



**HAL**  
open science

# Interfaces dans les matériaux céramiques multicouches

Simon Thibaud

► **To cite this version:**

Simon Thibaud. Interfaces dans les matériaux céramiques multicouches. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2010. Français. NNT: . tel-03624663

**HAL Id: tel-03624663**

**<https://hal.science/tel-03624663>**

Submitted on 30 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.

# THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

**Simon THIBAUD**

Ingénieur de l'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE DE  
BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

**INTERFACES DANS LES MATÉRIAUX  
CÉRAMIQUES MULTICOUCHES**

Soutenue le 22/12/2010

**Après avis de :**

MM. F. MAURY, Directeur de recherche du CNRS, CIRIMAT, Toulouse  
A. DENOIRJEAN, Chargé de recherche du CNRS, SPCTS, Limoges

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Devant la commission d'examen formée de :**

MM. J.-M. HEINTZ, Professeur, ICMCB, Pessac  
F. MAURY, Directeur de recherche du CNRS, CIRIMAT, Toulouse  
A. DENOIRJEAN, Chargé de recherche du CNRS, SPCTS, Limoges  
M. ANDRIEUX, Maître de conférence, LEMHE, Orsay  
F. TEYSSANDIER, Directeur de recherche du CNRS, LCTS, Pessac  
J. LAMON, Directeur de recherche du CNRS, MATEIS, Lyon  
R. PAILLER, Ingénieur de recherche HC du CNRS, LCTS, Pessac  
S. BERTRAND, Ingénieur de recherche, SPS, Le Haillan

**Président**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Examineur**

**Examineur**

**Directeur de thèse**

**Directeur de thèse**

**Ingénieur de suivi**



# REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse, initié par SNECMA PROPULSION SOLIDE (groupe SAFRAN) s'est déroulé au sein du Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS - Unité Mixte de Recherche CNRS - SPS - CEA - Université de Bordeaux 1).

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma gratitude envers Alain Guette et Francis Teyssandier, directeurs successifs du LCTS, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et m'avoir permis de réaliser ces travaux de thèse dans les meilleures conditions.

Ce travail a été encadré par René Pailler, ingénieur de recherche hors classe du CNRS et Jacques Lamon, directeur de recherche du CNRS. Je tiens à remercier chaleureusement René, pour son soutien constant, quelles que soient les périodes traversées, quelles fussent plus ou moins riches, scientifiquement. Merci aussi pour les diverses - mais enrichissantes - discussions, tant personnelles que professionnelles. Son contact m'a beaucoup apporté. Je remercie aussi Jacques Lamon, pour son aide et ses conseils, tout au long de ce travail, et ce malgré mon côté chimiste, développé parfois au détriment de la mécanique.

Je suis très reconnaissant envers Sébastien Bertrand et Jacques Thébault, ingénieurs de recherche à SNECMA PROPULSION SOLIDE, pour m'avoir permis de mener à bien cette thèse, selon mes propres directions de recherche. Merci pour la confiance que vous m'avez témoignée et les encouragements que vous m'avez si bien prodigués.

Ce travail a été jugé par M. Francis Maury, directeur de recherche du CNRS au CIRIMAT, et M. Alain Denoirjean, chargé de recherche du CNRS au SPCTS. Je les remercie pour cela et pour leur participation au jury. A ce même titre, j'adresse mes remerciements à M. Jean Marc Heintz, professeur de l'université de Bordeaux 1 et à M. Michel Andrieux, maître de conférence au LEMHE.

Durant ces trois années, j'ai bénéficié d'un excellent soutien scientifique et technique. Pour cela, je tiens à remercier vivement Vincent Couroneau, pour son aide indispensable sur le réacteur CVI et pour tout ce qu'il m'a appris. Je remercie sincèrement Stéphane Jouannigot, pour sa constante

disponibilité lors de la réalisation d'essais d'indentation. Je remercie également Georges Chollon pour toutes les discussions on ne peut plus instructives, son soutien a été d'une grande importance.

Un grand merci à Antoine Raillet qui, lors de son stage de fin d'étude, a réalisé un travail exceptionnel.

Bien sûr, je voudrais remercier l'ensemble des membres du LCTS, ceux qui sont passés, ceux qui y sont et ceux qui y resteront, pour la bonne humeur et pour l'ambiance à laquelle ils contribuent tous les jours. Travailler à leur côté a rendu ma "tâche" beaucoup plus agréable. Merci particulièrement aux passagers du bureau 71, aux résistants des mots croisés et à Guigui le Mécano.

Enfin, le Merci final revient à ma famille, qui s'est toujours intéressée à mon travail, malgré le côté ardu du sujet et Merci à Amélie (puis à Emma!) pour son soutien primordial, au quotidien, du début à la fin.





*It has to start somewhere  
it has to start sometime  
what better place than here  
what better time than now?*

*Zack De La Rocha*





# Table des matières

Glossaire et Nomenclature	15
Introduction générale	19
<b>I État de l'art</b>	<b>25</b>
<b>1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>27</b>
1.1 Introduction . . . . .	29
1.2 Notion de multicouches . . . . .	29
1.2.1 Biomimétisme . . . . .	29
1.2.2 Les interphases multicouches . . . . .	31
1.2.2.1 Rappels sur les composites à matrice céramiques . . . . .	31
1.2.2.2 Notions d'interface . . . . .	33
1.2.2.3 Le rôle de l'interphase . . . . .	33
1.2.3 Les matrices multicouches . . . . .	38
1.2.4 Conclusions . . . . .	39
1.3 Le carbure de silicium . . . . .	41
1.3.1 Généralités . . . . .	41
1.3.2 Cristallographie, propriétés et applications . . . . .	41
1.3.3 Élaboration du SiC . . . . .	44
1.3.3.1 Voie liquide . . . . .	44
1.3.3.2 Voie solide . . . . .	47
1.3.3.3 Voie gazeuse . . . . .	48
1.3.3.4 Conclusions . . . . .	50
1.4 L'installation CVD/CVI . . . . .	50
1.4.1 La voie d'élaboration CVD/CVI . . . . .	50
1.4.1.1 Le principe du procédé . . . . .	50
1.4.1.2 Les différentes méthodes . . . . .	51
1.4.1.3 Les types de réacteur . . . . .	52
1.4.1.4 La CVD/CVI du <i>SiC</i> . . . . .	52
1.5 Conclusions et objectifs de la thèse . . . . .	55
<b>2 INTERACTION FISSURE/INTERFACE DANS DES BICOUCHES - CHOIX DES MATÉRIAUX</b>	<b>59</b>

2.1	Introduction . . . . .	61
2.2	Interfaces et fissuration . . . . .	61
2.2.1	Cas d'une interface plane . . . . .	61
2.2.1.1	Approche énergétique . . . . .	61
2.2.1.2	Approche en contrainte . . . . .	63
2.2.2	Cas d'une interface non-plane . . . . .	64
2.2.3	Fissuration dans le multicouche . . . . .	66
2.3	Étude des systèmes bicouches . . . . .	68
2.3.1	Rappel sur le modèle de Pompidou . . . . .	68
2.3.2	Potentiel de déviation des bicouches . . . . .	71
2.3.2.1	Choix des matériaux . . . . .	71
2.3.2.2	Étude des potentiels de déviation . . . . .	72
2.4	Choix des matériaux . . . . .	77
2.5	Conclusions . . . . .	78
 <b>II Synthèse Expérimentale</b>		 <b>81</b>
<b>3</b>	<b>MISE EN PLACE DE L'ÉTUDE - PRÉSENTATION DES MOYENS</b>	<b>83</b>
3.1	Introduction . . . . .	85
3.2	Contexte expérimental . . . . .	85
3.2.1	Présentation du matériau modèle . . . . .	85
3.2.2	Choix des substrats . . . . .	86
3.2.2.1	Géométrie des échantillons . . . . .	86
3.2.2.2	Nature chimique des substrats . . . . .	88
3.3	Moyens de caractérisation physico-chimique . . . . .	91
3.3.1	Caractérisations chimiques et structurales . . . . .	91
3.3.1.1	Spectroscopie Raman . . . . .	91
3.3.1.2	Spectroscopie Auger . . . . .	92
3.3.1.3	Microscopie électronique en transmission . . . . .	94
3.3.2	Caractérisation morphologique . . . . .	96
3.4	Moyens de caractérisation mécanique . . . . .	97
3.4.1	Traction . . . . .	97
3.4.2	Flexion . . . . .	97
3.4.3	Indentation . . . . .	98
3.5	Description de l'installation CVD . . . . .	99
3.5.1	Analyse thermique du réacteur . . . . .	102
3.5.2	Élaboration du $SiC_{CVD}$ . . . . .	104
3.6	Conclusions . . . . .	104
<b>4</b>	<b>MATRICES CÉRAMIQUES MULTICOUCHES AVEC CROISSANCE DE PARTICULES INTERFACIALES</b>	<b>107</b>
4.1	Introduction . . . . .	109

---

4.2	Nucléation de particules de surface . . . . .	109
4.2.1	Descriptions des différentes voies de nucléation envisagées . . . . .	109
4.2.1.1	La nucléation par catalyse - Cat-CVD . . . . .	109
4.2.1.2	Nucléation sans catalyse préalable . . . . .	111
4.2.2	Étude de la croissance de particules par Cat-CVD . . . . .	112
4.2.2.1	Étude morphologique . . . . .	112
4.2.2.2	Analyse chimique des particules . . . . .	114
4.2.2.3	Étude structurale des bâtonnets . . . . .	119
4.2.3	Étude paramétrique de la croissance de particules sans catalyseur . . . . .	122
4.2.3.1	Cas de la croissance par inhibition via HCl . . . . .	123
4.2.3.2	Cas de la croissance par inhibition via la dilution . . . . .	132
4.2.4	Théorie de la croissance par l'inhibition . . . . .	140
4.2.4.1	Nucléation par Cat-CVD . . . . .	140
4.2.4.2	Mécanismes d'inhibition - Croissance non catalysée . . . . .	141
4.2.5	Autres types de croissance . . . . .	144
4.2.5.1	Utilisation du précurseur $TiCl_4$ seul . . . . .	144
4.2.5.2	Hypothèse de la combinaison $MTS/TiCl_4$ . . . . .	147
4.3	Mise au point du matériau final . . . . .	148
4.3.1	La phase déviatrice - pyrocarbone . . . . .	151
4.3.2	Purge du système . . . . .	154
4.3.3	Présentation des matrices finales . . . . .	156
4.4	Conclusions . . . . .	156
<b>5</b>	<b>MATRICES CÉRAMIQUES MULTICOUCHES AVEC CRÉATION D'INTERPHASES MIXTES</b>	<b>161</b>
5.1	Introduction . . . . .	163
5.2	Élaboration des interphases mixtes $C^+$ . . . . .	163
5.2.1	Paramètres de référence . . . . .	163
5.2.2	Risques associés à l'élaboration . . . . .	164
5.2.2.1	Apparition d'espèces instables . . . . .	164
5.2.2.2	Piégeage des gaz . . . . .	164
5.2.3	Caractérisation de l'interphase mixte de référence . . . . .	166
5.2.3.1	Morphologie des interphases mixtes $C^+$ . . . . .	166
5.2.3.2	Analyse chimique et structurale des interphases mixtes . . . . .	169
5.2.4	Conclusions sur la matrice multicouche à interphases mixtes de référence . . . . .	173
5.3	Amélioration de l'anisotropie du carbone de l'interphase mixte . . . . .	173
5.3.1	Paramètres étudiés . . . . .	173
5.3.2	Caractérisations chimique et structurale des interphases mixtes à anisotropie augmentée . . . . .	175
5.3.2.1	Analyse texturale des interphases mixtes . . . . .	175
5.3.2.2	Analyse chimique des interphases mixtes . . . . .	180
5.3.3	Discussion sur l'influence des paramètres d'élaboration sur l'anisotropie et la concentration du carbone issu des régimes transitoires . . . . .	188

5.4	Conclusions . . . . .	189
<b>6</b>	<b>CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES INTERFACES</b>	<b>193</b>
6.1	Introduction . . . . .	195
6.2	Comportement des matrices multicouche possédant les interphases mixtes $C^+$ . . . . .	195
6.2.1	Choix des matériaux . . . . .	195
6.2.2	Essais de traction sur microcomposites . . . . .	196
6.2.2.1	Préparation des éprouvettes . . . . .	196
6.2.2.2	Observations . . . . .	196
6.2.3	Essais de microindentation sur des matrices multicouche planes . . . . .	198
6.2.3.1	Préparation des éprouvettes . . . . .	199
6.2.3.2	Paramètres d'indentation . . . . .	200
6.2.3.3	Observations . . . . .	200
6.2.4	Essais de flexion sur les matrices multicouche . . . . .	202
6.2.4.1	Préparation des échantillons . . . . .	202
6.2.4.2	Mise en place de l'essai . . . . .	205
6.2.4.3	Observations . . . . .	205
6.2.5	Discussion sur le caractère déviateur des interphases mixtes $C^+$ . . . . .	208
6.3	Étude de l'interaction fissure/particule de surface . . . . .	209
6.3.1	Par l'indentation . . . . .	209
6.3.1.1	Système matrice + particules sphériques . . . . .	209
6.3.1.2	Matrice + nano-bâtonnets . . . . .	211
6.3.1.3	Matrice + nanofibres . . . . .	212
6.3.2	Par la flexion . . . . .	215
6.3.2.1	Comportement de la matrice $(SiC/pyC)_2$ . . . . .	215
6.3.2.2	Comportement de la matrice $(SiC/pyC)_2$ avec particules interfaciales . . . . .	216
6.4	Conclusions . . . . .	218
	<b>Conclusion générale</b>	<b>221</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>227</b>





# GLOSSAIRE ET NOMENCLATURE

## Composites

$SiC_{CVD}$	Carbure de silicium déposé par CVD
$SiC_w$	wafer de carbure de silicium
$Si_w$	wafer de silicium
pyC	Pyrocarbone
<b>Mat.1/Mat.2</b>	Composite à renfort <b>Mat.1</b> et matrice <b>Mat.2</b>
$(Mat.1/Mat.2)_n$	succession de couches <b>Mat.1</b> et <b>Mat.2</b> - <b>n</b> fois

## Caractérisation

<b>MET</b>	Microscopie électronique en transmission
<b>FCC</b>	Fond clair contrasté
<b>FN</b>	Fond noir
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>MEB-E</b>	Microscopie électronique à balayage - environnemental
<b>BSED</b>	Back Scattering electron detector (DERD : Diffraction des électrons rétrodiffusés)
<b>ETD</b>	Everhart-Thornley detector (DET : Détecteur Everhart-Thornley)
<b>EDS</b>	Energy dispersive spectroscopy (SDE : Spectroscopie dispersive en énergie)
<b>MBE</b>	Molecular beam epitaxy (Voie de dépôt - EJM : Epitaxie par jets moléculaires)
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X



**Élaboration**

<b>CVD</b>	Chemical vapor deposition (DCVP : Dépôt chimique en phase vapeur)
<b>Cat-CVD</b>	Catalysed chemical vapor deposition
<b>CVI</b>	Chemical vapor infiltration
<b>CMC</b>	Ceramic matrix composite (Composite à Matrice Céramique)
<b>MTS</b>	Methyltrichlorosilane
$Q_{gaz}$	Débit du gaz (en sccm)
<b>VLS</b>	Vapeur - Liquide - Solide

**Mécanique**

$E_1$	Module de Young du matériau 1
$\varepsilon_1$	Déformation du matériau 1
$\nu$	Coefficient de Poisson
$\mu$	Module de cisaillement
<b>d</b>	Densité
<b>f, m, i</b>	Abréviations de fibre, matrice, interphase
$R$	Rupture
$\sigma_1$	Contrainte dans le matériau 1





# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## Contexte de l'étude

Déjà présents dans le nucléaire et dans l'industrie aérospatiale, les matériaux composites à matrice céramique sont désormais sur le point d'intégrer les systèmes aéronautiques. Pour des raisons technologiques - mais aussi économiques - les matériaux composites de type *SiC/SiC* ont pour vocation de remplacer les matériaux métalliques présents dans certaines parties du moteur des systèmes aéroportés. Les caractéristiques mécaniques de ces matériaux sont excellentes si on les associe à leurs propriétés physico-chimiques (légèreté, résistance aux environnements oxydants/corrosifs, durée de vie importante, ...). Ces caractéristiques sont primordiales pour rivaliser avec les matériaux déjà utilisés dans l'aéronautique.

C'est pour répondre à ces attentes scientifiques et industrielles que les composites à matrice céramique ont été développés et améliorés. La mise au point des renforts fibreux tissés, des interphases déviantes et l'infiltration de la matrice ont été maîtrisées et ces recherches ont permis d'aboutir à des matériaux produits en série; c'est le cas pour les volets secondaires du réacteur du Rafale. Dans un souci d'amélioration de la résistance à l'oxydation et, conjointement, d'augmentation de la résistance mécanique des matériaux à matrices céramiques, les interphases déviantes multicouches -  $(SiC/pyC)_n$  - ont été créées. Cette modification a entraîné une amélioration des propriétés mécaniques du matériau, par rapport à l'utilisation d'une interphase déviatrice monocouche. A une autre échelle, le séquençage de la matrice a aussi été étudié dans le cadre de l'élaboration des matrices autocatrisantes.

Cette multiplication des couches entraîne logiquement une multiplication des interfaces. C'est cette dernière qui présente un intérêt et promet des améliorations potentielles. En effet, jusqu'à présent, concernant les céramiques massives multicouches, de nombreuses études se basent sur des systèmes présentant des interfaces parfaitement lisses, si l'on ne tient pas compte des imperfections de surface dues aux modes d'élaboration. Ainsi, le contrôle de la géométrie de l'interface et son influence sur le comportement mécanique du composite à matrice céramique multicouche a peu été étudiée.

On trouve des interfaces rugueuses dans certains systèmes naturels. En effet, des études de la structure de la nacre ont démontré la présence de ponts minéraux (traversant la phase organique) et reliant les couches d'aragonite. En prenant par modèle les ponts minéraux dans la nacre, on peut imaginer d'introduire des modifications géométriques dans la structure multicouche d'une matrice céramique, de sorte à construire des ponts céramiques traversant une interphase et reliant deux couches adjacentes.

## Objectifs

Avant de connaître l'impact de telles modifications sur un composite à matrice céramique multicouche, une étude préliminaire de l'influence de singularités géométriques de surface, non traversantes (c'est à dire ne liant pas forcément deux couches au travers de l'interphase), doit être réalisée sur une matrice céramique multicouche. Ainsi, le développement d'un système de couches avec, au niveau de certaines interfaces, l'introduction de modifications surfaciques, doit être réalisé. Dans ce mémoire, deux types d'interfaces seront abordées :

- l'un, mettant en œuvre une discontinuité entre la couche inférieure et la couche déviatrice,
- l'autre, basé sur une progression entre la couche céramique inférieure et la couche déviatrice, avec un gradient de composition entre les deux couches.

Pour l'ensemble des systèmes multicouches, la voie de dépôt choisie est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition). Pour le premier type d'interface, des conditions d'élaboration proches de celles utilisées pour les couches qui le séparent doivent être utilisées pour générer par nucléation locale des particules. Pour le second système, dans l'optique de générer des interphases à gradient de composition, les conditions d'élaboration ont du être modifiées de façon à déposer du carbone présentant un caractère déviateur (proche du pyrocarbone) mais à partir du précurseur du carbure de silicium : le MTS (MéthylTrichloroSilane), tout en conservant la présence de grains de  $SiC$ , jouant le rôle de singularités géométriques de surface. Ces deux systèmes mettent en œuvre l'utilisation de renforts types nanocomposites, au niveau des interfaces.

Au delà de ce travail d'élaboration, un objectif corollaire de la thèse est de proposer des méthodes de caractérisation mécanique de couches minces originales. Ces caractérisations, associées à des préparations d'échantillons spécifiques, devront permettre d'aborder d'un point de vue qualitatif les interactions entre une fissure initiée dans un substrat et les singularités géométriques développées aux interfaces.

## Approche

Ce mémoire est axé autour de deux parties.

La première, divisée en deux chapitres, s'articule selon la façon suivante :

Le premier chapitre constitue un rappel bibliographique spécifique des points abordés au cours des travaux de thèse. Tout d'abord, les notions sur les matériaux lamellaires sont abordées, en commençant par une analogie faite entre certaines structures multicouches naturelles et les études réalisées sur les céramiques techniques multicouches. Une approche multi-échelle permet de concevoir la notion de multiplication des couches et des interfaces à la fois au niveau de l'interphase déviatrice multicouche et de la matrice, elle même. A la suite de cette approche, les propriétés et les voies de fabrication du matériau *SiC* (Carbure de silicium) sont abordées. Enfin, la voie de dépôt utilisée dans cette thèse (CVD) est traitée. En parallèle, les mécanismes de croissance du *SiC* sont rappelés.

Le second chapitre traite de l'interface dans un système bicouche. Le modèle mis en place par Pompidou lors de ses travaux de thèse est présenté et l'application de ce dernier à une gamme de matériaux céramiques élargie a été effectuée, dans l'optique d'entrevoir des systèmes de matériaux potentiellement intéressants pour les générer spontanément des déviations aux interfaces.

La seconde partie s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier présente tout d'abord les aspects techniques de l'étude. Les moyens de caractérisation sont décrits et les protocoles de préparation des échantillons, relatifs aux différentes caractérisations, sont développés. Enfin, le réacteur utilisé pour la fabrication des matrices multicouches est présenté et les caractérisations physico-chimiques du *SiC* élaboré sont discutées.

Le deuxième chapitre s'intéresse à la nucléation de particules. Ces particules permettront de réaliser un parallèle avec les ponts minéraux observés dans la structure de la nacre. Une comparaison entre les voies avec et sans catalyse métallique est réalisée. L'influence des différents paramètres d'élaboration par CVD - pour chaque voie - a été abordée. Ainsi, les paramètres optimaux ont été déduits et ont permis d'aboutir à la fabrication finale de matrices multicouches présentant des particules de géométries différentes à l'interface. Des études exploratoires et préliminaires ont été réalisées dans l'optique de proposer des voies de croissance de particules supplémentaires. Les caractérisations physico-chimiques des particules nucléées par CVD (avec et sans catalyse) sont réalisées et des mécanismes de croissance sont proposés.

Le troisième chapitre traite des matrices multicouches développés à partir de gradient de composition. Ces matrices présentent l'avantage d'être élaborées en une seule étape, avec des modifications des paramètres d'élaboration. Un choix judicieux de ces paramètres permet d'aboutir à des régimes dits transitoires. Ce sont ces régimes transitoires qui engendrent la croissance de zones déviantes riches en carbone au sein desquelles sont noyés des grains de *SiC*, jouant le rôle de ponts entre les couches. Une étude de l'influence des paramètres d'élaboration est réalisée dans le but d'aboutir à des régimes transitoires générant des matrices à gradient de composition dont les propriétés permettront de mettre en exergue les interactions fissure/microstructure de l'interphase.

Les caractérisations portent sur les concentrations en carbone et les anisotropies des couches issues des régimes transitoires.

Le dernier chapitre s'intéresse à la caractérisation mécanique des matrices multicouches élaborées par la voie CVD et plus particulièrement au comportement d'une fissure dans les interphases et interfaces. Les matrices possédant les interphases à gradient de composition ont été caractérisées dans le but de vérifier leur caractère déviateur de fissure et l'impact des grains de *SiC* sur la propagation d'une fissure a été abordé. Quant aux matrices multicouches présentant des particules nucléées aux interfaces, elles ont été caractérisées par micro-indentation et par flexion *in-situ* MEBE dans le but d'examiner les interactions pouvant avoir lieu entre une fissure et les particules développées.







Première partie

État de l'art



# Chapitre 1

## SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

### Sommaire

---

1.1	Introduction . . . . .	29
1.2	Notion de multicouches . . . . .	29
1.2.1	Biomimétisme . . . . .	29
1.2.2	Les interphases multicouches . . . . .	31
1.2.2.1	Rappels sur les composites à matrice céramiques . . . . .	31
1.2.2.2	Notions d'interface . . . . .	33
1.2.2.3	Le rôle de l'interphase . . . . .	33
1.2.3	Les matrices multicouches . . . . .	38
1.2.4	Conclusions . . . . .	39
1.3	Le carbure de silicium . . . . .	41
1.3.1	Généralités . . . . .	41
1.3.2	Cristallographie, propriétés et applications . . . . .	41
1.3.3	Élaboration du SiC . . . . .	44
1.3.3.1	Voie liquide . . . . .	44
1.3.3.2	Voie solide . . . . .	47
1.3.3.3	Voie gazeuse . . . . .	48
1.3.3.4	Conclusions . . . . .	50
1.4	L'installation CVD/CVI . . . . .	50
1.4.1	La voie d'élaboration CVD/CVI . . . . .	50
1.4.1.1	Le principe du procédé . . . . .	50
1.4.1.2	Les différentes méthodes . . . . .	51
1.4.1.3	Les types de réacteur . . . . .	52
1.4.1.4	La CVD/CVI du <i>SiC</i> . . . . .	52
1.5	Conclusions et objectifs de la thèse . . . . .	55

---



## 1.1 Introduction

Cette partie du mémoire a pour vocation d'introduire la notion de matériaux multicouches au lecteur.

L'industrie aéronautique et aérospatiale mise beaucoup sur le potentiel des matériaux composites. Qu'ils soient à matrice organique<sup>1</sup> ou céramique<sup>2</sup>, les matériaux composites présentent les avantages combinés des éléments qui les composent. Les fibres, les matrices et les interphases jouent chacune un rôle prépondérant dans la tenue mécanique et chimique du matériau ; mais c'est aussi l'association de ces éléments qui confère au composite sa résistance accrue dans des conditions d'utilisation de hautes énergie.

Le concept de matériau multicouche à base de céramique offre une voie parallèle à la solution composite pour le développement de matériaux ayant des propriétés mécaniques supérieures à celles de leurs constituants. Plusieurs dispositifs sont envisageables. On peut, par exemple, imaginer l'élaboration d'une matrice multicouche dans le matériau composite ; des études sur ce système ont déjà été effectuées pour les composites à matrices auto-cicatrisante à la fin des années 90 [1–4]. Enfin, la fabrication d'un matériau multicouche peut être réalisée "sans substrat" (par exemple, sans renfort fibreux), dans ce cas, c'est la superposition de couches de caractéristiques élastiques différentes qui donnera au système sa résistance mécanique finale. Shin et Guo [5] ont élaboré – entre autres – des multicouches  $Si_3N_4/BN$  par voie solide.

Il est important de comprendre que ce concept de matériau multicouche est une voie prometteuse qui, à long terme, pourrait éventuellement permettre à l'industrie aéronautique de s'affranchir des renforts (fibres, whiskers, particules, ...) souvent coûteux.

## 1.2 Notion de multicouches

### 1.2.1 Biomimétisme

Le concept de matériau multicouche céramique trouve son "origine" dans la nature. Parmi les meilleurs exemples de multicouches naturels, on trouve, entre autre, deux types de coquillages :

- **La nacre** (Figure 1.1, page 30). C'est la couche interne à l'origine de l'irisation de certains coquillages. Elle est constituée d'un empilement complexe de briques de carbonate de calcite (aragonite, ...) (95 %) isolées par une trame organique (5 %) qui fait office d'*interphase* [6].

La structure de la nacre se décrit à plusieurs échelles. Au delà de son système lamellaire (assemblage de briques), gage de la déviation de fissure au sein des couches organiques, les plaques d'aragonite constituant la nacre présentent – en surface – des ponts minéraux (figure 1.2, page 30) dont le rôle dans les mécanismes d'absorption d'énergie est avéré. Ces

---

1. *e.g.* base résine phénolique

2. *e.g.* SiC/SiC



FIGURE 1.1: Image en Microscopie électronique de la structure de la nacre [7]

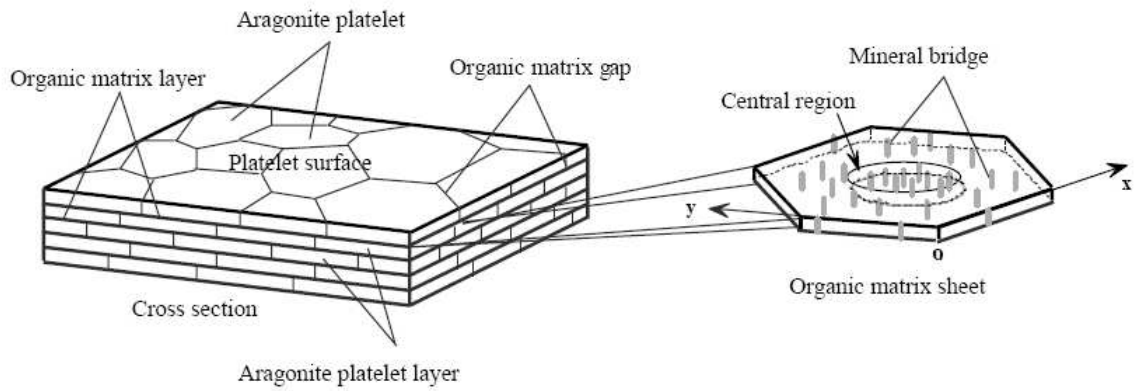


FIGURE 1.2: Illustration de la microarchitecture de la nacre [8]

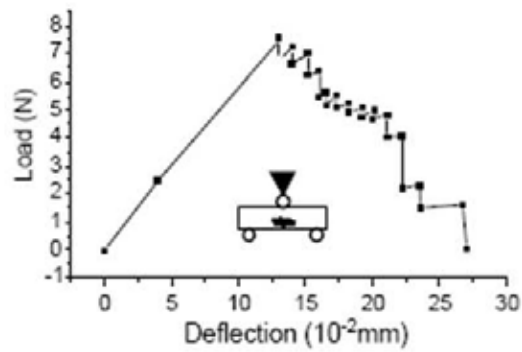


FIGURE 1.3: Courbe d'essai de flexion 3 points sur une éprouvette taillée dans la nacre [9]

ponts minéraux relient les différentes plaques d'aragonite, permettant ainsi la limitation de la propagation des fissures dans le système multicouche [7–9].

Des tests mécaniques, tels que la flexion 3 points, ont été effectués sur des éprouvettes taillées dans la nacre. Ces essais illustrent la capacité de la nacre à dévier les fissures aux interfaces et mettent en exergue le rôle des ponts minéraux (figure 1.3, page 30) dans les mécanismes de résistance à la rupture.

- **La spicule** (figure 1.4) est un système multicouche concentrique permettant aux éponges siliceuses de résister aux mouvements issus des courants des fonds marins. La limite de rupture d'une spicule est environ cinq fois supérieure à celle du verre massif. Lors de la flexion d'une spicule, les couches externes rompent mais les feuillets sous-jacents restent intacts [10].

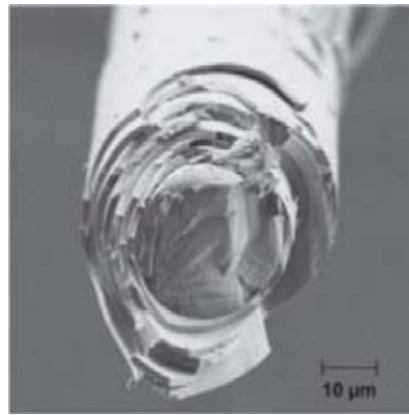


FIGURE 1.4: Cliché de microscopie électronique d'un faciès de spicule *Euplectella aspergillum* après rupture [11]

De la même façon, la courbe Force/Déplacement (figure 1.5, page 32) issue d'un essai de flexion 3 points sur une spicule illustre – de par les déviations aux interfaces, . . . - la supériorité du système multicouche face à une tige de verre de même diamètre [12].

L'évolution des êtres vivants est fonction du monde qui les entoure, ils s'adaptent à leur environnement pour mieux résister aux conditions auxquelles ils doivent faire face. Les deux exemples précédents sont la preuve que la nature est un exemple à suivre. Du moins, les systèmes multicouches naturels font preuve d'une efficacité mécanique avérée. C'est pourquoi la transposition de telles structures vers les céramiques techniques est prometteuse.

## 1.2.2 Les interphases multicouches

### 1.2.2.1 Rappels sur les composites à matrice céramiques

Les céramiques massives présentent de nombreux avantages parmi lesquels : un coût avantageux, une densité faible<sup>3</sup> et une inertie chimique élevée. Les céramiques sont aussi des matériaux réfractaires, présentant une dureté importante. En revanche, elles sont aussi caractérisées par :

- une sensibilité à l'entaille et aux défauts,

---

3.  $d_{SiC} = 3.2$ ,  $d_{Al_2O_3} = 4$



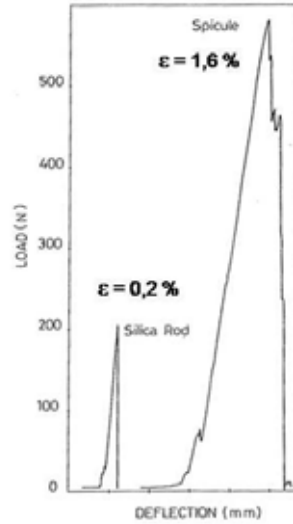


FIGURE 1.5: Courbes Force/Déplacement issues d'essais de flexion réalisés sur une tige de verre et sur une spicule [12]

- une absence de déformation plastique à l'ambiante,
- une faible déformation à rupture,
- une faible ténacité.

Pour pallier ces défauts et valoriser leur potentiel, l'utilisation de renfort – fibres, particules, . . . – au sein des matrices céramiques a été développée. En créant des nouveaux modes de propagation de fissures, on s'emploie à supprimer le caractère fragile des céramiques monolithiques.

Différents comportements mécaniques (figure 1.6), pour un CMC (Composite à Matrice Céramique), en fonction des caractéristiques mécaniques des constituants peuvent être distingués :

- **Matrice** - Module de Young et déformation à rupture :  $E_m$  et  $\varepsilon_m^R$
- **Fibre** - Module de Young et déformation à rupture :  $E_f$  et  $\varepsilon_f^R$

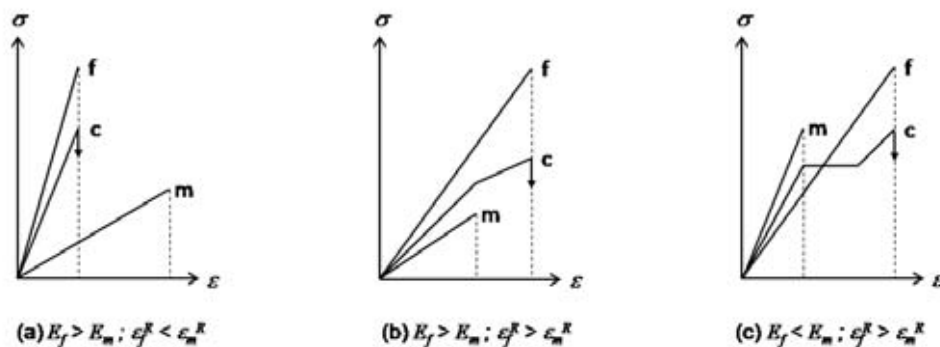


FIGURE 1.6: Représentations schématiques des principales lois de comportement élémentaires des matériaux composites unidirectionnels fibreux fragile/fragile [13]

Les performances mécaniques des composites dépendent des caractéristiques de chaque constituant (fibre et matrice), mais également de leur liaison.

### 1.2.2.2 Notions d'interface

Les composites à matrice céramique, comme le  $SiC/SiC^4$ , font partie des structures composites décrites ci-avant. Ils utilisent comme renfort (fibres) et matrice, des céramiques fragiles (faible ténacité des céramiques monolithiques). Dans de tels systèmes, l'interface tient une place prépondérante dans la tenue mécanique du matériau.

Sous sollicitation, l'interface assure le transfert de charge entre les deux constituants. Ce transfert de charge permet en outre d'étendre la micro-fissuration à tout le matériau [13].

Par ailleurs, l'interface peut être le lieu de la déviation d'une fissure, préservant ainsi le matériau d'une rupture brutale. La qualité de l'interface tient donc un rôle important dans le comportement mécanique macroscopique du matériau. Deux grandes tendances peuvent ainsi être distinguées selon l'intensité de la liaison (figure 1.7). Dans le cas d'une **liaison forte**, une fissure matricielle entraîne la rupture du renfort, le composite est alors de type fragile; dans le cas d'une **liaison "très" faible**, le transfert de charge qui n'est pas assuré et la contrainte à rupture du composite reste trop faible [14].

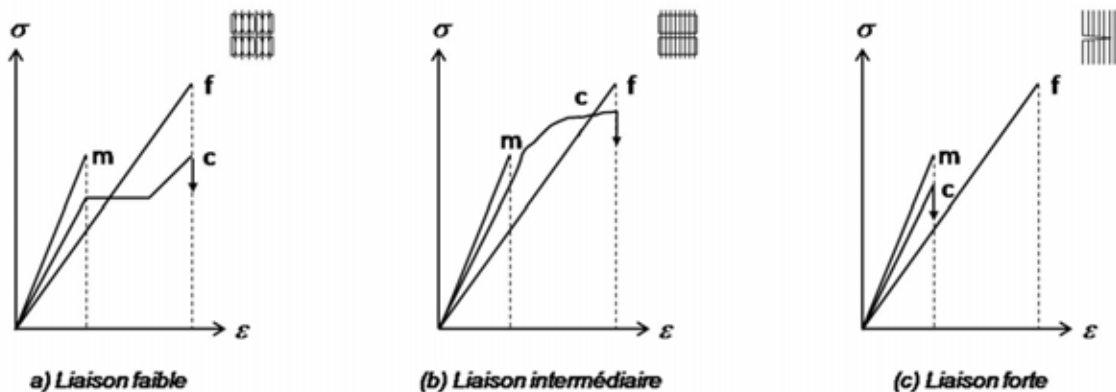


FIGURE 1.7: Représentations schématiques des courbes contrainte/déformation d'un matériau composite inverse, pour une intensité de liaison fibre/matrice croissante [14]

Il faut donc disposer d'une liaison fibre/matrice intermédiaire, c'est-à-dire à la fois suffisamment faible pour éviter un comportement fragile (la fissure matricielle doit être arrêtée et/ou déviée le long de l'interface), et forte de manière à conserver un transfert de charge entre fibre et matrice suffisant.

### 1.2.2.3 Le rôle de l'interphase

Pour jouer sur la *force de la liaison*, un moyen envisagé est d'insérer entre fibre et matrice une couche appelée **interphase**. Cette couche de quelques centaines de nanomètres, choisie judicieu-

4. appelé *composite inverse*, du fait de la déformation à rupture de la matrice qui est inférieure à celle des fibres

sement, pourra jouer plusieurs rôles :

- amortir l’effet des contraintes résiduelles d’origine thermique sur le composite, qui apparaissent lors du refroidissement après élaboration à haute température,
- dévier les fissures matricielles dans l’optique de protéger les fibres d’une rupture catastrophique. Cette fissuration (figure 1.8) peut être **cohésive** (déviation au sein de l’interphase) ou **adhésive** (déviation à l’interface fibre/interphase) [15, 16],
- assurer le transfert de charge entre la matrice et les fibres.

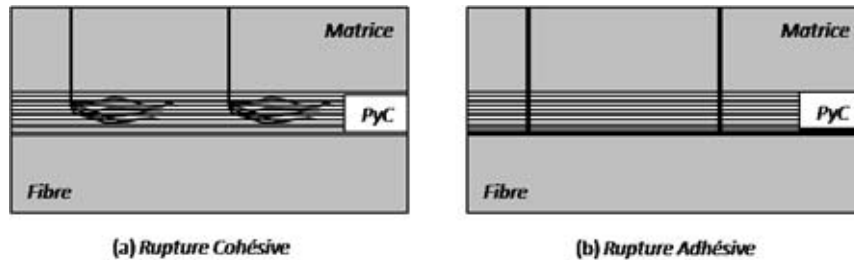


FIGURE 1.8: Représentations schématiques des deux types de déviations [15]

Un des matériaux les plus utilisés en tant qu’interphase est le pyrocarbone – noté *pyC*. Sa structure, dérivée du graphite (figure 1.9, page 35), dite turbostratique est caractérisée par un empilement de plans de graphène présentant des orientations différentes. Deux types de liaisons sont présentes dans le *pyC* : les liaisons fortes, présentes au sein des plans de graphène et les liaisons faibles<sup>5</sup> entre les plans. En orientant les plans de graphène parallèlement à l’axe de la fibre, la fissuration dans l’interphase est favorisée.

Le *pyC* (figure 1.10-(a), page 35) est constitué d’Unités Structurales de Base (USB) (figure 1.10-(b), page 35) correspondant à un empilement de plans de graphène ( $N$  plans). Dans les **domaines cohérents**, les cristallites présentent un empilement parfait d’épaisseur moyenne  $L_c$  sur une distance moyenne  $L_a$ . Plus généralement,  $L_2$  est définie comme la longueur des franges distordues et  $L_1$ , la longueur des franges parfaites. Dans le cas de la figure 1.10,  $L_a$  correspond à  $L_1$  et la distance  $L_c$  au nombre de couches  $N$  [18].

Le *pyC* se présente comme le matériau d’interphase idéal. Pourtant, sa faible résistance à l’oxydation limite son utilisation dans les composites *SiC/SiC*, destinés à des utilisations en environnements agressifs et oxydants. En effet, dès 450 °C, le *pyC* s’oxyde en générant principalement du  $CO$  et  $CO_2$  gazeux. Ainsi, lorsque la matrice est fissurée, l’oxygène se propage via le chemin de fissuration, vers l’interphase et dégrade celle-ci, entraînant la chute des caractéristiques mécaniques du composite.

Pour pallier la limite du *pyC*, un autre matériau d’interphase peut être utilisé, le nitrure de bore hexagonal, *BN*. Ce matériau d’interphase lamellaire anisotrope présente aussi des caractéristiques mécaniques favorisant la déviation de fissures au sein de l’interphase. De plus, le *BN* se dégrade à partir de 850 °C, une température d’oxydation plus élevée que celle du *SiC*, et produit une phase

5. type Van der Waals

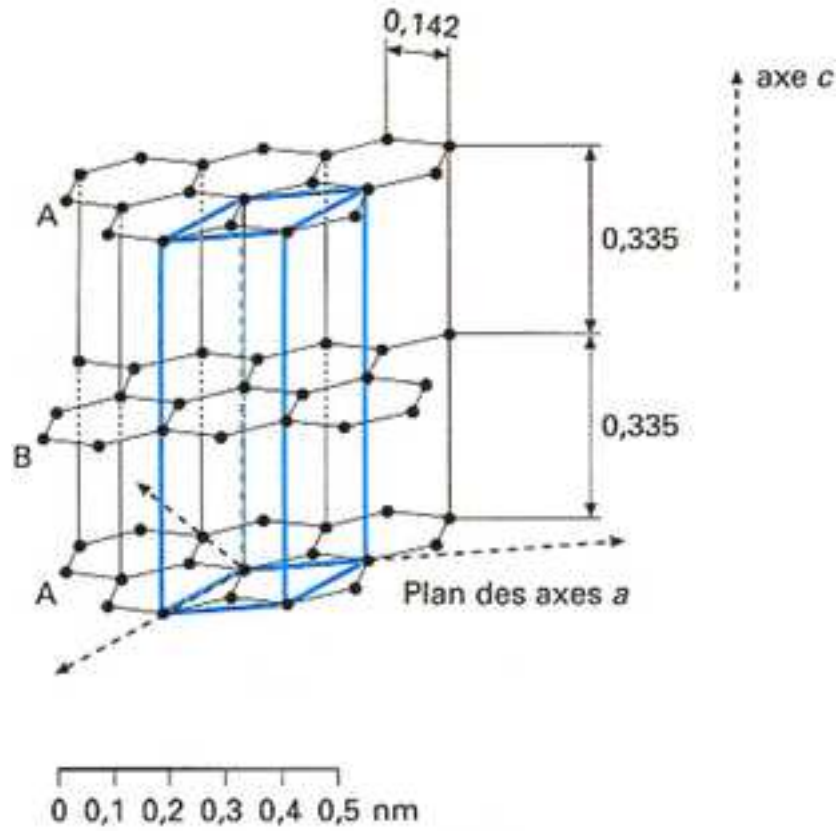


FIGURE 1.9: Structure du graphite naturel hexagonal [17]

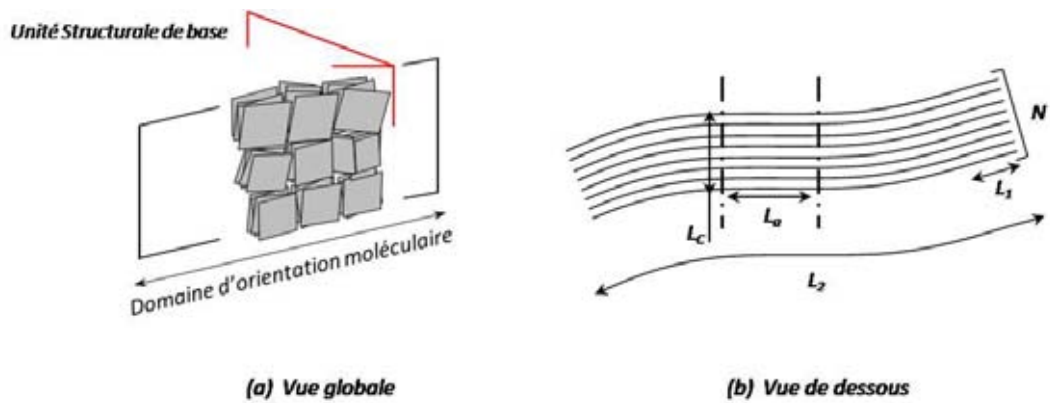


FIGURE 1.10: Structure du pyrocarbone [18, 19]

vitreuse  $B_2O_3$  qui, en se propageant dans le réseau de fissures matricielles, le referme.

Une autre façon de procéder pour améliorer les propriétés l'interphase est de séquencer celle-ci. On retrouve alors les modèles naturels présentés section 1.2.1, page 29.

Le nanoséquencage a pour objectif d'augmenter le nombre d'interfaces dans l'interphase. Par ce biais, une fissure matricielle créera un chemin de propagation de l'oxygène plus grand que dans le cas d'une interphase monocouche.

Sur ce constat simple, plusieurs auteurs ont cherché à améliorer le comportement des composites.

Lors de ses travaux, Droillard [16] a mis en évidence l'avantage du séquençage micronique ou submicronique ( $pyC/SiC$ ) de l'interphase (élaborée par voie gazeuse) dans les composites 2D  $SiC/SiC$ . Son étude a mis en exergue le rôle prépondérant des premières couches de l'interphase et l'importance de la nature de la première couche. En complément de ses travaux, Heurtevent et al. [20] ont mis en avant l'importance du traitement des fibres pour favoriser l'accrochage avec la première couche de l'interphase avec comme résultats, une résistance à rupture du composite grandement améliorée.

Besmann *et al.* [21] ont aussi étudié le comportement de composite  $SiC/SiC$  avec interphases nanoséquencées (figure 1.11, page 37). L'interphase développée est composée de 6 couches de carbone et 5 couches de carbure de silicium. Dans ces travaux, l'épaisseur totale des couches de carbone a été choisie comme paramètre d'étude. Il a été démontré que le dépôt de couches fines ( $< 0.1\mu m$ ) favorisait la cicatrization du matériau.

Bertrand [18] a également étudié l'influence de telles interphases nanoséquencées (figure 1.12, page 37) sur les composites 2D  $SiC/SiC$ . Ses travaux ont consisté en l'élaboration (par voie gazeuse) et la caractérisation d'interphases  $(pyC/SiC)_n$  ou  $(BN/SiC)_n$ . Ces matériaux présentent une résistance à l'oxydation, sous charge en température, nettement supérieure à celle conférée par une interphase simple de  $pyC$  ou de  $BN$ , tout en conservant des caractéristiques mécaniques à l'ambiante comparables. Bertrand a mis aussi en avant l'importance du traitement des fibres qui a pour conséquence d'augmenter :

- leur thermostabilité,
- leur résistance à la fissuration sous-critique (résistance à l'oxydation, sous charge),
- l'intensité de leur liaison avec la matrice.

Ces travaux mettent en avant l'avantage d'un séquençage de l'interphase. De par la multiplication des couches, le composite final se trouve plus résistant à l'oxydation et présente des caractéristiques mécaniques sous contraintes améliorées, par rapport au cas présentant des interphases monocouches.

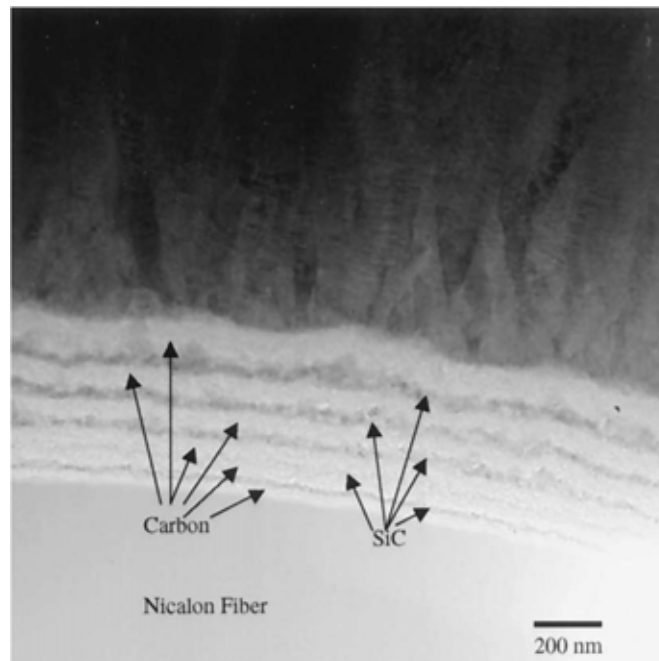


FIGURE 1.11: Cliché MET (Microscopie Électronique en Transmission) d'une interphase nanoséquencée [21]

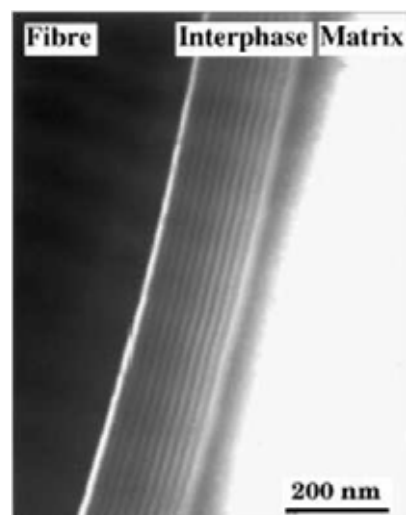


FIGURE 1.12: Cliché MET d'une interphase nanoséquencée  $(pyC/SiC)_{10}$  [22]

On trouve aussi, dans la littérature, des études portant sur les interphases à gradient de concentration (ou composition). Les matériaux à gradient de composition<sup>6</sup> sont caractérisés par une évolution *continue* des concentrations des constituants qui les composent (figure 1.13).

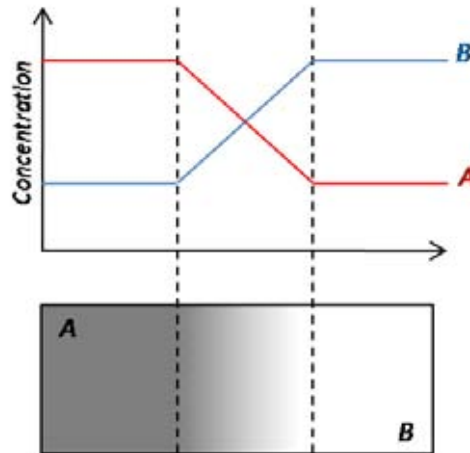


FIGURE 1.13: Représentation schématique du principe de matériau à gradient de composition

Les travaux de Zhu *et al.* [23] ont valorisé les interphases à gradient de fonction  $SiC/C$  en tant que protection contre l'oxydation de composites  $C/C$ . Ces interphases à gradient de fonction (ou gradient de concentration) permettent aussi au composite de mieux résister aux contraintes résiduelles d'origine thermique lors de l'élaboration à haute température.

L'interphase, malgré son rôle primordial dans le système, occupe un volume faible dans l'ensemble du composite. Certains auteurs se sont alors orientés vers la multiplication des couches au sein même de la matrice.

### 1.2.3 Les matrices multicouches

De nombreuses études portent sur l'élaboration et la caractérisation de systèmes céramiques multicouches. L'intérêt de telles structures réside dans leur propension à dévier les fissures aux interfaces (faibles) entre les couches dans le but :

- d'améliorer les propriétés mécaniques (contraintes à rupture, ...),
- d'augmenter la résistance à l'oxydation des matériaux.

Au début des années 1990, Clegg posa les premiers principes des céramiques multicouches [24] en développant un composite *en feuille* à base de poudre de  $SiC$ . Les couches sont empilées, compactées et frittées. Dans ce cas, des couches de graphite séparant celles de  $SiC$  jouent le rôle de déviateur de fissures. Ce système s'avère efficace : la ténacité du multicouche est multiplié par 5 (par rapport à du carbure de silicium fritté seul).

6. FGM : Functionally Graded Materials

Une voie pour remplacer le graphite qui s'oxyde à basse température est d'introduire des couches poreuses au sein de la céramique laminée. Clegg [25] a étudié l'utilisation d'un polymère dégradable, présent une couche sur deux. La fraction volumique de porosité doit atteindre un palier (ici 0.44) pour permettre une déviation des fissures.

La structure laminée peut aussi être adaptée aux oxydes. Davis *et al.* [26] ont élaboré un multicouche alumine composé d'une succession de couches denses et poreuses (utilisation de particule d'amidon). Dans cette étude, la fraction volumique de porosité est aussi un facteur prépondérant dans la réussite de la déviation de fissures au cœur des couches poreuses (figure 1.14).

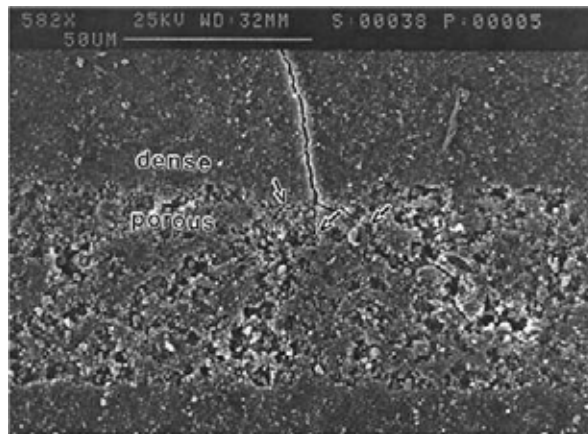


FIGURE 1.14: Image MEB de la déviation de fissure au sein d'une couche poreuse d' $Al_2O_3$  [26]

La contribution de Lackey *et al.* [27] dans le développement des matrices multicouches au sein des composites n'est pas négligeable. Lackey *et al.* ont densifié par voie gazeuse des préformes en carbone. La matrice déposée correspond à une succession de couches de carbone et de  $SiC$  d'épaisseur inférieure à  $500\text{ nm}$  (figure 1.15, page 40)

Les chemins de fissuration observés dans ces matrices sont non linéaires. Ceci permet d'obtenir des déviations de fissures sur des distances plus faibles et ainsi, de s'affranchir de délaminations.

Un des avantages de la matrice multicouche est qu'elle peut intégrer une ou plusieurs phases permettant au composite d'être *auto-cicatrisant*. Lamouroux *et al.* [3] ont développé ce type de matrice en élaborant des couches  $Si - B - C$ . Grâce à cette matrice (figure 1.16, page 40), la préforme 3D est protégée de l'oxydation. En effet, lors de la fissuration, le bore de la matrice crée avec l'oxygène un verre borosilicaté qui vient obstruer les fissures et protéger les fibres.

### 1.2.4 Conclusions

La notion de multicouche dans le domaine des composites, et plus généralement des céramiques, a déjà fait l'objet de nombreuses études.

Il a été démontré que la multiplication des couches dans les matrices céramiques améliore le



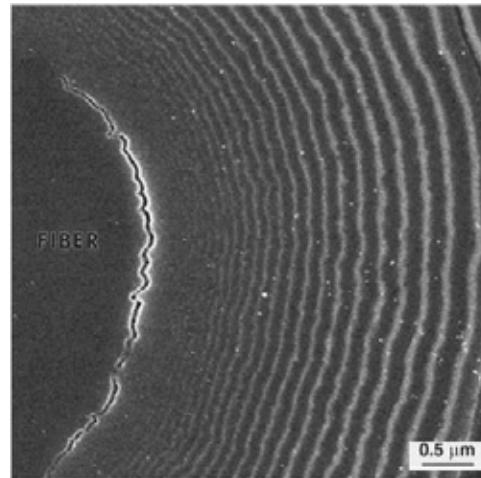


FIGURE 1.15: Cliché MEB d'une matrice multicouche  $SiC/C$  [27]

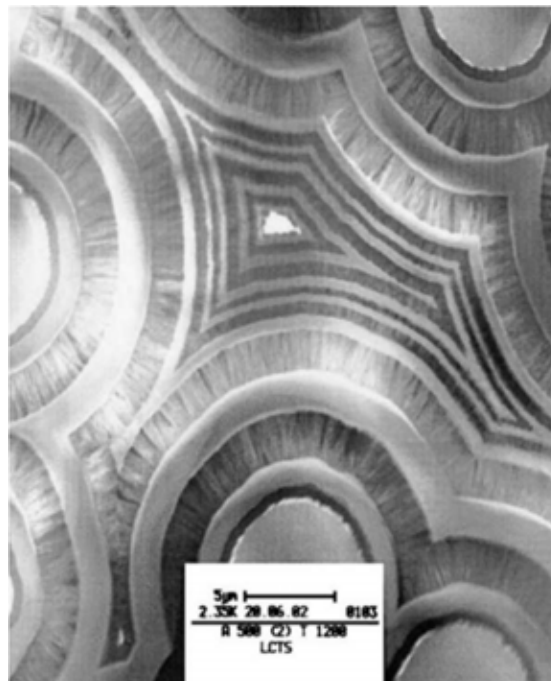


FIGURE 1.16: Cliché MET en fond clair d'un minicomposite  $C_f/Si-B-C$  [28]

comportement du composite, à la fois pendant l'élaboration<sup>7</sup> et, en utilisation dans des environnements oxydants et mécaniquement contraignants.

De par la multiplication des interfaces, plusieurs objectifs sont visés :

1. l'association de couches aux propriétés élastiques complémentaires,
2. l'allongement du chemin de fissuration matricielle, dans l'optique de protéger le renfort, par consommation de l'oxygène le long du trajet (cicatrisation), et de retarder sa rupture, par diminution de l'énergie libérée lors de la rupture matricielle,
3. l'atténuation de l'effet des contraintes résiduelles d'origine thermique qui peuvent conduire à une rupture prématurée du matériau.

## 1.3 Le carbure de silicium

### 1.3.1 Généralités

Très rare à l'état naturel, le carbure de silicium existerait sur Terre seulement suite aux impacts de météorites. C'est dans le canyon Diablo, en 1893, que Moissan [29] découvrit le carbure de silicium – qu'il pensait alors être du diamant – sous sa forme minérale<sup>8</sup>. C'est seulement en 1904, d'après ses analyses, qu'il déduisit que ce matériau, résistant aux bains successifs d'acide fluorhydrique concentré et d'acide sulfurique bouillant, était du carbure de silicium, dénommé alors en tant que siliciure de carbone.

Cette découverte fut néanmoins controversée. En effet, bien que des synthèses non reconnues aient été rapportées [30], c'est dans la même année, qu'Acheson mis au point la production de carbure de silicium à grande échelle [31] et ce, avant la découverte de Moissan. Il créa ainsi la société *The Carborundum Company* dont la tâche était de fabriquer des outils de découpe à base de *SiC*, instrument utilisé par Moissan pour découper le noyau ferreux contenant le *siliciure de carbone*. Ainsi, certains auteurs ont mis la découverte de Moissan sur le compte d'une pollution des échantillons par les outils de découpe, fabriqués par la société créée par Acheson.

Le carbure de silicium connaît son essor après les années 1960. C'est à partir de là que les techniques de fabrication du *SiC* se développent et permettent d'obtenir des matériaux denses à des coûts de production moindres.

### 1.3.2 Cristallographie, propriétés et applications

On dénombre plus de 200 structures cristallographiques<sup>9</sup> différentes du *SiC* [32]. Chaque polytype est différentiable par les séquences d'empilement des plans compacts de paires C-Si qui le composent. Ces bicouches Carbone-Silicium sont identiques, quelle que soit la structure considérée

---

7. face aux contraintes résiduelles d'origine thermiques

8. moissanite

9. polytypes

pourtant, d'une structure à l'autre, les propriétés physiques du cristal sont largement modifiées [33].

Les cristaux de carbure de silicium se déclinent seulement sous 3 structures cristallographiques :

- hexagonale (H)
- cubique (C)
- rhomboédrique (R)

Les structures les plus étudiées (présentant un intérêt technologique) sont les 3C, 4H et 6H (figure 1.17). Les arrangements cubiques et hexagonaux sont respectivement représentés par les structures **blende** et **wurtzite**. Le chiffre, précédant la lettre décrivant la structure (symétrie du réseau), correspond à la période d'empilement, c'est à dire le nombre de bicouches qu'il faut empiler avant de retrouver la même structure.

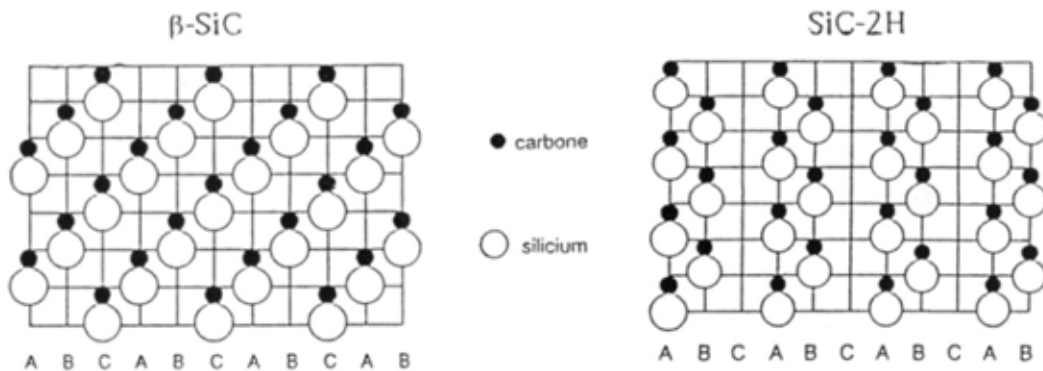


FIGURE 1.17: Structures cristallines du 3C – SiC (ou  $\beta$  – SiC) et du 2H – SiC [33]

Le motif élémentaire du SiC (figure 1.18) est un tétraèdre de carbone au centre duquel est placé un atome de silicium (ou inversement, un tétraèdre de silicium avec, au centre, un atome de carbone). La distance de la liaison Si-C est de 1,89 Å.



FIGURE 1.18: Représentation schématique d'une maille élémentaire de SiC

Les propriétés du carbure de silicium sont résumées dans le tableau ci-après (tableau 1.1, page 43).

	Propriétés	Valeur	Référence
Structurales	Paramètre de maille $a$ (nm)	0,4348	[32]
	Longueur de liaison Si - C (nm)	0,189	[32]
	Groupe d'espace (3C-SiC)	$F\bar{4}3m$	[32]
Chimiques	Température de sublimation ( $^{\circ}C$ )	2850	[33]
	Température d'oxydation ( $^{\circ}C$ )	850	[34]
	Masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )	40,0962	
Électroniques	Constante diélectrique	9,7	[33]
	Largeur de la bande interdite à 0K pour le 3C-SiC (eV)	2,37	[32]
Thermiques	Conductivité thermique ( $W/m.K$ )	41-155	[35]
	Dilatation thermique $SiC_{I-CVI}$ ( $10^{-6}K^{-1}$ )	4,3 - 4,9	[18, 36, 37]
Mécaniques	Module de Young (GPa)	430	[38]
	Module de cisaillement (GPa)	170	[39]
	Coefficient de poisson	0,20	[39]
	Dureté Vickers 9,8 N (GPa)	26,1	[40]
	Ténacité ( $MPa.m^{-1/2}$ )	4	[41]

TABLE 1.1: Quelques propriétés du carbure de silicium (les propriétés mécaniques correspondent à des matériaux élaborés par voie gazeuse)

Celles-ci varient en fonction de sa pureté, de sa structure (polytype) et de son mode d'élaboration. Néanmoins, ses caractéristiques exceptionnelles en font un matériau de choix pour de nombreuses applications (figures 1.19 - 1.23, page 45).

Son extrême dureté (entre l'alumine et le diamant sur l'échelle de *Mohs*) fait de lui le matériau référence pour les outils de découpe et de polissage. C'est d'ailleurs pour cette utilisation que le four électrique d'Acheson fut développé, de façon à produire à moindre coût des particules de *SiC*. Dans le cadre de cette utilisation, le *SiC* est utilisé sous l'appellation *carborundum*<sup>®</sup>, marque déposée par DuPont<sup>™</sup>.

Le carbure de silicium est caractérisé par une bonne conductivité thermique. Associé à sa stabilité en environnement inerte jusqu'à 2500°C, cette propriété en fait un bon candidat pour les systèmes d'échangeurs thermiques. Dans des conditions d'utilisations sévères (atmosphères corrosives, ...), son inertie chimique (face aux acides) met en exergue ses propriétés.

L'association d'un faible coefficient de dilatation thermique, d'une dureté élevée et d'une conductivité thermique importante fait du carbure de silicium un excellent matériau pour des applications en optique (miroirs, lentilles).

En électronique, la large bande interdite du *SiC* lui confère des propriétés intéressantes pour des applications électroluminescentes dans le domaine du visible. Mais il est surtout utilisé en tant que substrat pour la croissance du *GaN* dans la fabrication de LED bleues (le Nitrure de Gallium est avantaagé par son gap direct par rapport au *SiC* qui lui, présente un gap indirect).

En outre, le carbure de silicium est utilisé aussi en joaillerie comme gemme. Il est alors connu sous sa dénomination de découverte : la moissanite. Les gros cristaux de moissanite sont commercialisés en tant qu'imitation du diamant.

### 1.3.3 Élaboration du SiC

Il existe plusieurs voies d'élaboration du *SiC*. Chacune d'elle permet l'obtention de carbure de silicium plus ou moins pur et différenciable de par sa structure et donc ses propriétés. De plus, chaque voie d'élaboration est caractéristique d'un type de production. Par exemple, l'utilisation de *SiC* en tant que poudre abrasive ne nécessite pas une installation telle que celle utilisée pour fabriquer des couches minces.

#### 1.3.3.1 Voie liquide

En observant le diagramme de phase binaire Si - C, on remarque que le *SiC* ne se trouve pas sous forme liquide (figure 1.24, page 46). Néanmoins, il existe des moyens d'élaboration par voie liquide permettant l'élaboration de carbure de silicium.

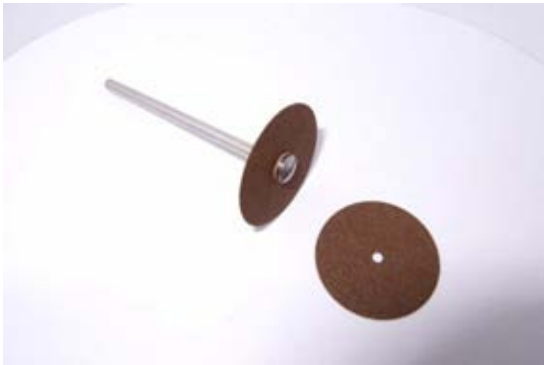


FIGURE 1.19: Outils de découpe en carbure de silicium



FIGURE 1.20: Élément d'échangeur thermique en carbure de silicium



FIGURE 1.21: Miroir spatial - Revêtement en carbure de silicium

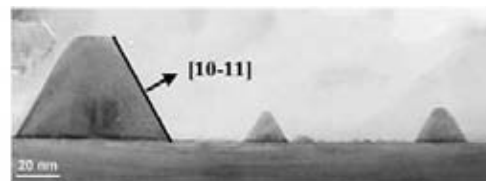


FIGURE 1.22: Nucléation de cristaux de *GaN* sur substrat *SiC* [42]



FIGURE 1.23: Cristal de moissanite – Imitation du diamant

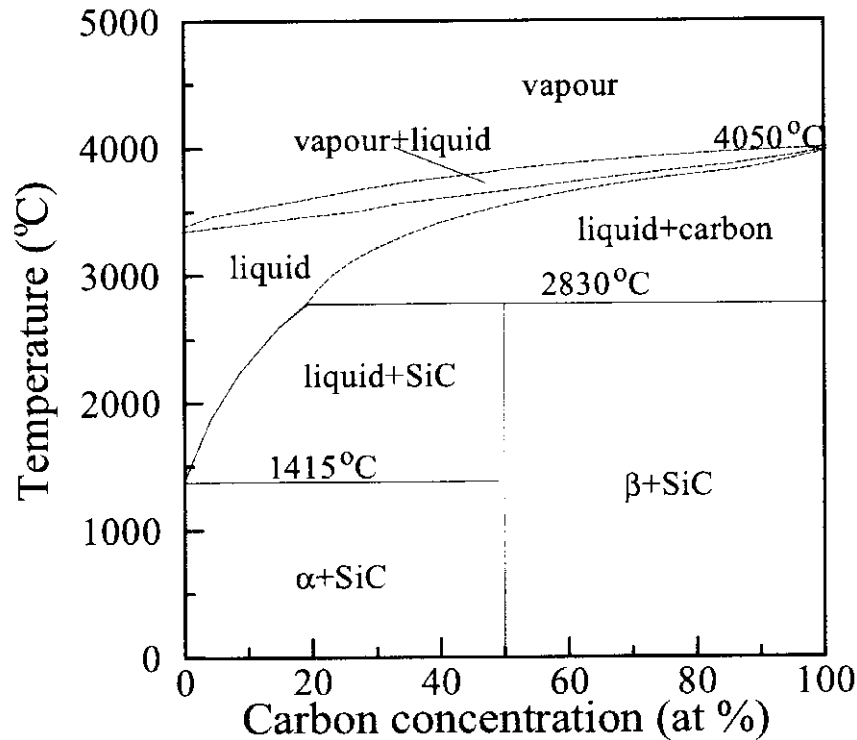


FIGURE 1.24: Diagramme binaire du couple Si - C

Les renforts fibreux dans les composites type CMC sont élaborés à partir de précurseurs liquides organo-silicés fondus. Le polycarbosilane est utilisé, par exemple, dans le cadre de la fabrication des fibres Hi-Nicalon ou Hi-Nicalon S (*SiC*). Dans ce processus, le polycarbosilane est filé de façon à produire des fibres qui, après avoir subi une réticulation par des électrons, seront pyrolysées sous azote ou sous hydrogène (respectivement à 1200 °C et 1400 °C). La teneur en oxygène de telles fibres est de l'ordre de 0,5% [43].

Une voie émergente (hétéro-épitaxie) consiste à faire croître un cristal de  $3C - SiC$  par la méthode VLS (Vapour-Liquid-Solid). Cette méthode consiste à utiliser un gaz précurseur du carbone (propane) et une solution saturée en silicium (Al-Si) pour le précurseur silicium (figure 1.25, page 47). De façon simpliste, le carbone diffuse dans le bain saturé et réagit avec l'aluminium (création d'un carbure d'aluminium). Le carbure ainsi formé réagit avec le silicium pour créer du carbure de silicium de polytype  $3C$  sur le wafer de  $6H - SiC$  présent au fond du creuset [44].

A l'INP de Grenoble, au LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique), Chaussende *et al.* ont combiné les différentes méthodes existantes pour tenter une croissance de  $3C - SiC$  à partir d'un germe de *SiC* de ce même polytype [45]. Le germe de  $3C - SiC$  est élaboré à partir de la méthode décrite ci-avant ; à partir de ce cristal, l'équipe a utilisé un four de Lély modifié avec, comme charges, du *SiC* polycristallin fourni par CVD via le précurseur gazeux *MTS*. Cette méthode permet d'arriver à une vitesse de croissance du cristal de l'ordre de 150  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Il s'agit d'une voie prometteuse pour la fabrication de lingots de  $3C - SiC$ .

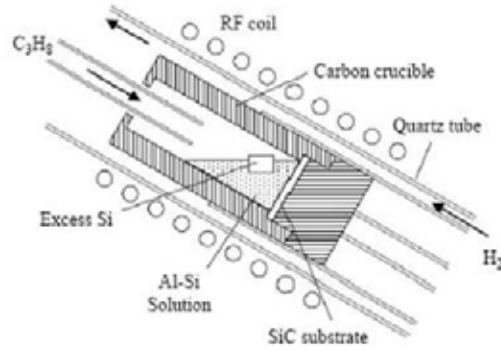


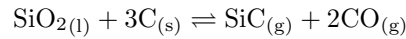
FIGURE 1.25: Schéma du procédé de croissance de 3C – SiC par vois VLS

### 1.3.3.2 Voie solide

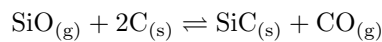
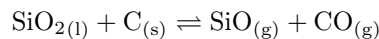
#### Le four d'Acheson

La première voie d'élaboration par voie solide a été mise au point par Acheson [31] en 1893. C'est une production carbothermale de SiC qui utilise deux réactifs solides : la silice  $SiO_2$  et le carbone  $C$ . Pour fournir la silice, Acheson a utilisé du sable et le carbone était fourni sous forme de coke. Le four à arc utilisé chauffe l'ensemble sable/coke à  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  en utilisant des électrodes en graphite (figure 1.26, page 48).

La réaction globale de fabrication du SiC est la suivante :



Elle se décompose en deux réactions intermédiaires :



Le SiC issu de ce procédé industriel se présente sous forme de gros cristaux de couleur verte/noire (figure 1.27, page 48).

#### Le frittage

Le frittage correspond plus à une voie de densification du carbure de silicium, une étape dans l'élaboration de la céramique, plutôt qu'à un moyen d'élaboration propre de SiC à partir de pré-curseurs différents. C'est néanmoins une voie très utilisée et rapide pour fabriquer du carbure de silicium (polycristallin) massif à partir de poudres de SiC. Le frittage consiste à chauffer la poudre,



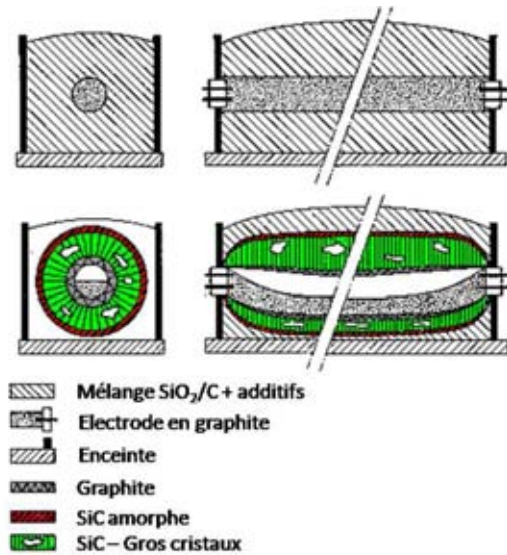


FIGURE 1.26: Description du four d'acheson



FIGURE 1.27: Carborundum®

sans aller jusqu'à la fusion, de façon à faire coalescer les grains dans le but de créer une céramique massive. Le frittage intervient généralement après (ou simultanément à) une étape de compression et peut nécessiter l'ajout d'agents de frittage pour obtenir des densités plus élevées.

On trouve dans la littérature plusieurs types de frittage parmi lequel :

- le frittage naturel
- le frittage sous pression,
- le frittage flash,
- le frittage LASER,
- le frittage micro-ondes
- ...

### L'épitaxie par jet moléculaire (MBE)

Ce dispositif, qui nécessite un vide poussé ( $10^{-8}$  Pa), utilise des précurseurs solides, placés dans des creusets, qui, lorsqu'ils sont chauffés, libèrent des vapeurs sous forme de jets moléculaires, dirigés vers le substrat. Cette technique peut être couplé avec une source gazeuse, pour les éléments difficilement sublimables (technique GS-MBE - Gaz Source). Cette technique permet de déposer des couches de  $3C - SiC$  de qualité égale à celle obtenues par CVD.

#### 1.3.3.3 Voie gazeuse

##### La méthode de Lély et ses modifications

En 1955, Lély a mis au point une méthode d'élaboration de  $SiC$  monocristallin [46] par sublimation (environ  $2500$  °C) du  $SiC$  polycristallin. Le réacteur est constitué d'un tube de graphite

poroux, entouré par la charge de  $SiC$  polycristallin. Cette dernière est chauffée à  $2500\text{ }^{\circ}C$  sous argon et le  $SiC$  se retrouve en phase vapeur saturée. Ces vapeurs diffusent alors vers la zone "froide" et se condensent sur les parois, laissant croître des cristaux de  $SiC$  monocristallins. L'un des inconvénients de cette méthode est la taille très faible des cristaux de  $SiC$  obtenus (plateaux d'une hauteur de quelques  $mm$  et de  $1\text{ }cm$  en largeur). De plus, les polytypes formés sont essentiellement les  $4H$ ,  $6H$  et  $15R$ .

La méthode Lély modifiée a été mise au point par Hergenrother [47] en 1960 et développée par Tairov *et al.* [48]. A la différence de la première voie d'élaboration, elle utilise un grain de  $SiC$  monocristallin, positionné en haut du four et isolé des charges de  $SiC$  polycristallin par un tube de graphite perméable. Le gradient de température entre les charges ( $1800\text{ }^{\circ}C - 2600\text{ }^{\circ}C$ ) et le grain de  $SiC$  est de  $-30\text{ }K.cm^{-1}$ . La plupart des cristaux de  $SiC$  élaborés sont de polytype  $6H$ .

Enfin, une des dernières modification du système de Lély consiste à disposer la charge en bas du réacteur et à imposer un gradient de température entre cette dernière et le grain de  $SiC$  situé en haut. Cette modification présente l'avantage important de pouvoir faire croître des cristaux de  $SiC$  monocristallin de plus gros diamètre ( $\varnothing 50\text{ }mm$ ).

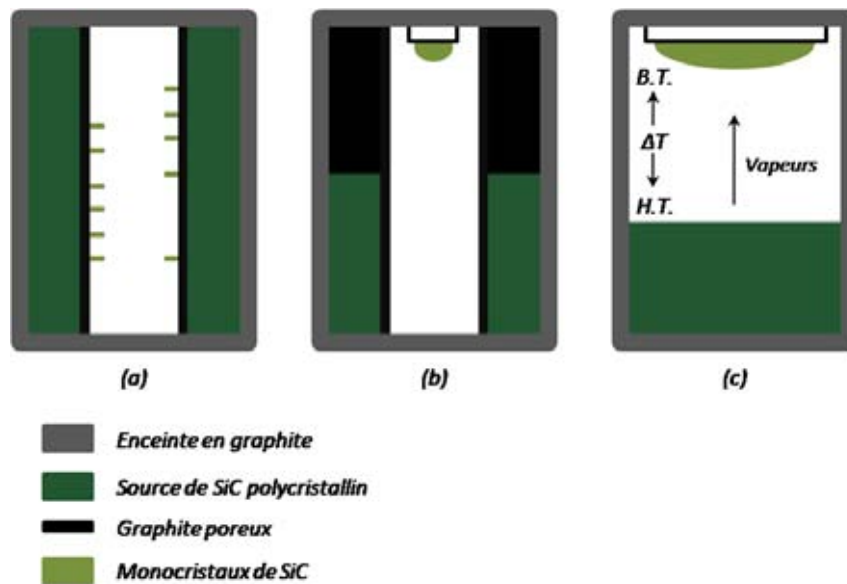


FIGURE 1.28: Représentations schématiques des différents four de Lély - (a) Procédé original - (b) Procédé développé par Tairov *et al.* - (c) Procédé actuel

Ces voies d'élaboration prometteuses présentent néanmoins un défaut, celui de ne pas pouvoir élaborer le polytype  $3C - SiC$ . En effet, la température de sublimation du  $SiC$  est trop élevée pour espérer obtenir cette phase et un abaissement de la température engendre une sublimation préférentielle du silicium et donc l'élaboration d'un cristal de  $SiC$  non stœchiométrique.

### La dépôt chimique en phase vapeur

Plus communément nommée CVD (Chemical Vapor Deposition), cette technique utilise des

précurseurs gazeux pour créer le dépôt de *SiC* polycristallin. Cette voie, utilisée pendant les travaux de thèse, va faire par la suite l'objet d'une section approfondie.

#### 1.3.3.4 Conclusions

La liste des moyens d'élaboration du *SiC* précédente n'est pas exhaustive, elle prouve que l'on trouve de nombreuses et diverses techniques pour élaborer le carbure de silicium sous différentes formes (fibres, couches minces, matrices, *SiC* massif, ...). La mise au point de ces techniques peut être très complexe (ultravide pour la technique MBE, ...). Chacune de ces techniques permet l'obtention d'un carbure de silicium plus ou moins pur, plus ou moins cristallisé ; les techniques d'élaboration sont guidées par l'utilisation qui sera faite du *SiC*. Il est évident que certaines voies restent, pour le moment, au stade de la recherche tandis que d'autres sont déjà transposées à l'échelle industrielle (par exemple, le dépôt (ou de l'infiltration) chimique en phase vapeur).

## 1.4 L'installation CVD/CVI

### 1.4.1 La voie d'élaboration CVD/CVI

Le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) a été mis au point (en tant que procédé industriel) pour la métallurgie à la fin du 19<sup>e</sup> siècle, dans le cadre du dépôt de tungstène sur des filaments de carbone (pour la fabrication d'ampoules) par de Lodyguine [49]. C'est seulement dans les années 1970 que le développement de cette technique d'élaboration a connu un fort essor, avec l'industrie de l'électronique [50].

#### 1.4.1.1 Le principe du procédé

La CVD et la CVI (Chemical Vapor Infiltration) consistent, respectivement à déposer (des couches minces) ou infiltrer des préformes (densification). Cette technique consiste en un ensemble de réactions complexes des gaz précurseurs, proches ou dans la couche limite des substrats (type wafers pour la CVD et préformes/mousses pour la CVI).

Les réactions chimiques devant être activées, le substrat doit être chauffé. Cette température n'excède pas la température de fusion ou de décomposition de la couche déposée.

Le revêtement élaboré est le résultat d'une suite de transports/réactions des molécules en phase gazeuse (figure 1.29, page 51). Ce processus peut être décrit par les étapes suivantes :

1. Transport par convection forcée des espèces gazeuses réactives vers la zone chaude du réacteur,
2. Décomposition du/des précurseur(s) gazeux en phase vapeur  $\Rightarrow$  Formation des composés intermédiaires,
3. Transport par diffusion des intermédiaires réactifs, à travers la couche limite, vers la surface du substrat,

4. Réactions chimiques hétérogènes au contact du substrat :
  - adsorption des espèces réactives à la surface du substrat,
  - réactions entre espèces adsorbées, ou entre espèces adsorbées et espèces en phase gazeuse,
  - croissance du matériau déposé,
  - désorption des sous-produits de réaction,
5. Transport des espèces produites par diffusion à travers la couche limite,
6. Évacuation des sous-produits par convection forcée hors de la zone de dépôt.

