d'attaque*) en fonction de la température, de la pression et du débit total, qu'il est possible de déterminer expérimentalement la transition RCC / RTM. Nous retiendrons que lorsque la vitesse dépend de la pression et fortement de la température (*de façon exponentielle*), les réactions chimiques constituent l'étape limitante (RCC) ; en revanche, quand la vitesse dépend du débit et faiblement de la température, ce sont les transferts de matière (RTM) qui contrôlent la cinétique.

D'une manière générale, en régime chimique, le processus d'attaque est régi par une loi cinétique de type Arrhenius :

$$R = k_0 \cdot \exp(-E_a / RT) \cdot \prod_i P_i^{n_i}$$

avec R, la vitesse de dépôt ou d'attaque
 k (T), la constante cinétique telle que $k(T) = k_0 \cdot \exp(-E_a / RT)$
 k₀, le facteur préexponentiel de la constante cinétique
 E_a, l'énergie d'activation apparente du processus chimique global
 R, la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹
 T, la température
 P_i, la pression partielle du réactif i initialement introduit dans la phase gazeuse
 n_i, l'ordre partiel apparent par rapport à l'espèce i

3.2. ATTAQUE DE GRAPHITE POLYCRISTALLIN

3.2.1. Caractéristiques de l'échantillon étudié

Des plots cylindriques, illustrés en figure 114, de graphite polycristallin poreux, présentant des grains micrométriques et de nombreux joints de grains, ont été traités sous NH₃. A l'échelle du plot, de tels matériaux peuvent être considérés comme isotropes, dans la mesure où l'état de surface évolue peu en fonction de l'avancement de la réaction et peut être considéré comme uniforme et stationnaire, après un bref régime transitoire.

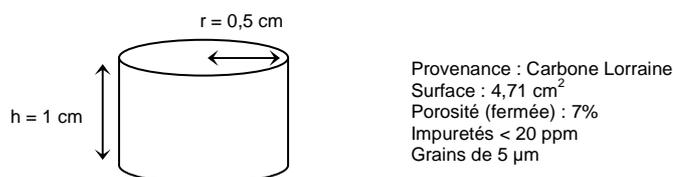


Figure 114 : Caractéristiques des échantillons de graphite polycristallin

3.2.2. Variations de la vitesse¹ d'attaque en fonction de Q_{NH_3} , T et P

3.2.2.1. Influence du débit

Dans un premier temps, nous avons cherché à préciser l'influence du débit sur la vitesse d'attaque du graphite. Pour favoriser le processus de gazéification, nous nous sommes placés dans les conditions extrêmes admissibles par le réacteur et les instruments de mesure (*capteur de pression, débitmètre massique*) : la pression et la température ont été fixées respectivement à 10 kPa et 1095 °C, le débit de NH_3 évoluant entre 25 et 500 sccm. Deux domaines distincts apparaissent à la figure 115, avec une transition intervenant autour de 200 sccm : en deçà de 200 sccm, la vitesse d'attaque augmente fortement avec le débit [domaine 1], alors qu'au-delà de 200 sccm, l'influence du débit sur la vitesse de perte de masse est beaucoup plus faible [domaine 2]. Cette évolution de la cinétique suggère une transition d'un régime limité par les transferts de matière pour les faibles débits, vers un régime contrôlé par les réactions chimiques pour les débits élevés.

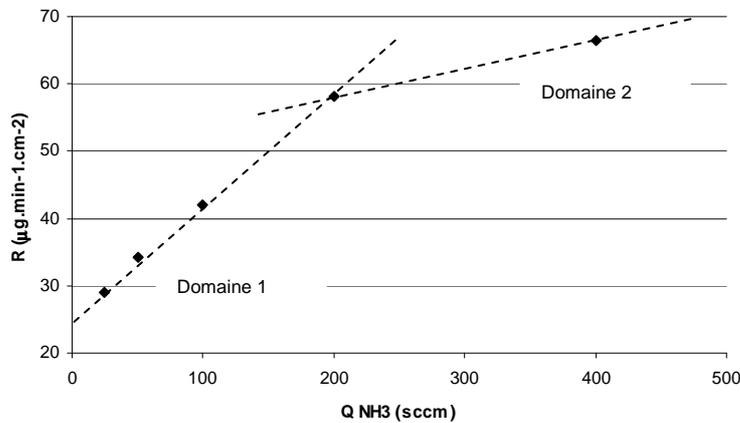


Figure 115 : Influence de Q_{NH_3} sur la vitesse d'attaque du graphite polycristallin (T = 1095 °C ; P = 10 kPa)

3.2.2.2. Influence de la température

Dans un deuxième temps, l'influence de la température sur la vitesse d'attaque du graphite a été étudiée, et ce, pour deux valeurs de débit situées dans chacun des domaines repérés précédemment : ainsi, nous nous sommes placés, d'une part, dans le domaine 1, tels que P = 10 kPa et Q = 50 sccm, et d'autre part dans le domaine 2, avec P = 10 kPa et Q = 400 sccm. Pour ces deux conditions, des températures comprises entre 900 et 1095 °C ont été envisagées.

D'après la figure 116, pour les deux domaines considérés, le logarithme de la vitesse varie fortement et linéairement avec la température, conformément à la loi d'Arrhenius, et lorsque le débit passe de 400 à 50 sccm, l'énergie d'activation apparente, E_a , diminue légèrement de $316 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $276 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Les deux valeurs d'énergie d'activation demeurent toutefois élevées ce qui semble plutôt privilégier l'hypothèse d'un régime contrôlé par les réactions chimiques dans toute la gamme de débits explorée, contrairement à ce qui a été proposé au paragraphe précédent.

¹ Les vitesses sont déterminées en régime permanent, en considérant la surface initiale de l'échantillon.

Dans ce cas, la distinction des deux domaines pourrait résulter du fait que les réactions chimiques mises en jeu diffèrent suivant la valeur du débit. Ainsi, dans le domaine 1, c'est-à-dire pour des débits inférieurs à 200 sccm, et donc des temps de séjour plutôt élevés, la décomposition de NH_3 en N_2 et H_2 pourrait être favorisée, alors que dans le domaine 2, les fortes valeurs de débits et les faibles temps de séjour associés privilégieraient plutôt la gazéification du carbone.

Concernant plus précisément le domaine 1, il semble toutefois difficile de conclure pour ce qui est du régime cinétique, dans la mesure où les résultats issus des études en température et en débit semblent contradictoires ; des essais à très hautes températures (non réalisables avec notre installation) pourraient apporter des informations complémentaires.

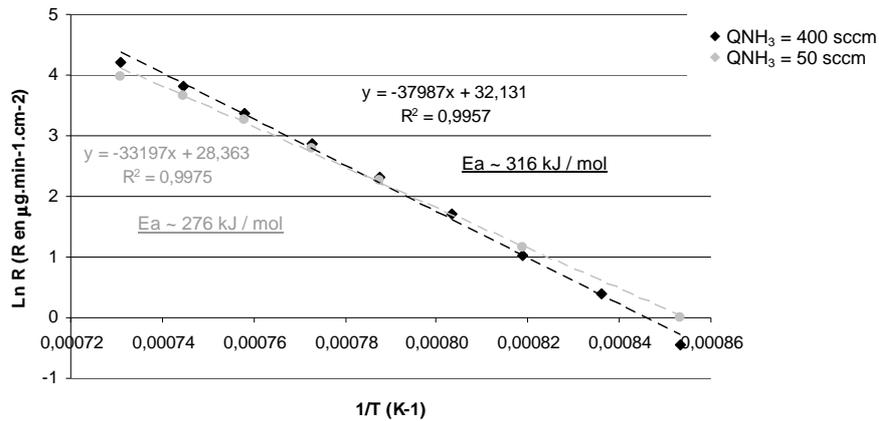


Figure 116 : Diagramme d'Arrhenius associé à la vitesse d'attaque du graphite polycristallin ($P = 10$ kPa)

3.2.2.3. Influence de la pression

Dans cette nouvelle phase de l'étude, le débit a été fixé à 400 sccm, condition pour laquelle la cinétique est vraisemblablement contrôlée par la réaction chimique de gazéification du carbone ; nous avons choisi d'opérer à une température modérée, soit 970 °C, et différentes pressions comprises entre 7 et 100 kPa ont été considérées.

D'après la figure 117, la vitesse varie linéairement avec la pression, en coordonnées logarithmiques, et l'ordre réactionnel apparent, n , par rapport à NH_3 , est égal à $0,32 \pm 0,04$.

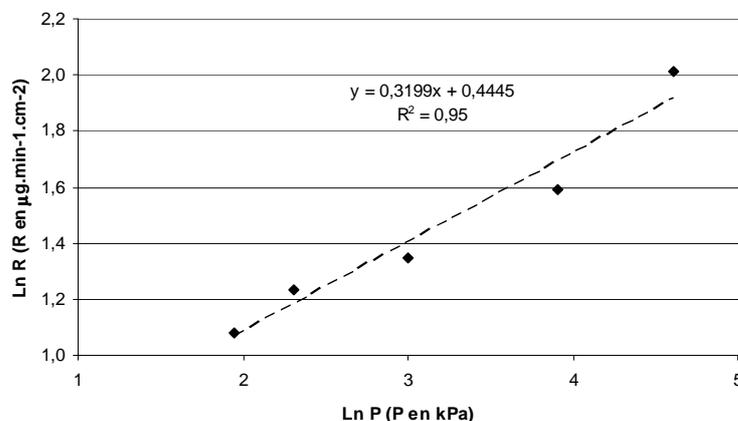


Figure 117 : Influence de P sur la vitesse d'attaque du graphite polycristallin ($T = 970$ °C ; $Q_{\text{NH}_3} = 400$ sccm)

3.2.3. Caractérisation du graphite, avant et après attaque

Dans la suite de nos travaux, les échantillons de graphite, initial et traité sous NH_3 , ont été caractérisés en termes de morphologie et de structure.

3.2.3.1. Analyse morphologique

Au vu de la figure 118, le graphite serait attaqué préférentiellement au niveau des défauts, c'est-à-dire au niveau des pores, des joints de "grains"² ou des zones où les couches de graphène sont fortement courbées. La surface rugueuse qui résulte de l'attaque révèle les "grains" de graphite les mieux organisés, avec des feuillettes droits et orientés aléatoirement. Il semblerait que la réactivité du carbone, lors de l'attaque par NH_3 , dépende de la structure du carbone à petite échelle (inférieure à la taille des grains) et qu'elle soit plus élevée aux endroits où la densité de défauts structuraux est la plus grande, autrement dit aux joints de "grains" et à proximité des nanopores.

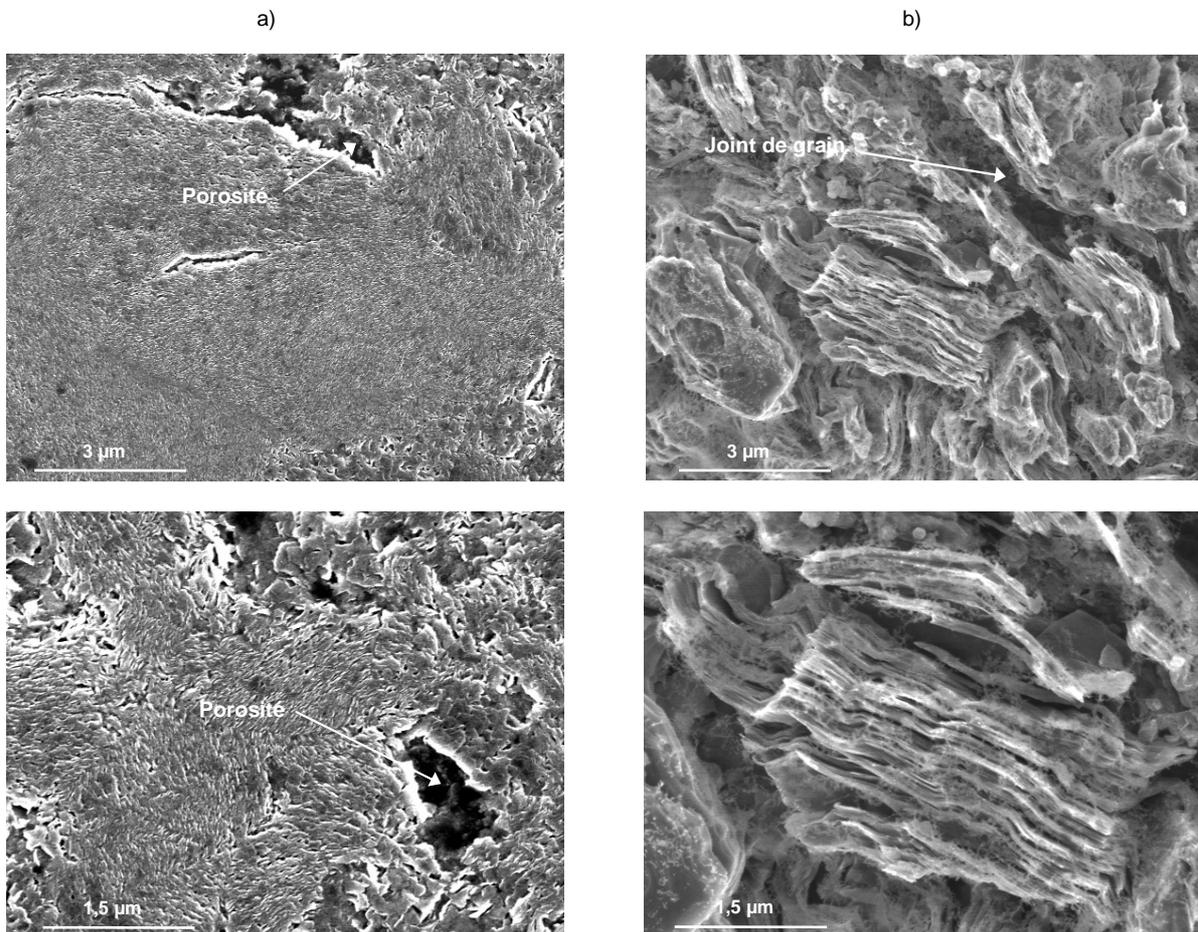


Figure 118 : Clichés MEB de graphite polycristallin, a) initial ou b) traité sous NH_3 , à deux grossissements différents

² Les "grains" de graphite sont en réalité des entités graphitiques denses, mais dont les couches de graphène sont fortement distordues ; elles ne constituent donc pas de grains au sens généralement utilisé (cristallites, domaines cohérents ou monocristaux).

3.2.3.2. Analyse structurale

Les deux spectres Raman, relatifs au graphite polycristallin, avant et après traitement à l'ammoniac, sont donnés à la figure 119. Dans les deux cas, les trois bandes étroites caractéristiques du carbone sp^2 sont identifiées : les bandes D et D', détectées respectivement vers 1350 et 1620 cm^{-1} , sont généralement observées dans les matériaux carbonés désordonnés, tandis que la bande G, repérée autour de 1580 cm^{-1} , serait plutôt relative au carbone graphitique [89, 90].

L'attaque via NH_3 conduit à un rétrécissement important des différentes bandes, indiquant que la surface de l'échantillon analysé possède une organisation structurale plus grande ; ceci confirme bien que l'attaque a consommé préférentiellement le carbone désordonné, conformément aux conclusions de l'analyse morphologique.

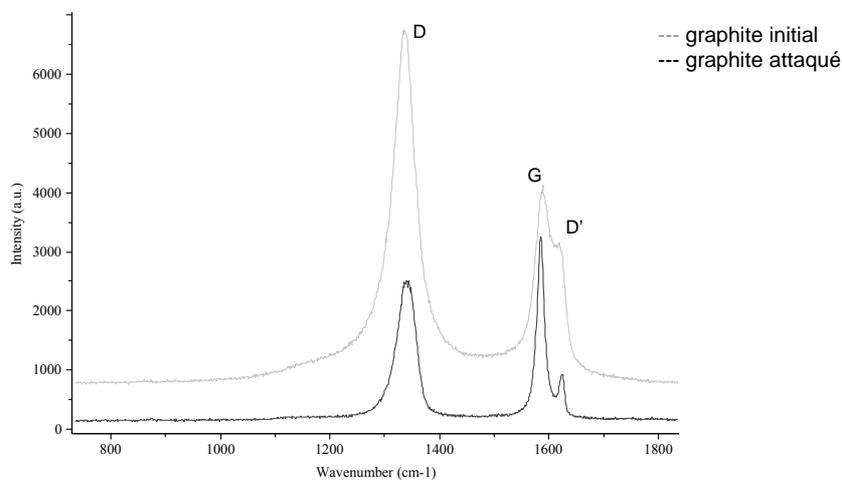


Figure 119 : Spectres Raman de graphite polycristallin, initial ou traité sous NH_3

3.3. ATTAQUE DE MOUSSE DE CARBONE VITREUX

3.3.1. Caractéristiques de l'échantillon étudié

Nous avons choisi d'attaquer, par la suite, une mousse de carbone vitreux : il s'agit d'un matériau isotrope, homogène à l'échelle macroscopique, comportant à l'échelle du nanomètre des couches de graphène très distordues et une cohérence quasiment nulle suivant l'axe c, comme en témoignent les figures 120 et 121.



