



HAL
open science

Catalycité et vieillissement des matériaux à haute technicité. Etude des barrières de diffusion vis-à-vis de l'oxygène

Guillaume da Rold

► **To cite this version:**

Guillaume da Rold. Catalycité et vieillissement des matériaux à haute technicité. Etude des barrières de diffusion vis-à-vis de l'oxygène. Sciences de l'ingénieur [physics]. Chimie ParisTech, 2009. Français. NNT : . pastel-00006059

HAL Id: pastel-00006059

<https://pastel.hal.science/pastel-00006059>

Submitted on 9 Sep 2010

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

GENIE DES PROCEDES ET TECHNOLOGIES AVANCEES

Présentée par

Monsieur Guillaume DA ROLD

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de thèse :

Catalycité et vieillissement des matériaux à haute technicité.

Etude des barrières de diffusion vis-à-vis de l'oxygène

Soutenue le 15 décembre 2009

devant le jury composé de :

Mr J. AMOUROUX, Professeur émérite, ENSCP	Examineur
Mme M. BALAT-PICHELIN, Directeur de Recherche, PROMES	Rapporteur
Mr S. CAVADIAS, Professeur, UPMC	Directeur de thèse
M. C. GUYON, Maître de Conférences, ENSCP	Examineur
Mr K. HASSOUNI, Professeur, Université Paris XIII	Examineur
Mme N. LAIDANI, Docteur, Fondation KESSLER	Examineur
Mr P. VERVISCH, Directeur de Recherche, CORIA	Rapporteur

Préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

GENIE DES PROCEDES ET TECHNOLOGIES AVANCEES

Présentée par

Monsieur Guillaume DA ROLD

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de thèse :

Catalycité et vieillissement des matériaux à haute technicité.

Etude des barrières de diffusion vis-à-vis de l'oxygène

Soutenue le 15 décembre 2009

devant le jury composé de :

Mr J. AMOUROUX, Professeur émérite, ENSCP	Examineur
Mme M. BALAT-PICHELIN, Directeur de Recherche, PROMES	Rapporteur
Mr S. CAVADIAS, Professeur, UPMC	Directeur de thèse
M. C. GUYON, Maître de Conférences, ENSCP	Examineur
Mr K. HASSOUNI, Professeur, Université Paris XIII	Examineur
Mme N. LAIDANI, Docteur, Fondation KESSLER	Examineur
Mr P. VERVISCH, Directeur de Recherche, CORIA	Rapporteur

Préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris



*A ma famille, à
ma future femme
et à Aracéli...*

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en premier lieu les Professeurs Jacques AMOUROUX et Daniel MORVAN, directeurs du Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface, qui m'ont accueilli tour à tour dans ce laboratoire de recherche afin d'y préparer mon doctorat. Je leurs suis reconnaissant de la confiance qu'ils m'ont accordée et de m'avoir inculqué les obligations et la rigueur scientifique d'un chercheur.

Je remercie sincèrement Madame Marianne BALAT-PICHELIN, Directeur de Recherche au PROMES et Monsieur Pierre VERVISCH, Directeur de Recherche au CORIA, d'avoir accepté de juger ce travail au titre de rapporteur avec beaucoup d'intérêt.

Je remercie également chaleureusement Madame Nadhira LAIDANI, Docteur à la Fondation KESSLER en Italie et Khalid HASSOUNI, Professeur de l'Université Paris XIII, qui m'ont fait le plaisir d'accepter d'être les examinateurs de ce travail.

Je remercie profondément le Professeur Siméon CAVADIAS, mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli au sein de son équipe "catalycité". Je le remercie de m'avoir donné les moyens de mener ce travail à bien et de m'avoir guidé durant ces trois années et d'avoir toujours été disponible pour répondre à mes questions. Encore une fois merci.

Je n'oublie évidemment pas, Cédric GUYON, mon guide durant ces trois années. Toujours disponible, souriant et à l'écoute, il m'a permis de prendre confiance en moi grâce à l'aide qu'il m'a apportée.

Mais cette année, Bordeaux ne sera pas champion !!!!

Je remercie également profondément Frédéric ROUSSEAU (et oui je ne suis plus de la chaire fraîche) et Malek BENMANSOUR (one, two, three !!! Viva Algérie !!!) pour leur bonne humeur quotidienne et les nombreux moments de rigolade.

Je remercie les autres membres du laboratoire, Farzi, Gaëlle, Isabelle, Willy, Stéphanie, Jérôme, Jean-Pierre, Bruno, en espérant n'oublier personne.

J'ai une pensée particulière pour mes p'tits chats, Enrico et Sylvain, sans qui ces trois années n'auraient été aussi agréables.

Je n'oublie pas Lamia, la "zela" et Marjo, toujours trop tendue. Mais restez comme vous êtes. Et bon courage, vous êtes les prochaines.

Je tiens également à remercier les anciens doctorants, Rémy (qui nous a quitté pour un meilleur monde ... le Luxembourg), Alex (mon professeur de spectrométrie de masse), Nathalie (ma colloc de bureau), Ghazal (notre future journaliste), Masha, Sabah, Saadia, Samer, Reza.

Je remercie également mes "collocs" de bureau durant ces trois années, Linda, Camille, Marie, Ousmane, Papken pour les moments passés ensemble.

Je remercie également Nir, Cyril, Olivier (Vomito 1) et Jeanne (beau vol plané en luge), Djakaou, et leurs souhaite bon courage pour la suite.