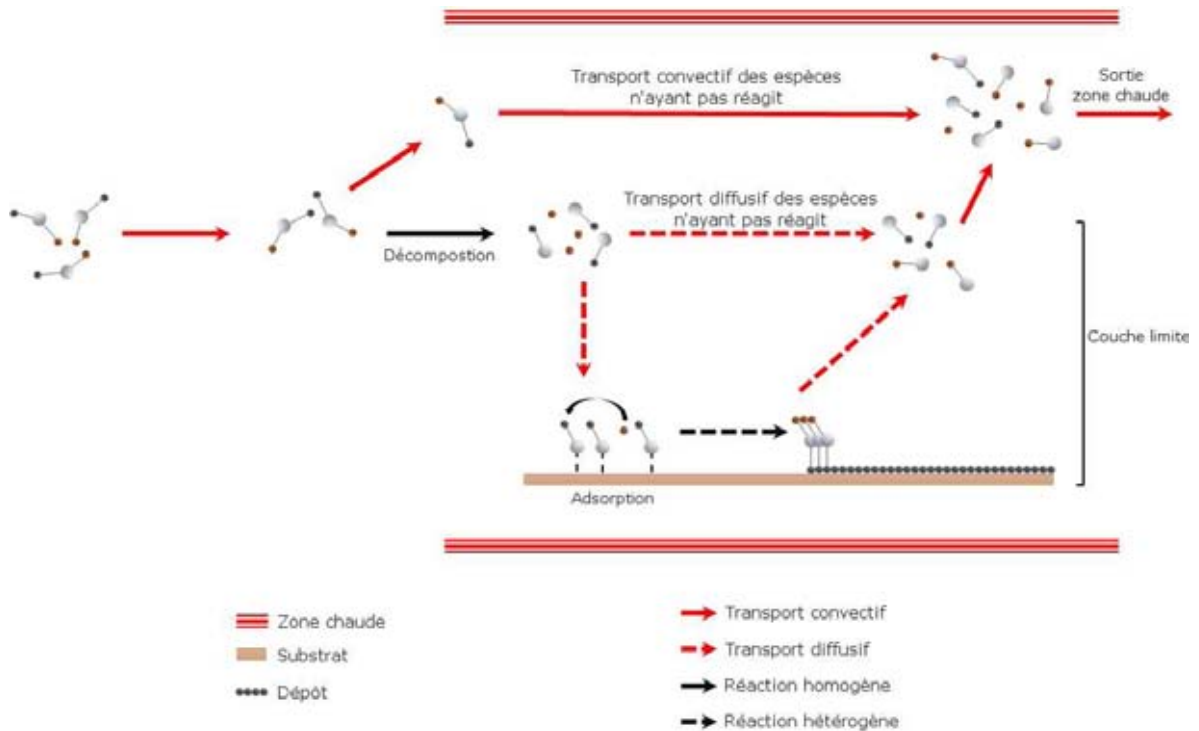


FIGURE 1.29: Représentation schématique du procédé CVD

Il existe deux types d'adsorption des espèces intermédiaires sur le substrat [51, 52] :

- **la chimisorption** qui implique des modifications structurales de la molécule : dissociations et créations de liaisons chimiques avec le substrat pour créer une monocouche. C'est ce type d'adsorption qui est principalement mis en œuvre dans le cadre de ce travail.
- **la physisorption** qui rend compte de l'individualité de la molécule absorbée. On retrouve ce type d'adsorption dans le cadre de dépôts de *pyC*, sous certaines conditions mettant en jeu de fortes maturations de la phase gazeuse.

#### 1.4.1.2 Les différentes méthodes

On distingue de nombreuses formes de dépôts en phase vapeur. Celle utilisée dans le cadre de cette thèse est la plus simple. En effet, les conditions de travail sont déterminées (pression, température) et fixes. Cette méthode isotherme et isobare est désignée par I-CVD ou LP-CVD (Low

Pressure) du fait du travail à basse pression (inférieure à quelques dizaines de mbar).

La liste (non exhaustive) qui suit illustre la richesse du procédé CVD :

- P-CVD : Il s'agit de CVD pulsée. Cette technique est utilisée lorsque plusieurs gaz précurseurs sont nécessaires, de façon à vider la zone chaude entre les injections des différents gaz.
- PE-CVD : Cette technique utilise du plasma (Plasma Enhanced) pour augmenter le taux de réactions chimiques. De cette façon, les températures de dépôts peuvent être abaissées.
- R-CVD : La R-CVD (Reactive CVD) utilise le substrat en tant que précurseur solide pour créer un nouveau revêtement.
- ...

Chacune des techniques de CVD nécessite des conditions opératoires précises, dictées par la finalité des travaux. C'est pourquoi de nombreuses variantes au procédé "standard" ont été développées.

#### 1.4.1.3 Les types de réacteur

Dans le cadre de la CVD/CVI, on distingue deux types de réacteurs : Les réacteurs à parois froides et les réacteurs à parois chaudes :

- Le **réacteur à parois froides** implique le chauffage du substrat seul. Dans ce cas, il existe de forts gradients de température entre l'arrivée de gaz et la zone de réaction. Le contrôle de la composition du mélange gazeux est rendu plus difficile. L'avantage de ce type de réacteur est que le refroidissement du système est rapide, ce qui permet de multiplier les essais d'élaboration. Enfin, il permet surtout de compenser les gradients de dépôt entre le cœur de l'échantillon et sa surface.
- Le **réacteur à parois chaudes** consiste en un chauffage externe au réacteur et au substrat. Les parois du réacteur sont chauffées et la zone chaude est créée par rayonnement et conduction. Un tel système permet l'obtention d'une phase gazeuse plus homogène.

Dans le cadre de ces travaux, un réacteur à paroi chaude a été utilisé.

#### 1.4.1.4 La CVD/CVI du *SiC*

##### Généralités

Deux familles de composés ont été largement étudiées dans la littérature : le système **Si-C-H** et le système **Si-C-H-Cl**. Généralement, le mélange réactif est associé à un gaz vecteur (l'hydrogène  $H_2$  ou l'argon Ar).

Le plus souvent, le système Si-C-H fait appel à l'utilisation de précurseurs distincts pour "fournir" le carbone et le silicium du *SiC*. Par exemple, les mélanges gazeux  $SiCl_4/CH_4$  ou  $SiHCl_3/C_3H_8$  sont des systèmes silane/hydrocarbure fréquemment utilisés.

En ce qui concerne la voie Si-C-H-Cl, les carbo-silanes tels que le dichlorométhylsilane (DCMS -  $CH_3SiHCl_2$ ) ou le méthyltrichlorosilane (MTS -  $CH_3SiCl_3$ ) sont couramment utilisés, dans la

recherche comme dans l'industrie.

Dans le cadre de cette étude, c'est le précurseur MTS qui est utilisé avec l'hydrogène comme gaz vecteur (pour son rôle réducteur vis-à-vis du chlorosilane).

Le MTS (environ 30 euros le litre, pour le laboratoire) est commercialisé sous forme liquide. Il est indispensable de mettre en place un système de chauffage sur la cuve contenant le MTS (liquide) pour générer ce précurseur sous forme vapeur (figure 1.30). Il se décompose dès les basses températures et le rapport  $Si/C$  correspondant est égal à 1. Ce précurseur qui réagit violemment au contact de l'eau (et donc, de l'air humide, générant du  $HCl$  gazeux) nécessite certaines précautions lors de son utilisation (aspiration, gants, masque et blouse).

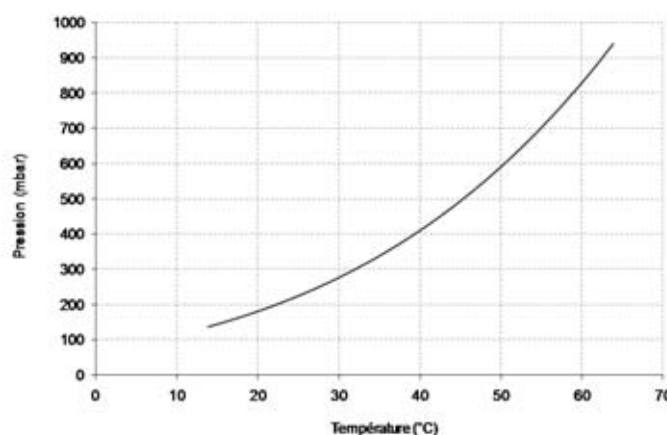


FIGURE 1.30: Variation de la tension de vapeur saturante du MTS avec la température [53]

### Cinétique et mécanismes réactionnels

Les approches thermodynamiques (minimisation de l'énergie libre du système) couplées aux études cinétiques de la croissance du  $SiC$  permettent de dresser les mécanismes de décomposition des précurseurs et de croissance du revêtement de carbure de silicium.

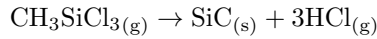
La décomposition du MTS est complexe et implique la création de nombreuses espèces intermédiaires (radicaux, ...). Les espèces carbonées et silicées conduisant à la formation du  $SiC$  diffèrent en fonction de la température de dépôt. Ainsi, à basse température ( $800\text{ }^{\circ}C$ ), les espèces  $CH_4$  et  $SiCl_4$  sont vraisemblablement à l'origine de la formation du  $SiC$ . A plus haute température ( $1400\text{ }^{\circ}C$ ), il s'agit des espèces  $C_2H_2$  et  $SiCl_2$ . Enfin, l'espèce gazeuse  $HCl$  joue un rôle important sur la croissance du  $SiC$  et est produite sur toute la gamme de température explorée; le rôle inhibiteur de cette molécule a, par ailleurs, été démontré [54].

Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'élaboration du carbure de silicium sont très complexes [51]. Pour simplifier, la réaction est constituée de deux étapes : la décomposition homo-

gène du MTS et la réaction hétérogène de dépôt.



Le mécanisme global est alors :



Il faut noter que la vitesse de dépôt et la nature de ce dernier dépendent fortement des paramètres d'élaboration :

- la température T,
- la pression P,
- la composition de la phase gazeuse  $\alpha$  , égale au rapport des pressions partielles initiales d'hydrogène et de *MTS*,
- le débit total Q.

Dans ses travaux, F. Loumagne [51] a étudié le type de régime de croissance en fonction des paramètres d'élaboration (T, P et  $\alpha$  ). De plus, la relation microstructure du dépôt/type de contrôle a été analysée (figure 1.31).

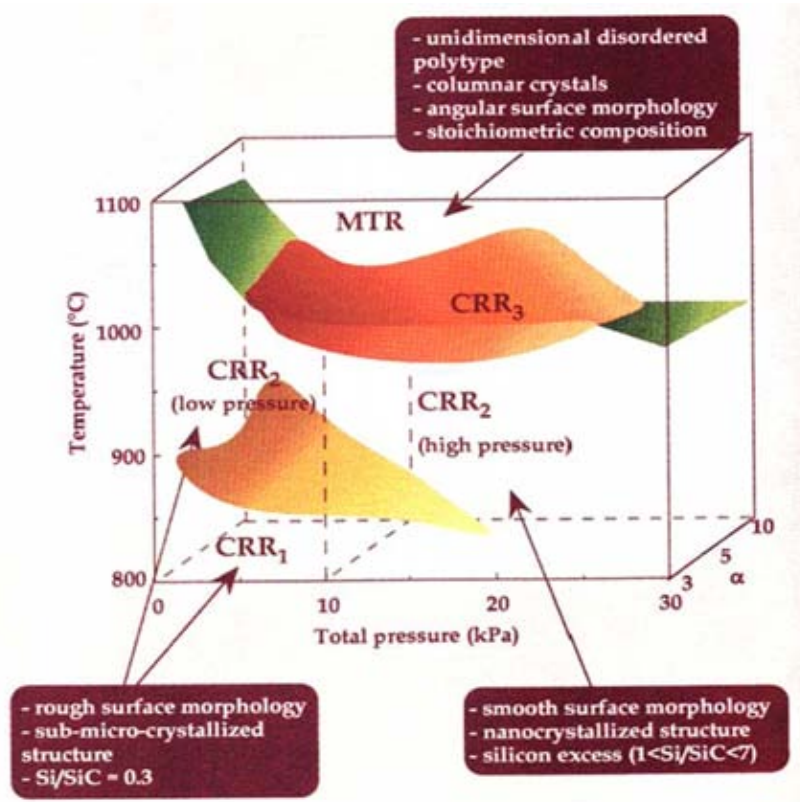


FIGURE 1.31: Corrélation entre la nature des dépôts de *SiC* et les paramètres d'élaboration T, P et  $\alpha$  [51]

Quatre types de régimes ont été montrés :

1. Le **régime de transfert de masse** (*RTM*) pour lequel les phénomènes de transport de matière contrôlent la cinétique du dépôt.
2. Le **régime de contrôle chimique** -  $RCC_1$  qui implique un contrôle de la cinétique via l'apport en précurseurs réactifs (décomposition du MTS) et leurs réactions à la surface du substrat.
3. Le **régime de contrôle chimique** -  $RCC_2$  pour lequel les réactions hétérogènes sont cinétiquement limitantes.
4. Le **régime de contrôle chimique** -  $RCC_3$  basé sur l'inhibition du processus de croissance du *SiC* par la molécule HCl. Par ailleurs, ce régime de contrôle chimique est très intéressant pour contrôler la frontière nucléation/croissance.

### Intérêts et applications

Le procédé CVD s'avère être une technique de choix pour l'élaboration de *SiC* :

- il permet de déposer des films alliant haute pureté et grande compacité,
- les propriétés physico-chimiques (stœchiométrie, structure cristalline, ...) du dépôt peuvent être facilement contrôlées en jouant sur les paramètres d'élaboration,
- les dépôts peuvent être effectués sur des substrats de géométrie complexe.

Dans le cas de réalisation de composites à matrices céramique (CMC), l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI : Chemical Vapor Infiltration) est une variante de la CVD. Le principe reste le même mais les conditions varient de façon à favoriser le dépôt du revêtement à cœur, sans boucher les pores en surface.

Le procédé CVD (ou une de ses variantes) a été utilisé pour la réalisation de revêtements de miroirs spatiaux [55] ou pour le confinement du combustible nucléaire [56].

## 1.5 Conclusions et objectifs de la thèse

Dans ce premier chapitre, les notions du biomimétisme ont été établies en se basant sur le cas de la nacre. L'organisation structurale à plusieurs échelles de ce coquillage (multicouche, existence de pont minéraux, ...) lui permet de présenter des caractéristiques mécaniques exceptionnelles. Les études menées sur la nacre mettent en lumière les possibilités de transférer l'état naturel vers des matériaux techniques.

Une transfert envisageable est celui vers les céramiques techniques. Pour cela, il est nécessaire de maîtriser les différents processus d'élaboration d'une telle structure. Il convient d'élaborer un matériau multicouche présentant des interfaces dont la géométrie est un des paramètres clé du matériau. Cette voie nécessite la mise au point d'un protocole expérimental visant à élaborer le



matériau en plusieurs étapes, sans pour autant sortir l'échantillon, de façon à éviter d'engendrer des contraintes résiduelles d'origine thermique.

Après la mise au point de ce procédé, une étude mécanique d'une telle structure s'avèrera nécessaire de façon à corréliser sa hiérarchisation structurale à son comportement sous contrainte.

Dans un premier temps, il est primordial de s'intéresser au comportement d'une fissure vis à vis d'une interface. Ainsi, le prochain chapitre portera sur l'étude du comportement de matériaux bicouches et de leurs interfaces face à la propagation d'une fissure.





## Chapitre 2

# INTERACTION FISSURE/INTERFACE DANS DES BICOUCHES - CHOIX DES MATÉRIAUX

### Sommaire

---

2.1	Introduction . . . . .	61
2.2	Interfaces et fissuration . . . . .	61
2.2.1	Cas d'une interface plane . . . . .	61
2.2.1.1	Approche énergétique . . . . .	61
2.2.1.2	Approche en contrainte . . . . .	63
2.2.2	Cas d'une interface non-plane . . . . .	64
2.2.3	Fissuration dans le multicouche . . . . .	66
2.3	Étude des systèmes bicouches . . . . .	68
2.3.1	Rappel sur le modèle de Pompidou . . . . .	68
2.3.2	Potentiel de déviation des bicouches . . . . .	71
2.3.2.1	Choix des matériaux . . . . .	71
2.3.2.2	Étude des potentiels de déviation . . . . .	72
2.4	Choix des matériaux . . . . .	77
2.5	Conclusions . . . . .	78

---



## 2.1 Introduction

Ce chapitre de thèse consiste en une analyse préliminaire des systèmes céramiques bicouches. Celle-ci devra permettre de faciliter la sélection des matériaux élaborés. Dans le cadre de ce travail, le modèle mis en place par Pompidou [14] a été utilisé et appliqué à une gamme de matériaux céramiques plus large.

La notion d'interface a été abordée de façon brève (chapitre 1, section 1.2.2.2, page 33); ainsi, dans un premier temps, les principes du comportement d'une fissure vis à vis d'une interface (plane ou non-plane) seront rappelés. Puis, l'étude généralisée des bicouches céramiques sera présentée.

## 2.2 Interfaces et fissuration

Dans cette partie, c'est l'interaction entre une fissure et une interface qui va être traitée. Les principes énoncés seront ici simplifiés, l'analyse de la fissuration des multicouches n'étant pas l'objet principal de cette étude.

Dans un multicouche, l'interaction entre une fissure et une interface consiste à savoir quel sera le comportement d'une fissure à l'approche d'une interface : déviation ou pénétration.

Dans la littérature, différentes approches ont été développées et des critères et conditions ont été établis.

### 2.2.1 Cas d'une interface plane

L'étude de l'interaction d'une fissure avec une interface plane reste le cas le plus répandu. Un bimatériau est généralement considéré avec des caractéristiques mécaniques propres à chacune des couches (module de Young, contrainte à rupture, ténacité, ...). Des hypothèses simplificatrices sont posées :

- la fissure, statique, est située au voisinage de l'interface
- chaque matériau considéré est homogène, isotrope et élastique fragile
- la liaison entre deux matériaux est supposée parfaite

#### 2.2.1.1 Approche énergétique

L'approche énergétique a été étudiée et développée à plusieurs reprises [57–60].

L'approche énergétique (initiée par He) de la fissuration est basée sur l'étude du taux de restitution de l'énergie dans les directions de pénétration (noté  $G_p$ ) et de déviation à l'interface d'un bi-matériau (noté  $G_d$ ). Ces taux font intervenir les caractéristiques propres des matériaux :

- le coefficient de poisson  $\nu$ ,
- le module de cisaillement  $\mu$ ,

- le facteur d'intensité de contrainte en mode I ( $K_I$ ) et en mode II ( $K_{II}$  seulement pour la déviation),
- Dans le cas de la déviation :
  - un index d'oscillation  $\varepsilon$  dépendant de  $\beta$ , paramètre adimensionnel de Dundurs.
  - les paramètres géométriques de l'échantillon

La prévision du comportement de la fissure à l'interface s'appuie alors sur la compétition entre les deux mécanismes : pénétration et déviation, avec comme condition de déviation :

$$\frac{G_d}{G_p} \geq \frac{G_i^c}{G_1^c}$$

Avec  $G_i^c$  correspondant à la ténacité interfaciale et  $G_1^c$ , la ténacité en mode I du matériau non fissuré (matériau n°1).

Du fait des limites imposées par les hypothèses (entre autre, choix de la longueur de l'incrément, c.-a.-d. la taille de la déviation ou de la pénétration après l'interface), différentes solutions ont été proposées pour améliorer cette approche.

Leguillon et Sanchez-Palencia [59] ont pris en compte la variation de l'énergie potentielle issue de la fissuration (différence entre un état initial et final, après fissuration) en intégrant à la condition de He et Hutchison le paramètre  $\eta$  (dépendant de la longueur de la fissure), représentatif de la perturbation générée. Ce complément permet de distinguer différents cas de figure ; si le matériau fissuré est numéroté "2" et le non fissuré "1" :

- $E_2 > G_1$
- $E_2 = G_1$
- $E_2 < G_1$

Pour s'affranchir des problèmes issus de la théorie différentielle (utilisée pour le calcul de la variation de l'énergie potentielle), les incréments d'avancée de fissures sont définis. Pour cela, trois états finaux sont envisagés (figure 2.1, page 63) : pénétration, déviation et double déviation (d'une longueur  $a$  égale à celle de la déviation simple).

Cette nouvelle approche permet de définir une condition de déviation basée uniquement sur la perturbation générée entre l'état initial (fissure à l'interface) et l'état final (incrément d'avancée de fissuration généré).

La condition de déviation à l'interface est alors basée sur le rapport  $\frac{K_d}{K_p}$ ,  $K$  étant un coefficient ne dépendant que des propriétés locales et de la forme de la perturbation ( $K_d$  pour la déviation et  $K_p$  pour la pénétration).

De façon à s'affranchir des hypothèses de départ <sup>1</sup>, le modèle de Lawn-Leguillon a été développé

---

1. état final

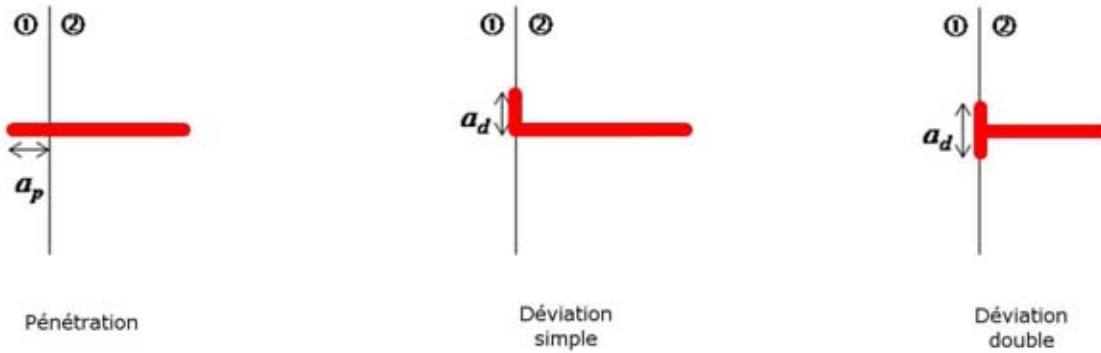


FIGURE 2.1: Représentations schématiques des perturbations imposées dans le modèle de Leguillon et Sanchez-Palencia [14]

[60]. Cette modification permet la détermination des incréments de fissures par la minimisation de l'énergie totale. Ainsi, le chemin privilégié de la fissure sera choisi selon la décroissance maximale de l'énergie totale issue de la pénétration ou de la déviation.

### 2.2.1.2 Approche en contrainte

Un complément de l'approche énergétique est l'approche par l'étude des contraintes au voisinage de la fissure. Kaw et Pagano [61] ont établi des conditions de déviation de fissure en contrainte sur la base d'un modèle microcomposite (figure 2.2).

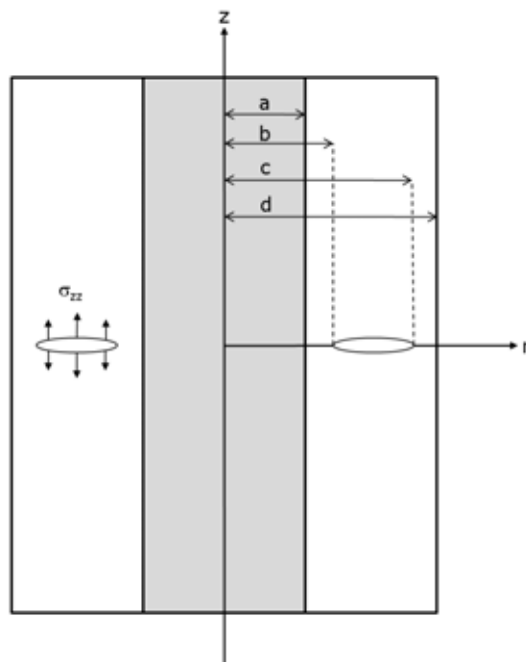


FIGURE 2.2: Schéma du microcomposite [61]



Pour que la déviation ait lieu, les conditions suivantes doivent être remplies :

$$\frac{\sigma_{ir}}{\sigma_f} < \frac{\sigma_{rr}^1(a, 0)}{\sigma_{zz}^1(a, z)|_{max}} \quad \text{pour le mode I}$$

et/ou

$$\frac{\sigma_{is}}{\sigma_f} < \frac{\sigma_{rz}^1(a, z)}{\sigma_{zz}^1(a, z)|_{max}} \quad \text{pour le mode II}$$

Avec :

$\sigma_i^r$	résistance radiale de l'interface (mode I)
$\sigma_i^s$	résistance au cisaillement de l'interface (mode II)
$\sigma_f$	résistance axiale de la fibre
$\sigma_{rr}$	contrainte d'ouverture maximale le long de l'interface
$\sigma_{zz}$	contrainte de traction dans le matériau externe

De façon littérale, chacune de ces conditions se dissocie en deux autres faisant intervenir la résistance de l'interface (radiale pour le mode I et résistance au cisaillement pour le mode II) et celle de la fibre<sup>2</sup>. Ces résistances sont à comparer aux contraintes appliquées dans le modèle minicomposite, contraintes qui se répercutent sur la fissure matricielle.

En se basant sur l'approche en contrainte, par le calcul du champ de contrainte en fond de fissure, Cook et Gordon [62] ont mis en évidence l'existence d'un maximum de la composante de contrainte parallèle à la fissure. Cette contrainte peut alors être à l'origine de l'ouverture d'une interface, présente dans le voisinage de la fissure. La déviation résulte alors de la coalescence entre l'ouverture de l'interface et la fissure en approche.

### 2.2.2 Cas d'une interface non-plane

Une majorité des travaux portant sur l'interaction d'une fissure avec une interface simplifie le problème en supposant que cette interface est plane. Bien souvent, les interfaces présentent des rugosités, pouvant être issues des procédés d'élaboration (figure 2.3, page 65). L'étude de l'influence de tels "défauts" géométriques s'avère important dans le cadre d'une analogie technologique entre la structure de la nacre et une céramique technique car ces défauts sont à la matrice céramique ce que les ponts minéraux sont à la nacre.

De nombreux travaux mettent en lumière l'influence de la géométrie de l'interface sur la propagation de la fissure dans un matériau [63–66]. Ces imperfections peuvent être illustrées par des ondulations de surface ou par la présence d'hétérogénéités (figure 2.4, page 65).

He et al [65] ont étudié l'influence d'une demi-sphère pénétrante dans le dépôt sur le comportement d'une fissure déjà présente à l'interface (figure 2.5, page 67). Les paramètres sont les suivants :

---

<sup>2</sup>. correspondant au matériau n°1

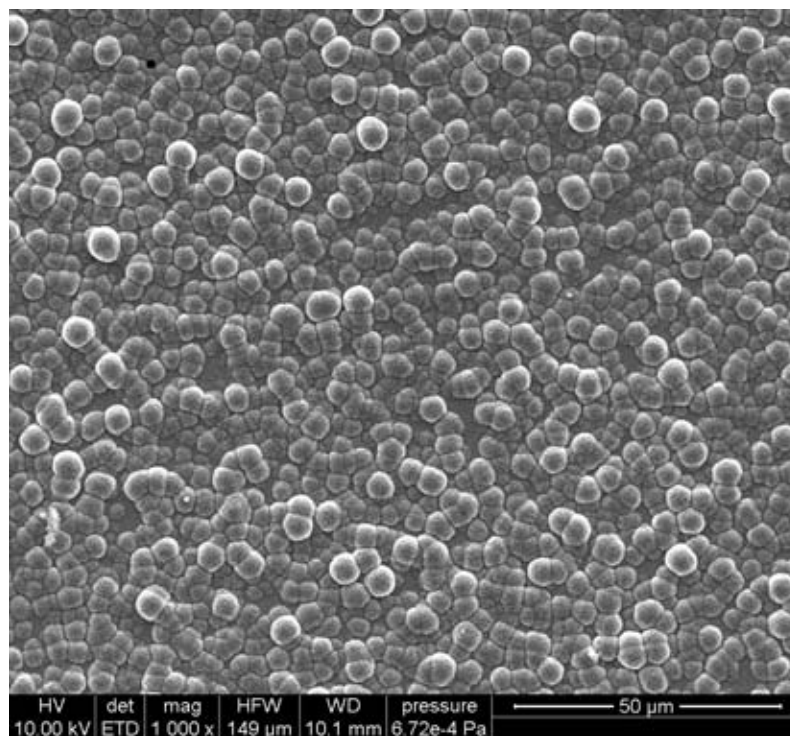


FIGURE 2.3: Exemple de rugosité surfacique sur un substrat plan (Cliché MEB)

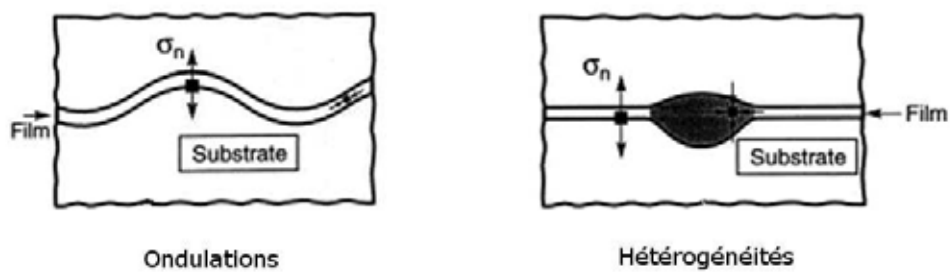


FIGURE 2.4: Représentations schématiques des imperfections étudiées [63]

- l'épaisseur ( $h$ ) du dépôt sous-jacent à la demi-sphère,
- le rayon ( $R$ ) de la sphère,
- la longueur ( $a$ ) de la fissure dans l'interface,
- la contrainte ( $\sigma_0$ ) dans le film.

D'après leur calcul (approche en contrainte), la présence d'une inclusion pénétrante dans la couche voisine engendre une contrainte élastique locale  $\sigma_e$ , dans la région de la pénétration. A proximité de la pénétration,  $\sigma_e$  atteint son maximum :  $0,35 \sigma_0$ . Aussi, si  $\sigma_y$  correspond à la limite élastique du matériau dans la quelle pénètre la demi-sphère, une décohésion sera favorisée au niveau de la pénétration lorsque  $\sigma_e \geq \sigma_y$ . Finalement, la valeur maximale de la contrainte dans la pénétration ne peut excéder  $2,8 \sigma_y$ ; au delà, l'ouverture de l'interface au niveau de la pénétration est inévitable.

Enfin, cette modification de la contrainte n'étant que locale, cette forte relaxation ( $\max_{\sigma_e} = 0.35 \times \sigma_0$ ) est primordiale si l'on s'intéresse au potentiel de la singularité géométrique seule en tant que zone privilégiée pour la propagation de fissures.

Du point de vue énergétique, le taux de restitution de l'énergie en front de fissure (quand la fissure interfaciale ne pénètre pas dans la singularité) dépend fortement de l'épaisseur  $h$  (figure 2.6, page 67). Il apparaît que l'utilisation d'une couche fine favorise l'augmentation du taux de restitution de l'énergie; ainsi, le dépôt d'une couche d'épaisseur équivalente à celle du diamètre de la singularité prévaut dans l'optique d'une déviation de fissure à cet endroit.

Un point important de l'étude de l'influence de telles particules sur le comportement des fissures tient au fait que la fissure peut rentrer dans la singularité. Dans ce cas, le taux de restitution de l'énergie en front de fissure est important. Une percée de fissure atteignant la moitié de la particule permet de dissiper toute l'énergie de cette dernière. Il est donc envisageable d'arrêter une fissure par ce biais.

### 2.2.3 Fissuration dans le multicouche

Une fissure amorcée dans un matériau multicouche (au niveau de l'interface) va croître tant que son énergie ne sera pas dissipée. Le passage d'une fissuration en mode II à une fissuration en mode I est un phénomène récurrent dans les matériaux laminés. Ce comportement a été étudié à plusieurs reprises [67–69].

C'est une approche énergétique qui est mise en place dans ces travaux. Le taux de restitution de l'énergie pour une fissure qui continue dans une interface (noté  $G_i$ ) est comparée au taux associé à une fissure qui dévie dans la couche (noté  $G_s$ ). Le rapport de ces taux de restitution est fonction :

- des paramètres des matériaux : module, coefficient de poisson, coefficients de Dundurs, ...
- des paramètres de l'interface : facteur d'intensité de contraintes complexe, longueur de la fissure, angle de la fissure, ...

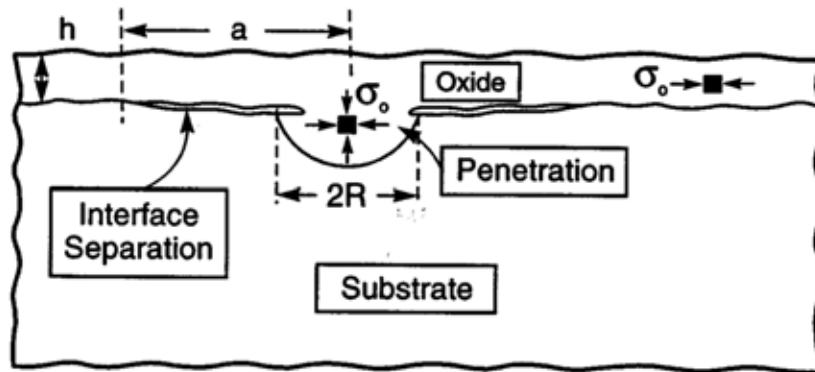


FIGURE 2.5: Représentation schématique de la demi-sphère étudiée [63]

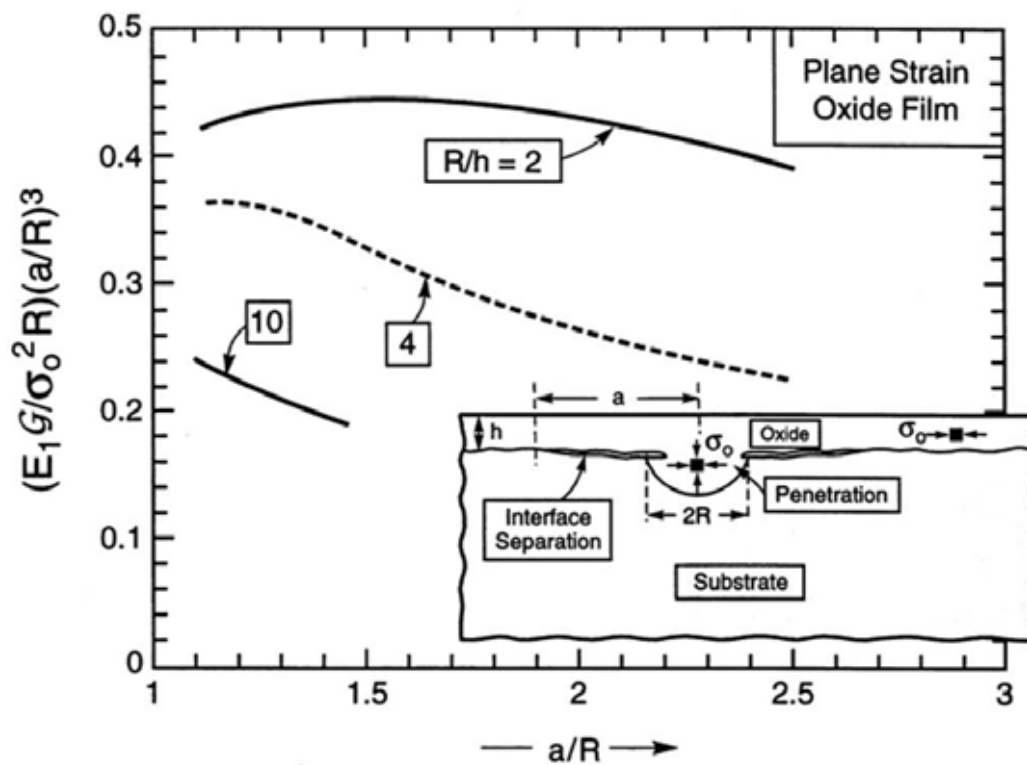


FIGURE 2.6: Influence de l'épaisseur  $h$  sur le taux de restitution de l'énergie [65]

L'existence de défauts au niveau de l'interface associée à la présence d'une contrainte (tension) favorise fortement le départ de la fissure interfaciale dans les couches adjacentes. Le défaut dévie la fissure et entraîne sa propagation dans une direction différente.

Les travaux actuels sur la propagation d'une fissure interfaciale sont plus axés sur l'influence des caractéristiques mécaniques des matériaux sur l'angle de déviation d'une fissure initiée [70, 71].

Il apparaît clairement que la combinaison d'une multiplication des couches associée à la création de contraintes localisées au niveau des interfaces permet à l'ensemble du système de fournir un chemin de propagation privilégié pour une fissure dans l'ensemble du système.

## 2.3 Étude des systèmes bicouches

### 2.3.1 Rappel sur le modèle de Pompidou

Dans leurs travaux, Pompidou et Lamon [72, 73] mettent en place un critère de déviation des fissures, basé sur le mécanisme de Cook et Gordon. Ce critère permet de prévoir l'évolution d'une fissure dans une combinaison de deux matériaux (figure 2.7, page 70) en fonction de la résistance interfaciale (notée  $\sigma_i^c$ ); il permet d'estimer cette résistance, en fonction d'observations microscopiques de la propagation de la fissure.

Le calcul par éléments finis du champ de contraintes en front de fissure<sup>3</sup> a permis de mettre en place une courbe dite **universelle**. L'utilisation du critère de déviation repose sur la lecture de cette courbe (figure 2.8, page 70).

Cette courbe maîtresse divise l'aire du graphique en deux (Décohésion / Non-décohésion), en fonction des caractéristiques élastiques et mécaniques des composants du bicouche et de l'interface (Modules de Young, résistances, ...).

Elle est fondée sur les conditions suivantes :

$$\begin{cases} \sigma_i^c \leq \sigma_{rr} \\ \sigma_2^c \geq \sigma_{zz} \end{cases}$$

Avec :

$\sigma_i^c$	résistance de l'interface
$\sigma_2^c$	résistance du matériau 2
$\sigma_{rr}$	contrainte d'ouverture maximale le long de l'interface
$\sigma_{zz}$	contrainte de traction dans le matériau 2

On peut expliquer de façon littérale ce système d'inéquations :

---

3. CASTEM 2000

$\sigma_i^c \leq \sigma_{rr}$  exprime la rupture de l'interface

$\sigma_2^c \geq \sigma_{zz}$  exprime la non-rupture du matériau 2 avant que la fissure n'atteigne l'interface

Ce système d'inéquations amène à la condition de décohésion suivante :

$$\boxed{\frac{\sigma_i^c}{\sigma_2^c} \leq \frac{\sigma_{rr}}{\sigma_{zz}}}$$

A partir de là, deux cas sont à distinguer :

- La résistance interfaciale du bi-matériau est connue. Ainsi, le rapport  $\frac{\sigma_i^c}{\sigma_2^c}$  et le rapport des modules de Young permettent de déterminer si, oui ou non, il y a décohésion à l'interface.
- La résistance interfaciale du bi-matériau n'est pas connue. Dans ce cas, une valeur dite - *limite* - de la résistance interfaciale, notée :  $\sigma_i^{c\ddagger}$  peut être estimée.

Dans le deuxième cas de figure (la valeur de  $\sigma_i^c$  est inconnue), il convient d'effectuer un essai mécanique (par exemple, une flexion 4 points sur éprouvette entaillée) de façon à relier l'expérience au modèle pour assigner à  $\sigma_i^{c\ddagger}$  son caractère limitant :

- Lorsque la décohésion n'est pas observée,  $\sigma_i^{c\ddagger}$  représente le minimum de résistance interfaciale  $\sigma_i^c$ .
- Lorsque que la décohésion est observée,  $\sigma_i^{c\ddagger}$  représente le maximum de la résistance interfaciale  $\sigma_i^c$ .

$\sigma_i^{c\ddagger}$  représente le **potentiel de déviation** ; par construction, plus  $\sigma_2^c$  est grand, plus la déviation sera favorisée. Cette valeur du potentiel de déviation est issue de l'utilisation d'un modèle, elle n'est en aucun cas la représentation exacte de la valeur de la résistance interfaciale du bi-matériau concerné.

Le diagramme suivant (figure 2.9, page 71) permet, en associant condition de décohésion et observations microscopiques de déterminer la valeur limite de la résistance interfaciale. Le diagramme présente une notation différente de celle utilisée pour l'écriture des différentes formules ; pour l'appréhender, il faut prendre en compte les modifications suivantes :

- La lettre **A** correspond au matériau **2**
- La lettre **B** correspond au matériau **1**

L'intérêt de ce modèle, associé aux observations microscopiques, réside dans le fait qu'il permet l'évaluation de la résistance interfaciale limite pour des combinaisons de matériaux. Connaissant les modules des deux matériaux du système et la résistance du matériau n°2, le rapport  $\frac{\sigma_i^{c\ddagger}}{\sigma_2^c}$  est déduit de la courbe maîtresse et la résistance interfaciale limite  $\sigma_i^{c\ddagger}$  en découle. La lecture du diagramme nous permet alors de savoir si cette valeur correspond à la limite haute ou basse de la résistance interfaciale réelles  $\sigma_i^c$ . Néanmoins, les tests mécaniques sont indispensables pour avoir accès aux résistances interfaciales critiques vraies.

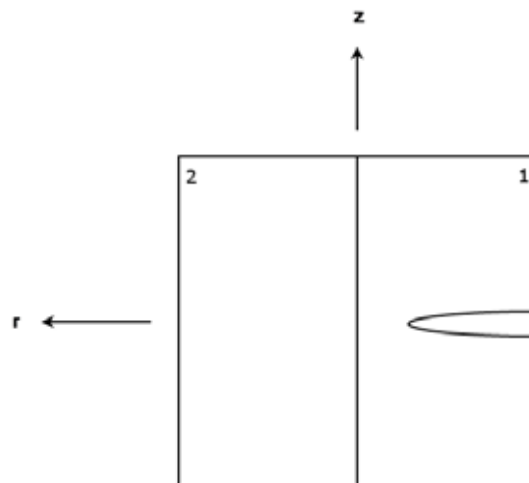


FIGURE 2.7: Représentation schématique d'un matériau bicouche

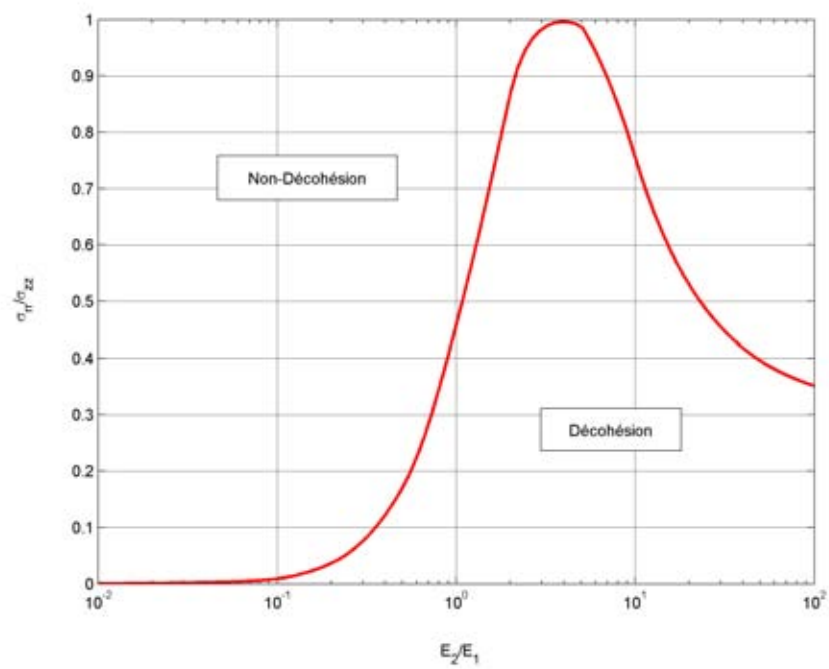


FIGURE 2.8: Représentation graphique de la condition de décohésion par la courbe universelle [14]

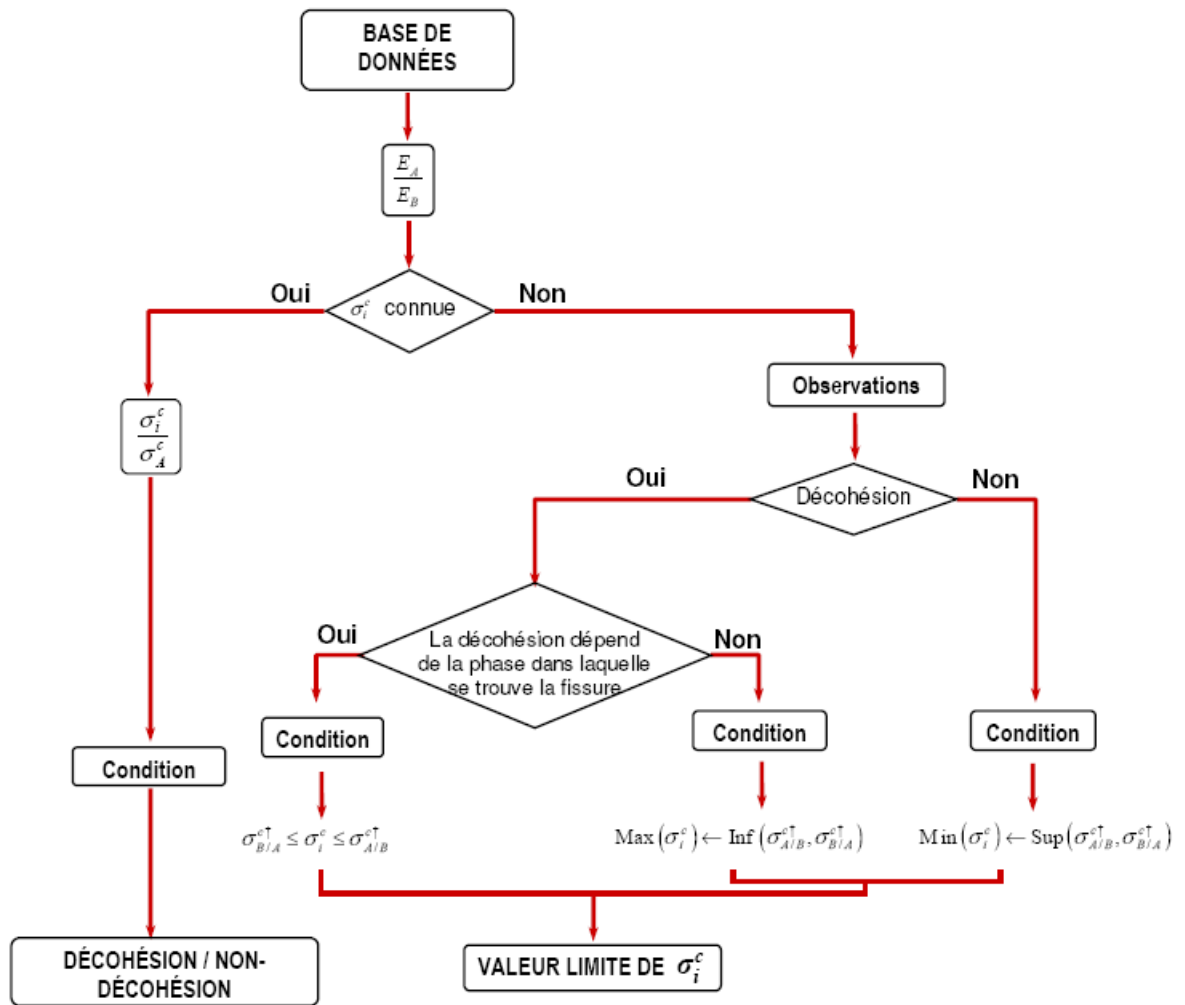


FIGURE 2.9: Diagramme d'utilisation de la condition de décohésion [14]

### 2.3.2 Potentiel de déviation des bicouches

Dans le cadre de cette thèse, l'utilisation du modèle a pour objectif une aide à la sélection des matériaux pour la matrice multicouche. Pour ce faire, la première partie de l'étude bibliographique a consisté au rassemblement des propriétés élastiques (module de Young, résistances à la rupture, coefficient de poisson, coefficient de dilatation thermique, ...) des matériaux céramiques susceptibles d'être présents au sein de la matrice multicouche.

#### 2.3.2.1 Choix des matériaux

Les matériaux sélectionnés pour l'étude théorique sont présentés dans le tableau 2.1, page 72. Ils sont regroupés selon les différentes classes de céramiques utilisées en tant que matériaux réfractaires ou déviateurs de fissures.

Dans le cadre de ce travail théorique, les équations analytiques issues du modèle de Pompidou ont été utilisées pour accéder aux valeurs des résistances interfaciales limites. Ainsi, pour chaque combinaison de bi-matériau, une valeur moyenne et son erreur sont établies.



Carbures	Nitrures	Oxydes	Siliciures	Borures	Autres
<i>SiC</i>	<i>BN</i>	<i>ZrO<sub>2</sub></i>	<i>TiSi<sub>2</sub></i>	<i>TiB</i>	<i>pyC</i>
<i>TiC</i>	<i>TiN</i>		<i>Ti<sub>3</sub>Si<sub>5</sub></i>	<i>TiB<sub>2</sub></i>	<i>Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub></i>
<i>B<sub>4</sub>C</i>	<i>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i>			<i>ZrB<sub>2</sub></i>	<i>Diamant</i>
<i>ZrC</i>	<i>AlN</i>				
<i>WC</i>					
<i>HfC</i>					

TABLE 2.1: Matériaux retenus pour l'étude théorique

L'étude et l'analyse de ces valeurs ont pour objectif de savoir quelles associations de matériaux céramiques sont les plus intéressantes pour favoriser la déviation des fissures à l'interface et ainsi éviter le phénomène de rupture catastrophique.

### 2.3.2.2 Étude des potentiels de déviation

Deux études ont été menées conjointement, une première s'intéresse aux valeurs théoriques que prendraient les résistances interfaciales limites, si les valeurs des résistances des matériaux étaient égales à  $\frac{E}{10}$  (résistances théoriques) [74].

La seconde étude tient compte des valeurs de résistance des matériaux choisis, élaborés par différentes méthodes. Elles ne reflètent pas forcément les valeurs qui seront obtenues dans le cadre de l'élaboration de matériaux multicouches par CVD. Ce choix s'explique par le fait que les valeurs disponibles dans la littérature pour les résistances des matériaux sont obtenues via différentes méthodes. Il en est de même pour la géométrie et les dimensions des échantillons utilisés.

Les valeurs des résistances interfaciales limites sont représentées aux figure 2.10 - figure 2.13, en pages 73 et 74.

La première différence notable vient des valeurs des potentiels de déviation issues du calcul théorique. Ces dernières sont nettement supérieures aux valeurs de  $\sigma_i^{c\dagger}$  correspondant aux résistances issues de la littérature. Ceci s'explique par le fait que  $\frac{E}{10}$  représente la résistance théorique, c'est-à-dire, la résistance des liaisons interatomiques. On peut noter que, dans le cas théorique, les valeurs de  $\sigma_i^{c\dagger}$  augmente avec les modules de Young des matériaux n°2; ceci s'explique par l'équation utilisée pour calculer la valeur de  $\sigma_i^{c\dagger}$  :

$$\sigma_i^{c\dagger} = \sigma_2^c \times f\left(\frac{E_2}{E_1}\right) = \frac{E_2}{10} \times f\left(\frac{E_2}{E_1}\right)$$

Lorsque l'on analyse la surface que présentent les valeurs réelles, on note la présence de pics.

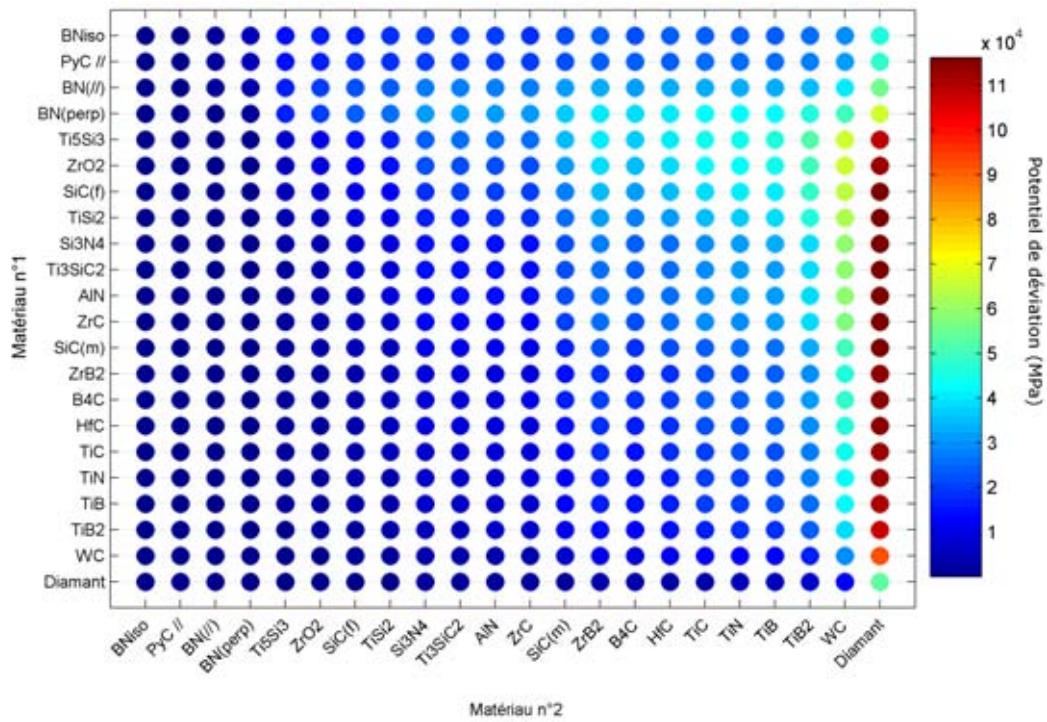


FIGURE 2.10: Représentation plane des potentiels de déviation - Cas théorique

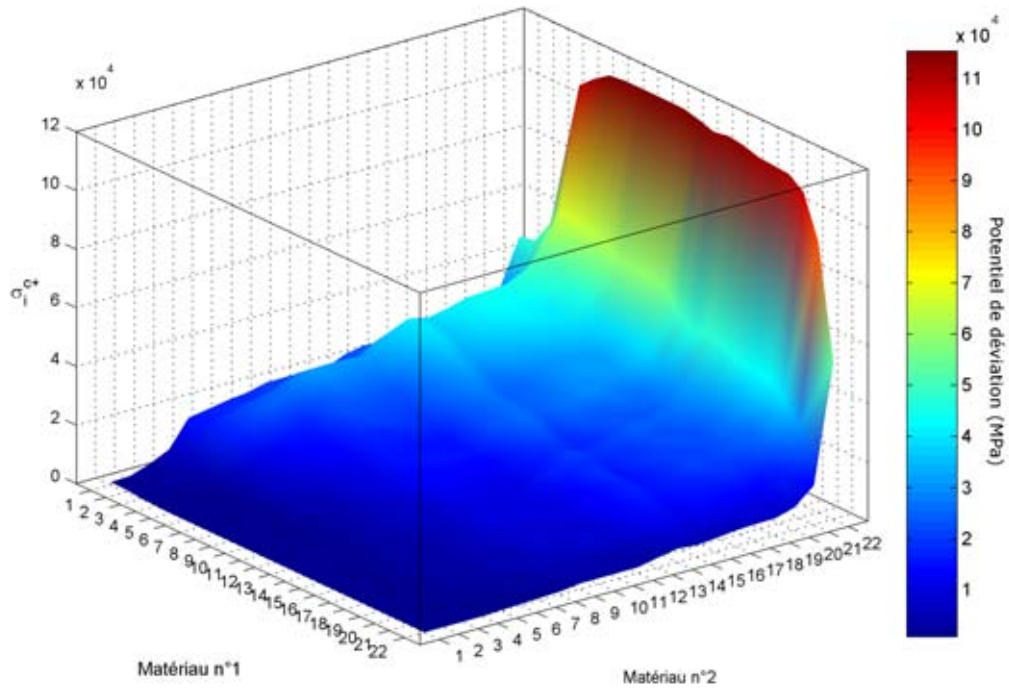


FIGURE 2.11: Représentation 3D des potentiels de déviation - Cas théorique

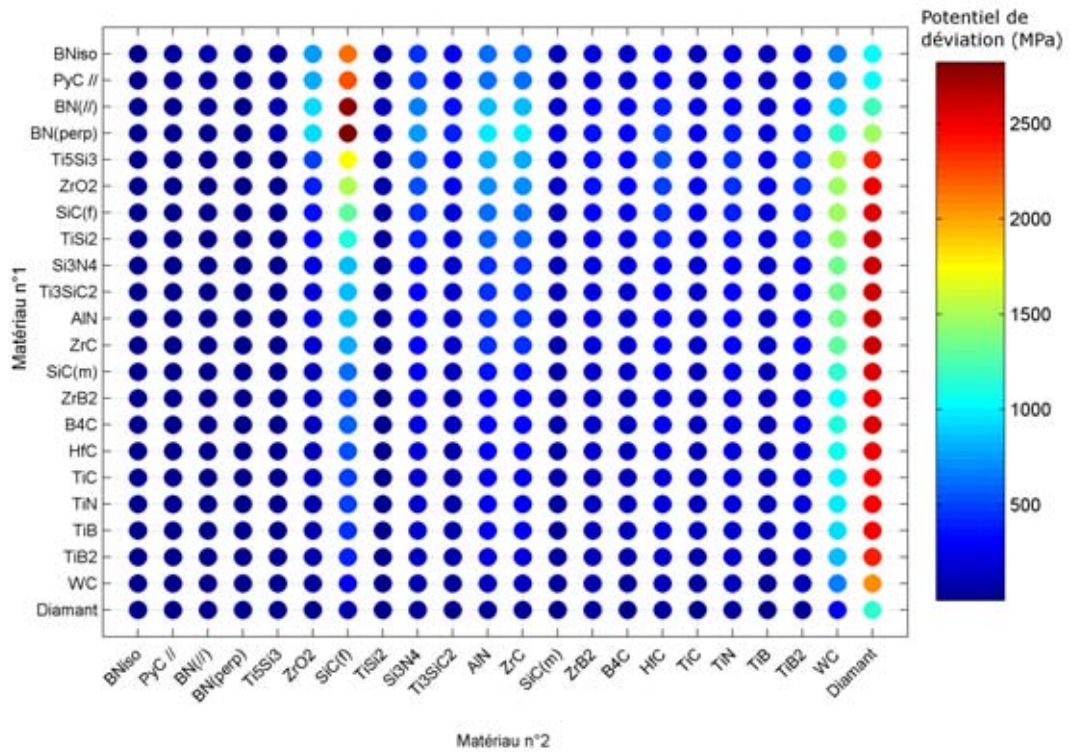


FIGURE 2.12: Représentation plane des potentiels de déviation - Cas réel

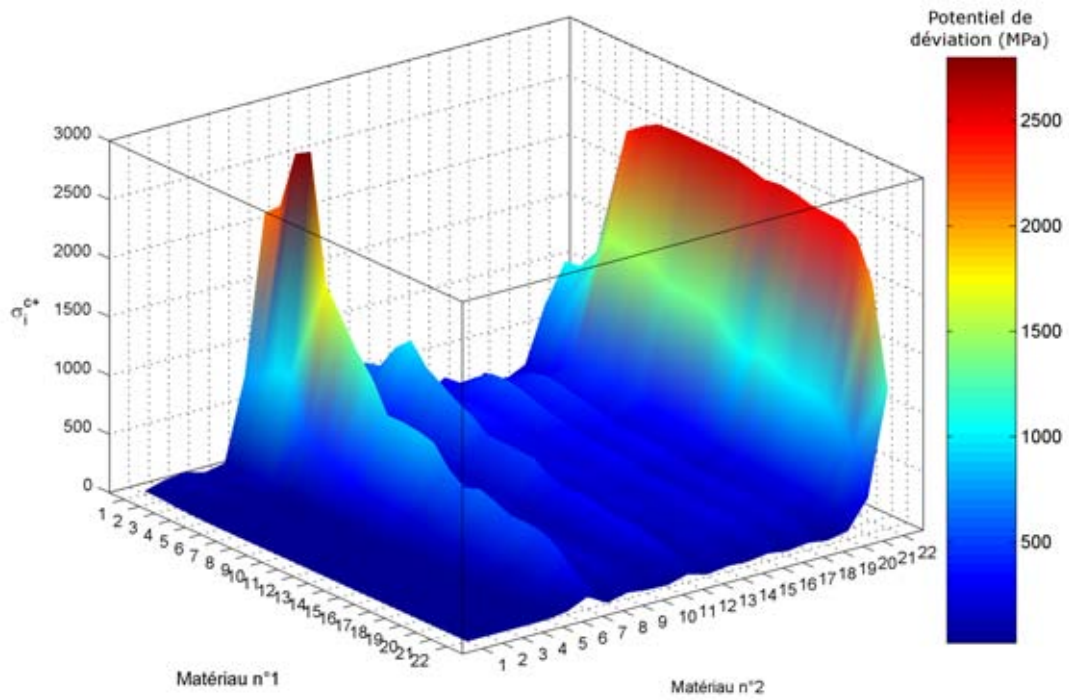


FIGURE 2.13: Représentation 3D des potentiels de déviation - Cas réel

Ceux-ci sont très importants pour les matériaux lamellaires (*pyC* et *BN*). Ces matériaux d'interphase présentent des modules de Young faibles en présence de  $\sigma_2^c$  élevés (matériaux n°2 résistants), d'où ces apparitions de pics qui dénotent une forte propension à dévier les fissures.

On peut mettre en place une classification des potentiels de déviation des matériaux :

- $\sigma_i^{c\dagger} > 1500 \text{ MPa}$  : Une déviation est hautement probable ; c'est le cas, par exemple à l'interface *SiC<sub>f</sub>/pyC<sub>i</sub>* ( $\sigma_i^{c\dagger} = 2240 \text{ MPa}$ ). Le caractère déviateur de cette combinaison a déjà été vérifiée expérimentalement dans les composites *SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>* avec interphase de *pyC*.
- $100 \text{ MPa} < \sigma_i^{c\dagger} < 1500 \text{ MPa}$  : La décohésion de l'interface est plus difficile. Néanmoins, et dans le cas particulier des matériaux lamellaires, elle est possible. C'est le cas dans le *pyC* ; des décohésions au sein du matériau sont observées malgré une valeur du potentiel de déviation de 69 MPa.
- $\sigma_i^{c\dagger} < 100 \text{ MPa}$  : La décohésion de l'interface est très difficile. C'est le cas, par exemple de l'interface *SiC<sub>m</sub>/pyC<sub>i</sub>*. La déviation n'a pas été observée à cette interface mais plutôt aux interfaces *SiC<sub>f</sub>/pyC<sub>i</sub>* et *pyC<sub>i</sub>/pyC<sub>i+1</sub>*.

Une analyse des erreurs a été effectuée sur les résultats obtenus pour la résistance interfaciale limite  $\sigma_i^{c\dagger}$ . Les potentiels de déviation maximaux et minimaux ont été calculés et l'erreur est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\frac{|\sigma_i^{c\dagger \text{ max}} - \sigma_i^{c\dagger \text{ min}}|}{\sigma_i^{c\dagger \text{ max}}} \times 100$$

Les cartographies d'erreurs sont présentées aux figures 2.14 et 2.15, page 76.

Les résultats issus de cette étude peuvent être présentés de façon à approcher la courbe universelle (dans sa forme). Dans ce cas, le potentiel de déviation  $\sigma_i^{c\dagger}$  est tracé en fonction de la résistance du matériaux n°2 et du rapport des modules  $\frac{E_2}{E_1}$  (figure 2.16, page 77).

Cette représentation, issue des données de la littérature, est en accord avec celle proposée par Pompidou [75], basée sur les calculs issus du modèle de Cook et Gordon. La même conclusion peut alors être émise : il existe trois familles de bi-matériaux, différenciables par leur rapport de modules  $\frac{E_2}{E_1}$  :

- Les systèmes à potentiel de déviation faible :  $0 < \frac{E_2}{E_1} < 0,78$
- Les systèmes à potentiel de déviation intermédiaire :
  - $0,78 < \frac{E_2}{E_1} < 1,45$
  - $1,45 < \frac{E_2}{E_1} < 12,42$
- Les systèmes à potentiel de déviation fort :  $1,45 < \frac{E_2}{E_1} < 12,42$

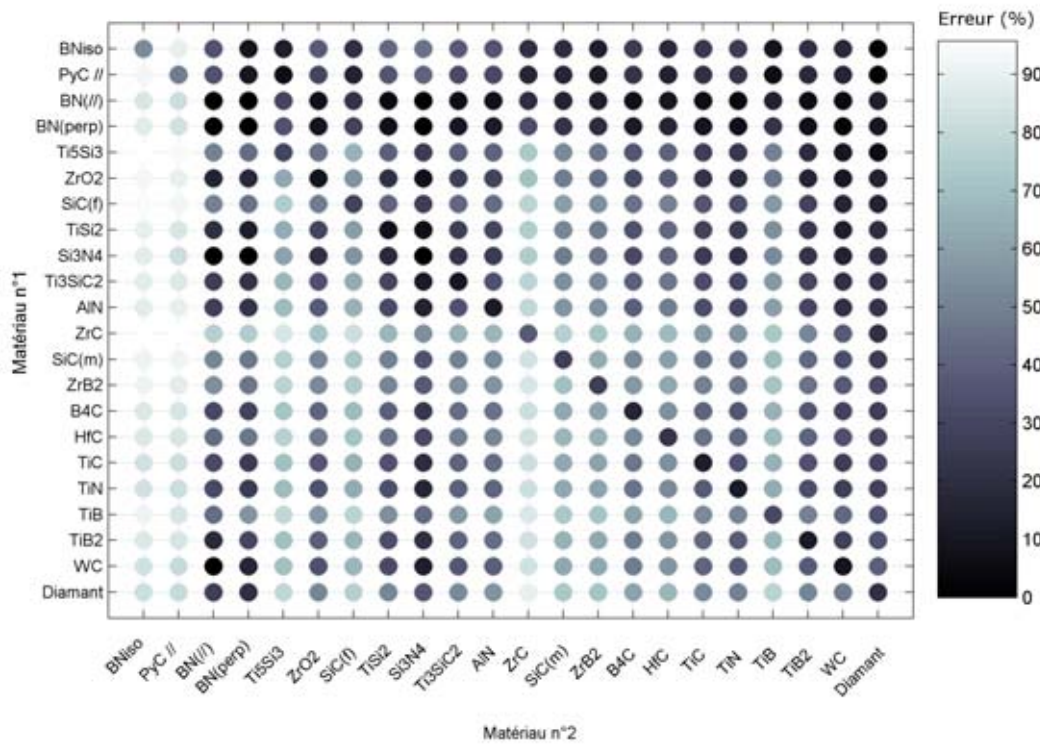


FIGURE 2.14: Représentation plane des erreurs sur le calcul des potentiels de déviation - Cas théorique

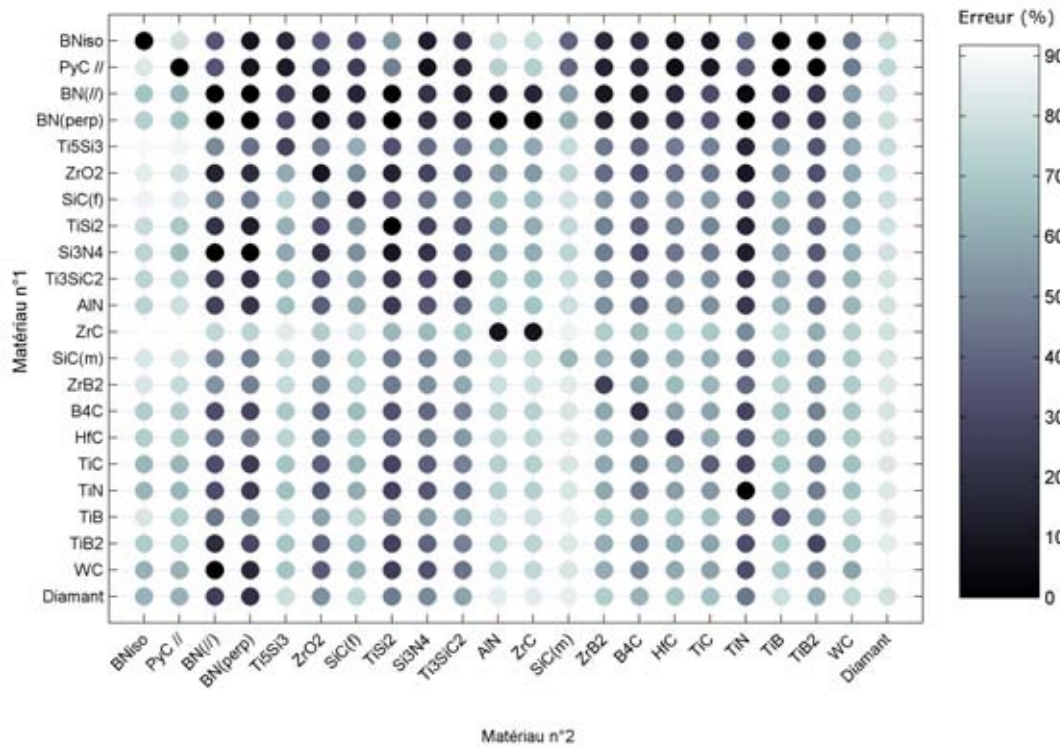


FIGURE 2.15: Représentation plane des erreurs sur le calcul des potentiels de déviation - Cas réel

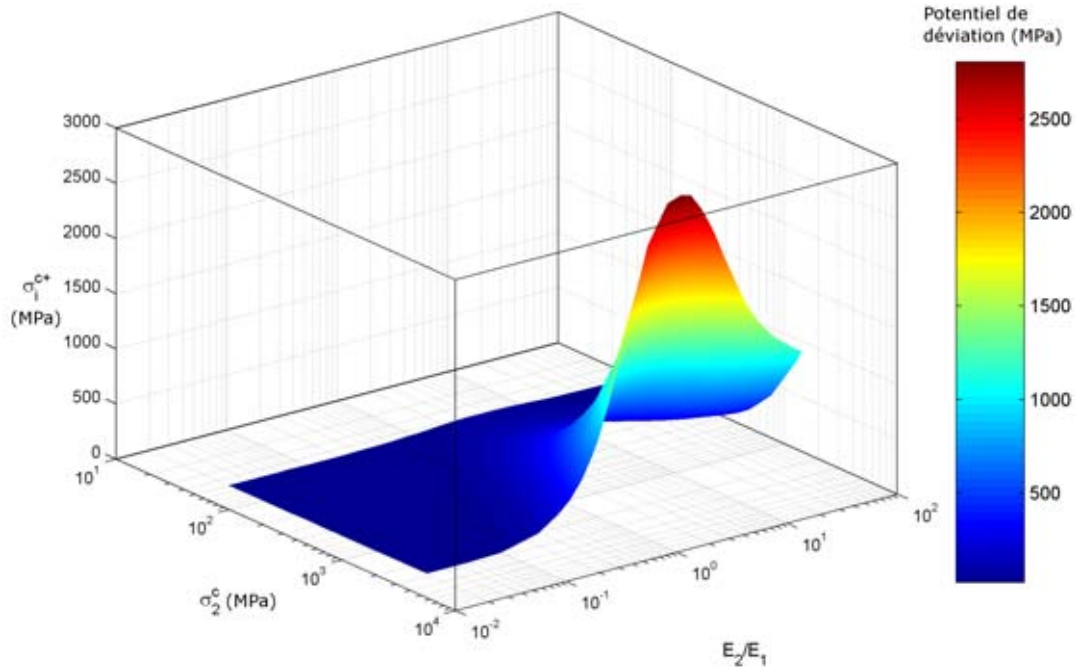


FIGURE 2.16: Fonction potentiel de déviation  $\sigma_i^{c\ddagger}$  exprimée en fonction de  $\sigma_2^c$  et de  $\frac{E_2}{E_1}$

## 2.4 Choix des matériaux

Si l'on se réfère exclusivement au modèle, le choix se porte sur le diamant pour la matrice réfractaire et sur du *pyC* ou du *BN* lamellaire pour le déviateur. Bien sûr, compte tenu des moyens d'élaborations, des précurseurs et de la fabrication même des échantillons, les choix sont indéniablement plus restreints.

Les potentiels de déviation présentés permettent de comparer les interfaces entre elles de façon à déterminer lesquelles sont les plus aptes à dévier les fissures. On s'aperçoit que, quel que soit le matériau (*SiC*, *TiC*, *B<sub>4</sub>C*) dans lequel se trouve la fissure, quand il se trouve face au déviateur (*pyC*), le potentiel de déviation est très faible. Ceci dénote le fait qu'il n'y aura certainement pas de décohésion à l'interface ; dans ces combinaisons, la fissure ne se propagera pas à l'interface.

Néanmoins, une fois dans le *pyC* (considéré dans le modèle comme un assemblage *pyC/pyC*), la fissure pourra être déviée. De plus, au regard des valeurs des potentiels de déviation, lorsque la fissure se trouve dans le matériau déviateur (première interface matériau/*pyC*), la décohésion à la seconde interface "matériau/*pyC*" semble favorisée.

Donc, dans un matériau multicouche (type *SiC/(pyC/SiC)<sub>n</sub>/SiC*), le potentiel de déviation est différent pour chacune des interfaces :

- Interface  $pyC/SiC_m$  (fissure dans le SiC) :  $\sigma_i^{c\ddagger} = 0,3 \text{ Mpa}$
- Interface  $pyC/pyC$  (fissure dans le déviateur) :  $\sigma_i^{c\ddagger} = 69,5 \text{ Mpa}$
- Interface  $SiC_m/pyC$  (fissure dans le  $pyC$ ) :  $\sigma_i^{c\ddagger} = 94 \text{ Mpa}$
- Interface  $SiC_f/pyC$  (fissure dans le  $pyC$ ) :  $\sigma_i^{c\ddagger} = 2,2 \text{ Gpa}$

Ainsi, deux interfaces sur trois favoriseront la déviation de fissures tandis que la dernière ( $pyC/SiC_m$ ) laissera pénétrer la fissure.

La connaissance des modes de dépôts associée au fait que la thèse porte principalement sur un concept de matrices multicouches présentant des interfaces *modifiées*, morphologiquement par exemple, nous a conduits à choisir le carbure de silicium. Sa voie d'élaboration étant connue par la méthode de dépôt en phase vapeur (CVD), le choix de ce matériau nous permet d'approfondir directement la partie de la thèse portant sur la modifications des interfaces.

## 2.5 Conclusions

Le modèle utilisé dans la première partie de ces travaux de thèse permet d'appréhender le comportement mécanique d'un matériau céramique bicouche. Il a permis d'identifier les couples les plus favorables pour une décohésion spontanée à l'interface. Pour l'étude d'un multicouche, il convient de s'intéresser à des ensembles de bi-couches, pris séparément, avant de recombinaison l'ensemble des propriétés. Il s'agit alors de tenir compte du fait qu'une couche supplémentaire génère des contraintes additionnelles de type tension/compression (dans le système initial de deux couches). Il est nécessaire de les prendre en compte, en plus des propriétés intrinsèques des matériaux en présence pour s'assurer une approche juste.

La résistance de l'interface n'est pas connue. De plus, au delà des différences de propriétés des matériaux qui la constituent, elle est aussi dictée par d'autres phénomènes (ancrage chimique, influence de la rugosité de surface, ...) Celle-ci est primordiale et sa prise en compte dans les paramètres d'élaboration est indispensable.

Enfin, le modèle utilisé est un modèle d'amorçage qui illustre essentiellement la déviation de fissure dans une zone interfaciale, il ne s'intéresse pas à la propagation de la fissure après cette déviation. Pourtant, le contrôle de la propagation passe aussi par le parcours de la fissure dans toutes les couches du multicouche.

Bien que le choix du matériau soit finalement dicté par une priorité d'étude concernant les interfaces et interphases dans les matrices multicouches, l'utilité du modèle reste grande dans le cadre d'une première approche du comportement d'une fissure dans un bicouche, quelle que soit sa nature, sous contrainte.







Deuxième partie

# Synthèse Expérimentale



# Chapitre 3

## MISE EN PLACE DE L'ÉTUDE - PRÉSENTATION DES MOYENS

### Sommaire

---

3.1	Introduction . . . . .	85
3.2	Contexte expérimental . . . . .	85
3.2.1	Présentation du matériau modèle . . . . .	85
3.2.2	Choix des substrats . . . . .	86
3.2.2.1	Géométrie des échantillons . . . . .	86
	Substrat plan . . . . .	86
	Substrat cylindrique . . . . .	88
3.2.2.2	Nature chimique des substrats . . . . .	88
	Substrat plan . . . . .	88
	Substrat cylindrique . . . . .	89
3.3	Moyens de caractérisation physico-chimique . . . . .	91
3.3.1	Caractérisations chimiques et structurales . . . . .	91
	3.3.1.1 Spectroscopie Raman . . . . .	91
	3.3.1.2 Spectroscopie Auger . . . . .	92
	3.3.1.3 Microscopie électronique en transmission . . . . .	94
3.3.2	Caractérisation morphologique . . . . .	96
	Microscopie électronique à balayage . . . . .	96
3.4	Moyens de caractérisation mécanique . . . . .	97
3.4.1	Traction . . . . .	97
3.4.2	Flexion . . . . .	97
3.4.3	Indentation . . . . .	98
3.5	Description de l'installation CVD . . . . .	99
3.5.1	Analyse thermique du réacteur . . . . .	102
3.5.2	Élaboration du <i>SiC<sub>CVD</sub></i> . . . . .	104
3.6	Conclusions . . . . .	104

---



### 3.1 Introduction

L'étude réalisée au chapitre 2 a permis de positionner le carbure de silicium (SiC) et le pyrocarbone (*pyC*) comme matériaux de choix pour le développement d'une matrice céramique multicouche à ténacité améliorée. Les potentiels de déviation des différentes interfaces d'un tel système s'avèrent suffisamment élevés pour conduire à des déviations de fissures.

Ce changement de mode d'ouverture (mode I  $\rightarrow$  mode II) assure la bonne position de la fissure à l'interface pour l'étude de son comportement vis à vis des obstacles auxquels elle sera confrontée lors de sa propagation.

Ce chapitre vise à décrire le contexte de la thèse. Les substrats utilisés pour les dépôts y sont présentés. Les caractérisations et les préparations des échantillons y sont aussi exposées. Enfin, une description détaillée du four de CVD est effectuée et les résultats issus des caractérisations physico-chimique du carbure de silicium sont donnés.

### 3.2 Contexte expérimental

#### 3.2.1 Présentation du matériau modèle

Une vision schématique du matériau final est représentée ci-dessous (figure 3.1).

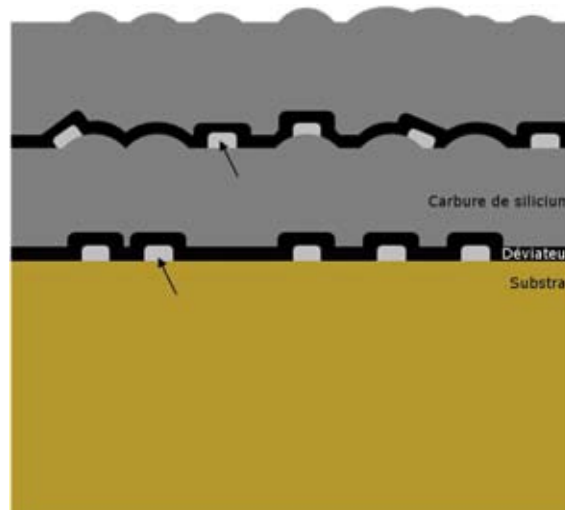


FIGURE 3.1: Représentation schématique d'une section du matériau recherché - les flèches noires indiquent quelques singularités

Le système final doit présenter une matrice multicouche, nécessaire pour envisager sa multifissuration. La présence d'une phase déviateur est indispensable à la déviation des fissures, pour passer du mode I (perpendiculaire aux couches) au mode II (parallèle aux couches), de façon à observer le comportement des fissures face aux hétérogénéités déposées. Les données du chapitre 2 nous ont conduit à choisir le carbure de silicium en tant que phase céramique réfractaire dans le

multicouche. Au delà du potentiel de déviation que son interface présente avec le pyrocarbone, le SiC a aussi été estimé comme prometteur pour ses propriétés mécaniques élevées ainsi que pour sa résistance à l'oxydation dans la gamme de température qui nous intéresse<sup>1</sup> ; la description de cette céramique ayant déjà été faite dans le chapitre bibliographique, nous ne nous y attarderons pas ici.

La présence de particules de surface doit permettre de favoriser un rebranchement des fissures vers les couches supérieures. Ces obstacles physiques sont aussi désirés afin de montrer les différents couplages pouvant exister entre fissures et défauts interfaciaux.

Idéalement, l'ensemble du matériau doit être élaboré en une seule fois, de façon à éviter un refroidissement du réacteur entre les étapes d'élaboration. En effet, la différence de coefficient de dilatation thermique entre les couches de différente nature engendrerait une probable fissuration du multicouche, lors du refroidissement.

Enfin, il est préférable de réaliser les couches distinctes dans des conditions de température identiques, dans l'optique de développer un procédé de fabrication le moins complexe possible.

La figure 3.1 schématise un multicouche composé de 4 dépôts (sans tenir compte des croissances de singularités). Il est néanmoins envisageable de déposer des couches supplémentaires.

### 3.2.2 Choix des substrats

Un travail sérieux sur le choix des substrats doit être effectué de façon à utiliser le bon support mécanique, d'une part en fonction des caractérisation ultérieures et, d'autre part, pour tenir compte des propriétés des matériaux à déposer.

#### 3.2.2.1 Géométrie des échantillons

Le choix de la géométrie de l'échantillon est dicté essentiellement par la caractérisation mécanique (flexion, indentation et traction) à laquelle il sera associé. Trois types de substrats ont été sélectionnés (figure 3.2, page 87) :

- le substrat plan *court* ( $10 \times 10 \times 0,5$  mm),
- le substrat plan *long* ( $50 \times 10 \times 0,5$  mm),
- le substrat cylindrique ( $0,14 \times 25$  mm).