Figure 120 : Caractéristiques des échantillons de carbone vitreux

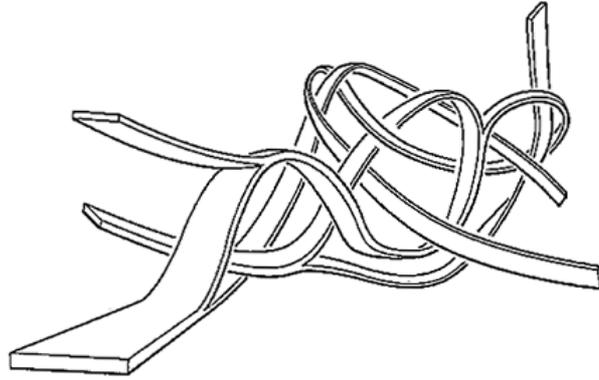


Figure 121 : Modèle de Jenkins de la structure du carbone vitreux

3.3.2. Variations de la vitesse d'attaque en fonction de Q_{NH_3} , T et P

3.3.2.1. Influence du débit

Dans un premier temps, nous avons cherché à préciser l'influence du débit sur la vitesse d'attaque de la mousse : la pression a été fixée à 10 kPa ; nous avons opté pour une température assez faible, de l'ordre de 850 °C, dans la mesure où la mousse s'est révélée extrêmement réactive ; enfin, des valeurs de débit d'ammoniac comprises entre 50 et 400 sccm ont été envisagées.

De façon similaire au graphite, deux domaines distincts apparaissent à la figure 122 : en-deçà de 150 sccm, la vitesse d'attaque augmente fortement avec le débit, alors qu'au-delà de 150 sccm, l'influence du débit sur la vitesse de perte de masse est beaucoup plus faible.

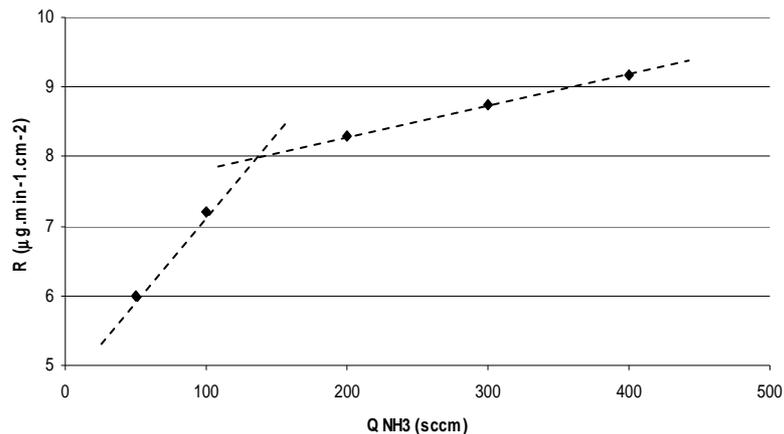


Figure 122 : Influence de Q_{NH_3} sur la vitesse d'attaque du carbone vitreux (T = 850 °C ; P = 10 kPa)

3.3.2.2. Influence de la température

Pour déterminer l'influence de la température sur la vitesse d'attaque de la mousse, nous nous sommes inspirés des résultats obtenus pour le graphite et nous nous sommes placés

dans des conditions a priori favorables à la réaction chimique de gazéification du carbone : le débit et la pression ont été fixées respectivement à 400 sccm et 10 kPa et une large gamme de températures, comprises entre 725 et 900 °C, a été explorée.

D'après la figure 123, le logarithme de la vitesse varie linéairement et fortement avec la température et il en résulte, d'après la loi d'Arrhenius, une énergie d'activation apparente élevée égale à $297 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$, très proche de celle obtenue dans le cas d'un substrat de graphite polycristallin.

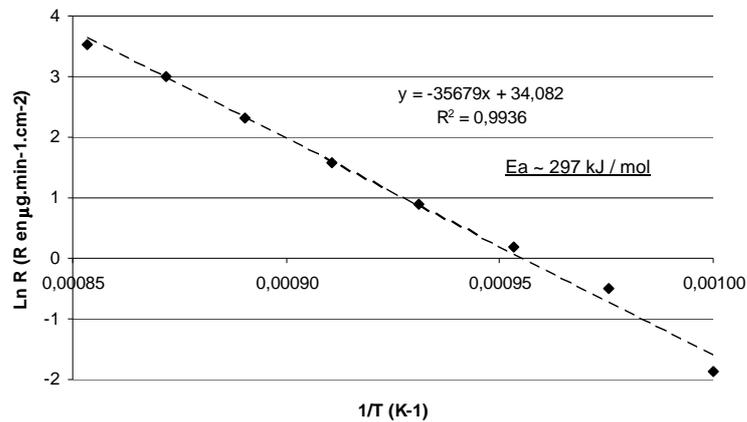


Figure 123 : Diagramme d'Arrhenius associé à la vitesse d'attaque du carbone vitreux (P = 10 kPa ; Q_{NH_3} = 400 sccm)

3.3.2.3. Influence de la pression

Enfin, l'effet de la pression d'ammoniac sur la vitesse de gazéification du carbone vitreux a été déterminé pour une température d'attaque de l'ordre de 850 °C et un débit de gaz réactif égal à 400 sccm.

Au vu de la figure 124, pour des pressions comprises entre 10 et 100 kPa, la vitesse de perte de masse de l'échantillon évolue linéairement avec la pression, en coordonnées logarithmiques, et l'ordre réactionnel apparent par rapport à NH_3 est égal à $0,33 \pm 0,01$. Là encore, cette grandeur cinétique est identique à celle mise en évidence pour un substrat de graphite polycristallin.

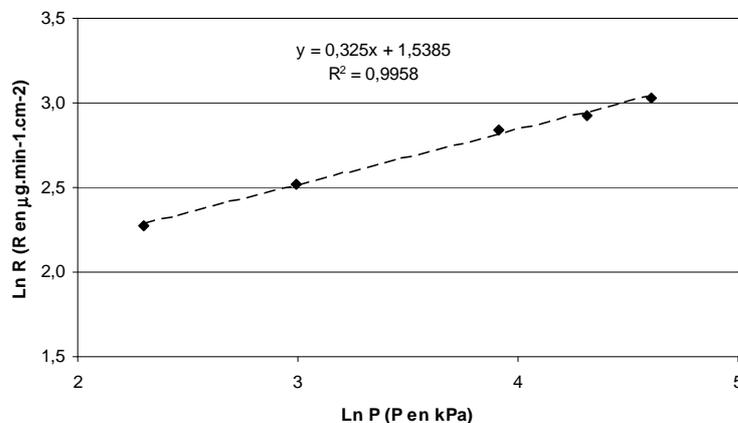


Figure 124 : Influence de P sur la vitesse d'attaque du carbone vitreux (T = 850 °C ; Q_{NH_3} = 400 sccm)

3.3.3. Caractérisation de la mousse, avant et après attaque

3.3.3.1. Analyse morphologique

L'évolution de la morphologie de la mousse de carbone, suite au traitement par NH_3 , a par ailleurs été précisée et deux clichés MEB sont proposés à la figure 125. L'échantillon attaqué semble présenter la même texture qu'un échantillon vierge, dans la mesure où la surface reste lisse, y compris aux plus forts grossissements.

Toutefois, de nombreuses fissures perpendiculaires à la surface, vraisemblablement des piqûres d'attaque, apparaissent : ces fissures, qui traversent partiellement les ligaments, pourraient résulter, localement, de concentrations de contraintes d'origine thermique (phénomène de fissuration sous-critique), provenant vraisemblablement du processus d'élaboration de la mousse.

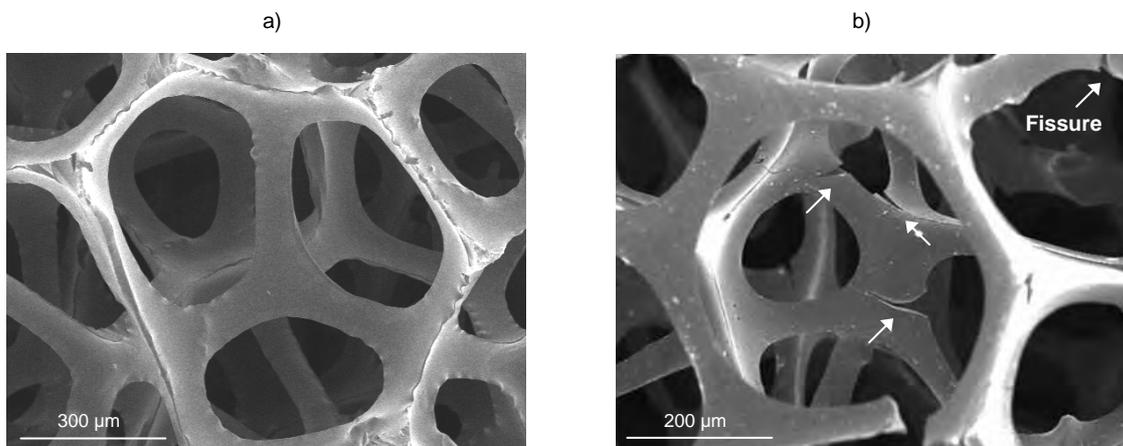


Figure 125 : Clichés MEB de carbone vitreux, a) initial et b) traité sous NH_3

3.4. AUTRES MATERIAUX CARBONES ATTAQUES

Outre les échantillons isotropes de graphite polycristallin et de carbone vitreux, plusieurs phases carbonées anisotropes ont été traitées sous NH_3 .

3.4.1. Pyrocarbone LHA

Un revêtement de pyrocarbone laminaire hautement anisotrope (LHA), élaboré par CVD sur un substrat cylindrique de graphite, a été considéré. Le traitement sous NH_3 , tel que $P = 10$ kPa et $700 < T < 1100$ °C, n'a révélé aucune perte de masse significative.

L'absence de réactivité du pyrocarbone pourrait s'expliquer par des raisons d'ordre thermique ou encore en terme de densité de défauts accessibles en surface : (i) en effet, il se pourrait que la gamme de températures explorée soit trop faible ; (ii) autre hypothèse envisageable : le pyrocarbone étant fortement anisotrope et ayant des couches de graphène alignées parallèlement au substrat, la densité de défauts, plus précisément la proportion de bords de plan émergeant à la surface, serait extrêmement faible.

3.4.2. Pyrocarbone graphitique et HOPG

Dans la suite de nos travaux, des échantillons de pyrocarbone graphitique (PG, Advanced Ceramics Corp.) et de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, Carbone Lorraine) ont été attaqués.

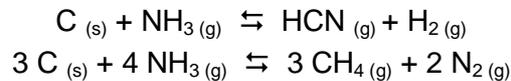
Ces matériaux carbonés, d'anisotropie extrêmement élevée, ont la particularité d'avoir des bords de plan très accessibles et très abondants au niveau des coupes transverses. Néanmoins, dans les mêmes conditions que précédemment, à savoir $P = 10 \text{ kPa}$, $T < 1100 \text{ °C}$, le traitement a montré que ces phases carbonées étaient elles aussi très peu réactives, avec une mauvaise reproductibilité des pertes de masse.

Il semble donc que la réactivité du carbone avec l'ammoniac ne soit pas uniquement liée à la présence de bords de plan, mais aussi, vraisemblablement, à l'organisation structurale au sein des couches de graphène, c'est-à-dire à la densité de défauts intraplans.

3.5. ANALYSE QUALITATIVE DE LA PHASE GAZEUSE

Toujours dans l'optique de préciser les mécanismes gouvernant l'attaque du carbone par NH_3 , il nous a semblé intéressant de compléter l'étude cinétique par une analyse sommaire de la phase gazeuse, notamment afin de déterminer les produits issus de la réaction de gazéification.

En effet, dans la littérature, deux schémas réactionnels distincts sont proposés pour traduire la consommation du carbone par NH_3 [78, 80], impliquant soit la formation de HCN, soit la production de CH_4 :



Deux campagnes expérimentales ont été mises en œuvre, avec et sans préforme carbonée : la pression a été fixée à 10 kPa , des débits d'ammoniac compris entre 35 et 400 sccm ont été envisagés, et des températures de l'ordre de 950 à 1060 °C ont été considérées.

Au vu des spectres IRTF de la figure 126, l'attaque du carbone par NH_3 conduirait majoritairement à la formation de HCN, mais des traces d'hydrocarbures (notamment CH_4) seraient également détectées.

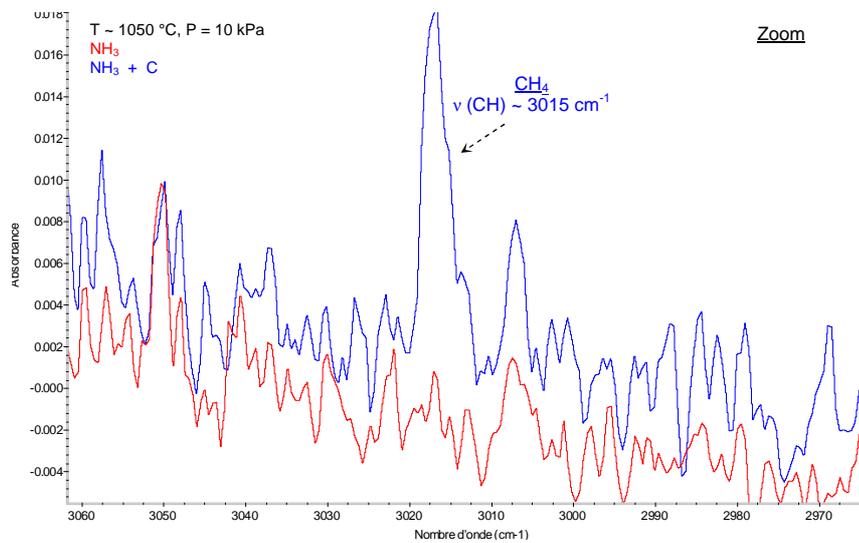
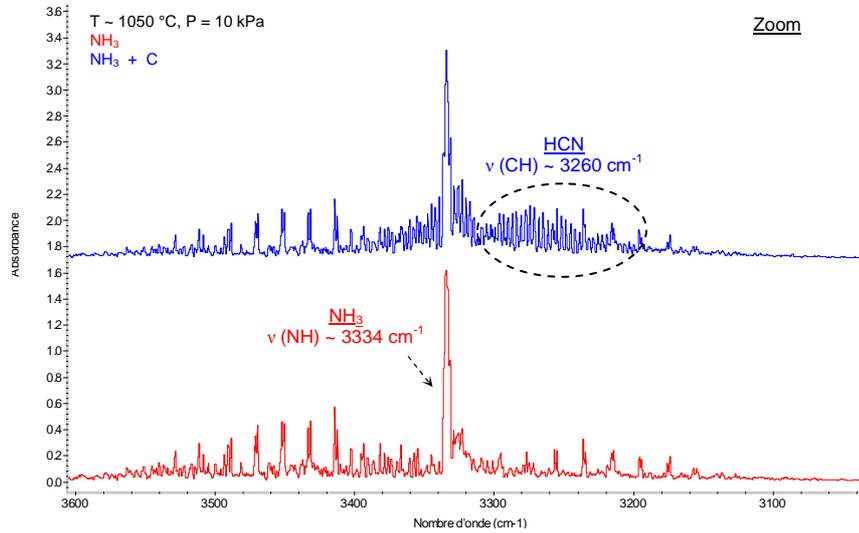
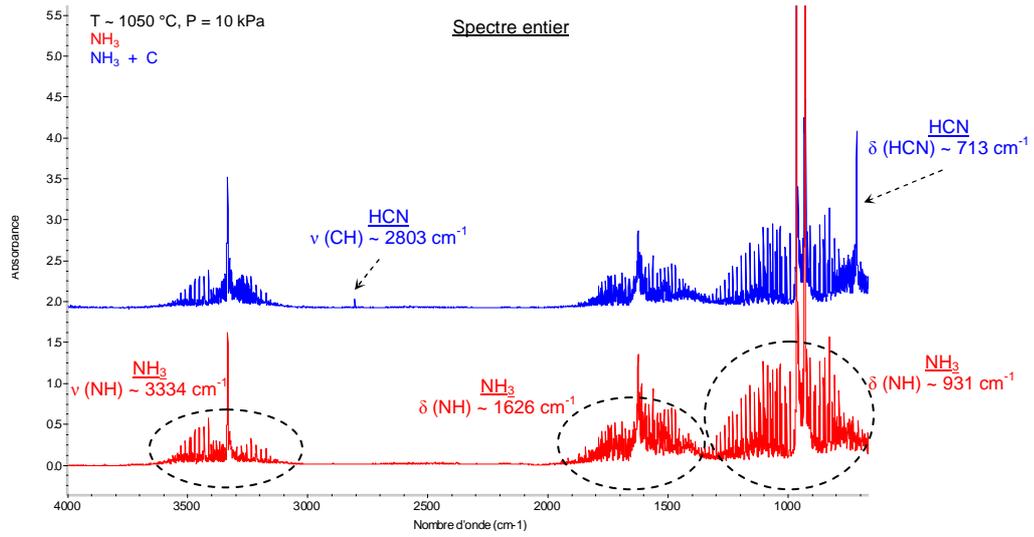


Figure 126 : Spectres IRTF d'ammoniac, seul ou en présence de carbone

4. ATTAQUE DE REVETEMENTS BIPHASES SiC / C PAR NH₃

Dans cette deuxième partie de l'étude, nous avons considéré des revêtements biphasés SiC / C (avec Si / C $\leq 0,25$), élaborés sur des substrats de silicium, dans les conditions {P = 5 kPa, T ~ 1000 °C et $\alpha = 0$ }.

4.1. TRAITEMENT D'ATTAQUE DE REFERENCE

D'après les résultats de l'étude cinétique exposés précédemment, l'attaque des phases carbonées est favorisée à haute température, haute pression et pour des débits de NH₃ élevés. Aussi, nous avons choisi de travailler à T ~ 1100 °C, P = 50 kPa et Q_{NH₃} = 400 sccm.

Si les valeurs de température et de débit correspondent aux valeurs maximales admissibles au niveau de notre installation CVD, pour ce qui est de la pression, elle a été limitée à 50 kPa (~ 376 torr), compte tenu du caractère toxique de HCN.

Les traitements réalisés à T ~ 1100 °C, P = 50 kPa, Q_{NH₃} = 400 sccm, pendant une durée de 3 h, se sont avérés particulièrement adaptés à l'élimination du carbone libre contenu dans les revêtements biphasés étudiés (C ~ 85 % at, e ~ 400 nm, S ~ 2 cm²).

4.1.1. Analyse structurale

D'après la figure 127, aucune des deux bandes caractéristiques du carbone sp², entre 1300 et 1600 cm⁻¹, n'apparaît sur le spectre Raman de l'échantillon traité sous NH₃, et seuls les deux pics relatifs au substrat de silicium, à 520 et 950 cm⁻¹, sont identifiés : la totalité du carbone libre présent initialement dans le revêtement biphasé a vraisemblablement disparu.

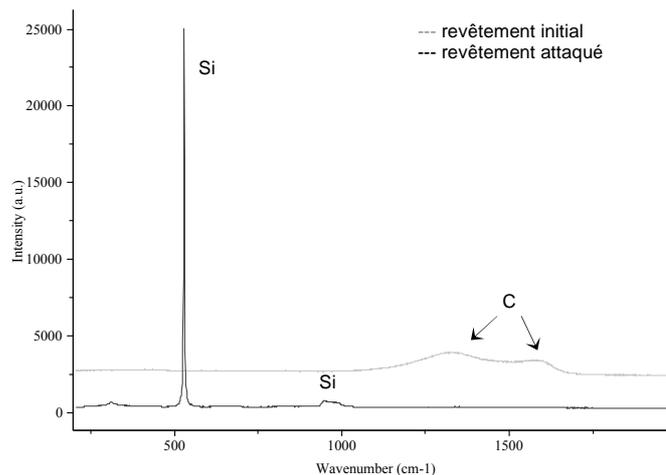


Figure 127 : Spectres Raman des revêtements initial (~ 85 % at de C) et attaqué (T ~ 1100 °C, P = 50 kPa et Q_{NH₃} = 400 sccm)

4.1.2. Analyse chimique

Des analyses chimiques par spectroscopie d'électrons Auger ont par la suite été réalisées et les profils de concentration obtenus sont donnés à la figure 128 : le traitement à l'ammoniac conduirait à une diminution de la teneur en carbone et parallèlement, des quantités importantes d'azote et d'oxygène seraient fixées.

La diminution de carbone mise en évidence précédemment résulterait de l'élimination complète du carbone libre contenu initialement dans le revêtement biphasé. D'autre part, pour ce qui est de la fixation d'azote, elle proviendrait nécessairement du gaz réactif : dans nos conditions de travail, le processus de gazéification du carbone entraînerait la formation d'un mélange de type {Si, N, C, O} à la surface de l'échantillon attaqué. De plus, la couche ainsi attaquée et transformée en oxycarbonitride aurait une épaisseur fortement réduite (de 400 à 150 nm environ). Enfin, concernant la forte teneur en oxygène, elle serait à rapprocher de la configuration adoptée pour les essais haute pression, mettant en communication l'enceinte et le tube réactionnel.

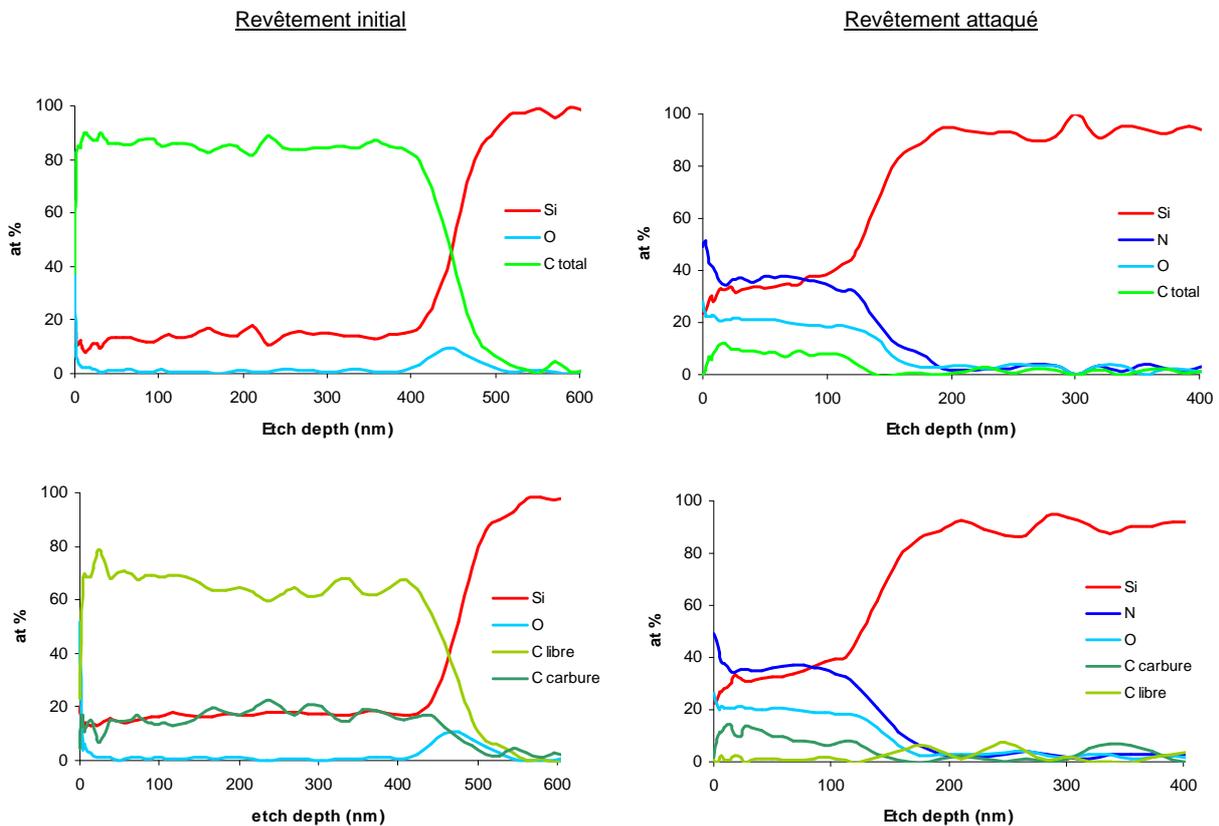


Figure 128 : Profils de concentration, obtenus par analyse Auger, des revêtements initial (~ 85 % at de C) et attaqué (T ~ 1100 °C, P = 50 kPa et Q_{NH₃} = 400 sccm)
 En haut : analyse globale du carbone – En bas : déconvolution C_{carbure} / C_{libre}

4.2. INFLUENCE DE LA PRESSION SUR L'ATTAQUE DE REVÊTEMENTS BIPHASES SiC / C

Dans un deuxième temps, un revêtement biphasé SiC / C (avec Si / C $\leq 0,25$) a été soumis à un traitement à base d'ammoniac à basse pression, dans les conditions {T ~ 1100 °C, P = 10 kPa, Q_{NH_3} = 400 sccm et t = 3 h}.

4.2.1. Analyse structurale

Le spectre Raman de l'échantillon attaqué, présenté à la figure 129, laisse apparaître, outre les deux pics fins du substrat de silicium, de larges bandes de faible intensité, entre 1300 et 1700 cm^{-1} , caractéristiques du carbone sp^2 : la teneur en carbone libre du revêtement a visiblement diminué (les pics caractéristiques du silicium du substrat n'étaient pas apparents à l'origine), mais la phase carbonée n'aurait été éliminée que partiellement.

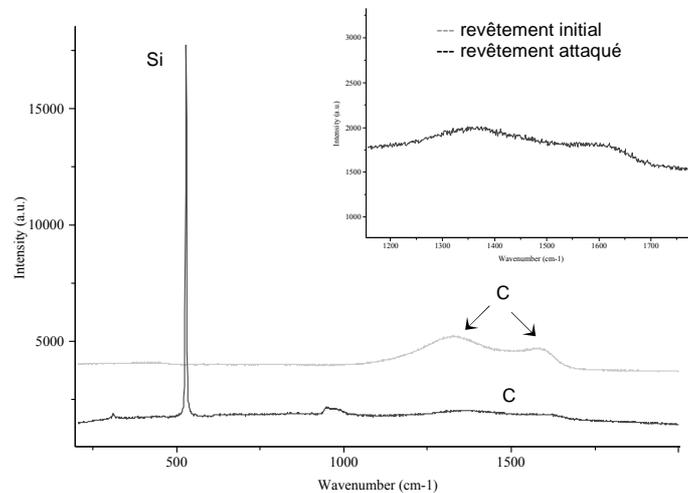


Figure 129 : Spectres Raman des revêtements initial (~ 85 % at de C) et attaqué (T ~ 1100 °C, P = 10 kPa et Q_{NH_3} = 400 sccm)

4.2.2. Analyse chimique

Les profils de concentration du revêtement biphasé SiC / C traité à 10 kPa, donnés à la figure 130, témoignent d'une large diminution de la teneur en carbone, associée à la fixation d'une quantité importante d'azote. Néanmoins, cette fois-ci, la composition de la couche superficielle n'est pas uniforme sur toute l'épaisseur et semble évoluer en deux temps.

Sur les 50 premiers nanomètres, à partir de la surface, un mélange de type {Si, N, C}, contenant à la fois du carbone libre et du carbone provenant de SiC est détecté.

En revanche, au niveau de la surface du substrat, une composante oxygénée supplémentaire est identifiée : il s'agit simplement de l'oxydation initiale du substrat, résultant de son exposition à l'air ambiant, qui apparaissait déjà sur le profil du revêtement initial.

Il semblerait donc que le carbone libre n'ait été éliminé que partiellement, avec cette fois encore, formation d'une phase carbonitride, voire oxycarbonitride à la surface de l'échantillon attaqué.

Au vu des analyses structurale et chimique, nous retiendrons qu'une augmentation de la pression favorise la cinétique d'attaque des revêtements biphasés SiC / C, ce qui est en accord avec l'ordre réactionnel positif par rapport à NH₃ mis en évidence lors de l'étude cinétique préliminaire.

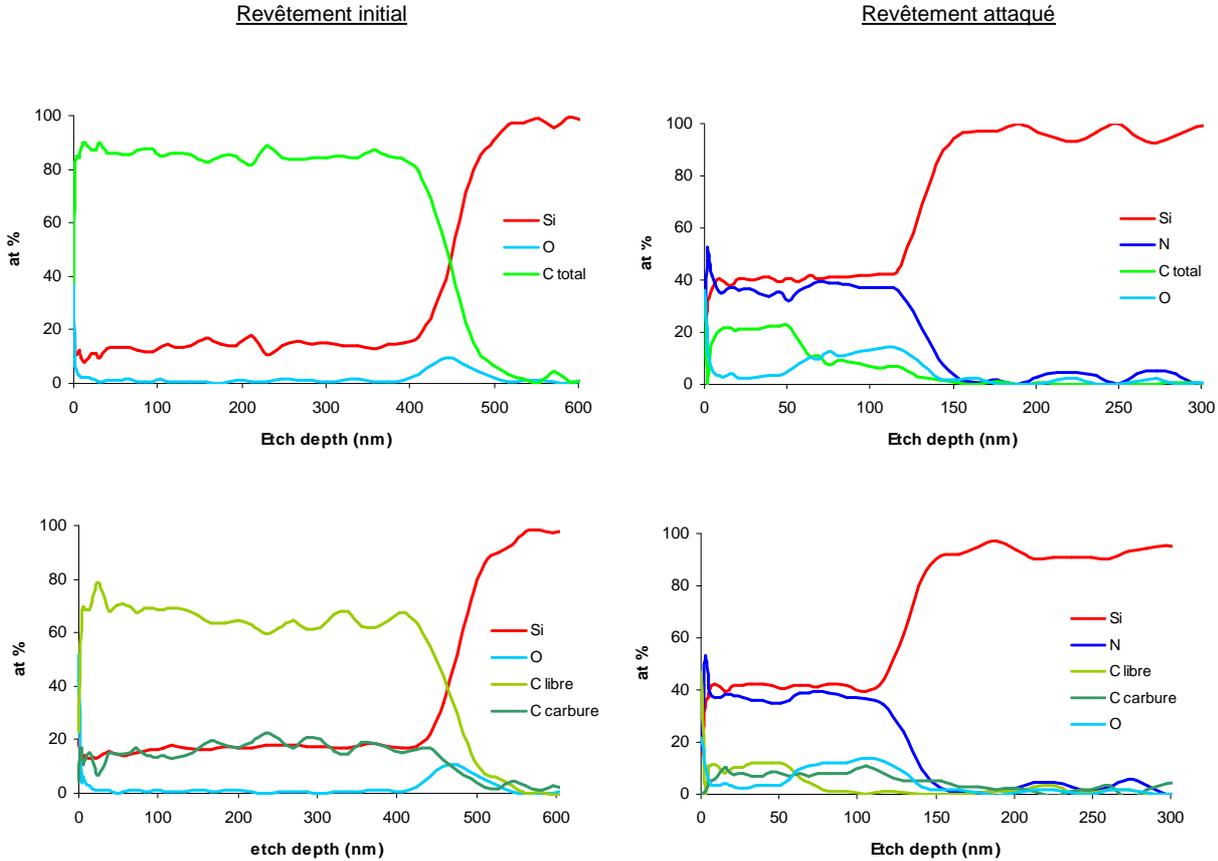


Figure 130 : Profils de concentration, obtenus par analyse Auger, des revêtements initial (~ 85% at de C) et attaqué (T ~ 1100 °C, P = 10 kPa et Q_{NH₃} = 400 sccm)
 En haut : analyse globale du carbone – En bas : déconvolution C_{carbure} / C_{libre}

4.3. INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE SUR L'ATTAQUE DE REVETEMENTS BIPHASES SiC / C

Dans la suite de nos travaux, il nous a paru intéressant de traiter, dans les conditions d'attaque de référence, soient {T ~ 1100 °C, P = 50 kPa, Q_{NH₃} = 400 sccm, t = 3 h}, un revêtement biphasé SiC / C élaboré dans les conditions {T ~ 1000 °C, P = 5 kPa, α = 0,5} dont la teneur globale en carbone s'élève à 60% at. au lieu de 85% at. Si nous avons montré, dans le chapitre 2, que la présence d'une zone interfaciale de ce type, entre deux couches de SiC, n'engendrait pas de décohésion, et n'avait donc pas besoin, a priori, d'être éliminée, ce traitement a été réalisé simplement en vue de compléter notre étude.