#### Substrat plan

L'utilisation de substrats plans a pour but l'étude du comportement des fissures au sein des interfaces :

- en réalisant des essais d'indentation sur la section du substrat, à proximité du dépôt multicouche<sup>2</sup>,

---

1. inférieure à 1000 °C

2. qui nécessite un polissage ionique, impliquant un dimensionnement particulier des échantillons

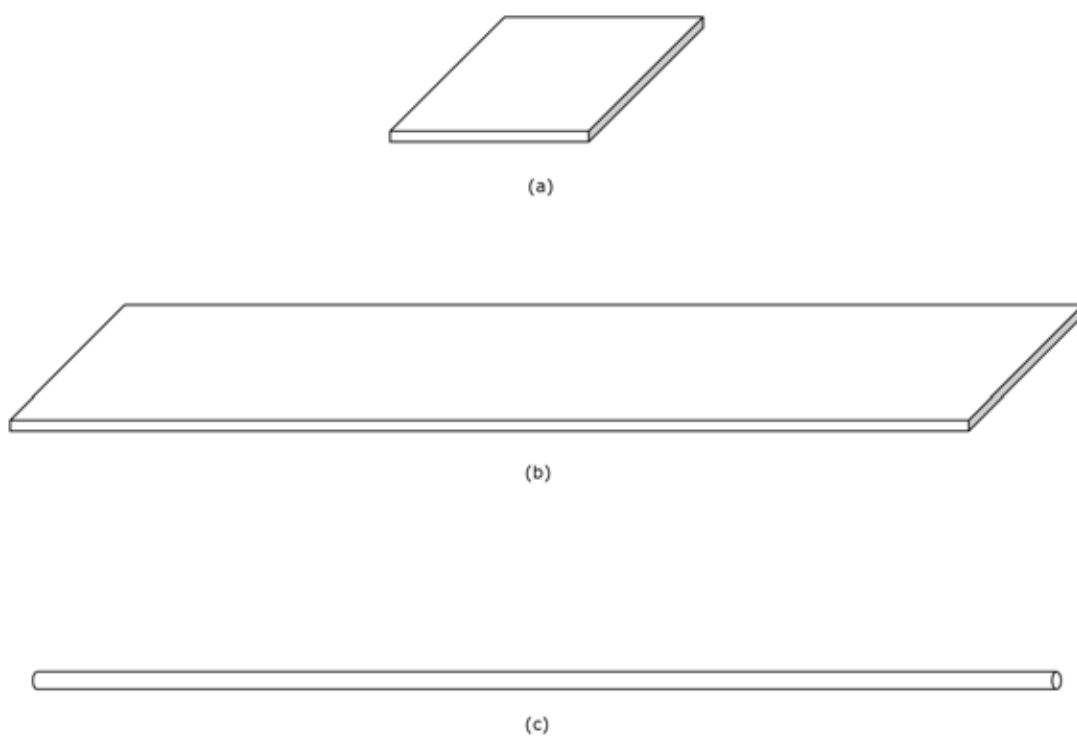


FIGURE 3.2: Substrats utilisés lors de l'étude : (a) plan court, (b) plan long, (c) cylindrique



- et par des essais de flexion, sur des substrats plans, de même nature mais de plus grandes dimensions.

### Substrat cylindrique

L'utilisation de monofilaments en tant que substrats permet de réaliser des essais de traction sur microcomposite. Ceci est un moyen efficace et rapide pour vérifier le caractère déviateur de l'interphase *pyC*.

#### 3.2.2.2 Nature chimique des substrats

##### Substrat plan

Au début de l'étude, les wafers (substrats plans) utilisés étaient constitués de silicium. La société Neyco élabore ces wafers par la méthode de croissance de Czochralski, donnant lieu à l'obtention de lingots monocristallins qui sont ensuite découpés puis polis pour créer les wafers de Si.

Les premiers tests de dépôt de *SiC* sur *Si<sub>w</sub>* ont illustré l'impact de la différence de coefficient de dilatation<sup>3</sup> entre ces deux matériaux sur la cohésion de l'ensemble substrat/dépôt. Sur la figure 3.3, la fissure entre le substrat de silicium et le dépôt de carbure de silicium dénote la mise en tension du dépôt ( $\sigma_{SiC}^{th} = 800 \text{ MPa}$ ) lors de la phase de refroidissement du réacteur. L'apparition de telles décohésions n'étant pas acceptable dans le cadre de l'étude du comportement des fissures face aux singularités géométriques de surface, l'utilisation de wafers de nature similaire au matériau à déposer s'est avérée indispensable.

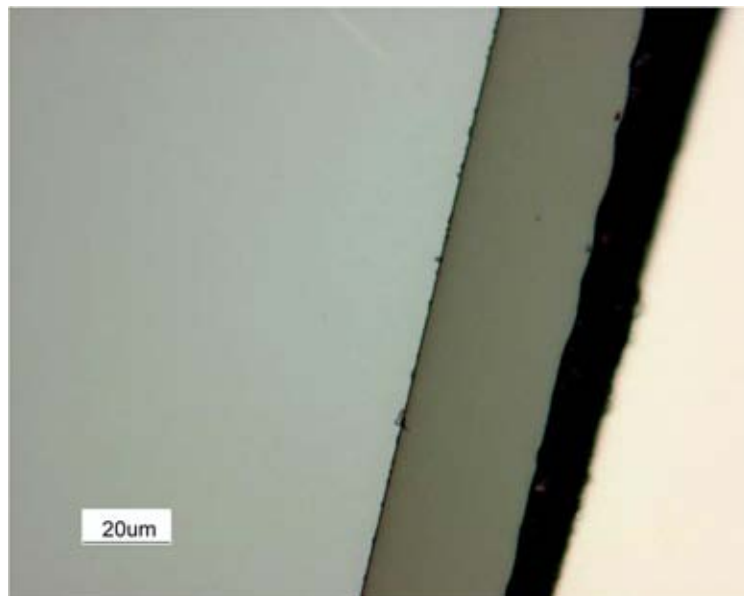


FIGURE 3.3: Cliché de microscopie optique – Décohésion substrat/dépôt

---

3.  $\alpha_{Si} = 2,6 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$  et  $\alpha_{SiC} = 4,5 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$

La société *The Technical Glass Company* a fourni les wafers de carbure de silicium de polytype 3C (ou  $\beta$ ). Il s'agit de  $SiC$  polycristallin, élaboré à haute température par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Un polissage est effectué sur une des faces des wafers pour atteindre une rugosité inférieure à 50 Å ; ainsi, les dépôts de  $SiC_{CVD}$  envisagés devraient présenter – eux aussi – une surface exempte de défaut. Ce choix de polissage permet en outre de distinguer les singularités surfaciques nucléées lors de l'élaboration des matrices multicouches. En dépit de l'absence de rugosité sur la surface polie des wafers, la bonne adhésion des dépôts a été vérifiée lors des premières élaborations (figure 3.4).

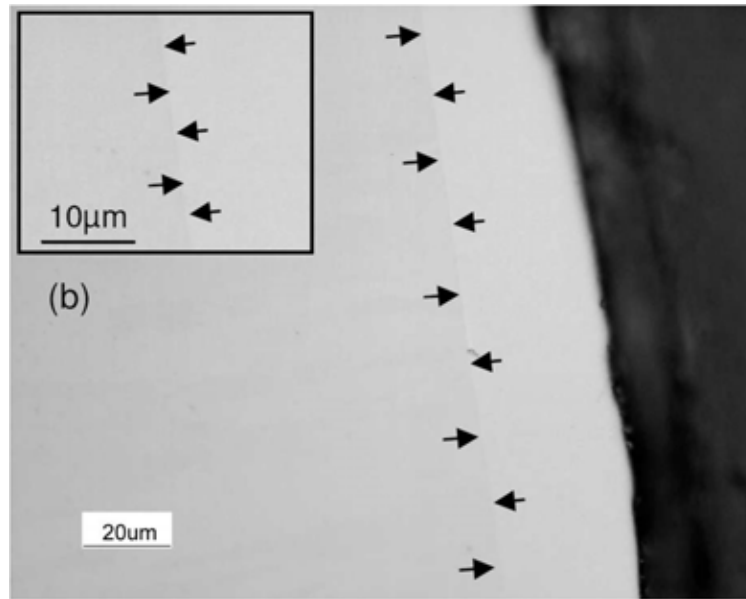


FIGURE 3.4: Cliché de microscopie optique – Cohésion substrat/dépôt dans le cas d'une utilisation du  $SiC_{CVD}$  – les flèches noires représentent l'interface.

A l'inverse du système  $Si_w/SiC_{CVD}$ , précédemment traité, cette combinaison permettra de caractériser correctement les interfaces du multicouche. En effet, la liaison forte créée entre les deux matériaux de même nature ne permettra pas la déviation d'une fissure entre le substrat et la première couche du matériau séquencé.

### Substrat cylindrique

Pour les dépôts sur substrats cylindriques, des monofilaments de type SCS-6 ont été utilisés. Ils sont élaborés par voie CVD par la société *SPECIALTY MATERIALS, INC.*. La description d'un monofilament SCS-6 est proposée ci-après (figure 3.5, page 90).

La présence du revêtement carboné ( $e = 3 \mu m$ ) sur le monofilament entrave la caractérisation des microcomposites. En effet, celui-ci joue le rôle d'une épaisse interphase et, lors des essais de traction, des décohésions apparaissent au niveau de cette couche. Ainsi, en présence de ce revêtement, la caractérisation des interfaces et interphases qui seront élaborées dans cette thèse

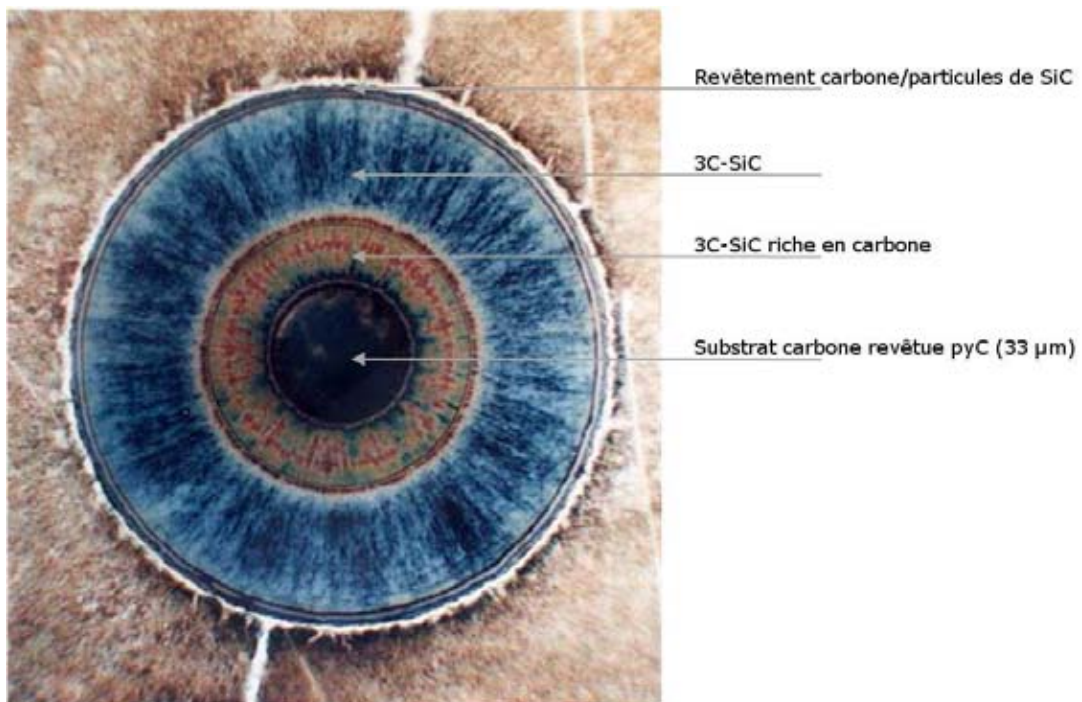


FIGURE 3.5: Section d'un monofilament SCS-6

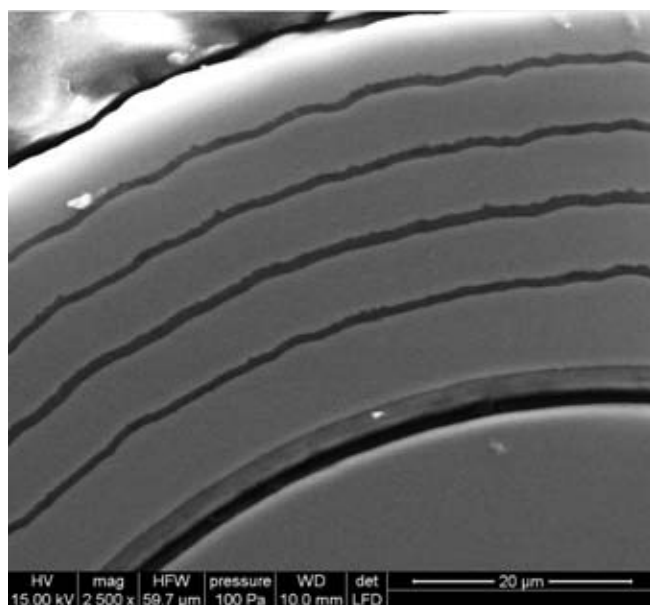


FIGURE 3.6: Décohésion SCS-6/Dépôt dans le revêtement carboné

n'est pas possible. Par conséquent, un traitement préalable est systématiquement effectué sur les substrats cylindriques de façon à détruire cette couche :

- Le carbone surfacique est éliminé via un traitement thermique à 550 °C sous atmosphère ambiante pendant 2 h,
- La silice formée est supprimée par un bain de HF à 20% vol.,
- Les substrats subissent trois rinçages à l'eau distillée pour s'assurer de la totale disparition de l'acide fluorhydrique.

Comme dans le cas des wafers de carbure de silicium, la composition chimique des substrats SCS-6 après traitement (*SiC*) permet de créer une liaison physico-chimique forte entre le substrat et le premier dépôt, évitant ainsi l'apparition de décohésions (figure 3.6, page 90), observées dans le cas contraire.

Les propriétés du filament *SiC* sont résumées dans le tableau suivant (tableau 3.1).

Diamètre ( $\mu m$ )	Coefficient d'expansion thermique ( $\cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ )	Contrainte à rupture ( $MPa$ )	Module de Young ( $GPa$ )
142	4,1	3900	380

TABLE 3.1: Propriétés physiques du monofilament SCS-6 (Données fournisseur)

### 3.3 Moyens de caractérisation physico-chimique

La compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'élaboration nécessite une connaissance des moyens de caractérisation utilisés. Chaque appareil permet de réaliser une bonne caractérisation des matériaux si la technique développée est maîtrisée. C'est pourquoi, dans les paragraphes suivants, les systèmes employés seront décrits ; leur vocation technique respective sera aussi détaillée.

#### 3.3.1 Caractérisations chimiques et structurales

##### 3.3.1.1 Spectroscopie Raman

Dans le cadre de l'étude des céramiques massives, cette technique de caractérisation a pour but de connaître la composition chimique (de façon qualitative) du matériau ainsi que sa cristallinité. Le spectromètre Raman étant associé à un microscope optique (microspectrométrie Raman), des analyses locales sont envisageables. La volume d'analyse du spectromètre est de l'ordre de  $1 \mu m^3$ .

Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Labram HR, fourni par la société HORIBA. Le laser utilisé présente une longueur d'onde  $\lambda$  de 632,8 nm.

Les spectres Raman de divers dépôts de carbure de silicium réalisés sont présentés aux figures 3.7 et 3.8 page 93.

L'apparition d'un signal fin et intense autour de  $520\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la présence de silicium cristallisé. Il s'agit, dans le cas de cette analyse, d'un co-dépôt de silicium aux joints de grains du *SiC*. De même, l'existence de deux bandes larges entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la présence de carbone dans la phase *SiC* (modes d'élongation des liaisons entre les carbones); ce spectre correspond à une céramique *SiC/C* (co-dépôt de carbone).

Si l'on s'intéresse au spectre Raman du carbure de silicium stœchiométrique, on peut comparer le cas du  $3C - SiC$  issu d'une dépôt CVD et le  $3C - SiC$  utilisé en tant que substrat. Ce dernier est caractérisé par la présence de pics fins et intenses ( $790\text{ cm}^{-1}$  et  $960\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant aux modes d'élongations de la liaison Si-C. Le carbure de silicium, déposé par CVD dans le réacteur utilisé pour l'étude, présente des signaux moins intenses et plus larges. Cet élargissement est expliqué par la présence de fautes d'empilement dans le dépôt, au fur et à mesure de sa croissance.

Le tableau 3.2 résume les caractéristiques des signaux précédemment cités.

Éléments	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Caractéristiques du signal
Co-dépôts	C	1370; 1590
	Si	520
<i>SiC<sub>CVD</sub></i>	790; 960	larges et peu intenses
<i>SiC<sub>w</sub></i>	790; 960	fins et intenses

TABLE 3.2: Récapitulatif des signaux Raman pour les céramiques étudiées

### 3.3.1.2 Spectroscopie Auger

Les analyses chimiques présentées dans ce mémoire ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Auger (CECAMA(ICMCB) – VG Microlab 310-F). L'analyse d'un échantillon de *SiC* pur a permis l'obtention d'analyses quantitatives. Le couplage du spectromètre avec un système de décapage utilisant les ions  $Ar^+$  sera utile dans la cadre de la caractérisation des interfaces dans la matrice multicouche.

De plus, le spectromètre Auger s'avère être un moyen fiable pour analyser les singularités surfaciques développées. En effet, l'excellente résolution latérale associée à la faible profondeur d'analyse est propice à l'étude d'objets submicroniques. Enfin, les atomes à étudier (silicium et carbone en particulier) sont légers, ce qui favorise la caractérisation des concentrations atomiques des éléments.

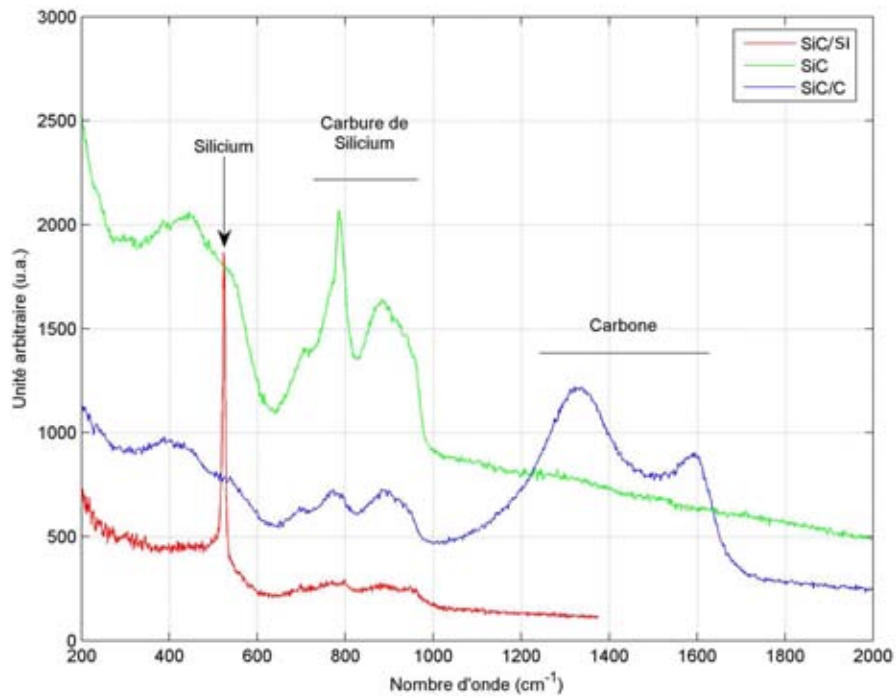


FIGURE 3.7: Spectres Raman du  $\text{SiC}_{\text{CVD}}$  avec ou sans co-dépôts

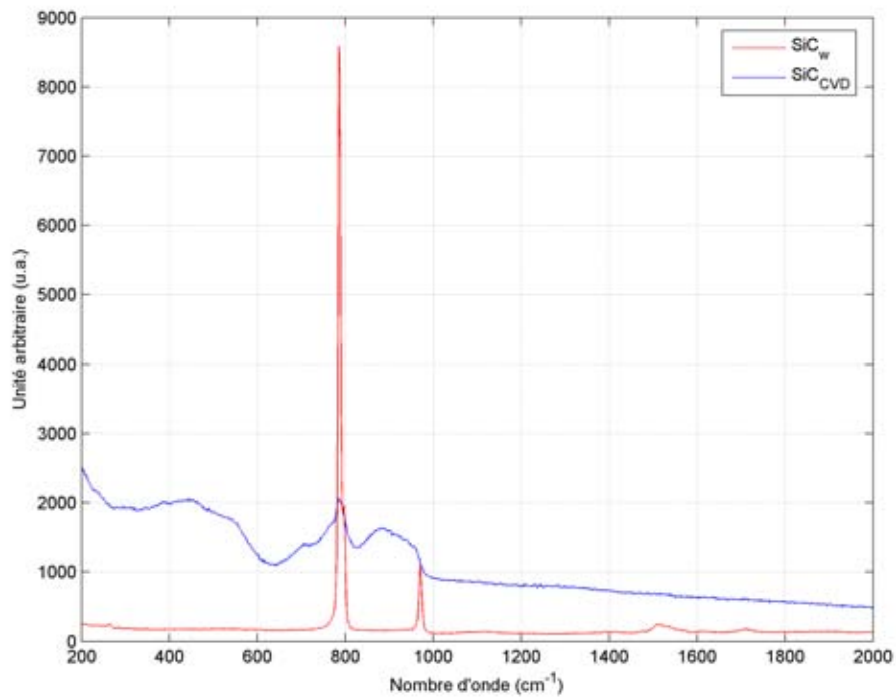


FIGURE 3.8: Comparaison des spectres Raman du  $\text{SiC}_{\text{CVD}}$  et du  $\text{SiC}_w$

Une étude EDS (semi quantitative) sur un wafer de  $SiC$  stœchiométrique a permis de mettre en place une référence pour les analyses des dépôts de  $SiC_{CVD}$  (figure 3.9).

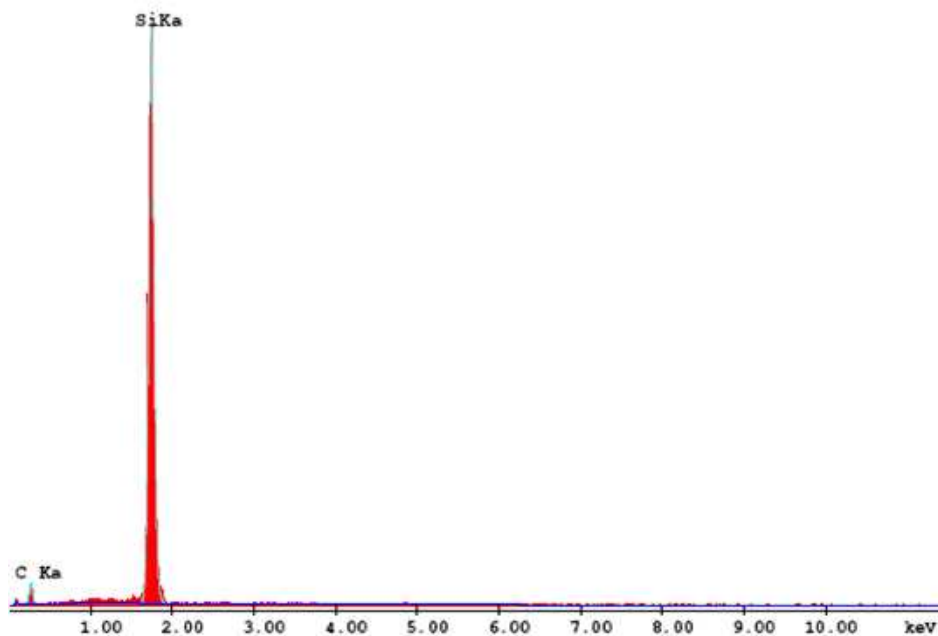


FIGURE 3.9: Spectre EDS d'un wafer de carbure de silicium

L'analyse EDS a permis d'obtenir les pourcentages atomiques en carbone et en silicium dans le wafer de  $SiC$  (tableau 3.3).

Élément	% At.
Carbone	52
Silicium	48

TABLE 3.3: Quantification des éléments C et Si par EDS du wafer de  $SiC$

Les pourcentages atomiques des éléments du  $SiC$  ne sont pas égaux malgré la stœchiométrie assurée par le fournisseur. L'analyse EDS n'étant pas une technique quantitative, cette différence sera à prendre en compte lors des analyses sur les dépôts de  $SiC_{CVD}$  de façon à corriger les erreurs liées à l'analyse.

### 3.3.1.3 Microscopie électronique en transmission

#### Principe

A la différence de la microscopie électronique à balayage pour laquelle les électrons analysés sont secondaires ou rétrodiffusés, la microscopie électronique en transmission est une technique où

les électrons analysés ont été, au préalable, transmis à travers le matériau (qui doit donc être le plus fin possible). Les interactions issues du passage des électrons à travers la matière analysée donnent naissance à une image dont la résolution peut atteindre l'angström.

L'appareil utilisé au laboratoire est un Philips CM30-ST. Celui-ci permet d'obtenir des grossissements hautes résolutions, de plus de  $\times 500\,000$ , mais aussi de caractériser les différentes couches par des observations en fond clair contrasté (FCC) ou en fond noir (FN). La caractérisation chimique des matériaux est aussi envisageable à l'aide du mode de Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (DEAS) qui utilise le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique.

De façon à obtenir des analyses précises et riches en renseignements, la préparation de la lame mince à analyser est un point primordial.

### Préparation de la lame mince pour l'analyse MET

La préparation des lames minces est illustrée sur le schéma de la figure 3.10.

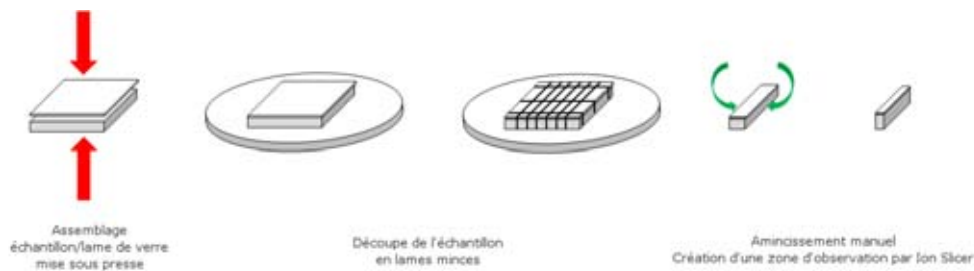


FIGURE 3.10: Représentation schématique des étapes de préparation de lames minces pour la caractérisation MET

L'échantillon initial est assemblé avec une lame de verre, à l'aide d'une colle bi-composant (colle G2 : réticulation à  $120^{\circ}\text{C}$  - 20 min). Ce sandwich permet, lors de l'étape finale, de créer une zone d'observation au niveau de la frontière échantillon/lame de verre sans changer radicalement les paramètres de l'amincisseur ionique (Ion Slicer de la société JEOL). En effet, la colle étant un matériau moins dur que le dépôt, le trou correspondant à la zone d'observation se fera préférentiellement en son sein, et donc à proximité du dépôt. L'assemblage est ensuite découpé (avec une scie à fil diamanté) en lames de dimensions  $(2,7 \times 0,7 \times \text{hauteur de l'assemblage } (0,65) \text{ mm}^3)$ . Ces lames sont amincies en utilisant une polisseuse (Minimet de la société Buehler GmbH) pour atteindre des dimensions de l'ordre de  $2,7 \times 0,13 \times 0,65 \text{ mm}$ . Enfin, la lamelle la plus réussie est choisie pour être collée sur un support adéquat et amincie sous faisceau d'Ar. Dans un premier temps, un aminçissement parallèle est effectué du haut de l'assemblage (lame de verre) vers le bas (angle de bombardement à  $0,5^{\circ}$ ) puis un trou de l'ordre de la dizaine de micromètre est généré, en augmentant l'angle de bombardement (environ  $2^{\circ}$ ).

La figure 3.11, page 96, présente - schématiquement - une lame mince prête à être caractérisée.



Le trou (flèche rouge) indique la zone d'observation.

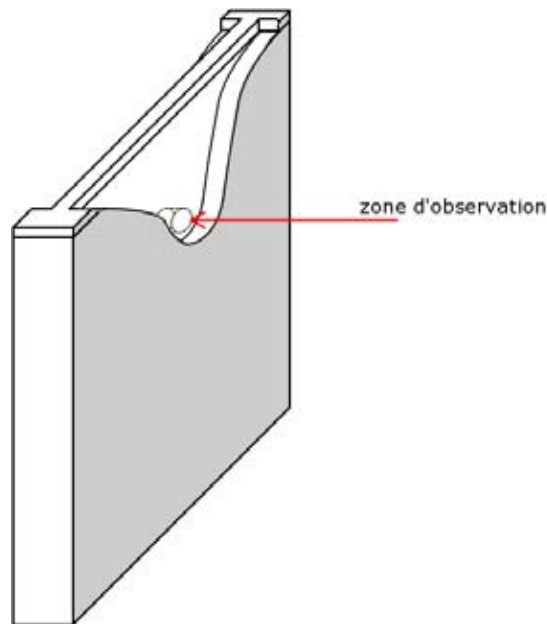


FIGURE 3.11: Représentation schématique d'une lame mince finale

### 3.3.2 Caractérisation morphologique

#### Microscopie électronique à balayage

Les clichés de microscopie électronique illustrant l'étude ont été réalisés à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage différents :

- Le MEB S4500 de chez HITACHI
- Le MEB QUANTA 400 FEG V3 de chez FEI

Le MEB HITACHI est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires, permettant l'analyse de la morphologie surfacique des matériaux. Il s'avère très performant pour les études à fort grossissement.

De même, le MEB FEI QUANTA est un MEB dit "environnemental". Il permet, comme le MEB Hitachi, de réaliser des analyses par détection des électrons secondaires. Ce dernier est aussi équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés ; ces électrons étant sensibles aux numéros atomiques des éléments, les analyses permettent d'observer les différences de compositions chimiques. Le numéro atomique du silicium étant plus élevé que celui du carbone<sup>4</sup>, sur les micrographies, les phases riches en silicium paraîtront plus brillantes que celles riches en carbone.

Le MEB FEI QUANTA est équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), permettant de quantifier la teneur en éléments de l'échantillon (si une analyse d'un échantillon témoin, de composition connue, a été réalisée au préalable).

---

4.  $Z_{Si} = 14$  et  $Z_C = 6$

Enfin, il est envisageable de travailler sous différentes atmosphères, ce qui se révèle pratique dans le cadre de l'étude de matériaux ayant subi des enrobages<sup>5</sup> avant le polissage, l'étude sous basse pression d'eau (100 Pa) permettant alors de s'affranchir de la métallisation des échantillons.

### 3.4 Moyens de caractérisation mécanique

#### 3.4.1 Traction

Pour les essais de traction, les éprouvettes sont installées sur la machine de traction, MTS chez INSTRON (figure 3.12) en les fixant dans des mors en forme de demi-coquilles. La force et le déplacement de la traverse sont mesurés, respectivement, à l'aide d'un capteur de force d'une capacité de 500 N et de deux capteurs de déplacement à demi-pont inductif (déplacement maximum :  $2 \text{ mm} \pm 0,1 \mu\text{m}$ ). Un moteur pas-à-pas assure le pilotage de la traverse à une vitesse constante de 0,05 mm par minute.

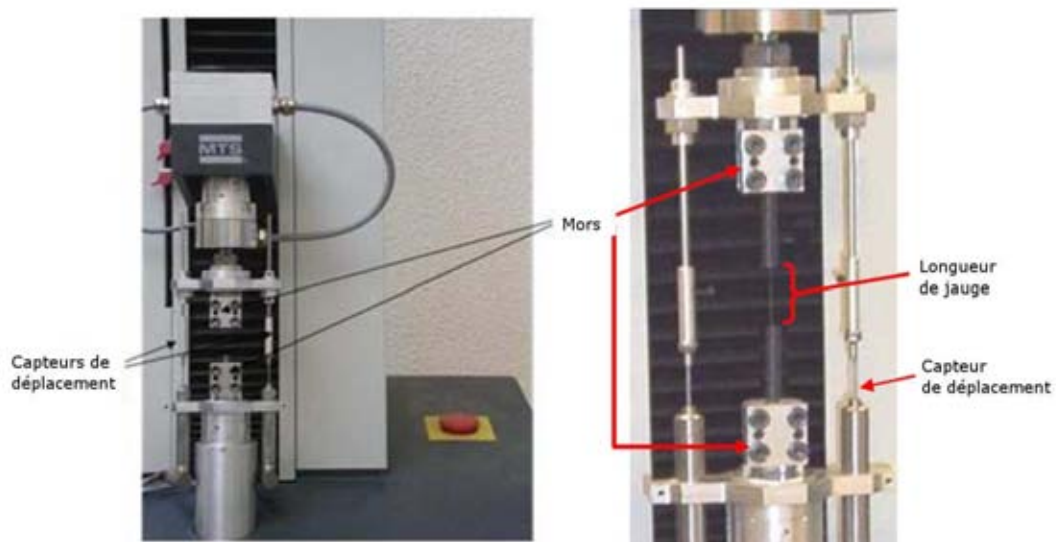


FIGURE 3.12: Machine de traction pour les essais de traction sur monofilament de gros diamètre

Le logiciel, développé sous Labview, permet d'effectuer des tractions de types monotones ou cyclées.

#### 3.4.2 Flexion

Le mode de chargement associé à l'essai flexion permet de favoriser les déviations des fissures aux interfaces. Ainsi, les différentes interactions entre une fissure déviée et les particules de surface peuvent être plus facilement observés.

Un test de flexion *in-situ* a été réalisé dans un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE : MEB Environnemental) de façon à suivre l'évolution de la fissuration. De plus, la

5. résines isolantes

flexion étant faite sur des couches matricielles minces (quelques micromètres), la réalisation de l'essai sous MEBE permet de s'affranchir de post-traitements (observations de faciès de rupture, ...).

La platine de traction/compression a été utilisée (figure 3.13). Des mors de flexions trois points ont été usinés de façon à passer de la compression à la flexion.

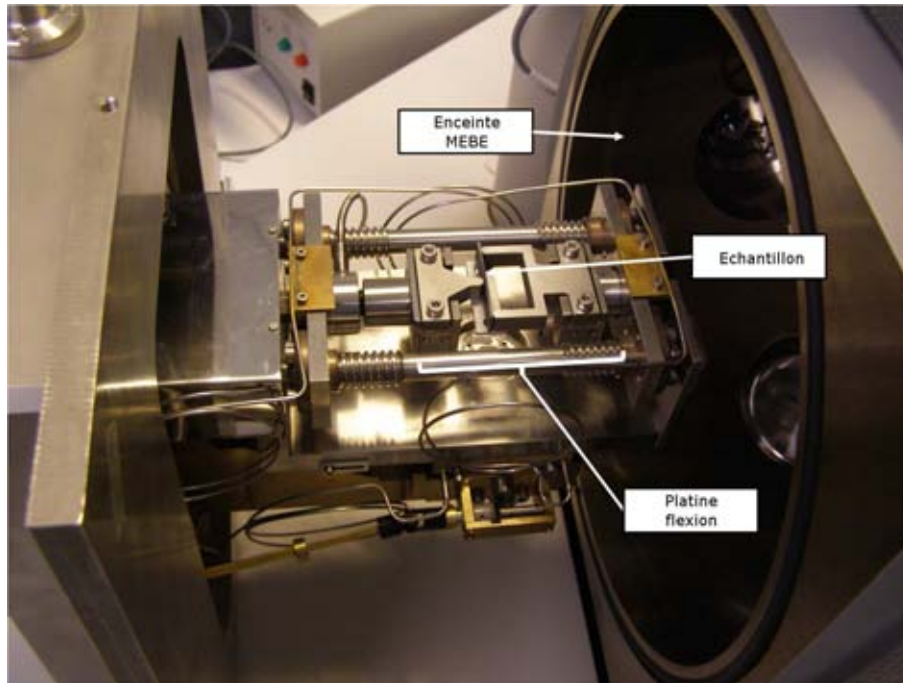


FIGURE 3.13: Machine de flexion pour les essais *in situ* MEBE

La force s'applique manuellement et s'effectue pas à pas, il est nécessaire de noter la force à chaque pas, il n'y a pas de mesure *in-situ* mais une simple lecture.

### 3.4.3 Indentation

Les essais d'indentation ont été réalisés sur un nanoindenteur, modèle NT600 de la société Micro Materials Limited (figure 3.14, page 99). Le nanoindenteur est associé à un microscope optique de façon à localiser précisément la zone d'indentation. Le principe de l'appareil est basé sur une technologie horizontale. La transmission et les mesures de charges ainsi que la mesure des déplacements s'effectuent par l'intermédiaire d'un pendule sur lequel l'indenteur (pointe) est fixé, horizontalement, tout comme l'échantillon. Ce dernier est déplacé de la position de localisation (microscope optique) vers la position d'indentation.

L'indentation (micro ou nano) permet de contrôler un départ de fissures à proximité d'une zone d'intérêt, dans le cadre de l'étude des interactions entre fissure et défauts (nano-objets nucléés). Une étude précédente [76] a démontré les meilleures performances obtenues à l'aide d'une pointe Vickers pour les essais mis en place dans cette étude (p.ex. la pointe Knopp a tendance à glisser lors de la charge, dans nos conditions d'essai).

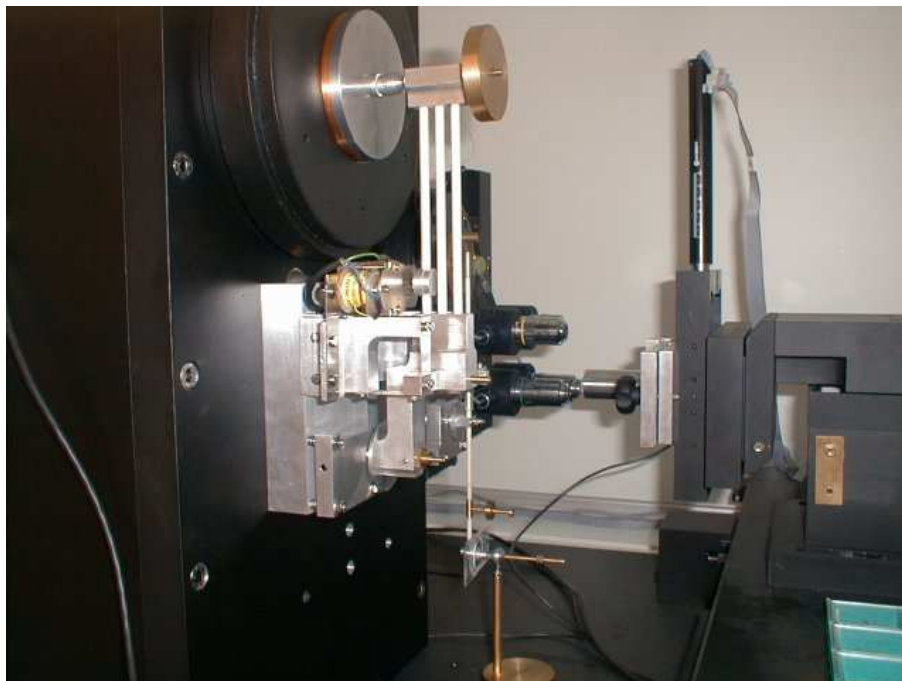


FIGURE 3.14: Photographie du nanoindenteur

### 3.5 Description de l'installation CVD

On peut diviser l'installation (figure 3.15, page 101) en trois parties principales :

1. Le système amont : la distribution des gaz précurseurs

L'alimentation en gaz, en amont du tube, se fait par un système de débitmètres massiques. Ces débitmètres permettent de contrôler les compositions chimiques des mélanges gazeux initiaux. Pour les gaz corrosifs, type gaz chlorés, un système de purge par l'argon est mis en place pour nettoyer les débitmètres massiques en fin d'expérience.

2. Le réacteur

Le réacteur utilisé est vertical, à parois chaudes. Il est constitué d'un tube en silice vitreuse (diamètre interne : 100 mm), installé au centre d'une enceinte en Inox à double paroi, refroidie par eau. Le chauffage de la zone chaude du réacteur est assuré par un tube en graphite porté à haute température par induction, via une bobine générant un champ électromagnétique oscillant. Ce système permet d'assurer une zone chaude importante et homogène sur tout le diamètre du tube. Les extrémités du tube étant régulièrement démontées pour les nettoyages ou la mise en place des échantillons, la mise en place de feutres de carbone (facilement escamotables), jouant le rôle de bouclier thermique (anti-rayonnement), en entrée et sortie de four permet de s'affranchir d'un système de refroidissement pour ces zones (manchons refroidis à l'eau). La régulation de température est effectuée à l'aide d'un thermocouple de type K, situé au centre du suscepteur graphite. Il est relié à un régulateur de température (Eurotherm).

3. Le système aval : le pompage

Les gaz, produits lors des réactions dans la zone chaude, sont aspirés par une pompe à palettes protégée de la corrosion par un système de pièges cryogéniques. La régulation de pression est effectuée via un système « vanne motorisée + capteur de pression + régulateur de pression ».

L'unité d'alimentation de  $TiCl_4$  a été développée dans le but d'explorer la R-CVD du  $Ti_3SiC_2$  pour la nucléation de particules.

La description de l'installation est donnée ci-après (tableau 3.4, page 100 et figure 3.15, page 101).

Référence	Désignation	Référence	Désignation
1.	Vanne 3 voies	12.	Enceinte inox
2.	Vanne pneumatique de sécurité	13.	Capteur de pression
3.	Vanne manuelle	14.	Pièges cryogéniques
4.	Débitmètre massique	15.	Vanne motorisée
5.	Débitmètre à bille	16.	Régulation de pression
6.	Échantillon	17.	Pompe à palettes (Vide air)
7.	Tube en silice	18.	Pompe à palettes (Vide expérience)
8.	Suscepteur graphite	19.	Manomètre
9.	Spire d'induction	20.	Vaporisateur
10.	Thermocouple	21.	Cuve $TiCl_4$ double paroi
11.	Régulateur de température	22.	Doigt chauffant

TABLE 3.4: Éléments associés au réacteur CVD

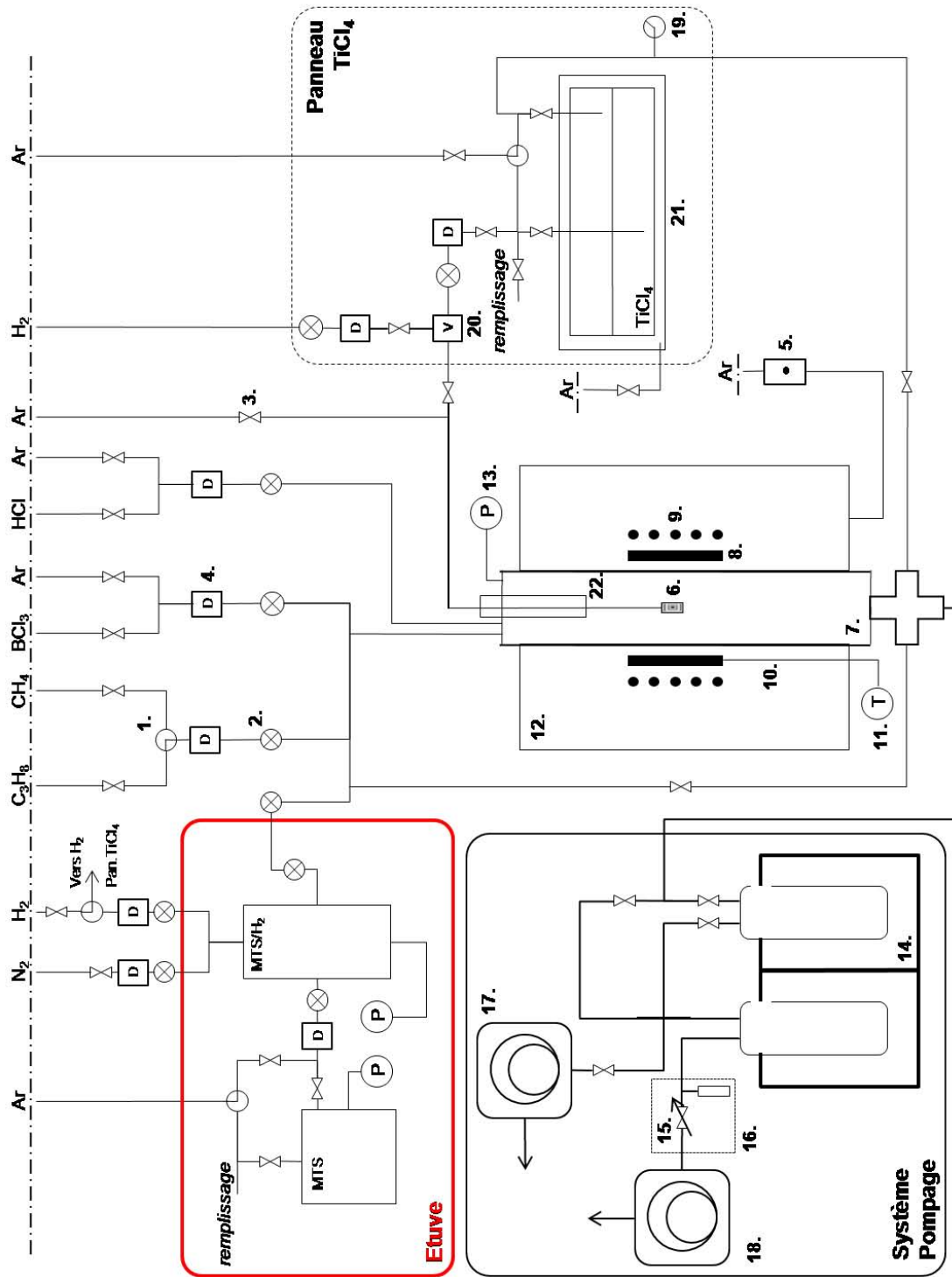


FIGURE 3.15: Représentation schématique de l'unité CVD

### 3.5.1 Analyse thermique du réacteur

Dans le cadre d'une étude sur la germination et la croissance de  $SiC$ , il est indispensable d'effectuer une étude préliminaire du réacteur de façon à établir ses caractéristiques thermiques.

Le suscepteur graphite ne couvrant pas la totalité du tube en silice, le chauffage n'est pas le même sur toute la longueur du tube. Lors du chauffage à haute température, on peut diviser le réacteur en 3 zones (figure 3.16).

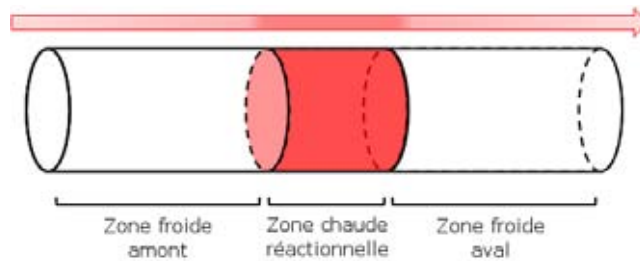


FIGURE 3.16: Configuration thermique du tube

De façon à placer précisément les substrats dans le réacteur, il convient d'effectuer des profils thermiques du réacteur à travers la zone chaude. Pour cela, une température de consigne est fixée (thermocouple au niveau du suscepteur en graphite) et, en parallèle, un thermocouple est déplacé le long de la zone chaude du réacteur et indique la température réelle le long de cette zone. Pour s'approcher au plus près des conditions de dépôt (dilution du MTS dans l'hydrogène), le flux d'hydrogène  $H_2$  est imposé pendant le profil thermique ( $Q_{H_2} = 600 \text{ sccm}$ ) ainsi que la pression ( $P_{Tot} = 5 \text{ kPa}$ ).

En plus de ce profil thermique, une analyse structurale du dépôt a été effectuée sur un monofilament  $SCS - 6$  de façon à étudier le gradient d'épaisseur de dépôt en fonction de la position de l'échantillon à travers la zone chaude (figure 3.17, page 103). Enfin, une analyse de la composition chimique a été effectuée par spectroscopie Raman de façon à connaître les caractéristiques du dépôt, toujours en fonction de sa position dans le réacteur (figure 3.18, page 103).

Il existe une bonne corrélation entre la zone chaude réactionnelle et le gradient de dépôt. Ce grand volume (à  $\pm 4^\circ C$ ) permet de déposer uniformément une couche de  $SiC$  sur  $6 \text{ cm}$  avec une variation d'épaisseur de dépôt de l'ordre de quelques micromètres, par rapport à une épaisseur moyenne de  $30 \mu m$ . Les profils thermiques mettent en évidence une symétrie par rapport au centre de la zone chaude. Ce volume réactionnel important permet aux gaz précurseurs de subir les décompositions avant d'atteindre la surface; en conséquence, cela induit un dépôt important sur les parois du tube ainsi qu'une consommation accrue des gaz réactifs.

L'étude de composition chimique montre que l'élaboration de  $SiC_{CVD}$  est envisageable sur une très grande zone. Néanmoins, sa cristallisation est meilleure au cœur de la zone chaude et dans la zone "plus froide", en amont.

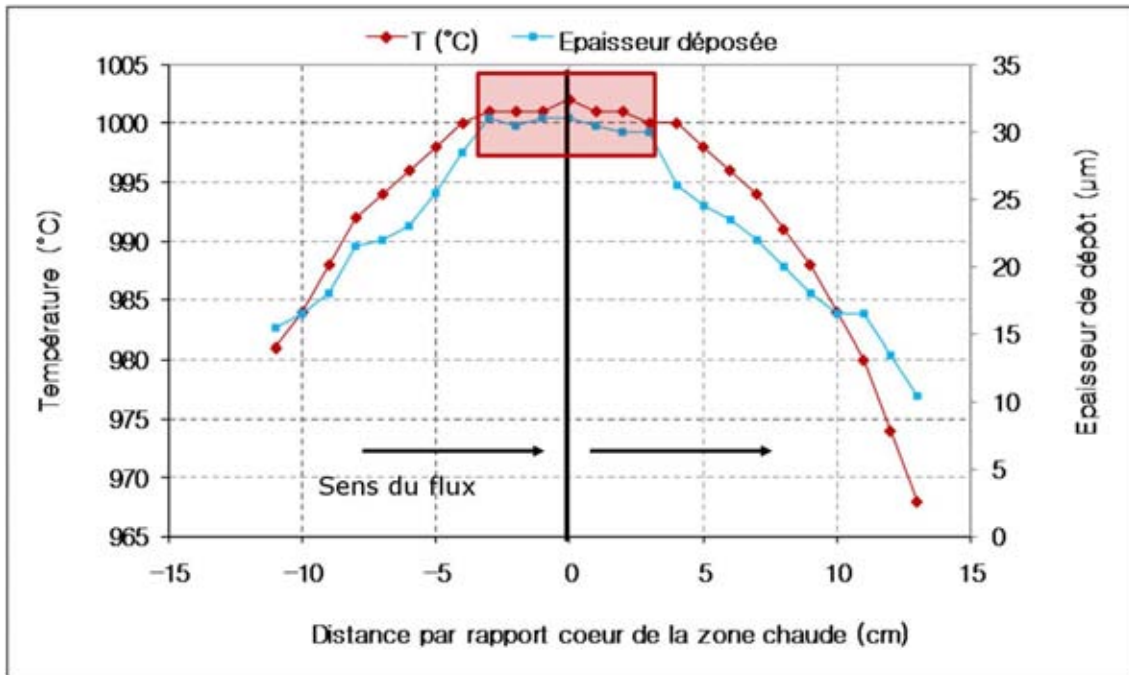


FIGURE 3.17: Profil thermique du réacteur et étude du gradient d'épaisseur du dépôt

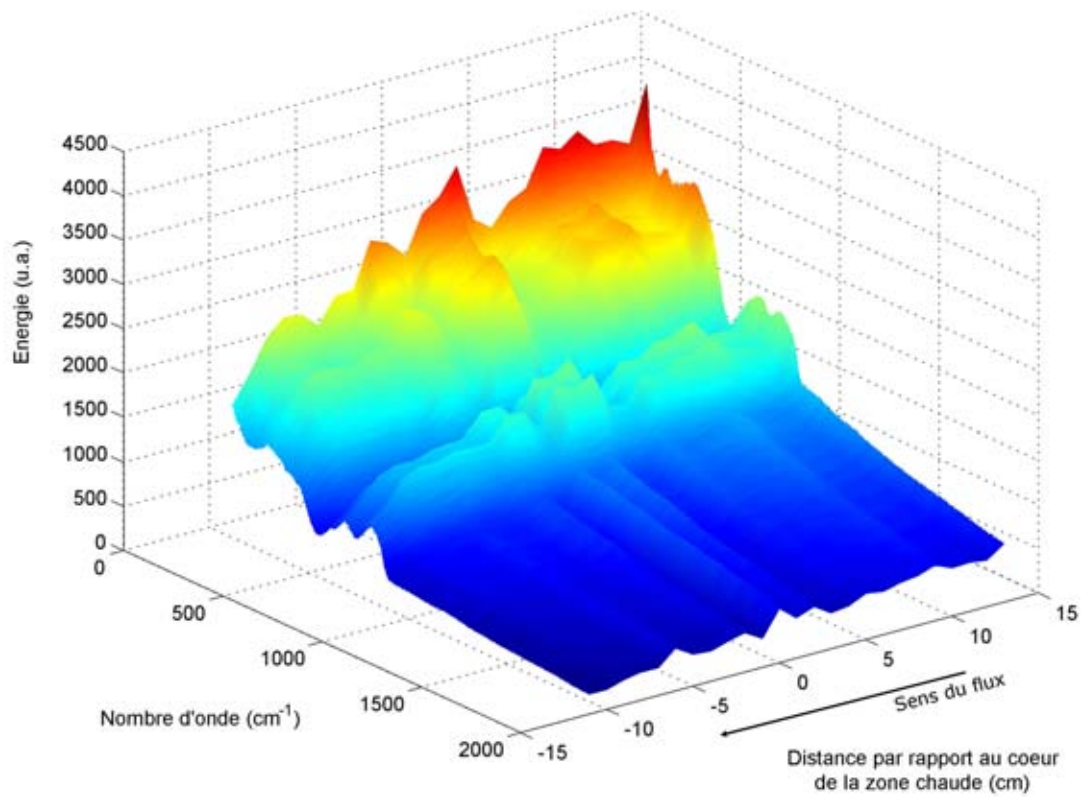


FIGURE 3.18: Représentation surfacique des spectres Raman au travers de la zone chaude



Les abaques reliant température de consigne et température réelle soulignent la présence d'un gradient important. Il existe en effet une différence de l'ordre de 60 °C entre la température de consigne affichée et la température réelle.

### 3.5.2 Élaboration du $SiC_{CVD}$

Bien que la croissance du  $SiC$  par le procédé CVD soit connue et maîtrisée, une étude paramétrique a été effectuée – avec le réacteur utilisé – de façon à obtenir un  $SiC_{CVD}$  pur et à redéfinir les paramètres optimaux d'élaboration ont été déterminés :

1. Pression :  $P = 5 \text{ kPa}$
2. Température :  $T = 1000 \text{ °C}$
3. Rapport des pressions partielles initiales (rapport des débits) :  $\alpha = \frac{Q_{H_2}}{Q_{MTS}} = 3$
4. Débit total :  $Q_{tot} = 600 \text{ sccm}$

De façon à déposer des films de  $SiC_{CVD}$  exempts de rugosité (nodules > à qq  $\mu m$ ), une cage de diffusion en carbone, revêtu  $SiC_{CVD}$ , a été utilisée (figure 3.19). Elle consiste en une boîte perforée pouvant laisser passer les gaz réactifs tout en protégeant la surface du substrat des "parasites" issues du feutre carbone présent en tête du réacteur (faisant office de bouclier thermique). De plus, cette cage permet d'homogénéiser les flux gazeux et ainsi le dépôt. L'ajout de cette cage de diffusion dans la zone chaude (zone réactionnelle) engendre l'augmentation de la surface soumise au dépôt. Ainsi, une diminution de la vitesse de dépôt sur les échantillons est observée.

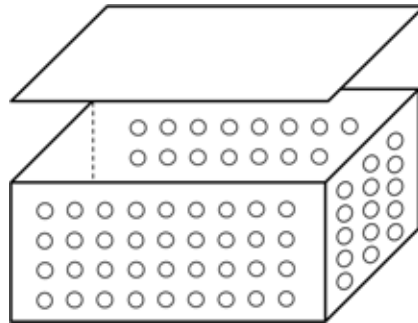


FIGURE 3.19: Représentation schématique de la cage de diffusion utilisée pour les dépôts

## 3.6 Conclusions

Le modèle de Pompidou nous permis de sélectionner le carbure de silicium en tant que phase réfractaire et le pyrocarbone comme phase déviateur. Les moyens de caractérisation physico-chimique et mécanique ont été décrits dans ce chapitre. Enfin, l'unité de fabrication des échantillons a été présentée.

Grâce à ces moyens techniques, les matériaux vont être élaborés. Ils seront analysés en parallèle des élaborations de façon à comprendre l'influence des paramètres du procédé sur leurs propriétés chimiques, morphologiques et microstructurales. Ce couplage élaboration/caractérisation devra permettre de déterminer les conditions de chaque étape de la fabrication des éprouvettes multicouche finales qui seront testées mécaniquement afin de connaître les interactions entre fissures et particules de surface.



# Chapitre 4

## MATRICES CÉRAMIQUES

## MULTICOUCHES AVEC CROISSANCE DE PARTICULES INTERFACIALES

### Sommaire

---

4.1	Introduction . . . . .	109
4.2	Nucléation de particules de surface . . . . .	109
4.2.1	Descriptions des différentes voies de nucléation envisagées . . . . .	109
4.2.1.1	La nucléation par catalyse - Cat-CVD . . . . .	109
4.2.1.2	Nucléation sans catalyse préalable . . . . .	111
4.2.2	Étude de la croissance de particules par Cat-CVD . . . . .	112
4.2.2.1	Étude morphologique . . . . .	112
4.2.2.2	Analyse chimique des particules . . . . .	114
4.2.2.3	Étude structurale des bâtonnets . . . . .	119
4.2.3	Étude paramétrique de la croissance de particules sans catalyseur . . . . .	122
4.2.3.1	Cas de la croissance par inhibition via HCl . . . . .	123
4.2.3.2	Cas de la croissance par inhibition via la dilution . . . . .	132
4.2.4	Théorie de la croissance par l'inhibition . . . . .	140
4.2.4.1	Nucléation par Cat-CVD . . . . .	140
4.2.4.2	Mécanismes d'inhibition - Croissance non catalysée . . . . .	141
4.2.5	Autres types de croissance . . . . .	144
4.2.5.1	Utilisation du précurseur $TiCl_4$ seul . . . . .	144
4.2.5.2	Hypothèse de la combinaison $MTS/TiCl_4$ . . . . .	147
4.3	Mise au point du matériau final . . . . .	148
4.3.1	La phase déviatrice - pyrocarbone . . . . .	151
4.3.2	Purge du système . . . . .	154
4.3.3	Présentation des matrices finales . . . . .	156
4.4	Conclusions . . . . .	156

---



## 4.1 Introduction

Ce chapitre présente une grande partie des travaux d'élaboration effectués durant la thèse.

La maîtrise de toutes les étapes de fabrication des matrices s'est avérée primordiale de façon à contrôler parfaitement la géométrie du matériau multicouche final. Ainsi, chacune des phases préliminaires à l'obtention des échantillons a été associée à des études paramétriques ainsi qu'à des caractérisations physico-chimiques, nécessaires à la connaissance et à la compréhension des phénomènes de croissance mis en jeu.

Ce chapitre relate le contrôle de la nucléation de singularités géométriques de surface, qui sont à l'image des ponts minéraux présents dans la structure de la nacre. La majeure partie de ce chapitre s'intéresse à la croissance de particules via la précurseur gazeux *MTS*. Néanmoins, des voies exploratoires utilisant des précurseurs gazeux autres que le *MTS* sont proposées. Enfin, les étapes supplémentaires, indispensables à la fabrication du multicouche céramique sont exposées.

## 4.2 Nucléation de particules de surface

Différentes voies de croissance ont été étudiées lors de la thèse. Pour chacune, une étude paramétrique a été effectuée afin de déterminer les meilleurs paramètres de germination.

### 4.2.1 Descriptions des différentes voies de nucléation envisagées

#### 4.2.1.1 La nucléation par catalyse - Cat-CVD

Concernant le contrôle de la croissance localisée de céramique, différents procédés de croissance par épitaxie (LPE, MBE, MOCVD, ...) existent et s'avèrent performants. L'épitaxie (homo-épitaxie ou hétéro-épitaxie) consiste en la croissance orientée d'une phase solide dont la structure cristalline est la même que celle du substrat. Cette technique, utilisée pour la croissance de lingots monocristallins dans le cadre de la production de wafers (méthode de Czochralski), est aussi préconisée pour le contrôle de la croissance localisée de particules de géométries diverses.

Une variante originale de la CVD classique peut aussi être mise en œuvre facilement pour contrôler la croissance localisée de particules céramiques. Il s'agit de la CVD catalysée : C-CVD [77–79]. Développée pour la croissance des nanotubes de carbones [80–84], ce procédé, identique à la CVD classique, utilise des particules métalliques (généralement submicroniques) déposées sur la surface des substrats pour amorcer la croissance sur ces dernières.

### Création d'une pollution métallique quelconque

L'implantation de particules métalliques présente un double intérêt pour,

- évaluer l'impact d'une pollution quelconque, pouvant provenir, par exemple, du déplacement du feutre anti-rayonnement (placé en haut de réacteur) lors des sorties et mises en places des échantillons,

– trouver un moyen simple de faire croître des particules sur un substrat  $SiC$ .

La littérature fait état, dans le cadre de l'utilisation volontaire de catalyseurs, de l'efficacité des composés (complexes, nitrates, ...) à base de fer (Fe) ou de nickel (Ni).

Dans la cadre d'essais réalisés pendant la thèse, suite à une étude annexe de l'influence des défauts de surface sur la nucléation de singularités, un wafer de  $SiC$  a été rayé à l'aide d'une lame de scalpel en inox. Un test de croissance de particules en conditions standard a été effectué dans le but d'étudier l'impact d'une rayure sur la densité de croissance. Le cliché 4.1 présente le résultat de la croissance CVD sur un substrat  $SiC_w$  rayé. La différence de dureté entre les deux éléments ( $SiC_w$ /lame inox) a entraîné, en réalité, un dépôt de particules métalliques sur la surface du  $SiC$  sans altération de son état de surface, catalysant ainsi la croissance CVD du  $SiC$  en particules et nanofils.

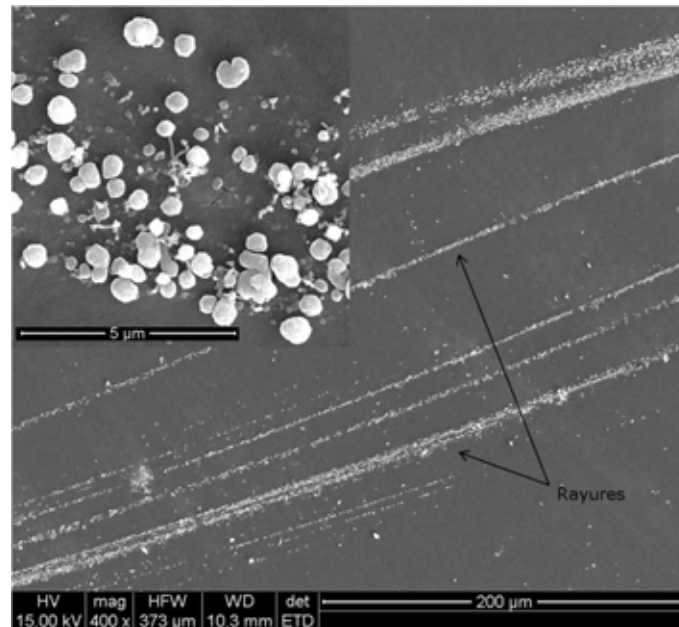


FIGURE 4.1: Essai de croissance de particules de  $SiC$  sur substrat  $SiC_w$  rayé par une lame de scalpel

A partir de ce résultat, le protocole de catalyse suivant a été validé :

1. Rayure d'un substrat  $SiC_w$  ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) avec un lame de scalpel préalablement nettoyée à l'éthanol/acétone : environ 20 rayures,
2. Immersion du substrat rayé et du substrat (pour le futur dépôt) dans 20 mL d'éthanol,
3. Bain à ultrasons pendant 5 min (de façon à disséminer les particules métalliques sur l'ensemble de l'échantillon),
4. Séchage du substrat.

Dans le cadre de l'étude de la croissance catalysée de particules par CVD, deux voies d'élaboration ont été utilisées, les mêmes que celles considérées pour effectuer les futures croissances

de particules sans catalyse (§ 4.2.1.2). Le tableau 4.1 référence ces deux systèmes de conditions opératoires.

Voie	Température (°C)	Pression (kPa)	$Q_{H_2}$ (sccm)	$Q_{MTS}$ (sccm)	$Q_{HCl}$ (sccm)	$\alpha$	$\delta$	Temps de dépôt (min)
N°1	1000	5	600	30	15	20	0,5	20
N°2	1000	10	1800	18	0	100	0	60

TABLE 4.1: Conditions de dépôts de particules en Cat-CVD

- $Q_{H_2}$ ,  $Q_{MTS}$  et  $Q_{HCl}$  définissent les débits respectifs de  $H_2$ ,  $MTS$  et  $HCl$
- $\alpha$  et  $\delta$  définissent respectivement les rapports :  $\frac{Q_{H_2}}{Q_{MTS}}$  et  $\frac{Q_{HCl}}{Q_{MTS}}$

Il est nécessaire d'insister sur la façon de procéder pour déposer le catalyseur métallique. Cette catalyse rudimentaire a été développée dans l'optique d'obtenir rapidement et facilement une "pollution" métallique de nature chimique quelconque. Cette facilité de mise en œuvre permet, au delà de la catalyse elle-même, d'étudier l'impact d'une pollution métallique de taille nanométrique (pouvant provenir de la manipulation des échantillons, par exemple) sur la croissance de la céramique.

#### 4.2.1.2 Nucléation sans catalyse préalable

De façon à s'affranchir de la catalyse, astreignante dans l'élaboration de matrices multicouches, une voie parallèle de croissance de particules de surface, sans utilisation de catalyseur, a été développée.

#### L'utilisation d'un gaz inhibiteur de croissance

Un état de l'art sur la germination et plus particulièrement, les lectures des travaux de Pappasoulotis *et al.* [54] et Lespiaux *et al.* [85, 86] concernant l'étude de la limite germination/croissance du  $SiC$  ont orienté l'étude de la croissance des particules sans catalyseur vers l'utilisation du chlorure d'hydrogène gazeux  $HCl_{(g)}$  en tant que gaz inhibiteur de croissance. L'utilisation du  $HCl_{(g)}$  engendre une diminution de la vitesse de croissance du  $SiC$  jusqu'à l'arrêt total de dépôt pour des concentrations relativement faibles.

Les gammes de conditions de nucléation de particules par inhibition de la croissance du  $SiC$  sont résumées dans le tableau 4.2, page 112.

#### Influence de la dilution du précurseur MTS sur la croissance du $SiC$ par CVD

Dans le cadre de la thèse de B. Abchiche [87] et suivant Fu *et al.* et Yang *et al.* [88, 89], une seconde voie d'élaboration de particules surfaciques, toujours sans catalyseur, a été étudiée.



Température ( $^{\circ}C$ )	Pression ( $kPa$ )	$\alpha$	$\delta$	Temps de dépôt ( $min$ )	Débit total (sccm)
900-1100	2,5-10	10-20	0,125-0,75	20	645

TABLE 4.2: Conditions de dépôts de particules par inhibition de la croissance du  $SiC$  via  $HCl_{(g)}$

Il s'agit ici de contrôler la frontière entre la germination et la croissance (lors du dépôt) par le taux de dilution  $\alpha$  du  $MTS$  dans l'hydrogène. D'après les travaux de Fu *et al.* [88], il apparaît clairement que la concentration en  $MTS$  du mélange gazeux initial joue un rôle important dans la morphologie du dépôt. Les gammes de conditions étudiées sont résumées dans le tableau 4.3.

Température ( $^{\circ}C$ )	Pression ( $kPa$ )	$\alpha$	Temps de dépôt ( $min$ )	Débit total (sccm)
900-1100	10	40-100	60	1818-1845

TABLE 4.3: Conditions de dépôts de particules par inhibition de la croissance du  $SiC$  par dilution du précurseur  $MTS$

Les différentes voies mises en œuvre ayant été décrites, les prochaines sections décrivent les résultats des essais de nucléation par voie gazeuse, l'influence des paramètres d'élaboration sur ceux-ci et les résultats issus des caractérisations morphologiques, chimiques et structurales des différentes particules nucléées.

## 4.2.2 Étude de la croissance de particules par Cat-CVD

### 4.2.2.1 Étude morphologique

Les clichés MEB (figures 4.2 - 4.5, page 113) illustrent l'influence de deux paramètres sur la nucléation de particules surfaciques :

- **l'état de surface du substrat** : pour cela, l'un des deux substrats  $SiC_w$  a été revêtu d'une sous-couche de  $SiC_{CVD}$  avant l'étape de nucléation. Ainsi, la nature chimique des deux substrats reste la même mais la rugosité de ces derniers est différente.
- **le voie de nucléation utilisée** : les deux voies présentées dans le tableau 4.1 ont été étudiées sur les deux types de substrats précédemment décrits.

Pour chaque voie d'élaboration, les deux types de substrats susmentionnés ont été placés dans une cage de diffusion, à l'intérieur du réacteur, de façon que le procédé (et les conditions de croissance) soit exactement le même pour chacun.

Du point de la morphologie, pour des états de surfaces différents mais des conditions de dépôt identiques (voie  $HCl$  ou dilution), on remarque que les particules nucléées sont identiques.

La voie utilisant le gaz inhibiteur  $HCl$  donne lieu à la croissance de particules cylindriques, des bâtonnets, présentant une certaine tortuosité. Le diamètre de ces bâtonnets est de l'ordre de

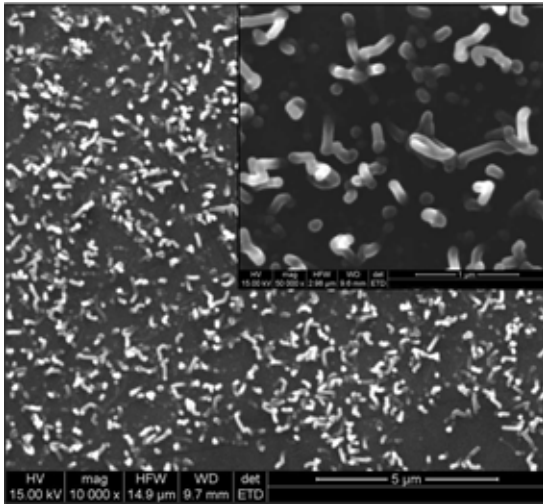


FIGURE 4.2: Cliché MEB des particules nucléées par Cat-CVD sur substrat  $SiC_w$  via l'utilisation du gaz inhibiteur  $HCl$  - Voie N°1

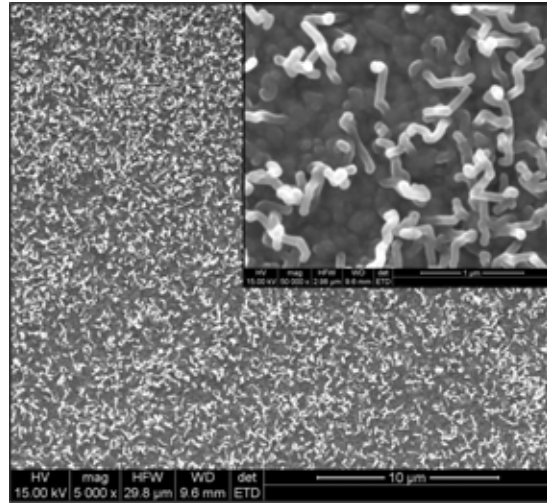


FIGURE 4.3: Cliché MEB des particules nucléées par Cat-CVD sur substrat  $SiC_{CVD}$  via l'utilisation du gaz inhibiteur  $HCl$  - Voie N°1

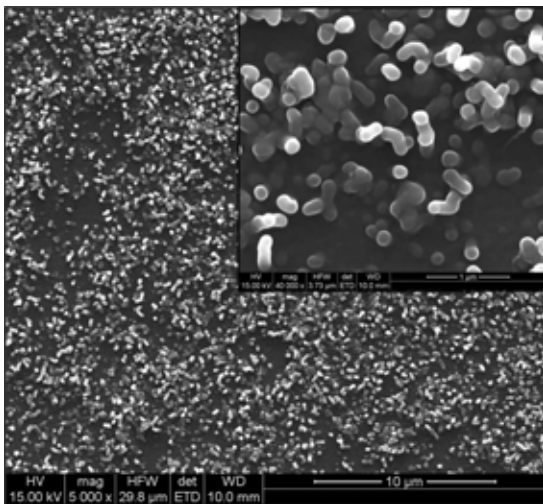


FIGURE 4.4: Cliché MEB des particules nucléées par Cat-CVD sur substrat  $SiC_w$  via la dilution du MTS - Voie N°2

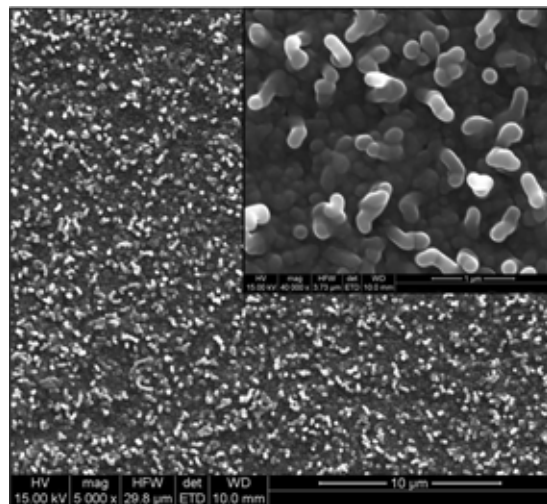


FIGURE 4.5: Cliché MEB des particules nucléées par Cat-CVD sur substrat  $SiC_{CVD}$  via la dilution du MTS - Voie N°2

88 ± 2 nm pour une longueur estimée inférieure à 1 μm pour le substrat *SiC<sub>CVD</sub>*. Dans le cas de l'utilisation du substrat *SiC<sub>w</sub>*, on observe aussi des bâtonnets présentant cette fois un diamètre légèrement supérieur (97 ± 2 nm) pour une taille similaire. La tortuosité est, là aussi, présente. La densité de particules semble plus importante dans le cas de l'utilisation du substrat *SiC<sub>CVD</sub>* que dans celle du substrat *SiC<sub>w</sub>*. Cette différence peut s'expliquer par la différence de taux de catalyse entre les deux échantillons lors de l'étape de dépôt du catalyseur, sous forme de traces de métaux. Il est probable que la rugosité du substrat *SiC<sub>CVD</sub>* puisse augmenter le potentiel de "piégeage" du catalyseur ; le polissage du *SiC<sub>w</sub>* (< 50 Å) ne favoriserait pas une accroche du catalyseur aussi grande.

Les particules obtenues à partir de la dilution du *MTS* présentent des caractéristiques géométriques proches de celles précédemment décrites. Il s'agit encore de particules cylindriques d'une longueur inférieure au micromètre. Les particules développées par cette voie présentent néanmoins des diamètres supérieurs à ceux observés pour les particules développées par la voie dite "*HCl*" ( $\varnothing_{SiC_{cvd}}^{MTS} = 159 \pm 5$  nm et  $\varnothing_{SiC_w}^{MTS} = 166 \pm 5$  nm). De plus, on remarque à nouveau la présence de diamètres plus importants, spécifiques de la nucléation sur le *SiC<sub>w</sub>*. Enfin, les densités de nucléation, sur l'ensemble des substrats, sont sensiblement analogues entre elles et aussi par rapport à la voie "*HCl*".

Les diamètres des cylindres nucléés se classent selon l'ordre suivant :

$$\varnothing_{SiC_w}^{MTS} > \varnothing_{SiC_{cvd}}^{MTS} > \varnothing_{SiC_w}^{HCl} > \varnothing_{SiC_{cvd}}^{HCl}$$

Ces résultats illustrent la facilité à faire croître des particules surfaciques, suite à une catalyse simple du substrat. Parallèlement, ils démontrent les précautions à prendre lors des manipulations des substrats (utilisation de pinces non-métalliques, ...).

Une étude de nucléation similaire aux précédentes a été effectuée : le même protocole de catalyse a été utilisé (par rayures), en occultant seulement le passage aux ultrasons, et les deux voies de croissance ont été explorées (*HCl* et dilution). Les clichés 4.6 et 4.7, page 115, présentent les dépôts (via la voie *HCl*), sur substrats *SiC<sub>w</sub>* et *SiC<sub>CVD</sub>*.

L'analyse de ces clichés montre que la nucléation de particules s'est faite uniquement sur les zones où les substrats ont été rayés. Il n'y a pas eu de migration de la pollution métallique sur l'ensemble des échantillons. Ainsi, ces résultats permettent de confirmer qu'une pollution accidentelle et localisée n'entraînerait ni la perte de l'échantillon, ni l'inexploitation des résultats inhérents à l'expérience.

#### 4.2.2.2 Analyse chimique des particules

L'analyse chimique, qualitative, des particules nucléées par Cat-CVD a été réalisée par microspectroscopie Raman (figure 4.8, page 115). Les ensembles particules/substrats ont été analysés pour chaque essai de croissance (Voie "*HCl*" et "dilution" sur substrats *SiC<sub>w</sub>* et *SiC<sub>CVD</sub>*).

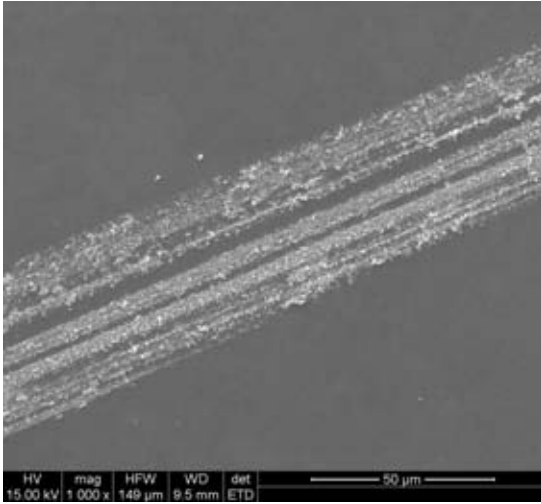


FIGURE 4.6: Cliché MEB des particules nucléées par Cat-CVD sur substrat  $SiC_w$  via l'utilisation du gaz inhibiteur  $HCl$  sans traitement aux ultrasons

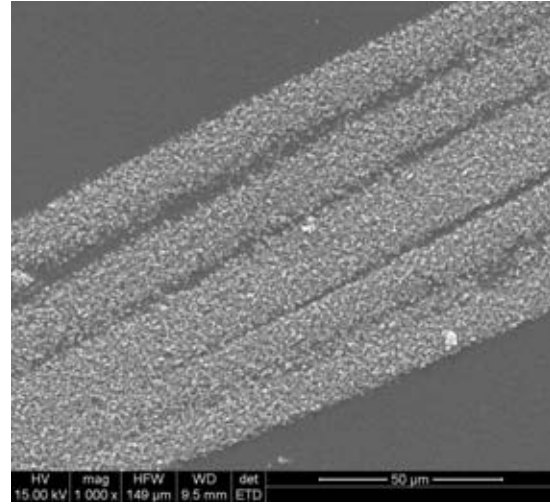


FIGURE 4.7: Cliché MEB des particules nucléées par Cat-CVD sur substrat  $SiC_{CVD}$  via l'utilisation du gaz inhibiteur  $HCl$  sans traitement aux ultrasons

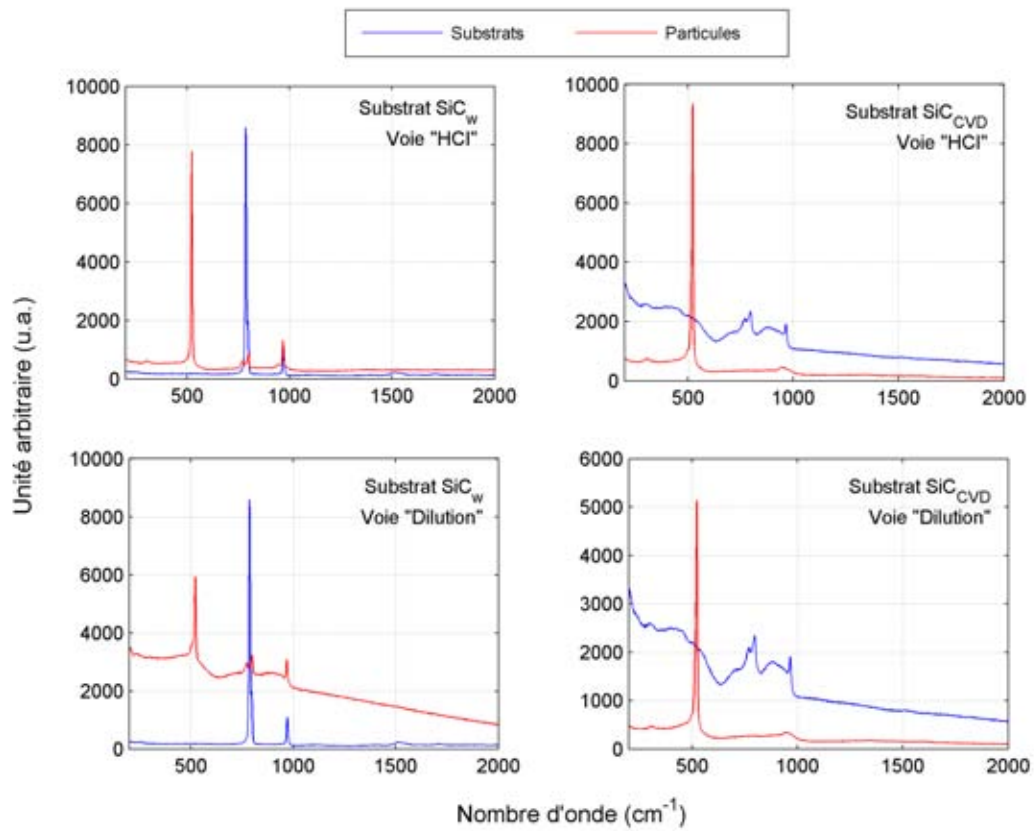
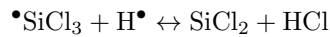
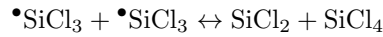
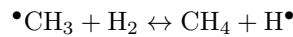


FIGURE 4.8: Spectres Raman issus des analyses des particules nucléées par les deux voies de Cat-CVD sur les deux types de substrats

Les signaux de référence des différents matériaux en présence (*SiC*, Si, ...) ont été résumés au chapitre 3 (tableau 3.2, page 92). Concernant les substrats utilisés, on retrouve bien, dans le cas du *SiC<sub>w</sub>* les pics fins et intenses, représentatifs de la haute cristallinité du wafer. Les sous-couches de *SiC<sub>CVD</sub>* sont caractérisées par un élargissement (augmentation de la largeur à mi-hauteur) et une diminution de l'intensité de ces mêmes pics.

Quelles que soient les conditions dans lesquelles les particules ont été élaborées, les spectres Raman sont caractérisés par la présence d'un signal fin et intense, correspondant à la présence de silicium (520 cm<sup>-1</sup>).

Des co-dépôts de silicium ont déjà été observés par Loumagne *et al.* [51], [90]. Selon ses recherches, l'augmentation du rapport  $\alpha$  (comme l'augmentation de la pression) engendre une augmentation de la chimisorption des chlorosilanes (*SiCl<sub>2</sub>*, ...), espèces précurseurs du silicium (par réduction avec l'hydrogène). En effet, les réactions chimiques intermédiaires, issues de la décomposition du *MTS* et à l'origine de la production des précurseurs du carbone et du silicium sont les suivantes :



Selon ces équations, l'augmentation du taux d'hydrogène dans le mélange gazeux initial entraîne une forte consommation des radicaux  $\bullet\text{CH}_3$  pour former la molécule *CH<sub>4</sub>*. A l'inverse, les radicaux  $\bullet\text{SiCl}_3$  ne réagissent pas avec l'hydrogène. Ils sont totalement libre de s'adsorber sur la surface, à la différence des radicaux  $\bullet\text{CH}_3$ , et donc de participer à la croissance du dépôt. Ainsi, l'augmentation de l'adsorption des radicaux  $\bullet\text{SiCl}_3$  par rapport aux radicaux  $\bullet\text{CH}_3$  entraîne un excès de silicium (co-dépôt) dans les dépôts de *SiC*. Les conditions d'élaboration utilisées pour l'une ou l'autre des voies de croissance des particules mettent en jeu un rapport  $\alpha$  supérieur à 20. Cette hypothèse peut donc être envisagée pour expliquer la présence des signaux du silicium sur chacun des spectres Raman. L'observation des bandes larges du *SiC<sub>CVD</sub>* sur le spectre des nanoparticules déposées sur le substrat *SiC<sub>w</sub>* (bien visible pour la voie "Dilution") confirme que ces particules analysées sont aussi constituées de carbure de silicium.

Les spectres présentés aux figures 4.9 et 4.10, page 117, sont des cas isolés (mais reproductibles) de phénomènes associés à la caractérisation par spectroscopie Raman des particules submicroniques (utilisation d'un Laser).

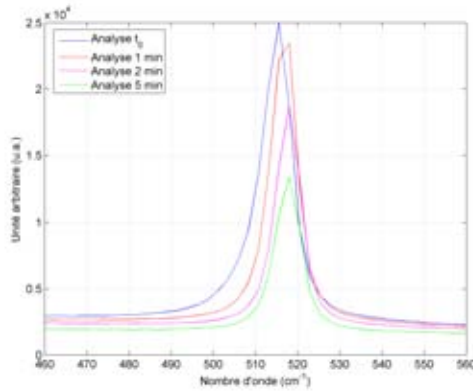


FIGURE 4.9: Spectre Raman d'une nanoparticule - Influence de l'échauffement local de la zone d'analyse

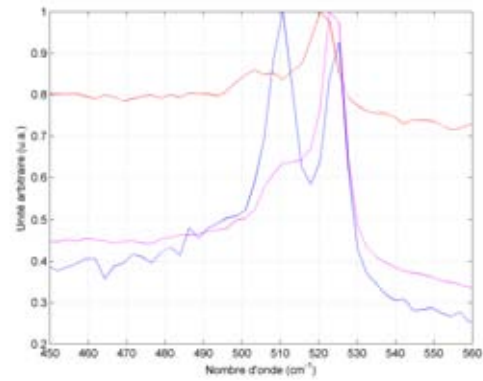


FIGURE 4.10: Spectre Raman de nanoparticules - Cas isolés d'épaulement ou de dédoublement du signal

La figure 4.9 présente les spectres issus d'analyses successives localisées sur le même bâtonnet nucléé. Les spectres sont recentrés sur le signal du silicium. Ce recadrage permet de remarquer clairement que tous ces signaux sont décalés vers les faibles nombres d'ondes. De plus, l'irradiation prolongée du bâtonnet analysé (suite aux caractérisations successives) engendre un retour vers la position "normale" du signal du silicium ( $521 \text{ cm}^{-1}$ ).

La seconde figure (figure 4.10) illustre deux cas de figure :

- l'épaulement du signal du silicium vers des nombres d'onde inférieurs
- le dédoublement du signal du silicium

Ces phénomènes ont déjà été rencontrés et analysés [91–95].

D'après Adu *et al.* et Gupta *et al.*, qui ont étudié - par spectroscopie Raman - l'influence du flux laser (de 8 à  $0,01 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ) sur le confinement des phonons dans des nanofils de silicium, le décalage du signal vers les faibles nombres d'onde serait attribué à un fort réchauffement des nanofils, l'évacuation de chaleur étant difficile de par le faible contact entre nanofils et substrat. L'ordre de grandeur de l'échauffement local pour un flux d'environ  $0,5 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$  (correspondant au laser utilisé au laboratoire) est de l'ordre de  $300^\circ\text{C}$ . A cette température, d'après des travaux effectués au laboratoire [96], le signal du silicium apparaît autour de  $515 \text{ cm}^{-1}$ , valeur correspondant au signal du silicium pour l'analyse effectuée à  $t_0$ . La diminution de l'intensité du signal est imputée à une probable défocalisation de la particule nanométrique observée. Enfin, une diminution de la largeur à mi-hauteur des signaux pour les temps d'exposition au laser plus longue est observée. La largeur à mi-hauteur du signal peut être reliée à la taille des domaines cohérents dans le cristal de silicium. Pour les largeurs plus faibles, les domaines cohérents sont plus grands et le confinement des phonons est d'autant plus faible. Cette augmentation des domaines cohérents est reliée à la recristallisation du silicium. Maurice *et al.* [97] ont démontré qu'une recristallisation est possible pour des basses températures. Ainsi, dans les conditions de confinement du silicium (nanoparticule), d'après Huet *et al.* [94] cette recristallisation est un phénomène probable sous le flux constant du laser.

Les phénomènes d'épaulements et de dédoublements du signal du silicium ont déjà été observés. Prades *et al.* attribuent ce dédoublement (qu'ils associent à l'épaulement) à la présence de deux phases cristallines du silicium : les phases hexagonale et cubique. Voort *et al.* imputent l'épaulement du silicium à la présence de silicium amorphe, en parallèle des phases cristallisées.

Un dernier phénomène reproductible, observé lors de caractérisation Raman sur les nano-bâtonnets (figure 4.11), fait état de l'apparition des bandes D et G du carbone (respectivement autour de  $1300\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ ), dans le cadre d'une acquisition avec le laser, sans utilisation du filtre (atténuateur de puissance). Une analyse de ce même nano-bâtonnet, avec un polariseur croisé, engendre une disparition quasi complète du signal du carbone, laissant présager qu'il s'agit de carbone anisotrope.

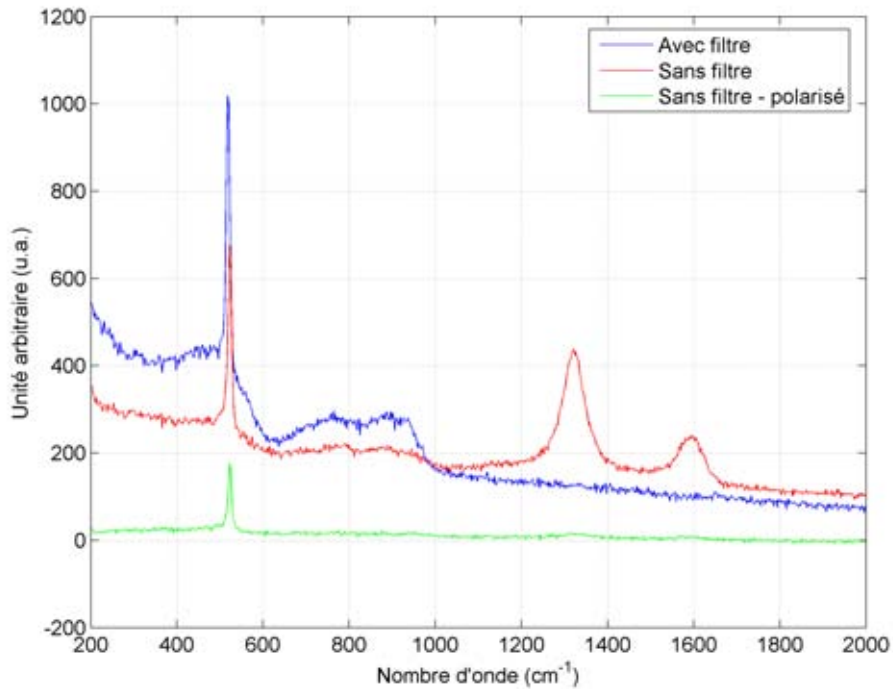


FIGURE 4.11: Spectres Raman d'un nano-bâtonnet avec et sans filtre

La présence de silicium libre et de carbone libre sur le même spectre n'est ici pas due à la détection de plusieurs phases en présence (*pyC*, *SiC*, Si, ...), dans le volume analysé.

Dans leurs travaux, Yamaguchi *et al.* [98] font état de la présence simultanée des phases amorphes du silicium et du carbone. Suite à une irradiation (laser) sur un substrat de *SiC* (polymorphe 4H), ils notent l'apparition des phases *a-Si* et *a-C* (*a* pour amorphe). Ils attribuent ces apparitions de signaux à la migration des atomes de silicium et de carbone, suite à l'amorphisation du *SiC* par l'irradiation. Selon les hypothèses qu'ils émettent, l'irradiation continue entraîne un degré de migration atomique plus important ayant pour conséquence, une séparation de phase,

créant ainsi les ondulations qu'ils observent en microscopie électronique.

La disparition (forte atténuation de l'intensité) des bandes D et G du carbone lors de l'analyse avec le polariseur reflète le caractère anisotrope du carbone apparu. L'analyse ayant été menée sur un nano-bâtonnet, placé dans le sens de l'analyseur, on peut déduire que l'orientation du carbone est alors parallèle à l'axe du bâtonnet.

L'étude chimique des particules nucléées a permis de comprendre que les analyses de spectroscopie Raman accomplies sur des échantillons de taille nanométrique sont à exploiter avec précaution. L'impact du Laser utilisé sur la lecture des spectres et l'analyse des résultats qui en découlent est non négligeable. Les phénomènes d'apparition/transformation de phases semblent récurrents et reproductibles ; ainsi, il est indispensable de tenir compte de ces paramètres de façon à connaître avec justesse la composition des matériaux étudiés. Dans le cadre de notre étude, un filtre atténuateur de puissance a été utilisé de façon à s'affranchir de l'impact du Laser sur les échantillons.

#### 4.2.2.3 Étude structurale des bâtonnets

De façon à savoir si la présence de l'excès de silicium dans les particules nucléées correspond bien à un co-dépôt (silicium aux joints de grain), une étude structurale par microscopie électronique en transmission a été effectuée.

Les figures 4.12 et 4.13, page 120 représentent respectivement (a) un nano-bâtonnet analysé en haute résolution, (b) son cliché de diffraction associé et le diffractogramme RX issu de la transformée de Fourier réalisée sur le même cliché de diffraction. Ce nano-bâtonnet ont été nucléé sur une sous-couche de  $SiC_{CVD}$ .

Le cliché en haute résolution (en vue large - figure 4.12-(a)) permet déjà de distinguer deux phases dans le nano-bâtonnet :

- un **âme**, centré dans le nano-bâtonnet,
- une **gaine** enrobant l'âme.

Le cliché de diffraction permet de confirmer la longueur des nano-bâtonnet ( 160 nm). On peut aussi facilement mesurer le diamètre de l'âme du nano-bâtonnet, ici égal à environ 33 nm.

Le cliché de diffraction et le diffractogramme RX - indexé - permettent de connaître la nature des phases en présence. Les résultats issus des analyses Raman effectuées sur les nano-bâtonnets sont confirmés. En effet, on retrouve bien les deux éléments déjà détectés, à savoir : le **carbure de silicium** et le **silicium**. A ce stade, nous ne pouvons toujours pas savoir lequel de ces éléments compose le cœur (ou la gaine) du nano-bâtonnet.

Pour répondre à cette question des agrandissements sur les zones d'intérêt (âme et gaine) ont été réalisés. Les figures 4.14 et 4.15 en page 121 représentent ces agrandissements.



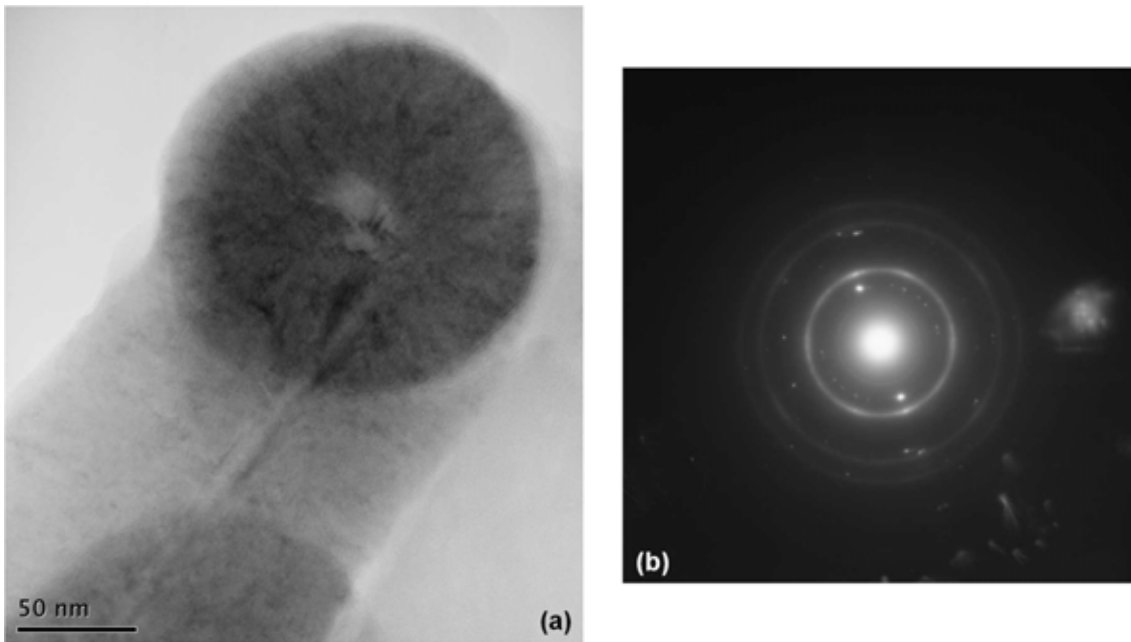


FIGURE 4.12: (a) Image haute résolution d'un nano-bâtonnet nucléé par Cat-CVD et (b) cliché de diffraction réalisé sur ce même nano-bâtonnet

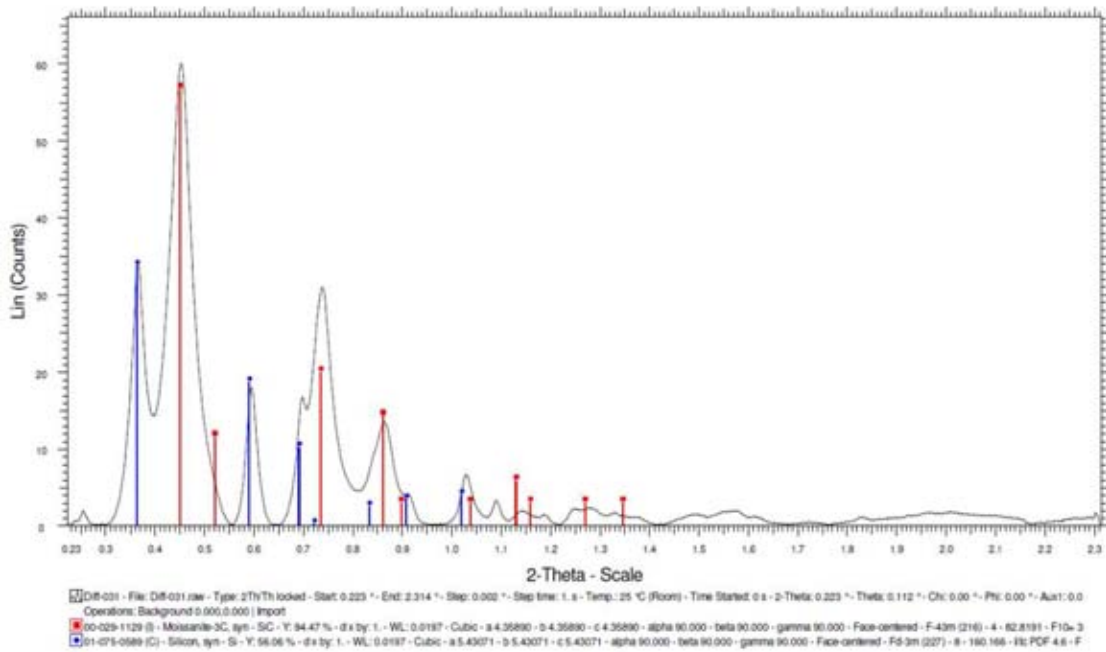


FIGURE 4.13: Diffractogramme RX issu de la transformée de Fourier réalisée sur le cliché de diffraction (figure 4.12-(b))

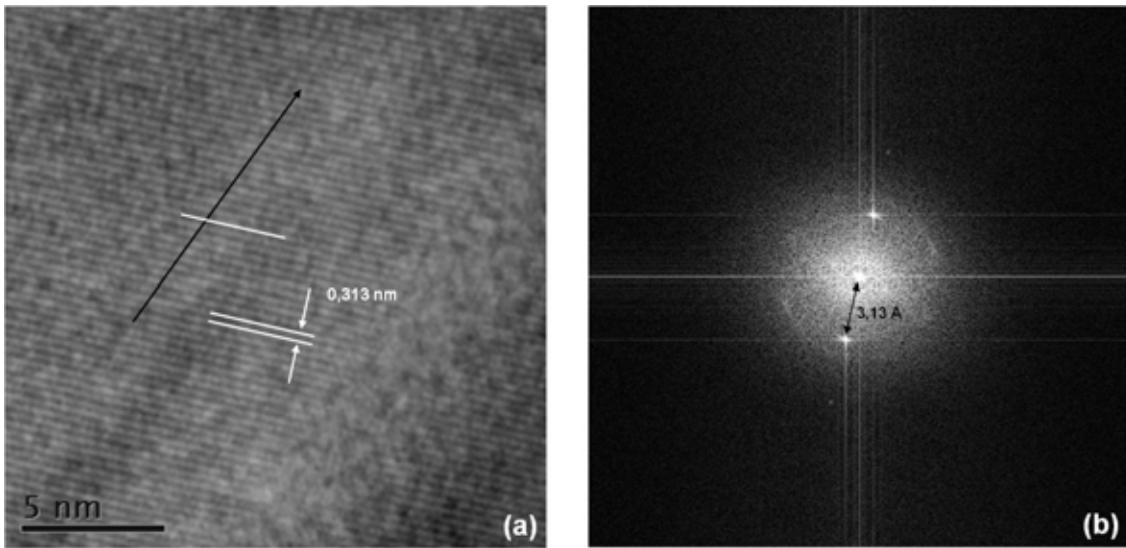


FIGURE 4.14: (a) Image en haute résolution de l'âme d'un nano-bâtonnet nucléé par Cat-CVD et (b) cliché de diffraction réalisé par transformée de Fourier sur cette âme

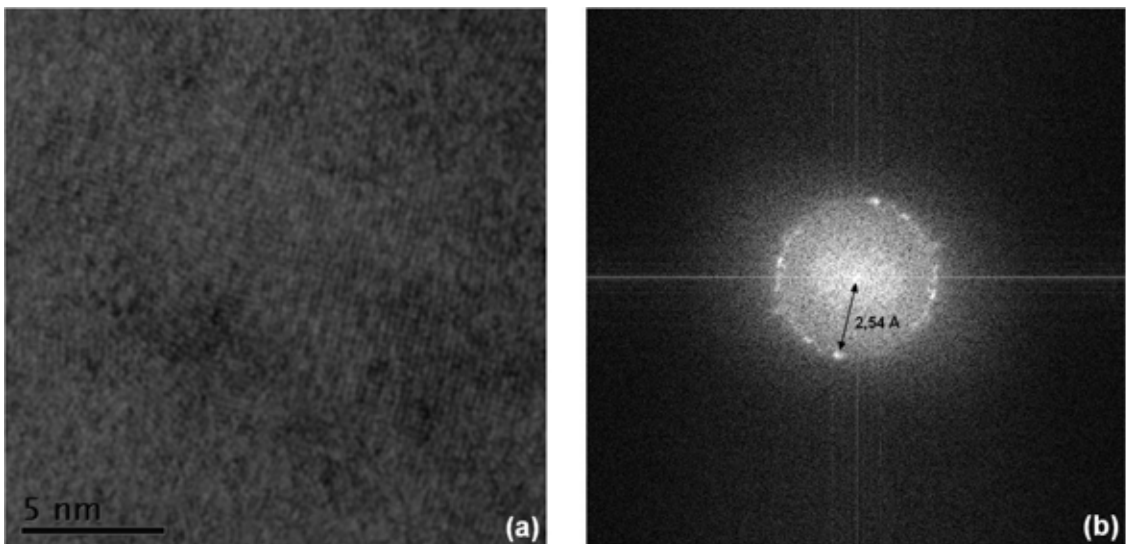


FIGURE 4.15: (a) Image en haute résolution de la gaine d'un nano-bâtonnet nucléé par Cat-CVD et (b) cliché de diffraction réalisé par transformée de Fourier sur cette gaine

L'analyse de ces zones d'intérêt permet de déterminer les distances interatomiques des matériaux en présence par la mesure de la périodicité des franges apparaissant sur les clichés.

Connaissant les échelles des images, la périodicité des niveaux de gris (due aux franges) sur les clichés nous permet de remonter à la distance interatomique. Dans le cadre du monocristal représenté en figure 4.14-(a), la distance mesurée est de l'ordre de 3,13 Å. Cette valeur correspond à la distance interatomique entre les plans  $\langle 111 \rangle$  du silicium. Le fait qu'il n'y ait pas de défauts d'empilements dans le cœur de silicium nous laisse penser qu'il s'agit de silicium monocristallin.

Le cas de la gaine est plus complexe car les mesures de distances interatomiques par la périodicité des franges est délicate voire impossible. En effet, les grains en présence sont généralement trop petits pour qu'une analyse de la périodicité puisse être réalisée. L'image sélectionnée permet néanmoins d'effectuer une transformée de Fourier. Celle-ci permet aussi de remonter à la distance inter-atomique, qui s'avère être égale à 2,54 Å. Cette valeur correspond à la distance interatomique que l'on trouve dans le *SiC* de polytype  $\beta$ .

Ainsi, la caractérisation par microscopie électronique en transmission nous a permis de déterminer la structure des nano-bâtonnets développés par la voie de croissance avec catalyseur.

Les analyses par microspectroscopie Raman - seules - nous indiquaient la présence de *SiC* et de silicium. A ce stade, nous n'étions pas en mesure de dire si la détection de silicium était due à la présence de co-dépôt *SiC/Si* ou à du silicium présent, dans une phase "massive" distincte, indépendante du carbure de silicium. L'étude structurale est complémentaire et a permis de valider l'hypothèse de l'existence de deux phases distinctes (le silicium dans l'âme et le carbure de silicium dans la couronne), regroupées au sein d'un nano-bâtonnet type *Si/SiC*.

### 4.2.3 Étude paramétrique de la croissance de particules sans catalyseur

L'étude de la croissance de particules par Cat-CVD a montré la "facilité" à générer des nanoparticules, susceptibles de modifier le comportement mécanique d'une matrice multicouche céramique. Néanmoins, cette voie nécessite de sortir l'échantillon du réacteur CVD avant chaque étape de nucléation. Ces traitements catalytiques, par rayures dans le cadre d'une étude "rapide" de l'influence de catalyseur ou par imprégnation par voie liquide pour une mise en œuvre mieux contrôlée (quantitativement) impliquent des sorties régulières des substrats. Ceci engendre alors de forts gradients de température. Les coefficients de dilatation thermique du *SiC* et du *pyC* étant différents, des contraintes résiduelles d'origine thermique sont présentes et risquent d'endommager la céramique multicouche. Il est donc nécessaire d'étudier des modes de croissance de nanoparticules ne faisant pas intervenir d'étapes de catalyse.

Durant les travaux de thèse, deux voies de croissance non-catalysée ont été étudiées (§ 4.2.1.2). Les paragraphes suivants résument les résultats issus des caractérisations morphologiques et chimiques.

#### 4.2.3.1 Cas de la croissance par inhibition via HCl

##### Nucléation "référence"

Les paramètres d'élaboration ainsi que leurs gammes étudiées ont été donnés dans le tableau 4.2, page 112.

Les paramètres d'élaboration de référence sont résumés dans le tableau 4.4.

Température ( $^{\circ}C$ )	Pression ( $kPa$ )	$\alpha$	$\delta$	Temps de dépôt ( $min$ )	Débit total (sccm)
1000	5	20	0,5	20	650

TABLE 4.4: Paramètres initiaux de croissance de particules par inhibition de la croissance du  $SiC$  via  $HCl_{(g)}$

Les clichés présentés par les figures 4.16 et 4.17 montrent les particules nucléées dans les conditions de croissance décrites précédemment.

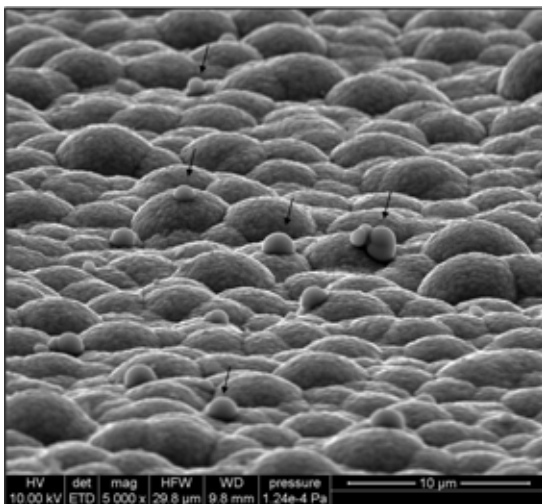


FIGURE 4.16: Cliché MEB de la surface d'un échantillon (tilté) - Nucléation sans catalyse via  $HCl$  - Conditions de référence

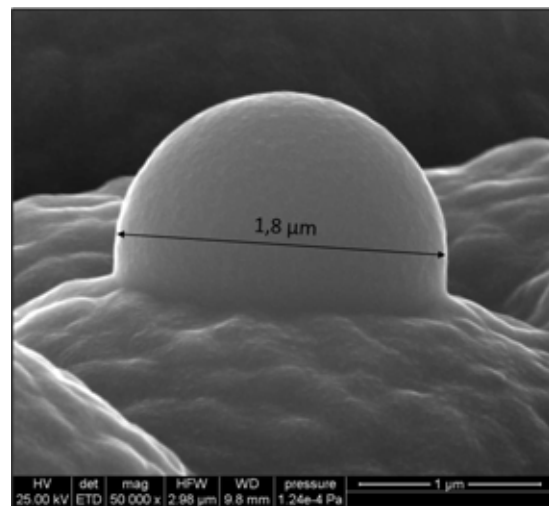


FIGURE 4.17: Cliché MEB de la surface d'un échantillon (tilté) - Nucléation sans catalyse via  $HCl$  - Mise en lumière de l'ancrage particule/substrat

Le substrat utilisé est le  $SiC_{CVD}$ , déposé avant l'étape de nucléation. Une purge du réacteur est effectuée entre le dépôt du substrat et la nucléation. Elle permet de nettoyer la zone réactionnelle de façon à éviter que des espèces gazeuses résiduelles perturbent l'étape de nucléation. Plus de détails sur les purges seront donnés au paragraphe 4.3.2, page 154.

On distingue sur ces clichés les deux étapes du dépôt.

1. **La couche "inférieure"** ( $SiC_{CVD}$ ) présente des globules, caractéristiques de la croissance d'un dépôt de  $SiC$ . Ces derniers proviennent de germes locaux à partir desquels la croissance

est plus importante. Alors que la nucléation d'un dépôt nanocristallisé est privilégiée sur la majorité du substrat (régime de contrôle par les réactions chimiques), localement, la croissance est favorisée, donnant lieu à l'apparition de globules de  $SiC$ . En effet, ces premiers essais de nucléation ayant été réalisés sans cage de diffusion (chapitre 3, paragraphe 3.5.2, page 104), la croissance a été favorisée localement.

2. **Les particules nucléées** (isolées ou agrégées) sont généralement hémisphériques, d'un diamètre oscillant entre 1 et 2 microns. La surface des particules semble plus "lisse" que celle du  $SiC_{CVD}$  laissant présager qu'elles sont chimiquement différentes du substrat (cristallographie, composition chimique, taille de grain, ...).

La densité de nucléation est faible, rendant les analyses en microscopie électronique ardue. On notera aussi l'importance d'obtenir une sous-couche exempte de globule, sans quoi, l'impact des particules nucléées dans la seconde étape sera fortement atténué, voire annulé.

L'analyse de la frontière substrat/particules démontre l'existence d'un continuum, ce qui illustre un fort ancrage des particules.

Des essais de reproductibilité ont été effectués de façon à savoir si le procédé de nucléation est bien maîtrisé (micrographies 4.18 et 4.19).

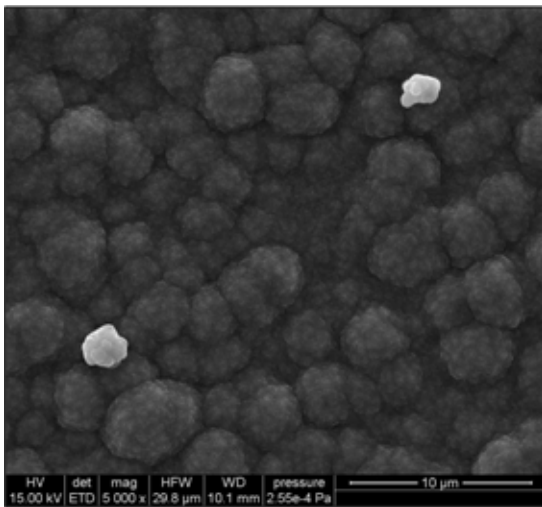


FIGURE 4.18: Cliché MEB de la surface d'un échantillon - Essai de reproductibilité de nucléation sans catalyse via  $HCl$  - Conditions de référence

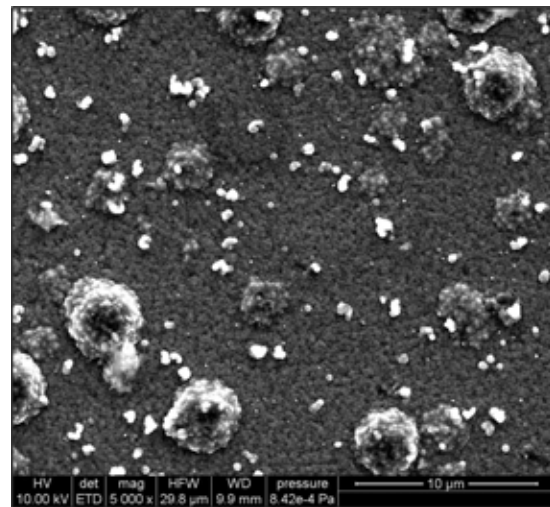


FIGURE 4.19: Cliché MEB de la surface d'un échantillon (tilté) - Essai de reproductibilité de nucléation sans catalyse via  $HCl$  - Conditions de référence

Comme pour les essais de nucléation de référence, le substrat  $SiC_{CVD}$  est globuleux. Les particules nucléées sont toujours observées, dénotant une reproductibilité de l'expérience. Néanmoins, les caractéristiques physiques des particules diffèrent par rapport à ce qui avait été observé pour les particules de référence et la densité de nucléation - bien qu'elle soit toujours faible - varient aussi.

De façon à connaître la composition chimique des particules développées, des études en microscopie Raman et EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ont été réalisées sur les particules.

Les figures 4.20 - 4.22, page 126 présentent respectivement les spectres Raman du  $SiC_{CVD}$  et d'une particule ainsi que le spectre EDS de la sous-couche ( $SiC_{CVD}$ ) et d'une particule qui y a été développée.

Chacune des deux caractérisations met en avant la présence d'un fort taux de silicium dans la particule. Cette sur-stœchiométrie est présente pour chaque analyse effectuées sur les particules comme c'était le cas pour les bâtonnets nucléés par Cat-CVD. Au premier abord, les conditions de nucléation, et plus particulièrement le mélange initial des gaz ( $MTS$  et  $H_2$ ) pourrait être à l'origine de la présence de cet excès de silicium, si l'on se réfère toujours aux travaux de Loumagne sur la composition des céramiques à base du couple Si - C à partir du  $MTS$ . Néanmoins, des hétéro-structures, comme celle présentes dans les particules issues de la CVD catalysée, peuvent présenter ces caractéristiques chimiques.

Le  $SiC$  sur lequel les singularités sont déposées présente aussi une sur-stœchiométrie en Si ; ceci peut s'expliquer par le fait que, dans ces conditions, l'inhibition de la croissance du  $SiC$  n'est pas maximale et une couche continue se forme en parallèle de la croissance du faible nombre de singularités de surface.

Dans le cadre des analyses EDS, l'émission X résultant du bombardement électronique se fait dans une poire de l'ordre du micromètre cube. Au vu de la taille des particules (submicronique), les analyses EDS effectuées prennent probablement en compte une partie du substrat. Néanmoins, l'analyse de la zone présentant la particule reflète un taux de silicium plus élevé que la zone d'analyse du substrat, pris séparément. Dans ce cas, les particules semblent bien présenter une sur-stœchiométrie en silicium. Ainsi, les données issues des analyses EDS confirment les résultats extraits des spectres Raman, un fort excès de silicium est observé au sein des particules développées.

### Étude paramétrique de la nucléation

L'étude paramétrique de la nucléation de particule a été effectuée de façon à connaître les meilleures conditions de travail permettant la croissance des particules et l'influence de chaque paramètre sur les propriétés géométrique et chimique des particules nucléées ainsi que sur leur densité de croissance. Dans la mesure du possible, les paramètres ont été étudiés indépendamment les uns des autres.

De façon à travailler sur les mêmes substrats à chaque essai, les sous-couches de  $SiC_{CVD}$  sont systématiquement déposées (1000 °C - 5 kPa -  $\alpha=3$ ). Ainsi, la nature chimique du substrat est exactement la même pour tous les systèmes de paramètres étudiés.

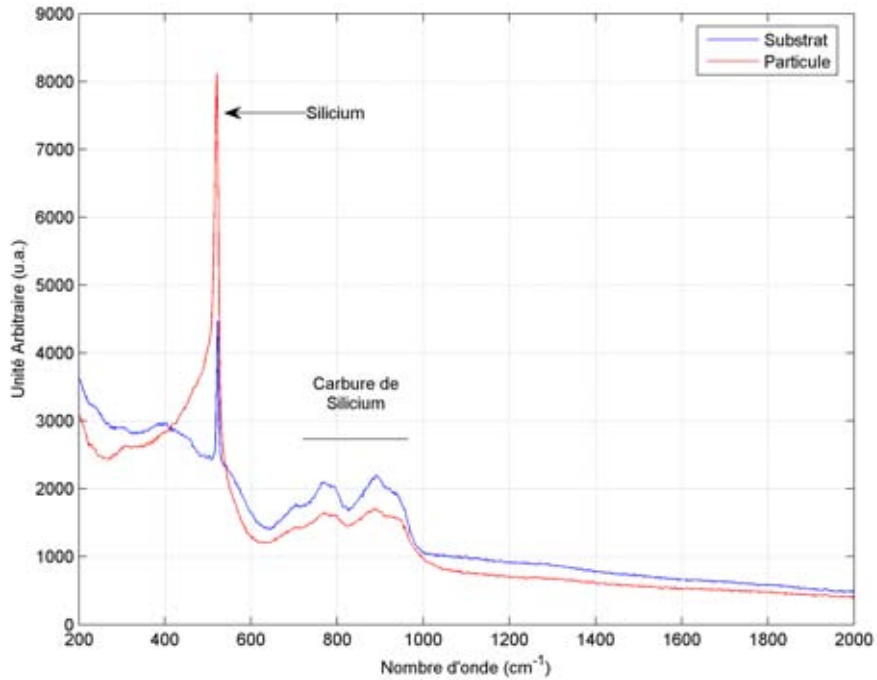


FIGURE 4.20: Spectre Raman d'une particule et de son substrat ( $SiC_{CVD}$ )

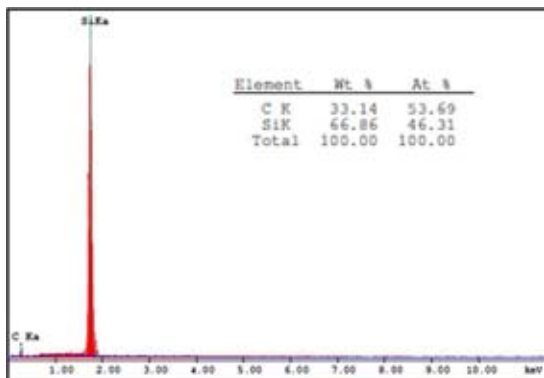


FIGURE 4.21: Analyse EDS en pointé du substrat  $SiC_{CVD}$

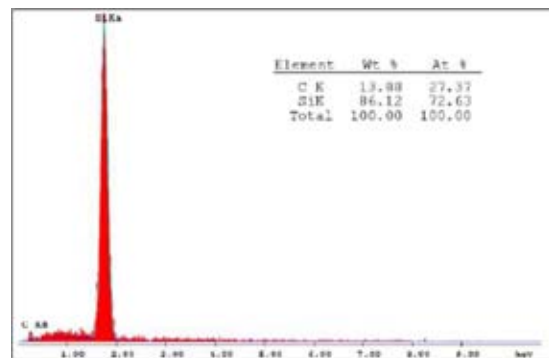


FIGURE 4.22: Analyse EDS en pointé d'une particule nucléée sur le substrat  $SiC_{CVD}$

### Influence de la pression

Deux valeurs de pression supplémentaires ont été testées en plus de la pression de référence ( $P_{ref}$ ) : 7,5 kPa et 10 kPa. Les micrographies visibles en figure 4.23, page 127, illustrent l'influence de ce paramètre.

Il apparaît que l'augmentation de pression au sein de la zone de réaction entraîne une élévation de la densité de particule déposée. La majorité des particules nucléées sont des hémisphères (Cf. encart figure 4.23) de diamètre compris entre 300 et 500 nm et ayant une hauteur de l'ordre de 200 nm. Ces singularités présentent une surface plus « rugueuse » que celle observée sur les excroissances de référence. Leurs morphologies s'apparentent d'avantage à du  $SiC$ , de même nature que le substrat. De même que pour la référence, une analyse par spectroscopie Raman a été effectuée (figure 4.24). Sur ces spectres, le signal du silicium ( $520\text{ cm}^{-1}$ ) est toujours présent : l'impact de la pression étant similaire à celui du rapport  $\alpha$  (enrichissement en chlorosilanes), l'augmentation de la pression de travail n'influence pas la composition chimique des particules.

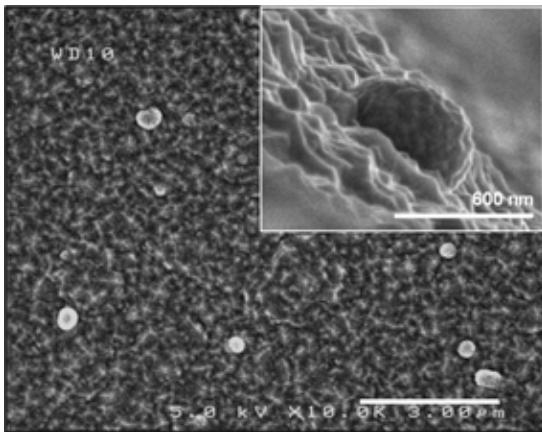


FIGURE 4.23: Micrographie représentant les particules nucléées à 7,5 kPa (autres paramètres de référence) sur substrat  $SiC_{CVD}$

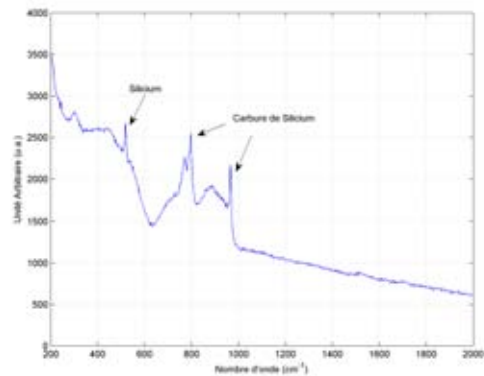


FIGURE 4.24: Spectre Raman d'une particule nucléée à 7,5 kPa (autres paramètres de référence) sur substrat  $SiC_{CVD}$

Le passage d'une pression de 7,5 kPa à 10 kPa n'a pas fondamentalement changé la densité et la morphologie des singularités déposées. A l'inverse, des élaborations mettant en œuvre une diminution de la pression de travail (2,5 kPa) ont été illustrées par une forte diminution de la densité de nucléation de particule.

### Influence de la température

De même que pour la pression, le rôle de la température a été étudié en réalisant des essais de nucléation entre 900 °C et 1100 °C. Les aspects des dépôts dans ces conditions sont présentés à la figure 4.25, page 128.

Dans le cadre de l'utilisation de températures inférieure à 1000 °C, une forte nucléation a eu



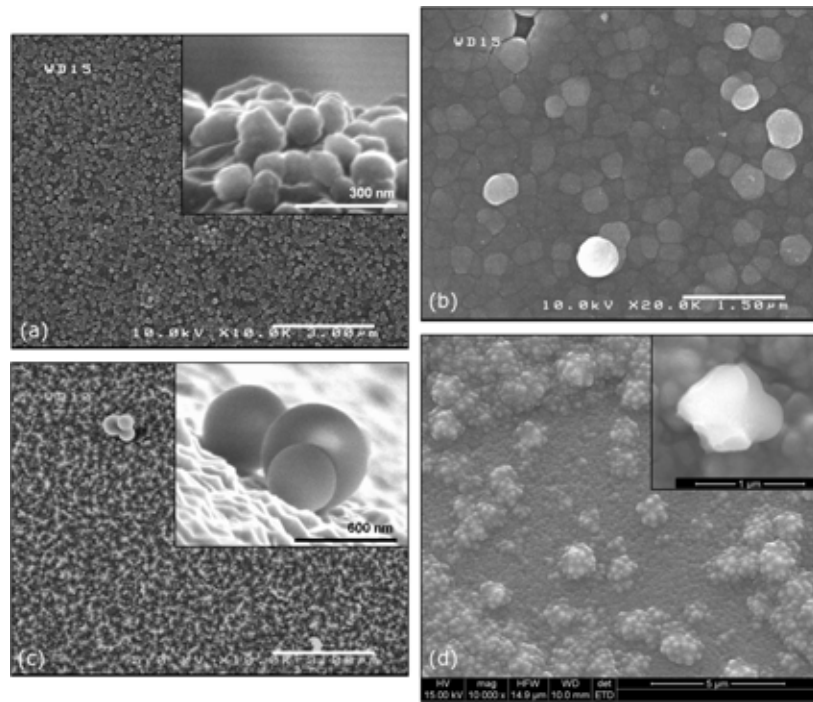


FIGURE 4.25: Micrographies des dépôts après les étapes de nucléations à (a) 900 °C, (b) 950 °C, (c) 1050 °C et (d) 1100 °C

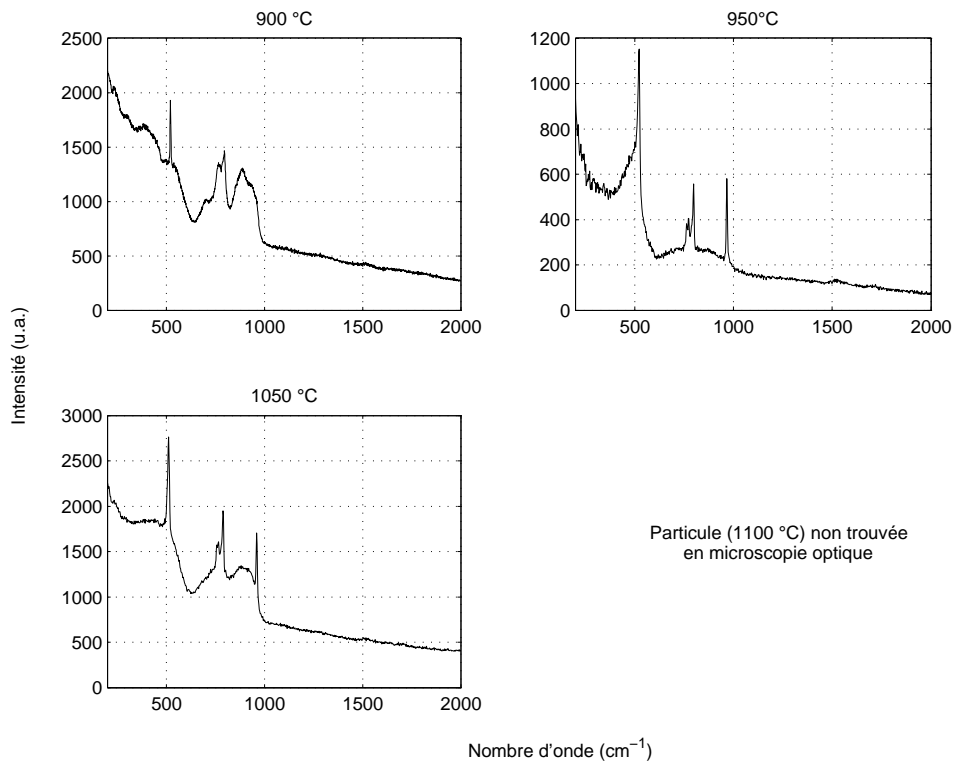


FIGURE 4.26: Spectres Raman des dépôts après les étapes de nucléations à 900 °C, 950 °C et 1050 °C - Aucune particule n'a été observée en microscopie optique pour la nucléation à 1100 °C

lieu (particules d'un diamètre environ égal à 100 nm). Les analyses par spectroscopie Raman (figure 4.26, page 128) montrent que ces particules sont aussi excédentaires en silicium. Le dépôt issu de l'essai à 950 °C ne présente pas de particules isolées mais un ensemble de particules agrégées de diamètre variant entre 150 et 200 nm. L'augmentation de la température de 900 °C à 950 °C a pour conséquence une diminution de l'effet inhibiteur. Ceci engendre une densité de particules plus importante et entraîne leur mise en contact. L'analyse en spectroscopie Raman effectuée sur le dépôt montre que la totalité de la couche est excédentaire en silicium. Ceci confirme la présence des particules, due à l'étape de nucléation, sur l'ensemble du substrat.

Pour les températures supérieures à 1000 °C ( $= T_{ref}$ ), un changement radical est observé. En effet, la nucléation est beaucoup plus faible et les particules développées s'apparentent à des sphères parfaites et dissociables à 1050 °C (figure 4.25-c) et à des agglomérats à 1100 °C. Leur composition chimique est toujours caractérisée par un excès de silicium.

La littérature fait aussi état de l'influence de la taille des particules sur le point de fusion de la matière qui les compose. En l'occurrence, les travaux de Guisbiers et Buchaillot [99] montrent que pour qu'il y ait fusion du silicium aux températures respectives de 1050 °C et 1100 °C, il faut que les particules présentent des diamètres respectifs de 12 et 15 nm.

Une hypothèse plus probable serait que la forme des sphères indique que les réactions à l'origine de leur formation ont pu être effectuées en phase homogène (gazeuse). Dans le cas contraire, s'il y avait eu adsorption d'espèces sur le substrat, un continuum aurait été observé entre les particules et celui-ci. La notion de surfusion ( $T_{fusion}^{Si} = 1400^{\circ}C$ ) peut aussi être envisagée dans le cadre de la formation de telles gouttelettes de silicium dont la mouillabilité avec le substrat est nulle.

Le spectre Raman d'une particule nucléée à 1100 °C n'est pas présenté car aucune n'a été observée à l'aide du microscope optique associé au spectromètre.

### **Influence du rapport $\alpha$**

A la température de référence (1000 °C),  $\alpha$  n'engendre pas de modification de la morphologie des particules. C'est la composition chimique de celles-ci qui est affectée. La figure 4.27, page 131, présentent deux spectres Raman de particules nucléées à  $T_{ref}$ ,  $P_{ref}$  et  $\alpha = 10$ , illustre ce propos.

A la différence des cas précédents, pour lesquels le signal du silicium était intense, les particules développées pour  $\alpha = 10$  présentent un signal du silicium visible mais peu intense. Bien que la microspectroscopie Raman ne soit pas quantitative, cette observation, reproductible, démontre que les particules produites pour  $\alpha$  plus faible contiennent moins de silicium, ce qui est en accord avec les résultats précédents, mentionnés page 114 (l'augmentation de  $\alpha$  entraîne une hausse du taux de silicium par augmentation de la quantité de précurseurs organo-silicés).

### **Influence du taux $\delta$**

Le taux  $\delta$  illustre la quantité de gaz inhibiteur *HCl* introduit dans le réacteur CVD. Ce para-

mètre influe donc directement sur la densité de nucléation de particules. Des dépôts ont été réalisés pour des valeurs de  $\delta$  allant de 0,25 à 1.

Selon les travaux de Papasouliotis *et al.* [54], un apport en gaz  $HCl$  important ( $\delta = 1$ ) entraîne l'inhibition totale du dépôt de  $SiC$ . Par conséquent, dans ces conditions de nucléation, l'observation de particules surfaciques est peu probable. Il est possible que des particules aient été développées, néanmoins, les analyses en microscopie électronique et optique (associée au spectromètre Raman) n'ont pas permis à l'observation de particules.

Dans le cas contraire, une diminution du taux  $\delta$  (0,125 et 0,25) implique une augmentation de l'agrégation de particules (figure 4.28, page 131). Le regroupement des particules engendre leur non-dispersion. Ainsi, il n'y a pas de réelle augmentation de la densité de nucléation alors que le nombre de particules paraît augmenté.

L'agrégation de particules, observée pour des taux faibles, laisse penser que la nature du substrat peut jouer un rôle dans la nucléation des particules. En effet, l'inhibition de la croissance de  $SiC$  par  $HCl$  peut être dépendante des liaisons de surface (l'adsorption de  $HCl$  pourrait dépendre de la nature du substrat).

#### **Influence de la nature du substrat**

De façon à connaître l'impact (s'il existe) des fonctions chimiques présentes en surface sur le phénomène de nucléation des particules, cinq substrats de nature et de rugosité différente ont été étudiés :

- le carbure de silicium type wafer,
- le carbure de silicium type CVD,
- le silicium type wafer,
- la silice,
- le carbone graphite.

Les conditions de croissance des particules correspondent aux conditions de référence résumées dans le tableau 4.4, page 123.

Les figures 4.29 - 4.33, page 133 représentent les particules observées suite aux essais de nucléation sur les différents substrats. Quels que soient les substrats choisis, les différentes particules sont similaires. D'un point de vue morphologique, on retrouve des sphères agglomérées ou non sur toutes les surfaces, indépendamment de leur nature chimique. La densité de nucléation varie peu entre les différents supports.

Des analyses Raman ont été effectuées sur chacun des échantillons (figure 4.34, page 134). Les particules sont composées d'un fort taux de silicium (présence d'une bande fine et intense autour de  $518\text{ cm}^{-1}$ ). A la lecture du spectre Raman, correspondant aux particules déposées sur le substrat

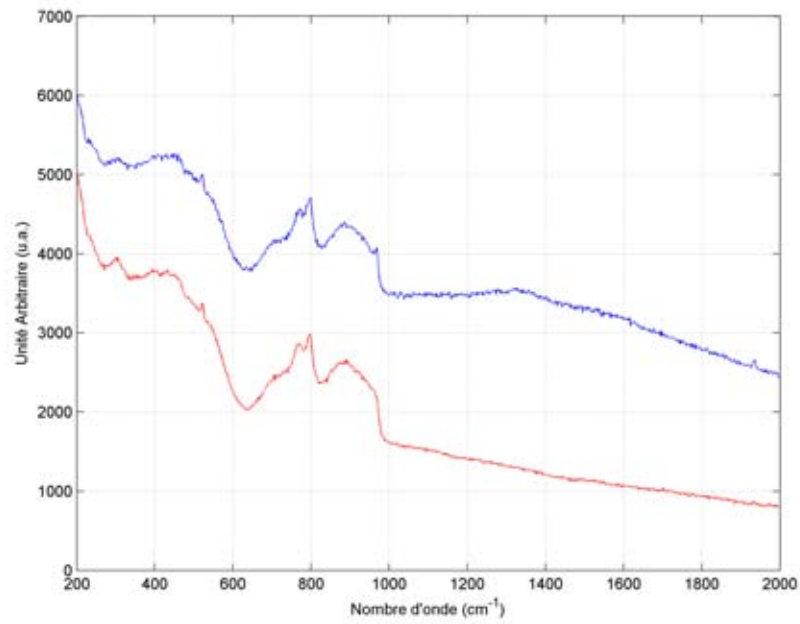


FIGURE 4.27: Spectres Raman de particules nucléées dans les conditions suivante : 1000 °C - 5 kPa -  $\alpha = 10$  - Les deux spectres illustrent la reproductibilité de l'analyse

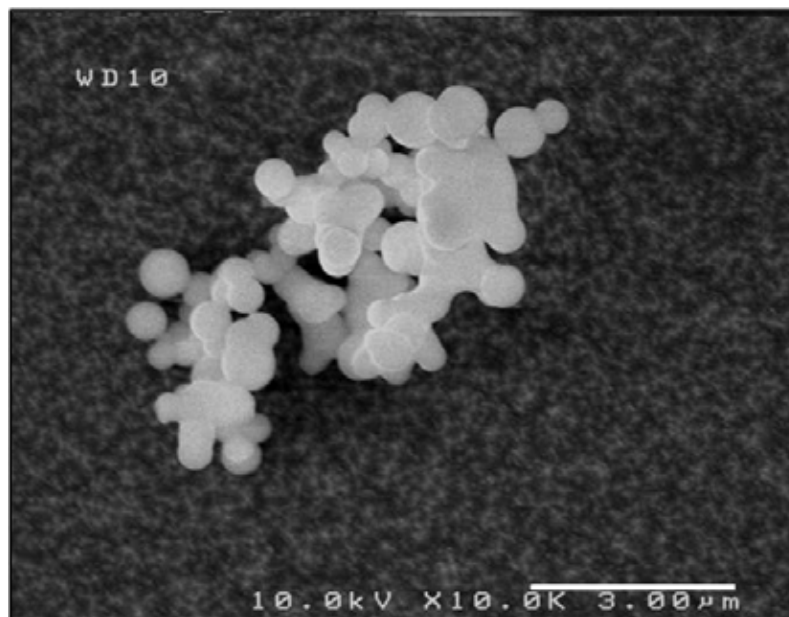


FIGURE 4.28: Micrographie d'un agrégat de particules nucléé à  $\delta = 0,25$  (les autres paramètres de dépôt sont ceux de référence)

$Si_w$ , on peut remarquer qu'il y a aussi du  $SiC$ , en faible quantité, dans ces micro-objets. En effet, le wafer de  $Si$  étant exempt de toutes traces de  $SiC$ , celui-ci proviendrait bien des particules. Cette observation peut être confirmée par l'analyse de la composition chimique des particules sur le substrat carbone (dont la présence est caractérisée par les bandes autour de  $1350\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) et  $SiC_w$  sur les lesquels les signaux caractéristiques du  $SiC_{CVD}$  (larges bandes autour de  $790\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ ) sont visibles.

Des analyses Raman ont aussi été effectuées sur les substrats de façon à déterminer si un film céramique a été déposé en parallèle à la croissance des particules surfaciques, expliquant ainsi la présence de  $SiC$  dans ces dernières (figure 4.35, page 134). L'analyse des spectres montre qu'il y a bien une couche de  $SiC$  présente, déposée sur les substrats  $C$  et  $SiO_2$  mais pas sur le substrat  $Si_w$ . Son épaisseur reste minimale et n'empêche pas la croissance des particules. Ainsi, de par l'absence d'un dépôt riche en  $SiC$  sur le substrat  $Si_w$ , la présence de  $SiC$  dans les particules ne peut être imputée au dépôt de cette couche, mais bien à l'existence d'un co-dépôt ou d'une phase distincte, dans ces conditions de travail.

#### 4.2.3.2 Cas de la croissance par inhibition via la dilution

Comme mentionné au paragraphe § 4.2.1, page 109, la croissance de particules par extrême dilution du  $MTS$  (gaz précurseur) dans le gaz vecteur, a été étudiée. Les paramètres ainsi que leurs gammes associées ont été résumés dans le tableau 4.3, page 112.

#### Nucléation "référence"

Les paramètres d'élaboration de référence pour cette voie de croissance ont été résumés dans le tableau 4.5, page 132 :

Température ( $^{\circ}C$ )	Pression ( $kPa$ )	$\alpha$	Temps de dépôt ( $min$ )	Débit total (sccm)
1100	10	100	60	1818

TABLE 4.5: Conditions de nucléation référence par inhibition de la croissance du  $SiC$  par dilution du précurseur  $MTS$

Les micrographies présentées aux figures 4.36 et 4.37, page 135, illustrent les résultats de croissance des particules, respectivement sur substrats  $SiC_w$  et  $Si_w$ .

Les particules ainsi développées présentent une orientation préférentielle. En effet, la croissance par dilution du  $MTS$  entraîne, à la différence de la voie par inhibition via  $HCl$ , la formation de bâtonnets, d'un diamètre d'environ  $300\text{ nm}$ . La longueur de ces bâtonnets varie entre quelques centaines de nanomètres et parfois quelques micromètres (présence de fibres, de diamètres submicroniques). Bien que la densité de nucléation soit supérieure à celle obtenue par la voie de croissance

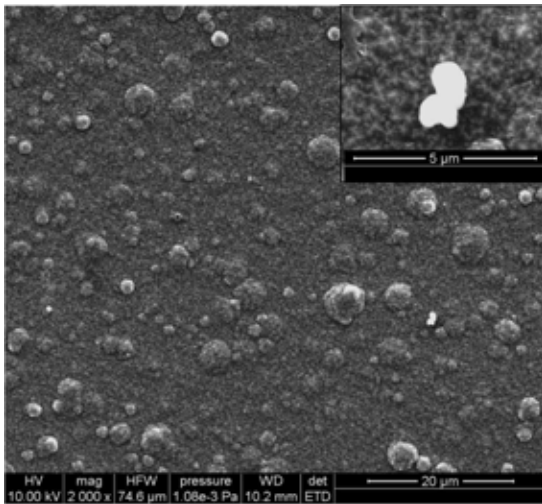


FIGURE 4.29: Nucléation sur substrat  $SiC_{CVD}$

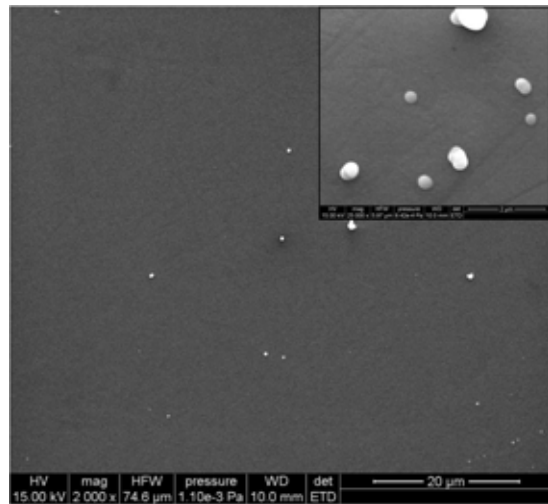


FIGURE 4.30: Nucléation sur substrat  $SiC_w$

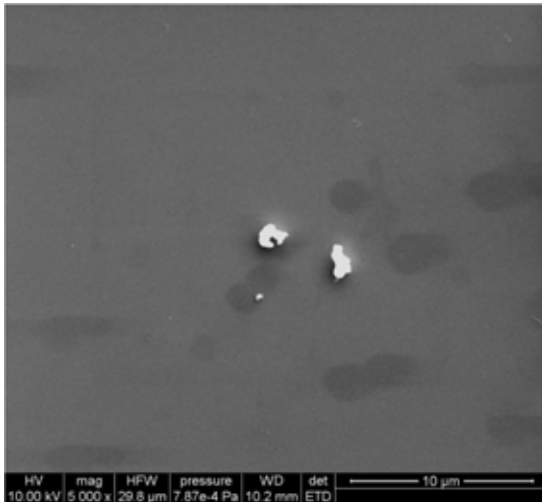


FIGURE 4.31: Nucléation sur substrat  $Si_w$

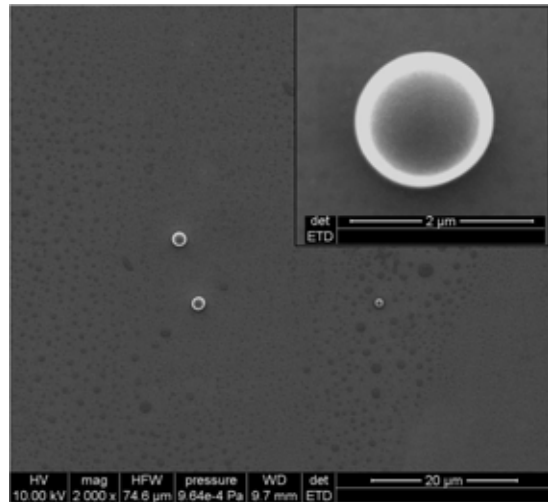


FIGURE 4.32: Nucléation sur substrat  $SiO_2$

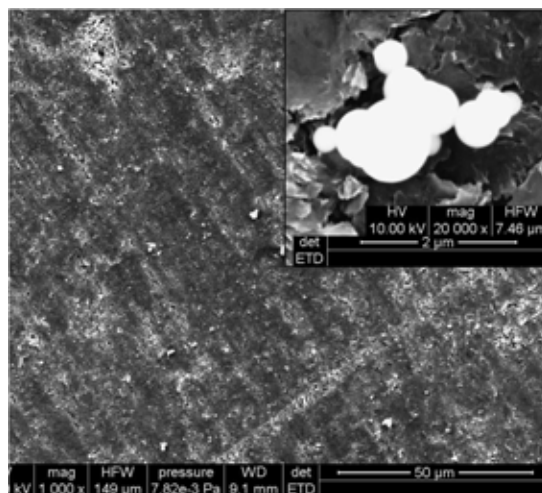


FIGURE 4.33: Nucléation sur substrat  $C$

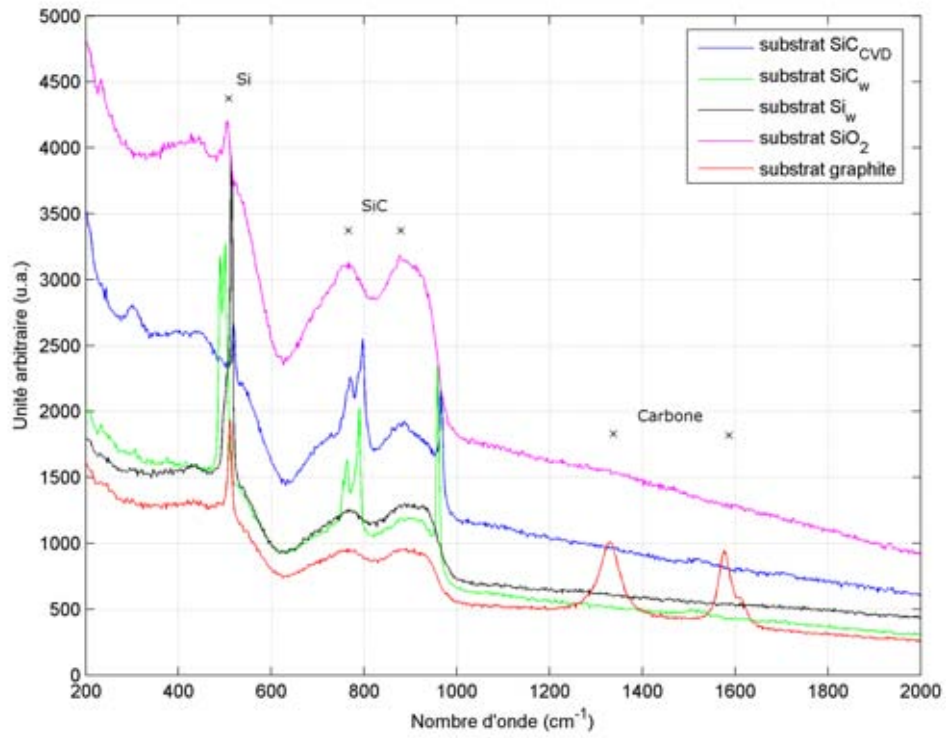


FIGURE 4.34: Spectres Raman des particules céramiques sur les différents substrats

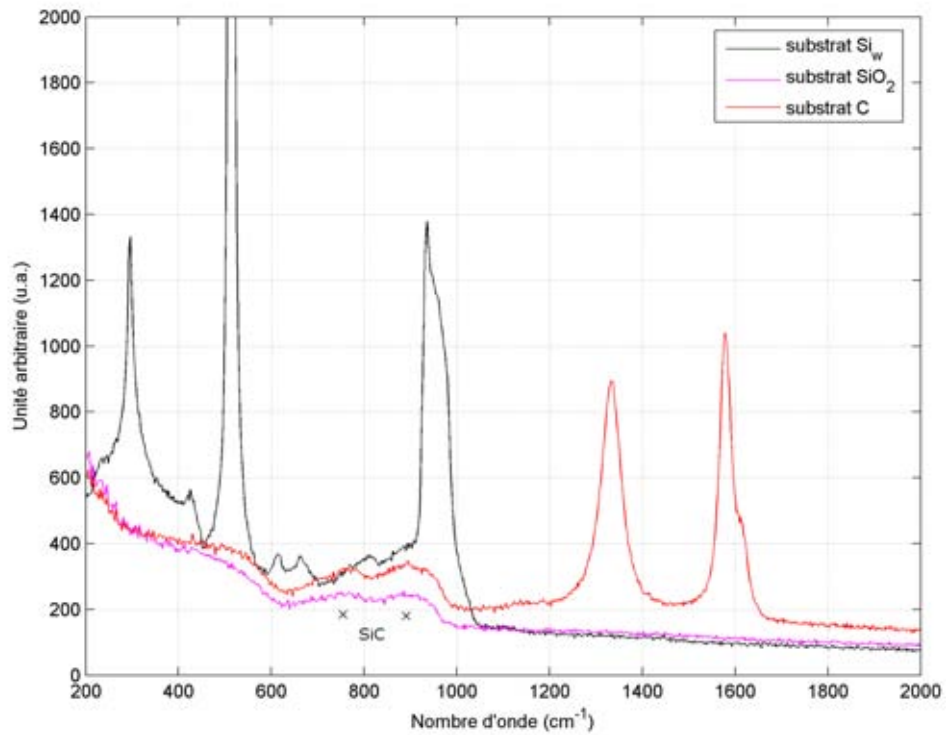


FIGURE 4.35: Spectres Raman des substrats après croissance des particules

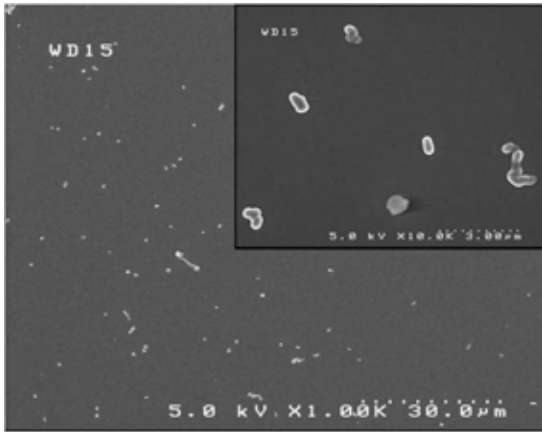


FIGURE 4.36: Cliché MEB de particules nucléées sur substrat  $SiC_w$  - Conditions référence

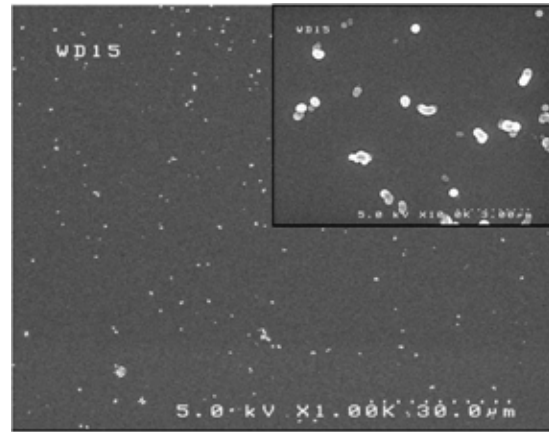


FIGURE 4.37: Cliché MEB de particules nucléées sur substrat  $Si_w$  - Conditions référence

via le gaz inhibiteur  $HCl$ , elle reste toujours faible.

Les figures 4.38 et 4.39, page 135, illustrent la composition chimique des particules développées. Les analyses des substrats sur lesquelles elles ont été nucléées permettent de conclure quant à leur teneur, toujours importante, en silicium. En effet, la figure 4.39 montre que le signal issu du  $Si$  est présent sur le spectre de la particule mais pas sur celui du substrat. De même, sur la figure 4.38, le signal du  $SiC$  est observé sur le spectre de la particule mais pas sur celui du substrat  $Si_w$ . Ces observations permettent de confirmer que les particules sont composées de carbure de silicium et de silicium. Là encore, une étude structurale en MET permettra de déterminer s'il s'agit d'un co-dépôt de silicium/carbure de silicium ou de la présence de deux phases bien distinctes (hétéro-structure).

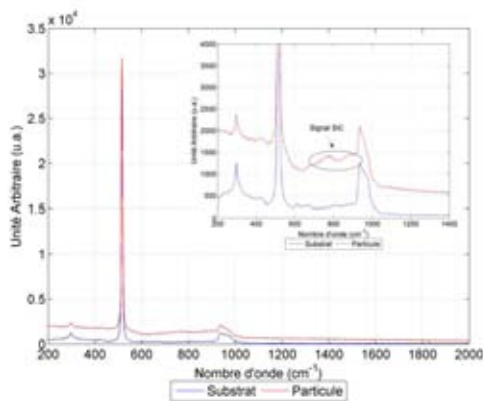


FIGURE 4.38: Spectre Raman de particules nucléées sur substrat  $Si_w$

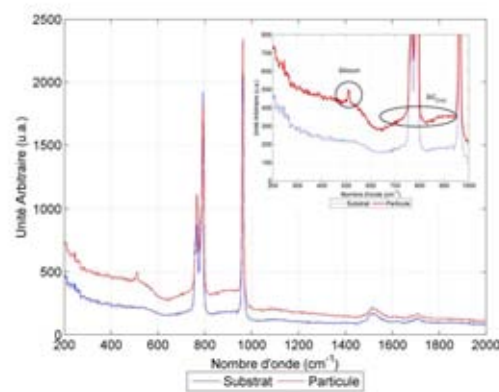


FIGURE 4.39: Spectre Raman de particules nucléées sur substrat  $SiC_w$

Comme pour la voie précédemment étudiée, une étude des paramètres d'élaboration a été menée de façon à connaître l'influence de l'état de surface du substrat et de la température de travail sur la croissance des particules.

### Étude paramétrique de la nucléation



### Influence de la rugosité du substrat

Dans l'optique de travailler sur des sous-couches de  $SiC_{CVD}$ , un test de croissance a été effectué sur une de celles-ci. La micrographie (figure 4.40, page 136) illustre l'impact de la rugosité du substrat (différente par rapport à l'essai de référence sur  $Si_w$  et  $SiC_w$ ).

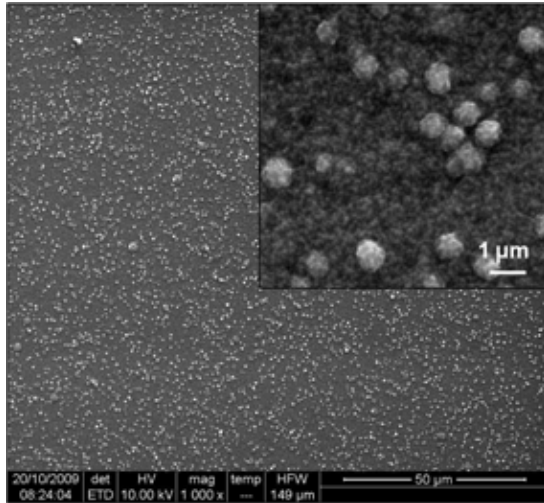


FIGURE 4.40: Cliché MEB de particules nucléées sur substrat  $SiC_w$  - Conditions de référence

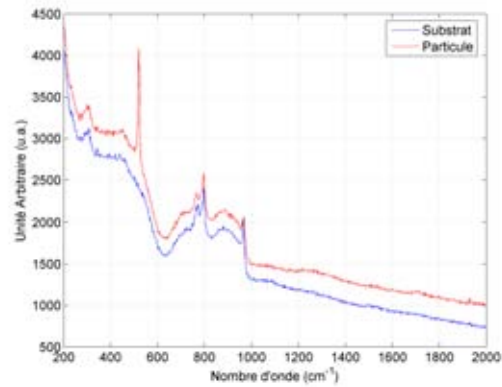


FIGURE 4.41: Cliché MEB de particules nucléées sur la sous-couche  $SiC_{CVD}$

Elle présente les particules développées sur le substrat  $SiC_{CVD}$ . Bien qu'elles soient toujours riche en silicium (figure 4.41), les particules ne présentent plus cette surface d'apparence lisse, les grains qui les composent sont visibles et leur rugosité s'approche d'avantage de celle du substrat que des particules développées sur le wafer de  $SiC$ . La taille des grains dans le substrat (gros dans le wafer  $SiC_w$ , nanométriques dans le  $SiC_{CVD}$ ) pourrait jouer un rôle important sur la nucléation des particules ; l'adsorption des espèces radicalaires, précurseurs des dépôts étant liée à la surface du substrat.

### Influence de la température

Suite à des observations issues de travaux annexes à la thèse [87] et de façon à nous rapprocher des conditions expérimentales de Fu *et al.* [88], nous avons effectué un essai de croissance de particule à plus basse température : 1000 °C, sur un substrat  $SiC_w$ .

Les travaux de Fu *et al.* font état de l'influence de la température sur la forme des particules, Ainsi, étant donné que la densité de nucléation des particules, pour l'essai de référence (1100 °C), est suffisamment élevée pour observer le comportement d'une fissure dans une matrice multicouche présentant des particules de surface (matrice multicouche finale). Nous avons donc décidé d'examiner l'influence de la température sur la croissance des particules et, en même temps, d'élaborer une matrice multicouche complète.

Les clichés MEB (figures 4.42 et 4.43, page 138) présentent les particules développées. Ces nanofibres, obtenues sans catalyse volontaire, via la dilution du précurseur MTS, ont été observées

alors qu'une nucléation de particules sphériques l'avait été pour une température inférieure. Cette observation (concernant la température), est en accord avec les travaux de Fu *et al.*, qui ont observé qu'une élévation de la température avait pour conséquence une disparition des nanofibres. La température du procédé est intimement liée aux caractéristiques géométriques des nanofibres développées.

Les particules développées lors de cet essai présentent deux phases : le silicium et le carbure de silicium (spectre figure 4.44, page 138). Le carbone observé sur le spectre provient du *pyC* qui enrobe les nanofibres, le volume d'analyse du spectromètre Raman étant de l'ordre de  $1\mu\text{m}^3$ .

L'organisation de ces deux phases ne peut être connue qu'à l'aide de nouvelles analyses, en microscopie électronique en transmission, ce qui permettra de déterminer si l'on est en présence d'un co-dépôt de silicium/carbure de silicium (silicium aux joints de grains de SiC) ou de deux phases distinctes (hétéro-structure type Si/SiC). Cette caractérisation a été réalisée sur ce multicouche présentant des nanofibres dans l'interphase de pyrocarbone.

L'hypothèse d'une pollution a été émise pour expliquer cette croissance extraordinaire non maîtrisée. Ainsi, l'étude en microscopie électronique en transmission présente un intérêt pour connaître, d'une part, la structure de telles nanofibres et, d'autre part, pour déterminer l'origine de cette croissance inattendue (observation de particules métalliques, par exemple).

### Étude structurale des nanofibres

Les figures 4.45 - 4.47, page 139 représentent, à différents niveaux, les nanofibres caractérisées en MET. Le cliché 4.45 (FCC) montre, sur un large domaine, l'interphase de *pyC* qui enrobe les nanofibres dont la tortuosité est particulièrement importante. A ce niveau de grossissement, on remarque déjà la présence de deux éléments composant les nanofibres :

- une gaine, apparaissant plus sombre,
- un cœur.

Les clichés 4.46 et 4.47 correspondent à une étude en haute résolution d'une section d'une nanofibre isolée. A partir de la figure 4.47, les paramètres de maille des matériaux en présence peuvent être mesurés. Dans notre cas et au vu des conditions d'élaboration, les espèces attendues peuvent être du carbure de silicium et/ou du silicium. A l'aide du logiciel DigitalMicrograph<sup>TM</sup>, une étude des niveaux de gris (par calcul des périodes) permet de retrouver la distance interatomique pour une zone sélectionnée correspondant à un matériau donné (succession de plans atomiques).

L'étude des empilements atomiques permet de confirmer qu'il y a bien deux matériaux en présence dans les nanofibres :

- du **silicium**, au cœur des nanofibres ( $d = 3,13 \text{ \AA}$ ). Cette zone centrale n'est généralement pas cylindrique mais son diamètre moyen est d'environ 15 nm.

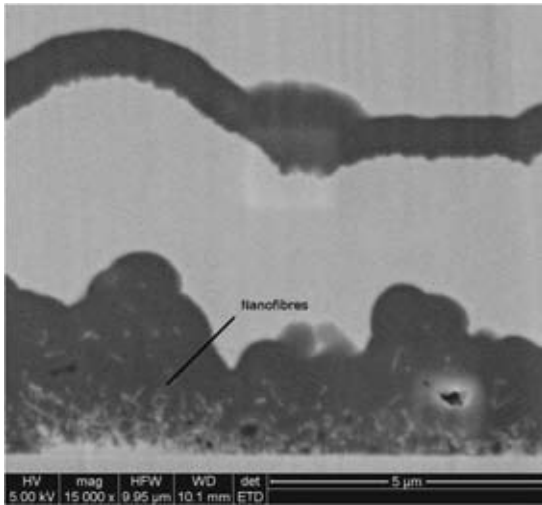


FIGURE 4.42: Cliché MEB de la section polie du multicouche incluant les nanofibres dans l'interphase

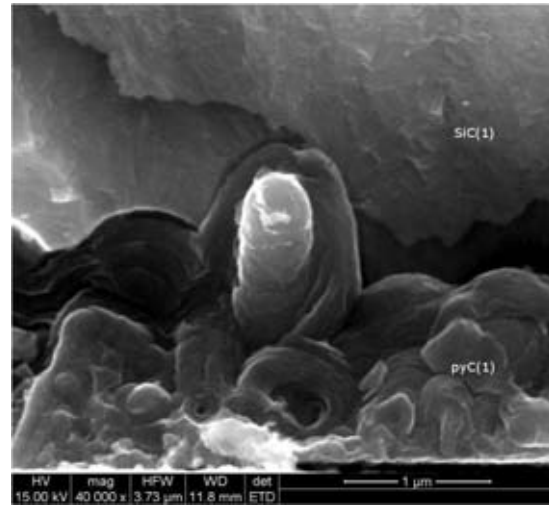


FIGURE 4.43: Clichés MEB d'une fractographie du multicouche présentant les nanofibres dans l'interphase

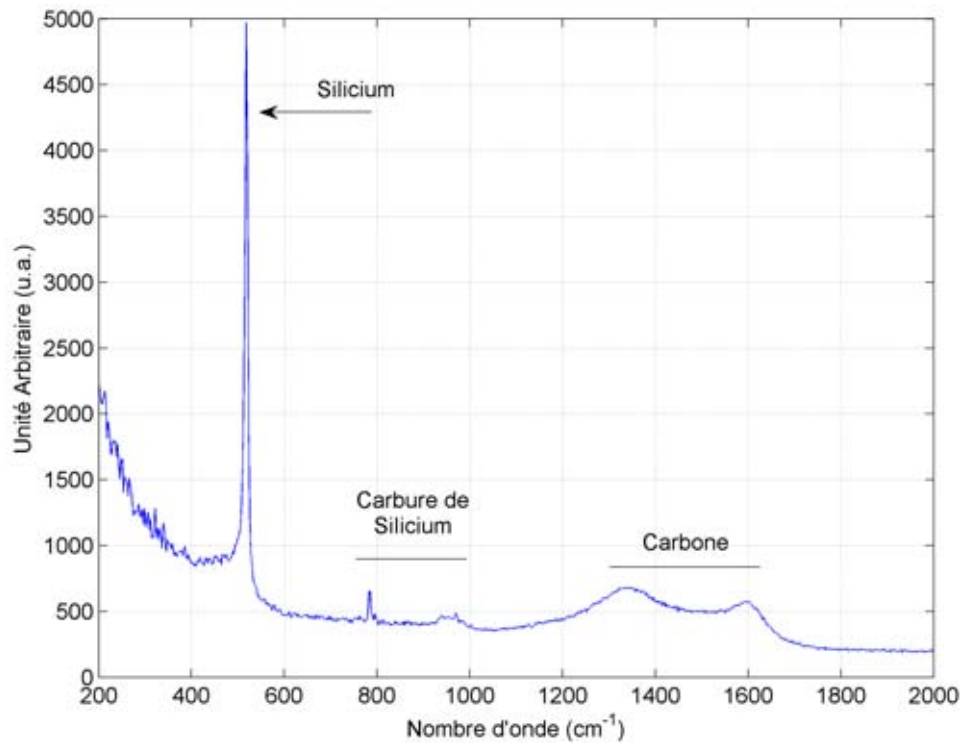


FIGURE 4.44: Spectres Raman des nanofibres enrobées de *pyC* déposées à 1000 °C sur *SiC<sub>w</sub>* lors d'un test d'élaboration de matrice multicouche

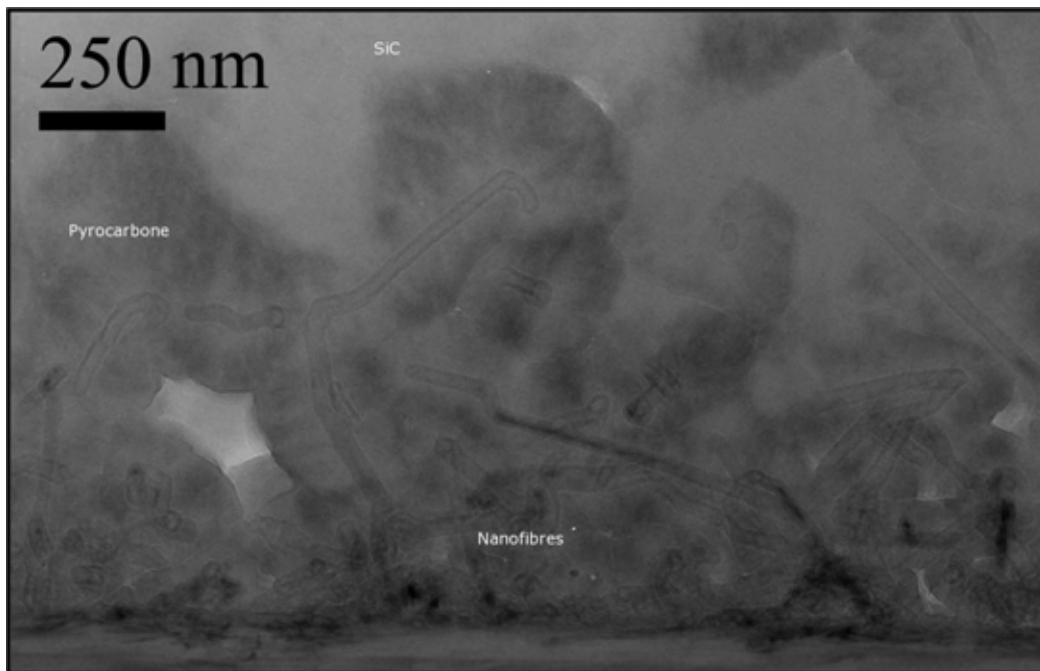


FIGURE 4.45: Cliché MET en fond clair contrasté de la zone interfaciale de la matrice multicouche

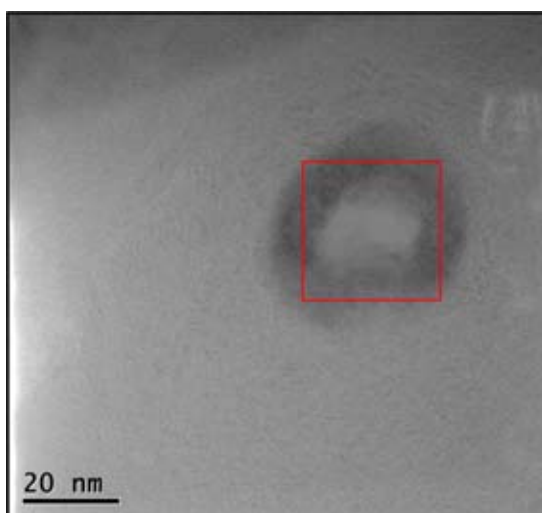


FIGURE 4.46: Cliché MET haute résolution - Section d'une nanofibre

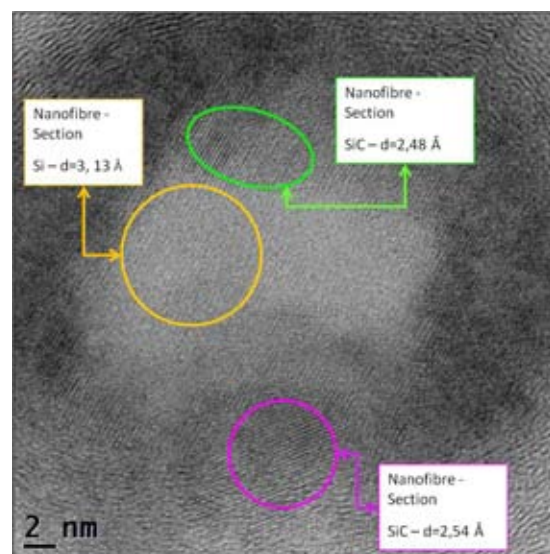


FIGURE 4.47: Clichés MET haute résolution - Étude structurale des matériaux en présence

- du **carbure de silicium** dans la couronne (nanocristaux de  $SiC$  -  $d = 2,54 \text{ \AA}$ ). Cette dernière présente une épaisseur régulière d'environ 5 nm.