D'après la figure 131, le carbone libre contenu dans le revêtement biphasé aurait vraisemblablement été attaqué, dans la mesure où le pic caractéristique du substrat de silicium apparaît sur le spectre Raman de l'échantillon attaqué. Néanmoins, les deux bandes

relatives au carbone sp^2 demeurent elles aussi très intenses après le traitement à l'ammoniac, ce qui suggère que le carbone libre n'aurait été éliminé que très modérément. Il semblerait donc que l'attaque soit plus difficile lorsque que l'excédent de carbone est faible, probablement parce qu'il est moins accessible.

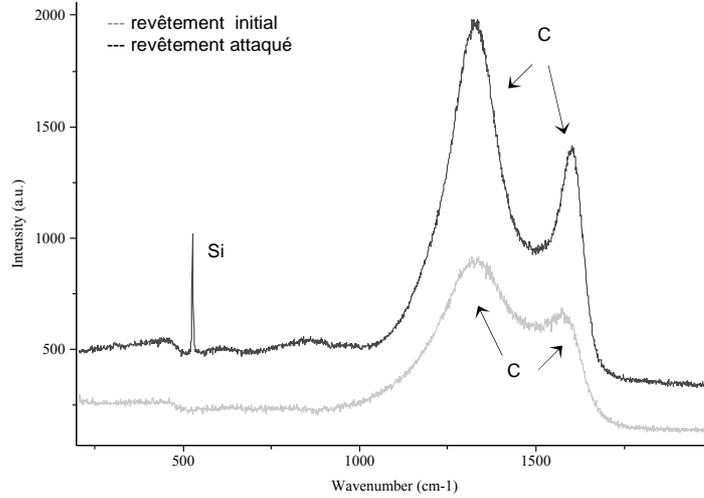


Figure 131 : Spectres Raman des revêtements initial (~ 60% at de C) et attaqué (T ~ 1100 °C, P = 50 kPa et Q_{NH3} = 400 sccm)

4.4. ATTAQUE DU SiC PAR NH₃

Enfin, pour évaluer la réactivité intrinsèque du SiC présent dans les revêtements biphasés SiC / C, nous avons cherché à mettre en évidence d'éventuelles interactions avec NH₃. Aussi, un revêtement de SiC élaboré dans des conditions standards {T ~ 1000 °C, P = 5 kPa, α = 3} a été soumis à l'action de NH₃ dans les conditions {T ~ 1100 °C, P = 50 kPa, Q_{NH3} = 400 sccm, t = 3 h}.

Les analyses chimiques ont révélé une très légère nitruration à la surface du revêtement de SiC : d'après la figure 132, une fine couche de 5 nm, riche en oxygène et en azote aurait été formée, suggérant une substitution des liaisons Si-C par des liaisons Si-N et Si-O.

Cette expérience confirme la faible réactivité du SiC vis-à-vis de NH₃.

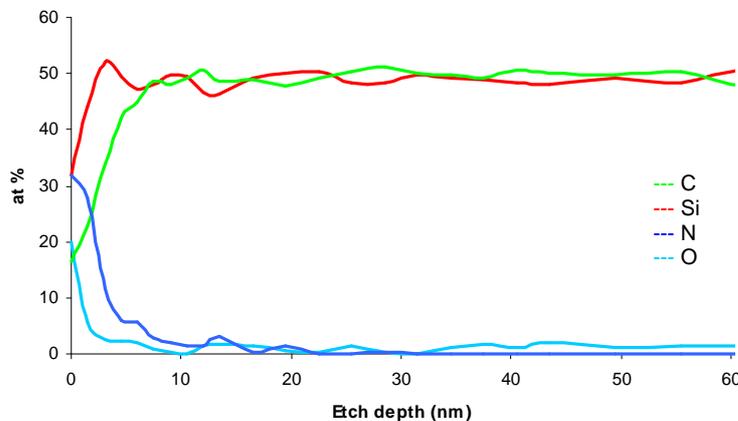


Figure 132 : Profil de concentration de SiC, obtenu par analyse Auger, après traitement via NH₃ (T ~ 1100 °C, P = 50 kPa et Q_{NH3} = 400 sccm)

5. CONCLUSIONS

Dans ce troisième chapitre, nous avons cherché à améliorer les propriétés d'adhérence des bicouches de SiC présentant une zone interfaciale extrêmement riche en carbone ; l'objectif était de mettre au point un traitement par voie gazeuse, à base d'ammoniac, susceptible d'éliminer la couche interfaciale indésirable.

La première phase de l'étude visait à expliciter les différents mécanismes gouvernant la gazéification du carbone par NH_3 et dans cette optique, plusieurs phases carbonées (isotropes ou anisotropes, plus ou moins organisées) ont été attaquées.

Le graphite polycristallin et le carbone vitreux sont apparus comme étant particulièrement réactifs, dans la mesure où des pertes de masse considérables ont été enregistrées, notamment à haute température, haute pression et pour des débits élevés de NH_3 . D'autre part, pour ces deux échantillons, les valeurs d'énergie d'activation et d'ordre réactionnel se sont avérées pratiquement similaires, à savoir $E_a \sim 300 \text{ kJ / mol}$ et $n_{\text{NH}_3} \sim 0,32$, laissant supposer que les mécanismes mis en jeu lors des deux processus de gazéification sont identiques. Enfin, il semblerait que la réactivité des matériaux carbonés soit directement liée à leur densité de défauts (bords de plans, mais aussi défauts intraplans plus nombreux dans le cas du carbone vitreux que du graphite).

Toujours dans l'optique de préciser les mécanismes gouvernant l'attaque du carbone par NH_3 , l'étude cinétique a été complétée par une analyse de phase gazeuse, afin de déterminer les produits issus de la réaction de gazéification ; l'intérêt de cette étude : se positionner face aux deux schémas réactionnels proposés dans la littérature, impliquant soit la formation de HCN, soit la production de CH_4 , lors de la consommation du carbone par NH_3 . Au vu des analyses IRTF mises en œuvre, HCN serait le produit majoritaire, mais de faibles quantités d'hydrocarbures, notamment CH_4 , ont également été identifiées.

La dernière partie du chapitre a été consacrée à l'attaque de revêtements biphasés SiC / C via NH_3 et nous avons pu déterminer un jeu de conditions, à savoir $\{T \sim 1100 \text{ °C}, P = 50 \text{ kPa}, Q_{\text{NH}_3} = 400 \text{ sccm}, t = 3 \text{ h}\}$, permettant d'éliminer la totalité du carbone libre contenu dans les zones interfaciales indésirables telles que $\{C \sim 85\% \text{ at}, e \sim 400 \text{ nm}, S \sim 2 \text{ cm}^2\}$.

Nous avons montré d'autre part, que le processus d'attaque était plus difficile lorsque la teneur en carbone libre était faible, vraisemblablement dans la mesure où ce dernier est moins accessible, au sein de la phase SiC.

Enfin, les traitements à base de NH_3 ne conduiraient qu'à une nitruration très superficielle des revêtements de SiC initialement présents.

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire a été consacré à l'étude des interfaces dans les revêtements bicouches de SiC, obtenus par CVD à partir du précurseur MTS / H₂. Il s'agissait, d'une part, de comprendre dans quelle mesure certains régimes transitoires, liés au procédé d'élaboration, pouvaient influencer sur l'adhérence des revêtements de SiC et d'autre part, de mettre au point un traitement susceptible d'améliorer les propriétés interfaciales des systèmes apparus comme peu adhérents.

Nous avons montré que les régimes transitoires résultant d'une diminution du débit d'hydrogène, avec formation d'hydrocarbures (tel que le benzène) en phase gazeuse, pouvaient conduire à des zones interfaciales extrêmement riches en carbone anisotrope. La présence de telles interphases, entre deux couches de SiC, s'est avérée pénalisante en terme d'adhérence dans la mesure où des décohésions ont été observées lors de tests de rayage.

Concernant les régimes transitoires liés à une diminution du débit de MTS ou de la température, de fortes teneurs en tétrachlorosilane ont été détectées en phase gazeuse, associées à la formation de zones interfaciales excédentaires en silicium ; les revêtements de SiC présentant ce type d'interphase ont été caractérisés ici encore à l'aide du test de rayage et se sont révélés, eux, fortement adhérents.

La similarité des structures cristallographiques du silicium et du SiC cubique pourrait expliquer que les interphases de type SiC / Si soient moins défavorables que celles de type SiC / C vis-à-vis de l'adhérence. D'autre part, en ce qui concerne plus précisément les zones interfaciales carbonées, nous avons mis en évidence que seules les interphases continues, autrement dit avec des teneurs en carbone et des épaisseurs suffisamment élevées, étaient néfastes : en effet, dans cette configuration, une véritable interruption est créée entre les deux couches de SiC voisines.

Pour clore notre étude, nous avons cherché à améliorer les propriétés interfaciales des revêtements peu adhérents et un traitement par voie gazeuse, à base d'ammoniac, permettant d'éliminer in-situ les couches carbonées indésirables a été mis au point. En éliminant ainsi la totalité du carbone excédentaire présent initialement dans les zones interfaciales critiques, notamment sous forme de cyanure d'hydrogène en phase gazeuse, des systèmes de type {SiC / (oxy)carbonitruure / SiC} ont été élaborés et se sont avérés, eux, peu sensibles aux phénomènes de décohésion interfaciale.

Quelques travaux complémentaires pourraient être envisagés.

Il serait intéressant de confirmer les résultats obtenus à partir des caractérisations mécaniques de type rayage, à l'aide d'un autre test d'adhérence, éventuellement le test par choc laser, dans le cas où des vitesses de dépôt élevées pourraient être mises en jeu (*température élevée, fort débit, réacteur tubulaire de petit diamètre...*).

D'autre part, en ce qui concerne les zones interfaciales siliciées, de plus fortes teneurs en silicium libre ainsi que des épaisseurs plus importantes pourraient être considérées, pour vérifier que la bonne adhérence des revêtements {SiC / "Si" / SiC} est due à la nature chimique de l'interphase et non à son épaisseur.

Enfin, des régimes transitoires plus complexes, résultant d'une variation simultanée du débit, de la température, voire de la pression, pourraient être étudiés. A priori, les phases transitoires qui combinent une diminution du débit d'hydrogène et une augmentation de la température et de la pression seraient les plus critiques en terme d'adhérence, dans la mesure où ces conditions favorisent la formation de carbone libre.

REFERENCES

- [1] "Silicon carbide", Encyclopedia of chemical technology, 5th edition, vol.22, 2006
- [2] "SiC ceramics, structure and properties of", Encyclopedia of materials science and technology, <http://www1.elsevier.com>
- [3] "Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse", Techniques de l'Ingénieur
- [4] Choy K.L.
"Chemical vapour deposition of coatings", Progress in Materials Science, 48, p.57-170, 2003
- [5] Park J. H., Sudarshan T.S.
"Chemical vapour deposition", ISBN 0-87170-692-X, 2001
- [6] Pauleau Y.
"Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse", ISBN 2-7462-0948-9, 2004
- [7] Zhang Y., Zhang J., Han J.
"Large scale fabrication of lightweight Si / SiC ceramic composite optical mirror", Materials Letters, 58, p.1204-1208, 2004
- [8] Liu Y., Cheng L., Zhang L.
"Oxidation protection of multilayer CVD SiC / B / SiC coatings for 3D C / SiC composite", Materials Science and Engineering A, 466, 1-2, p.172-177, 2007
- [9] Jones R.H., Giancarli L., Hasegawa A.
"Promise and challenges of SiCf / SiC composites for fusion energy applications", Journal of Nuclear Materials, 307-311, p.1057-1072, 2002
- [10] Kingon A.I., Lutz L.J., Liaw P.
"Thermodynamic calculations for the CVD of SiC", Journal of the American Ceramic Society, 66(8), p.558-566, 1983
- [11] Minato K., Fukuda K.
"CVD of SiC for coated fuel particles", Journal of Nuclear Materials, 149, p.233-246, 1987
- [12] Allendorf M.D., Melius C.F.
"Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si-C-Cl-H system", Journal of Physical Chemistry, 97(3), p.720-728, 1993
- [13] Moene R., Boon H., Schonman J.
"Coating of activated carbon with SiC by CVD", Carbon, 34(5), p.567-579, 1996
- [14] Christin F.
"Les composites carbone-carbone-carbure : une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température", thèse n°641, Bordeaux, 1979
- [15] Fishman G.S., Petuskey W.T.
"Thermodynamic analysis and kinetic implications of CVD of SiC from Si-C-H-Cl gas systems", Journal of the American Ceramic Society, 68(4), p.185-190, 1985

- [16] Kim Y, Choi J.T., Choi J.K.
"Effect of source gas composition on the synthesis of SiC / C functionally gradient materials by CVD", Materials Letters, 26, p.249-257, 1996
- [17] Gulden T.D.
"Deposition and microstructure of CVD-SiC", Journal of the American Ceramic Society, 51, p.424-427, 1968
- [18] Minato K., Fukuda K.
"Structure of CVD-SiC for coated fuel particles", Journal of Materials Science, 23, p.699-706, 1988
- [19] Brennfleck K., Fitzer E., Schoch G.
"CVD of SiC-interlayers and their interaction with carbon fibers and with multi-layered NbN-coatings", Proceedings, The Electrochemical Society, 84(6), p.649-662, 1984
- [20] Besmann T.M., Johnson M.L.
In Proc. Int. Symp. on Ceramic Materials and Components for Engines, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989
- [21] Fitzer E., Fritz W., Schoch G.
"Modelling of the chemical vapour impregnation of porous (carbon) substrates with SiC", High Temperatures-High Pressures, 24(3), p.343-354, 1992
- [22] Loumagne F.
"CVD du SiC à partir de MTS / H₂ : processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurale", thèse n°1044, Bordeaux, 1993
- [23] Sone H., Kaneko T., Miyakawa N.
"In-situ measurements and growth kinetics of CVD-SiC from MTS", Journal of Crystal Growth, 219, p.245-252, 2000
- [24] Reznik B., Gerthsen D., Zhang W.
"Microstructure of SiC deposited from MTS", Journal of the European Ceramic, 23, p.1499-1508, 2003
- [25] Hüttinger K.J.
"CVD in hot wall reactors : the interaction between homogeneous gas phase and heterogeneous surface reactions", Advanced Materials, 4(4), p.151-158, 1998
- [26] Lespiaux D.
"Processus de nucléation/croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD / CVI dans le système Si-C-H-Cl", thèse n°766, Bordeaux, 1992
- [27] Féron O., Chollon G., Langlais F.
"In-situ kinetic analysis of SiC filaments CVD", Diamond and Related Materials, 11, p.1234-1238, 2002
- [28] Brutsch R.
"CVD of SiC and its applications", Thin Solid Films, 126, p.313-318, 1985
- [29] Chin J., Gantzel P.K., Hudson R.G.
"The structure of CVD-SiC", Thin Solid Films, 40, p.57-72, 1977

- [30] Gi So M., Chun J.S.
"Growth and structure of CVD-SiC from MTS / H₂ in the temperature range of 1100 to 1400 °C", J. Vac. Sci. Technol., A 6(1), p.5-8, 1988
- [31] Schlichting J.
"CVD of SiC", Powder Metallurgy International, 12, 3 & 4, 1980
- [32] Josiek A.
"Nonstoichiometry and nanocrystallization of Si-rich CVD-SiC", Journal of Crystal Growth, 160, p.261-267, 1996
- [33] Kobayashi F., Ikawa K., Iwamoto K.
"Formation of carbon excess SiC from pyrolysis of MTS", Journal of Crystal Growth, 28, p.395-396, 1975
- [34] Yajima S., Hirai T.
"Siliconated pyrolytic graphite", Journal of Materials Science, 4(8), 1969
- [35] Kaae J.L.
"Relations between the structure and the chemical properties of fluidized-bed pyrolytic carbons", Carbon, 9, p.291-298, 1971
- [36] Kaae J.L., Reynolds G.H.
"Codeposited pyrocarbon-silicon carbide coatings for nuclear fuel particules", Journal of Nuclear Materials, 58, p.237-240, 1975
- [37] Feldman D.W., Parker J.H., Choyke W.J.
"Phonon dispersion curves by Raman Scattering in SiC : polytypes 3C, 4H, 6H, 15R and 21R", Physical Review, 173 (3), 1968
- [38] Jonas S., Ptak W.S., Sadowski W.
"FTIR in situ studies of the gas phase reactions in CVD of SiC", J. Electrochem. Soc., 142, 7, 1995
- [39] Hopfe V., Mosebach H., Erhard M.
"In situ FTIR emission spectroscopy in a technological environment : CVI of SiC composites", Journal of Molecular Structure, 347, p.331-342, 1995
- [40] Brennfleck K., Schneweis S., Weiss R., J. Phys. IV , 9, 1041, 1999
"In-situ-spectroscopic monitoring for SiC-CVD process control", Journal de Physique IV, 9(8), p.1041-1048, 1999
- [41] Berjonneau J.
"Mécanismes de dépôt par voie gazeuse de céramiques base Si-B-C", thèse n°3146, Bordeaux, 2006
- [42] Lepoche H.
"Mécanismes chimiques de CVD / CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane", thèse n°2657, Bordeaux, 2003
- [43] Darque-Ceretti E., Felder E.
"Adhésion et adhérence", ISBN 2-271-06092-3, 2003