Les analyses de l'interface substrat/nanofibre et des extrémités des nanofibres n'ont jamais révélé la présence de traces métalliques. Ainsi, la croissance de ces nanofibres, ne peut être imputée à une catalyse involontaire du substrat.

#### 4.2.4 Théorie de la croissance par l'inhibition

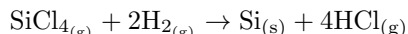
Cette section a pour vocation d'expliquer les modes de croissance des particules. Des hypothèses de croissance seront établies selon les voies étudiées : catalysée ou non-catalysée.

##### 4.2.4.1 Nucléation par Cat-CVD

Nous avons observé au paragraphe 4.2.1.1, page 109, la nucléation de bâtonnets nanométriques (pour la voie via l'inhibition de la croissance par  $HCl$ ) et submicroniques (pour la voie de dilution du  $MTS$  dans l'hydrogène). Lors de ces essais de nucléation, la catalyse du substrat était volontaire. Ainsi, le mode de croissance des objets est entièrement dépendant de la présence des particules métalliques.

Le mode de croissance VLS (Vapeur-Liquide-Solide) semble être en accord avec la croissance 1D d'un bâtonnet. Dans le cas d'une pollution par le fer (suite aux manipulations avec les pinces métalliques, par exemple), la croissance VLS se décomposerait en 5 étapes (nous considérons que le fer est à l'origine de la catalyse involontaire) :

1. La décomposition d'un chlorosilane en Si et  $HCl$  via la réaction suivante,



2. Adsorption du silicium par la nanoparticule de Fe,
3. Formation d'un alliage Fe-Si,
4. Sursaturation, puis précipitation du silicium,
5. Croissance du cœur de la nanofibre en Si monocristallin.

La présence de  $SiC$  (spectroscopie Raman/Microscopie électronique en transmission) peut être imputée à un dépôt parallèle à la croissance VLS, autour de l'âme de la nanofibre. En effet, le taux d'adsorption du chlorosilane sur la particule métallique en fusion est important, ce qui génère l'âme de la particule. Dans la couche limite, aux abords des particules, il est probable que l'adsorption entraîne un appauvrissement de la phase gazeuse en chlorosilane, engendrant ainsi la diminution du taux - initialement imposé à  $\alpha = 20$  - vers des valeurs plus faibles (inférieures à 6) autorisant le dépôt CVD de  $SiC$  sans co-dépôts en silicium, autour de l'âme monocristalline.

Les clichés réalisés en microscopie électronique en transmission (figures 4.48 et 4.49, page 141) sont respectivement un Fond Clair Contrasté (FCC) et un cliché haute résolution de bâtonnets. A

la différence de ceux analysés au paragraphe 4.2.2.3, page 119, ces nano-bâtonnets ont été nucléés directement sur le wafer de  $SiC$  et non sur la sous-couche  $SiC_{CVD}$ . Ils mettent en avant la présence de particules métalliques sur le substrat  $SiC_w$  (particules noires, indiquées - pour le cliché FCC - par des flèches blanches).

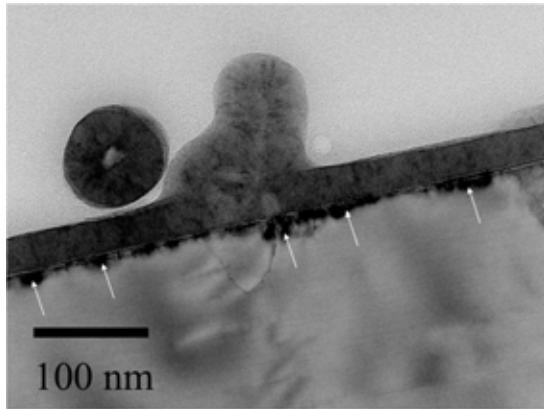


FIGURE 4.48: Cliché MET FCC de l'ensemble substrat + nano-bâtonnet développé par voie Cat-CVD

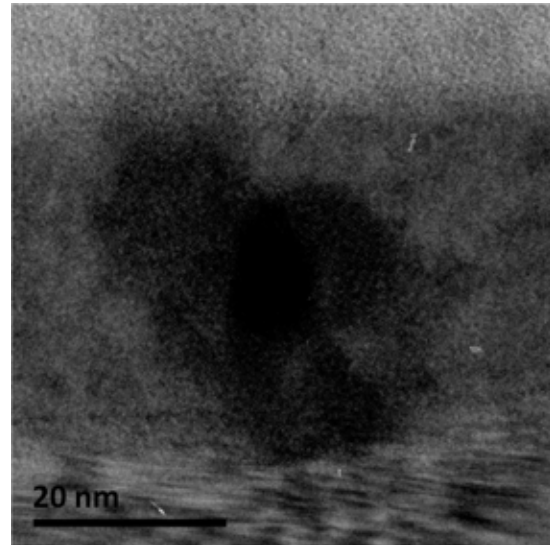


FIGURE 4.49: Clichés MET haute résolution de la base d'un nano-bâtonnet nucléé sur  $SiC_w$

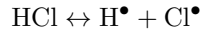
Cette particule métallique, à la base du nano-bâtonnet est enrobée de silicium. L'analyse haute résolution démontre que le cœur de silicium démarre sa croissance à partir de cette particule. De plus, la taille de la particule observée est sensiblement la même que celle du diamètre du cœur en silicium du nano-bâtonnet. La croissance type VLS décrite précédemment est alors confirmée par ces observations.

La présence d'une couche de  $SiC_{CVD}$  est visible sur l'ensemble du substrat, en plus de celle déjà observée et correspondant à la gaine du nano-bâtonnet. L'échantillon analysé ici, en microscopie électronique en transmission, est le même que celui étudié en spectroscopie Raman (figure 4.8, page 115). Les signaux du  $SiC_{CVD}$  observés en figure 4.8 pour les substrats  $SiC_w$  sont donc imputables à la fois à la gaine des nano-bâtonnets mais aussi à cette couche nanométrique de  $SiC_{CVD}$  déposée sur l'ensemble du substrat.

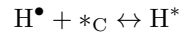
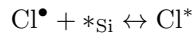
#### 4.2.4.2 Mécanismes d'inhibition - Croissance non catalysée

D'importants travaux font état de l'effet inhibiteur du  $HCl$  gazeux sur la croissance du  $SiC$  [86], [90], [100] et [101]. Lespiaux *et al.* ont démontré par des calculs thermodynamiques que le gaz  $HCl$  vient bloquer l'accès aux sites Si et C d'un substrat  $3C - SiC$  en créant des liaisons  $Si - Cl$  et  $C - H$  entre la molécule  $HCl$  et les plan Si(111) et C(111) du  $SiC$ . La liaison Si-Cl présente une énergie de l'ordre de  $440 \text{ kJ/mol}$ , assez élevée pour empêcher le dépôt de  $SiC$  en surface.

Le chlorure d'hydrogène se dissocie en deux radicaux selon la réaction chimique suivante :



Cette dissociation est favorisée par la chimisorption sur la surface chaude des espèces radicalaires, selon les réactions suivantes :



Dès lors, il y a une compétition pour l'accès aux sites d'adsorption du SiC entre :

- les espèces radicalaires issues de la rupture de la liaison  $HCl$  :  $H^\bullet$  pour les sites C et  $Cl^\bullet$  pour les sites Si,
- et les espèces issues de la décomposition du MTS, précurseurs du carbone et du silicium :  $^\bullet SiCl_3$  pour les sites C et  $^\bullet CH_3$  pour les sites Si.

D'après les travaux de Loumagne [51], les radicaux  $^\bullet SiCl_3$  et  $^\bullet CH_3$  sont à l'origine de la recombinaison des molécules  $CH_4$ ,  $SiCl_4$  et  $SiCl_2$ . Ces deux molécules sont indispensables à la croissance du dépôt de  $SiC$ , selon la réaction suivante :



Ainsi, la compétition qui existe entre l'adsorption des espèces, inhibitrices via  $HCl$  et précurseurs du  $SiC$  via le MTS, engendre une diminution de la croissance. Ceci permet de faire croître, localement, des germes de  $SiC$  ou des co-dépôts  $SiC/Si$ .

Le schéma présente en figure 4.50, page 143, résume les mécanismes d'adsorption parallèles.

Le calcul de sursaturation [86] est aussi important dans le cadre de la compréhension de l'inhibition de la croissance du  $SiC$  et donc, dans le cadre de la croissance localisée de particules. Ce calcul est issu de la variation de l'énergie de Gibbs de cette réaction, il suit la formule suivante :

$$\gamma = \frac{P_{CH_4} P_{SiCl_2}}{P_{H_2} P_{HCl}^2} \cdot K_P(T) - 1$$

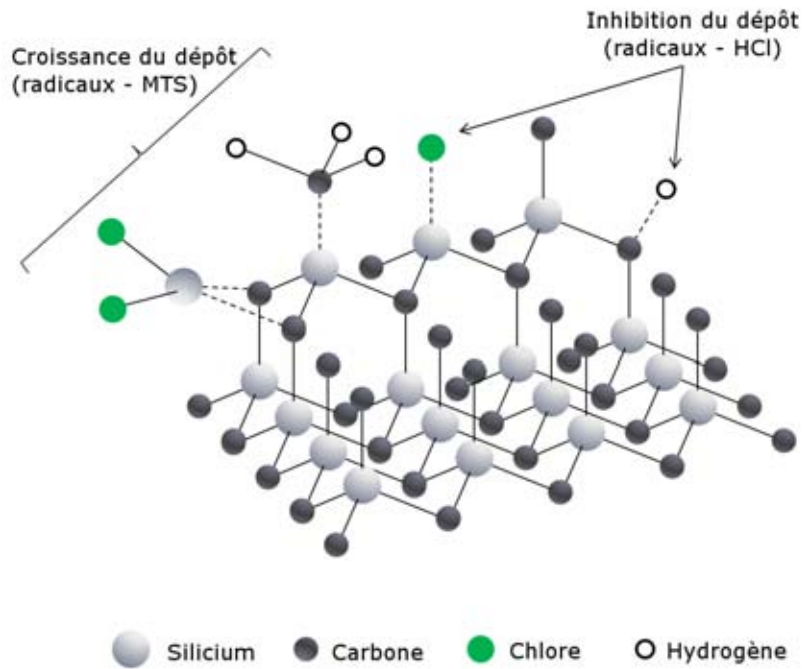


FIGURE 4.50: Schéma des mécanismes d'adsorption des radicaux issus de la décomposition du *MTS* et des radicaux issus de la dissociation de *HCl*

Où :

- $P_{CH_4}$ ,  $P_{SiCl_2}$ ,  $P_{H_2}$  et  $P_{HCl}$  sont les pressions partielles calculées dans les conditions d'équilibre homogène,
- $K_P(T)$  correspond à la constante d'équilibre de la réaction précédente.

Ainsi, l'ajout de *HCl* au mélange gazeux initial favorise deux phénomènes :

- une forte diminution de la sursaturation. Cette atténuation favorise la propension du *SiC* de croître sous forme de germes 3D, de nodules,
- l'obstruction des sites d'adsorption des précurseurs du *SiC*.

Donc, dans ces conditions de dépôt, la croissance est favorisée par rapport à la germination. L'inhibition due au *HCl* est telle que la croissance s'effectue de façon éparse sur les substrats de *SiC<sub>CVD</sub>*, donnant des particules surfaciques.

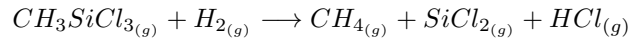
Concernant l'inhibition de croissance via la dilution du précurseur *MTS* dans un gaz comme le dihydrogène, l'étude de la littérature montre que peu d'approches théoriques sur le sujet ont été abordées.

La notion de sursaturation peut, là encore, expliquer la croissance localisée de particules. En effet, une augmentation de la pression partielle en dihydrogène  $P_{H_2}$  a le même effet qu'une augmentation de la pression partielle de *HCl*. Elle va entraîner une diminution de la sursaturation

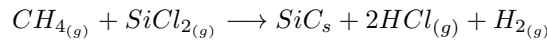


locale, ce qui a pour conséquence de favoriser un régime de croissance par rapport à un régime de nucléation.

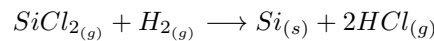
Concernant, le cas particulier de la croissance de nanofibres de *SiC* sans catalyse préalable (figures 4.42 et 4.43, page 138), ce cas a déjà été rencontré par le passé [88]. Fu *et al.* aborde la croissance des nanofibres par une approche énergétique en se basant sur la décomposition du *MTS* selon la réaction suivante :



Le *SiC* étant alors obtenu par la réaction suivante :



Une analogie peut alors être effectuée dans le cadre de la croissance de silicium par un mécanisme V-S (Vapeur - Solide) similaire, et pour lequel la réaction de création du silicium serait la suivante :



Les conditions d'élaboration mettant en œuvre une forte dilution du précurseur *MTS* dans le dihydrogène, le taux de chlorosilane (ainsi que le taux de dihydrogène) est très élevé et la réaction précédemment écrite devient alors possible.

#### 4.2.5 Autres types de croissance

De façon à ouvrir des perspectives de travail dans le cadre de la croissance de nano-objets pour le contrôle de la propagation de fissures, des essais exploratoires ont été menés sur la phase MAX  $Ti_3SiC_2$ .

L'intérêt d'une telle céramique réside dans sa croissance qui s'effectue préférentiellement de façon perpendiculaire au substrat. Dans ce cas, en plus d'être lamellaire, les piliers nucléés de  $Ti_3SiC_2$  présenteraient l'avantage de réorienter vers les couches voisines facilement une fissure préalablement déviée dans le *pyC*.

##### 4.2.5.1 Utilisation du précurseur $TiCl_4$ seul

Des travaux menés par Jacques *et al.* [102, 103] et Fakih *et al.* [104] montrent le potentiel de la CVD dite *réactive*, noté R-CVD, dans la croissance par voie gazeuse de la céramique  $Ti_3SiC_2$ .

La différence entre la CVD classique et la R-CVD réside dans la participation du substrat. Dans la R-CVD, le substrat joue un rôle prépondérant dans la croissance du dépôt. Dans la CVD classique, ce qui correspondait à des réactions de surface entre espèces adsorbées devient, pour la R-CVD, des réactions solide/gaz où se développent des cristallites à la surface de substrat.

En toute logique, une fois le substrat recouvert de  $Ti_3SiC_2$ , le dépôt continu joue le rôle de barrière de diffusion entre le substrat et la phase gazeuse, autorégulant ainsi la réaction.

L'unité d'élaboration permet de déposer des céramiques base titane en utilisant le précurseur  $TiCl_4$  liquide (dont le débit est contrôlé par un débitmètre liquide) qui est vaporisé et mélangé au gaz vecteur  $H_2$  avant d'être transporté dans le cœur du réacteur, au sein duquel il vient réagir :

- avec le substrat  $SiC$  (wafer ou CVD) pour aboutir à une céramique  $Ti_3SiC_2$  par R-CVD,
- avec d'autres gaz précurseurs (source du carbone), au contact du substrat (quelle que soit sa nature) pour, par exemple, aboutir à un carbure de titane ( $TiC$ ).

Dans l'un ou l'autre des cas mentionnés précédemment, les conditions d'élaboration influent sur la nature de la céramique déposée. En effet, la R-CVD peut conduire, dans des cas particuliers, à l'obtention de  $TiC$ .

Les paramètres de dépôts de la céramique base titane sont les suivants :

- Température  $T = 1050$  °C
- Pression  $P = 5$  kPa
- Débit d'hydrogène :  $Q_{H_2} = 750$  sccm
- Débit de  $TiCl_4$  :  $Q_{TiCl_4} = 25$  sccm
- Ratio  $R = \frac{Q_{H_2}}{Q_{TiCl_4}} = 30$
- Temps de dépôt  $t = 20$  min

La dilution du précurseur  $TiCl_4$  dans le dihydrogène doit être importante, de façon à favoriser le dépôt de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$ . Enfin, avant de débiter le dépôt R-CVD, une sous-couche de  $SiC_{CVD}$  est déposée, dans les conditions standard, déjà mentionnées au chapitre précédent.

Les micrographies des figures 4.51 et 4.52 présentent la morphologie du dépôt réalisé dans les conditions susmentionnées.

L'analyse en électrons rétrodiffusés permet de mettre en évidence les particules riches en titane. En effet, le numéro atomique du titane étant plus élevé que celui du carbone ou du silicium, les particules qui en contiennent apparaissent plus claires sur la micrographie.

La densité de nucléation est importante, la distance entre les particules étant de l'ordre du micromètre. Par contre, il y a une grande disparité dans la taille des particules déposées, les plus petites observées présentent un diamètre moyen inférieur à  $1 \mu m$  tandis que les plus grosses dépassent la dizaine de microns.

Enfin, il semble que l'ancrage de telle particule sur le substrat soit faible. En effet, on observe sur les micrographies des décohésions entre la périphérie des particules déposées et le substrat, laissant présager que l'impact de ces objets sur le chemin d'une fissure sera faible.

Une cartographie X des différents (Si, Ti, C) et une image en électrons rétro-diffusés ont été

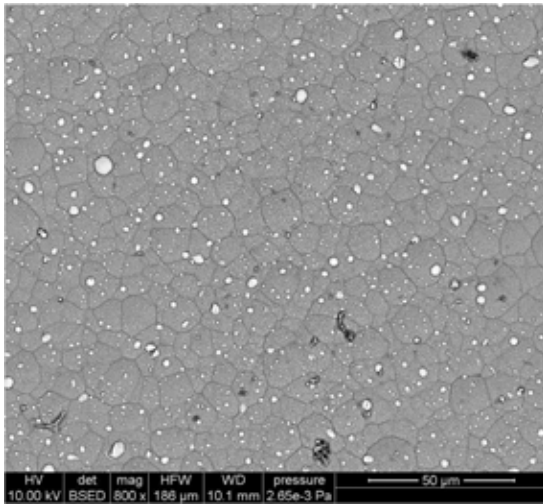


FIGURE 4.51: Micrographie en électrons rétrodiffusés du dépôt de la céramique base titane

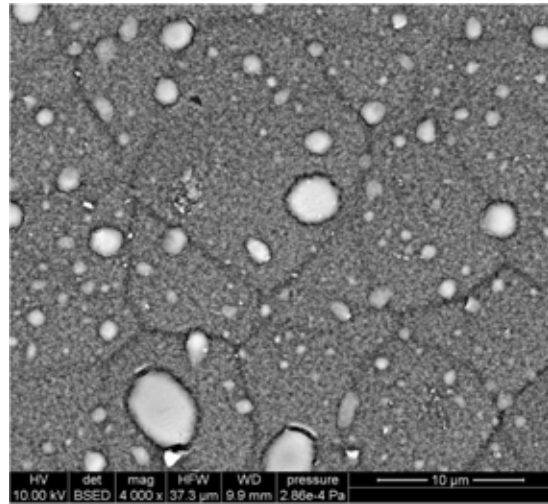


FIGURE 4.52: Micrographie en électrons rétrodiffusés du dépôt de la céramique base titane

réalisées de façon à approcher la composition des particules (figure 4.53).

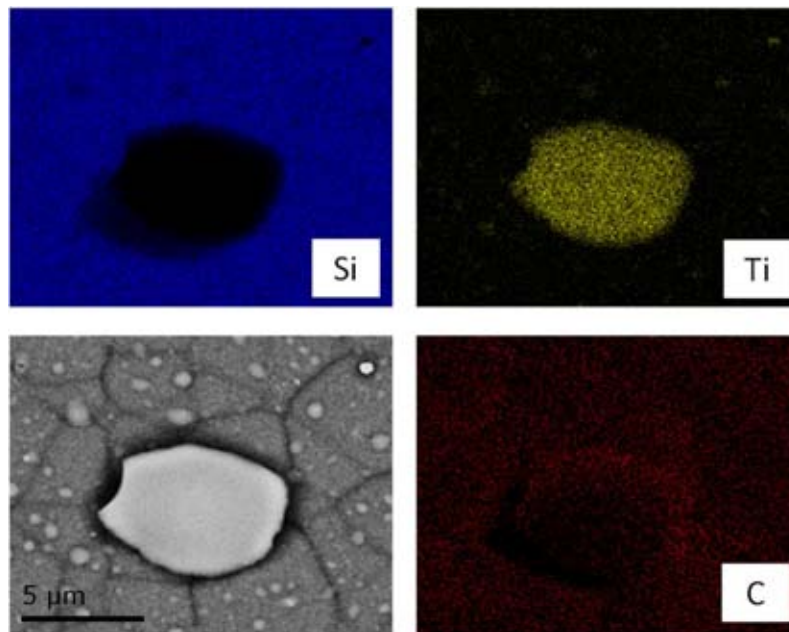


FIGURE 4.53: Cartographie X d'une particule chargée en titane

On remarque d'ailleurs que la particule semble composée de carbone et de titane seulement, le silicium n'apparaissant qu'autour de celle-ci (dans le substrat). Cette analyse nous permet de conclure sur le fait qu'il n'y a pas eu de dépôt de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$ . L'hypothèse d'un dépôt de carbure de titane semble ici plus appropriée.

La littérature - concernant la croissance de  $Ti_3SiC_2$  par R-CVD - fait état de l'observation de céramique lamellaire, orientée perpendiculairement au substrat  $SiC$  [104? ]. Les particules précé-

demment décrites présentent un aspect massif, non lamellaire. Ainsi, la morphologie des particules observées confirme les analyses EDS et BSED (Back Scattering Electron Diffraction) sur le fait que leur nature soit plus proche du  $TiC$  que du  $Ti_3SiC_2$ .

#### 4.2.5.2 Hypothèse de la combinaison $MTS/TiCl_4$

Les travaux concernant l'élaboration de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  ont été menés, **parallèlement** à ceux concernant la croissance de particules de  $SiC$  par inhibition de sa croissance, **sur le même réacteur**.

Les analyses des résultats issus de ces élaborations, différentes et alternées, ont rapidement confirmé le fait que chacune d'elle entravait le dépôt de l'autre. En effet, lorsque les expériences sont menées sur l'élaboration du  $Ti_3SiC_2$ , des résidus (espèces riche en titane : chlorures de titane par exemple) restent dans le réacteur et réagissent avec les précurseurs utilisés pour les dépôts base  $MTS$  lors des expériences suivantes. Ces nouvelles conditions d'élaboration peuvent alors permettre d'amorcer l'étude du système Ti-Si-Cl-C-H.

Les résultats qui suivent, bien qu'ils aient été issus d'expériences dont les conditions n'ont pas été totalement contrôlées, ouvrent de nouveaux champs de recherche.

Les micrographies présentées aux figures 4.54 et 4.55, page 149, représentent les dépôts, en surface et en section, issus du système Ti-Si-Cl-C-H.

On observe la croissance de parois (figures 4.54-(b<sub>1</sub>) et 4.55-(b)) ayant une épaisseur de quelques nanomètres et une hauteur allant d'une dizaine à plusieurs centaines de nanomètres. En parallèle à cette croissance, des cristaux de forme bipyramidale à base carrée, présentant des arêtes d'une longueur d'environ 100 nm pour une hauteur identique ont aussi été développés en surface.

Selon la figure 4.54-(b<sub>2</sub>), ces cristaux sont à l'origine de la croissance des parois nanométriques. En effet, on aperçoit bien un réel continuum entre les deux objets nucléés. Ces dernières auraient donc pu être développées par une voie R-CVD, les bipyramides ayant été déposées au début de l'élaboration, suivies d'une croissance des parois. La forme hexagonale (figure 4.55-(b)) des parois nous amène à penser que celles-ci sont bien cristallisées.

L'analyse de la section semble montrer l'apparition d'une couche plus claire qui dénote une certaine interaction entre la sous-couche de  $SiC_{CVD}$  et les espèces composées de titane, issues des expériences précédentes (précurseur  $TiCl_4$ ).

Une explication possible de la formation de telles particules serait liée à la migration des **espèces résiduelles** à base de titane (issues des expériences passées). Pendant le chauffage du réacteur et avant l'envoi des gaz précurseurs, ces espèces restent présentes dans le feutre anti-rayonnement se trouvant en haut du tube en quartz. Ensuite, les arrivées de gaz étant au dessus de ce feutre, le mélange gazeux initial pénètre dans les porosités du feutre et permet le transport des espèces

polluantes vers la zone chaude du réacteur où se déroulent les réactions parasites.

Une analyse qualitative par analyse dispersive en énergie (EDS) a été réalisée sur une de ces plaquettes. L'échantillon a été tilté de façon à observer une plaquette isolée, sur son coté. La figure 4.56, page 150, présente les cartographies, associées aux espèces atomiques : C, Si et Ti.

A la différence de la figure 4.53, page 146, pour laquelle le signal de silicium était nul, la cartographie du silicium montre qu'il est bien présent dans la plaquette. Ainsi, bien que l'on ne puisse pas quantifier correctement les concentrations atomiques des éléments présents, il semblerait qu'il s'agisse d'un cristal de  $Ti_3SiC_2$ , sous forme de plaquette.

La figure 4.57, page 150, présente les spectres Raman issus d'une analyse en microspectroscopie Raman a été effectuée sur une de ces plaquettes.

La comparaison des spectres issus d'un cristal développé par R-CVD et d'une céramique massive  $Ti_3SiC_2$ , réalisée par une voie poudre (pressage à chaud) est délicate. Néanmoins, malgré un léger décalage, peut être dû aux modes d'élaboration différents, une similarité apparaît entre les deux spectres de  $Ti_3SiC_2$ . La présence de  $TiC$ , en parallèle à celle de la phase MAX, est aussi probable. En effet, une large bande autour de  $600\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique d'un dépôt de  $TiC$ .

Dans leurs travaux, Emmerlich *et al.* [106] ont effectué une analyse Raman sur une céramique  $Ti_3SiC_2$ , réalisée par PVD (Physical Vapour Deposition), parmi les signaux qu'ils relèvent sur le spectre, certains correspondent à ceux observés à la figure 4.57 :

- $225\text{ cm}^{-1}$  : mode de vibration longitudinale des liaisons Ti-Ti [107]
- $675\text{ cm}^{-1}$  : mode de vibration longitudinale des liaisons C-Ti-C

Les pics à  $270\text{ cm}^{-1}$ ,  $405\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la présence de  $TiC_x$ .

### 4.3 Mise au point du matériau final

De façon à caractériser mécaniquement les matrices multicouches finales, il convient d'élaborer dans leur ensemble les éprouvettes en y intégrant :

1. les singularités surfaciques,
2. les phases déviatrices,
3. les couches de  $SiC$ ,

autant de fois que nécessaire pour arriver au nombre de couches désirées.

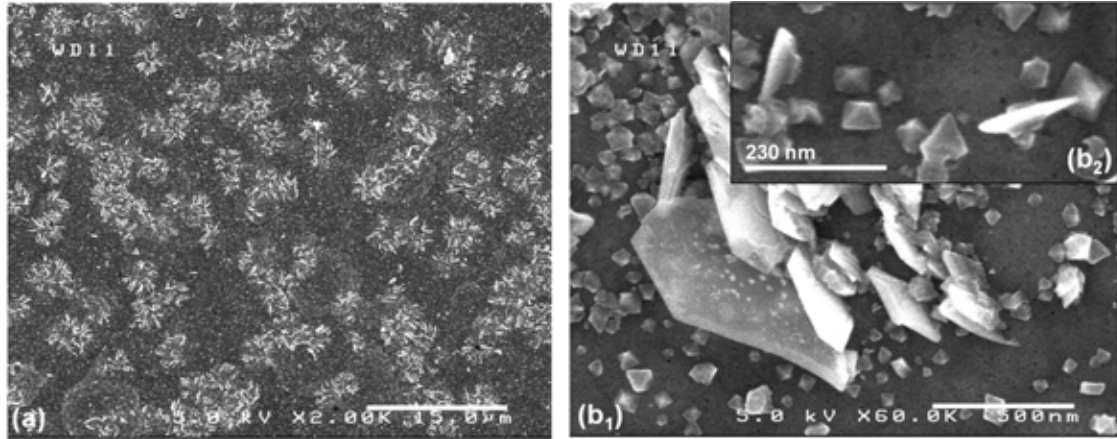


FIGURE 4.54: Micrographies de la surface d'un dépôt dans le système Ti-Si-Cl-C-H aux grossissements (a)  $\times 2000$ , (b<sub>1</sub>)  $\times 60000$  et (b<sub>2</sub>)  $\times 130000$

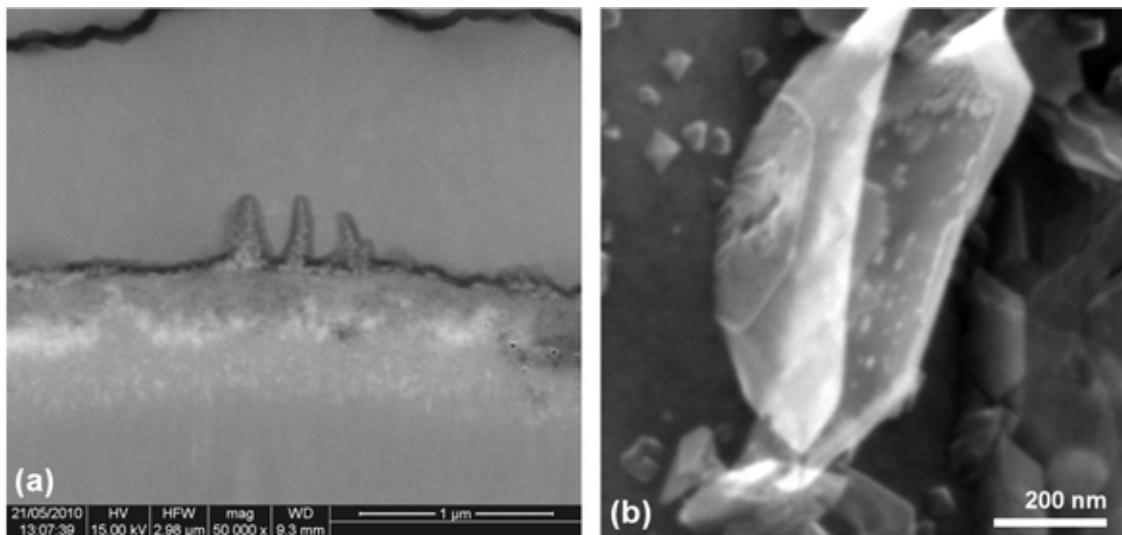


FIGURE 4.55: Micrographies (a) de la section d'un dépôt dans le système Ti-Si-Cl-C-H et (b) à fort grossissement pour la mise en évidence de l'épaisseur nanométrique des parois

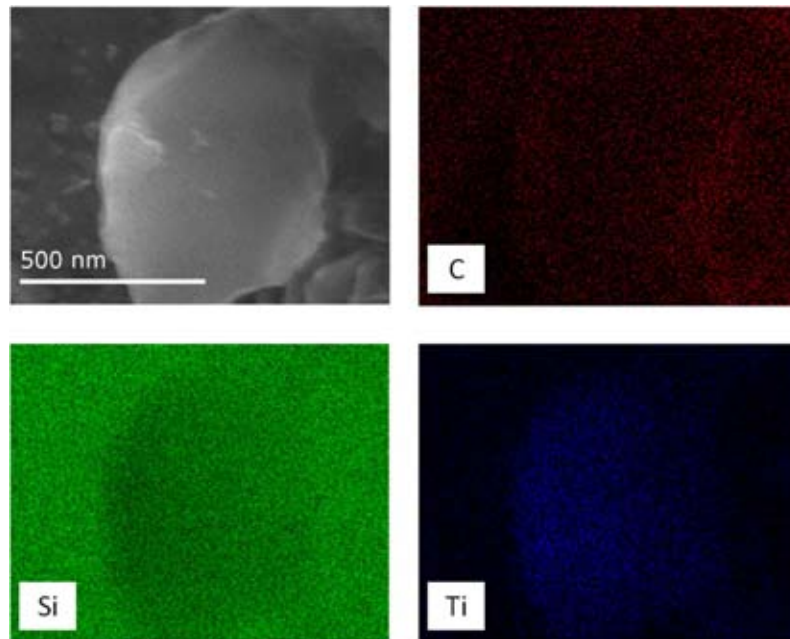


FIGURE 4.56: Analyse dispersive en énergie réalisée sur une paroi développée dans le système Ti-Si-Cl-C-H

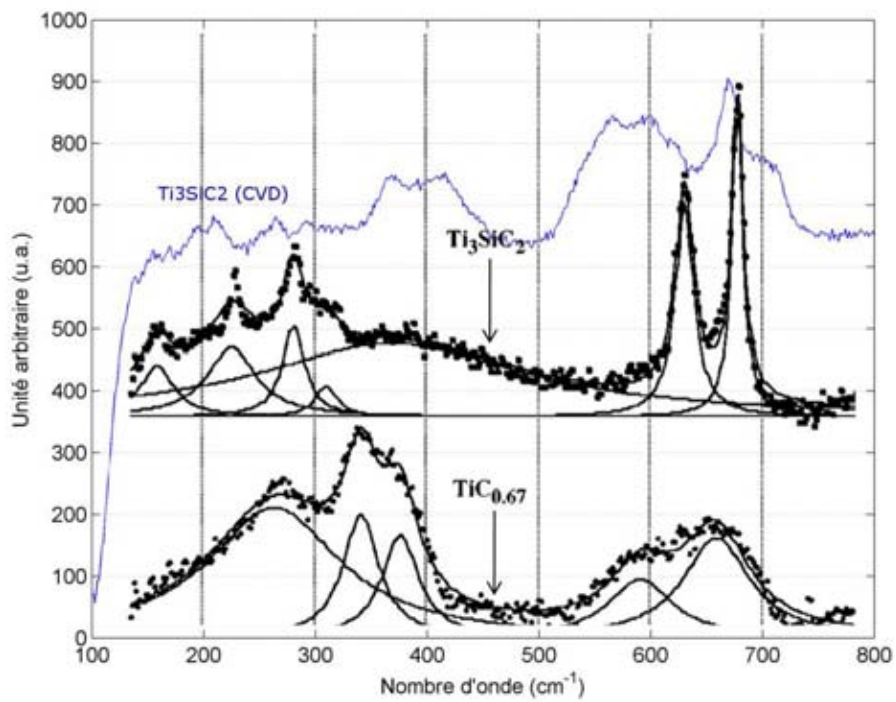


FIGURE 4.57: En bleu : Spectre Raman d'une paroi développée dans le système Ti-Si-Cl-C-H dans le réacteur utilisé – En noirs : spectres issus des expériences menées par Amer et al. [105]

### 4.3.1 La phase déviatrice - pyrocarbone

Le choix s'est porté sur le pyrocarbone (*pyC*) pour une raison de facilité de mise en œuvre mais aussi pour assurer une déviation de la fissure dans cette interphase, indispensable pour obtenir des informations sur les interactions mécaniques entre le front de fissure et les nanoparticules surfaciques.

Les conditions d'élaboration du *pyC* sont résumées dans le tableau 4.6, page 151. Les travaux de Le Poche [108] ont permis de déterminer ces paramètres, dans l'optique d'obtenir un pyrocarbone LHA (Laminaire Hautement Anisotrope).

Température (°C)	Pression (kPa)	$Q_{C_3H_8}$	Temps de séjour (s)	Temps de dépôt (min)
1000	2	180	3	10

TABLE 4.6: Conditions de dépôt du pyrocarbone *pyC*

Le temps de séjour ( $t_s$ ) étant choisi et fixé à 3 s, le débit du précurseur propane a été calculé grâce à la formule des temps de séjour :

$$t_s = \frac{V_r}{Q^\circ * \frac{T}{T^\circ} * \frac{P^\circ}{P}}$$

Où :

- $V_r$  : volume réactionnel,
- $Q$  : débit volumique du précurseur en zone chaude (zone réactionnelle) s'il ne subissait pas de décomposition,
- $Q^\circ$  : débit volumique du précurseur exprimé dans les conditions standards (à la pression  $P^\circ = 101300 Pa$  et à la température  $T^\circ = 298 K$ ),
- $T$  : température moyenne des gaz dans la zone chaude (K),
- $T^\circ$  : Température ambiante (K).

Les micrographies présentées aux figures 4.58 et 4.59, page 153, sont révélatrices de l'anisotropie du *pyC* déposé. Les dépôts se caractérisent par des fractographies présentant des zones lisses et des zones révélant un aspect feuilleté du dépôt. Par endroit, ce dernier est constitué d'empilements de couches planes, relativement étendues qui s'orientent parallèlement au substrat.

De façon à étudier la morphologie de l'interface *SiC/interphase*, le réactif de Murakami a été utilisé pour attaquer les joints de grains du *SiC* et laisser apparaître l'interface entre les deux couches. Cette attaque a été faite sur une surface polie (avec le Cross Section Polisher). La préparation du réactif de Murakami et le protocole d'utilisation associé sont décrits ci-après :

1. Préparation chimique du réactif - dans un bécher :
  - (a) Ferricyanure de potassium (III) : 8 g



(b) Soude : 6 g

(c) Eau : 40 g

2. Le réactif ainsi préparé est porté à ébullition commençante,
3. L'échantillon est alors immergé pendant 5 à 7 minutes,
4. L'échantillon est lavé à l'eau, puis à l'éthanol et séché avant observation.

Le résultat de cette attaque chimique est visible sur la micrographie de la figure 4.60, page 153. L'observation MEB de l'interface *SiC/pyC* donne un renseignement qualitatif sur la force de la liaison entre ces deux couches. En effet, la faible cohésion à l'interface entre les deux couches laisse penser que la liaison entre celles-ci est faible (interface cohésive). Ainsi, une fissure provenant du *SiC* sera plus facilement déviée à l'interface que dans l'interphase.

Le spectre Raman présenté par la figure 4.61, page 155, est caractéristique de la nature du pyrocarbone déposé. A partir de ce spectre, une étude de l'anisotropie peut être effectuée. Les travaux de thèse de Vallerot [109] ont permis de mettre au point une méthode de mesure, reproductible, des caractéristiques des bandes Raman du carbone afin de classer les pyrocarbones en fonction de leur anisotropie. Deux informations sont essentielles :

- La largeur à mi-hauteur de la bande D : elle reflète l'organisation du carbone intra-plan. Plus cette valeur est faible, plus le plan s'approche du graphène (exempt de défaut). Le plan est alors constitué d'hexagones de carbone. Inversement, dès que des cycles carbonés constitués d'un nombre de carbones différent de 6 sont présents, la largeur à mi-hauteur de la bande D va s'accroître.
- Le rapport d'aire  $R_A$  : ce rapport correspond au rapport des aires sous les bandes caractéristiques du carbone sans polarisation et des aires sous ces mêmes bandes en analyse avec polariseur croisé. Vallerot a développé un ensemble de courbes (lorentziennes et gaussiennes) permettant d'ajuster l'enveloppe des bandes Raman issue du pyrocarbone. Ainsi, le rapport d'aire est effectué à partir des aires des courbes modélisées.

L'analyse de l'anisotropie du pyrocarbone a permis de déterminer ces deux facteurs, pour nos dépôts (tableau 4.7).

$R_A$	Largeur à mi-hauteur ( $\text{cm}^{-1}$ )
$11,7 \pm 0,4$	$158 \pm 9$

TABLE 4.7: Caractéristiques texturales du pyrocarbone déposé

D'après la classification établie par Le Poche, ce pyrocarbone est LHA (Laminaire Hautement Anisotrope). La classification établie par Vallerot confirme ce résultat et permet de le classer en tant que pyrocarbone Laminaire Régénéré, à la différence du Laminaire Rugueux pour lequel l'organisation intra-plan est meilleure. La valeur de  $R_A$  est représentative d'un pyrocarbone hau-

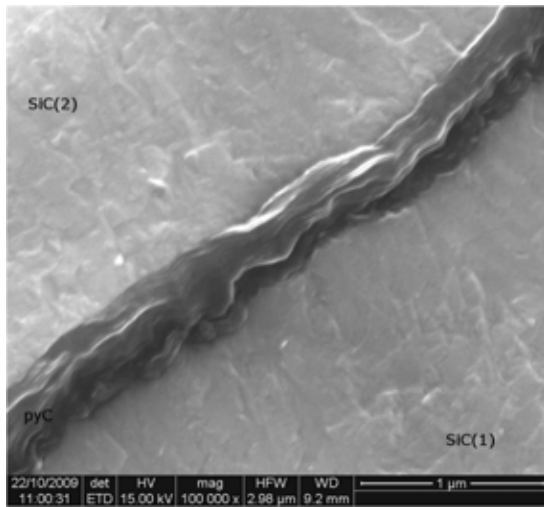


FIGURE 4.58: Micrographie d'une couche de pyrocarbone entre deux couches de  $SiC$

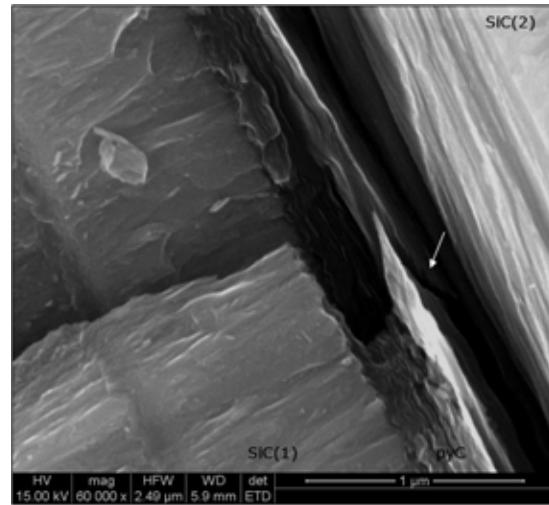


FIGURE 4.59: Micrographie d'une couche de pyrocarbone déposée sur monofilament, après traction - La flèche blanche indique une zone de déviation de la fissure

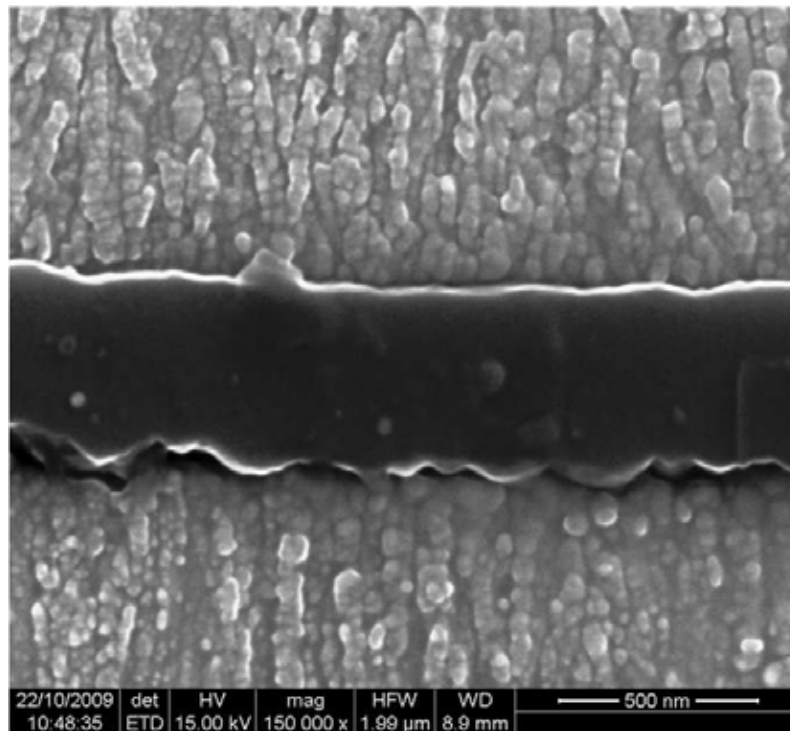


FIGURE 4.60: Micrographie du tri-couche  $SiC/pyC/SiC$  attaqué par le réactif de Murakami

tement anisotrope, ce qui garantit une déviation des fissures à l'interface ou dans cette interphase.

Le spectromètre Raman permet l'acquisition de profils. Les figures 4.62 et 4.63, page 155, présentent un profil réalisé sur une partie d'un dépôt multicouche  $(SiC/pyC)_n$ . Les signaux du  $SiC_w$  sont visibles pour les distances inférieures à  $386 \mu m$ . Le signal du silicium (observé au début du dépôt) est imputé à un régime transitoire lors de l'apport de  $MTS$  au début de l'expérience. En effet, la mise en température du réacteur (et sa mise en pression) se faisant sous  $H_2$ , lors de l'apport de  $MTS$  à  $t_0$ , le rapport  $\alpha$  est supérieur à 3 engendrant un co-dépôt de silicium dans le  $SiC$  au début de l'élaboration.

La disparition du signal associé au  $SiC_{CVD}$  s'effectue simultanément avec l'apparition de ceux du carbone. De même, lorsque le dépôt de  $pyC$  est arrêté, son signal disparaît brusquement pour, à nouveau, laisser place à celui du  $SiC$ .

Malgré le volume d'analyse associé à la caractérisation par spectroscopie Raman, ces disparitions/apparitions de signaux sont assez brutales et confirment la faiblesse de la liaison entre les couches de  $SiC_{CVD}$  et celles de  $pyC$  (pas de régime transitoire entre ces couches, amenant à des liaisons fortes). L'analyse des profils des aires sous les signaux (figure 4.63) du  $SiC$  et du carbone confirme ce fait. Il n'y a donc pas de gradient de composition aux interfaces  $SiC/pyC$  de la matrice multicouche élaborée.

### 4.3.2 Purge du système

Entre chaque dépôt, une étape supplémentaire dite *de purge* est effectuée. Elle consiste à décontaminer le réacteur entre chaque étape d'élaboration. Ces purges sont effectuées comme suit :

- Avant un dépôt de  $SiC$  et la croissance de particules :
  - Coupure des alimentations de gaz et pompage dynamique (ouverture à 100 %) pendant  $20 \text{ min}$ ,
  - Purge sous  $H_2$  avec pompage dynamique pendant  $20 \text{ min}$ .
- Avant un dépôt de  $pyC$  :
  - Coupure des alimentations de gaz et pompage dynamique (ouverture à 100 %) pendant  $20 \text{ min}$ ,
  - Purge sous  $Ar$  avec pompage dynamique pendant  $20 \text{ min}$ .

L'emploi d'hydrogène ou d'argon dépend du gaz utilisé pour la mise en pression du four : l'hydrogène pour les dépôts de  $SiC$  et la croissance des singularités et l'argon pour les dépôts de  $pyC$ .

Ces purges sont indispensables car elles permettent de déposer les différentes couches sans créer de régimes transitoires particuliers pendant lesquels, les systèmes chimiques dans la zone réactionnelle du réacteur sont plus complexes et non maîtrisés.

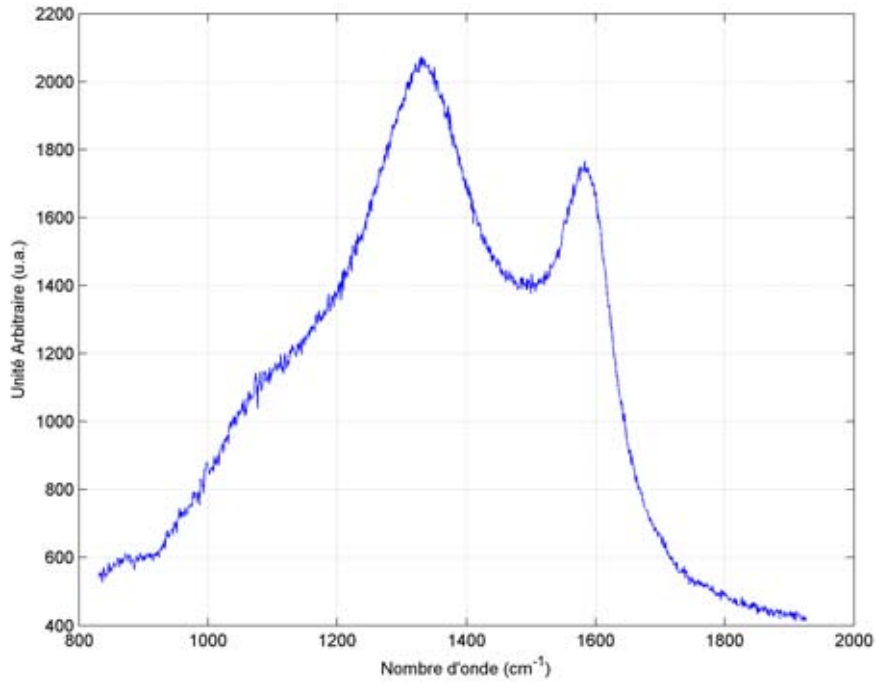


FIGURE 4.61: Spectres Raman du pyrocarbone déposé dans les conditions mentionnées dans le tableau 4.6

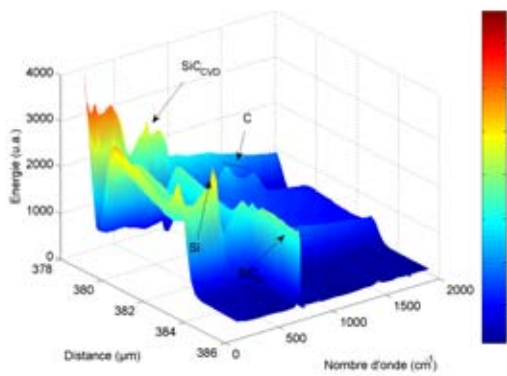


FIGURE 4.62: Profil Raman d'un dépôt multicouche  $SiC_{CVD}/pyC/SiC_{CVD}$

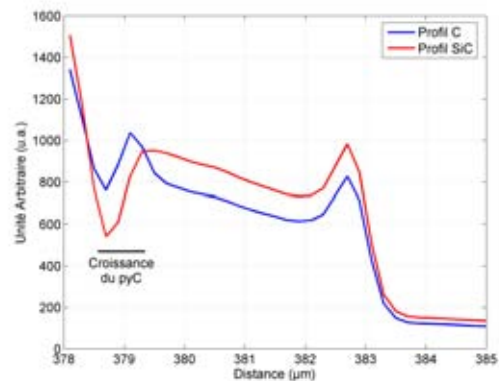


FIGURE 4.63: Évolution des intensités des signaux associés au  $SiC$  et au carbone

### 4.3.3 Présentation des matrices finales

Les clichés MEB des figures 4.64 - 4.67, page 157, montrent les matrices finalisées possédant différents types de singularités interfaciales.

Quatre matrices multicouches sont étudiées. Elles se différencient par les nano-objets nucléés aux interfaces :

1. Les **particules** : sphériques, hémisphériques, elles sont présentes isolées ou sous forme d'agrégats.
2. Les **bâtonnets** : présentés précédemment (§ 4.2.2), leur densité surfacique permet facilement leur observation sur la section.
3. Les **parois** : développées lors d'un essai de nucléation de phase MAX  $Ti_3SiC_2$ , ces parois sont probablement issues d'un mélange de précurseurs  $MTS$  et  $TiCl_{4(l)}$ .
4. Les **fibres** : développées dans des conditions de nucléation, apparemment sans catalyse permettent la formation d'une interphase *composite*.

Dans la suite de l'étude, deux matrices seront étudiées du point de vue de l'interaction des fissures vis à vis des particules aux interfaces : celles présentant des particules submicroniques et celles présentant des nano-bâtonnets.

Une étude approfondie des matrices présentant les autres types d'inclusions serait intéressante mais leur élaboration n'étant pas totalement contrôlée, cette caractérisation mécanique ne sera pas effectuée (par exemple, pour la matrice présentant les nanoparois). Concernant celle présentant les nanofibres dans l'interphase, elle sera rapidement abordée, de façon à déterminer si de telles interphases composites sont prometteuses, auquel cas, un contrôle de la croissance de ces nanofibres pourrait être intéressant.

## 4.4 Conclusions

Ce chapitre a été consacré au contrôle de la croissance de particules surfaciques/interfaciales. Trois voies de croissance ont été étudiées :

1. la première voie de croissance a nécessité la mise en place d'une voie CVD particulière : la Cat-CVD (CVD catalysé).
2. la deuxième et la troisième voie consistent en la nucléation de particules sans catalyse préalable, par inhibition de la croissance du  $SiC_{CVD}$  :
  - via l'ajout du gaz le gaz  $HCl$  dans la phase gazeuse initiale
  - par dilution du précurseur  $MTS$  dans son gaz vecteur :  $H_2$

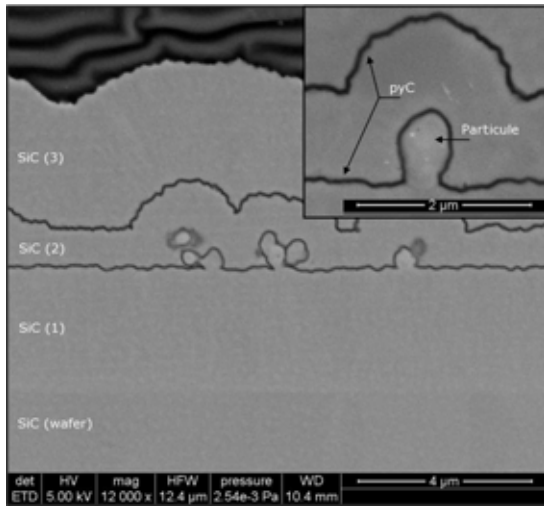


FIGURE 4.64: Cliché MEB - Section d'une matrice multicouche avec Nanoparticules surfaciques

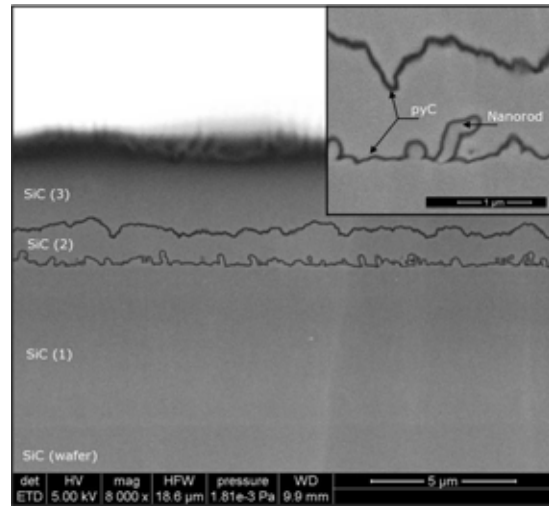


FIGURE 4.65: Cliché MEB - Section d'une matrice multicouche avec nano-bâtonnets surfaciques

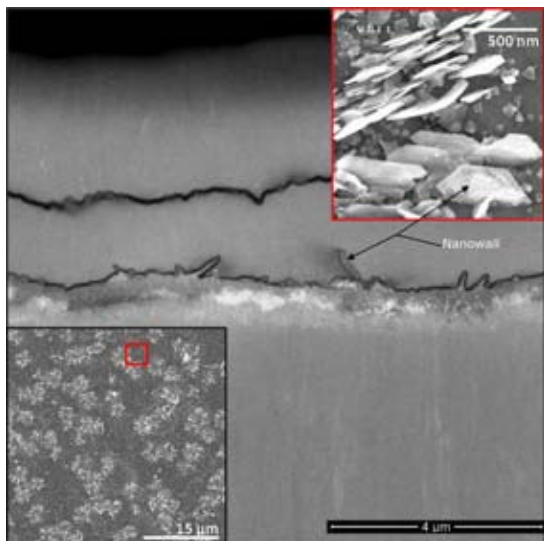


FIGURE 4.66: Cliché MEB - Section d'une matrice multicouche avec nanoparois surfaciques

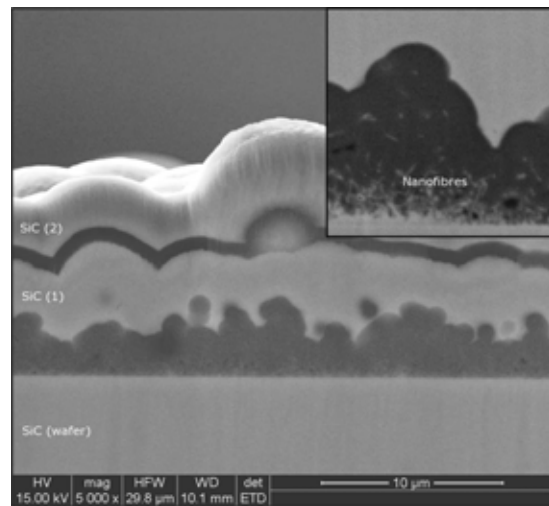


FIGURE 4.67: Cliché MEB - Section d'une matrice multicouche avec nanofibres surfaciques

Concernant la facilité de croissance des particules, la voie mettant en œuvre la Cat-CVD permet d'obtenir des densités de nucléation plus importantes par rapport à la voie sans catalyse.

Chaque voie d'élaboration permet d'obtenir des types de particules différents. Tandis que la voie par croissance catalysée favorise l'obtention de particules possédant une orientation préférentielle, les voies de croissance non-catalysée amènent à la croissance de particules sphériques ou hémisphériques.

La voie de croissance catalysée permet aussi d'obtenir des particules dont la localisation peut être contrôlée. Lorsque le catalyseur est disséminé sur l'ensemble du substrat, la croissance est homogène. Si le catalyseur est déposé à des endroits particuliers du substrat, la croissance par Cat-CVD permet de faire croître les particules sur les zones catalysées seulement. Ce point est intéressant car il permet de montrer que l'utilisation de masque sacrificiel pour des croissances localisées n'est pas indispensable.

Concernant la voie de croissance sans catalyse, le contrôle du caractère isolé des particules est difficile. Ainsi, sur un même substrat, des particules sphériques agrégées ou non seront observées.

La structure des particules développées par Cat-CVD a été déterminée. Il s'agit de nano-bâtonnets dont l'âme est fait de silicium monocristallin et l'enveloppe est composée de  $SiC_{CVD}$  stœchiométrique dont les grains sont nanométriques. Ce  $SiC_{CVD}$  est obtenu malgré les conditions de croissance favorables à l'obtention de co-dépôt de silicium.

Concernant les particules développées sans catalyse préalable, leur analyse par microscopie électronique en transmission (pour connaître leur structure) n'a pas pu être réalisée, à cause de la densité de croissance trop faible.

Les seules particules analysées sont les nanofibres, censées avoir été développées sans catalyse. Leur structure, similaire à celle observée pour les nano-bâtonnets développés par Cat-CVD, laisse penser qu'il a pu y avoir une pollution métallique, bien qu'aucune particule n'ait été observée en MET. Ainsi, on peut imaginer que la voie de croissance des particules sans catalyse peut amener, dans des conditions particulières, à l'obtention de structures telles que celles observées pour la voie Cat-CVD.







# Chapitre 5

## MATRICES CÉRAMIQUES

## MULTICOUCHES AVEC CRÉATION

## D'INTERPHASES MIXTES

### Sommaire

---

5.1	Introduction . . . . .	<b>163</b>
5.2	Élaboration des interphases mixtes $C^+$ . . . . .	<b>163</b>
5.2.1	Paramètres de référence . . . . .	163
5.2.2	Risques associés à l'élaboration . . . . .	164
5.2.2.1	Apparition d'espèces instables . . . . .	164
5.2.2.2	Piégeage des gaz . . . . .	164
5.2.3	Caractérisation de l'interphase mixte de référence . . . . .	166
5.2.3.1	Morphologie des interphases mixtes $C^+$ . . . . .	166
5.2.3.2	Analyse chimique et structurale des interphases mixtes . . .	169
5.2.4	Conclusions sur la matrice multicouche à interphases mixtes de référence	173
5.3	Amélioration de l'anisotropie du carbone de l'interphase mixte . . . . .	<b>173</b>
5.3.1	Paramètres étudiés . . . . .	173
5.3.2	Caractérisations chimique et structurale des interphases mixtes à anisotropie augmentée . . . . .	175
5.3.2.1	Analyse texturale des interphases mixtes . . . . .	175
5.3.2.2	Analyse chimique des interphases mixtes . . . . .	180
5.3.3	Discussion sur l'influence des paramètres d'élaboration sur l'anisotropie et la concentration du carbone issu des régimes transitoires . . . . .	188
5.4	Conclusions . . . . .	<b>189</b>

---



## 5.1 Introduction

Une voie d'élaboration, parallèle au dépôt des pyrocarbones, a été développée, dans l'optique de remplacer le système particule/déviateur par une seule phase. Cette voie d'élaboration, basée sur les travaux de Placide [76], utilise un seul et même précurseur, le *MTS*. C'est le contrôle de régimes transitoires lors de l'élaboration qui permet alors de modifier la nature des couches déposées.

Le dépôt d'une couche de *SiC* stœchiométrique est contrôlé par les paramètres T, P et par le mélange gazeux initial, donné par le paramètre suivant :

$$\alpha = \frac{\text{Débit de } H_2}{\text{Débit de } MTS}$$

A la lecture des précédentes sections, sur la nucléation de particules, nous avons observé l'influence de ce rapport sur la nature chimique de ces dernières. Dans le cadre d'un dépôt de *SiC*, une augmentation de  $\alpha$  entraîne l'apparition d'un co-dépôt de silicium tandis que sa diminution entraîne une augmentation du taux de carbone dans les dépôts.

Les travaux menés par Placide [110] ont montré qu'une diminution de  $\alpha$  en dessous de 0,5 entraînait l'apparition d'une phase composée de *SiC* et de carbone. L'étude structurale (MET) d'une telle phase montre que le passage à  $\alpha = 0,5$ , pendant un dépôt de *SiC*<sup>1</sup> engendre l'arrêt progressif de la croissance du *SiC* et, en parallèle, la nucléation de grains de carbone. Pour plus de facilité, cette couche riche en carbone sera noté  $C^+$ .

Une analogie peut être dégagée entre le développement des particules submicroniques associées au *pyC* et l'interphase dite *mixte* (tableau 5.1).

Particules/ <i>pyC</i>	Interphases mixtes $C^+$
Particules	Inclusions de <i>SiC</i>
<i>pyC</i>	Carbone issu de la diminution de $\alpha$

TABLE 5.1: Analogies entre l'interphase mixte et le système Particule/*pyC*

## 5.2 Élaboration des interphases mixtes $C^+$

### 5.2.1 Paramètres de référence

Les premiers essais de croissance de telles interphases mixtes ont été réalisés dans les conditions résumées dans le tableau 5.2, page 164.

---

1. 1000 °C, 5 kPa et  $\alpha = 3$

Température (°C)	Pression (kPa)	$\alpha$	Débit de <i>MTS</i> (sccm)	Temps de dépôt (min)
1000	5	0	150	10

TABLE 5.2: Conditions d'élaboration référence des interphases mixtes

Le débit de *MTS* pendant le régime transitoire est le même que celui utilisé pour l'élaboration du *SiC<sub>CVD</sub>* de part et d'autre de l'interphase mixte *C<sup>+</sup>*. Un tel débit engendre un temps de séjour d'environ 3,6 secondes dans la zone réactionnelle.

## 5.2.2 Risques associés à l'élaboration

### 5.2.2.1 Apparition d'espèces instables

Dans les conditions d'élaboration décrites précédemment, et déjà étudiées lors de travaux antérieurs, l'apparition d'espèces instables a été notée. Des sous-chlorures se trouvent dans les parties froides du réacteurs (pièges, bas du réacteur, ...) et les dépôts qu'ils forment présentent un caractère inflammable lorsqu'ils sont nettoyés. Ainsi, des précautions importantes sont à prendre lors du nettoyage du réacteur. Cela passe par l'immersion totale des pièces dans l'eau pour réaliser le nettoyage.

### 5.2.2.2 Piégeage des gaz

Dans ces conditions de travail (gaz vecteur/diluant en faible quantité ou inexistant), des risques potentiels sont à prendre en compte.

L'avantage de telles interphases réside dans le fait que l'élaboration complète des matrices multicouches peut se faire en une seule fois, sans effectuer de purge entre les différentes couches. Ainsi, les temps de dépôt peuvent être très longs (jusqu'à 7 h par jour). Dans ces conditions, les pièges cryogéniques utilisés sont enclins au bouchage. Ce phénomène, bien qu'il soit contrôlé par des alarmes associées aux différents capteurs présents sur le réacteur, s'avère gênant pour la réussite de l'élaboration des matrices multicouches.

Lors d'une élaboration, c'est le premier piège cryogénique (qui se trouve en sortie du réacteur) qui retient le plus de gaz produit, ou n'ayant pas réagi. C'est donc ce premier piège qui viendra à se boucher.

De façon à maîtriser l'élaboration et éviter l'obstruction du premier piège, un système d'isolement de ce dernier a été mis en place sur le réacteur de façon à travailler exclusivement sur le second piège (qui joue un rôle moindre lorsque le premier piège est présent) lorsque le premier vient à se boucher.

Les figures 5.1 et 5.2, page 165 illustrent les deux modes de fonctionnement des pièges cryogé-

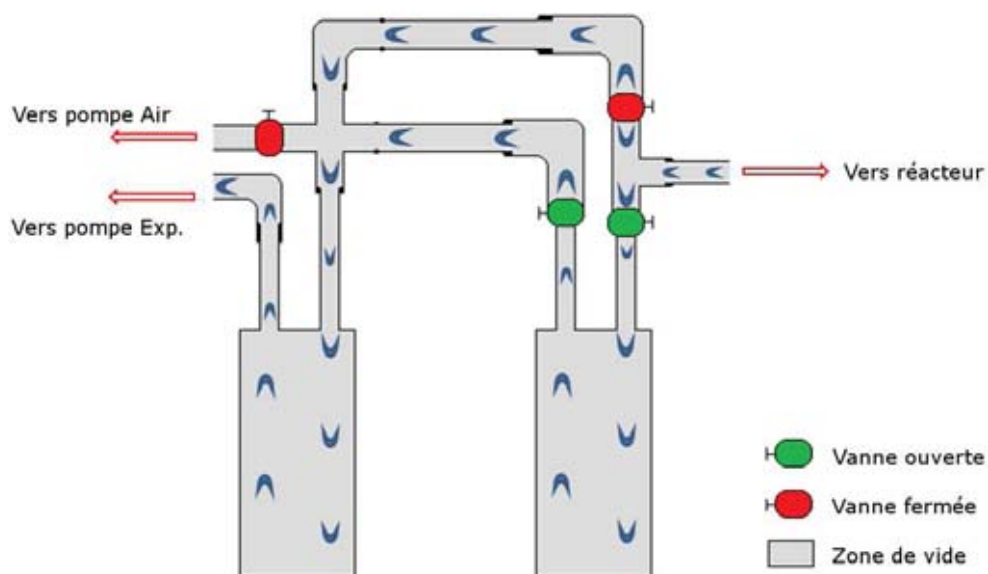


FIGURE 5.1: Mode de fonctionnement n°1 - Deux pièges utilisés

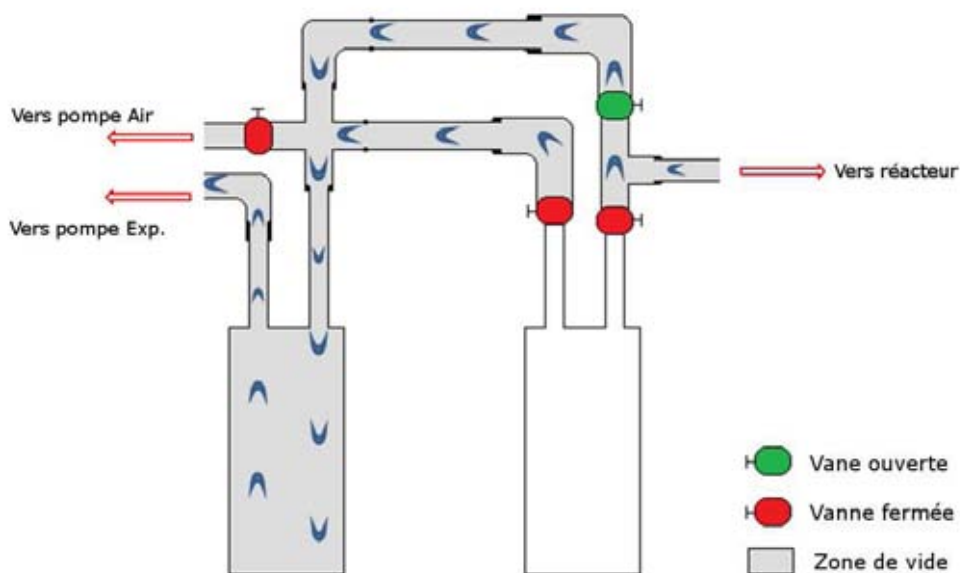


FIGURE 5.2: Mode de fonctionnement n°2 - Un piège utilisé

niques.

La mise en place d'un tel système nécessite l'utilisation de deux pompes :

1. Une première pompe primaire utilisée pour vider le réacteur après chaque ouverture,
2. Une seconde pompe primaire, à renouvellement d'huile, utilisée pour travailler sous gaz réactifs, lors des élaborations.

L'utilisation de deux pompes, pour des travaux différents, permet de ralentir la détérioration de celles-ci. En effet, c'est le pompage combiné de l'air ambiant (oxygène, eau, . . .) et des gaz non piégés issus des expériences qui corrode et détériore les pompes primaires.

Ainsi, avec la configuration mise en place, la pompe dite *pompe Air* n'aspire que de l'air tandis que la pompe dite *pompe Exp.* ne voit que les gaz issus des élaborations.

### 5.2.3 Caractérisation de l'interphase mixte de référence

#### 5.2.3.1 Morphologie des interphases mixtes $C^+$

Les matrices élaborées dans les conditions de référence ont été caractérisées sur les plans morphologique, chimique et structural.

Les figures 5.3 - 5.6, page 167 représentent les micrographies de la section des dépôts, après polissage, en fractographie et après attaque chimique par le réactif de Murakami.

La figure 5.3 est une section polie (Cross Section Polisher) de la matrice multicouche de référence : les couches de  $SiC_{CVD}$  apparaissent en clair alors que les couches fines issues des régimes transitoires (générant des dépôts enrichis en carbone) apparaissent foncées. Cette figure illustre la facilité de mise en œuvre d'une telle matrice. En effet, l'élaboration de ce dépôt multicouche est réalisable en 6 h. Dans le cas de l'élaboration d'une même matrice, en substituant les couches issues des régimes transitoires par du pyrocarbone, le temps de dépôt serait doublé (purges entre les couches, temps de dépôts du  $pyC$ ).

La micrographie présentée en figure 5.6 donne une idée de la force de la liaison entre le  $SiC_{CVD}$  et la couche  $C^+$ . A l'inverse de l'interface  $SiC_{CVD}/pyC$  pour laquelle il n'y avait pas de continuité, l'interface  $SiC_{CVD}/C^+$  est un continuum, caractéristique d'un régime transitoire associé à un gradient de composition. L'objectif d'une telle phase étant la déviation de fissure, la rupture qui y apparaîtrait pourrait être considérée comme cohésive (déviations dans l'interphase). La croissance de grains de  $SiC_{CVD}$  est rapidement arrêtée pendant le régime transitoire, ce qui laisse penser que l'augmentation de carbone dans l'interphase est rapide.

Les clichés MEB des figures 5.4 et 5.6 sont des fractographies des dépôts multicouches. Elles illustrent la texture de l'interphase  $C^+$ . A la différence du pyrocarbone, la couche  $C^+$  n'est pas lamellaire mais plutôt granuleuse. Ceci est dû à la présence des grains de  $SiC$  dans la phase. Lors

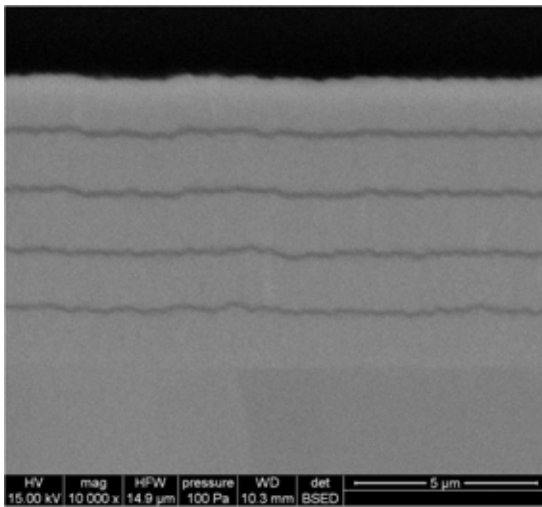


FIGURE 5.3: Micrographie de la section polie du dépôt multicouche - Les couches fines et noires représentent les dépôts riche en carbone issus des régimes transitoires

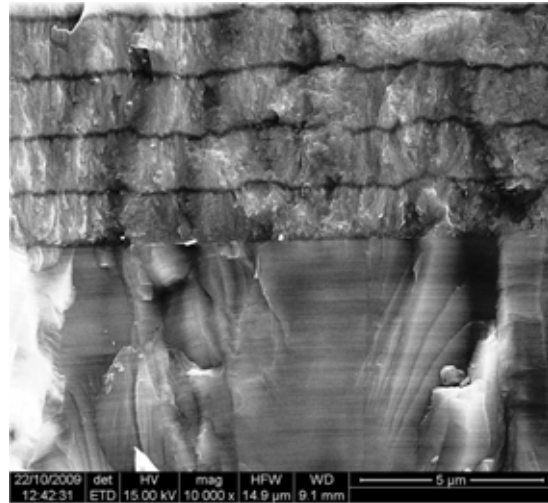


FIGURE 5.4: Micrographie de la fractographie d'un dépôt multicouche présentant les interphases mixtes de référence (couche noires)

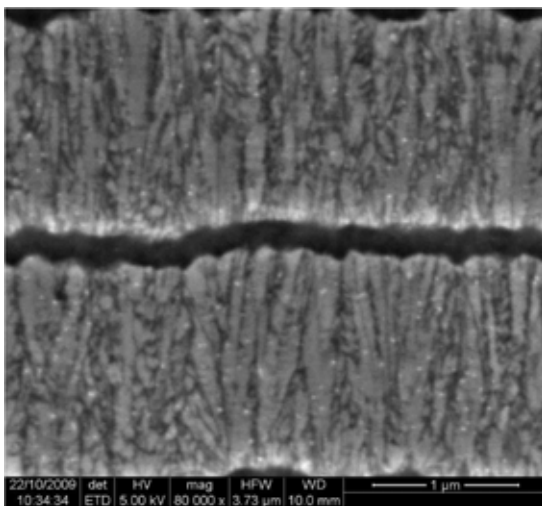


FIGURE 5.5: Micrographie d'une interphase mixte (conditions de référence) entre deux couches de SiC après une attaque chimique au réactif de Murakami

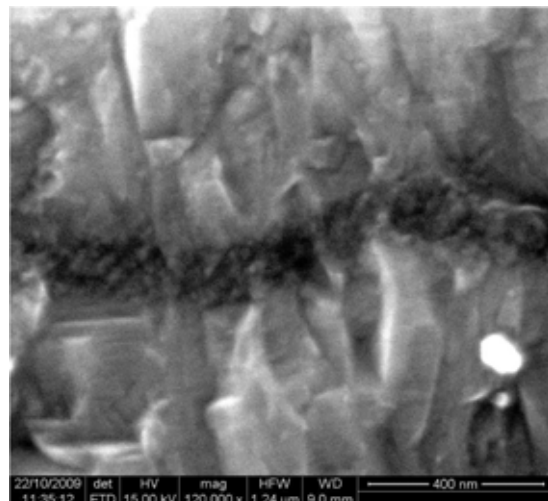


FIGURE 5.6: Agrandissement sur l'interphase mixte (conditions de référence)



des régimes transitoires, la croissance de  $SiC$  diminue et le carbone est déposé aux joints de grains, il s'agit de co-dépôts de carbone.

Finalement, le caractère anisotrope d'une phase étant guidée par le carbone (cas du pyrocarbone), la phase  $C^+$ , issue de régimes transitoires, doit son caractère anisotrope (et donc potentiellement déviateur) à la présence des co-dépôts de carbone aux joints de grains. Aussi, plus le taux de carbone sera important, plus le potentiel déviateur de cette phase sera grand. C'est pour cela que c'est l'ensemble taux de carbone + anisotropie des co-dépôts qui est important, et pas seulement l'un ou l'autre.

L'avantage de telles interphases mixtes réside dans leur propension à résister à la décohésion lors de l'apparition de contraintes résiduelles d'origine thermique. En effet, la forte cohésion existante entre les couches et, intrinsèquement, la couche  $C^+$  mixte, rendent l'ensemble de la matrice plus résistant lors de l'élaboration.

Si l'on calcule la contrainte résiduelle dans le  $SiC$  pour un bicouche  $pyC/SiC$ , on obtient la valeur :

$$\sigma_{SiC}^{th} = 1000 \text{ MPa}$$

$$\text{Avec : } \left\{ \begin{array}{l} E_{SiC} = 400 \text{ GPa} \\ \alpha_{SiC} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{pyC//} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \Delta T = 1000 \end{array} \right.$$

Dans le cas d'une phase  $C^+$ , une loi des mélange permet d'approximer cette contrainte résiduelle. Si  $V_{SiC} = V_C = 50 \%$ , on obtient un coefficient de dilatation thermique de l'interphase mixte de :

$$\alpha_{C^+} = (4,5 \cdot 10^{-6} \times 0,5) + (2 \cdot 10^{-6} \times 0,5) = 3,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Avec : } \left\{ \begin{array}{l} \alpha_{pyC//} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \end{array} \right.$$

Dans ce cas, la contrainte résiduelle dans le  $SiC$  pour un bicouche  $C^+/SiC$  est :

$$\sigma_{SiC}^{th} = 500 \text{ MPa}$$

$$\text{Avec : } \left\{ \begin{array}{l} E_{SiC} = 400 \text{ GPa} \\ \alpha_{SiC} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{C^+} = 3,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \Delta T = 1000 \end{array} \right.$$

Dans les conditions d'élaboration de référence (tableau 5.2), sur substrat plan, la vitesse de dépôt des interphases mixtes  $C^+$  est de l'ordre de  $900 \text{ nm.h}^{-1}$ .

### 5.2.3.2 Analyse chimique et structurale des interphases mixtes

#### Étude de la composition chimique de la couche $C^+$

Une analyse chimique (Spectroscopie Raman, Analyse Auger) de l'interphase mixte de référence a permis de déterminer la composition chimique de celle-ci. De plus, l'anisotropie du carbone présent dans la couche  $C^+$  a pu être étudiée par microspectroscopie Raman, de la même façon que l'a été le pyrocarbone.

La figure 5.7 présente l'évolution de la composition chimique (at.%), déterminé par spectroscopie Auger, d'un multicouche contenant les interphases mixtes  $C^+$ . L'analyse du  $SiC_{CVD}$  montre une quasi stœchiométrie du  $SiC$  déposé. Comme attendu, deux zones<sup>2</sup> pour lesquelles le taux de carbone augmente jusqu'à environ 60 % at. apparaissent. Ces deux zones correspondent aux régimes transitoires réalisés pendant le dépôt. L'augmentation du taux de carbone est rapide et semble atteindre un palier autour de 60 % at. sur une profondeur avoisinant les 70 nm. La présence de ce pallier dénote que, dans les conditions de référence, le taux de co-dépôt de carbone semble atteindre un maximum.

Enfin, l'analyse Auger est indicatrice du taux d'oxygène dans les dépôts. Celui-ci proche de 0% après décapage des premiers nanomètres du multicouche. Cette valeur est un indicateur de la bonne étanchéité du réacteur utilisé.