- [44] Mittal K.L.
"Adhesion measurement of thin films", Electrocomponent Sci. Technol, 3(1), p.21-42, 1976
- [45] Pulker H.K., Perry A.J., Berger R.
"Adhesion", Surface Technology, 14, p.25-39, 1981
- [46] Roche A.
"Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence", Le vide, Les couches minces, n°257, mai-juin-juillet 1991
- [47] Valli J.
"A review of adhesion test methods for thin hard coatings", J. Vac. Sci. Technol. A4 (6), Nov / Dec 1986
- [48] Perry A.J.
"Scratch adhesion testing : a critique", Surface Engineering, 2(3), 1986
- [49] Rickerby D.S.
"A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion", Surface and Coatings Technology, 36, p.541-557, 1988
- [50] Chalker P.R., Bull S.J., Rickerby D.S
"A review of the methods for the evaluation of coating - substrate adhesion", Materials Science and Engineering, A140, p.583-592, 1991
- [51] Norme NF EN 1071-3
"Méthodes d'essai pour revêtements céramiques – Détermination de l'adhérence et autres modes de rupture mécanique par essai de rayure", 2005
- [52] Pauleau Y.
"Caractérisation et contrôle de revêtements de surface", Innovation128, 1998
- [53] Randall N.X., Favaro G., Frankel C.H.
"The effect of intrinsic parameters on the critical load as measured with the scratch test method", Surface and Coatings Technology, 137, p.146-151, 2001
- [54] Benjamin P., Weather C.
Proc. R. Soc. London, Ser. A, 254, 177, 1960
- [55] Weather C.
J. Vac. Sci. Technol., 12, 18, 1975
- [56] Laugier M.T.
"Adhesion of TiC and TiN coatings prepared by CVD on WC-Co-based cemented carbides", Journal of Materials Science, 21(7), p.2269-2272, 1986
- [57] Burnett P.J., Rickerby D.S.
"The relationship between hardness and scratch adhesion", Thin Solid Films, 154, p.403-416, 1987
- [58] Bull S.J., Rickerby D.S.
"Compositional, microstructural and morphological effects on the mechanical and tribological properties of chromium nitrogen films", Surface and Coatings Technology, 43-44, p.732-744, 1990

- [59] Arai T., Fujita H., Watanabe M.
"Evaluation of adhesion strength of thin hard coatings", Thin Solid Films, 154, p.387-401, 1987
- [60] Bull S.J.
"Failure modes in scratch adhesion testing", Surface and Coatings Technology, 50, p.25-32, 1991
- [61] Bull S.J.
"Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test", Tribology International, 30(7), 1997
- [62] Bucaille J.L., Felder E.
"Mécanique de l'essai de rayure sur polymères et métaux; modélisations et approches expérimentales", Matériaux et Techniques, 3-4, 2001
- [63] Vossen J.L.
"Measurements of film-substrate bond strength by laser spallation", Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings, 1978
- [64] Bolis C., Berthe L., Boustie M.
"Mécanismes de rupture sous sollicitation dynamique rapide", J. Phys. IV France, 106, 2003
- [65] Marshall D.B., Evans A.G.
"Measurement of adherence of residually stressed thin films by indentation : Mechanics of interface delamination", Journal of Applied Physics, 56(10), p.2632-2638, 1984
- [66] Chicot D., Démoréaux P., Lesage J.
"Mesure de la ténacité apparente d'interface par l'essai d'indentation interfaciale", Revue de métallurgie, 93(2), p.245-254, 1996
- [67] Pompidou S.
"Déviation des fissures par une interface ou une interphase dans les composites et les multicouches", thèse n°2694, Bordeaux, 2003
- [68] Lamon J., Rebillat F., Evans A.
"Microcomposite test procedure for evaluating the interface properties of ceramic matrix composites", Journal of the American Ceramic Society, 78(2), p.401-405, 1995
- [69] Kerans R.J., Rebillat F., Lamon J.
"Fiber-matrix interface properties of single-fiber microcomposites as measured by fiber pushin tests", Journal of the American Ceramic Society, 80(2), p.506-508, 1997
- [70] Valli J., Makela U., Matthews A.
"TiN coating adhesion studies using the scratch test method", J. Vacuum Sci. & Technol. A, 3(6), p.2411-2414, 1985
- [71] Chollon G., Vallerot J.M., Helary D.
"Structural and textural changes of CVD-SiC to indentation, high temperature creep and irradiation", Journal of the European Ceramic Society, 27, p.1503-1511, 2007

- [72] Walker P.L., Rusinko F., Austin L.G.
"Gas reactions of carbon", Adv. Catalysis, 11, p.133-220, 1959
- [73] Bergman J.
Gasbel, 39, p.117, 1896
- [74] Voerkelius
Dissertation, Hanover, 1909
- [75] Ing S.W.
Thesis, Mass. Inst. Tech, 1959
- [76] Sherwood T.K., Gilliland E.R., Ing S.W.
"Hydrogen Cyanide : synthesis from its elements and from ammonia and carbon", Industrial and Engineering Chemistry, 52(7), p.601-604, 1960
- [77] Sherwood T.K., Maak R.O.
"The reaction of ammonia with carbon at elevated temperatures", Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1(2), p.111-115, 1962
- [78] Van Dijen F.K., Pluijmakers J.
"The removal of carbon or carbon residues from ceramic powders or greenware with ammonia", Journal of the European Ceramic Society, 5, p.385-390, 1989
- [79] Sauvageot R., Wehrer P., Duval X.
"Nature et caractéristiques des réactions de l'ammoniac avec le carbone porté à très hautes températures", Journal de chimie physique, 81, p.65-72, 1984
- [80] Katsura M., Nishimaki K., Nakagawa T.
"Thermodynamics of the formation of CH₄ by the reaction of carbon materials by a stream of NH₃", Journal of Nuclear Materials, 258-263, p.839-842, 1998
- [81] *"Cyanure d'hydrogène et solutions aqueuses : fiche toxicologique"*
INRS, Edition 2006, ISBN 2-7389-1391-1
- [82] Liu Y.S., Hashimoto S., Abe K.
"X-ray photoelectron spectroscopy of nitride layer on SiC by thermal nitridation using NH₃", Materials Science Forum, 457-460, p.1549-1552, 2004
- [83] Liu Y.S., Hashimoto S., Abe K.
"Characterization of nitride layer on 6H-SiC prepared by high temperature nitridation in NH₃", Japanese Journal of Applied Physics, 44(1B), p.673-676, 2005
- [84] Rodriguez N.M.
"Hydrogen-carbon systems : carbon nano-fibers", Encyclopedia of materials science and technology, <http://www1.elsevier.com>
- [85] Sander D., Wulfhekel W., Hanbücken M.
"Preferential carbon etching by hydrogen inside hexagonal voids of 6H-SiC (0001) ", Applied Physics Letters, 81(19), p.3570-3572, 2002
- [86] Lahaye J., Ehrburger P.
"Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity", Series E : Applied Sciences, 192, 1991, ISBN 0-7923-1080-2

- [87] Hennig G.R.
"Electron microscopy of reactivity changes near lattice defects in graphite", Chemistry and Physics of carbon, 2, 1, 1966
- [88] Laine N.R., Vastola F.J., Walker P.L.
"The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction", J. Chem. Phys., 67, p.2030-2034, 1963
- [89] Vallerot J.M., Bourrat X., Chollon G.
"Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques", Carbon, 44 (9), p.1833-1844, 2006
- [90] Ferrari A.
"Raman spectroscopy of graphene and graphite : disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects", Solid State Communications, 143, p.47-57, 2007

ANNEXES

INTERFACES IN SILICON CARBIDE MULTILAYERED CERAMICS

Maud F. Placide, Francis P. Langlais, Georges O. Chollon

[Maud F. Placide] : placide@lcts.u-bordeaux1.fr

LCTS (UMR 5801 : CNRS-SPS-CEA-UB1) – 3, Allée de la Boétie – 33600 Pessac

Keywords : SiC, CVD transient stage, Adhesion

Abstract

The adhesion between a coating and a substrate is often the predominant factor in determining the performance and the reliability of coated engineering components working in harsh environments. In this paper, the adhesion between two layers of silicon carbide (SiC) prepared by Chemical Vapor Deposition (CVD) from the CH_3SiCl_3 (MTS) / H_2 gas precursor was studied. It appeared that an interfacial material occurring between the SiC layers and resulting from a brief modification of the CVD parameters during transient stages, could significantly affect the adhesion properties. More precisely, interphases of SiC containing a large excess of carbon were shown to be the most disruptive by causing decohesion phenomena.

1. Introduction

Advances in aeronautics, aerospace or nuclear industries imply that some materials are used in extremely severe environments. Such components are generally coated in order to be protected against corrosion, thermal shock or wear effects. Due to their outstanding properties [1] (*thermal stability, thermal conductivity, hardness or chemical inertness*), SiC coatings are currently used as protection in space mirrors [2], nuclear fuel [3] and refractory composites [4]. A key point for successful applications is a good adhesion between the coating and the substrate, or between the various layers of a multilayer coating.

When a SiC layer is deposited on another one, parameters such as pressure P , temperature T or partial flow rates Q_i (Q_{MTS} , Q_{H_2}) are drastically modified, corresponding to final or starting stages of deposition runs. Such transient phenomena locally

occur in the reactor with gradual variations of the parameters, resulting in the deposition of an interfacial material (*or interphase*) with altered physico-chemical properties, which may affect the adhesion between the CVD-SiC layers. These spontaneous transient processes being difficult to control, a study of simulated transient regimes is proposed in the present contribution. Three controlled transient processes, consisting respectively in a decrease of (i) temperature, (ii) MTS flow rate and (iii) H_2 flow rate are considered : the consequences on the gas phase composition, the physicochemical properties of the resulting interphase and the adhesion between SiC layers including such an interphase are assessed and correlated in the present work.

2. Experimental approach

2.1 CVD process

The experimental procedure consisted in preparing various types of SiC bilayers, as illustrated in Fig.1.



Fig.1 : SiC bilayer

The SiC deposits were processed in a low pressure hot wall CVD reactor, consisting of a vertical silica glass tube (460 mm length, 100 mm internal diameter) heated in its central part by radio-frequency induction through a graphite susceptor and a K-type thermocouple.

The experimental conditions for the deposition of the SiC layers were chosen as follows : (i) the total pressure was 5 kPa, (ii) the temperature was set

around 1000 °C, (iii) and the initial gas phase composition was defined by the ratio $\alpha = Q_{\text{H}_2} / Q_{\text{MTS}} = \alpha_0$.

Silicon wafers (20 mm length, 10 mm width, 0.5 mm thickness) were used as initial substrates : they were cleaned up with ethanol and heated in the CVD reactor under H_2 reduced pressure prior to deposition.

2.2 In situ analysis of the gas phase

The gas phase composition was determined by means of a Nicolet 550 Fourier Transform InfraRed (FTIR) spectrometer coupled to the CVD reactor : the infrared beam passes axially through the reactor, integrating signals due to the MTS precursor and the various species produced in the hot reaction zone. Moreover, a specific software able to record very short acquisitions and therefore to follow the CVD transient processes in real time, was used.

2.3 Characterization of the solid deposits

Auger Electron Spectroscopy (AES) and Raman MicroSpectroscopy (RMS) enabled to define respectively the chemical composition and the structure of the deposits. The Auger analyses were obtained with a VG 310-F spectrometer, simultaneously with Ar^+ etching : the atomic concentration profiles could be quantified by testing in similar conditions a commercial SiC wafer as a standard. The Raman scattering measurements were carried out using a Labram HR (Jobin Yvon) microspectrometer ($\lambda = 632.8$ nm, spectral resolution ~ 2 cm^{-1} , lateral resolution ~ 1 μm).

In addition to that, the structure of the coatings was examined at the nanometer scale with a Philips CM30-ST Transmission Electron Microscope (TEM) : cross sectional specimens were prepared successively by mechanical grinding and ion-milling to electron transparency.

2.4 Adhesion properties

The adhesion was evaluated by scratch testing. Indeed, among the various methods available to test the adhesion between a film and a substrate, the scratch and the laser photoacoustic shockwave tests were initially both considered suitable for hard coatings [5-7]. Nevertheless, in the present work, the laser test could not be applied due to the considerable thicknesses required for the SiC layers, incompatible with the CVD experimental conditions.

In the scratch adhesion test, a stylus is drawn over the coating surface, and a continuously increasing

normal force is generally applied until the coating scales off. Practically, the scratch tests were performed using a Tribotechnic Scratch Tester Millennium 100 apparatus equipped with a Rockwell C diamond stylus. The applied load ranged from 0 to 30 N, the loading rate was 30 N / min, and the scratches were about 7 mm long. The acoustic emission signals were recorded to monitor the damaging during testing.

The surface of the scratched bilayers was subsequently examined with a Jeol JSM-840 Scanning Electron Microscope (SEM) to observe the morphology, ad with a Weeco NT 1100 optical profilometer to characterize the topography.

3. Results and Discussion

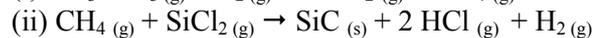
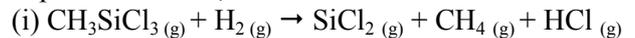
3.1 CVD-SiC

3.1.1. Analysis of the gas phase

In this paper, CVD-SiC layers are deposited by decomposition of CH_3SiCl_3 according to the overall chemical reaction :



More precisely, it deals with a deposition process in two steps, including (i) the homogeneous decomposition of MTS and (ii) the heterogeneous deposition of SiC, as described below :



In a first step, the gas phase was studied for $T \sim 1000$ °C, $P = 5$ kPa and $\alpha = \alpha_0$: in agreement with previous studies [8, 9], the homogeneous decomposition of the precursor was evidenced in Fig.2, as far as MTS and other gaseous species resulting from its decomposition at high temperature, such as $\{\text{CH}_4, \text{HCl}, \text{HSiCl}_3 \text{ and } \text{SiCl}_4\}$ were detected.

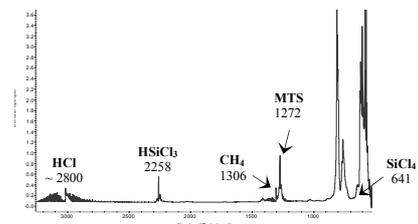


Fig.2 : FTIR spectrum of the gas phase in the MTS / H_2 system for $\{\alpha = \alpha_0 ; T \sim 1000$ °C}

In Fig.3, the peak areas of the intermediate species are represented as a function of temperature. Considering that the heterogeneous processes are

favoured at high temperature, the consumption of CH_4 and SiCl_4 beyond $900\text{ }^\circ\text{C}$ confirms their contribution to the deposition of SiC , as previously shown by various authors [8, 10].

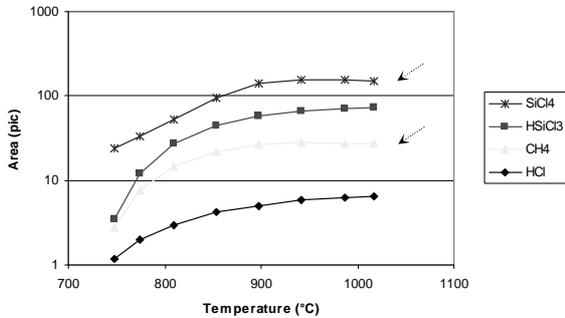


Fig.3 : Variations with T of the FTIR peak areas of the intermediate species in the MTS / H_2 system for $\alpha = \alpha_0$

3.1.2 Characterization of the deposits

The chemical analysis performed by AES pointed out that the CVD-SiC deposit was stoichiometric.

The Raman spectrum recorded from the same coating, in Fig.4, clearly exhibits two broad bands between 700 and 1000 cm^{-1} , corresponding respectively to the transverse and the longitudinal optic modes of cubic SiC : such large bands are rather characteristic of nanocrystalline SiC : besides the SiC phase, neither free silicon expected at $500\text{--}520\text{ cm}^{-1}$, nor free carbon typically evidenced at 1350 and 1580 cm^{-1} is detected, confirming the stoichiometry of the deposit.

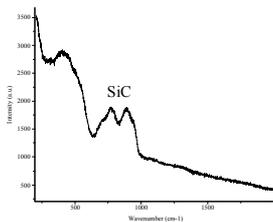


Fig.4 : Raman spectrum of a CVD-SiC deposit

Finally, TEM investigations were carried out in order to precise the structure of the deposit. In agreement with the literature [11, 12], the cubic form was identified : Fig.5 shows that the CVD-SiC coating deposited in these conditions consists of a nanocrystallised $\beta\text{-SiC}$ phase, with an average grain size of about 3 nm .

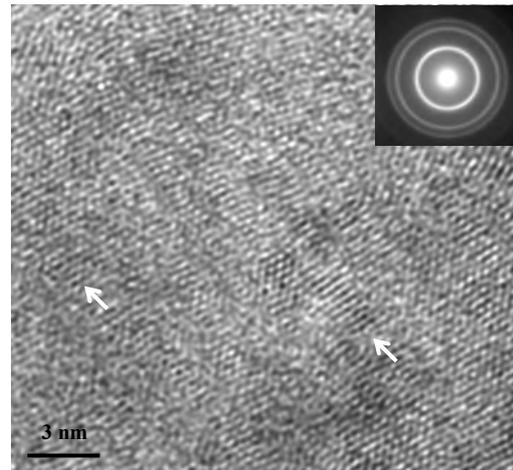


Fig.5 : High resolution image and Selected Area Electron Diffraction (SAED) pattern of the CVD-SiC coating

3.2 CVD transient stage : Decrease of Q_{H_2}

In the case of transient stages resulting from a decrease of Q_{H_2} , the experimental parameters T and P remained the same as those used for the CVD-SiC ($T \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 5\text{ kPa}$) : only the α ratio was decreased.

3.2.1. Analysis of the gas phase

The FTIR in-situ analyses revealed the presence of MTS, CH_4 , HCl , HSiCl_3 and SiCl_4 , as mentioned above. Moreover, hydrocarbon gaseous species C_2H_4 , C_2H_2 and C_6H_6 were detected, as illustrated in Fig.6.

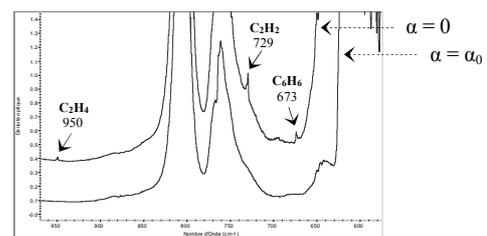


Fig.6 : FTIR spectra of the gas phase in the MTS / H_2 system for $\{\alpha = \alpha_0 \text{ and } 0 ; T \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}\}$

In Fig.7 and 8, the peak areas of the intermediate species were recorded as a function of temperature for $\alpha = 0$. As for the CVD-SiC coating ($\alpha = \alpha_0$), CH_4 and SiCl_4 are consumed beyond $900\text{ }^\circ\text{C}$, which confirms their contribution to the deposition of SiC . Besides, the concentration of the hydrocarbon species C_2H_4 and C_6H_6 decreases within the same temperature range suggesting an increase of the carbon content in the deposits.

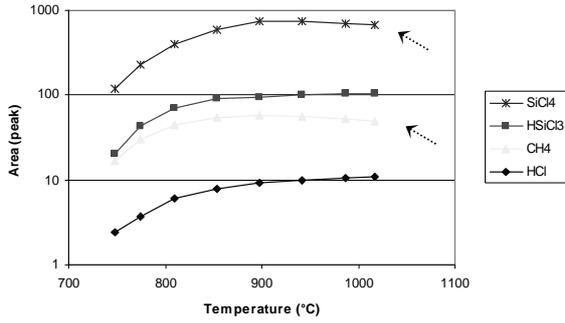


Fig. 7 : Variations with T of the FTIR peak areas of the various gas species in the MTS / H₂ system for $\alpha = 0$

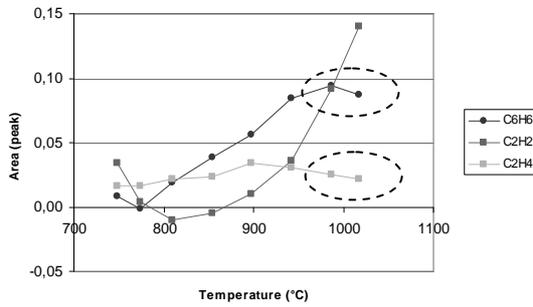


Fig. 8 : Variations with T of the FTIR peak areas of the hydrocarbon species in the MTS / H₂ system for $\alpha = 0$

3.2.2 Characterization of the deposits

In agreement with the detection of carbon source species in the gas phase, RMS and AES investigations evidenced that free carbon was co-deposited with SiC [11, 13], as shown in Fig 9 and table 1.

The Raman spectrum (Fig.9) exhibits two broad peaks between 1300 and 1600 cm⁻¹, corresponding respectively to the D and G bands typically observed in sp² carbon.

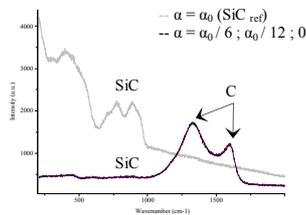


Fig. 9 : Raman spectra of deposits for $\alpha = \alpha_0 / 6 ; \alpha_0 / 12 ; 0$

Moreover, the AES analyses in table 1 establish that the carbon excess in the SiC / C co-deposits increases when the α ratio decreases from $\alpha_0 / 12$ to

0, e.g. when the gas phase is enriched in MTS (up to pure MTS).

		Deposit composition	
		SiC (%)	free C (%)
Gas phase	$\alpha = \alpha_0 / 6$	67	33
	$\alpha = \alpha_0 / 12$	43	57
	$\alpha = 0$	25	75

Table 1. Composition of deposits for $\alpha = \alpha_0 / 6 ; \alpha_0 / 12 ; 0$ determined by AES analyses

The SiC / C co-deposits were also submitted to TEM investigations, revealing the coexistence of two phases : β -SiC and free C(002), as illustrated in Fig.10. The carbon phase appeared anisotropic (*the graphene layers tend to get parallel to the substrate*) but still remains poorly organized (*distorted with short length*).

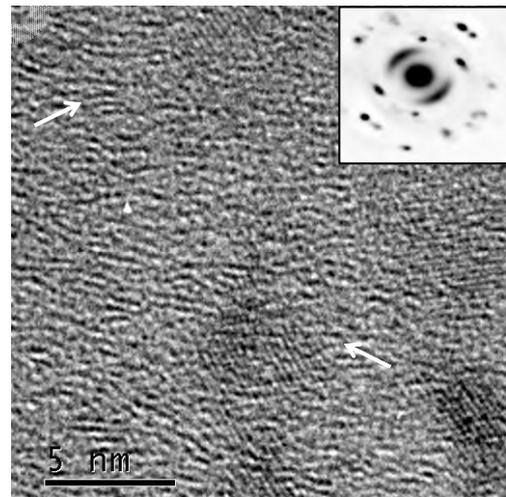


Fig.10 : High resolution TEM image and Selected Area Electron Diffraction (SAED) pattern of a SiC _{β} / C₀₀₂ co-deposit

3.2.3. Adhesion properties

In this part, scratch tests were performed on various SiC bilayers. The guideline consisted in modifying the features of the SiC / C interphase, and evaluating the resulting adhesion properties. More particularly, the effects of the composition and the thickness of the interphase were studied.

First of all, SiC / C interphases with (i) a large amount of free C (~ 75%) and (ii) thicknesses around 100 nm or 350 nm were tested.

For both configurations, an increase in the acoustic emission was detected when the applied loads were higher than 10 N, as shown in Fig.11. Microscopic

investigations of the surface of the scratched samples showed that this increase of the acoustic emission signal was directly correlated with the apparition of nodular dark areas on both sides of the scratch [14, 15], as illustrated in Fig.11. Such a morphology fully reminds that of C deposits [16], suggesting that the outer SiC layer was peeled off during scratching.

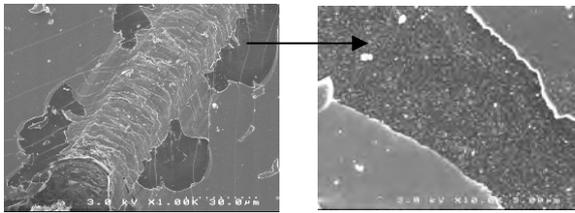
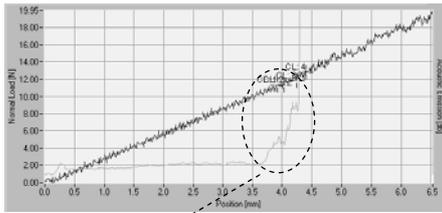


Fig.11 : Acoustic emission and morphology of a SiC bilayer with a SiC / C interphase during the scratch test

The topography of the scratched samples was also examined : Fig.12 confirms that the nodular dark regions correspond to cracks, whose depth equals the thickness of the outer SiC layer.

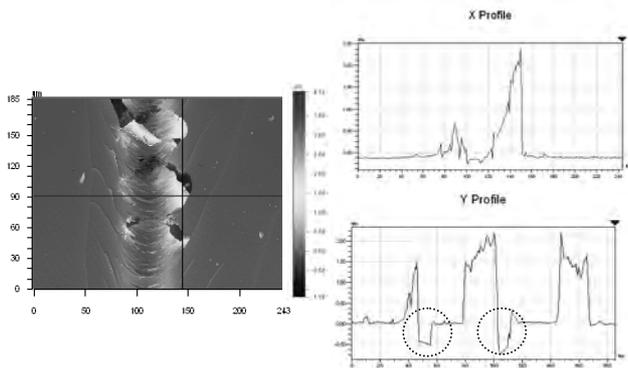


Fig.12 : 2D topography of the scratched surface of a SiC bilayer with a SiC / C interphase

Finally, the dark areas were submitted to AES analyses and revealed a large amount of free carbon (~ 75% at).

All these results clearly demonstrate the presence of C-rich areas peeled off, confirming the existence of decohesion phenomena of the outer SiC layer. The micrograph in Fig.13 illustrates the brittleness of interphases with a large excess of carbon.

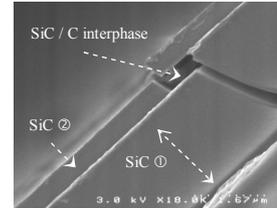


Fig.13 : SEM micrograph of a cross section of a SiC bilayer with a SiC / C interphase

In a second part, SiC / C interphases having either (i) a large excess of carbon (~ 75% at) but a thickness lower than 100 nm, or (ii) lower excesses of free carbon (~ 57% at or 33% at) and a thickness of about 200 nm were prepared and tested in the similar conditions. In all cases, the adhesion properties of the SiC bilayers were not altered as no peeling was observed after the scratch tests.

3.3 CVD transient stage : Decrease of Q_{MTS}

In the case of transient stages resulting from a decrease of Q_{MTS} , the experimental parameters remained unchanged ($T \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 5 \text{ kPa}$), except the α ratio which was increased.

3.3.1. Analysis of the gas phase

The FTIR studies enabled to detect the same gaseous species as those observed for $\alpha = \alpha_0$: MTS, CH_4 , HCl , HSiCl_3 and SiCl_4 .

In Fig.14, the peak areas of the intermediate species are represented as a function of temperature for $\alpha = 7 \alpha_0$. High amounts of SiCl_4 are consumed beyond $900 \text{ }^\circ\text{C}$, suggesting an increase of the silicon content in the coatings.

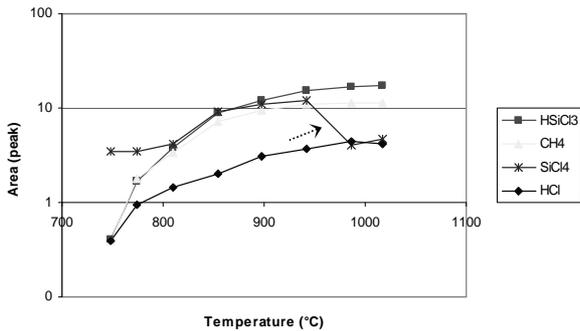


Fig.14 : Variations with T of the FTIR peak areas of the various gas species in the MTS / H₂ system for $\alpha = 7 \alpha_0$

3.3.2 Characterization of the deposits

In agreement with the high consumption of the silicon source (SiCl₄) in the gas phase, the RMS investigations evidenced the presence of free crystallized silicon co-deposited with SiC [11, 13], as illustrated in Fig. 15.

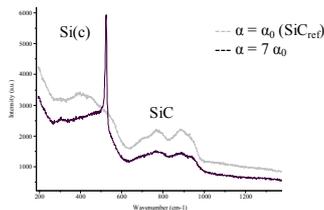


Fig.15 : Raman spectra of deposits for $\alpha = \alpha_0$ and $7 \alpha_0$

The chemical analysis by AES revealed a slight silicon excess of about 5% at.

3.3.3. Adhesion properties

The presence of a SiC/Si^(c) interphase between two CVD-SiC layers was not detrimental to the adhesion properties : peeling areas were indeed not observed at the surface of the scratched samples [14, 15].

3.4 Transient stage : Decrease of T

In this last section, transient stages resulting from a decrease of T (e.g. ~ 1000 °C → ~ 740 °C) were carried out, while P remained unchanged at 5 kPa and the α ratio was equal to α_0 .

3.4.1. Analysis of the gas phase

In Fig.16 and 17, the peak areas of the gaseous species were measured as a function of temperature, either continuously during a programmed linear ramp of temperature versus time, or instantly at various stabilized temperatures.

In Fig.16, from 456 °C to 740 °C, only MTS is detected and the slight decrease of its peak area can be explained by the thermal expansion of the gas phase. Beyond 740 °C, the decomposition of MTS occurs and the intermediate species CH₄, HCl, HSiCl₃ and SiCl₄ are observed. Therefore, 740 °C appeared to be the threshold temperature requested for the MTS decomposition and consequently the lower limit for the starting deposition.

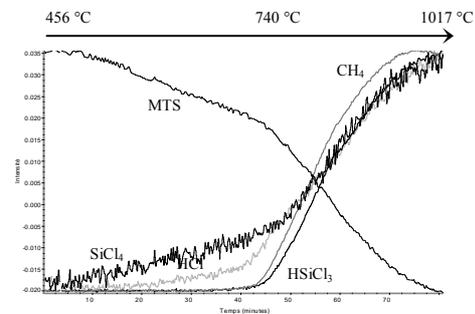


Fig.16 : Variations with T of the FTIR peak areas of the various gas species in the MTS / H₂ system for $\alpha = \alpha_0$ (programmed linear ramp of temperature versus time)

In Fig.17, when T ranges from 1000 °C to 740 °C, the peak areas of the gaseous species CH₄, HCl, HSiCl₃ and SiCl₄ decrease while the MTS precursor is less and less decomposed. Only SiCl₄ is detected in the gas phase at low temperature (T ≤ 800 °C) suggesting an increase of the silicon content in the coating.

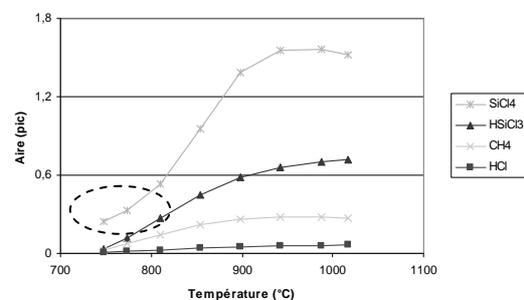


Fig.17 : Variations with T of the FTIR peak areas of the various gas species in the MTS / H₂ system for $\alpha = \alpha_0$ (at stabilized temperatures)

3.4.2 Characterization of the deposits

In agreement with the analysis of the gas phase, the Raman spectrum in Fig.18 evidenced that the CVD-SiC coatings are enriched in free amorphous silicon when the temperature is reduced [11, 13].

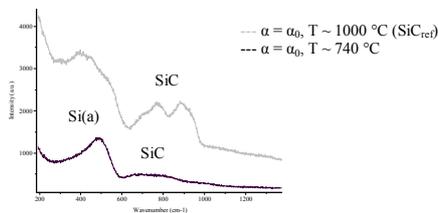


Fig.18 : Raman spectra of deposits for $\alpha = \alpha_0$, at ~ 740 and ~ 1000 °C

The AES analysis confirmed a slight silicon excess of about 5% at.