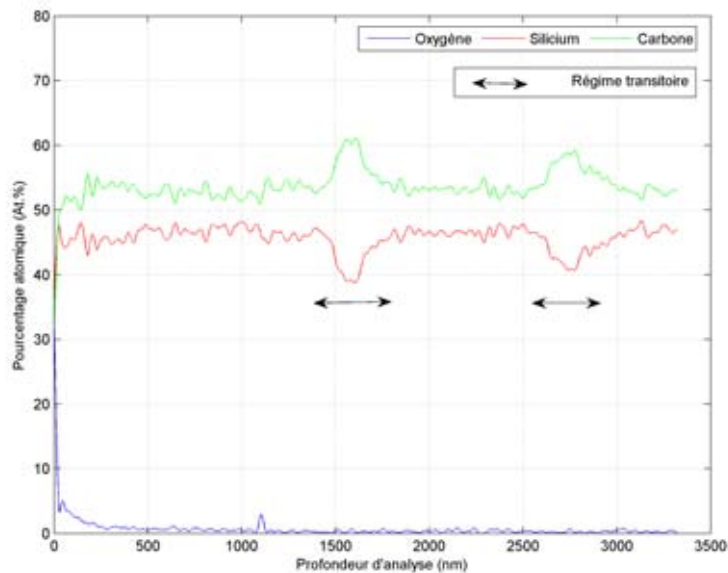


FIGURE 5.7: Analyse en profondeur par spectroscopie Auger d'un multicouche  $SiC_{CVD}/C^+$

Une analyse par spectroscopie Raman, réalisée sur l'ensemble du multicouche, est présentée sur la figure 5.8, page 171. Elle a été effectuée sur substrat cylindrique sur une fibre ZMI dont la section a été polie mécaniquement. L'analyse de ce profil montre bien l'apparition des bandes

2. l'analyse Auger n'a pas été réalisée sur l'ensemble du multicouche

caractéristiques de la présence de carbone, simultanément à la disparition (ou forte atténuation) des signaux issus du  $SiC$ . Le profil des concentrations (figure 5.9, page 171) nous renseigne sur l'épaisseur des couches de  $C^+$ , il existe une bonne corrélation entre ce profil et la micrographie du dépôt effectuée<sup>3</sup> (figure 5.10, page 171).

De façon à connaître le degré d'anisotropie du carbone présent dans les interphases  $C^+$ , une analyse similaire à celle effectuée sur le  $pyC$  a été réalisée. Le rapport d'aire et la largeur à mi-hauteur sont résumés ci-dessous (tableau 5.3).

Rapport d'air ( $R_A$ )	Largeur à mi-hauteur ( $cm^{-1}$ )
4,7	210

TABLE 5.3: Rapport d'aire et largeur à mi-hauteur du carbones présent dans l'interphase  $SiC^+$

La faible valeur du rapport  $R_A$  nous renseigne sur le potentiel du carbone présent dans l'interphase à dévier les fissures. Le pyrocarbone (type LHA ou LRe) présente généralement un rapport d'aire supérieur à 6, caractéristique d'une forte anisotropie. Ceci dénote une forte propension à dévier les fissures. Ainsi, dans les conditions d'élaboration de référence, le carbone présent dans l'interphase  $C^+$ , qui présente une valeur de  $R_A$  faible est faiblement anisotrope. Dans ces conditions, cette interphase ne devrait pas permettre la déviation des fissures.

### Étude de la structure de la couche $C^+$

Les travaux de Placide ont permis de caractériser la nanostructure de la couche issue d'un régime transitoires. La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour observer les transitions entre les couches et la structure de l'interphase issue du régime transitoire. La figure 5.11, page 172, est un cliché MET en Fond Clair Contrasté (FCC) de la matrice à interphase mixte élaborée par Placide.

La zone centrale correspond à l'interphase mixte  $C^+$  qui a été déposée. La distinction entre l'interphase mixte et les couches de  $SiC_{VD}$  qui l'entourent est nette. Il semble que la croissance de grains de  $SiC$  ait été modifiée par la coupure de l'alimentation en  $H_2$  lors du régime transitoire amenant au dépôt de l'interphase mixte.

La figure 5.12, page 172, correspond à un cliché MET haute résolution réalisé dans l'interphase mixte de référence.

A partir du cliché 5.12, la distance entre les franges peut être mesurée. Connaissant l'échelle de l'image, cette mesure permet de remonter à la valeur de la distance inter-plans. L'analyse de la

---

<sup>3</sup>. les couches de  $C^+$  ont été volontairement déposées sur des épaisseurs importantes pour l'étude par spectroscopie Raman

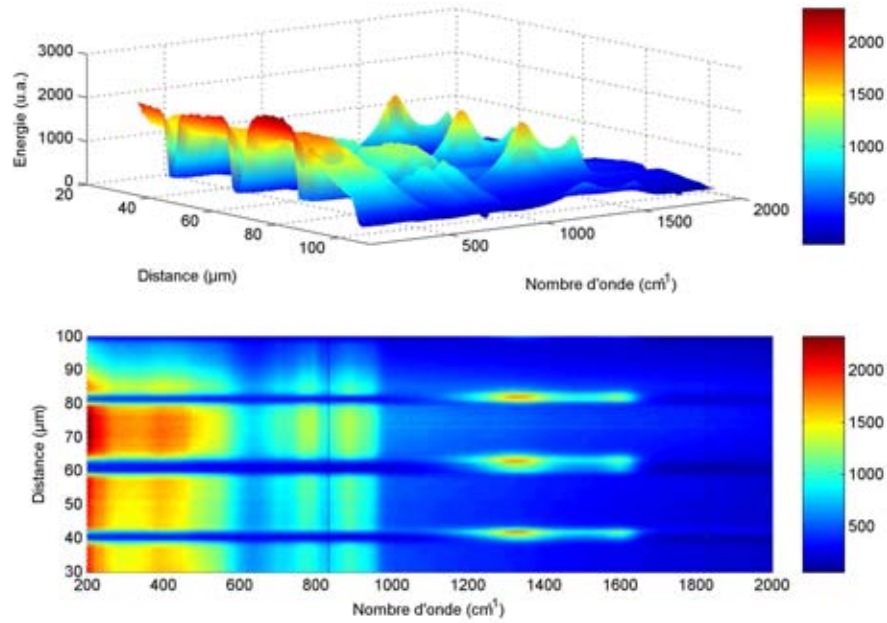


FIGURE 5.8: Analyse d'un multicouche  $SiC_{CVD}/C^+$  par spectroscopie Raman

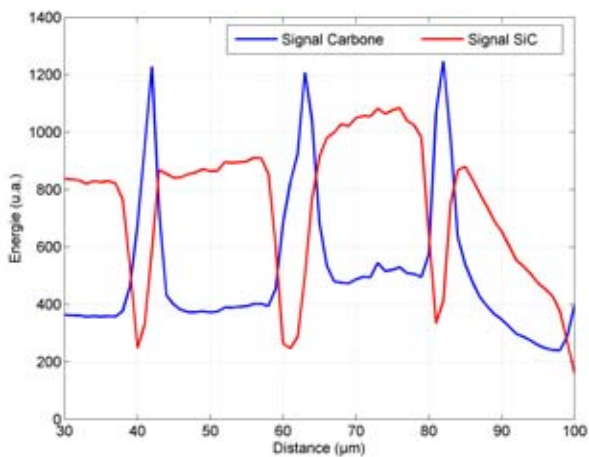


FIGURE 5.9: Profils des intensités des signaux du carbone et du  $SiC$  le long du dépôt multicouche référence

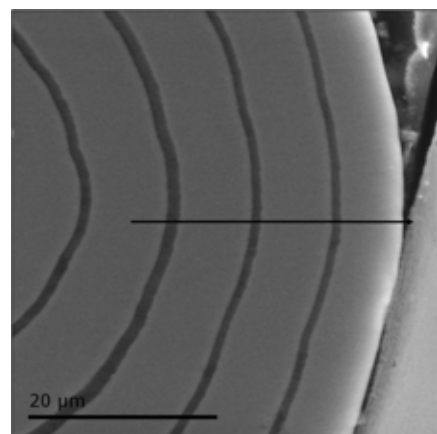


FIGURE 5.10: Micrographie du dépôt multicouche  $(SiC_{CVD}/C^+)_4/SiC_{CVD}$  sur une fibre ZMI - Le flèche noire donne le sens de l'analyse

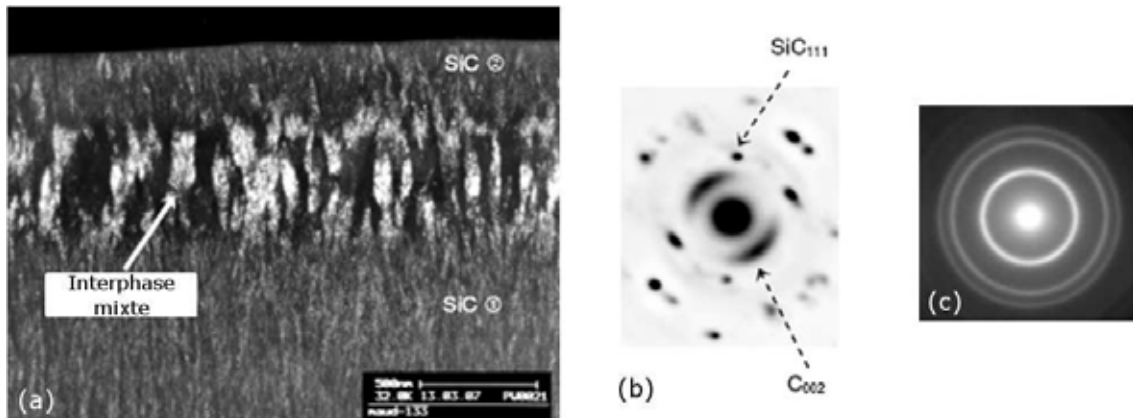


FIGURE 5.11: (a) Image en Fond Clair Contrasté d'un tri-couche  $SiC/c^+/SiC$  et clichés de Diffraction Électronique en Aire Sélectionnée (DEAS) du (b)  $SiC$  et (c) de la couche  $C^+$  issue du régime transitoire selon les travaux de Placide [76]

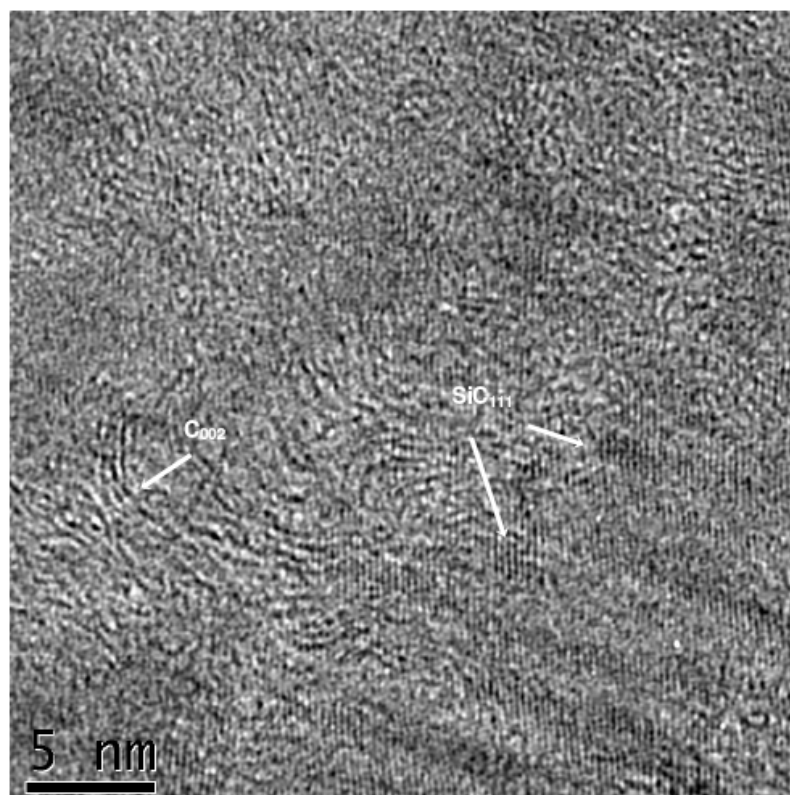


FIGURE 5.12: Cliché haute résolution (HR) de l'interphase mixte  $C^+$  selon les travaux de Placide [76]

figure montre clairement la coexistence de deux phases : la carbure de silicium et le carbone.

#### 5.2.4 Conclusions sur la matrice multicouche à interphases mixtes de référence

Comme mentionné ci-avant, la faible anisotropie des carbones ne rend pas facile la déviation des fissures dans la couche  $C^+$ . Le degré d'anisotropie est un point important dans le cadre d'une utilisation de ces interphases. En effet, la présence de grains de  $SiC$  dans cette couche implique la nécessité d'obtenir des grains de carbone dont l'anisotropie sera forte, de façon à pouvoir dévier les fissures, malgré la mixité de la phase.

Ainsi, une étude d'élaboration focalisée sur l'augmentation de l'anisotropie des co-dépôts de carbone doit être réalisée de façon à dégager des tendances et à connaître les paramètres déterminants concernant l'amélioration de cette propriété des carbones.

### 5.3 Amélioration de l'anisotropie du carbone de l'interphase mixte

#### 5.3.1 Paramètres étudiés

L'étude de l'anisotropie des carbones issus du précurseur  $MTS$  n'a jamais été étudié dans la littérature. L'augmentation de l'anisotropie et l'étude paramétrique qui en découle ont donc été exploratoires.

Les travaux de Loumagne [51] sur la décomposition du  $MTS$  ont permis de relier l'apport en carbone dans le  $SiC$  à la présence de la molécule de méthane  $CH_4$  (via la création du radical  $CH_3^\bullet$ ) dans la phase gazeuse.

L'étude des dépôts de pyrocarbones via le précurseur  $CH_4$  a alors servi de base de données paramètres pour l'étude de l'amélioration du carbone issu du précurseur  $MTS$ .

- la pression  $P$
- la température  $T$
- le temps de séjour (via le débit de  $MTS$ )
- le gaz diluant

Le but de cette étude était de déterminer le (ou les) paramètre(s) qui a(ont) l'impact le plus important sur l'anisotropie des carbones qui sont co-dépôtés dans ces conditions d'élaborations.

De façon à limiter le nombre d'expériences à réaliser, deux plans d'expérience (ayant des parties communes) ont été mis en place de façon à faire apparaître des axes de recherche pour l'amélioration de l'anisotropie :

- un premier pour lequel le débit de gaz Argon est resté nul : ce plan permet alors de connaître l'influence des paramètres température, pression et débit de  $MTS$ ,

– un deuxième plan pour lequel le débit de  $MTS$  a été fixé à 150 sccm et où l'influence du débit d'argon a été analysé. Quand l'argon est utilisé, son débit ( $Q_{Ar}$ ) est égal à 474 sccm.

Les paramètres d'entrées (paramètres d'élaboration) et les réponses des deux plans sont résumés dans le tableau suivant (tableau 5.4) :

Entrées - Limites hautes/basses	Réponses
Température (°C) - 900/1000	Taux de carbone (%at.C)
Pression (kPa) - 5/10	Rapport d'aire $R_A$
Débit de $MTS$ (sccm) - 150/300	
Gaz additionnel - $Ar$ ou $H_2$	

TABLE 5.4: Entrées et réponses du plan d'expérience mis en place pour l'amélioration de l'anisotropie des carbonés co-déposés

Le choix de ces entrées a entraîné un choix dans les élaborations. Concernant celles-ci, les limites du plan d'expérience ont été imposées par les moyens d'élaboration.

Les figures 5.13 et 5.14 illustrent les limites de chacun de ces plans.

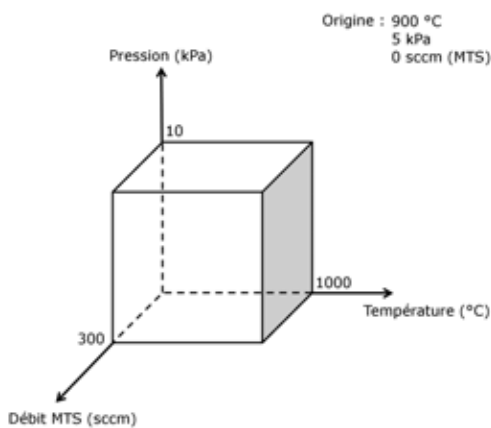


FIGURE 5.13: Représentation schématique du plan d'expérience à débit d'argon nul

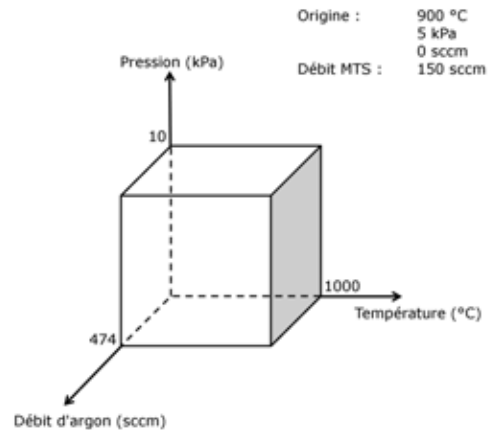


FIGURE 5.14: Représentation schématique du plan d'expérience à débit de  $MTS$  imposé (150 sccm)

En plus des conditions aux limites de ces plans, des élaborations ont été réalisées, à l'intérieur et à l'extérieur de ceux-ci.

Enfin, les interphases mixtes étant déposées après des couches de  $SiC_{CVD}$ , certains systèmes de paramètres de procédé, plus particulièrement les systèmes alliant hautes pressions et débits

de précurseurs faibles, entraînent des régimes transitoires longs avant d'arriver au système voulu (stabilisation de la valeur de pression). Il est donc clair que, dans certaines conditions, les régimes transitoires peuvent être associés à des changements de pression (transitoires en pression), à la place des changements de compositions chimiques (diminution du débit de  $H_2$ , comme dans l'état de référence).

### 5.3.2 Caractérisations chimique et structurale des interphases mixtes à anisotropie augmentée

#### 5.3.2.1 Analyse texturale des interphases mixtes

Par analogie à l'étude réalisée sur les pyrocarbones, l'analyse par microspectroscopie Raman a été choisie pour caractériser l'anisotropie des co-dépôts de carbone. La largeur à mi-hauteur et le rapport d'aire (noté  $R_A$ ) entre les signaux du carbone sans et avec polariseur croisé, ont été les indices de l'anisotropie des co-dépôts de carbone.

#### Impact du laser et méthode de mesure

L'étude par spectroscopie Raman a fait l'objet d'un soin particulier, concernant l'impact du Laser du spectromètre sur la dégradation des interphases mixtes.

De la même manière qu'au chapitre 4, paragraphe 4.2.2.2, page 114, nous avons remarqué que le laser du spectromètre Raman dégradait les interphases. La figure 5.15, page 176, présente une micrographie d'une zone de l'interphase endommagée après irradiation sous le Laser du spectromètre le temps d'une analyse de 50 s.

Cette zone, d'environ  $1 \mu m^2$ , correspond exactement à la zone d'analyse de l'interphase mixte.

D'autres analyses ont été réalisées avec un filtre atténuateur de puissance, ce qui se traduit par la disparition de marque sur l'interphase mixte et une diminution de la valeur de l'anisotropie calculée à partir des rapports d'aire.

Le Laser a donc un impact non négligeable sur l'organisation des carbonés présents dans l'interphase mixte. Deux hypothèses peuvent être émises :

- la première est qu'il existe un activation local qui entraine une graphitisation des co-dépôts de carbone présent dans l'interphase mixte. La modification structurale (graphitisation ou amorphisation) de carbone a déjà été observée [111, 112],
- la seconde est que l'échauffement local entraine la rupture de certaines liaisons chimiques avec le carbone. L'analyse étant effectuée sous air, il peut y avoir une oxydation privilégiée de certains carbonés, mal organisés. Ainsi, au cours de l'analyse, les carbonés analysés seraient les mieux organisés et l'anisotropie en serait artificiellement augmentée.

L'utilisation du filtre atténuateur de puissance s'avère donc indispensable pour comparer les



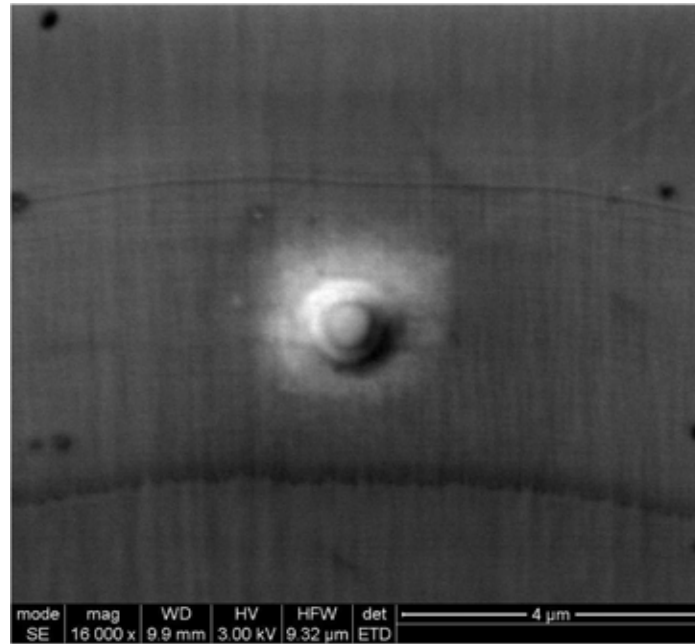


FIGURE 5.15: Dégradation de l'interphase mixte après irradiation Laser, suite à l'analyse par spectrométrie Raman

valeurs des rapports d'aires  $R_A$  de chacune des couches.

Enfin, bien qu'elles ne soient pas représentées sur les schémas, les erreurs de mesures ont été calculées. Pour ce faire, sur chaque interphase mixte, dix analyses ont été effectuées afin d'obtenir une valeur et son erreur associée.

### Étude du plan N°1 (Débit d'argon nul)

La figure 5.16, page 177, présente les indices d'anisotropie relatifs à la texture des couches  $C^+$  pour chacune des élaborations associées au plan N°1 (absence d'argon).

Cette représentation schématique reprend le cube du plan d'expérience. A chaque coin, on retrouve un point dont la couleur, associée à la barre de couleur, renseigne sur la valeur du rapport d'aire  $R_A$ . La taille des points, quant à elle, donne une indication de comparaison pour les largeurs à mi-hauteur des signaux, pour plus de clarté, ces valeurs sont indexées.

Cette représentation permet de distinguer rapidement les paramètres qui influencent la largeur à mi-hauteur et le rapport d'aire.

Pour le plan n°1, pour lequel l'argon n'est pas été utilisé, le paramètre principal qui semble influencer sur la valeur du rapport d'aire est le débit de  $MTS$ . Quel que soit l'état initial, une augmentation du débit de  $MTS$  de 150 sccm à 300 sccm entraîne une hausse de la valeur de  $R_A$  qui dépasse les 7, sauf pour le cas particulier du système [900 °C - 10 kPa] pour lequel une augmentation du débit de  $MTS$  ne modifie pas le rapport d'aire qui reste égal à 5.

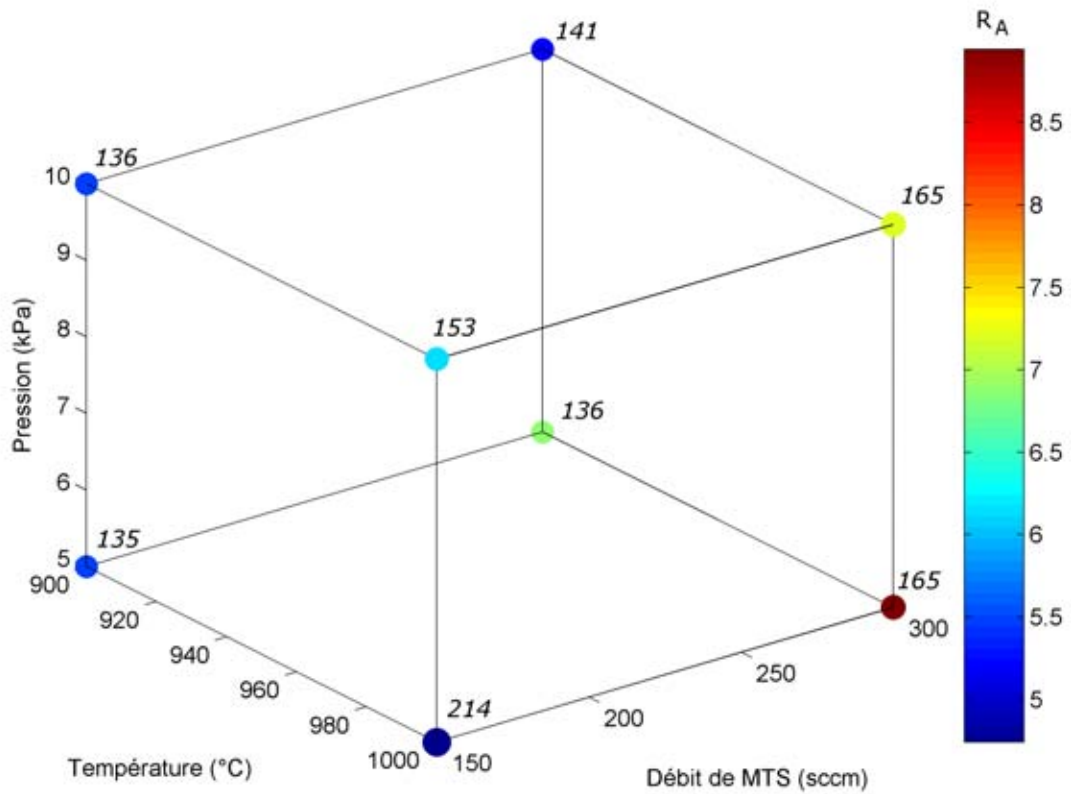


FIGURE 5.16: Représentation schématique des indices d'anisotropie des couches  $C^+$  pour le plan d'expérience à débit d'argon nul - Les indexations des points correspondent à la largeur à mi-hauteur de la bande D du carbone, en  $\text{cm}^{-1}$

Si l'on se base sur les essais d'élaboration à 300 sccm (qui fournissent les rapports  $R_A$  les plus élevés), une diminution de la pression engendre une hausse de la valeur de  $R_A$ . Ce changement de pression implique une baisse du temps de séjour des précurseurs dans la zone réactionnelle de 3,6 s à 1,8 s. Ce passage rapide de la phase gazeuse dans la zone réactionnelle pourrait expliquer l'augmentation du rapport d'aire et donc de l'anisotropie de la couche  $C^+$  associée au système de paramètres [300 sccm].

La non maturation de la phase gazeuse empêche la formation de précurseurs dont les chaînes carbonées sont plus longues (moins de recombinaisons entre les espèces radicalaires). Ainsi, pour ce système à temps de séjour faible, ces molécules qui n'ont pas le temps de se recomposer sont à l'origine des co-dépôts de carbone (typiquement  $\bullet\text{CH}_3$ ). Pour ces interphases  $C^+$ , la valeur de la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de  $150 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui dénote une bonne organisation (intra-plan) des plans de carbone. Ceci est confirmé par les travaux de Le Poche [108] qui a montré l'intérêt de tels précurseurs pour l'obtention de pyrocarbone dont les plans sont hautement organisés. En effet, dans le cas d'un dépôt de pyrocarbone par les précurseurs type  $\text{CH}_4$ , la croissance des plans de carbone s'effectue latéralement, et donne lieu à des plans de carbones hautement organisés.

Finalement, l'augmentation de l'anisotropie associée à la diminution de la pression peut être imputée à la diminution du temps de séjour. En effet, celle-ci favorise l'obtention de précurseurs, générateurs d'une bonne organisation des plans de carbone.

Enfin, il semble qu'une augmentation de la température de croissance des interphases (1000 °C) soit aussi propice à la création de couches de carbone possédant une bonne anisotropie. Une augmentation de la température de la zone chaude permet de fournir l'énergie nécessaire pour dépasser les seuils d'énergie d'activation à l'origine de la formation des précurseurs moléculaires du carbone.

La figure 5.17 reprend les données du cube d'anisotropie du plan N°1 en 2D. Les essais en dehors du plan sont présentés et les erreurs de mesure  $y$  sont ajoutées.

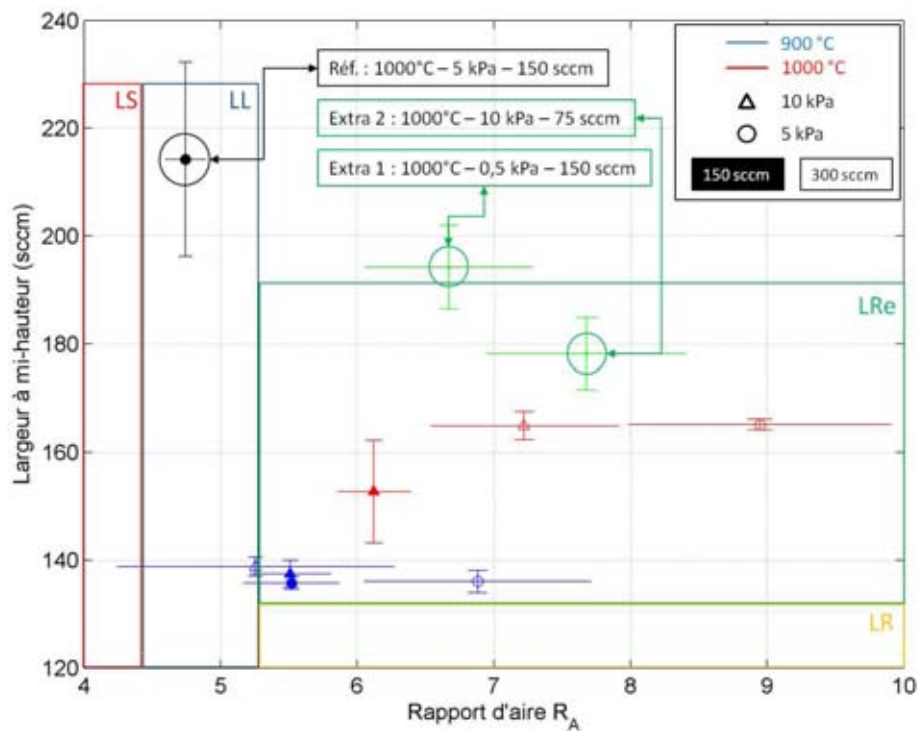


FIGURE 5.17: Représentation schématique des indices d'anisotropie des couches  $C^+$  pour le plan d'expérience sans ajout d'argon

Malgré les erreurs liées aux incertitudes de mesure, cette représentation confirme les hypothèses précédentes. Par rapport à l'essai référence, l'anisotropie des interphases mixtes a été augmentée. Des couches dont les carbones sont assimilés à des pyrocarbones Laminaires Rugueux (LR) ou Laminaires Régénérés (LRe) ont été élaborées.

Concernant les essais supplémentaires, l'essai "extra 1" présente une bonne anisotropie qui peut être due à la très faible pression utilisée (0,5 kPa) qui entraîne un temps de séjour de 0,4 s. L'essai noté "extra 2" présente aussi une forte anisotropie. Pourtant le calcul du temps de séjour donne une valeur de 14,5 s (due au débit très faible). Dans ces conditions, il y a une forte maturation de la phase gazeuse; il est envisageable que la recombinaison de précurseurs ait eu lieu et qu'elle ait entraîné la formation de molécules dont la longueur des chaînes carbonées s'approche de celle du propane, utilisé pour le dépôt conventionnel du *pyC*. On peut aussi émettre l'hypothèse de la formation de

cycles carbonés, donnant aussi lieu au dépôt de carbone anisotrope. La largeur à mi-hauteur pour cet essai ( $180 \text{ cm}^{-1}$ ) dénote une mauvaise organisation des plans de carbone. Généralement, c'est la présence de précurseurs HAP (Hydrocarbure aromatique polycyclique) ou HPAP (Hydrocarbure Partiellement aromatique polycyclique) qui entraîne une mauvaise organisation intra-plan, sans altérer l'organisation global du carbone (organisation inter-plan).

### Étude du plan N°2

La figure 5.18 présente les indices d'anisotropie des couches  $C^+$  pour chacune des élaborations associées au plan N°2 (ajout d'argon).

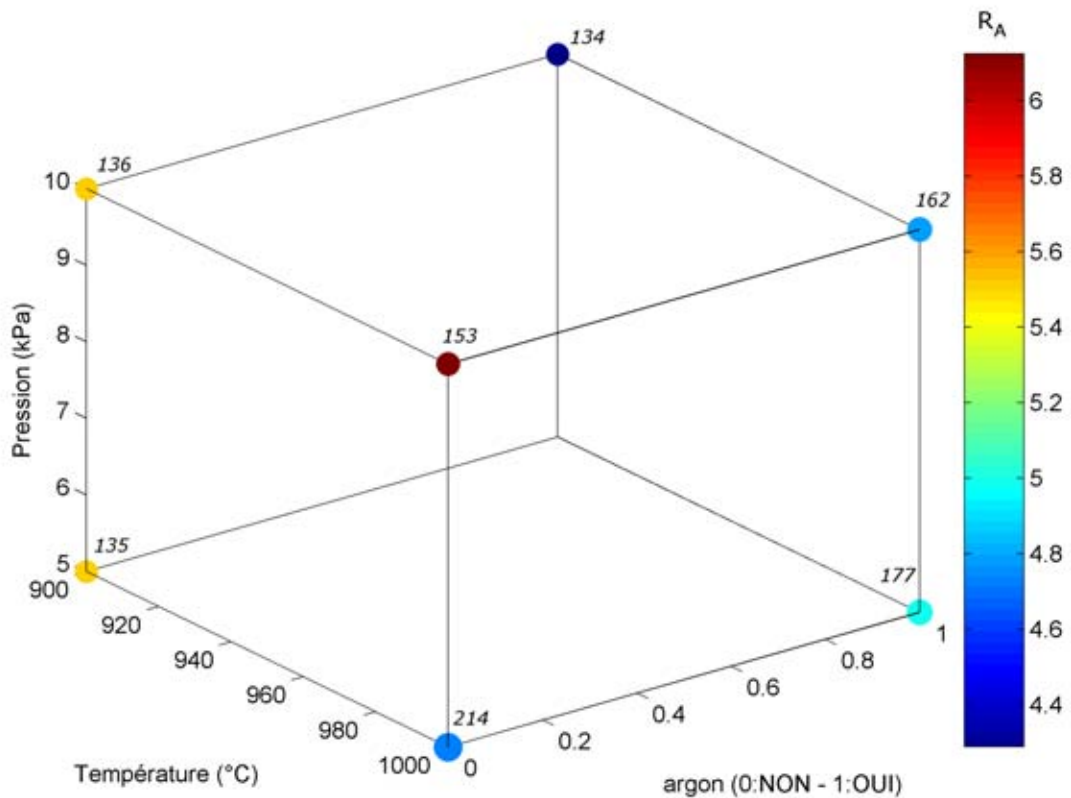


FIGURE 5.18: Représentation schématique des indices d'anisotropie des couches  $C^+$  pour le plan d'expérience à débit de MTS de 150 sccm et ajout d'argon

La tendance qui ressort est que la présence d'argon dans le réacteur limite l'organisation des carbonés. Ceci se confirme à la lecture des valeurs des rapports d'aire si l'on compare les deux plans. En effet, quatre points du plan N°2 se trouvent également dans le plan N°1 (tableau 5.5, page 180). En effet, ces points, qui dans le plan N°1, correspondaient aux plus faibles valeurs des rapports d'aire  $R_A$  sont, dans le plan N°2, ceux qui présentent les valeurs les plus élevées. L'ajout d'argon dans la phase gazeuse initiale dilue le MTS, ce qui peut entraîner une diminution du taux de carbone dans l'interphase  $C^+$  et, par conséquent une diminution de l'anisotropie.

Température (°C)	Pression (kPa)	Débit d'argon (sccm)
900	5	0
900	10	0
1000	5	0
1000	10	0

TABLE 5.5: Système de paramètres communs entre les deux plans

Concernant les paramètres pris indépendamment, comme pour le plan N°1, il apparaît qu'une élévation de la température entraîne une amélioration de l'anisotropie des interphases mixtes.

Ainsi, l'ajout d'argon au précurseur *MTS* (seul dans le plan N°1) ne permet pas d'améliorer l'anisotropie des carbonés présents dans l'interphase mixte.

On remarque qu'il manque un point dans le plan N°2, correspondant au système de paramètres [900 °C - 5 kPa - Ar]. Ce point n'a pas été intégré au cube des anisotropies car le carbone n'a pas été détecté dans l'interphase mixte correspondante lors de l'analyse.

### 5.3.2.2 Analyse chimique des interphases mixtes

La deuxième propriété importante dans l'élaboration des interphases mixtes  $C^+$  est leur teneur en carbone. Chaque interphase mixte  $C^+$  a été analysée en EDS, de façon à estimer<sup>4</sup> leur taux de carbone.

Bien que le taux de carbone ne soit pas directement corrélé à son anisotropie, il reste important. En effet, même si une couche  $C^+$  présente un taux de carbone important pour une anisotropie associée moyenne, elle pourrait être plus appropriée qu'une couche présentant des co-dépôts de carbone dont l'anisotropie est forte mais dont la concentration est faible.

La figure 5.19, page 181 présente un spectre en énergie correspondant à une analyse effectuée sur l'ensemble de la zone caractérisée. Cette analyse préliminaire permet de savoir quelles sont les espèces majoritaires en présence dans les couches déposées. Les cartographies issues des analyses EDS réalisées sur les matrices multicouches sont présentées par la figure 5.20, page 181.

Les cartographies permettent de visualiser, qualitativement, les compositions chimiques de chaque couche. Le choix des éléments à analyser est fonction des résultats issus de l'analyse EDS réalisée sur l'ensemble de la zone d'intérêt.

---

<sup>4</sup> L'analyse EDS est une analyse semi-quantitative

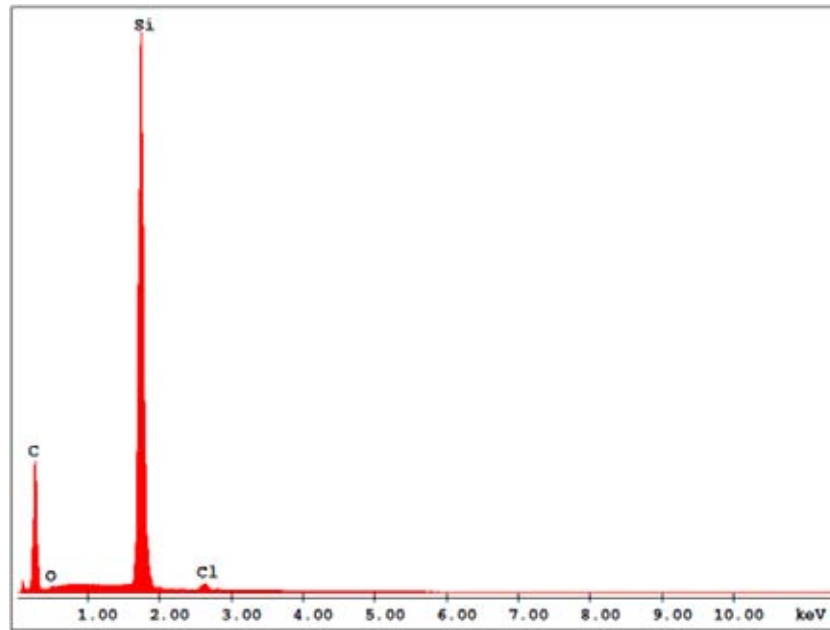


FIGURE 5.19: Spectre en énergie (EDS) de l'ensemble de la matrice multicouche analysée

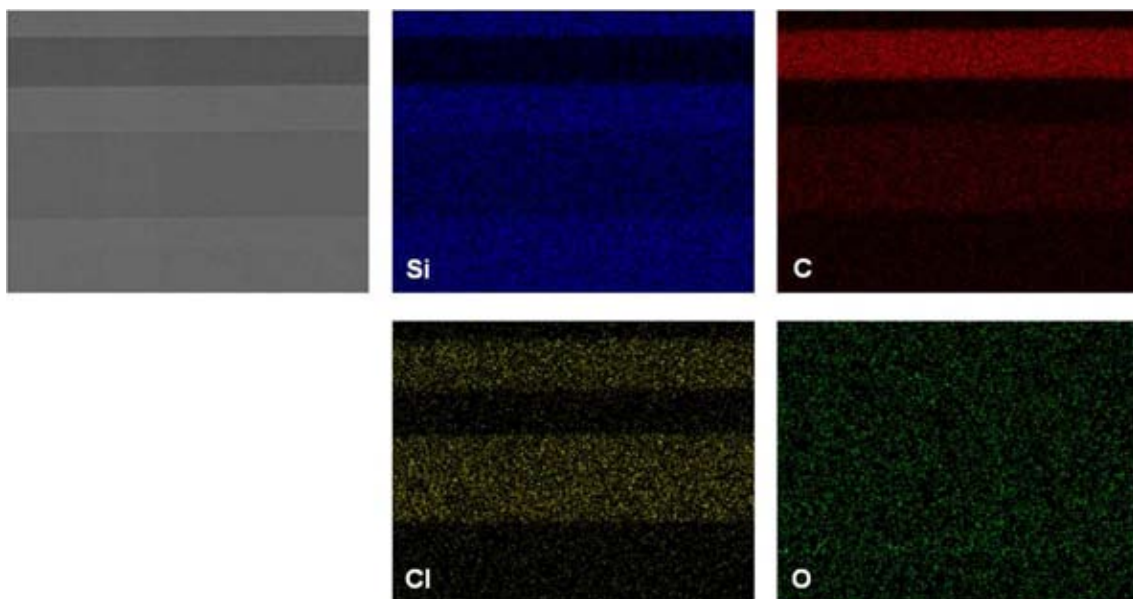


FIGURE 5.20: Cartographies de concentrations des espèces dans la matrice multicouche

Les cartographies, une fois réalisées, peuvent être traitées ultérieurement de façon à mesurer, par analyses locales (pointés), la composition de chacune des couches, de  $SiC_{CVD}$  ou des interphases mixtes. Toutes les cartographies effectuées ne seront pas représentées dans ce chapitre pour une raison de facilité de lecture.

Il faut noter que les résultats issus des analyses EDS sont semi-quantitatifs, les erreurs associées aux mesures réalisées peuvent atteindre plus de 10%. Ainsi, c'est la comparaison entre les différentes couches qui est visée et non les caractéristiques propres de chacune d'elle.

Ainsi, de façon à pouvoir "comparer" les résultats, les analyses ont été réalisées dans des conditions similaires (tension d'accélération, taille du spot, diamètre du diaphragme, grandissement, ...).

Les contrastes des cartographies des éléments donnent rapidement une idée des variations de composition chimique entre les couches. Sur la matrice multicouche présentée par la figure 5.20, on remarque rapidement que la première interphase (en bas) est moins riche en carbone que la deuxième. L'enrichissement en carbone est confirmé par la lecture de la cartographie liée à l'élément "carbone" (en rouge). Enfin, on remarque la présence de chlore dans les interphases mixtes, probablement issu du précurseur *MTS*.

Pour chaque matrice analysée, des clichés en électrons secondaires et rétrodiffusés ont été réalisés. Ces clichés nous ont permis de confirmer les phénomènes transitoires associés, généralement, au changement de la pression de travail.

La figure 5.21, page 183, est une micrographie d'une section polie d'une matrice multicouche dont la première interphase mixte (celle du bas) a été déposée dans le système de conditions [1000 °C - **10 kPa** - 150 sccm (*MTS*)], issu d'un essai propre au plan N°1. La couche de  $SiC_{CVD}$ , qui a été déposée préalablement, a nécessité la mise en pression à **5 kPa** du réacteur. Ainsi, il semble que, le début de l'interphase mixte (apparemment plus riche en carbone) soit issu d'un régime transitoire en pression, du au passage de 5 kPa à 10 kPa.

Pourtant, le contraste chimique entre le début de l'interphase mixte et son "milieu" (lorsque le régime permanent est atteint) montre qu'il y a une différence de concentration en carbone entre ces deux zones. Ainsi, la teneur en carbone du début de l'interphase n'est pas seulement liée à l'augmentation de la pression mais probablement à autre paramètre associé à l'élaboration.

Pour faire monter la pression de 5 à 10 kPa, la vanne motorisée, régulatrice de la pression, est totalement fermée. Dans ces conditions, le gaz dans le réacteur s'accumule et le temps de séjour augmente fortement dans la zone chaude. La maturation des précurseurs pendant cette période est probablement à l'origine de cet enrichissement en carbone, présent au début du transitoire. Lorsque la pression de travail (10 kPa) est atteinte, la vanne s'ouvre pour assurer une pression et le temps de séjour diminue, entraînant une modification de la composition chimique du dépôt en cours.

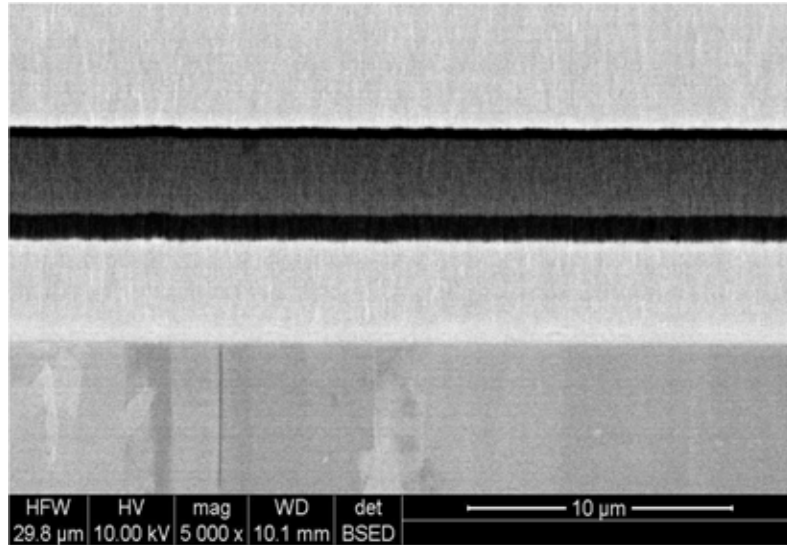


FIGURE 5.21: Cartographie d'une section d'un multicouche à interphase mixte ( $SiC/C^+/SiC$ ) présentant un régime transitoire en pression à ses frontières

Le même phénomène est observé à la fin de l'élaboration de l'interphase mixte. A ce moment, pour déposer à nouveau une couche de  $SiC_{CVD}$ , la pression est fixée à 5 kPa. Le passage de 10 kPa à 5 kPa est brutal et la vitesse d'ouverture et de fermeture de la vanne ne permet pas à la pression d'atteindre rapidement la pression de 5 kPa de façon stable. En effet, lors du passage à 5 kPa, la vanne s'ouvre et la pression chute en dessous de 5 kPa, le temps que la vanne se referme pour réguler. Ainsi, pour faire remonter la pression à 5 kPa, la vanne reste fermée et les gaz précurseurs s'accumulent dans le réacteur, générant ainsi une forte maturation de la phase gazeuse, avec des temps de séjour très élevés.

Il apparaît donc clairement que le temps de séjour des espèces dans la zone réactionnelle est un paramètre clé pour l'augmentation du taux de carbone dans les interphases mixtes.

La figure 5.22, page 184, correspond au profil EDS, réalisé sur la matrice présentée à la figure 5.21.

On remarque clairement que le début et la fin de l'élaboration de l'interphase mixte sont caractérisés par une "augmentation" du taux de carbone. Ces indications correspondent bien avec les modifications du contraste chimique observées à la figure 5.21.

Ainsi, de façon à caractériser les interphases mixtes quand le régime permanent est atteint, les temps de dépôts sont modifiés (généralement augmentés) de façon à obtenir une couche  $C^+$  dont les conditions d'élaboration sont connues et suffisamment épaisses pour la caractériser. Cette façon de procéder est seulement mise en place pour étudier les interphases mixtes  $C^+$  indépendamment de la matrice.

Dans le cadre de l'élaboration de matrices multicouches avec interphases mixtes, et si celles-ci nécessitaient des conditions de pression différentes de celles utilisées pour les dépôts de  $SiC_{CVD}$ , les conditions d'élaboration du  $SiC_{CVD}$  pourraient être modifiées de façon que les gradients de



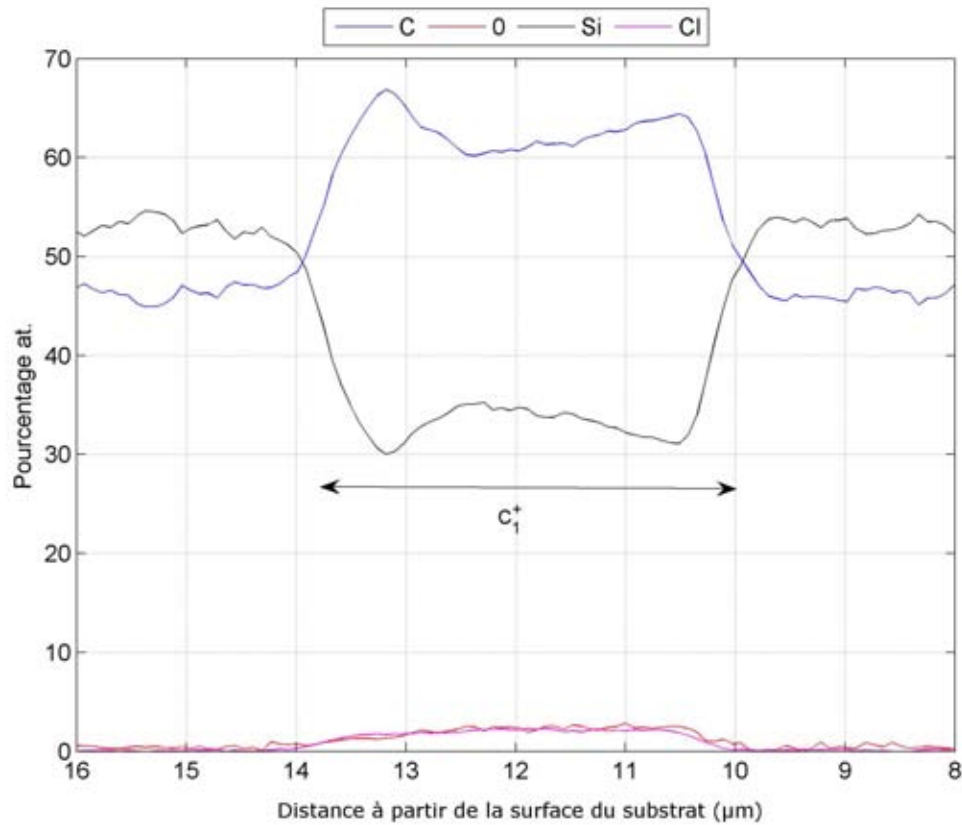


FIGURE 5.22: Analyse EDS en profil sur la matrice multicouche illustrée à la figure 5.21

composition entre les couches se déroulent sans transitoire en pression.

### Étude du plan N°1

Les modes présentations utilisées pour étudier l'anisotropie des co-dépôts de carbone de chacun des plans ont été réutilisées pour présenter des taux de carbone dans les interphases mixtes.

La figure 5.23, page 185 représente le cube des taux de carbone pour le plan N°1, pour lequel la gaz additionnel argon n'a pas été utilisé.

Le premier résultat à extraire de cette représentation concerne la température de dépôt des interphases. Il apparait que le choix de la température de 1000 °C favorise les taux de carbone les plus élevés. Ensuite, de façon globale, l'utilisation d'un débit de *MTS* plus faible (150 sccm) semble aussi plus propice à l'augmentation de ce taux de carbone. Concernant la relation débit/pression, les comparaisons sont plus délicates. En effet, pour une pression de 5 kPa, les taux de carbone sont de 54 % pour 150 sccm de *MTS* et 57 % pour 300 sccm. La différence entre ces valeurs est faible et, compte tenu des erreurs liées à ce type d'analyse, la comparaison qui en découle est inutile.

Les erreurs associées à l'analyse sont telles qu'il est parfois délicat de comparer directement les valeurs des concentrations en carbone. Il est plus judicieux de se baser sur les grandes différences

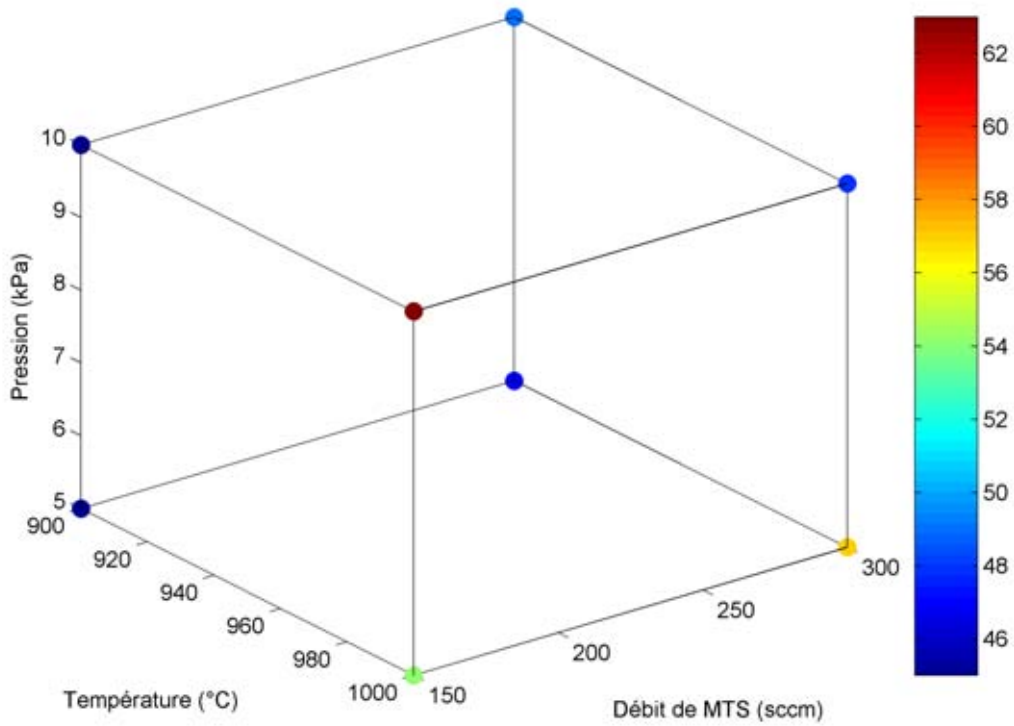


FIGURE 5.23: Représentation schématique des taux de carbone des couches  $C^+$  pour le plan d'expérience à débit d'argon nul

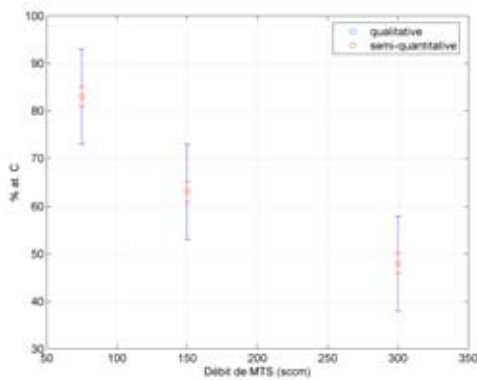


FIGURE 5.24: Représentation de l'influence du temps de séjour sur le taux de carbone des couches  $C^+$ , via l'influence du débit de  $MTS$  pour le plan N°1 - Température : 1000 °C / Pression : 10 kPa

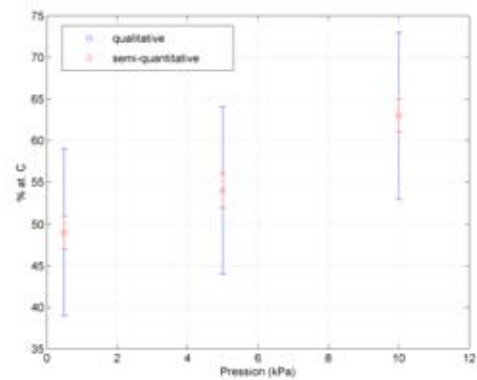


FIGURE 5.25: Représentation de l'influence du temps de séjour sur le taux de carbone des couches  $C^+$ , via l'influence de la pression de travail pour le plan N°1 - Température : 1000 °C / Débit de  $MTS$  : 150 sccm

de valeurs pour pouvoir extraire des tendances quant à l'influence des paramètres d'élaboration.

Les figures 5.24 et 5.25, page 185, présentent les évolutions des taux de carbone pour différents débits de *MTS* (à 1000 °C et 10 kPa - figure 5.24) et différentes pressions (à 1000 °C et 150 sccm de *MTS* - figure 5.25). Ces graphiques intègrent des conditions d'élaboration en dehors du plan d'expérience de façon à vérifier les tendances déduites du cube des taux de carbone pour le plan N°1.

Ces deux analyses permettent de conclure sur l'influence du temps de séjour : une augmentation de la pression de travail revient, tout comme une diminution du débit de *MTS*, à augmenter le temps de séjour des espèces dans la zone réactionnelle. La lecture de ces deux graphiques permet donc de confirmer ce qui a été observé via la micrographie 5.21 et le profil 5.22, à savoir, le temps de séjour est le paramètre principal qui contrôle le taux de carbone dans les interphases mixtes  $C^+$ . Une augmentation de ce dernier amène à une maturation de la phase gazeuse. Ainsi, la décomposition du *MTS* peut entraîner la formation d'espèces dont les chaînes carbonées sont plus longues ( $C_3$  ou plus), ce qui amène à des taux de carbones plus importants dans les dépôts.

Pour le plan N°1, le système de paramètres le plus intéressant pour déposer des interphases mixtes avec un taux de carbone maximal est le suivant :

**1000 °C - 10 kPa - 150 sccm**

Si l'on considère les essais en dehors des limites du plan, un débit de *MTS* plus faible (75 sccm pour l'essai) serait encore plus avantageux.

### Étude du plan N°2

La figure 5.26, page 187, présente le cube des taux de carbone pour le plan N°2, pour lequel le gaz additionnel argon a été utilisé (à 474 sccm) et le débit de *MTS* fixé à 150 sccm.

Dans ce plan aussi, le premier résultat marquant est l'importance générale du choix de la température sur le taux de carbone dans les interphases mixtes. A 900 °C, quelles que soient les conditions de pression et de présence d'argon, les taux de carbone dans les couches  $C^+$  sont plus faibles. A des températures plus élevées, on peut émettre l'hypothèse que l'obtention d'espèces favorables à l'enrichissement des couches en carbone, est favorisée. En effet, l'augmentation de la température permet de fournir l'énergie nécessaire à la création d'espèces qui ne seraient pas formées à température plus basses.

Si l'on se place dans la section correspondant à la température de 1000 °C, on peut déduire les tendances des deux paramètres restants :

- un travail à plus haute pression (10 kPa au lieu de 5 kPa) permet d'atteindre des taux de carbone plus importants.

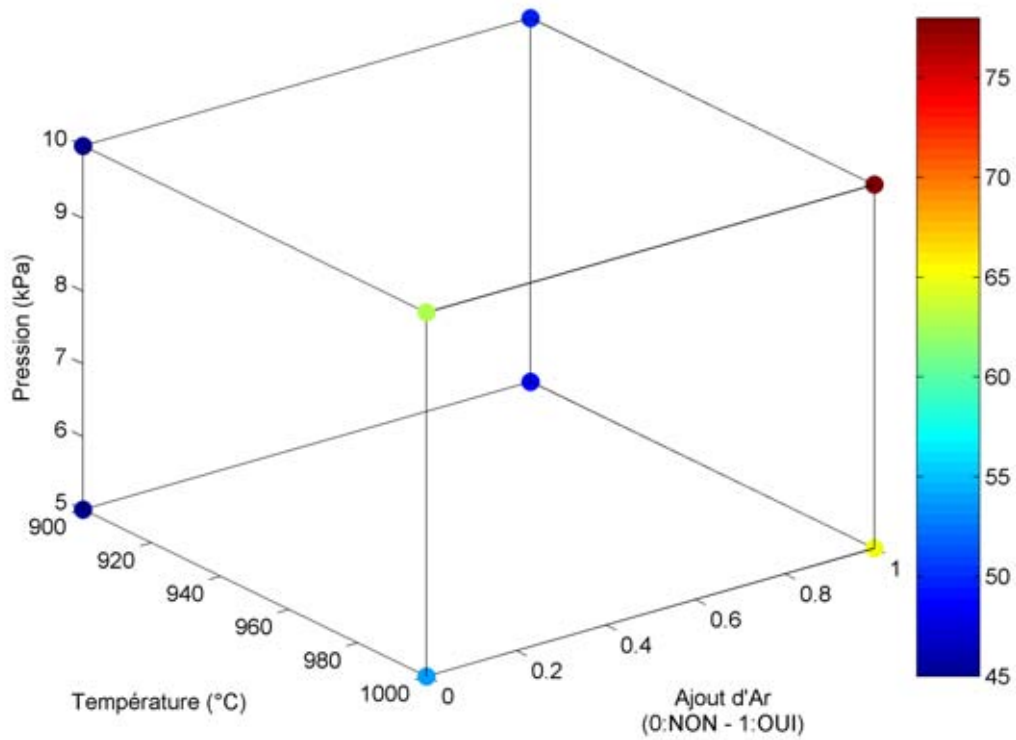


FIGURE 5.26: Représentation schématique des taux de carbone des couches  $C^+$  pour le plan d'expérience à débit de  $MTS$  de 150 sccm et ajout d'argon

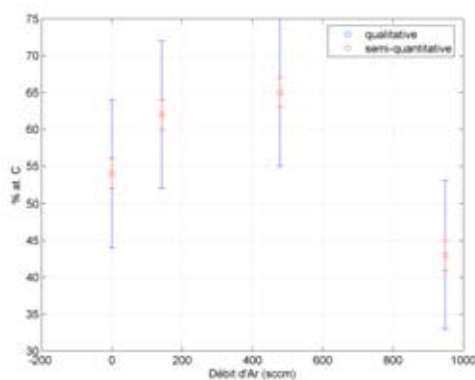


FIGURE 5.27: Influence du débit d'Ar sur le taux de carbone des couches  $C^+$  pour le plan N°2 - Température : 1000 °C / Pression : 5 kPa / Débit de  $MTS$  : 150 sccm

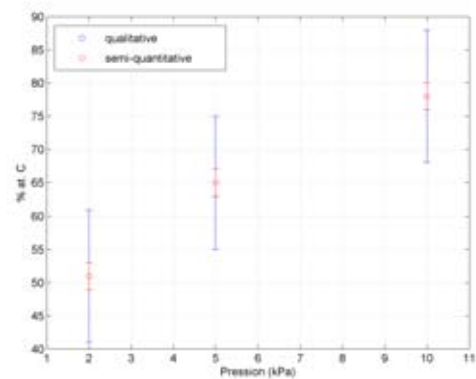


FIGURE 5.28: Influence du temps de séjour sur le taux de carbone des couches  $C^+$ , via l'influence de la pression de travail pour le plan N°2 - Température : 1000 °C / Débit de  $MTS$  : 150 sccm / Débit d'Ar : 474 sccm

- l'ajout d'argon dans la phase gazeuse (autrement entièrement constituée de *MTS*) permet d'enrichir l'interphase mixte en carbone.

Finalement, dans le plan N°2, le système de paramètres le plus propice à l'enrichissement de la couche  $C^+$  en carbone est le suivant :

**1000 °C - 10 kPa - Ajout d'Argon (474 sccm)**

Ce système apparait aussi comme le plus efficace sur l'ensemble des deux plans, si l'on se restreint aux limites hautes et basses fixées pour chacun d'eux.

La figure 5.27, page 187, illustre l'impact du débit d'argon sur le taux de carbone dans l'interphase mixte. Dans le cadre du plan N°2, le débit d'argon - lorsqu'il est utilisé - est de 474 sccm. Une diminution de ce débit entraîne une diminution apparente de la teneur en carbone dans la couche  $C^+$ . D'autre part, à partir d'un débit trop élevé, une dilution trop importante du *MTS* dans l'argon entraîne la chute brutale de la teneur en carbone dans l'interphase mixte (essai à 950 sccm). Ceci peut être expliqué par, à la fois, la trop forte dilution des précurseurs dans le gaz argon et, la diminution de la maturation de la phase gazeuse due à l'augmentation du débit total. Finalement, la concentration en précurseurs peut être si faible que les contacts entre espèces radicalaires sont fortement diminués et n'ont pas forcément lieu dans la zone chaude, ce qui entraînerait la diminution du taux de carbone.

La figure 5.28 permet de confirmer l'influence de la pression sur la teneur en carbone dans la couche  $C^+$ . Une valeur de la pression plus faible (2 kPa) a été testée, pour des conditions annexes de référence : 1000 °C - 474 sccm d'Argon - 150 sccm de *MTS*. La diminution du taux de carbone avec celle de la pression est confirmée à 2 kPa. Le capteur de pression utilisé sur le réacteur étant limité à 10 kPa, des essais à pression supérieures n'ont pas été réalisés.

### 5.3.3 Discussion sur l'influence des paramètres d'élaboration sur l'anisotropie et la concentration du carbone issu des régimes transitoires

Deux analyses principales ont été réalisées pour connaître l'influence des paramètres d'élaboration sur deux caractéristiques des interphases mixtes :

- la **spectroscopie Raman** pour remonter à l'**anisotropie** des co-dépôts de carbone dans les interphases mixtes
- l'analyse **EDS** pour estimer les **taux de carbone** dans les mêmes interphases mixtes

Concernant les taux de carbones dans les interphases mixtes, il apparait que les deux paramètres importants sont le temps de séjour et l'ajout d'argon au *MTS* dans la phase gazeuse initiale.

L'augmentation du temps de séjour a été observé via deux événements. Le premier, indépendant des conditions d'élaboration fait suite à la fermeture de la vanne motorisée de régulation de pression et, donc, à l'accumulation de gaz dans la zone réactionnelle. Le second est lié aux paramètres de

travail et concerne l'augmentation de la pression de travail. Dans ces deux cas, nous avons remarqué une augmentation de la teneur en carbone dans les interphases mixtes.

Comme mentionné précédemment, une augmentation du temps de séjour des gaz dans la zone réactionnelle a pour conséquence une maturation de la phase gazeuse plus importante. Ainsi, les espèces issues de la décomposition du *MTS* peuvent se recombiner et donner lieu à la création de précurseurs de carbone (chaines carbonées en  $C_3$  ou plus) en plus grande quantité.

Le choix d'une température de travail plus élevée (1000 °C) confirme la thèse de la création de précurseur de carbone en quantité plus importante. En effet, l'énergie amenée par la température plus importante pourrait faciliter les ruptures/créations de liaisons, à l'origine des recombinaisons des espèces issues de la décomposition du *MTS*.

L'ajout d'argon, avec des débits modérés, a lui aussi pour conséquence une augmentation de la teneur en carbone dans les interphases mixtes. Cet impact de l'ajout d'argon a déjà été rencontré dans l'étude de dépôts de *SiC<sub>CVD</sub>* stœchiométriques [113].

Les analyses EDS réalisées sur les dépôts ont montré la présence de chlore dans les dépôts. La présence de cet élément est relié à l'utilisation d'une température de travail de 900 °C. On peut émettre l'hypothèse qu'à cette température, la chimisorption des espèces chlorosilanes n'est pas complète et qu'une partie de celles-ci sont déposées par un phénomène de physisorption. Ainsi, le chlore est piégé dans l'interphase mixte.

Les études par spectroscopie Raman sont plus délicates et le choix d'un (ou de) paramètre(s) clé(s) n'est pas directe. En effet, il semble que les paramètres d'élaboration soient liés entre eux.

Néanmoins, le choix d'une température de dépôts de 1000 °C paraît évident pour augmenter l'anisotropie des co-dépôts de carbone issus du précurseur *MTS*. Dans le cadre de l'utilisation du précurseur propane, une température inférieure est plus intéressante (950 °C). De plus, un choix de paramètres permettant d'obtenir des temps de séjour courts (de l'ordre de 3 s) semble judicieux dans l'optique d'obtenir des co-dépôts de carbone dont l'anisotropie sera augmentée.

## 5.4 Conclusions

Une étude concernant le dépôts de phases carbonées à partir du précurseurs *MTS* - seul - a été réalisée.

La création de ces couches riches en carbone est motivée par le remplacement des systèmes étudiés au chapitre 4, page 107 (présence de particules nanométriques ou submicroniques recouvertes d'une phase déviateur : le pyrocarbone). De cette façon, le nombre d'étapes mis en œuvre dans l'élaboration complète de la matrice multicouche se voit diminué. A la différence de la voie précédente qui met en œuvre différents précurseurs pour les couches successives, l'utilisation d'un même précurseur pour toutes les couches permet de créer la matrice plus rapidement et plus facilement.

Les purges alors indispensables pour la voie précédente n'ont plus lieu d'être pour les dépôts des interphases mixtes.

Nous avons montré que les taux de carbone dans les interphases pouvant être améliorés en utilisant les bons paramètres d'élaboration. Des taux de carbones allant jusqu'à environ 80% ont été confirmés. La présence de  $SiC_{CVD}$  a néanmoins toujours été validée. Ainsi, la coexistence des phases carbone et carbure de silicium dans les interphase mixtes a toujours été conservée.

Concernant l'anisotropie des co-dépôts de carbone, cette dernière a été largement améliorée. Néanmoins, en dehors des facteurs **température** (qui s'avère plus intéressante à 1000 °C) et **temps de séjour** (à choisir courts), extraire des tendances concernant l'influence des paramètres d'élaboration pris indépendamment est difficile.

Nous avons vu que le Laser du spectromètre Raman pouvait détériorer les couches et nous avons réalisé les analyses avec un filtre atténuateur de puissance de façon à éviter toutes dégradations. Malgré les précautions prises pour éviter ces dommages, il se peut que ces derniers, plus faibles, n'est pas été détectés et que les anisotropies mesurées soient faussées.

Ainsi, concernant cette caractéristique, une étude plus poussée devra être réalisée pour maîtriser les paramètres de caractérisation et, par conséquent, les caractéristiques structurales des co-dépôts de carbone dans les interphases mixtes.







# Chapitre 6

## CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES INTERFACES

### Sommaire

---

6.1	Introduction . . . . .	195
6.2	Comportement des matrices multicouche possédant les interphases mixtes $C^+$ . . . . .	195
6.2.1	Choix des matériaux . . . . .	195
6.2.2	Essais de traction sur microcomposites . . . . .	196
6.2.2.1	Préparation des éprouvettes . . . . .	196
6.2.2.2	Observations . . . . .	196
6.2.3	Essais de microindentation sur des matrices multicouche planes . . . . .	198
6.2.3.1	Préparation des éprouvettes . . . . .	199
6.2.3.2	Paramètres d'indentation . . . . .	200
6.2.3.3	Observations . . . . .	200
6.2.4	Essais de flexion sur les matrices multicouche . . . . .	202
6.2.4.1	Préparation des échantillons . . . . .	202
6.2.4.2	Mise en place de l'essai . . . . .	205
6.2.4.3	Observations . . . . .	205
6.2.5	Discussion sur le caractère déviateur des interphases mixtes $C^+$ . . . . .	208
6.3	Étude de l'interaction fissure/particule de surface . . . . .	209
6.3.1	Par l'indentation . . . . .	209
6.3.1.1	Système matrice + particules sphériques . . . . .	209
6.3.1.2	Matrice + nano-bâtonnets . . . . .	211
6.3.1.3	Matrice + nanofibres . . . . .	212
6.3.2	Par la flexion . . . . .	215
6.3.2.1	Comportement de la matrice $(SiC/pyC)_2$ . . . . .	215
6.3.2.2	Comportement de la matrice $(SiC/pyC)_2$ avec particules interfaciales . . . . .	216
6.4	Conclusions . . . . .	218

---



## 6.1 Introduction

La caractérisation mécanique a été mise en place dans l'objectif d'observer le comportement d'une fissure dans les matrices multicouches dont les élaborations ont été décrites aux chapitres 4 et 5.

La quantification des propriétés des couches, indépendamment les unes des autres, est difficile, tout comme la détermination des propriétés interfaciales. Les moyens mis en œuvre dans ce chapitre avaient pour but d'analyser qualitativement la propagation de la fissure dans ce nouveau type de matrice dont les interfaces avaient été modifiées de façon à s'approcher de la structure de la nacre.

Dans une première partie, les matrices multicouches possédant les interphases mixtes  $C^+$  ont été analysées dans le but de vérifier si les améliorations portées au système (augmentation du taux des co-dépôts de carbone et de leur anisotropie). Le comportement d'une fissure dans ces matrices a été étudié.

Enfin, les différents mécanismes d'interaction entre une fissure et une particule ont été observés par microscopie électronique à la suite d'essai de microindentation.

## 6.2 Comportement des matrices multicouche possédant les interphases mixtes $C^+$

### 6.2.1 Choix des matériaux

Pour l'ensemble des essais réalisés, deux matrices ont été sélectionnées. Le choix a été guidé par les caractéristiques des couches  $C^+$ , étudiées dans le chapitre 5, à savoir : le rapport d'aire  $R_A$ , qui reflète l'anisotropie des interphases  $C^+$  et le taux de carbone dans ces mêmes interphases. Les systèmes choisis présentent des interphases  $C^+$  dont les caractéristiques sont les suivantes (tableau 6.1) :

	$R_A$	Taux de carbone (%)
Système 1	5,1	52
Système 2	6	79

TABLE 6.1: Caractéristiques chimique et structurale des interphases  $C^+$  présentes dans les matrices multicouches étudiées

Le système n°1 correspond à une matrice multicouche de référence avec des couches  $C^+$  dont le potentiel déviateur est faible tandis que le système n°2 correspond à une matrice dont les couches  $C^+$  sont plus favorables à la déviation de fissure.

## 6.2.2 Essais de traction sur microcomposites

### 6.2.2.1 Préparation des éprouvettes

Comme pour chacune des éprouvettes élaborées pour les tests mécaniques, les couches de la matrice ont été déposées, le nombre de fois nécessaire pour arriver au système céramique final voulu.

Dans le cas des essais de traction monotone, l'épaisseur totale de matrice déposée a été calculée de façon à obtenir un rapport volume fibre/volume matrice unitaire.

La réalisation des éprouvettes de traction des microcomposites passe par l'utilisation de pièces métalliques, appelées *talons*. Ces pièces sont le lien entre le mord de traction et l'éprouvette.

Les microcomposites fins (de diamètre env.  $200\ \mu\text{m}$ ) sont ensuite collés dans ces talons métalliques à l'aide de la colle bi-composant (3M, 9353 A/B). Cette colle thixotropique comprend une résine époxy et un durcisseur (réticulation à  $120\ ^\circ\text{C}$  pendant 1h30). Il est nécessaire de centrer parfaitement les éprouvettes dans les talons de façon à éviter des problèmes d'alignement qui auraient pour conséquence leur rupture prématurée lors de la traction, et l'obtention de valeurs erronées.

La longueur de jauge choisie est égale à 30 mm et la vitesse de traction est imposée à  $0,02\ \text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Le schéma présenté à la figure 6.1 est une section type de microcomposite élaboré pour un essai de traction.

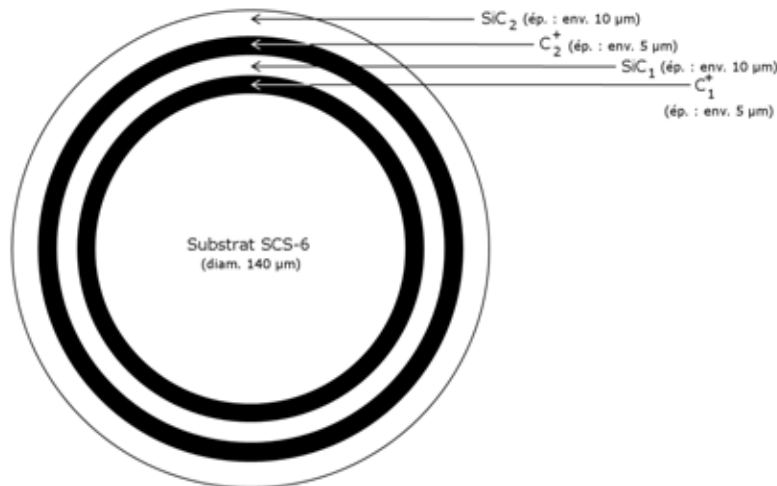


FIGURE 6.1: Représentation schématique de la section d'un microcomposite

### 6.2.2.2 Observations

Les figures 6.2 - 6.3, page 197, présentent les courbes contrainte/déformation des microcomposites possédant respectivement les matrices du système 1 et du système 2 ainsi que les micrographies électroniques des faciès de rupture des éprouvettes.



FIGURE 6.2: Faciès de rupture d'un microcomposite 1

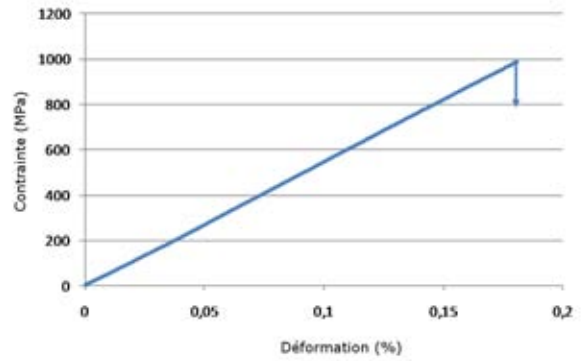


FIGURE 6.3: Courbe contrainte/déplacement d'un microcomposite 1

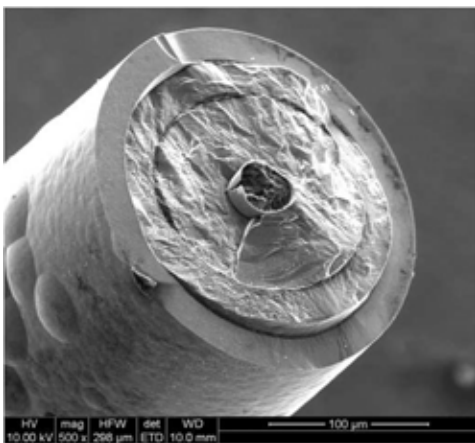


FIGURE 6.4: Faciès de rupture d'un microcomposite 2

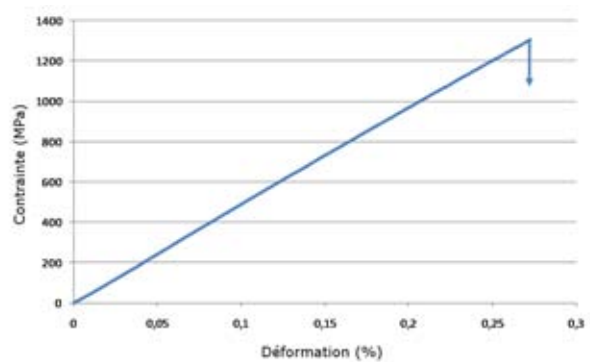


FIGURE 6.5: Courbe contrainte/déplacement d'un microcomposite 2

Ces courbes ne présentent pas de changement de pente, ce qui dénote un comportement mécanique de type fragile. Les figures 6.6 et 6.7 présentent les contraintes et les déformations à rupture des microcomposites, pour les deux systèmes.

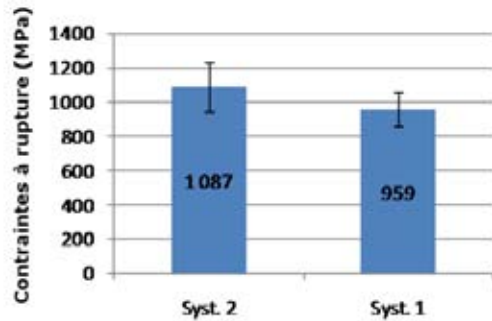


FIGURE 6.6: Contraintes à rupture des microcomposites

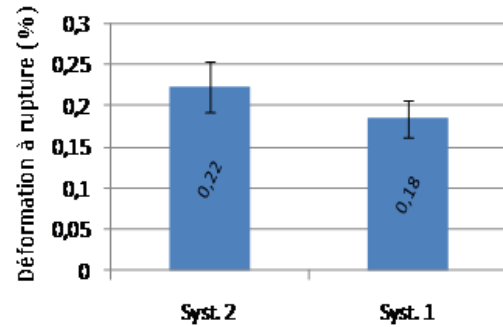


FIGURE 6.7: Déformations à rupture des microcomposites

Les valeurs des contraintes et déformations à rupture sont plus élevées pour les microcomposites à matrice de type 2 que pour les microcomposites à matrice de type 1. L'analyse des faciès de rupture montre que des décohésions sont présentes dans la matrice de type 2. De plus, son faciès de rupture présente deux zones, d'aspect différent :

- une première : la couche de  $SiC$  externe ( $SiC_2$ ) qui correspond à une surface très lisse,
- et une deuxième, correspondant à l'ensemble [couche  $SiC_1$  + substrat], caractérisée par un faciès plus accidenté.

Au contraire, le faciès de rupture du microcomposite associé au système 1 est illustré par un état de surface identique sur toute la section. L'encart à la figure 6.2, présente la couche  $C^+$ , en sandwich entre les deux couches  $SiC_1$  et  $SiC_2$  : comme sur toute le section, il n'y a pas de décohésions entre les couches.

Ainsi, bien que les courbes contrainte/déformation soient similaires (pas de rupture de pente), les propriétés à rupture des microcomposites ainsi que leur faciès de rupture montrent que le microcomposite de type 2 présente les interphases  $C^+$  les plus intéressantes ( $R_A = 6 - \%at.C=80$ ). L'augmentation du taux de carbone et de son anisotropie permet au microcomposite d'obtenir des caractéristiques mécaniques améliorées (présence d'endommagement). En comparaison, un microcomposite possédant des interphases de pyrocarbone, testé dans les mêmes conditions, présente une contrainte à rupture de 700 MPa et une déformation à rupture de 0,39 %.

### 6.2.3 Essais de microindentation sur des matrices multicouche planes

Les essais de traction sur microcomposite permettent de connaître le comportement de la matrice multicouche dans son ensemble. C'est pourquoi, de façon à observer le comportement d'une fissure dans les interphases  $C^+$ , des essais d'indentation ont été menés de façon à générer des fissures à proximité de la matrice multicouche.

### 6.2.3.1 Préparation des éprouvettes

Avant d'être mis sur le support d'indentation, les sections des éprouvettes à analyser sont polies à l'aide du Cross Section Polisher (polissage ionique). Un bombardement d'argon permet de polir la surface de l'échantillon de façon homogène sur environ 1 mm<sup>2</sup>. L'échantillon est ensuite découpé de façon à obtenir une éprouvette fine, qui sera collée sur un support pour l'indentation. L'utilisation d'une lame de verre, collée sur le dépôt, présente un double intérêt :

- éviter un décollement du dépôt (quelques micromètres) lors des indentations (particulièrement pour les charges les plus élevées),
- s'affranchir d'une possible pollution métallique de la section du dépôt lors du polissage ionique. Celle-ci peut avoir lieu suite à un défaut d'alignement entre le masque de polissage (métallique) et l'échantillon, ce qui entraîne l'arrachement de particules métalliques du masque et leur dépôt sur la surface polie. Dans la configuration mise en place, s'il devait y avoir une pollution, elle aurait lieu sur la lame de verre mais pas sur le dépôt.

Le schéma ci-après (figure 6.8) illustre la préparation des échantillons pour la caractérisation par indentation.

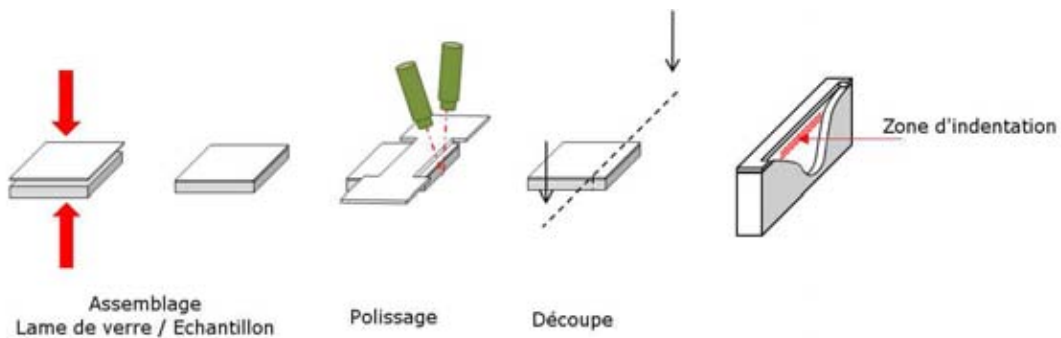


FIGURE 6.8: Représentation schématique de la préparation des éprouvettes pour l'indentation

Les observations issues des premiers essais d'indentation ont montré que les départs de fissures parallèles au dépôt multicouche étaient plus longs que ceux perpendiculaires (figure 6.9, page 201). Ces fissures parallèles aux dépôts atteignant tout de même les interfaces, elles ont pu être exploitées pour aborder les interactions fissures/particules de surface. En effet, l'importance des essais réside dans le fait d'obtenir des fissures en mode d'ouverture II, à l'interface.

La figure 6.10, page 201, présente la section d'une matrice multicouche, préparée pour une essai de microindentation. On retrouve, comme pour l'éprouvette de traction, une alternance de couches de SiC et d'interphases C<sup>+</sup> déposée sur un wafer de carbure de silicium sur lequel sera réalisée l'indentation.



### 6.2.3.2 Paramètres d'indentation

Lors des essais d'indentation, la vitesse de chargement  $V_{ind}$  a toujours été constante. Sa valeur a été choisie égale à  $5 \text{ mN}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette vitesse faible permet d'éviter une fissuration trop brutale de l'échantillon.

Les deux autres paramètres d'indentation sont les suivants :

- la **force maximale d'indentation**  $N$  : la taille de l'empreinte et la vitesse des fissures sont directement liées à ce paramètre,
- la **distance par rapport à l'interface déviatrice**  $d$  : l'accès aux interfaces (par les fissures) dépend de la proximité entre la zone indentée et le dépôt. Une distance  $d$  trop faible peut entraîner un éclatement des couches tandis qu'une distance trop importante peut empêcher les fissures d'atteindre les couches déviantes.

Les deux paramètres  $N$  et  $d$  sont intimement liés. En effet, pour pallier au choix d'une distance importante, la charge maximale doit être augmentée de façon à générer des fissures plus longues. Inversement pour compenser une force d'indentation faible, la distance  $d$  doit être diminuée pour favoriser l'accès aux interfaces.

Les premiers essais ont été réalisés en utilisant la tête "nano" de l'appareil. Dans cette configuration, la charge maximale associée à la pointe Vickers est de 500 mN. Cette charge engendre une empreinte d'environ  $4 \mu\text{m}$  (figure 6.11, page 201) dans le substrat. Les fissures issues de l'indentation sont courtes et, malgré la proximité ( $d = 2,5 \mu\text{m}$ ) de l'empreinte avec l'interphase, elles n'atteignent pas les zones d'intérêt.

Au contraire, pour une charge de 3 N (appliquée à l'aide de la tête "micro" de l'indenteur), située à une distance  $d = 2,5 \mu\text{m}$ , le dépôt multicouche a tendance à se soulever (figure 6.12, page 201). Les contraintes issues d'une indentation forte, trop proche du dépôt engendrent une déformation de la matrice entraînant à son tour une fissuration des couches, elle-même, indirectement liée à l'indentation. Cependant, les fissures issues d'une telle charge sont suffisamment longues pour atteindre les dépôts et être déviées dans le *pyC*. Ainsi, l'étude de l'interaction entre ces fronts de fissures et les nano-objets nucléés devient possible.

### 6.2.3.3 Observations

De façon à comparer le comportement d'une fissure entre les différentes interphases, un essai d'indentation a été réalisé à proximité d'une matrice multicouche (*pyC/SiC*)<sub>2</sub>, déposée sur substrat *SiC* (figure 6.13, page 202).

La déviation de fissure a bien lieu dans la première interphase de pyrocarbone. Cette déviation, longue (une centaine de microns de chaque côté), reflète le fort potentiel déviateur du pyrocarbone déposé. Pour chaque essai réalisé, les fissures déviées (mode II) n'ont jamais été réorientées (mode I) vers les couches supérieures de la matrice.

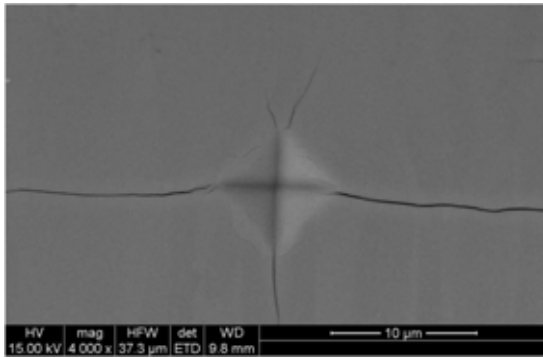


FIGURE 6.9: Fissuration parallèle au dépôt sur section indentée

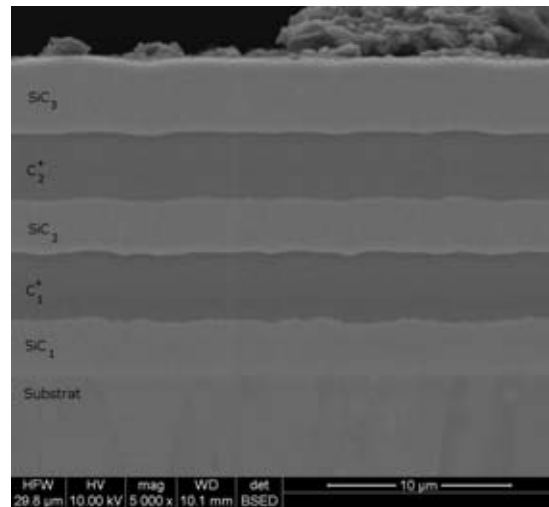


FIGURE 6.10: Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'une matrice multicouche plane, possédant des couches C<sup>+</sup>, préparée pour un essai de microindentation

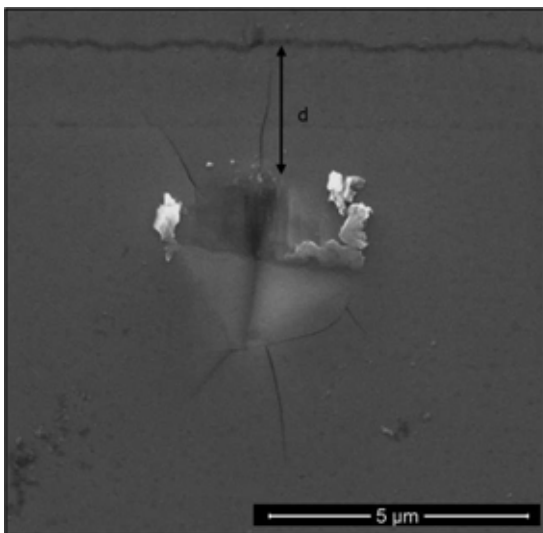


FIGURE 6.11: Micrographie d'une empreinte issue d'un essai de nanoindentation - charge :  $N = 500 \text{ mN}$

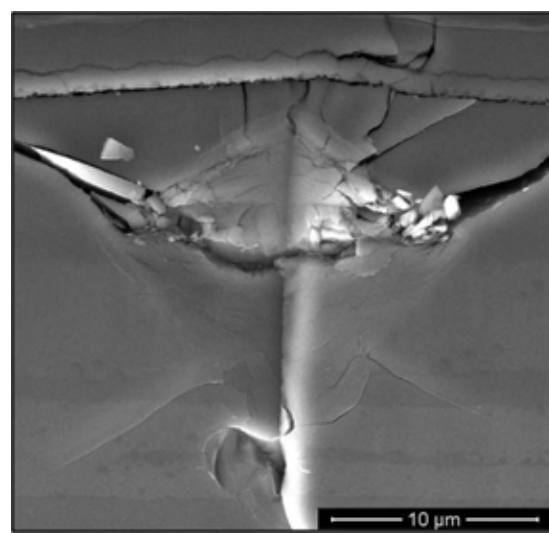


FIGURE 6.12: Micrographie d'une empreinte issue d'un essai de microindentation - charge :  $N = 3 \text{ N}$

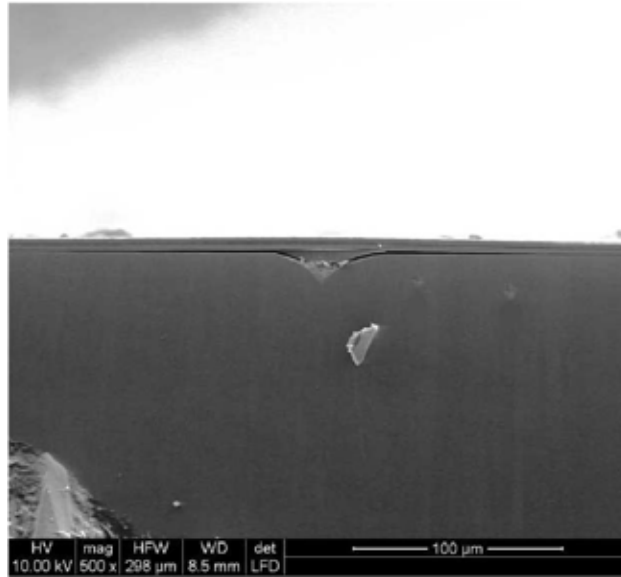


FIGURE 6.13: Micrographie de l'endommagement faisant suite à l'indentation du substrat  $SiC_w$ , réalisée à proximité de la matrice multicouche

Les figures 6.14 - 6.17, page 203, montrent les endommagements des matrices multicouche  $(C^+/SiC)_2$ , faisant suite aux essais de microindentation. Les deux systèmes présentés au paragraphe 6.2.1 ont été testés.

Pour la matrice multicouche de type 2, les fissures amorcées dans le wafer de  $SiC$  ou dans la couche  $SiC_1$  sont systématiquement déviées. Le comportement de la fissure dans l'interphase  $C_1^+$  est similaire à celui observé dans le pyrocarbone. La seule différence réside dans le mode de rupture : pour le pyrocarbone, la rupture est adhésive tandis que pour l'interphase mixte  $C^+$ , elle est cohésive. Enfin, la déviation a lieu sur la partie haute de l'interphase  $C^+$ . La micrographie est réalisée en d'électrons rétrodiffusés, ce qui permet d'observer qualitativement les différences de composition chimique au sein de l'interphase. La déviation a lieu dans la zone la plus sombre de l'interphase, celle-ci correspond à la zone la plus riche en carbone.

Au contraire, les interphases  $C^+$  de la matrice de type 1 ne favorisent pas la déviation de fissure. La micrographie présentée à la figure 6.17 montre clairement la pénétration de la fissure dans la couche  $C_1^+$ .

## 6.2.4 Essais de flexion sur les matrices multicouche

### 6.2.4.1 Préparation des échantillons

Le protocole d'élaboration des éprouvettes pour la flexion est le même que celui mis en place pour les essais d'indentation. La matrice multicouche est déposée par voie CVD en alternant les dépôts de la phase déviatrice ( $C^+$ ) et du  $SiC$  (figure 6.18, page 204).

Les dimensions des substrats utilisés pour la flexion sont de 40x10x1 mm<sup>3</sup>.

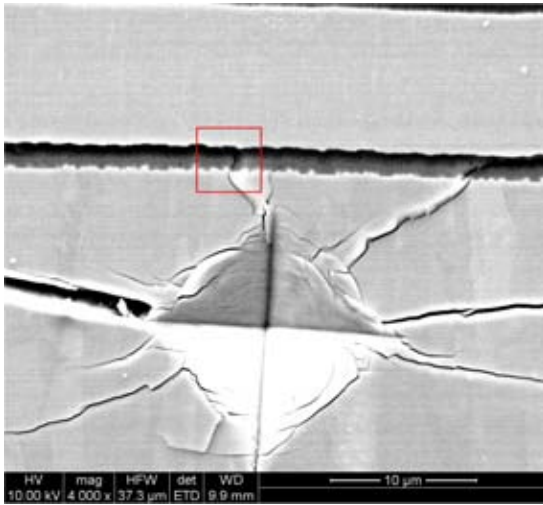


FIGURE 6.14: Micrographie d'une empreinte issue d'un essai de nanoindentation réalisée sur un échantillon du système n°1 - charge :  $N = 500 \text{ mN}$

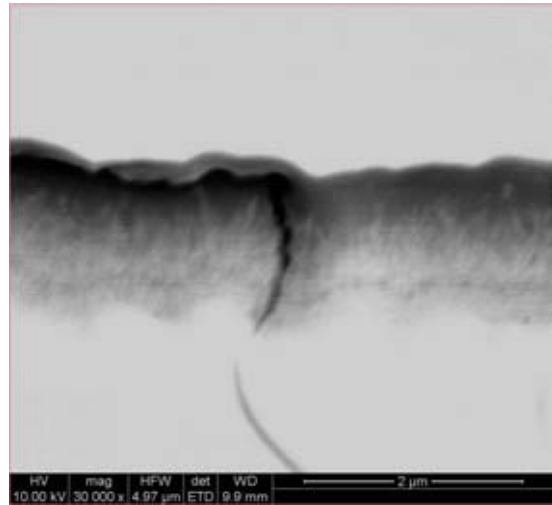


FIGURE 6.15: Micrographie d'une empreinte issue d'un essai de microindentation réalisée sur un échantillon du système n°1 - charge :  $N = 3 \text{ N}$

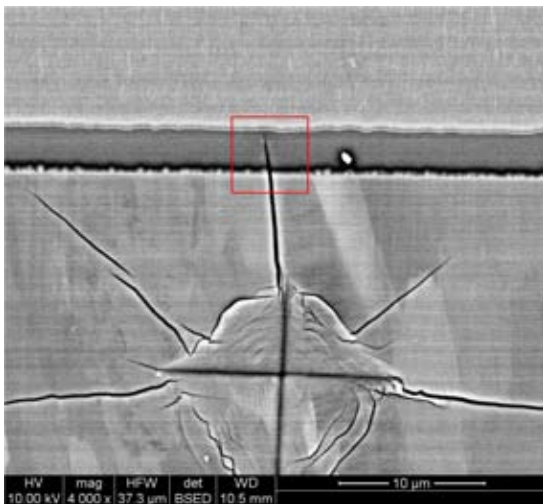


FIGURE 6.16: Micrographie d'une empreinte issue d'un essai de nanoindentation réalisée sur un échantillon du système n°2 - charge :  $N = 500 \text{ mN}$

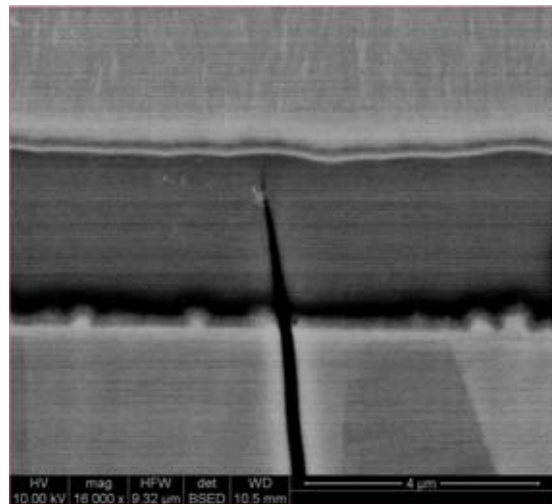


FIGURE 6.17: Micrographie d'une empreinte issue d'un essai de microindentation réalisée sur un échantillon du système n°2 - charge :  $N = 3 \text{ N}$

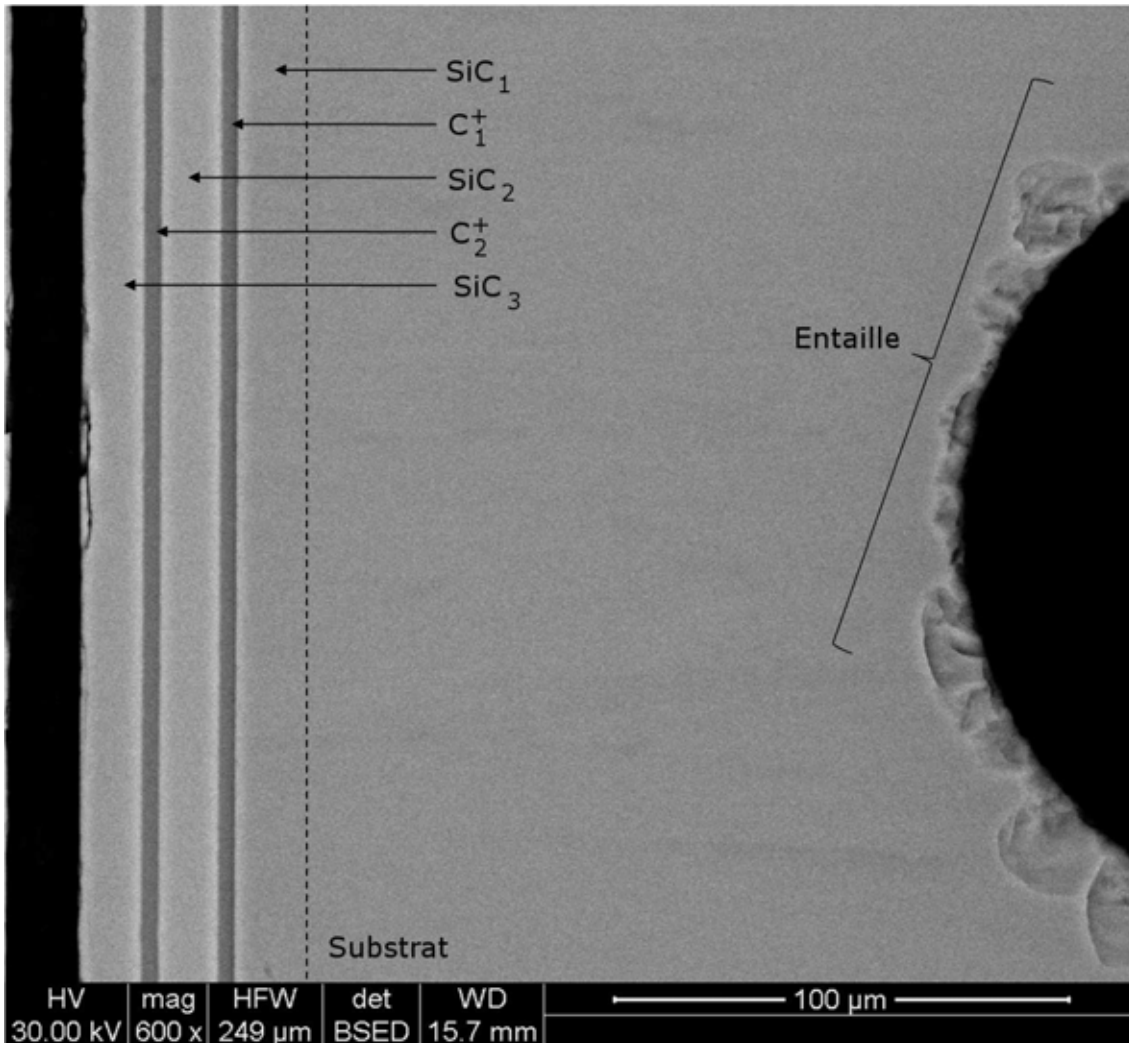


FIGURE 6.18: Micrographie d'une éprouvette entaillée pour un essai de flexion - Détail de la matrice multicouche déposée

Pour un essai de flexion, deux wafers sur lesquels sont déposés les différentes couches sont utilisés. Ils sont collés face à face<sup>1</sup> à l'aide d'une colle bi-composant 3M. La réticulation de la colle se fait en 1h30, à 120 °C et sous pression, de façon à minimiser l'épaisseur de colle entre les substrats; cette mise sous pression est effectuée via des lames de verre de façon à homogénéiser l'épaisseur de colle sur l'ensemble de l'éprouvette.

Des essais précédents [56] ont montré que l'utilisation de cette colle pouvait entraîner l'ouverture d'une fissure en son sein pendant un essai de flexion. Ainsi, la mise en place de cette "double éprouvette" devrait garantir la fissuration d'une des deux matrices. En effet, si la fissure traverse brutalement la première matrice (côté entaille), l'essai de flexion pourra être prolongé sur la matrice intacte restante.

L'assemblage des wafers ainsi effectué, les sections sont ensuite découpées et polies mécaniquement.

1. le dépôt de l'un en face celui de l'autre

ment de façon à obtenir un état de surface satisfaisant pour observer l'évolution du comportement de l'éprouvette sous MEB. Enfin, dans le but d'amorcer la fissure au niveau de la zone d'observation, une entaille est réalisée à l'aide d'une scie à fil (diamètre du fil : 170  $\mu\text{m}$  ou 300  $\mu\text{m}$ ).

#### 6.2.4.2 Mise en place de l'essai

Les figures 6.19 et 6.20, page 206, présentent respectivement un schéma de mise en place de l'éprouvette entre les mors et, une micrographie d'une éprouvette de flexion, positionnée sous MEB, prête à être testée.

La micrographie 6.20 -(a) permet une observation large de la zone de fissuration. La création de l'entaille entraîne une multi-fissuration de la surface de l'éprouvette, mais ces endommagements n'entravent pas l'essai de flexion.

La micrographie 6.20 -(b) correspond exactement à la fenêtre de travail lors de l'essai de flexion. Les zones visibles sont :

- le fond de l'entaille, à partir duquel la fissure partira,
- le wafer de *SiC* entre l'entaille et le dépôt,
- le dépôt multicouche (en pointillé).

Dans la configuration "essai de flexion *in-situ* MEBE", l'utilisation du mode "vide poussé" n'est pas possible car l'étanchéité entre la platine de flexion et la chambre d'analyse ne permet pas d'atteindre un vide secondaire suffisant. Ainsi, l'analyse de l'essai est réalisé en mode "environnemental", sous une pression d'eau de 100 Pa avec une qualité des images dégradée par rapport à celle obtenue en mode "vide poussé".

Lors des essais de flexion, un enregistrement automatique des images est réalisé de façon à capturer à tout moment, le comportement de l'éprouvette.

Le déplacement du mors mobile est effectué à l'aide d'un moteur pas à pas, commandé manuellement.

#### 6.2.4.3 Observations

Les micrographies 6.21 et 6.22, page 207, présentent les endommagements respectifs des matrices multicouche à interphases mixtes du système 1 et du système 2, suite aux essais de flexion.

Concernant les interphases de type n°1, la fissure issue de l'entaille pénètre dans la matrice multicouche. Sa propagation est légèrement perturbée par la présence de la première interphase mixte,  $C_1^+$ , qui entraîne une déviation oblique de la fissure, avec un décalage de 4  $\mu\text{m}$ . Quant à l'interphase  $C_2^+$ , elle perturbe le cheminement de la fissure sans engendrer de déviation.

En ce qui concerne la matrice multicouche possédant les interphases  $C^+$  dont le taux de carbone

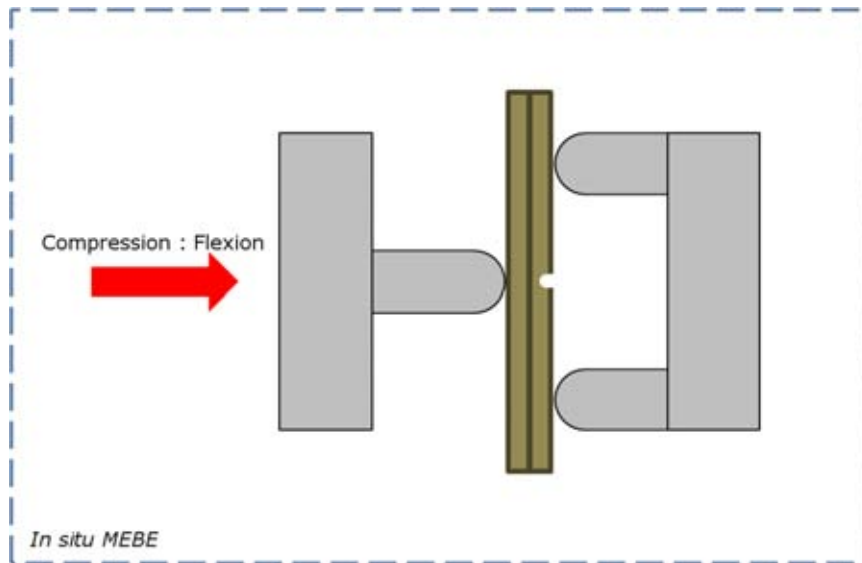


FIGURE 6.19: Représentation schématique de la mise en place de l'éprouvette de flexion dans le MEB

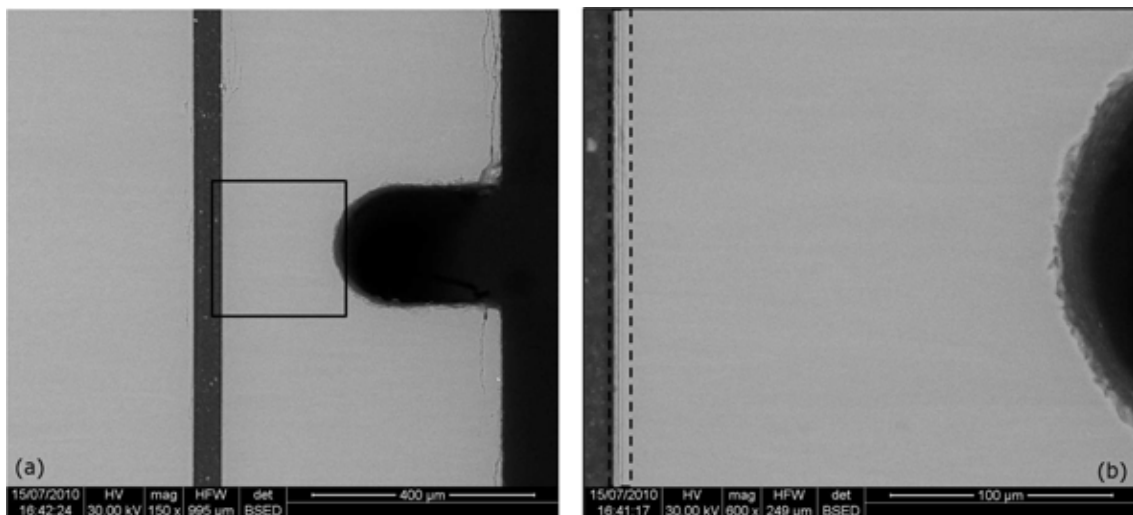


FIGURE 6.20: (a) Micrographie de l'éprouvette de flexion et (b) zone d'observation utilisée lors de la flexion - Entaille réalisée avec un fil diamanté de  $170\ \mu\text{m}$

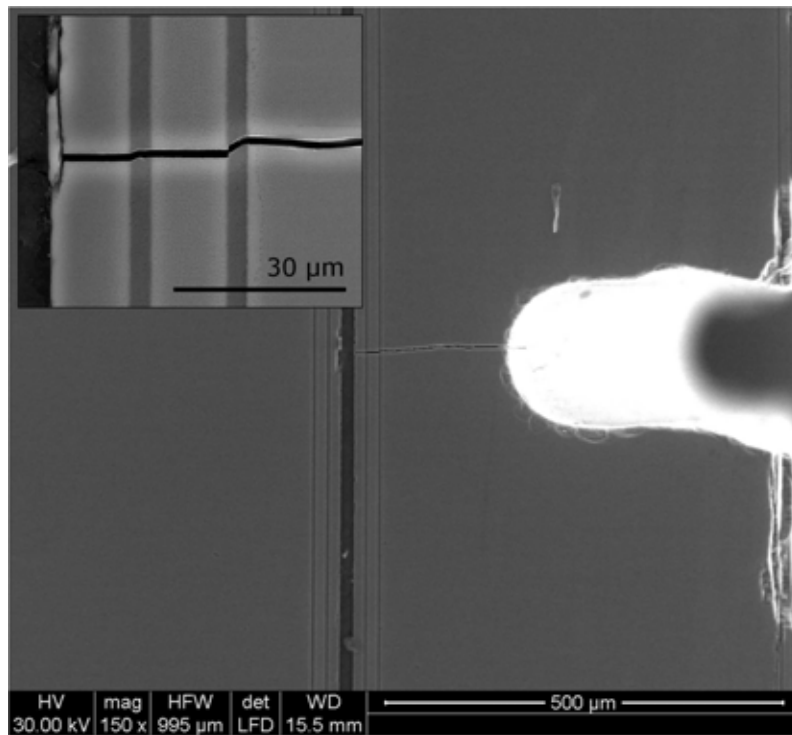


FIGURE 6.21: Endommagement de la matrice  $(SiC/C^+)_2$  possédant les interphases mixtes de type 1

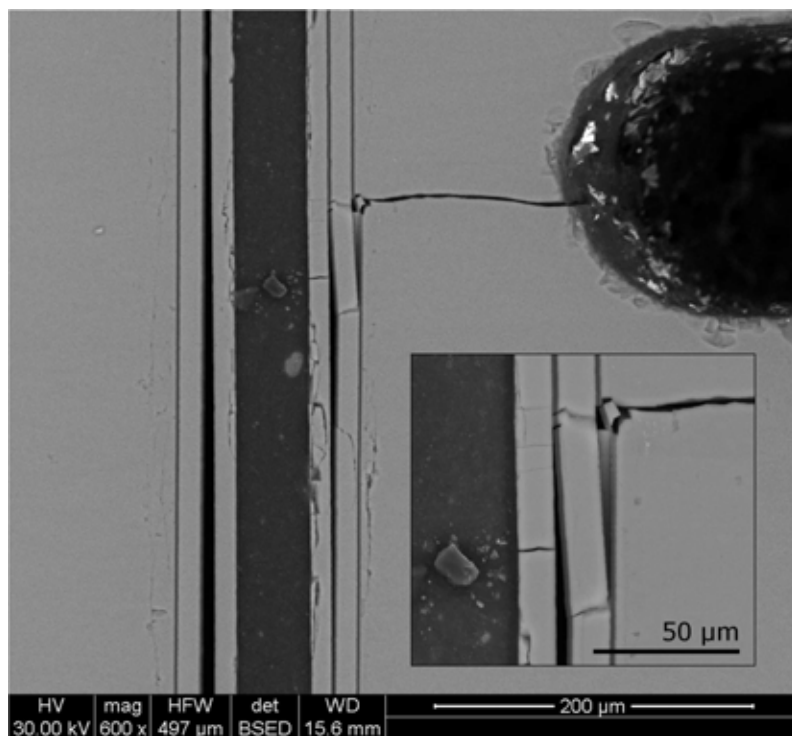


FIGURE 6.22: Endommagement de la matrice  $(SiC/C^+)_2$  possédant les interphases mixtes de type 2



et l'anisotropie sont plus élevés (système n°2), de longues déviations sont observées dans chacune des interphases (plusieurs dizaines de microns). A l'inverse des observations faites pour les essais de microindentation, le mode de rupture de l'interphase mixte est ici adhésif. Néanmoins, cette rupture adhésive se situe à l'interface  $C_1^+/SiC_2$  ou  $C_2^+/SiC_3$ , soit dans la partie supérieure, comme pour les ruptures cohésives observées suite aux essais d'indentation. Enfin, pour cette même matrice, des ruptures des couches de  $SiC$  ( $SiC_2$  et  $SiC_3$ ) sont visibles, néanmoins, l'observation ne nous permet pas de relier ces rebranchements à la présence des grains de  $SiC$ . En effet, l'essai de flexion peut aussi être à l'origine de ces ruptures.

### 6.2.5 Discussion sur le caractère déviateur des interphases mixtes $C^+$

Les trois types d'essai mécanique (traction, flexion et indentation) ont permis d'observer les zones de déviation de fissure pour les différentes interfaces :

- Interface  $C^+/SiC$  (fissure dans le  $SiC$ ) : pas de déviation
- Interface  $SiC/C^+$  (fissure dans la couche  $C^+$ ) : déviation (rupture adhésive)
- "Interface" intra  $C^+$  : déviation (rupture cohésive)

Pour chaque essai, l'interphase mixtes  $C^+$ , dont le taux de carbone et l'anisotropie ont été améliorés, a présenté un potentiel de déviation de fissure plus important. Une augmentation de l'anisotropie des co-dépôts de carbone ne permet pas à elle seule la déviation des fissures, tout comme un fort taux de carbone isotrope ne permettrait pas non plus la déviation de fissure. Il est nécessaire de combiner ces deux aspects pour favoriser la déviation.

Si l'on se réfère au modèle de Pompidou, les valeurs limites des potentiels de déviation pour ces interfaces peuvent être calculées. Pour le cas particulier de la déviation dans la couche  $C^+$ , on peut considérer ce système comme un ensemble continu d'interface  $SiC/pyC$ ,  $pyC/SiC$  ou  $pyC/pyC$ . Or, les calculs ont montré que, parmi ces systèmes, les déviations ont lieu préférentiellement à l'interface  $SiC/pyC$ .

Connaissant les compositions en carbone et en carbure de silicium de la phase  $C^+$ , une loi des mélange (parallèle et série) permet d'estimer le module de Young de la phase  $C^+$  à 200 GPa. Dans ce cas, les valeurs des rapports de module de Young pour les interfaces précédentes sont résumées dans le tableau 6.2, page 209.

D'après ces valeurs, les déviations auront préférentiellement lieu à l'interface  $SiC/C^+$  ou au sein de la couche  $C^+$ . Ces calculs confirment les observations issues des essais mécaniques.

D'un point de vue de l'élaboration, l'intérêt de ces interphases mixtes réside dans le fait qu'un seul précurseur est utilisé pour l'ensemble de la fabrication de la matrice multicouche. Néanmoins, l'utilisation de régimes transitoires pour augmenter le taux de carbone et son anisotropie ne favorise pas les réorientations de fissure. En effet, l'interface entre la couche  $C^+$  et  $SiC$  qui la suit est finalement similaire à une interface  $SiC/pyC$ . Pendant la croissance de l'interphase  $C^+$ , le taux

Interface	Rapport $\frac{E_2}{E_1}$
$C^+/\text{SiC}$	0,49
$\text{SiC}/C^+$	2,02
intra $C^+$ (interface $\text{SiC}/\text{pyC}$ )	13,3

TABLE 6.2: Valeurs des rapports de module de Young pour les différentes interfaces dans le multicouche ( $\text{SiC}/C^+$ ) - Les couches en gras correspondent aux couches fissurées

de  $\text{SiC}$  diminue au profit des co-dépôts de carbone. Ainsi, la fin de la couche  $C^+$  est caractérisée par un fort taux de carbone et peu de grains de  $\text{SiC}$ . Enfin, le transitoire entre la fin de la couche  $C^+$  et celle de  $\text{SiC}$  est beaucoup plus brutal que celui entre les couches de  $\text{SiC}$  et de  $C^+$ . Par conséquent, il n'y a pas de continuum entre les grains des  $\text{SiC}$  de la couche  $C^+$  et ceux de la couche de  $\text{SiC}$  consécutive. Ce continuum était attendu pour favoriser le rebranchement de fissure de la couche de  $C^+$  vers la couche de  $\text{SiC}$  supérieure.

## 6.3 Étude de l'interaction fissure/particule de surface

### 6.3.1 Par l'indentation

#### 6.3.1.1 Système matrice + particules sphériques

Les premiers essais d'indentation ont été effectués sur des matrices multicouches possédant des particules sphériques (isolées ou en clusters). Cette matrice a été présentée au chapitre 4, à la figure 4.64, page 157.

La figure 6.23, page 210, est le cliché en microscopie électronique d'un essai d'indentation avec une charge de 2,75 N, réalisé à 15  $\mu\text{m}$  de la couche de  $\text{pyC}$ . On remarque au premier abord l'absence de fissure perpendiculaire au dépôt, ce qui est caractéristique de la présence de contraintes résiduelles de compression dans le substrat suite à l'élaboration.

Les figures 6.24-(a) et 6.24-(b), page 210, présentent respectivement, l'avancée d'une fissure dans l'interface substrat/ $\text{pyC}$  et son interaction vis à vis de différentes particules, le long de cette interface.

Ces deux figures illustrent parfaitement, à la fois l'intérêt et les limites de la croissance de particules interfaciales (assimilées aux ponts minéraux dans la structure de la nacre) dont le but est la réorientation ou l'arrêt de la fissure. Une particule (ou un agrégat de particules) présente un intérêt mécanique si elle permet la réorientation du front de fissure vers les couches voisines. La pénétration d'une fissure dans une particule engendre aussi une forte augmentation du taux de

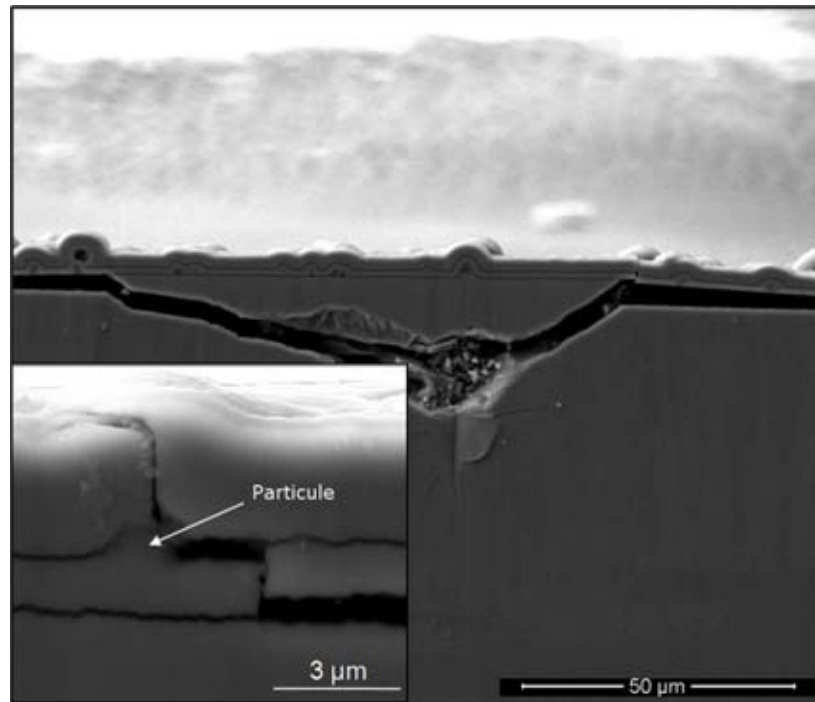


FIGURE 6.23: Essai d'indentation sur matrice céramique multicouche avec particules ou clusters de particules aux interfaces

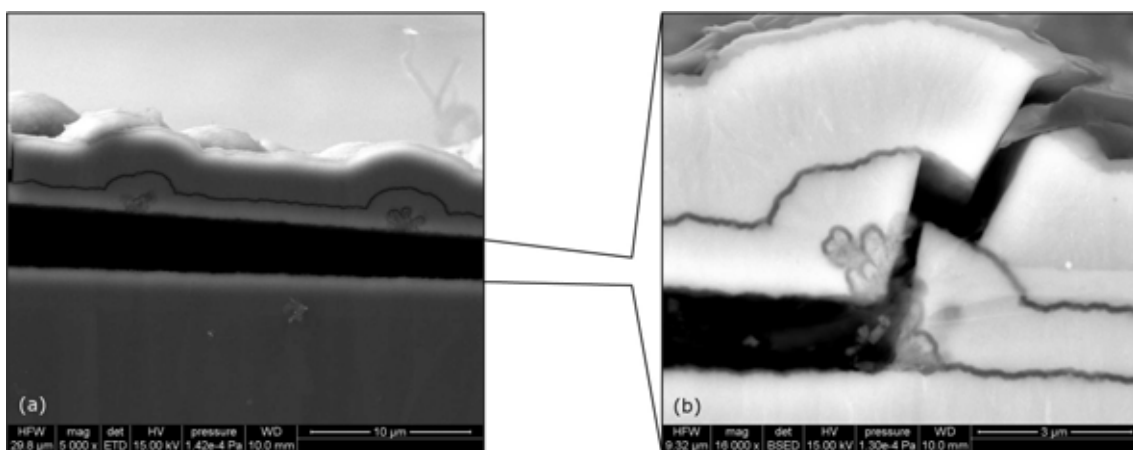


FIGURE 6.24: Interaction fissure/particule - Impact de la force de la fissure sur l'efficacité des particules

restitution de l'énergie [58].

Pour jouer son rôle, la singularité surfacique doit être ancrée solidement au substrat pour favoriser ce ré-aiguillage, dans le cas contraire (figure 6.24-(a)), la fissure passera sous la singularité. Une particule parfaitement sphérique ne présente pas un intérêt important dans le cadre d'une interaction avec une fissure. En effet, le contact entre une telle particule et le substrat est quasiment nul et le front d'avancement d'une fissure passera facilement autour de ce point de contact. Au contraire, une colonne, de forme cylindrique présentant un contact avec le substrat sous forme d'un disque sera plus encline à interagir avec une fissure.

Le type d'interphase déposé sur le substrat est aussi primordial car il contrôle le type de rupture :

**Si la rupture est adhésive** , le scénario mentionné ci-dessus reste acceptable car la fissure ne pénètre pas dans l'interphase de  $pyC$ , elle est directement déviée à la première interface  $SiC_w/pyC$ . Malgré ce caractère adhésif de la rupture de l'interphase, si la fissure est trop violente, cette dernière ne sera pas affectée (du point de vue de sa trajectoire) par les particules.

**Si la rupture est cohésive** , la fissure sera déviée au sein de l'interphase de  $pyC$  ; ainsi, à l'approche de la particule, la fissure pourra être contrainte de passer au dessus de celle-ci. Dans ce cas, il n'y aura pas pénétration dans la particule et le taux de restitution de l'énergie en front de fissure ne sera affecté que par l'ouverture des plans de carbone de l'interphase.

En plus des facteurs précédents, l'épaisseur de l'interphase joue aussi un rôle. En effet, elle doit être choisie du même ordre de grandeur que la taille des particules surfaciques nucléées. Dans le cas contraire, les particules peuvent être totalement noyées et leur intérêt sera alors restreint.

### 6.3.1.2 Matrice + nano-bâtonnets

Les clichés en microscopie électroniques (figures 6.25 - 6.28, page 213) présentent divers aspects de l'interaction entre une fissure issue d'une indentation et les singularités surfaciques développées dans la matrice par Cat-CVD (4).

La figure 6.25 démontre que la présence de nano-bâtonnet à l'interface n'empêche pas la déviation de la fissure dans l'interphase de  $pyC$ . La morphologie accidentée de l'interphase, par rapport à une interphase linéaire (dépôt de  $pyC$  sans développement préalable de nano-bâtonnets) n'entraîne pas de rupture catastrophique. Ce point est important car, si la présence de nano-bâtonnets, en densité trop grande, venait à engendrer des ruptures catastrophiques de la matrice, l'intérêt de la modification des interfaces serait nul.

Le cliché 6.26 présente l'empreinte laissée par une indentation ainsi que la propagation des fissures dans la matrice multicouche en découlant. On remarque la présence de fissure dans la phase déviateur supérieure, sans observer de réorientation directe du front de fissuration. Ce comportement peut être expliqué par le caractère bidimensionnel de la fissure (une fissure est une surface,

nous en observons une section). En effet, la réorientation des fissures matricielles peut s'effectuer en profondeur, hors du plan d'observation imposé par la préparation au Cross Section Polisher.

Une observation à plus fort grossissement (cliché 6.27) illustre les différents comportements que peut avoir la fissure au "contact" d'un nano-bâtonnet.

On remarque que certains nano-bâtonnets ne sont pas détruits au passage de la fissure, les empreintes des ceux-ci sont visibles sur la couche de  $SiC_{CVD}$  supérieure. D'autres, au contraire, sont brisés au passage de la fissure.

Lorsque le nano-bâtonnet ne se brise pas au passage de la fissure, il présente deux intérêts :

- celui de générer une résistance au cisaillement : la cohésion entre les couches de  $SiC$  reste importante malgré la fissure dans l'interphase.
- celui de favoriser la réorientation de la fissure. Les clichés de la figure 6.28 illustrent l'orientation privilégiée du front de fissure en direction des nano-bâtonnets.

Des points communs peuvent être extraits entre les deux types de singularités développées (particules ou bâtonnets). Dans les deux cas, la déviation de la fissure dans l'interface (à l'interface  $SiC_{CVD}/pyC$ ) n'est pas empêchée. Quel que soit le type de singularité nucléés, lorsque la fissure y pénètre ou la brise, sa propagation dans l'interphase est diminuée. De même, l'impact des deux formes de singularités sur le comportement du front de la fissure se manifeste par des réorientations, dans le sens de la propagation de la fissure, vers les couches supérieures (figure 6.24) mais aussi vers les couches inférieures lorsqu'il y a eu déviation dans le  $pyC$  supérieur (figure 6.28) (réorientations inverses). Dans ce dernier cas, il semble que la fissure se réoriente préférentiellement vers les extrémités des nano-bâtonnets.

### 6.3.1.3 Matrice + nanofibres

Comme précisé dans le chapitre 4, une approche du comportement d'une fissure dans une interphase composite, chargée de nanofibres, a été réalisée. Bien que les paramètres imposés pour la réalisation d'une telle matrice multicouche aient été contrôlés, le résultats final n'a pas été celui escompté. Pour autant, ce type d'interphase mérite d'être examiné, de façon à savoir s'il présente un intérêt assez important, autorisant un approfondissement de l'étude sur son élaboration.

Les figures 6.29 et 6.30, page 214, présentent respectivement une micrographie de l'empreinte issue d'une indentation réalisée à proximité de la matrice multicouche déposée et la fissuration de l'interphase présentant les nanofibres.

Plusieurs informations peuvent être extraites, suite aux essais d'indentation, sur l'influence des nanofibres dans l'interphase.

La première conclusion concerne la perte du caractère déviateur de la première interface  $SiC_w/pyC_1$  ; la fissure générée pénètre dans l'interphase sans être préalablement déviée. Néanmoins, il apparaît

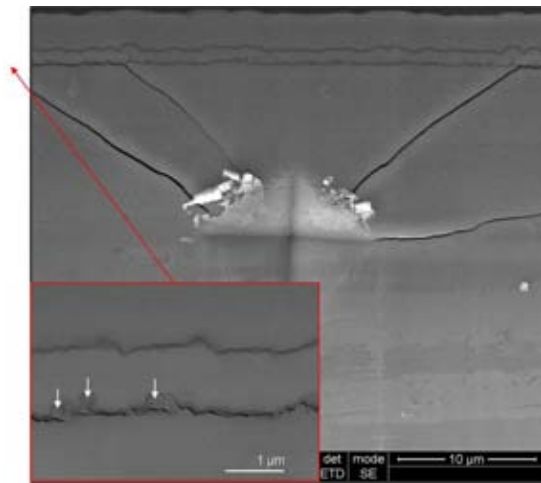


FIGURE 6.25: Illustration de la déviation de fissure dans l'interphase - Les flèches blanches indiquent les nano-bâtonnets interfaciaux

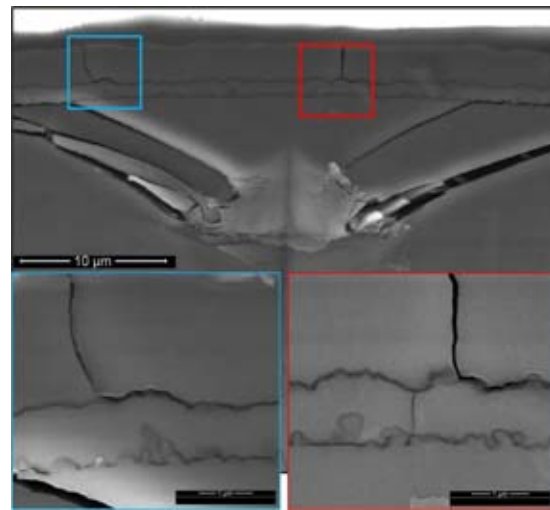


FIGURE 6.26: Propagation de la fissure dans la phase déviatrice supérieure

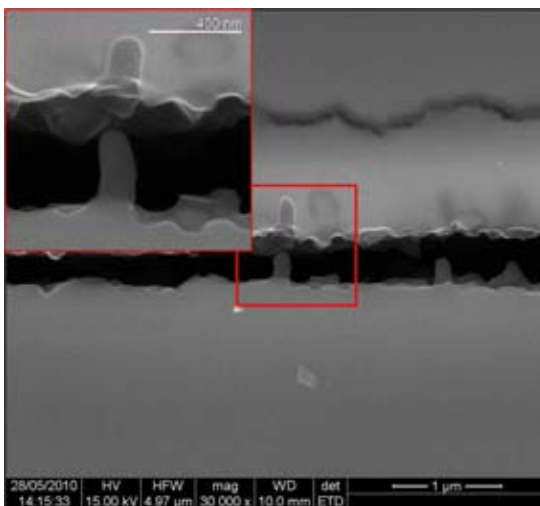


FIGURE 6.27: Visualisation de l'interaction fissure/nano-bâtonnet

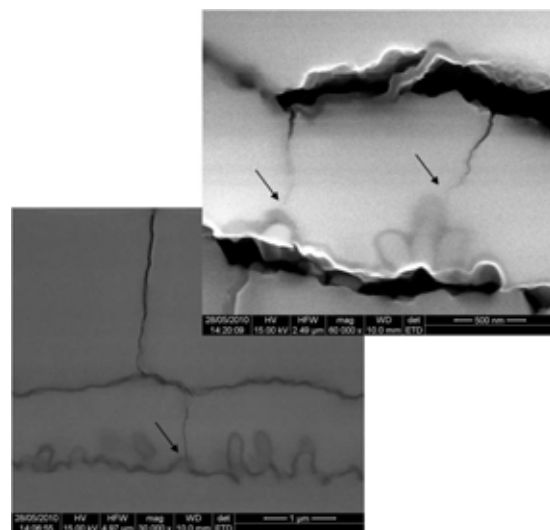


FIGURE 6.28: Approche de la réorientation des fissures - Les flèches noires indiquent les zones de rencontres fissure/nano-bâtonnet

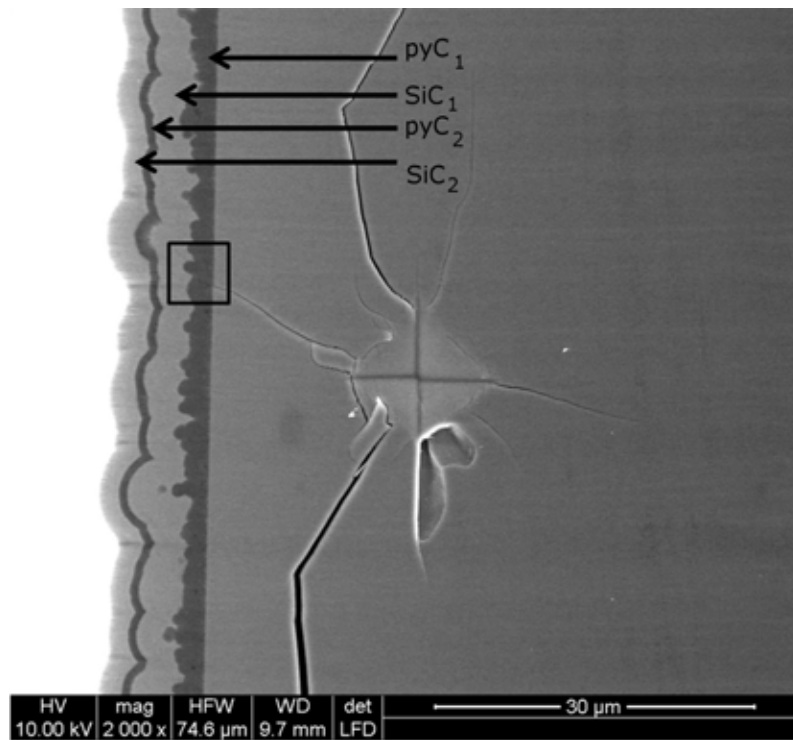


FIGURE 6.29: Micrographie d'une empreinte et de la fissure issue d'une indentation réalisée à proximité d'une interphase composite

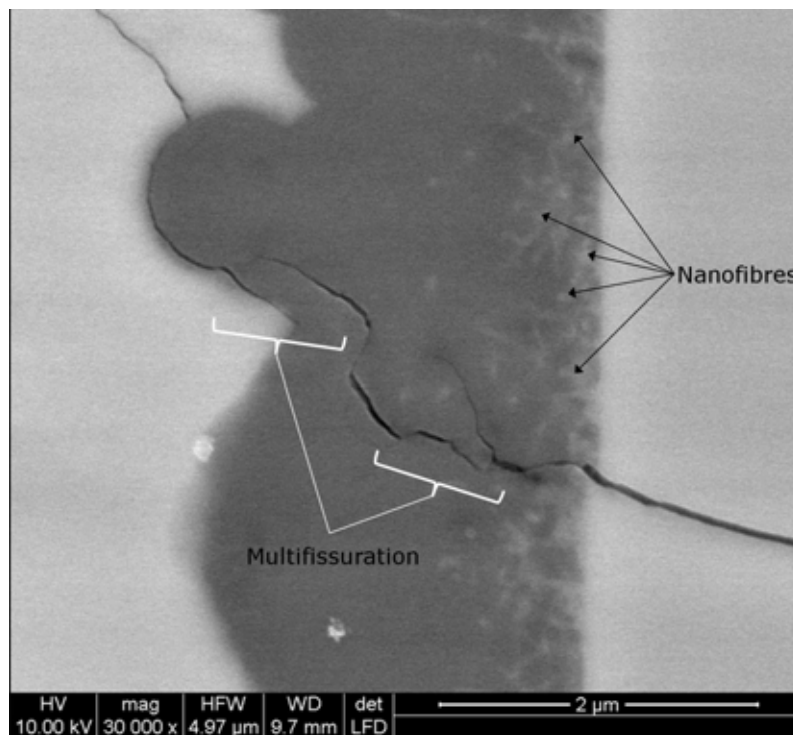


FIGURE 6.30: Micrographie d'une empreinte et de la fissure issue d'une indentation réalisée à proximité d'une interphase composite

que cette propriété déviatrice est conservée à la deuxième interface  $pyC_1/SiC_1$ .

Au sein de l'interphase composite, la fissuration semble multiple. Ainsi, pour une fissure donnée, l'utilisation d'une telle interphase (par rapport à une interphase totalement laminaire) permet d'arrêter la fissure sur une longueur plus courte. L'ajout d'un réseau de singularités (ici des nano-fibres) permet de diriger la fissure dans plusieurs directions.

La géométrie de l'interface déviatrice  $pyC_1/SiC_1$  est "accidentée". En comparaison avec une interface rectiligne, cette interface a une aire spécifique plus grande. Ainsi, bien que la distance de sa propagation effective soit identique pour chaque type d'interphase, une fissure déviée parcourra une distance moyenne plus faible au niveau d'une interface type  $pyC_1/SiC_1$  qu'au niveau d'une interface de  $pyC$  rectiligne (figure 6.31).

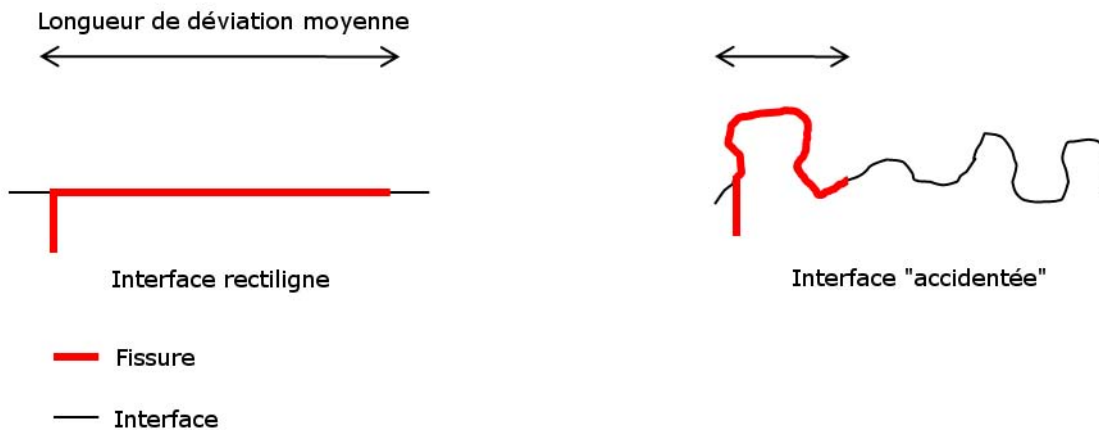


FIGURE 6.31: Représentations schématiques du comportement d'une fissure dans différents types d'interfaces déviatrices

### 6.3.2 Par la flexion

#### 6.3.2.1 Comportement de la matrice $(SiC/pyC)_2$

La figure 6.32, page 216, illustre le comportement de la fissure face à la matrice multicouche, pour les deux essais de référence précédemment cités et différenciables par le type d'entaille réalisée.

Dans les deux cas, bien que la fissuration soit brutale, une déviation de la fissure dans la première couche de  $pyC$  sur des longueurs de quelques micromètres est observée. Ensuite, la fissure pénètre dans la couche de  $SiC_{CVD}$  puis est de nouveau déviée dans la deuxième interphase de  $pyC$ . Simultanément à cette déviation, la deuxième couche de  $SiC_{CVD}$  est rompue. La déviation dans la deuxième interphase de pyrocarbone est longue (environ 1 mm de chaque cotés de la fissure) et entraîne le décollement du dépôt.



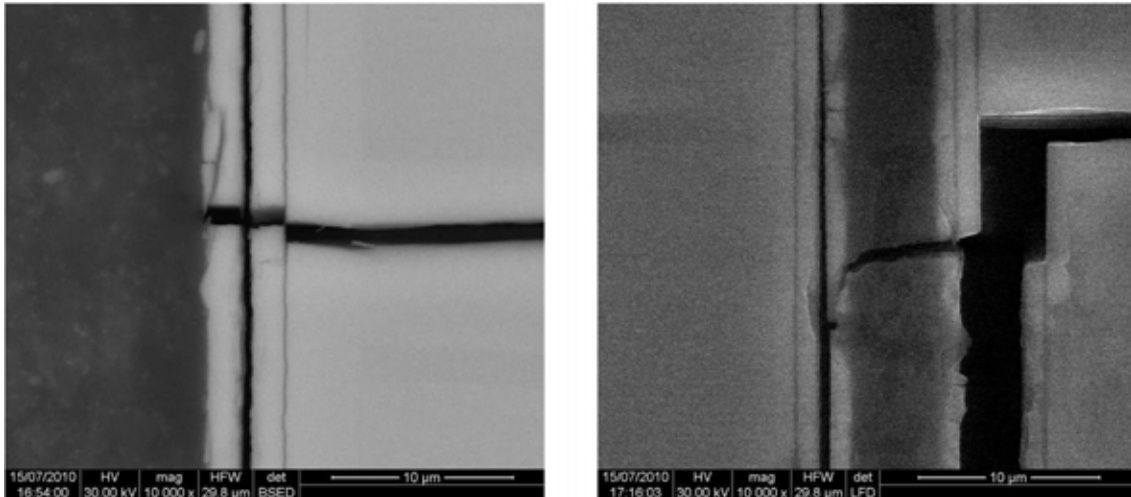


FIGURE 6.32: Micrographies révélatrices du comportement de la fissure face à la matrice multicouche référence  $SiC/pyC/SiC/pyC/SiC$  pour l'essai avec entaille (a) de diamètre 300  $\mu m$  à 400  $\mu m$  du dépôt et (b) de diamètre 170  $\mu m$  à 200  $\mu m$  du dépôt

### 6.3.2.2 Comportement de la matrice $(SiC/pyC)_2$ avec particules interfaciales

Malgré les difficultés associées à l'observation de l'avancée du front de fissure dans l'éprouvette, un essai de flexion a tout de même été réalisé sur une éprouvette présentant un dépôt multicouche dont la première interface avait subi une étape de nucléation de particules.

La figure 6.33, page 217, présente l'éprouvette mise en place dans la platine de flexion sous MEB (figure 6.33 -(a)). L'entaille a été réalisée à l'aide d'un fil diamanté d'un diamètre de 300  $\mu m$ . Le fond de l'entaille arrive à environ 160  $\mu m$  du dépôt multicouche. La visualisation des particules nucléées à la première interface est difficile. Néanmoins, l'observation de nodules sur la surface du dépôt est caractéristique de la présence de ces particules surfaciques.

La fissuration est brutale et l'observation en direct de l'avancée de la fissure est impossible dans nos conditions d'acquisition. Seules les observations post-mortem sont envisageables.

La figure 6.34, page 217, présente la zone d'endommagement du multicouche avec particules surfaciques après l'initiation et la propagation de la fissure depuis l'entaille.

L'observation du comportement de la fissure ne permet pas réellement de confirmer l'impact des particules sur la propagation de la fissure. En effet, les fissures générées par indentation ne sont pas similaires à celles issues des essais de flexion (beaucoup plus rapides).

Ainsi, sur la figure 6.34, une courte déviation de la fissure dans la première interphase de pyrocarbone, de l'ordre de 200 nm est observée. En effet, cette déviation est beaucoup plus courte que celles observée pour les essais de flexion réalisés sur les éprouvettes dont les dépôts ne contenaient pas de particule surfacique. Le front de fissure a dû être aiguillé rapidement à travers la couche supérieure, vers la deuxième interphase de  $pyC$ . Cette réorientation coïncide avec la présence d'une

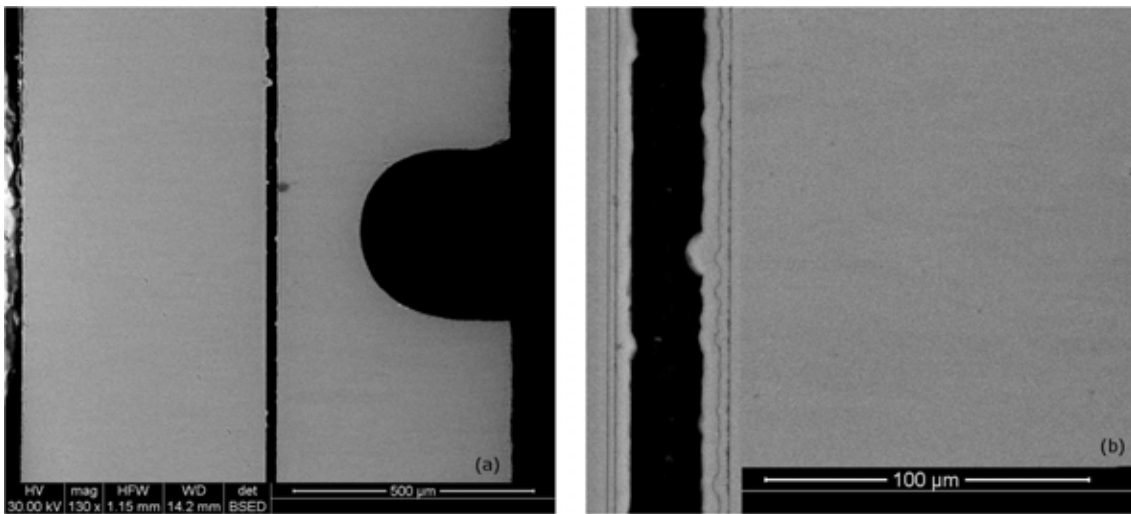


FIGURE 6.33: Micrographies représentant (a) l'éprouvette pour l'essai de flexion (entaille de diamètre  $300\ \mu\text{m}$  à  $160\ \mu\text{m}$  du dépôt) et (b) à plus fort grossissement, la matrice multicouche et les particules surfaciques

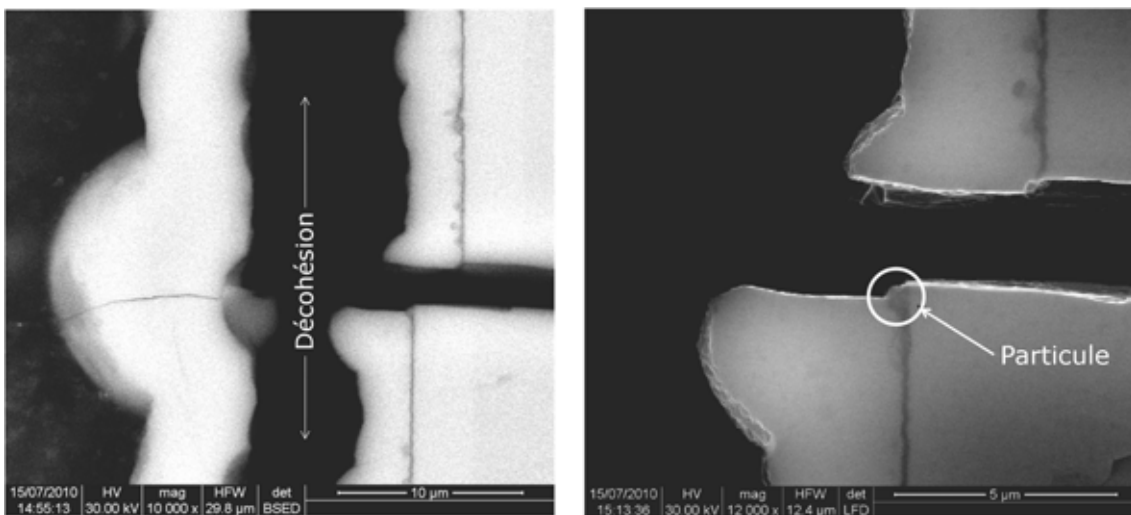


FIGURE 6.34: Micrographies (a) et (b) focalisées sur la zone d'endommagement de la matrice multicouche avec particules surfaciques - Entaille de diamètre  $300\ \mu\text{m}$  à  $160\ \mu\text{m}$  du dépôt - La flèche blanche indique une particule surfacique

particule surfacique volontairement nucléée. Bien que l'on ne puisse pas confirmer que la présence de cette particule ait engendré la réorientation du front de fissure, elle semble avoir eu un impact non ambiguë sur son cheminement (présence d'un "écart" dans la propagation de la fissure).

Enfin, on peut noter la présence d'une forte déviation de la fissure dans la deuxième interphase de *pyC* (qui - elle - ne présente pas de particules surfaciques nucléées), d'une longueur de quelques centaines de micromètres. Cette déviation engendre la délamination du dépôt multicouche.

## 6.4 Conclusions

Ce chapitre a permis d'approcher le comportement mécanique des matrices multicouches élaborées au chapitre 4. Les caractérisations mises en place ont permis d'établir des hypothèses sur les interactions entre une fissure en mode d'ouverture II (dans l'interface/interphase) et les différentes particules qui ont été développées aux interfaces des matrices multicouches. Néanmoins, il est apparu que les caractérisations mécaniques n'amenaient pas aux endommagements espérés.

L'étude en microscopie électronique a permis d'examiner l'impact des particules surfaciques nucléées sur le comportement de la fissure préalablement déviée. Le comportement d'une fissure face à des particules surfaciques sphériques semble aussi dépendre de leur état d'agrégation. En effet, les particules sphériques isolées ne présentent pas un mouillage intéressant sur le substrat : la fissure passe facilement sous la particule. Lorsqu'elles sont agrégées, le contact agrégat/substrat est plus important et la fissure peut alors être réorientée vers les couches voisines par cet agrégat.

Les particules du type "nano-bâtonnet" ont un ancrage important sur le substrat. Ainsi, lors de l'approche de la fissure, comme pour les agrégats de particules sphériques, elle aura deux possibilités :

- briser la particule,
- se réorienter,
- la contourner sans la briser.

La rupture de la particule aura pour conséquence de diminuer la longueur de déviation de la fissure et, dans certains cas la réorientation de celle-ci.

Concernant les autres types de particules (nanofibres), leur impact sur la fissuration de la matrice est restreint à l'interphase même. La présence de nanofibres dans l'interphase permet de générer une multifissuration de cette dernière qui a pour conséquence la diminution de la longueur moyenne de déviation de la fissure, par rapport à l'utilisation d'une interphase rectiligne.

Des essais de flexion *in-situ* MEB ont été réalisés. Les résultats issus de cette caractérisation sont prometteurs. Néanmoins, une amélioration des moyens d'acquisition (récupération des données, imageries et mise en forme des éprouvettes) devra être réalisée pour obtenir des résultats intéressants, si la morphologie de l'éprouvette, une fois entaillée, permet de générer une fissuration

quasi-statique.



# CONCLUSION GÉNÉRALE

## Bilan des travaux

Cette étude a été établie dans le but de réaliser une matrice céramique multicouche - indépendamment du matériau composite final - dont les interfaces feraient l'objet d'une attention particulière, afin d'aboutir à un système final présentant des caractéristiques géométriques s'approchant de celles observées dans la structure de la nacre. D'un point de vue technique, cette étude exploratoire avait pour vocation d'observer l'influence d'une telle structure lamellaire sur le cheminement d'une fissure matricielle, en comparaison avec ce qui pouvait être obtenu sur une matrice standard. Enfin, le dernier intérêt de cette étude s'inscrivait dans l'analyse qualitative du comportement mécanique d'une fissure face à des inclusions interfaciales, volontairement implantées.

Pour aborder le sujet, une étude bibliographique a été réalisée et le modèle de Pompidou a été utilisé pour une gamme de matériaux céramiques élargie dans le but d'obtenir des propositions préliminaires de systèmes multicouches intéressants. Finalement, le matériau *SiC* a été retenu pour ses propriétés physico-chimiques et mécaniques intéressantes mais aussi pour une raison technique, son processus d'élaboration étant bien connu au LCTS. Ce choix a permis d'orienter l'étude sur la modulation des interfaces.

Deux voies de modulation des interfaces ont été proposées :

- une voie de modulation des interfaces "géométriques" pour laquelle une étape de croissance de **particules surfaciques/interfaciales** a été réalisée. C'est cette étape qui a nécessité une étude approfondie, permettant d'aboutir à des paramètres de croissance optimaux.
- une voie de modulation des interfaces pour laquelle des **gradients de composition** ont été mis en œuvre. Pour cette proposition de modulation des interfaces, l'étude a essentiellement porté sur l'optimisation des paramètres de dépôts à base du précurseur *MTS* dans le but de réaliser une interphase **mixte** contenant des grains de *SiC* (s'apparentant aux particules dans le cadre de l'interface géométriquement modifiée) et du carbone dont l'anisotropie aura été le point à améliorer.

Pour la première voie de modulation, la présence d'une phase déviatrice, permettant de positionner une fissure matricielle en mode II, était indispensable. Aussi, une étude préliminaire concernant le dépôt de pyrocarbone lamellaire anisotrope à partir du précurseur propane ( $C_3H_8$ ) a été réalisée de façon à trouver les bons paramètres d'élaboration. La caractéristique déviatrice du *pyC* a été validé par une caractérisation en microspectroscopie Raman, en utilisant par la méthode mise en place par Vallerot et observé par microscopie électronique à balayage après essai mécanique.

L'étude de croissance des particules a été réalisée suivant deux voies :

1. une voie mettant en œuvre un **catalyseur métallique** pour réaliser la croissance,
2. et une seconde, sans catalyse préalable, se basant sur la seule **inhibition de la croissance du *SiC***.

Pour chacune de ces voies, deux modes de nucléation, ont été réalisés :

1. le premier met en œuvre l'utilisation d'un gaz inhibiteur de la croissance : le **chlorure d'hydrogène *HCl***,
2. le second se base aussi sur l'inhibition de la croissance du *SiC* via la **dilution extrême du précurseur *MTS*** dans le gaz vecteur ( $H_2$ ).

Ainsi, l'inhibition de la croissance du *SiC* a été analysée suivant deux voies et, en parallèle, l'influence de la catalyse a été étudiée.

Pour la première voie, un mode de dépôt simple du catalyseur a été mis en place. Une étude préliminaire a permis de démontrer la non-migration du catalyseur lors de la croissance et, par ailleurs, la possibilité de générer une croissance dont la localisation pourrait être contrôlée. Suite à une étude de l'influence des paramètres pour les deux voies inhibitrices de la croissance du *SiC*, il s'avère que la catalyse du substrat est un paramètre dominant dans la nucléation de particules. En effet, malgré les deux voies d'inhibition différentes de la croissance du *SiC*, les observations MEB ont montré que les particules nucléées étaient similaires. D'un point de vue géométrique, les particules submicroniques s'apparentent à des bâtonnets dont le diamètre oscille autour de 100 nm et dont la longueur approche le micromètre; l'analyse en microscopie électronique en transmission a permis de montrer que la structure des particules, pour l'un et l'autre des modes d'inhibition, était identique et se composait d'un cœur de silicium monocristallin, enrobé d'une gaine de *SiC* nanocristallisée. Ainsi, le mode de croissance VLS (dû à la présence de particules métalliques), a été validé pour l'obtention des particules issues de la voie catalysée. Ce fait a rendu le mode d'inhibition utilisé (*HCl* ou dilution), secondaire.

La seconde voie de croissance des particules, mise en place sans catalyse préalable du substrat, a été réalisée dans l'optique de trouver une alternative à l'utilisation d'un catalyseur métallique. En effet, celui-ci entraîne un supplément d'étape dans l'élaboration d'une matrice qui, lorsqu'elle est multicouche, nécessite des ouvertures/fermetures du réacteur pour les traitements annexes de l'échantillon; de plus, plus le nombre de couches voulu est grand, plus la manipulation de l'échantillon et du réacteur est importante.

Pour cette voie, comme pour la précédente, les deux modes d'inhibition de la croissance du *SiC* ont été étudiés (sans catalyse préalable). Une étude paramétrique a été réalisée. Celle-ci a permis d'extraire le paramètre influençant la densité de nucléation (point clé dans l'étape de croissance des particules) pour chaque type d'inhibition. Dans le cadre de l'utilisation du gaz inhibiteur *HCl*, le ratio  $\delta = \frac{\text{débit de HCl}}{\text{débit de MTS}}$  est le paramètre dominant. Dans le cas de la voie d'inhibition de la croissance par dilution du *MTS*, c'est le ratio  $\alpha = \frac{\text{débit de H}_2}{\text{débit de MTS}}$  qui est le paramètre clé. Pour autant, et pour chacune des voies, la frontière entre un dépôt d'une couche mince et la nucléation de particules, avec une densité intéressante pour une observation d'interaction fissures/particules, est délicate et les études menées n'ont pas abouti à l'obtention de densité de nucléation aussi intéressante que pour la voie de croissance utilisant un catalyseur métallique. Les particules déposées sont généralement sphériques (d'un diamètre variant autour de 500 nm) et parfois agrégées entre elles.

La seconde voie de modulation des interfaces a nécessité une étude approfondie de l'influence des paramètres d'élaboration CVD sur la composition chimique des dépôts de *SiC* réalisés. En effet, de façon à s'affranchir d'un précurseur gazeux supplémentaire pour la phase déviatrice, le *MTS*, utilisé pour les dépôts de *SiC*, a aussi été choisi comme précurseur du carbone dans les couches issues des régimes transitoires. Ainsi, l'étude paramétrique a été réalisée dans l'optique d'aboutir à une anisotropie de carbones issus du *MTS* approchant celle du *pyC*, issu du propane.

L'étude paramétrique a permis d'aboutir à un système de paramètres permettant de déposer une **interphase mixte** au sein de laquelle l'équilibre entre la teneur en carbone et son anisotropie a été jugé convenable. Il a été mis en lumière que le temps de séjour (via une diminution du débit, par exemple) était un paramètre clé dans le cadre de l'obtention d'une teneur en carbone élevée dans les couches. Concernant l'anisotropie des carbones déposés, l'étude montre que l'utilisation d'une température de l'ordre de 1000 °C - supérieure à celle connue pour les dépôts de *pyC* (900 °C) - entraîne une augmentation de leur anisotropie.

Afin d'observer le comportement d'une fissure matricielle dans les matrices multicouches élaborées, un protocole de caractérisation mécanique a été mis en place. L'utilisation de la microindentation (pointe Vickers) associée à une préparation d'éprouvette originale a permis de générer des fissures dans la section du substrat, se propageant dans les couches déposées et interagissant avec les interfaces, spécifiques aux voies d'élaboration. Cette caractérisation associée aux observations en MEB a permis d'aborder le comportement d'un front de fissure face aux particules nucléées.

L'amélioration des propriétés structurale et chimique des interphases mixtes  $C^+$  a été confirmée. En effet, des déviations ont été observées dans l'interphase dont l'anisotropie et le taux de carbone ont été augmentés. Néanmoins, aucun rebranchement de fissure n'a eu lieu. Cette remarque implique que la transition entre la couche  $C^+$  et le *SiC* doit être mieux contrôlé de façon à améliorer la distribution des grains de *SiC* dans l'interphase et par conséquent, favoriser la réorientation des



fissures.

L'impact des particules aux interfaces s'est révélé efficace. En effet, le taux de restitution de l'énergie en front de fissure est augmenté lorsque la fissure brise les particules surfaciques entre deux couches. Par conséquent, l'avancée de fissure dans l'interphase est diminuée. De plus, lorsque la fissure est plus "faible" (moins rapide, moins brutale, ...), les particules peuvent - de façon non systématique - réorienter les fissures matricielles vers les couches supérieures. Ainsi, le facteur de forme des particules et l'ancrage particule/substrat sont deux paramètres qui se sont avérés importants dans l'optique de perturber la fissuration de la matrice multicouche afin d'éviter une rupture catastrophique. Dans cette optique, les particules issues de la croissance VLS (bâtonnets submicroniques), faisant suite à la catalyse du substrat, sont parues comme les plus intéressantes. En effet, leur ancrage sur le substrat est meilleur que celui fourni par les particules sphériques.

Pour autant, nous avons noté la nécessité de mettre en place des nouveaux protocoles de caractérisation des interfaces. En effet, bien que la microindentation fournisse des résultats sur les interactions entre fissure et particule, les fissures générées entraînent généralement des ruptures fragiles. La présentation de moyens permettant de contrôler l'ouverture de l'interface (mode d'ouverture II) illustre l'existence de tels procédés et renforce l'intérêt de les développer au laboratoire.

## Perspectives d'étude

De façon à compléter l'étude menée lors de ces travaux de thèse, plusieurs points peuvent être abordés.

Tout d'abord, il serait particulièrement intéressant d'approfondir certains points de l'étude de nucléation de particules. Notamment, les événements de nucléation de nanofibres, obtenues sans catalyse préalable. Les travaux de Fu et al. [88] font état de ce type de croissance. Aussi une étude paramétrique approfondie permettrait de mieux maîtriser la croissance de ces nanofibres, dont l'impact sur la fissuration d'une interphase appelée *composite* semble prometteur.

Toujours sur le thème de la modulation des interfaces, la maîtrise de la caractérisation des interphase mixte par microspectroscopie Raman s'est avérée délicate. Il serait donc intéressant d'établir un protocole de caractérisation structurale permettant de s'affranchir de cette dégradation qui, peut-être, entraîne une légère modification des propriétés. Ces interphases mixtes feront aussi l'objet d'une étude structurale en microscopie électronique en transmission de façon à connaître l'organisation des deux phases en présence : le carbure de silicium et le carbone.

Concernant la caractérisation mécanique, les études menées par microindentation sont restées qualitatives. Il serait intéressant de quantifier les propriétés interfaciales des matrices multicouches par le biais d'analyse d'image par exemple ou de microtomographie X. Cette dernière caractérisation permettrait de connaître les longueurs exactes de chaque fissure ainsi que leur pas de déviation, etc. Des études de modélisation par éléments finis, à partir d'analyses par microtomographie X, permettraient d'appréhender la modélisation des propriétés des interfaces et des matrices multi-

couches dans leur ensemble. Il est aussi envisageable de réaliser des simulations numériques sur des structures modèles, elles permettraient de valider les comportements observés lors des expériences menées.

L'essai de flexion sous MEBE a démontré l'intérêt d'une telle caractérisation. Néanmoins, des lacunes techniques ont montré les limites de l'installation présente au laboratoire (mesures de la force et du déplacement). Dans leurs travaux, Forquin et Hild [114] ont proposé une alternative à la flexion en mettant en place un essai de compression sur une éprouvette présentant deux entailles de diamètres différents. Cet essai pourrait être transposé sous le MEBE du LCTS pour vérifier son application sur les matrices multicouches élaborées.

Enfin, si les résultats qualitatifs sont prometteurs il serait intéressant de densifier, dans un premier temps, des minicomposites avec la meilleure matrice multicouche à interface modulée dans le but de réaliser des essais de durée de vie. Puis, il est envisageable de produire une strate 2D ou un composite 3D pour une caractérisation mécanique finale, approchant les conditions d'utilisation du matériau en conditions réelles.



# Bibliographie

- [1] L. Héraud, R. Naslain, and J.-M. Quenisset. Procédé de fabrication d'un matériau composite à matrice céramique à ténacité améliorée. Brevet Français 83 02718, 1989.
- [2] S.H. Chen and H.O. Davis. Structural ceramic material having refractory interface layers. Brevet US 4 837 230, 1989.
- [3] Lamouroux F., Bertrand S., Pailler R., Naslain R., and Cataldi M. Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites. *Composites Science and Technology*, 59(7) :1073–1085, 1999.
- [4] S. Le Gallet, F. Rebillat, A. Guette, X. Bourrat, and F. Doux. Influence of a multilayered matrix on the lifetime of SiC/BN/SiC minicomposites. *Journal of Materials Science*, 39 :2089–2097, 2004.
- [5] D.-W. Shin and H. Guo. Fabrication and mechanical properties of silicon nitride laminate composites. *Journal of Ceramic Processing Research*, 21(3) :263–265, 2005.
- [6] K.S. Katti, B. Mohanty, Dinesh, and R. Katti. Nanomechanical properties of nacre. *Materials Research Society*, 21(5) :1237–1242, 2006.
- [7] F. Song, A.K. Soh, and Y.L. Bai. Structural and mechanical properties of the organic matrix layers of nacre. *Biomaterials*, 24 :3623–3631, 2003.
- [8] R.Z. Wang, Z. Suo, A.G. Evans, N. Yao, and I.A. Aksay. Deformation mechanisms in nacre. *Materials Research Society*, 16(9) :2485–2493, 2001.
- [9] F. Barthelat, C.-M. Li, C. Comi, Horacio, and D. Espinosa. Mechanical properties of nacre constituents and their impact on mechanical performance. *Materials Research Society*, 21(8) :1977–1986, 2006.
- [10] J. Thebault. information personnelle.
- [11] A. Wöesz, J. C. Weaver, M. Kazanci, Y. Dauphin, J. Aizenberg, D. E. Morse, and P. Fratzl. Micromechanical properties of biological silica in skeletons of deep-sea sponges. *J. Mat. Res.*, 21(8) :2068–2078, 2006.
- [12] C. Levi, J.-L. Barton, C. Guillemet, E. Le Bras, and P. Lehuede. A remarkably strong natural glassy rod : the anchoring spicule of the *Monorhaphis* sponge. *J. Mat. Sc. Lett.*, 8 :337–339, 1989.