3.4.3. Adhesion properties

For the adhesion properties, the presence of such a SiC / Si^(a) interphase between two CVD-SiC layers, was not harmful : peeled off areas were indeed not observed at the surface of the scratched samples and no delating was detected within the SiC bilayer from fractured sections of the specimens (Fig.19).

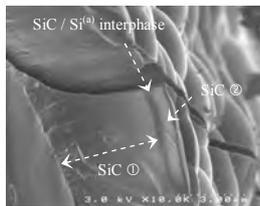


Fig.19 : SEM micrograph of a cross section of a SiC bilayer with a SiC / Si^(a) interphase

4. Conclusion

The present paper introduced the concept of transient stages in CVD of SiC from MTS / H₂ precursor, consisting in a brief modification of the experimental parameters (mainly temperature and gas composition), in the early or in the final stage of a deposition. More particularly, the influence of such CVD transient processes, on the adhesion properties in a SiC multilayer, was determined.

In the case of transient stages resulting from a decrease of Q_{MTS} or T, CVD-SiC interphases containing respectively free crystallized or

amorphous silicon were produced, probably owing to the presence of high amounts of SiCl₄ in the gas phase. Such SiC / Si interphases between two SiC layers were not harmful in terms of adhesion, at least when using the scratch test.

Considering transient stages resulting from a decrease of Q_{H₂}, it was evidenced that free carbon was codeposited with SiC, probably formed through hydrocarbon species like C₂H₄ and C₆H₆ in the gas phase. In terms of adhesion, interphases with a large excess of free carbon ($\sim 75\%$) and a thickness larger than 100 nm were found to be the most disruptive, by causing decohesion phenomena within the CVD-SiC multilayers.

References

- [1] Ault N.N. "SiC ceramics, structure and properties of", Encyclopedia of materials science and technology
- [2] Zhang Y., Zhang J., Han J. "Large scale fabrication of lightweight Si / SiC ceramic composite optical mirror", Materials Letters, 58, pp 1204-1208, 2004.
- [3] Jones R.H., Giancarli L., Hasegawa A. "Promise and challenges of SiCf / SiC composites for fusion energy applications", Journal of Nuclear Materials, 307-311, pp 1057-1072, 2002
- [4] Liu Y., Cheng L., Zhang L. "Oxidation protection of multilayer SiC / B / SiC coatings for 3D C / SiC composite", Mater. Sci. Eng. A, doi:10.1016/j.msea.2007.02.059
- [5] Valli J. "A review of adhesion test methods for thin hard coatings", J. Vac. Sci. Technol., A4, 1986
- [6] Perry A.J. "Scratch adhesion testing : a critique", Surface engineering, 2, 183, 1986
- [7] Rickerby D.S. "A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion", Surface and coatings technology, 36, 1988
- [8] Jonas S., Ptak W.S., Sadowski W. "FTIR in situ studies of the gas phase reactions in CVD of SiC", J. Electrochem. Soc., Vol.142, n°7, pp 2357-2362, 1995
- [9] Hopfe V., Mosebach H., Erhard M. "In situ FTIR emission spectroscopy in a technological environment", Journal of molecular structure, 347, pp 331-342, 1995
- [10] Loumagne F. "CVD du SiC à partir de MTS / H₂", PhD thesis n°1044, Bordeaux, 1993
- [11] Chin J., Gantzel P.K., Hudson R.G. "The structure of CVD-SiC", Thin Solid Films, 40, pp 57-72, 1977
- [12] So M.G., Chun J.S. "Growth and structure of CVD-SiC from MTS / H₂ in the temperature range of 1100 to 1400 °C", J. Vac. Sci. Technol., A6(1) pp 5-8, 1988

[13] Christin F. "*Les composites C-C-SiC*", PhD thesis n°641, Bordeaux, 1979

[14] Bull S.J. "*Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test*", Tribology International, 30, pp 491-498, 1997

[15] Bull S.J., Berasetegui E.G. "*An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing*", Tribology International, 39, pp 99-114, 2006

[16] Kaae J.L., Reynolds, J. Nucl. Mater., 58, pp 237-240, 1975

THE HIGH TEMPERATURE REACTION OF AMMONIA WITH CARBON MATERIALS AND SiC + C COMPOUNDS

M. Lalanne¹, M. Placide¹, F. Langlais¹, N. Capelle¹, H. Plaisantin², G. Chollon¹
¹ LCTS (UMR 5801 : CNRS-CEA-Safran-UB1) - 3, Allée de La Boétie, 33600 Pessac
² Snecma Propulsion Solide - Les Cinq Chemins, 33187 Le Haillan

Abstract

The present contribution aimed at developing a treatment under ammonia in order to eliminate free carbon in SiC-based fibers and coatings. The reaction of NH₃ with graphitic and non-graphitic carbon was first investigated within a large range of experimental conditions through kinetic measurements, in situ gas phase analysis and physicochemical analyses of the solid. The carbon etching rate is controlled by a heterogeneous reaction involving the formation of HCN. A selection of SiC-based fibers and coatings with various free carbon contents and structures was treated in ammonia according to the most favorable conditions. The composition depth-profiles of the treated SiC + C specimens revealed a reduction of the free carbon content and an introduction of nitrogen atoms through a reaction layer. The growth rate, the composition and the volume change of this layer significantly vary with the initial composition and microstructure.

1- Introduction

The properties of polycrystalline SiC-based materials are strongly influenced by the occurrence of free carbon resulting from the processing route. For instance, free carbon is believed to reduce the lifetime in air at moderate temperatures of polymer-derived Si-C-O fibers [1]. Also, specific CVD conditions leading to a high carbon excess can affect the adhesion of the coating on the substrate [2].

The development of a post-processing treatment of SiC-based materials, compatible with the fabrication of composites and enabling the elimination of free carbon, would be therefore of a great interest. Gas phase treatments are preferable to liquid routes, as they allow high temperature reactions and favor reproducibility and uniformity, while avoiding tricky operations (soaking, drying, rising...).

Carbon is readily eliminated by controlled oxidation in O₂, H₂O or CO₂ [3]. But Si-containing materials invariably lead to the formation of SiO₂ which is, though superficial, very difficult to get rid of afterwards. Another well known method to gasify carbon, without oxygen, is a treatment under flowing ammonia (NH₃) [4-6]. NH₃ reacts with carbon between 700 and 1200 °C producing HCN (evacuated in the gas phase) while on the other hand, a very limited nitridation of bulk SiC is expected within this temperature range [6].

The aim of the present contribution is to propose a treatment of SiC-based fibers and coatings, using pure ammonia as the gas reactive source, which effectively leads to the elimination of the free carbon phase through a significant thickness from the surface. For a better understanding and optimization of the process, the reaction between NH₃ and pure carbon is studied in a first step, through various approaches : kinetic measurements, gas phase analysis, morphological and structural analyses. A selection of free carbon-rich SiC-based fibers and coatings is subsequently treated in ammonia according to favorable conditions and analyzed in details to assess the effects of the treatments.

2- Experimental : Description of the SiC + C materials

Two types of fibers were considered : standard Nicalon from Nippon Carbon and Tyranno ZMI from UBE Industries. They both belong to the Si-C-O system, the later further containing traces of zirconium (table 1). The two fibers consist predominantly of nanometric SiC grains, an amorphous

SiO_{2x}C_{1-x} phase and free carbon [7-8]. Considering independently the SiC + SiO_{2x}C_{1-x} continuum (with tetrahedrally coordinated Si) and the free aromatic carbon (sp²), one can calculate the amount of free carbon from the elemental composition [8]. The Tyranno ZMI contains significantly less oxygen and more free carbon than the Nicalon (table 1).

	Si (at.%)	C (at.%)	O (at.%)	Zr (at.%)	C _{free} (at.%)	d _{SiC} (nm)
Nicalon	38.4	47.8	13.8	0	16.3	1.5
Tyranno ZMI	35.6	55.0	9.2	0.2	24.0	2.1

Table 1 : Chemical composition and structure of the Si-C-O fibers (from EPMA and XRD respectively)

The CVD coatings were deposited on a silicon wafer from a mixture of methyltrichlorosilane (MTS) and H₂, at a pressure P = 5 kPa and a temperature T = 1000 °C [2]. Their respective composition, uniform through the whole thickness (e_c), was varied by changing the flow rate ratio $\alpha = Q_{H_2} / Q_{MTS}$. A near stoichiometric composition was obtained for a well defined value α_0 (CVD₀) [2]. The SiC phase is mainly β and nanometric in that case [2]. Very large amounts of co-deposited free carbon (20 to 70 at.%) were obtained for lower α ratios (CVD₂₀, CVD₇₀) (Table 2, Fig 1). Transmission electron microscopy (TEM) and Raman microspectroscopy (RMS) did not reveal the SiC phase but evidenced free carbon with a very disordered structure, with short and distorted graphene layers associated with broad Raman bands. The carbon phase however displays some texturing, with the layers parallel to the substrate. Auger electron spectroscopy (AES) depth profiles showed the presence of oxygen at the interface which likely arises from a slight initial oxidation of the Si substrate (Fig. 1).

	Si (at.%)	C (at.%)	O (at.%)	C _{free} (at.%)	e _c (nm)	d _{SiC} (nm)
CVD ₀	50	50	< 2	0	> 1000	5-10
CVD ₂₀	40	60		20	200	-
CVD ₇₀	15	85		70	400	-

Table 2 : Chemical and structural features of the CVD SiC + C coatings (from AES and TEM respectively)

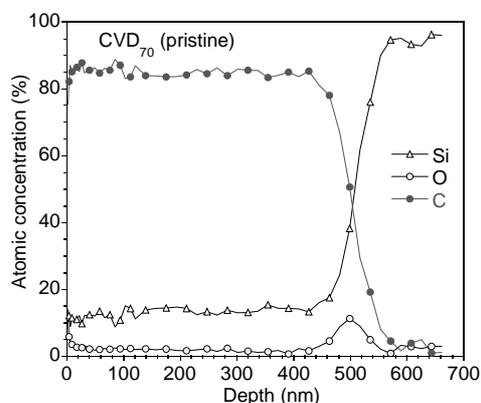


Fig. 1 : AES profile of pristine CVD₇₀ coating

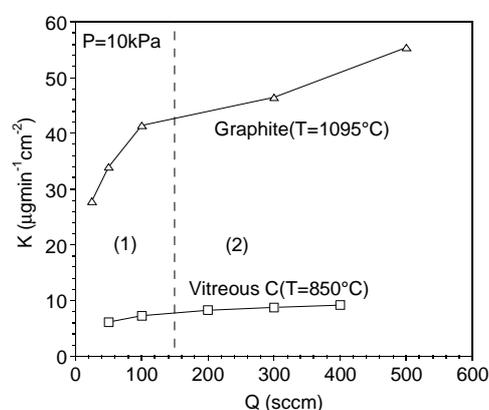


Fig. 2 : Influence of the NH₃ flow on the etching rate (K)

3- Results

3-1 The reaction between carbon and ammonia

The experimental set up used for the NH₃ treatments consisted of a vertical silica tube ($\varnothing = 23$ mm) heated in its central part by radio-frequency induction of a graphite susceptor. The temperature ($T < 1100$ °C), the pressure ($2 < P < 100$ kPa) and the NH₃ flow rate ($25 < Q < 500$ sccm) were all accurately controlled. The etching rate was measured in situ by hanging the specimens to a microbalance on top of the reactor.

3-1-1 Selection of the carbon specimens

The carbon specimens tested were chosen considering the structure / texture of the carbon phase in the SiC + C materials. The structure is poorly organized in both cases. In the fibers, the carbon domains are short and stacked in 2-3 graphene layers inserted between the SiC grains of the continuum, giving rise to an isotropic microstructure. In the C-rich CVD coatings (CVD₇₀), the carbon domains are much more abundant, thicker and longer, but also distorted though arranged in an anisotropic texture at longer scale.

A low density / anisotropy pyrocarbon coating of the WAL (weakly anisotropic laminar) type [9] (whose properties resemble those of the C-rich coating), deposited on a cylindrical graphite substrate ($\varnothing = h = 1$ cm, $S = 4.71$ cm²), was initially treated under NH₃ at 10 kPa up to 1100 °C. No significant weight loss was recorded unless the coating is cracked and reveals the graphite substrate.

The same treatment of the polycrystalline graphite substrate ($d = 1.86$ g.cm⁻³, 5 μm average grain size) indeed showed a significant weight loss in the same conditions beyond 900 °C, this in agreement with previous studies [4-6]. The much lower reactivity of pyrocarbon, as compared to polygraphite, was first attributed to the small number of carbon layer edges emerging at the surface of the as-deposited pyrocarbon coating [9]. To confirm this assumption, a HOPG specimen with a high proportion of edges at the surface was also tested in the same conditions. No reaction was detected up to 1100 °C. This result indicates that the reactivity of carbon with ammonia is not only related to the proportion of edges emerging at the surface but also to the structural organization of the graphene layers themselves, i.e., to the amount of in-plane structural defects. Emerging edges (due to the isotropic texture at long scale), porosity (7 %) and non-fully graphitic carbon (the material is heterogeneous and the coherent domains are actually much smaller than the apparent 5 μm grain size), are thought to be responsible for the high reactivity of the polycrystalline graphite specimen.

Finally, a high porosity vitreous carbon foam specimen (from CEA, France, $\varnothing = h = 1$ cm, $d_{\text{apparent}} = 0.04$ g.cm⁻³, $d_{\text{true}} = 1.7$ g.cm⁻³, $S_{\text{true}} = 13$ cm²) was also considered. The structure of vitreous carbon is isotropic at very short range and the graphene layers are extremely distorted and tangled with substantial in-plane defects [10]. The etching by NH₃ was observed from $T = 725$ °C at 10 kPa, confirming the major role of the structural defects at short range in the reactivity with NH₃.

3-1-2 Kinetic study

The influence of the NH₃ flow rate ($Q = 25$ -500 sccm) on the kinetics was first investigated. The total pressure was 10 kPa and the temperature chosen relatively high (1095 °C), for the less reactive graphite specimen and moderate (850 °C), for the more reactive carbon foam specimen. The etching rate (K in μg.min⁻¹.cm⁻²) was assessed from the weight loss for each flow rate within steady state, i.e., when the surface state of the specimen is supposed to be constant. Two distinct kinetic regimes are observed with a transition at about 150 sccm (Fig. 2). K increases strongly for low Q values (domain 1) and only very slightly for $Q > 150$ sccm (domain 2), suggesting a transition from a mass transfer (MT) controlled regime, to a regime controlled by chemical reactions (CR).

To confirm these assumptions, the influence of the temperature was studied for two different flow rates chosen within domains (1) and (2) respectively : $Q = 50$ sccm and $Q = 400$ sccm. For both flow rates, the etching rate of the graphite specimen obeys an Arrhenius law (Fig. 3). Although a slight decrease of thermal activation is observed around 1100 °C (especially for $Q = 50$ sccm), the apparent activation energy can be evaluated within the 900-1070 °C domain : 315 ± 8 kJ.mol⁻¹ at 400 sccm and 271 ± 7 kJ.mol⁻¹ at 50 sccm. Such a behavior suggests that kinetics are controlled by chemical reactions, as expected for $Q = 400$ sccm, but in disagreement with the previous paragraph at low Q (Fig. 2). Domain (1) might not be due to a true MT-controlled regime but rather to the NH₃ decomposition (equation 1) favored at high temperature and residence time (i.e., at low Q), giving rise to a less reactive H₂ / N₂ mixture [4-5].