- 
- [13] R. Naslain. *Introduction aux matériaux fibreux à matrice inorganique*, volume 2. 1985.
- [14] S. Pompidou. *Déviations des fissures par une interface ou une interphase dans les composites et les multicouches*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, Juillet 2003.
- [15] C. Droillard, J. Lamon, and X. Bourrat. Strong interface in cmcs, a condition for efficient multilayered interphases. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 365 :371–376, 1995.
- [16] C. Droillard and J. Lamon. Fracture toughness of 2-d woven sic/sic cvc-composites with multilayered interphases. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(4) :849 – 858, 1996.
- [17] M. Coulon, C. Reynvaan, and J. Maire. Le carbone en électrotechnique. In *Techniques de l'ingénieur*, volume D2660, pages 1–28. Mars 1994.
- [18] S. Bertrand. *Amélioration de la durée de vie des composites SiC/SiC à interphases nano-séquentielles (pyC/SiC)<sub>n</sub> et (BN/SiC)<sub>n</sub>*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, Septembre 1998.
- [19] N. Eberling-Fux. *Matériaux composites à matrice nanostructurée dans les systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, Novembre 2006.
- [20] R.R Naslain, R Pailler, X Bourrat, S Bertrand, F Heurtevent, P Dupel, and F Lamouroux. Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed cvc. *Solid State Ionics*, 141-142 :541 – 548, 2001.
- [21] T.M. Besmann, E.R. Kupp, E. Lara-Curzio, and K.L. More. Ceramic composites with multilayer interface coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(12) :3014–3020, 2000.
- [22] S. Bertrand, C. Droillard, R. Pailler, X. Bourrat, and R. Naslain. Tem structure of (pyC/SiC)<sub>n</sub> multilayered interphases in SiC/SiC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 :1–13, 2000.
- [23] Y.-C. Zhu, S. Ohtan, Y. Sato, and N. Iwamoto. The improvement in oxidation resistance of CVD – SiC coated C/C composites by silicon infiltration pretreatment. *Carbon*, 36(7-8) :929–935, 1998.
- [24] W.J. Clegg. The fabrication and failure of laminar ceramic composites. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(11) :3085–3093, 1992.
- [25] W.J. Clegg. Crack deflection in ceramic laminates using porous interlayers. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18(13) :1945–1951, 1998.
- [26] J.B. Davis, A. Kristoffersson, E. Carlström, and W.J. Clegg. Fabrication and crack deflection in ceramic laminates with porous interlayers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(10) :2369–2374, 2000.
- [27] W.J. Lackey, S. Vaidyaraman, and K.L. More. Laminated C – SiC matrix composites produced by CVI. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(1) :113–116, 1997.
- [28] X. Bourrat, M. Alrivie, and A. Michaux. Tem thin foil preparation for ceramic composites with multilayered matrix. *J. Am. Ceram. Soc.*, 25 :809–815, 2005.
-

- 
- [29] H. Moissan. Nouvelles recherches sur la météorite de cañon diablo. *Comptes rendu de l'académie des sciences*, pages 773–780, novembre 1904.
- [30] M. Despretz. Fusion and volatilization of refractory bodies. Note of some experiments made with the triple combination of the voltaic pile, the sun and the blowpipe. *Journal of the Franklin Institut*, pages 450–451, novembre 1849.
- [31] E.G. Acheson. Production of artificial crystalline carbonaceous material. U.S. Patent 492 767, 1893.
- [32] C. Raynaud. Propriétés physiques et électroniques du carbure de silicium ( $SiC$ ). In *Techniques de l'ingénieur*, volume D3119, pages 1–14. Mai 2007.
- [33] C. Gourbeyre. *Caractérisation et modélisation de couches minces de 3C-SiC sur Si pour applications aux microsystèmes en environnements sévères*. PhD thesis, INSA de Lyon, décembre 2000.
- [34]  $SiC$  ceramics, structure and properties of. *Encyclopedia of materials science and technology*, pages 1–7.
- [35] J. Cassamel, S. Contreras, and J.-L. Robert.  $SiC$  materials : a semiconductor family for the next century. *C. R. Acad. Sci.*, t. 1(Série 5) :5–21, 2000.
- [36] J. Lamon, N. Lissart, C. Rechiniac, D.H. Roach, and J.-M. Jouin. Micromechanical and mechanical approach to the behavior of CMC's. *Proc. of the 17th Annual Conf. on Composites and Advanced Ceramics*, pages 1115–1123, 1993.
- [37] J.-L. Bobet and J. Lamon. Thermal residual stresses in ceramic matrix composites - i : Axisymmetrical model and finite element analysis. *Acta. Metall. Mater.*, 43(6) :2241–2253, 1995.
- [38] S. Marion. *Influence de l'interphase de carbone pyrolytique sur l'endommagement et le comportement macroscopique des matériaux composites céramiques C/SiC*. PhD thesis, Université de Paris 18, 1993.
- [39] F. Heurtevent. *Matériaux multicouches nanoséquencés (pyC/SiC)<sub>n</sub>. Application en tant qu'interphases dans les composites thermostructuraux*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, Mars 1996.
- [40] Y. Morisada, Y. Miyamoto, Y. Takaura, K. Hirota, and N. Tamari. Mechanical properties of  $SiC$  composites incorporating  $SiC$ -coated multi-walled carbon nanotubes. *Int. J. of Refract. Met. and Hard Mat.*, 25(4) :322–327, 2007.
- [41] S.M. Wiederhorn, B.A. Fields, and B.J. Hockey. Fracture of silicon nitride and silicon carbide at elevated temperatures. *Mat. Sci. and Eng.*, A176 :51–60, 1994.
- [42] P. Vennéguès and H. Lahrèche. Phase separation in metal-organic vapor phase epitaxy  $Al_xGa_{(1-x)}N$  films deposited on 6H –  $SiC$ . *Appl. Phys. Lett.*, 77 :4310, 2000.
-

- 
- [43] T. Ishikawa. Recent developments of the *SiC* fiber nicalon and its composites, including properties of the *SiC* fiber Hi-nicalon for ultra-high temperature. *Composites Science and Technology*, 43(2) :135–144, 1994.
- [44] A. Tanaka, T. Ataka, E. Ohkura, and H. Katsuno. Epitaxial growth of *SiC* from Al-Si solution reacting with propane gas. *Journal of Crystal Growth*, 269 :413–418, 2004.
- [45] D. Chaussende, F. Mercier, A. Boule, F. Conchon, M.Soueidan, G. Ferro, A. Mantzari, A. Andreadou, E.K. Polychroniadis, C. Balloud, S. Juillaguet, J.Camassel, and M.Pons. Prospects for 3C-*SiC* bulk crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 310 :976–981, 2008.
- [46] J.A. Lely. Darstellung von einkristallen von silicium carbide und beherrschung von art und menge der eingebautem veirunreingugen. *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 32 :229, 1955.
- [47] K.M. Hergenrother, S.E. Mayer, and A.I. Mlavsky. *Silicon Carbide*. 1960.
- [48] Y.M. Tairov and V.F. Tsvetkov. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 43 :209, 1978.
- [49] J.-S. De Lodyguine. Illuminant for incandescent lamps. *US Patent 575002*, 1893.
- [50] K.L. Choy. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, 48 :57–170, 2003.
- [51] F. loumagne. *CVD du carbure de silicium à partir de  $CH_3SiCl_3/H_2$  : processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurale*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 1993.
- [52] P. Sourdiaucourt. *Dépôt chimique en phase vapeur du carbure d'hafnium sur substrats carbonés*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 1997.
- [53] A.C. Jenkins and G.F. Chambers. Vapor pressures of silicon compounds. *Ind. Eng. Chem.*, 46(11) :2367–2369, 1954.
- [54] G.D. Papasouliotis and S.V. Sotirchos. Hydrogen chloride effects on the CVD of silicon carbide from methyltrichlorosilane. *Chemical Vapor Deposition*, 4(6) :235–246, 1998.
- [55] G. Pareschi, G. Taglioni, S. Basso, O. Citterio, V. De Caprio, M. Ghigo, L. Novella, A. Novi, D. Spiga, and L. Stringhetti. Characterization of hydrogenated silicon carbide produced by plasma enhanced chemical vapour deposition at low temperature. *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering*, 6666 :6666 0B, 2007.
- [56] B. Poitou. *Analyse de la fissuration au voisinage d'une interface dans les matériaux fragiles. Applications aux composites à matrice céramique et aux combustibles nucléaires*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2007.
- [57] M.Y. He and J.W. Hutchinson. Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials. *Int. J. Solids Structures*, 25(9) :1053–1067, 1989.
- [58] M.Y. He, A.G. Evans, and J.W. Hutchison. Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials : role of residual stresses. *International journal of solids and structures*, 31(24) :3443–3455, 1994.
-

- [59] D. Leguillon and E. Sanchez-Palencia. Fracture in heterogeneous materials - weak and strong singularities. *New advances in computational structural mechanics*, 32 :423–434, 1992.
- [60] D. Leguillon, C. Lacroix, and E. Martin. Interface debonding ahead of a primary crack. *J. Mech. Phys. Solids*, 48 :2137–2161, 2000.
- [61] A.K. Kaw and N.J. Pagano. Axisymmetric thermoelastic response of a composite cylinder containing an annular matrix crack. *Journal of Composite Materials*, 27(6) :540–571, 1993.
- [62] J. Cook and J.E. Gordon. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle system. *Proc. Roy. Soc.*, 28A :508–520, 1964.
- [63] J.W. Hutchinson, M.Y. He, and A.G. Evans. The influence of imperfections on the nucleation and propagation of buckling driven delamination. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48 :709–734, 2000.
- [64] A.G. Evans, M.Y. He, and J.W. Hutchinson. Effect of interface undulations on the thermal fatigue of thin films and scales on metal substrates. *Acta mater.*, 45(9) :3543–3554, 1997.
- [65] M.Y. He, A.G. Evans, and J.W. Hutchinson. Effects of morphology on the decohesion of compressed thin films. *Materials Science and Engineering*, A245 :168–181, 1998.
- [66] H.H. Yu and J.W. Hutchinson. Influence of substrate compliance on buckling delamination of thin films. *International Journal of Fracture*, 113 :39–55, 2002.
- [67] M.Y. He, A. Bartlett, and A.G. Evans. Kinking of a crack out of an interface : Role of in-plane stress. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(4) :767–771, 1991.
- [68] M.Y. He and J.W. Hutchinson. Kinking of a crack out of an interface. *Journal of Applied Mechanics*, 56 :270–278, 1989.
- [69] L. B. Freund and S. Suresh. *Thin Film Materials - Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. Cambridge University Press, 2003.
- [70] J.-B. Leblond and J. Frelat. Crack kinking from an initially closed, ordinary or interface crack, in the presence of friction. *Engineering Fracture Mechanics*, 71(3) :289 – 307, 2004.
- [71] D. Ouinas, B.B. Bouiadjra, B. Serier, and J. Viña. Influence of bimaterial interface on kinking behaviour of a crack growth emanating from notch. *Computational Materials Science*, 41(4) :508 – 514, 2008.
- [72] S. Pompidou et J. Lamon. Une condition de déviation des fissures dans les cmc et les multicouches. *C.R. Mécanique*, 33(4) :405–411, 2005.
- [73] S. Pompidou and J. Lamon. Analysis of crack deviation in ceramic matrix composites and multilayers based on the cook and gordon mechanism. *Composites Science and Technology*, 67(10) :2052–2060, 2007.
- [74] D. François. *Endommagements et rupture de matériaux*, volume XVII. EDP Sciences – Matériaux-Métallurgie, 2005.



- 
- [75] S. Pompidou and L. Lamon. Définition d'un potentiel de déviation des fissures dans les cmc et les multicouches. *Revue des composites et de matériaux avancés*, 16 :147 – 166, 2006.
- [76] M. Placide. Rapport technique. 2008.
- [77] A.-C. Dupuis. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes – a review. *Progress in Materials Science*, 50(8) :929 – 961, 2005.
- [78] M. Yudasaka, F. Kokai, K. Takahashi, R. Yamada, N. Sensui, T. Ichihashi, and S. Iijima. Formation of single-wall carbon nanotubes : Comparison of  $CO_2$  laser ablation and Nd :YAG laser ablation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(18) :3576–3581, 1999.
- [79] M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, and J.G. Santiesteban. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied Physics Letters*, 62(2) :202–204, 1993.
- [80] L. Durrer, T. Helbling, C. Zenger, A. Jungen, C. Stampfer, and C. Hierold. Swnt growth by CVD on ferritin-based iron catalyst nanoparticles towards CNT sensors. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 132(2) :485–490, 2008.
- [81] P. Landois, A. Peigney, C. Laurent, L. Frin, L. Datas, and E. Flahaut. CCVD synthesis of carbon nanotubes with W/Co-MgO catalysts. *Carbon*, 47(3) :789–794, 2009.
- [82] H. Kathyayini, N. Nagaraju, A. Fonseca, and J.B. Nagy. Catalytic activity of Fe, Co and Fe/Co supported on Ca and Mg oxides, hydroxides and carbonates in the synthesis of carbon nanotubes. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 223(1-2) :129–136, 2004.
- [83] J.-F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Kónya, A. Fonseca, Ch. Laurent, and J. B.Nagy. Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method. *Chemical Physics Letters*, 317(1-2) :83 – 89, 2000.
- [84] S. Rul, F. Lefèvre-schlick, E. Capria, Ch. Laurent, and A. Peigney. Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites. *Acta Materialia*, 52(4) :1061 – 1067, 2004.
- [85] D. Lespiaux. *Processus de nucléation/croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 1992.
- [86] D. Lespiaux, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, and J. Sevely. Chlorine and oxygen inhibition effects in the deposition of SiC-based ceramics from the Si-C-H-Cl system. correlations with the nature of the deposits. *Journal of the European Ceramic Society*, 15(1) :81–88, 1995.
- [87] B. Abchiche. personal information.
- [88] Q.-G. Fu, H.-J. Li, X.-H. Shi, K.-Z. Li, J. Wei, and Z.-B. Hu. Synthesis of silicon carbide nanowires by CVD without using a metallic catalyst. *Materials Chemistry and Physics*, 100(1) :108–111, 2006.
-

- [89] W. Yang, H. Araki, A. Kohyama, S. Thaveethavorn, H. Suzuki, and T. Noda. Fabrication in-situ SiC nanowires/SiC matrix composite by chemical vapour infiltration process. *Materials Letters*, 58(25) :3145 – 3148, 2004.
- [90] F. Loumagne, F. Langlais, and R. Naslain. Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of sic-based ceramics from  $\text{ch}_3\text{sicl}_3/\text{h}_2$  gas precursor. *Journal of Crystal Growth*, 155(3-4) :205 – 213, 1995.
- [91] K.W. Adu, H.R. Gutiérrez, U.J. Kim, and P.C. Eklund. Inhomogeneous laser heating and phonon confinement in silicon nanowires : A micro-raman scattering study. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(15), 2006.
- [92] R. Gupta, Q. Xiong, C.K. Adu, U.J. Kim, and P.C. Eklund. Laser-induced fano resonance scattering in silicon nanowires. *Nano Letters*, 3(5) :627–631, 2003.
- [93] M. Van der Voort, O.L. Muskens, A.V. Akimov, A.B. Pevtsov, and J.I. Dijkhuis. Dynamics of vibrations in a mixed amorphous-nanocrystalline Si system. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 64(4) :452031–452310, 2001.
- [94] S. Huet, G. Viera, and L. Boufendi. Effect of small crystal size and surface temperature on the raman spectra of amorphous and nanostructured Si thin films deposited by radiofrequency plasmas. *Thin Solid Films*, 403-404 :193–196, 2002.
- [95] J.D. Prades, J. Arbiol, A. Cirera, J.R. Morante, I. Fontcuberta, and A. Morral. Concerning the  $506\text{ cm}^{-1}$  band in the raman spectrum of silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 91(12), 2007.
- [96] G. Chollon. personal information.
- [97] J.-L. Maurice, J. Dixmier, T. Kretz, P. Legagneux, F. Plais, and D. Pribat. Microstructure and transistor properties of solid-state-crystallised polysilicon : Effect of a prolonged  $600^\circ\text{c}$  anneal. *Solid State Phenomena*, 37-38 :335–340, 1994.
- [98] M. Yamaguchi, S. Ueno, R. Kumai, K. Kinoshita, T. Murai, T. Omita, S. Atsuo, and S. Hashimoto. Raman spectroscopic study of femtosecond laser-induced phase transformation associated with ripple formation on single-crystal SiC. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, pages 1–5, 2010.
- [99] G. Guisbiers and L. Buchaillot. Universal size-shape-dependent law for characteristic temperatures. *Physics Letters A*, 374 :305 – 308, 2009.
- [100] M.T. Schulberg, M.D. Allendorf, and D.A. Outka. Interaction of HCl with polycrystalline  $\beta - \text{SiC}$  : Evidence for a site-blocking mechanism for HCl inhibition of SiC CVD. volume 410, pages 471–476, 1996.
- [101] D. Lespiaux and F. Langlais. Chemisorption on  $\beta - \text{SiC}$  and amorphous  $\text{SiO}_2$  during CVD of silicon carbide from the Si-C-H-Cl system. correlations with the nucleation process. *Thin Solid Films*, 265(1-2) :40–51, 1995.

- 
- [102] S. Jacques, H. Di-Murro, M.-P. Berthet, and H. Vincent. Pulsed reactive chemical vapor deposition in the C-Ti-Si system from  $H_2/TiCl_4/SiCl_4$ . *Thin Solid Films*, 478(1-2) :13–20, 2005.
- [103] S. Jacques, H. Fakih, and J.-C. Viala. Reactive chemical vapor deposition of  $Ti_3SiC_2$  with and without pressure pulses : Effect on the ternary carbide texture. *Thin Solid Films*, 2010.
- [104] H. Fakih, S. Jacques, M.-P. Berthet, F. Bosselet, O. Dezellus, and J.-C. Viala. The growth of  $Ti_3SiC_2$  coatings onto SiC by reactive chemical vapor deposition using  $H_2$  and  $TiCl_4$ . *Surface and Coatings Technology*, 201(6) :3748–3755, 2006.
- [105] M. Amer, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, I. Weiss, S. Leclair, and D. Liptak. The raman spectrum of  $Ti_3SiC_2$ . *Journal of Applied Physics*, 84(10) :5817–5819, 1998.
- [106] J. Emmerlich, G. Gassner, P. Eklund, H. Högberg, and L. Hultman. Micro and macroscale tribological behavior of epitaxial  $Ti_3SiC_2$  thin films. *Wear*, 264(11-12", pages = 914 - 919, year = 2008,).
- [107] J.E. Spanier, S. Gupta, M. Amer, and M.W. Barsoum. Vibrational behavior of the  $M_{n+1}AX_n$  phases from first-order Raman scattering ( $M = Ti, V, Cr, A = Si, X = C, N$ ) . *Phys. Rev. B*, 71(1) :012103, 2005.
- [108] H. Lepoche. *Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, Février 2003.
- [109] J.-M. Vallerot. *Matricide de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2004.
- [110] M. Placide. *Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2007.
- [111] E. Cappelli, C. Scilletta, S. Orlando, V. Valentini, and M. Servidori. Laser annealing of amorphous carbon films. *Applied Surface Science*, 255(10) :5620 – 5625, 2009.
- [112] G. Vitali, M. Rossi, M.L. Terranova, and V. Sessa. Laser-induced structural modifications of glassy carbon surfaces. *Journal of Applied Physics*, 77(9) :4307–4311, 1995.
- [113] J.-J. Brennan. Interfacial studies of chemical-vapor-infiltrated ceramic matrix composites. *Materials Science and Engineering : A*, 126(1-2) :203 – 223, 1990.
- [114] P. Forquin and F.Hild. Fissuration quasi statique et dynamique de céramiques SiC. utilisation d'une technique de corrélation d'images. *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, 2007.





# ANNEXES

## **Annexe 1**

Tableaux de valeurs utilisés pour le calcul des potentiels de déviation (Cas réel et théorique)

## **Annexe 1**

Tableaux de propriétés de matériaux utilisés pour le calcul des potentiels de déviation



## Annexe 1

### Cas réel

Tableau 1 : Rapports des modules de Young  $E_2/E_1$  (valeurs moyennes)

Tableau 2 : Valeurs des rapports des contraintes  $\sigma_{rr}/\sigma_{zz}$  (Valeurs moyennes)

Tableau 3 : Valeurs des potentiels de déviation  $\sigma_{ic}^+$  (Valeurs moyennes)

### Cas théorique

Tableau 4 : Rapports des modules de Young  $E_2/E_1$  (valeurs moyennes)

Tableau 5 : Valeurs des rapports des contraintes  $\sigma_{rr}/\sigma_{zz}$  (Valeurs moyennes)

Tableau 6 : Valeurs des potentiels de déviation  $\sigma_{ic}^+$  (Valeurs moyennes)





Rapport des modules E2/E1		Matériaux n°2																					
		BN iso	PyC //	BN //	BN ^	Ti5Si3	ZrO2	SiC f	TiSi2	Si3N4	Ti3SiC2	AlN	ZrC	SiC m	ZrB2	B4C	HfC	TiC	TiN	TiB	TiB2	WC	Diamant
Matériaux n°1	Bniso	1,00	1,10	1,86	2,88	7,64	8,76	10,17	11,30	13,58	13,67	13,77	14,17	16,57	18,45	17,46	18,33	19,63	19,92	20,27	22,49	28,14	49,52
	PyC //	0,91	1,00	1,70	2,62	6,96	7,97	9,26	10,29	12,36	12,45	12,54	12,91	15,08	16,80	15,90	16,69	17,88	18,13	18,45	20,48	25,62	45,09
	BNanis //	0,54	0,59	1,00	1,55	4,10	4,70	5,45	6,06	7,28	7,33	7,39	7,60	8,89	9,90	9,36	9,83	10,53	10,68	10,87	12,06	15,09	26,56
	BNanis ^	0,35	0,38	0,65	1,00	2,65	3,04	3,53	3,92	4,71	4,75	4,78	4,92	5,75	6,40	6,06	6,36	6,81	6,91	7,03	7,81	9,76	17,19
	Ti5Si3	0,13	0,14	0,24	0,38	1,00	1,15	1,33	1,48	1,78	1,79	1,80	1,85	2,17	2,41	2,28	2,40	2,57	2,61	2,65	2,94	3,68	6,48
	ZrO2	0,11	0,13	0,21	0,33	0,87	1,00	1,16	1,29	1,55	1,56	1,57	1,62	1,89	2,11	1,99	2,09	2,24	2,27	2,31	2,57	3,21	5,66
	SiC f	0,10	0,11	0,18	0,28	0,75	0,86	1,00	1,11	1,34	1,34	1,35	1,39	1,63	1,81	1,72	1,80	1,93	1,96	1,99	2,21	2,77	4,87
	TiSi2	0,09	0,10	0,16	0,25	0,68	0,77	0,90	1,00	1,20	1,21	1,22	1,25	1,47	1,63	1,54	1,62	1,74	1,76	1,79	1,99	2,49	4,38
	Si3N4	0,07	0,08	0,14	0,21	0,56	0,64	0,75	0,83	1,00	1,01	1,01	1,04	1,22	1,36	1,29	1,35	1,45	1,47	1,49	1,66	2,07	3,65
	Ti3SiC2	0,07	0,08	0,14	0,21	0,56	0,64	0,74	0,83	0,99	1,00	1,01	1,04	1,21	1,35	1,28	1,34	1,44	1,46	1,48	1,65	2,06	3,62
	AlN	0,07	0,08	0,14	0,21	0,55	0,64	0,74	0,82	0,99	0,99	1,00	1,03	1,20	1,34	1,27	1,33	1,43	1,45	1,47	1,63	2,04	3,60
	ZrC	0,07	0,08	0,13	0,20	0,54	0,62	0,72	0,80	0,96	0,96	0,97	1,00	1,17	1,30	1,23	1,29	1,39	1,41	1,43	1,59	1,99	3,49
	SiC m	0,06	0,07	0,11	0,17	0,46	0,53	0,61	0,68	0,82	0,83	0,83	0,86	1,00	1,11	1,05	1,11	1,18	1,20	1,22	1,36	1,70	2,99
	ZrB2	0,05	0,06	0,10	0,16	0,41	0,47	0,55	0,61	0,74	0,74	0,75	0,77	0,90	1,00	0,95	0,99	1,06	1,08	1,10	1,22	1,52	2,68
	B4C	0,06	0,06	0,11	0,17	0,44	0,50	0,58	0,65	0,78	0,78	0,79	0,81	0,95	1,06	1,00	1,05	1,12	1,14	1,16	1,29	1,61	2,84
	HfC	0,05	0,06	0,10	0,16	0,42	0,48	0,55	0,62	0,74	0,75	0,75	0,77	0,90	1,01	0,95	1,00	1,07	1,09	1,11	1,23	1,54	2,70
	TiC	0,05	0,06	0,09	0,15	0,39	0,45	0,52	0,58	0,69	0,70	0,70	0,72	0,84	0,94	0,89	0,93	1,00	1,01	1,03	1,15	1,43	2,52
	TiN	0,05	0,06	0,09	0,14	0,38	0,44	0,51	0,57	0,68	0,69	0,69	0,71	0,83	0,93	0,88	0,92	0,99	1,00	1,02	1,13	1,41	2,49
	TiB	0,05	0,05	0,09	0,14	0,38	0,43	0,50	0,56	0,67	0,67	0,68	0,70	0,82	0,91	0,86	0,90	0,97	0,98	1,00	1,11	1,39	2,44
	TiB2	0,04	0,05	0,08	0,13	0,34	0,39	0,45	0,50	0,60	0,61	0,61	0,63	0,74	0,82	0,78	0,81	0,87	0,89	0,90	1,00	1,25	2,20
WC	0,04	0,04	0,07	0,10	0,27	0,31	0,36	0,40	0,48	0,49	0,49	0,50	0,59	0,66	0,62	0,65	0,70	0,71	0,72	0,80	1,00	1,76	
Diamant	0,02	0,02	0,04	0,06	0,15	0,18	0,21	0,23	0,27	0,28	0,28	0,29	0,33	0,37	0,35	0,37	0,40	0,40	0,41	0,45	0,57	1,00	

Tableau 1 : Rapports des modules de Young E<sub>2</sub>/E<sub>1</sub> (valeurs moyennes)

Rapport des contraintes $\sigma_{rr}/\sigma_{zz}$ - Moyen		Matériaux n°2																					
		BNiso //	PyC //	BNanis //	BNanis ^	Ti5Si3	ZrO2	SiCf	TiSi2	Si3N4	Ti3SiC2	AlN	ZrC	SiCm	ZrB2	B4C	HfC	TiC	TiN	TiB	TiB2	WC	Diamant
Matériaux n°1	BNiso //	0,46	0,50	0,82	0,98	0,86	0,81	0,75	0,70	0,64	0,63	0,63	0,62	0,58	0,55	0,56	0,55	0,53	0,53	0,53	0,50	0,46	0,40
	PyC //	0,41	0,46	0,76	0,96	0,90	0,85	0,79	0,74	0,67	0,67	0,66	0,65	0,60	0,57	0,59	0,57	0,56	0,55	0,55	0,52	0,48	0,41
	BNanis //	0,19	0,21	0,46	0,71	1,00	0,99	0,97	0,94	0,88	0,88	0,88	0,87	0,81	0,76	0,78	0,76	0,73	0,73	0,72	0,68	0,60	0,47
	BNanis ^	0,09	0,11	0,25	0,46	0,97	0,98	0,99	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	0,95	0,92	0,94	0,93	0,90	0,90	0,89	0,86	0,77	0,57
	Ti5Si3	0,02	0,02	0,05	0,11	0,46	0,53	0,62	0,68	0,79	0,79	0,80	0,82	0,91	0,94	0,93	0,94	0,96	0,96	0,97	0,98	1,00	0,92
	ZrO2	0,01	0,01	0,04	0,08	0,39	0,46	0,54	0,60	0,71	0,71	0,72	0,73	0,83	0,89	0,86	0,89	0,92	0,92	0,93	0,96	0,99	0,96
	SiC f	0,01	0,01	0,03	0,07	0,32	0,38	0,46	0,51	0,62	0,62	0,63	0,64	0,74	0,81	0,77	0,80	0,84	0,85	0,86	0,92	0,97	0,99
	TiSi2	0,01	0,01	0,02	0,05	0,27	0,33	0,40	0,46	0,56	0,56	0,56	0,58	0,67	0,74	0,71	0,74	0,78	0,79	0,80	0,86	0,95	0,99
	Si3N4	0,00	0,01	0,02	0,04	0,20	0,25	0,31	0,36	0,46	0,46	0,46	0,48	0,56	0,63	0,59	0,62	0,66	0,67	0,69	0,75	0,88	0,99
	Ti3SiC2	0,00	0,01	0,02	0,04	0,20	0,25	0,31	0,36	0,45	0,46	0,46	0,47	0,56	0,62	0,59	0,62	0,66	0,67	0,68	0,74	0,88	0,99
	AlN	0,00	0,00	0,02	0,04	0,20	0,24	0,30	0,36	0,45	0,45	0,46	0,47	0,56	0,62	0,59	0,62	0,66	0,66	0,68	0,74	0,88	0,99
	ZrC	0,00	0,00	0,02	0,04	0,19	0,23	0,29	0,34	0,43	0,44	0,44	0,46	0,54	0,60	0,57	0,60	0,64	0,65	0,66	0,72	0,86	0,99
	SiC m	0,00	0,00	0,01	0,03	0,15	0,18	0,23	0,27	0,35	0,36	0,36	0,38	0,46	0,51	0,48	0,51	0,55	0,56	0,57	0,63	0,76	0,98
	ZrB2	0,00	0,00	0,01	0,02	0,13	0,16	0,20	0,23	0,30	0,31	0,31	0,32	0,40	0,46	0,43	0,45	0,49	0,49	0,50	0,56	0,70	0,97
	B4C	0,00	0,00	0,01	0,02	0,14	0,17	0,21	0,25	0,33	0,33	0,33	0,35	0,43	0,48	0,46	0,48	0,52	0,53	0,54	0,59	0,73	0,98
	HfC	0,00	0,00	0,01	0,02	0,13	0,16	0,20	0,23	0,31	0,31	0,32	0,33	0,40	0,46	0,43	0,46	0,49	0,50	0,51	0,57	0,70	0,97
	TiC	0,00	0,00	0,01	0,02	0,11	0,14	0,18	0,21	0,28	0,28	0,28	0,30	0,37	0,42	0,39	0,42	0,46	0,46	0,47	0,53	0,66	0,95
	TiN	0,00	0,00	0,01	0,02	0,11	0,14	0,18	0,20	0,27	0,27	0,28	0,29	0,36	0,42	0,39	0,42	0,45	0,46	0,46	0,52	0,65	0,95
	TiB	0,00	0,00	0,01	0,02	0,11	0,14	0,17	0,20	0,27	0,27	0,27	0,28	0,35	0,41	0,38	0,40	0,44	0,45	0,46	0,51	0,64	0,95
	TiB2	0,00	0,00	0,01	0,01	0,09	0,11	0,15	0,17	0,22	0,22	0,23	0,24	0,30	0,36	0,33	0,35	0,39	0,39	0,40	0,46	0,58	0,91
WC	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06	0,08	0,10	0,12	0,16	0,16	0,16	0,17	0,21	0,25	0,24	0,25	0,28	0,28	0,30	0,34	0,46	0,79	
Diamant	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,04	0,04	0,06	0,06	0,06	0,07	0,09	0,11	0,10	0,11	0,12	0,12	0,12	0,15	0,20	0,46	

Tableau 2 : Valeurs des rapports des contraintes  $\sigma_{rr}/\sigma_{zz}$  (Valeurs moyennes)

Valeurs de $\sigma_{ic}^+$		Matériaux n°2																					
		BN <sub>iso</sub>	PyC //	BN //	BN ^	Ti5Si3	ZrO2	SiC f	TiSi2	Si3N4	Ti3SiC2	AlN	ZrC	SiC m	ZrB2	B4C	HfC	TiC	TiN	TiB	TiB2	WC	Diamant
Matériaux n°1	BN <sub>iso</sub>	28	76	95	49	81	775	2124	119	485	270	202	621	138	225	208	309	168	257	154	235	703	1022
	PyC //	25	69	88	48	84	810	2242	126	510	284	212	652	144	235	218	323	175	268	160	244	727	1045
	BN //	11	32	53	35	94	946	2749	160	673	375	281	867	193	313	291	429	231	352	210	315	912	1222
	BN ^	6	17	29	23	91	938	2823	169	757	422	317	988	228	380	349	520	285	437	261	399	1159	1458
	Ti5Si3	1	3	6	5	43	505	1752	115	604	339	257	819	217	389	344	530	302	467	282	457	1506	2371
	ZrO2	1	2	5	4	36	438	1530	102	542	304	229	733	199	367	321	500	290	449	272	446	1497	2471
	SiC f	0	1	3	3	30	364	1303	87	471	265	200	644	176	332	286	451	266	413	253	426	1471	2550
	TiSi2	0	1	3	3	25	312	1132	78	426	238	180	581	161	305	262	414	245	382	234	402	1439	2565
	Si3N4	0	1	2	2	19	237	877	62	350	195	149	480	135	258	221	350	209	327	200	348	1339	2565
	Ti3SiC2	0	1	2	2	18	237	877	61	346	195	147	474	135	256	219	350	208	325	199	346	1332	2565
	AlN	0	1	2	2	18	231	860	61	342	193	147	469	133	256	217	347	207	323	198	345	1328	2564
	ZrC	0	1	2	2	18	220	825	58	330	187	142	459	129	248	212	337	201	314	192	336	1303	2562
	SiC m	0	1	1	1	14	173	655	46	268	152	116	375	110	212	180	287	173	271	166	291	1155	2532
	ZrB2	0	0	1	1	12	149	559	39	231	132	99	321	95	189	158	255	154	240	148	262	1056	2494
	B4C	0	1	1	1	13	163	606	42	250	142	107	351	102	199	170	270	164	257	158	277	1109	2515
	HfC	0	0	1	1	12	149	559	39	236	132	101	327	97	189	161	258	156	243	149	264	1062	2497
	TiC	0	0	1	1	11	135	500	35	213	119	91	297	88	173	146	237	145	225	139	246	999	2461
	TiN	0	0	1	1	11	130	500	34	208	116	89	291	87	171	144	234	141	223	136	242	987	2452
	TiB	0	0	1	1	10	130	485	33	203	113	85	278	84	169	141	227	138	218	134	237	968	2443
	TiB2	0	0	1	1	8	107	415	29	172	96	74	242	72	147	121	198	122	191	118	214	880	2357
WC	0	0	0	0	6	77	293	21	123	69	52	171	51	105	88	143	88	138	87	158	695	2031	
Diamant	0	0	0	0	2	26	104	7	48	27	20	67	21	44	37	61	37	59	36	68	306	1183	

Tableau 3 : Valeurs des potentiels de déviation  $\sigma_{ic}^+$  (Valeurs moyennes)

Rapport des modules E2/E1		Matériaux n°2																					
		BN iso	PyC //	BN //	BN ^	Ti5Si3	ZrO2	SiC f	TiSi2	Si3N4	Ti3SiC2	AlN	ZrC	SiC m	ZrB2	B4C	HfC	TiC	TiN	TiB	TiB2	WC	Diamant
Matériaux n°1	Bniso	1,00	1,10	1,86	2,88	7,64	8,76	10,17	11,30	13,58	13,67	13,77	14,17	16,57	18,45	17,46	18,33	19,63	19,92	20,27	22,49	28,14	49,52
	PyC //	0,91	1,00	1,70	2,62	6,96	7,97	9,26	10,29	12,36	12,45	12,54	12,91	15,08	16,80	15,90	16,69	17,88	18,13	18,45	20,48	25,62	45,09
	BNanis //	0,54	0,59	1,00	1,55	4,10	4,70	5,45	6,06	7,28	7,33	7,39	7,60	8,89	9,90	9,36	9,83	10,53	10,68	10,87	12,06	15,09	26,56
	BNanis ^	0,35	0,38	0,65	1,00	2,65	3,04	3,53	3,92	4,71	4,75	4,78	4,92	5,75	6,40	6,06	6,36	6,81	6,91	7,03	7,81	9,76	17,19
	Ti5Si3	0,13	0,14	0,24	0,38	1,00	1,15	1,33	1,48	1,78	1,79	1,80	1,85	2,17	2,41	2,28	2,40	2,57	2,61	2,65	2,94	3,68	6,48
	ZrO2	0,11	0,13	0,21	0,33	0,87	1,00	1,16	1,29	1,55	1,56	1,57	1,62	1,89	2,11	1,99	2,09	2,24	2,27	2,31	2,57	3,21	5,66
	SiC f	0,10	0,11	0,18	0,28	0,75	0,86	1,00	1,11	1,34	1,34	1,35	1,39	1,63	1,81	1,72	1,80	1,93	1,96	1,99	2,21	2,77	4,87
	TiSi2	0,09	0,10	0,16	0,25	0,68	0,77	0,90	1,00	1,20	1,21	1,22	1,25	1,47	1,63	1,54	1,62	1,74	1,76	1,79	1,99	2,49	4,38
	Si3N4	0,07	0,08	0,14	0,21	0,56	0,64	0,75	0,83	1,00	1,01	1,01	1,04	1,22	1,36	1,29	1,35	1,45	1,47	1,49	1,66	2,07	3,65
	Ti3SiC2	0,07	0,08	0,14	0,21	0,56	0,64	0,74	0,83	0,99	1,00	1,01	1,04	1,21	1,35	1,28	1,34	1,44	1,46	1,48	1,65	2,06	3,62
	AlN	0,07	0,08	0,14	0,21	0,55	0,64	0,74	0,82	0,99	0,99	1,00	1,03	1,20	1,34	1,27	1,33	1,43	1,45	1,47	1,63	2,04	3,60
	ZrC	0,07	0,08	0,13	0,20	0,54	0,62	0,72	0,80	0,96	0,96	0,97	1,00	1,17	1,30	1,23	1,29	1,39	1,41	1,43	1,59	1,99	3,49
	SiC m	0,06	0,07	0,11	0,17	0,46	0,53	0,61	0,68	0,82	0,83	0,83	0,86	1,00	1,11	1,05	1,11	1,18	1,20	1,22	1,36	1,70	2,99
	ZrB2	0,05	0,06	0,10	0,16	0,41	0,47	0,55	0,61	0,74	0,74	0,75	0,77	0,90	1,00	0,95	0,99	1,06	1,08	1,10	1,22	1,52	2,68
	B4C	0,06	0,06	0,11	0,17	0,44	0,50	0,58	0,65	0,78	0,78	0,79	0,81	0,95	1,06	1,00	1,05	1,12	1,14	1,16	1,29	1,61	2,84
	HfC	0,05	0,06	0,10	0,16	0,42	0,48	0,55	0,62	0,74	0,75	0,75	0,77	0,90	1,01	0,95	1,00	1,07	1,09	1,11	1,23	1,54	2,70
	TiC	0,05	0,06	0,09	0,15	0,39	0,45	0,52	0,58	0,69	0,70	0,70	0,72	0,84	0,94	0,89	0,93	1,00	1,01	1,03	1,15	1,43	2,52
	TiN	0,05	0,06	0,09	0,14	0,38	0,44	0,51	0,57	0,68	0,69	0,69	0,71	0,83	0,93	0,88	0,92	0,99	1,00	1,02	1,13	1,41	2,49
	TiB	0,05	0,05	0,09	0,14	0,38	0,43	0,50	0,56	0,67	0,67	0,68	0,70	0,82	0,91	0,86	0,90	0,97	0,98	1,00	1,11	1,39	2,44
TiB2	0,04	0,05	0,08	0,13	0,34	0,39	0,45	0,50	0,60	0,61	0,61	0,63	0,74	0,82	0,78	0,81	0,87	0,89	0,90	1,00	1,25	2,20	
WC	0,04	0,04	0,07	0,10	0,27	0,31	0,36	0,40	0,48	0,49	0,49	0,50	0,59	0,66	0,62	0,65	0,70	0,71	0,72	0,80	1,00	1,76	
Diamant	0,02	0,02	0,04	0,06	0,15	0,18	0,21	0,23	0,27	0,28	0,28	0,29	0,33	0,37	0,35	0,37	0,40	0,40	0,41	0,45	0,57	1,00	

Tableau 1 : Rapports des modules de Young E<sub>2</sub>/E<sub>1</sub> (valeurs moyennes)

Rapport des contraintes $\sigma_{rr}/\sigma_{zz}$ - Moyen		Matériaux n°2																					
		BNiso //	PyC //	BNanis //	BNanis ^	Ti5Si3	ZrO2	SiCf	TiSi2	Si3N4	Ti3SiC2	AlN	ZrC	SiCm	ZrB2	B4C	HfC	TiC	TiN	TiB	TiB2	WC	Diamant
Matériaux n°1	BNiso //	0,46	0,50	0,82	0,98	0,86	0,81	0,75	0,70	0,64	0,63	0,63	0,62	0,58	0,55	0,56	0,55	0,53	0,53	0,53	0,50	0,46	0,40
	PyC //	0,41	0,46	0,76	0,96	0,90	0,85	0,79	0,74	0,67	0,67	0,66	0,65	0,60	0,57	0,59	0,57	0,56	0,55	0,55	0,52	0,48	0,41
	BNanis //	0,19	0,21	0,46	0,71	1,00	0,99	0,97	0,94	0,88	0,88	0,88	0,87	0,81	0,76	0,78	0,76	0,73	0,73	0,72	0,68	0,60	0,47
	BNanis ^	0,09	0,11	0,25	0,46	0,97	0,98	0,99	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	0,95	0,92	0,94	0,93	0,90	0,90	0,89	0,86	0,77	0,57
	Ti5Si3	0,02	0,02	0,05	0,11	0,46	0,53	0,62	0,68	0,79	0,79	0,80	0,82	0,91	0,94	0,93	0,94	0,96	0,96	0,97	0,98	1,00	0,92
	ZrO2	0,01	0,01	0,04	0,08	0,39	0,46	0,54	0,60	0,71	0,71	0,72	0,73	0,83	0,89	0,86	0,89	0,92	0,92	0,93	0,96	0,99	0,96
	SiC f	0,01	0,01	0,03	0,07	0,32	0,38	0,46	0,51	0,62	0,62	0,63	0,64	0,74	0,81	0,77	0,80	0,84	0,85	0,86	0,92	0,97	0,99
	TiSi2	0,01	0,01	0,02	0,05	0,27	0,33	0,40	0,46	0,56	0,56	0,56	0,58	0,67	0,74	0,71	0,74	0,78	0,79	0,80	0,86	0,95	0,99
	Si3N4	0,00	0,01	0,02	0,04	0,20	0,25	0,31	0,36	0,46	0,46	0,46	0,48	0,56	0,63	0,59	0,62	0,66	0,67	0,69	0,75	0,88	0,99
	Ti3SiC2	0,00	0,01	0,02	0,04	0,20	0,25	0,31	0,36	0,45	0,46	0,46	0,47	0,56	0,62	0,59	0,62	0,66	0,67	0,68	0,74	0,88	0,99
	AlN	0,00	0,00	0,02	0,04	0,20	0,24	0,30	0,36	0,45	0,45	0,46	0,47	0,56	0,62	0,59	0,62	0,66	0,66	0,68	0,74	0,88	0,99
	ZrC	0,00	0,00	0,02	0,04	0,19	0,23	0,29	0,34	0,43	0,44	0,44	0,46	0,54	0,60	0,57	0,60	0,64	0,65	0,66	0,72	0,86	0,99
	SiC m	0,00	0,00	0,01	0,03	0,15	0,18	0,23	0,27	0,35	0,36	0,36	0,38	0,46	0,51	0,48	0,51	0,55	0,56	0,57	0,63	0,76	0,98
	ZrB2	0,00	0,00	0,01	0,02	0,13	0,16	0,20	0,23	0,30	0,31	0,31	0,32	0,40	0,46	0,43	0,45	0,49	0,49	0,50	0,56	0,70	0,97
	B4C	0,00	0,00	0,01	0,02	0,14	0,17	0,21	0,25	0,33	0,33	0,33	0,35	0,43	0,48	0,46	0,48	0,52	0,53	0,54	0,59	0,73	0,98
	HfC	0,00	0,00	0,01	0,02	0,13	0,16	0,20	0,23	0,31	0,31	0,32	0,33	0,40	0,46	0,43	0,46	0,49	0,50	0,51	0,57	0,70	0,97
	TiC	0,00	0,00	0,01	0,02	0,11	0,14	0,18	0,21	0,28	0,28	0,28	0,30	0,37	0,42	0,39	0,42	0,46	0,46	0,47	0,53	0,66	0,95
	TiN	0,00	0,00	0,01	0,02	0,11	0,14	0,18	0,20	0,27	0,27	0,28	0,29	0,36	0,42	0,39	0,42	0,45	0,46	0,46	0,52	0,65	0,95
	TiB	0,00	0,00	0,01	0,02	0,11	0,14	0,17	0,20	0,27	0,27	0,27	0,28	0,35	0,41	0,38	0,40	0,44	0,45	0,46	0,51	0,64	0,95
	TiB2	0,00	0,00	0,01	0,01	0,09	0,11	0,15	0,17	0,22	0,22	0,23	0,24	0,30	0,36	0,33	0,35	0,39	0,39	0,40	0,46	0,58	0,91
WC	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06	0,08	0,10	0,12	0,16	0,16	0,16	0,17	0,21	0,25	0,24	0,25	0,28	0,28	0,30	0,34	0,46	0,79	
Diamant	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,04	0,04	0,06	0,06	0,06	0,07	0,09	0,11	0,10	0,11	0,12	0,12	0,12	0,15	0,20	0,46	

Tableau 2 : Valeurs des rapports des contraintes  $\sigma_{rr}/\sigma_{zz}$  (Valeurs moyennes)

Valeurs de $\sigma_{ic}^+$		Matériaux n°2																					
		BN <sub>iso</sub>	PyC //	BN //	BN ^	Ti5Si3	ZrO2	SiC f	TiSi2	Si3N4	Ti3SiC2	AlN	ZrC	SiC m	ZrB2	B4C	HfC	TiC	TiN	TiB	TiB2	WC	Diamant
Matériaux n°1	BN <sub>iso</sub>	28	76	95	49	81	775	2124	119	485	270	202	621	138	225	208	309	168	257	154	235	703	1022
	PyC //	25	69	88	48	84	810	2242	126	510	284	212	652	144	235	218	323	175	268	160	244	727	1045
	BN //	11	32	53	35	94	946	2749	160	673	375	281	867	193	313	291	429	231	352	210	315	912	1222
	BN ^	6	17	29	23	91	938	2823	169	757	422	317	988	228	380	349	520	285	437	261	399	1159	1458
	Ti5Si3	1	3	6	5	43	505	1752	115	604	339	257	819	217	389	344	530	302	467	282	457	1506	2371
	ZrO2	1	2	5	4	36	438	1530	102	542	304	229	733	199	367	321	500	290	449	272	446	1497	2471
	SiC f	0	1	3	3	30	364	1303	87	471	265	200	644	176	332	286	451	266	413	253	426	1471	2550
	TiSi2	0	1	3	3	25	312	1132	78	426	238	180	581	161	305	262	414	245	382	234	402	1439	2565
	Si3N4	0	1	2	2	19	237	877	62	350	195	149	480	135	258	221	350	209	327	200	348	1339	2565
	Ti3SiC2	0	1	2	2	18	237	877	61	346	195	147	474	135	256	219	350	208	325	199	346	1332	2565
	AlN	0	1	2	2	18	231	860	61	342	193	147	469	133	256	217	347	207	323	198	345	1328	2564
	ZrC	0	1	2	2	18	220	825	58	330	187	142	459	129	248	212	337	201	314	192	336	1303	2562
	SiC m	0	1	1	1	14	173	655	46	268	152	116	375	110	212	180	287	173	271	166	291	1155	2532
	ZrB2	0	0	1	1	12	149	559	39	231	132	99	321	95	189	158	255	154	240	148	262	1056	2494
	B4C	0	1	1	1	13	163	606	42	250	142	107	351	102	199	170	270	164	257	158	277	1109	2515
	HfC	0	0	1	1	12	149	559	39	236	132	101	327	97	189	161	258	156	243	149	264	1062	2497
	TiC	0	0	1	1	11	135	500	35	213	119	91	297	88	173	146	237	145	225	139	246	999	2461
	TiN	0	0	1	1	11	130	500	34	208	116	89	291	87	171	144	234	141	223	136	242	987	2452
	TiB	0	0	1	1	10	130	485	33	203	113	85	278	84	169	141	227	138	218	134	237	968	2443
	TiB2	0	0	1	1	8	107	415	29	172	96	74	242	72	147	121	198	122	191	118	214	880	2357
WC	0	0	0	0	6	77	293	21	123	69	52	171	51	105	88	143	88	138	87	158	695	2031	
Diamant	0	0	0	0	2	26	104	7	48	27	20	67	21	44	37	61	37	59	36	68	306	1183	

Tableau 3 : Valeurs des potentiels de déviation  $\sigma_{ic}^+$  (Valeurs moyennes)

## Annexe 2

### Cas réel

Tableau 1 : Propriétés du matériau d'interphase pyrocarbone pyC

Tableau 2 : Propriétés du matériau d'interphase nitrure de bore BN

Tableau 3 : Propriétés du matériau  $Ti_5Si_3$

Tableau 4 : Propriétés du matériau  $ZrO_2$

Tableau 5 : Propriétés du matériau SiC (fibre)

Tableau 6 : Propriétés du matériau SiC (matrice)

Tableau 7 : Propriétés du matériau  $TiSi_2$

Tableau 8 : Propriétés du matériau  $Si_3N_4$

Tableau 8 : Propriétés du matériau  $Si_3N_4$

Tableau 9 : Propriétés du matériau  $Ti_3SiC_2$

Tableau 10 : Propriétés du matériau AlN

Tableau 11 : Propriétés du matériau ZrC

Tableau 12 : Propriétés du matériau  $ZrB_2$

Tableau 13 : Propriétés du matériau  $B_4C$

Tableau 14 : Propriétés du matériau HfC

Tableau 15 : Propriétés du matériau TiC

Tableau 16 : Propriétés du matériau TiN

Tableau 17 : Propriétés du matériau TiB

Tableau 18 : Propriétés du matériau  $TiB_2$

Tableau 19 : Propriétés du matériau WC

Tableau 20 : Propriétés du matériau C (diamant)





Références	Elaboration	Module de Young		Module de cisaillement	Coefficient Poisson		Contrainte à rupture	Déformation à rupture
		E <sub>L</sub> (Gpa)	E <sub>T</sub> (Gpa)	E <sub>LT</sub> (Gpa)	ν <sub>12</sub>	ν <sub>23</sub>	σ <sub>r</sub> (MPa)	ε <sub>r</sub> (%)
<b>[Lamon 93]</b>	CVD - 1000°C				0,1	0,3		
<b>[Bobet et Lamon 95]</b>	CVI - 1000°C	30	12		0,12	0,4		
<b>[Marion 93]</b>	CVI - 1000°C	30	10					
<b>[Rappeneau et coll. 64]</b>	1600°C	17 - 19,6						
<b>[Lebrun 96]</b>	CVI - 1000°C	33					151	0,49
<b>[Warwick 91]</b>	B.T. - CVI	25		10	0,23	0,23		

**Tableau 1 : Propriétés du matériau d'interphase pyrocarbone pyC**

Références	Elaboration	Module de Young		Contrainte à rupture
		E <sub>L</sub> (Gpa)	E <sub>T</sub> (Gpa)	σ <sub>r</sub> (MPa)
<b>[Lipp et coll. 89]</b>	BN isotrope Voie solide frittage	32	23	60
<b>[Lipp et coll. 89]</b>	BN anisotrope Voie solide frittage	68	44	115 <sup>  </sup> / 50 <sup>⊥</sup>
<b>[Galasso 91]</b>	BN - CVD	24	24	
<b>[Coureau et coll. 96]</b>	BN - P-CVD	15		

**Tableau 2 : Propriétés du matériau d'interphase nitrure de bore BN**

Références	Elaboration	Module de Young		Caractéristiques mécaniques	Ténacité
		E <sub>L</sub> (Gpa)	E <sub>T</sub> (Gpa)		
<b>[Li et coll. 02]</b>	Pressage à chaud			σ <sub>r</sub> (MPa)	K <sub>IC</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )
				94±15	3±0,2
<b>[Zhang et Wu 98]</b>	Frittage				R.T. 2,145 400°C 1,656 600°C 1,413 700°C 1,407 800°C 1,194
<b>[Rosenkranz et Frommeyer 03]</b>		160			

Tableau 3 : Propriétés du matériau Ti<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>

Références	Procédé	Module de Young (Gpa)	Flexural strength (MPa)	K <sub>IC</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )	Dureté (kg/mm <sup>2</sup> )	CTE (10 <sup>-6</sup> /°C)
<a href="http://www accuratus.com">www accuratus.com</a>	-	200	900	13	1300	10,3
<b>[Santos et coll. 08]</b>		200			13 (GPa)	9
<b>[García-Heras et coll. 03]</b>		220		1,6		
<b>[Basu et coll. 04]</b>	Magnetron Sputering		1007			

Tableau 4 : Propriétés du matériau ZrO<sub>2</sub>

Références	Elaboration	Module de Young		Module de cisaillement		Coefficient de Poisson		Caractéristiques mécaniques	
		$E_L$ (Gpa)	$E_T$ (Gpa)	$G_L$ (Gpa)	$G_T$ (Gpa)	$\nu_{12}$	$\nu_{23}$	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)
Données fabricant	Nicalon NLM brute ou traitée	200	200	80	80	0,12	0,12		
	Fibre Hi-Nicalon brute	280	280	125	125	0,12	0,12		
	Monofilament SiC SCS-6							3000	0,9

Tableau 5 : Propriétés du matériau SiC (fibre)

Références	Elaboration	Module de Young		Module de cisaillement		Coefficient de Poisson		Caract. méca.
		$E_L$ (Gpa)	$E_T$ (Gpa)	$G_L$ (Gpa)	$G_T$ (Gpa)	$\nu_{12}$	$\nu_{23}$	$\sigma_r$ (MPa)
<b>[Bobet et Lamon 95]</b> <b>[Pasquier 97]</b>	I-CVI	350	310	146	129	0,2	0,2	124-266
<b>[Marion 93]</b> <b>[Lamon et coll. 93]</b> <b>[Céramique 85]</b>		430	430	180	180	0,16	0,16	228-339
<b>[Dalmaz 97]</b>		415	415					
<b>[Lamon et coll. 93]</b>		500	400					
<b>[Heurtevent 96]</b>	P-CVI	400	400	170	170	0,2	0,2	

Tableau 6 : Propriétés du matériau SiC (matrice)

Références	Elaboration	Module de Young		Module de cisaillement		Coefficient de Poisson		Contrainte à rupture	CTE	Ténacité
		E <sub>L</sub> (Gpa)	E <sub>T</sub> (Gpa)	G <sub>L</sub> (Gpa)	G <sub>T</sub> (Gpa)	ν <sub>12</sub>	ν <sub>23</sub>	σ <sub>r</sub> (MPa)	α (.10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	K <sub>Ic</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )
<b>[Rosenkranz et coll. 92]</b>	///	255,6								1,9
<b>[Li et coll. 99]</b>	Pressage à chaud							170	9	2,2
<b>[Nakamura 94]</b>		277,8		116,7		0,19				

**Tableau 7 : Propriétés du matériau TiSi<sub>2</sub>**

Références	Elaboration	Module de Young	Contrainte à rupture	CTE	Coefficient de Poisson	
		E (Gpa)	Flexion - Mpa	a - .10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>	ν <sub>12</sub>	ν <sub>23</sub>
<b>[Yuhua et coll. 04]</b>	Pressage à chaud		680-880	3,2		
<b>[Orlovskaya et coll. 05]</b>	Pressage à chaud	320		3		
<b>[Ruigana et coll. 02]</b>	Pressage à chaud		730			
<b>[Fukasawa et Goto 98]</b>	Pressage à chaud		1650 °C 910 1700 °C 1300 1770 °C 1190			
<b>[Drissi-Habti et Nakano 97]</b>	Pressage à chaud				0,28	
<b>[Rouxel et coll. 02]</b>		321				

**Tableau 8 : Propriétés du matériau Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

Références	Elaboration	Module de Young		Module de cisaillement		Coef. Poisson		Contrainte à rupture	Ténacité
		E <sub>L</sub> (Gpa)	E <sub>T</sub> (Gpa)	G <sub>L</sub> (Gpa)	G <sub>T</sub> (Gpa)	v <sub>12</sub>	v <sub>23</sub>	σ <sub>r</sub> (MPa)	K <sub>Ic</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )
<b>[Zhou et coll. 06]</b>	Pressage à chaud							475	
<b>[Finkel et coll. 99]</b>	Pressage à chaud	322±2		133,6±0,8		0,2			
<b>[Yong-Ming et coll. 02]</b>	Pressage à chaud	303±7						376±8	
<b>[Radovic et coll. 06]</b>	Pressage à chaud	343±1		143,8±0,3					
<b>[Shibo et coll. 02]</b>	Pressage à chaud							427	
<b>[Li et coll. 01]</b>	Pressage à chaud								4,52

**Tableau 8 : Propriétés du matériau Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

Références	Elaboration	Module de Young		Module de cisaillement		Coef. Poisson		Contrainte à rupture	Ténacité
		E <sub>L</sub> (Gpa)	E <sub>T</sub> (Gpa)	G <sub>L</sub> (Gpa)	G <sub>T</sub> (Gpa)	v <sub>12</sub>	v <sub>23</sub>	σ <sub>r</sub> (MPa)	K <sub>Ic</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )
<b>[Zhou et coll. 06]</b>	Pressage à chaud							475	
<b>[Finkel et coll. 99]</b>	Pressage à chaud	322±2		133,6±0,8		0,2			
<b>[Yong-Ming et coll. 02]</b>	Pressage à chaud	303±7						376±8	
<b>[Radovic et coll. 06]</b>	Pressage à chaud	343±1		143,8±0,3					
<b>[Shibo et coll. 02]</b>	Pressage à chaud							427	
<b>[Li et coll. 01]</b>	Pressage à chaud								4,52

**Tableau 9 : Propriétés du matériau Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>**

Références	Procédé	Module de Young (Gpa)	Flexural strength (Mpa)	Coefficient de Poisson	K <sub>IC</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )	Dureté (kg/mm <sup>2</sup> )	CTE (10 <sup>-6</sup> /°C)
<a href="http://www accuratus.com">www accuratus.com</a>		330	320	0,24	2,6	1100	4,5
CRC Materials Science and Engineering Handbook		345				1230	
<b>[Mortet et al. 04]</b>	Magnetron Sputtering	300				22 (GPa)	

**Tableau 10 : Propriétés du matériau AlN**

Références	Procédé	Module de Young (Gpa)	K <sub>IC</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )	CTE (10 <sup>-6</sup> /°C)	Dureté (Gpa)	Coefficient de Poisson
<b>[Yang et coll. 07]</b>	Magnetron sputtering	340			32	
<b>[Chen et coll. 05]</b>	Magnetron sputtering	216-325	1,4-2,5		23-30	
<b>[Wang et Hon 99]</b>				6,9		
<b>[Kral et coll. 98]</b>		350				0,19

**Tableau 11 : Propriétés du matériau ZrC**

Références	Module de Young (Gpa)	Flexural strength (Mpa)	K <sub>IC</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )	Dureté (kg/mm <sup>2</sup> )
<b>[Monteverde et coll. 03]</b>	364	350	2,35	8,7
<b>[Zhu et coll. 07]</b>	507	473	3,5	19,6

**Tableau 12 : Propriétés du matériau ZrB<sub>2</sub>**

Références	Elaboration	Module de Young		Résistance		CTE	Coefficient de Poisson	
		E (Gpa)		Flexion - Mpa		a - .10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>	v <sub>12</sub>	v <sub>23</sub>
<b>[Gosset et Provot 01]</b>	Pressage à chaud	420		350		4 à 8	0,12	0,12
<b>[Rice 97]</b>	Pressage à chaud			370				
<b>[Tkachenko et coll. 07]</b>	Pressage à chaud			20°C	330			
				800°C	330			
				1000°C	323			
				1400°C	328			
				1600°C	375			
<b>[Hayun et coll. 07]</b>	Pressage / Frittage							
	Infiltration de Si S20	S20	410±9	S20	390±70		S20	0,188±0,004
	13vol.% Si S30	S30	370±4	S30	415±50		S30	0,189±0,007
	17vol.% Si							

**Tableau 13 : Propriétés du matériau B<sub>4</sub>C**



Références	Procédé	Module de Young (Gpa)	Flexural Strength	K <sub>IC</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )	CTE (10 <sup>-6</sup> /°C)
<b>[Wuchina et coll. 04]</b>	Pressage à chaud	375			
<b>[Sciti et coll. 08]</b>	SPS - 1%MoSi <sub>2</sub>	490	660	2,5	6,3-6,6
<b>[Wang et Hon 99]</b>					6,6
<b>[Sciti et coll. 06]</b>	HP	434	465	3,62	

**Tableau 14 : Propriétés du matériau HfC**

Références	Elaboration	Module de Young	Résistance	CTE	Coefficient de Poisson	
		E (Gpa)	Flexion - Mpa	a - .10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>	v <sub>12</sub>	v <sub>23</sub>
<b>[Yuhua et coll. 04]</b>	Pressage à chaud		240-390	7,4		
<b>[Qin et coll. 03]</b>	Pressage à chaud	430		7,4	0,19	
<b>[Song et coll. 02]</b>	Pressage à chaud	460-500		7,76	0,25	

**Tableau 15 : Propriétés du matériau TiC**

Références	Elaboration	Module de Young	Résistance	CTE	Coefficient de Poisson	
		E (Gpa)	Flexion - Mpa	a - .10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>	v <sub>12</sub>	v <sub>23</sub>
<b>[Orlovskaya et coll. 05]</b>	Pressage à chaud	440		9,35		
<b>[Gunnars et Wiklund 02]</b>	Calcul	500		7,4		
<b>[Qin et coll. 05]</b>	Multi-Arc Ion Plating		491			
<b>[Carvalho et coll. 03]</b>	PVD				0,232±0,002	

**Tableau 16 : Propriétés du matériau TiN**

Références	Elaboration	Module de Young		Module de cisaillement		Coef. Poisson		Contrainte à rupture	CTE	Ténacité
		E <sub>L</sub> (Gpa)	E <sub>T</sub> (Gpa)	G <sub>L</sub> (Gpa)	G <sub>T</sub> (Gpa)	ν <sub>12</sub>	ν <sub>23</sub>	σ <sub>r</sub> (MPa)	α (.10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	K <sub>Ic</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )
<b>[Gorsse et Miracle 03]</b>	Pressage à chaud	450	514							
<b>[Atri et coll. 99]</b>	Pressage à chaud	371		140		0,16				
<b>[Gorsse et coll. 98]</b>	Mettalurgie des poudres							8,6		
<b>[Xinghong et coll. 03]</b>	SHS/PHIP	550						225,24		3,36
<b>[Nakane et coll. 99]</b>	Pressage à chaud							360		4,5

**Tableau 17 : Propriétés du matériau TiB**

Références	Elaboration	Module de Young		Coef. Poisson		Caractéristiques mécaniques		CTE	Ténacité	
		E <sub>L</sub> (Gpa)	E <sub>T</sub> (Gpa)	ν <sub>12</sub>	ν <sub>23</sub>	σ <sub>r</sub> (MPa)	ε <sub>r</sub> (%)	α (.10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	K <sub>Ic</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )	
<b>[Zhang et coll. 97]</b>	Pressage à chaud	529		0,28						
<b>[Kullmer et coll. 03]</b>	CVD	520								
<b>[Jones et coll. 01]</b>	Pressage à chaud	500-575		0,1				6,6	4,9-6,7	
<b>[Deng et Ai 97]</b>	Pressage à chaud	530		0,28				8,1		
<b>[Wang et coll. 02]</b>	Pressage à chaud					1873 K	305		1873 K	4,1
						1973 K	498		1973 K	4,3
						2073 K	558		2073 K	5,7
						2173 K	521		2173 K	6,2
						30 min	545		30 min	5,3
						60 min	558		60 min	5,7
						90 min	538		90 min	6,3
				120 min	475		120 min	6,8		

**Tableau 18 : Propriétés du matériau TiB<sub>2</sub>**

Références	Procédé	Module de Young (Gpa)	Flexural Strength	K <sub>IC</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )	CTE (10 <sup>-6</sup> /°C)	Dureté (GPa)
<b>[Fernandes et coll. 08]</b>	Sputter deposition	662				22
<b>[Engqvist et Wiklund 00]</b>		700				
<b>[Acchar et coll. 99]</b>	Hot pressed 10%Co		2132	12,05		
<b>[Rosa et coll. 06]</b>			1525			
<a href="http://www.omegaslate.com/mechanic.htm">http://www.omegaslate.com/mechanic.htm</a>		630	1750		5,1	
<b>[Hegeman et coll. 01]</b>			1400			
<b>[Huang et coll. 05]</b>			885-1513			

**Tableau 19 : Propriétés du matériau WC**

Références	Elaboration	Young modulus (Gpa)	Tensile strength (Mpa)	Poisson
<b>[Chowdhury et coll. 04]</b>	CVD	1147		
<b>[Ralchenko et coll. 03]</b>	CVD	1012-1286	2914	
<b>[Takeuchi et coll. 01]</b>	CVD	1230		
<b>[Field et Pickles - 14 - 96]</b>	MPCVD		500-5000	0,07
<b>[Field et Pickles - 15 - 96]</b>	HFCVD		1400	
<b>[Field et Pickles - 16 - 96]</b>	HFCVD		340-1380	
<b>[Miyoshi 99]</b>	CVD		1000-5000	

**Tableau 20 : Propriétés du matériau C (diamant)**





# Références bibliographiques utilisés pour les propriétés des matériaux

**[Atri et coll. 99]** R.R. Atri, K.S. Ravichandran et S.K. Jha  
*Elastic properties of in-situ processed Ti-TiB composites measured by impulse excitation of vibration.*  
Mat. Sc. & Eng. A, Vol. 271, n° 2, p.150-159, **1999**.

**[Basu et coll. 04]** B. Basu, J. Vleugels et O. Van der Biest  
*Processing and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> composites.*  
J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 25, p.3629-3637, **2004**.

**[Bobet et Lamon 95]** J.L. Bobet et J. Lamon  
*Thermal residual stress in ceramic matrix composites - I : Axisymmetrical model and finite element analysis.*  
Acta. Metall. Mater., Vol. 43, Issue n°6, p.2241-2253, **1995**.

**[Céramique 85]**  
*Céramique et composites*  
Fiche technique, Bazet-Rhône-Poulenc, 89, **1985**.

**[Che, et coll. 05]** C.S. Chen, C.P. Liu et C.-Y.A. Tsao  
*Influence of growth temperature on microstructure and mechanical properties of nanocrystalline zirconium carbide films.*  
Thin Solid Film, Vol. 479, p.130-136, **2005**.

**[Chowdhury et coll. 04]** S. Chowdhury, E. de Barr et M.T. Laugier  
*Study of mechanical properties of CVD diamond on SiC substrates.*  
Diamond & Rel. Mat., Vol. 13, p.1625-1631, **2004**.

**[Coureau et coll. 96]** C. Coureau, S. Bertrand, F. Lamouroux et R. Pailler  
*Etude de l'élaboration de nitrure de bore par CVD pulsée. Applications aux microcomposites SiC/SiC à interfaces multicouches nanoséquentées (BN/SiC)<sub>n</sub>.*  
Rapport interne, LCTS, **1996**.

**[Dalmaz 97]** A. Dalmaz  
*Etude du comportement en fatigue cyclique à hautes températures du composite tissé fibre de carbone/matrice de carbure de silicium 2,5D-C/SiC.*  
Thèse de l'université de Lyon, n° d'ordre 97ISAL 00 85, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **1997**.

**[Deng et Ai 98]** J. Deng et X. Ai  
*Microstructure and mechanical properties of hot-pressed TiB<sub>2</sub>-SiC<sub>w</sub> composites.*  
Mat. Research Bull., Vol. 33, n°4, p.575-582

**[Drissi-Habti et Nakano 97]** M. Drissi-Habti et K. Nakano  
*Microstructure and mechanical properties of Hi-Nicalon/BN/a-Silicon-Nitride ceramic-matrix composites.*  
Compo. Sc. Tech., Vol. 57, n°11, p.1483-1486, **1997**.

**[Engqvist et Wiklund 00]** H. Engqvist et U. Wiklund  
*Mapping of mechanical properties of WC-Co using nanoindentation.*  
Tribology Letters, Vol. 8, p.147-152, **2000**.

**[Fernandes et coll. 08]** C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, M.T. Vieira et J.M. Antunes  
*Mechanical characterization of composites prepared from WC powders coated with Ni rich binders.*  
Int. J. Refr. Metals Hard Mat., n<sup>o</sup>doi:10.1016/j.ijr.mhm.2007.12.001, **2008**.

**[Field et Pickles 96]** J.E. Field et C.S.J. Pickles  
*Strength, fracture and friction properties of diamond.*  
Diamond & Rel. Mat., Vol. 5, p.625-634, **1996**.

**[Finkel et coll. 99]** P. Finkel, M.W. Barsoum et T. El-Raghy  
*Low temperature dependence of the elastic properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.*  
J. Appl. Phys., Vol. 85, n<sup>o</sup>10, p.7123-7126, **1999**.

**[Fukasawa et Goto 98]** T. Fukasawa et Y. Goto  
*Mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics reinforced with SiC whiskers and SiC platelets.*  
J. Mat. Sc., Vol. 33, p.1647-1651, **1998**.

**[Galasso 91]** F. Galasso  
*Chemical vapor deposited materials.*  
CRC Press, F.L., USA, **1991**.

**[Gorsse et coll. 98]** S. Gorsse, J.P. Chaminade et Y. Le petitcorps  
*In situ preparation of titanium base composites reinforced by TiB single crystals using a powder metallurgy technique.*  
Composites Part A, Vol. 29, n<sup>o</sup>9-10, p.1229-1234, **1998**.

**[Gorsse et Miracle 03]** S. Gorsse et D.B. Miracle  
*Mechanical properties of Ti-6Al-4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements.*  
Acta Materiala, Vol. 51, p.2427-2442, **2003**.

**[Gosset et Provot 01]** D. Gosset et B. Provot  
*Boron carbide as potential inert matrix : an evaluation.*  
Prog. Nucl. Energ., Vol. 38, n<sup>o</sup>3-4, p.263-266, **2001**.

**[Gunnars et Wiklund 02]** J. Gunnars et U. Wiklund  
*Determination of growth-induced strain and thermo-elastic properties of coatings by curvature measurements.*  
Mat. Sc. & Eng. A, Vol. 336, p.7-21, **2002**.

**[Hayun et coll. 07]** S. Hayun, D. Rittel, N. Frage et M.P. Dariel  
*Static and dynamic mechanical properties of infiltrated B<sub>4</sub>C-Si composites.*  
Mat. Sc. & Eng. A, doi:10.1016/j.msea.2007.11.062, **2007**.

**[Hegeman et coll. 01]** J.B.J.W. Hegeman, J.Th.M. De Hosson et G. de With  
*Grinding of WC-Co hardmetals.*  
Wear, Vol. 248, p.187-196, **2001**.

**[Huang et coll. 05]** S.H. Huang, F.Y. Huang et B.H. Yan  
*Fracture strength analysis of micro WC-shaft manufactured by micro-electro-discharge machining.*  
Int. J. Adv. Manuf. Technol., Vol. 26, p.68-77, **2005**.

**[Jones et coll. 01]** A.H. Jones, R.S. Jones et M.H. Lewis  
*Mechanical properties and tribology of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiB<sub>2</sub> ceramic composites produced by hot pressing and isostatic pressing.*  
J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, p.969-980, **2001**.

**[Kral et coll. 98]** C. Kral, W. Lengauer, D. Rafaja et P. Ettmayer  
*Critical review on the elastic properties of transition metal carbides, nitrides and carbonitrides.*  
J. Alloys Compounds, Vol. 265, p.215-233, **1998**.

**[Kullmer et coll. 03]** R. Kullmer, C. Lugmair, A. Figueras, J. Bassas, M. Stoiber et C. Mitterer  
*Microstructure, mechanical and tribological properties of PACVD Ti(B,N) and TiB<sub>2</sub> coatings.*  
Surf. Coat. Tech., Vol. 174-175, p.1229-1233, **2003**.

**[Lamon 93]** J. Lamon  
*Interfaces and interfacial mechanics : influence on the mechanical behaviour of ceramic-matrix composite (CMCs).*  
J. Phys. IV, Vol. 3, pp.1607-1616, **1993**.

**[Lamon et coll. 93]** J. Lamon, N. Lissart, C. Rechiniac, D.H. Roach et J.M. Jouin  
*Micromechanical and statistical approach to the behavior of CMC's.*  
Proc. Of the 17th annual conf. On composites and adv. Ceram. - Coco beach, Florida (USA)  
J. Am. Ceram. Soc., p.1115-1124, **1993**.

**[Lebrun 96]** G.A. Lebrun  
*Comportement thermomécanique et durée de vie des composites à matrice céramique : théorie et expérience.*  
Thèse de doctorat de l'université Bordeaux I, n° d'ordre 1606, **1996**.

**[Li et coll. 01]** J.F. Li, W. Pan, F. Sato et R. Watanabe  
*Mechanical properties of polycrystalline Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> at ambient and elevated temperatures.*  
Acta Mater., Vol. 49, p.937-945, **2001**.

**[Li et coll. 02]** J. Li, D. Jiang et S. Tan  
*Microstructure and mechanical properties of in situ produced Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/TiC nanocomposites.*  
J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 22, p.551-558, **2002**.

**[Li et coll. 99]** J. Li, D. Jiang et S. Tan  
*Microstructure and mechanical properties of in situ produced SiC/TiSi<sub>2</sub> nanocomposites.*  
J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 20, p.227-233, **1999**.

**[Lipp et coll. 89]** A. Lipp, A.K. Swchetz and K. Hunold  
*Hexagonal boron nitride : fabrication, properties and applications.*  
J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 5, p.3-9, **1989**.



**[Marion 93]** S. Marion

*Influence de l'interphase de carbone pyrolytique sur l'endommagement et le comportement macroscopique des matériaux composites céramiques C/SiC.*

Thèse de doctorat de l'université de Paris VIII, **1993**.

**[Miyoshi 99]** K. Miyoshi

*Chemical-Vapor-Deposited Diamond Film.*

NASA/TM—1999-107249, Chapter 9, **1999**

**[Monteverde et coll. 03]** F. Monteverde, S. Guicciardi et A. Bellosi

*Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics.*

Mat. Sc. & Eng. A, Vol. 346, p.310-319, **2003**.

**[Mortet et coll. 04]** V. Mortet, M. Nesladek, K. Haenen, A. Morel, M. D'Olieslaeger et M. Vaneceka

*Physical properties of polycrystalline aluminium nitride films deposited by magnetron sputtering.*

Diam. & Rel. Mat., Vol. 13, p.1120-1124, **2004**.

**[Nakamura 94]** M. Nakamura

*Elastic Constants of Some Transition-Metal-Disilicide Single Crystals.*

Metall. & Mat. Trans. A, Vol. 25, p.331-340, **1994**.

**[Nakane et coll. 99]** S. Nakane, Y. Takano, M. Yoshinaka, K. Hirota et O. Yamaguchi

*Fabrication and Mechanical Properties of Titanium Boride Ceramics.*

J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, n°6, p.1627-1628, **1999**.

**[Orlovskaya et coll. 05]** N. Orlovskaya, J. Kuebler, V. Subbotin et M. Lugovy

*Design of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramic laminates by the residual stresses.*

J. Mat. Sc., Vol. 40, p.5443-5450, **2005**.

**[Pasquier 97]** S. Pasquier

*Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC à interphase séquentielle - Effet de l'environnement.*

Thèse de doctorat de l'université Bordeaux I, n° d'ordre 1727, **1997**.

**[Qin et coll. 03]** S. Qin, D. Jiang, J. Zhang et J. Qin

*Design, fabrication and properties of layered SiC/TiC ceramic with graded thermal residual stress.*

J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 23, p.1491-1497, **2003**.

**[Qin et coll. 05]** M. Qin, D.Y. Ju, Y.N. Wu, C. Sun et J.B. Li

*Determination of the fracture strength for ceramic film on substrate by X-ray stress analysis method.*

Mat. Charac., Vol. 56, p.208-213, **2005**.

**[Radovic et coll. 06]** M. Radovic, M.W. Barsoum, A. Ganguly, T. Zhen, P. Finkel, S.R. Kalidindi et E. Lara-Curzio

*On the elastic properties and mechanical damping of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>Si<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>C<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>AlC in the 300–1573 K temperature range.*

Acta Materialia, Vol. 58, p.2757-2767, **2006**.

**[Ralchenko et coll. 03]** V. Ralchenko, L. Nistor, E. Pleuler, A. Khomich, I. Vlasov et R. Khmel'nitskii  
*Structure and properties of high-temperature annealed CVD diamond.*  
Diamond & Rel. Mat., Vol. 12, p.1964-1970, **2003**.

**[Rappeneau et coll. 64]** J. Rappeneau, M. Yvars, M. Bocquet, C. Davis, A. Auriol  
*Dépôts et propriétés d'un carbone pyrolytique peu orienté.*  
Carbon, Vol. 2, p.149-161, **1964**.

**[Rice 97]** R.W. Rice  
*Ceramic tensile strength-grain size relations : grain sizes, slopes, and branch intersections.*  
J. Mat. Sc., Vol. 32, p.1673-1692, **1997**.

**[Rosa et coll. 06]** L. Guerra Rosa, J. Lamon, I. Figueiredo et F.A. Costa Oliveira  
*A method to distinguish extrinsic and intrinsic fracture-origin populations in monolithic ceramics .*  
J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 26, p.3887-3895, **2006**.

**[Rosenkranz et coll. 92]** R. Rosenkranz, G. Frommeyer et W. Smarsly  
*Microstructures and properties of high melting point intermetallic Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and TiSi<sub>2</sub> compounds.*  
Mat. Sc. & Eng. A, Vol. 152, n°1-2, p.288-194, **1992**.

**[Rouxel et coll. 02]** T. Rouxel, J.C. Sangleboeuf, M. Huger, C. Gault, J.L. Besson et S. Testu  
*Temperature dependence of Young's modulus in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramics: roles of sintering additives and of SiC-particle content.*  
Acta Mater., Vol.50, p.1669-1682, **2002**.

**[Ruigana et coll. 02]** W. Ruigang, P. Wei, J. Mengning, C. Jian et L. Yongming  
*Investigation of the physical and mechanical properties of hot-pressed machinable Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/h-BN composites and FGM.*  
Mat. Sc. & Eng. B, Vol. 90, p.261-268, **2002**.

**[Santos et coll. 08]** C. Santos, L.D. Maeda, C.A.A. Cairo et W. Acchar  
*Mechanical properties of hot-pressed ZrO<sub>2</sub>-NbC ceramic composites.*  
Int. J. Refr. Metal Hard Mat., Vol. 26, p.14-18, **2008**.

**[Sciti et coll. 06]** D. Sciti, L. Silvestroni et A. Bellosi  
*High-Density Pressureless-Sintered HfC-Based Composites.*  
J. Am. Ceram. Soc., Vol.89, n°8, p.2668-2670, **2006**.

**[Sciti et coll. 08]** D. Sciti, S. Guicciardi et M. Nygren  
*Densification and Mechanical Behavior of HfC and HfB<sub>2</sub> Fabricated by SPS.*  
J. Am. Ceram. Soc., n°doi 10.1111/j.1551-2916.2007.02248.x p. 1-8, **2008**.

**[Shibo et coll. 02]** S. Li, J. Xie, J. Zhao et L. Zhang  
*Mechanical properties and mechanism of damage tolerance for Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.*  
Mat. Letters, Vol. 57, p.119-123, **2002**.

**[Song et coll. 02]** G-M. Song, Y. Wu et Q. Li  
*Elevated temperature strength and thermal shock behavior of hot-pressed carbon fiber reinforced TiC composites.*  
J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 22, p.559-566, **2002**.

**[Tkachenko et coll. 07]** Yu.G. Tkachenko, D.Z. Yurchanko, V.K. Sul'zhenko, G.S. Oleinik et V.M. Vereshchaka  
*Temperature effect on bending strength of hot-pressed boron-carbide materials.*  
Powder Metallurgy and metal ceramics, Vol. 46, n°5- 6, p.254-260, **2007**.

**[Wang et coll. 02]** W. Wang, Z. Fu, H. Wang, R. Yuan  
*Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB<sub>2</sub> ceramics.*  
J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 22, p.1045-1049, **2002**.

**[Wang et Hon 99]** H.L. Wang et M.H. Hon  
*Temperature dependence of ceramics hardness.*  
Ceram. International, Vol. 25, p.267-271, **1999**.

**[Warwick 91]** C.M. Warwick  
*Development of composite coaxial cylinder stress analysis model and its application to SiC monofilament systems.*  
J. Mater. Sc., Vol. 26, p.3817-3827, **1991**.

**[Wuchina et coll. 04]** E. Wuchina, M. Opeka, S. Causey, K. Buesking, J. Spain, A. Cull, J. Routbort et F. Guitierrez-Mora  
*Designing for ultrahigh-temperature applications: The mechanical and thermal properties of HfB<sub>2</sub>, HfCx, HfNx and αHf(N)*  
J. Mat. Sc. , Vol. 39, p.5939-5949, **2004**.

**[Xinghong et coll. 03]** Z. Xinghong, X. Qiang, H. Jiecai et V.L. Kvanin  
*Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiB/Ti composites.*  
Mat. Sc. & Eng. A, Vol. 348, p.41-46, **2003**.

**[Yang et coll. 07]** J. Yang, M.X. Wang, Y.B. Kang et D.J. Li  
*Influence of bilayer periods on structural and mechanical properties of ZrC-ZrB<sub>2</sub> superlattice coatings.*  
Appl. Surf. Sc., Vol. 253, p.5302-5305, **2007**.

**[Yong-Ming et coll. 02]** L. Yong-Ming, P. Wei, L. Shiqin et C. Jian  
*Synthesis and mechanical properties of in-situ hot-pressed Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> polycrystals.*  
Ceramics International, Vol. 28, p.227-230, **2002**.

**[Yuhua et coll. 04]** Z. Yuhua, L. Aiju, Y. Yansheng, S. Ruixia et L. Yingcia  
*Reactive and dense sintering of reinforced-toughened B<sub>4</sub>C matrix composites.*  
Mat. Research. Bull., Vol. 39, p.1615-1625, **2004**.

**[Zhang et Wu 98]** L. Zhang et J Wu  
*Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-based alloys : alloying behavior, microstructure and mechanical property evaluation.*  
Acta. Mater, Vol. 46, n°10, p.3535-3546, **1998**.

**[Zhang et coll. 97]** G.J. Zhang, Z.Z. Jin et X.M. Yue  
*Effects of Ni addition on mechanical properties of TiB<sub>2</sub>/SiC composites prepared by reactive hot pressing (RHP).* J. Mat. Sc., Vol. 32, p.2093-2097, **1997**.

**[Zhou et coll. 06]** Y.C. Zhou, D.T. Wan, Y.W. Bao et J.Y. Wang  
*In situ processing and high-temperature properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC composites.*  
Int. J. Appl. Ceram. Technol., Vol. 3, p.47-54, **2006**.

**[Zhu et coll. 07]** S. Zhu, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas et S.C. Zhang  
*Pressureless Sintering of Zirconium Diboride Using Boron Carbide and Carbon Additions.*  
J. Am. Ceram. Soc., Vol. 90, n°11, p.3360-3663, **2007**.