To further study the carbon gasification reaction (in the CR-controlled regime), the flow rate was set to $Q = 400$ sccm ($P = 10$ kPa) and the influence of temperature on K was compared for both

the graphite and carbon foam specimens. Although the temperature domains investigated were distinct (due to the higher reactivity of the vitreous carbon foam), the apparent activation energies are close ($315 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for $T = 900\text{-}1070 \text{ }^\circ\text{C}$ and $294 \pm 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for $T = 725\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$, for graphite and vitreous carbon respectively) (Fig. 3, Table 3). This suggests that kinetics are controlled by a common chemical mechanism, the limiting step being likely the heterogeneous reaction between NH_3 and carbon (equation 2) :

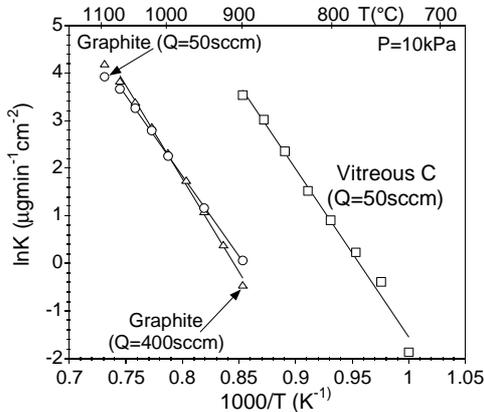


Fig. 3 : Influence of temperature on K

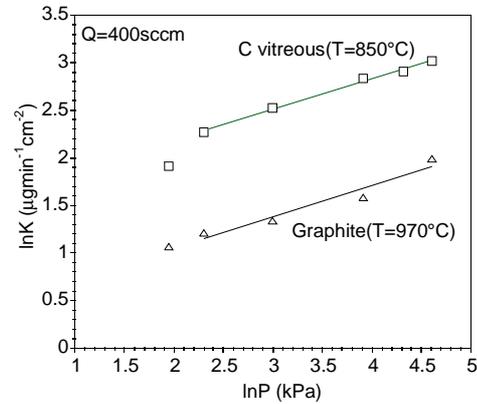


Fig. 4 : Influence of the total pressure on K

	T (°C)	P (kPa)	Q (sccm)	K_0 ($\mu\text{g.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)	E_a (kJ.mol^{-1})	n
C_{graphite}	900-1070	10-100	150-500	$4.7.10^{12}$	315 ± 8	0.32 ± 0.04
C_{vitreous}	725-900			$2.6.10^{13}$	294 ± 12	0.32 ± 0.01

Table 3 : Kinetic law parameters, for the graphite and vitreous carbon foam specimens.

The influence of the total pressure ($P = 7\text{-}100 \text{ kPa}$) was finally investigated for both materials within the CR-controlled regimes identified above : $Q = 400 \text{ sccm}$ and $T = 970 \text{ }^\circ\text{C}$ for graphite or $850 \text{ }^\circ\text{C}$ for vitreous carbon (Fig. 4). For pressures higher than 10 kPa , K follows a typical $K(P) = f(T) \times P^n$ law for the graphite and the vitreous carbon specimens, with very close apparent reaction orders $n = 0.32 \pm 0.04$ and 0.32 ± 0.01 , respectively. This behavior confirms that kinetics are both controlled by CR.

In conclusion of the kinetic study, the following general law for the etching rate can be proposed for both materials, provided kinetics are CR-controlled (Table 2) : $K(T,P) = K_0 \exp(-E_a/RT) P^n$.

3-1-3 FTIR in situ analyses

In order to clarify the mechanism involved in the carbon gasification and particularly to

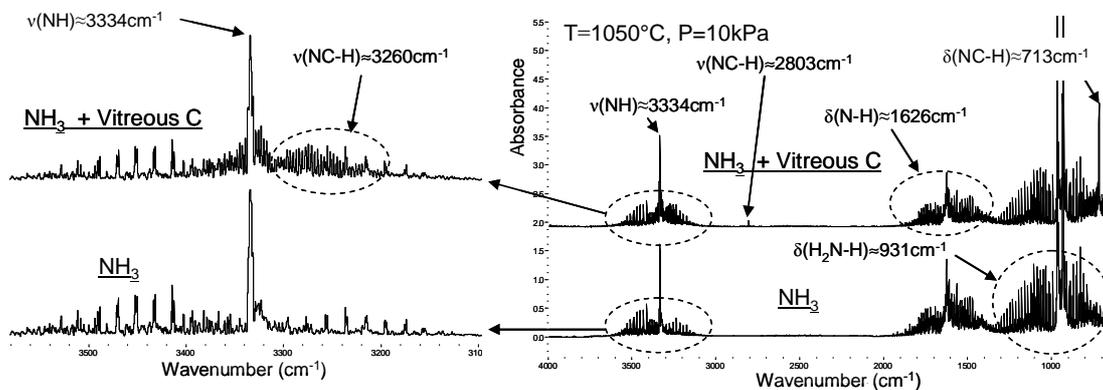


Fig. 5 : FTIR spectra of the gas phase in absence and in presence of the vitreous C foam in the hot zone

investigate the gas products, an in situ Fourier transform infrared (FTIR) analysis of the gas phase was performed at $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ kPa}$ and for gas flows ranging from 35 to 400 sccm.

Two experiments were carried out at $Q = 100\text{ sccm}$, in absence and in presence of an annular cylinder of vitreous carbon foam in the hot zone. The IR spectra clearly revealed the presence of HCN features ($\delta_{\text{NC-H}}$ at 713 cm^{-1} and $\nu_{\text{NC-H}}$ at 3260 cm^{-1}) resulting from the reaction of ammonia with carbon (Fig. 5). Although some traces of CH_4 were also detected, this study confirms that HCN is the major product of the gasification of carbon with ammonia (equation 2) [4-6].

3-1-4 Characterization of the etched carbon specimens

The morphology and the superficial structure of the etched specimens (which underwent a significant weight loss) were respectively examined by Scanning electron microscopy (SEM) and RMS. The poorly organized carbon (with distorted layers at the pore edges or grain boundaries) in graphite is etched preferentially (Fig. 6). The resulting surface is rough and reveals grains with a high organization, with straight and thick graphitic domains (Fig. 6). After etching, the Raman spectra showed a significant sharpening of the typical carbon bands (D, G and D' bands respectively at 1350 , 1580 and 1620 cm^{-1}) due to the apparent superficial ordering, i.e., to the selective etching of disordered carbon (Fig. 6). In contrast, the surface of the vitreous carbon remains very smooth up to the highest magnification and the Raman features are also unchanged after etching.

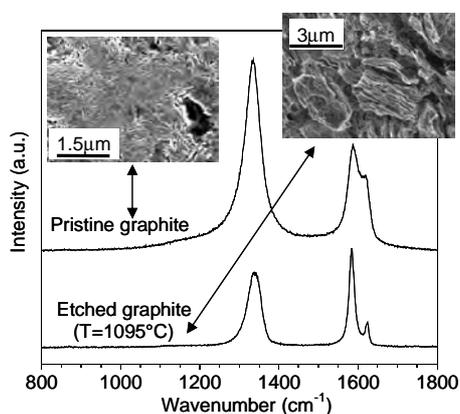


Fig. 6 : Raman spectra of pristine and etched graphite

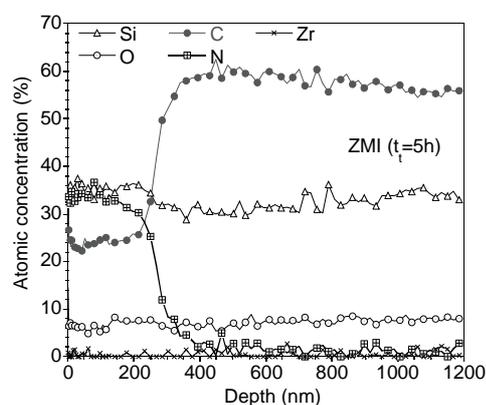


Fig. 7 : AES profile of the treated ZMI fiber ($t_t = 5\text{ h}$)

These observations confirm that the reactivity of NH_3 with carbon is rather related to its structural ordering at low scale (well below the grain size). A higher reactivity is observed for carbons with highly distorted graphene layers (e.g., intergranular carbon in polygraphite or most particularly vitreous carbon), involving a high density of in-plane structural defects [11].

3-2 The reaction of ammonia with the Si-C-O fibers

The Si-C-O fibers were treated in a resistive horizontal furnace equipped with a silica tube ($\varnothing = 60\text{ mm}$). The specimens were heated ($15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) at atmospheric pressure ($P = 100\text{ kPa}$) directly under the NH_3 flow (40 sccm) up to the treatment temperature $T_t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, for a dwell time ranging from $t_t = 1$ to 6 h.

AES depth profiles of the as-received and treated fibers were compared to assess the superficial chemical changes resulting from the reaction with ammonia. As expected, the carbon concentration is significantly reduced at the surface of the fiber. The carbon removal is however compensated by the nitridation of the surface ; the other element concentrations being almost unchanged (Fig. 7). The thickness of this surface reaction layer (e_{rl}) increases with t_t , while its composition remains relatively homogeneous. SEM analyses were conducted to observe the morphology of the reaction layers and compare their thickness with the values deduced from the AES profiles (e_{rl} was determined from five different specimens). The Nicalon fiber has a low reactivity ; the reaction layer is not revealed by SEM and its thickness is lower than 100 nm for $t_t \leq 6\text{ h}$ (Fig. 8). In

contrast, the reaction layer at the surface of the Tyranno ZMI fiber is 350 nm thick for $t_t = 3$ h and ~ 1000 nm for $t_t = 6$ h.

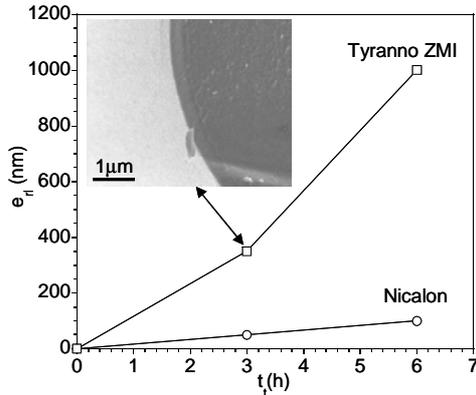


Fig. 8 : Influence of the treatment time t_t on e_n

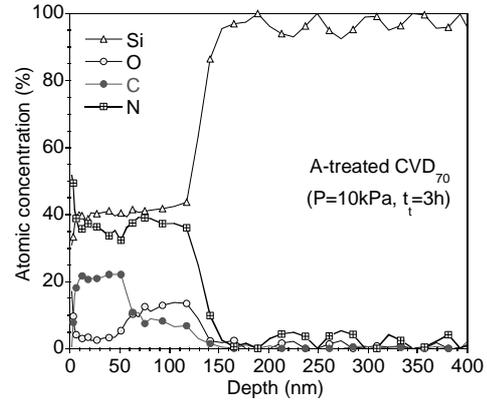


Fig. 9 : AES profile of the A-treated CVD₇₀ coating

3-3 The reaction of ammonia with the SiC + C CVD coatings

The CVD coatings were treated in the same apparatus as that described in paragraph 3-1. The specimens were heated under argon up to the treatment temperature $T_t = 1095$ °C, before the NH_3 flow is established ($Q = 400$ sccm). P was varied from 10 to 50 kPa and the duration of the treatment ranged from $t_t = 0.25$ h to 3 h (Table 4).

Treatment	Coatings / e_c (nm)	T_t (°C)	Q (sccm)	P (kPa)	t_t (h)
A	CVD ₇₀ / 400	1095	400	10	3
B	CVD ₇₀ / 400				3
C	CVD ₇₀ / 400			50	0.25
D	CVD ₂₀ / 200				3
E	CVD ₀ < 1000				3

Table 4 : NH_3 treatment conditions of the CVD SiC + C coatings

The first treatment (A) was performed on specimen CVD₇₀ ($C_{\text{free}} = 70$ at.%, $e_c = 400$ nm) at $P = 10$ kPa for $t_t = 3$ h. Except a weak residual, the original Raman carbon bands have almost vanished revealing the strong 520 cm^{-1} peak from the Si-substrate, indicating that the free carbon phase is nearly fully eliminated. The AES profile confirms that the C content is significantly reduced but it also reveals a significant nitridation through the whole reaction layer (Fig. 9). The oxygen (~ 12 at.%) is present at the interface probably arising from the initial contamination of the CVD₇₀ specimen at the substrate interface (Fig. 1). A deconvolution of the C_{KLL} peak concluded that some residual free carbon (10 at.%) was still present within the outer part of the reaction layer, in agreement with the RMS analyses. It is worthy of note that the conversion of the coating is associated with a decrease of about 65 % in thickness (Fig 1, 9). The treatment B of CVD₇₀ was strictly identical except that the pressure was set at $P = 50$ kPa. Carbon Raman bands are not observed in this case illustrating that free carbon is completely removed through the whole thickness. The AES profile indeed confirms that the carbon content is strongly reduced and assigned only to a carbide phase. However, a high oxygen concentration is detected throughout the reaction layer, likely due to a contamination during the NH_3 treatment. For the third treatment of CVD₇₀ (C), t_t was reduced to 0.25 h. The carbon bands are almost as strong as in the pristine coating but a new weak Si-peak from the wafer has appeared, indicating an only partial removal of the free carbon phase.

The CVD₂₀ specimen ($C_{\text{free}} = 20$ at.%, $e_c = 200$ nm) was also treated in similar conditions (treatment D, $P = 50$ kPa and $t = 3$ h). The surface of the resulting specimen is heterogeneous. Few spots are almost depleted of free carbon whereas the major part still shows strong Raman carbon features. It thus appears that although CVD₂₀ is half thinner and its initial free carbon content considerably lower, its removal by the reaction with NH_3 is impeded. Finally, the treatment of

stoichiometric CVD₀ coating in the same conditions (E) resulted only in a very superficial C depleted / nitrided reaction layer (< 5 nm).

4- Discussion and Conclusion

The study of the reaction between various carbon materials and NH₃ has shown that the etching rate is mainly controlled by the heterogeneous reaction involving the formation of HCN (equation 2). The kinetic law has been established within relatively wide conditions of gas flow, pressure and temperature (Table 3). The etching rate is apparently related to the structural organization of carbon at very short range (i.e. to in-plane defects) rather than the anisotropy at long range. The apparent activation energies (E_a) and reaction orders (n) are however similar for both types of carbon, indicating a common etching mechanism (equation 2).

This preliminary study allowed identifying the most favorable conditions for the etching of free carbon in the SiC + C materials : T ~ 1100 °C and P = 50-100 kPa. Under these conditions, few hours-treatments of the Si-C-O fibers and CVD SiC + C coatings effectively lead to the partial or total elimination of free carbon through few hundred nanometer-thick converted superficial layers. The carbon removal (equation 2) is also accompanied by a nitridation reaction. During the process, the N atoms replace gradually the C atoms in the silicon tetrahedral environment, while the oxygen atoms, present in some cases (e.g., in the Si-C-O fibers), remain bonded to silicon (equation 3).



The converted layer therefore consists of a silicon(oxy)carbonitride SiO_{2x}N_{4y/3}C_{1-x-y} continuum, essentially amorphous (but possibly also enclosing residual nanocrystalline SiC) and free carbon, if not fully eliminated. The free carbon phase gasification (equation 2) is favored by its accessibility through gas diffusion (NH₃ or other nitriding species inward and HCN outward), i.e., by an abundant and / or continuous C_{free} phase. This explains why the Tyranno ZMI is more reactive than the Nicalon fiber (C_{free} = 24 > 16.3 at.%) or why free carbon is fully eliminated in CVD₇₀ and not in CVD₂₀ (C_{free} = 70 > 20 at.%). The nitridation reaction (equation 3) is also enhanced by the accessibility of the SiC phase by the nitriding species, but also by the amount of SiC / C_{free} interfaces. The SiC phase in CVD₇₀ is not abundant but homogeneously dispersed in the continuous free carbon phase. It is therefore much more prone to nitridation than the coarse-grained and stoichiometric CVD₀ coating. The global conversion reaction is associated with a large volume reduction, depending on the initial free carbon content. The reaction layer is however dense and smooth, suggesting improved properties in terms of chemical inertness (e.g., in oxidation resistance) or coating adherence (through the removal of anisotropic carbon).

References

- 1) Forio P., Lavaire F., Lamon J., J. Am. Ceram. Soc. 2004 ; 87(5) : 888-893
- 2) Placide M., Langlais F., Chollon G, Proceedings of the 16th ICCM, CD-ROM 2007
- 3) Shadle L.J., Berry D.A., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2002 ; 6 : 771-832
- 4) Badger R.M., J. Am. Chem. Soc., 1924 ; 46 : 2166-2172.
- 5) Sherwood T.K., Gilliland E.R., Ing S.W., Indust. Eng. Chem., 1960 ; 52(7) : 601-604
- 6) Van Dijen F.K., Pluijmakers J., J. Eur. Ceram. Soc., 1989 ; 5(6) : 385-390
- 7) Kumagawa K., Yamaoka H., Shibuya M., Ceram. Eng. Sci. Proc., 2000 ; 19(3) : 65-72
- 8) Chollon G., J. Eur. Ceram. Soc., 2000 ; 20(12) : 1959-1974
- 9) Langlais F., Le Poche H., Lavenac J., Proceedings - Electrochemical Society, PV 2005-09 : 73-86
- 10) Jenkins G.M., Kawamura K., Ban L.L., Proc. Royal Soc., 1972 ; A327 : 501-517
- 11) Vallerot J.M., Bourrat X., Mouchon A., Chollon G., Carbon, 2006 ; 44(9) : 1833-1844