Enfin, je remercie les membres du labo (stagiaires et ATER) de l'année 2008. Michaël et ses blagues pourries, Mamadou supporter du PSG (on ne peut pas être parfait), Camel (mon coéquipier de b.y), Caroline ma stagiaire et Ligia (Liria), pour les bons moments passés ensemble.

Enfin j'ai une énorme pensée pour ma famille, ma future femme, mes amis et amies non cités, et je dédie ce manuscrit à Aracéli qui nous a quitté trop tôt.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	- 1 -
Chapitre I : Contexte et présentation du sujet	
Introduction	- 4 -
I Objectifs et stratégie	- 5 -
II Simulation des conditions de rentrée atmosphérique	- 6 -
II.1 Généralités sur le plasma	- 6 -
II.2 La technique plasma basse pression.....	- 7 -
II.3 Le plasma d'oxygène	- 8 -
II.3.1 Caractérisation de la phase gazeuse	- 8 -
II.3.2 Réactivité du plasma d'oxygène	- 11 -
III La catalycité	- 13 -
III.1 Le coefficient de recombinaison γ	- 13 -
III.2 Le coefficient d'accommodation β	- 13 -
III.3 Evolution de la catalycité	- 14 -
III.4 Les méthodes de mesures de la catalycité	- 15 -
III.4.1 Le Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation (MESOX).....	- 15 -
IV La recombinaison et les mécanismes associés	- 18 -
IV.1 Principe des processus de recombinaison catalytique.....	- 18 -
IV.2 L'adsorption	- 18 -
IV.2.1 L'adsorption moléculaire	- 19 -
IV.2.2 L'adsorption atomique.....	- 21 -

IV.3 Mécanismes théoriques de recombinaison-désorption.....	- 22 -
IV.3.1 Recombinaison directe de type Eley-Rideal.....	- 23 -
IV.3.2 Recombinaison par migration de type Langmuir-Hinshelwood	- 25 -
IV.4 Transfert de l'énergie libérée par recombinaison.....	- 27 -
V Rappel : rôle des propriétés semi-conductrices sur la catalycité	- 31 -
VI Vieillessement du Carbure de Silicium	- 36 -
VI.1 Oxydation du carbure de silicium : passive- active.	- 37 -
VI.1.a L'oxydation passive.....	- 38 -
VI.1.b L'oxydation active.....	- 38 -
VI.2 Diffusion de l'oxygène à coeur.....	- 40 -
VII Le chrome.....	- 43 -
VII.1 Historique	- 43 -
VII.2 Quelques propriétés physique du chrome	- 44 -
VII.3 L'oxyde de chrome trivalent.....	- 44 -
Conclusion	- 46 -
Annexe I.1 : Le carbure de silicium.....	- 48 -
Références bibliographiques	- 52 -
<i>Chapitre II : Mesure du coefficient de recombinaison sur différents oxydes</i>	
Introduction.....	- 58 -
I La méthode d'actinométrie	- 59 -
I.1 Présentation générale.....	- 59 -
I.2 La méthode d'actinométrie dans le cas de notre étude.....	- 62 -

I.3	Application à la mesure du coefficient de recombinaison	- 62 -
I.4	Choix des raies atomiques pour la titration	- 66 -
I.4.a	L'oxygène atomique.....	- 66 -
I.4.b	L'argon	- 67 -
I.5	Les profils actinométriques	- 67 -
II	Descriptif du dispositif expérimental	- 71 -
II.1	La décharge intermittente	- 72 -
II.2	Le réacteur de mesure.....	- 72 -
II.3	Spectroscopie d'Emission Optique en ligne	- 73 -
III	Système de chauffage	- 73 -
III.1	Présentation du système	- 73 -
III.2	Etalonnage du système	- 75 -
IV	Mesure du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique	- 77 -
IV.1	Détermination des coefficients de recombinaison γ en fonction de l'évolution de la température.....	- 80 -
IV.4	Calcul de l'énergie d'activation	- 83 -
IV.5	Etudes de surface et du cœur du matériau.....	- 85 -
IV.5.a	Echantillon de carbure de silicium.....	- 86 -
IV.5.b	Echantillon de SiC + Silice	- 89 -
IV.5.c	Echantillon de SiC + Cr + Silice	- 90 -
IV.5.d	Echantillon de SiC + Cr.....	- 93 -
	Conclusion	- 97 -
	Annexe II.1: La Spectroscopie d'Electron Auger	- 98 -
	Présentation de la technique.....	- 98 -
	Taux d'érosion et calibration de l'échelle de profondeur	- 99 -
	Conditions expérimentales.....	- 101 -
	Analyses AES de surface	- 101 -
	Analyses AES en profondeur	- 102 -

Annexe II.2: L'évaporation par faisceau d'electrons	- 103 -
Annexe II.3 : La PECVD	- 104 -
Références bibliographiques	- 106 -
<i>Chapitre III : Etude du vieillissement des matériaux</i>	
Introduction.....	- 109 -
I Les phénomènes de vieillissement.....	- 110 -
II Identification des réactions d'ablation.....	- 111 -
II.1 Les conditions d'analyse.....	- 112 -
II.2 Dispositif expérimental et protocole de mesure des réactions de surface	- 113 -
II.2.a Le dispositif expérimental : la spectrométrie de masse.....	- 113 -
II.2.b Les protocoles de mesure.....	- 114 -
III Etude du vieillissement du Carbure de Silicium	- 116 -
III.1 Caractérisation du milieu plasmagène Ar/O ₂ (80/20) – Protocole I.....	- 116 -
III.2 Caractérisation du milieu plasmagène N ₂ /O ₂ (80/20) – Protocole II	- 118 -
III.3 Caractérisation du milieu plasmagène N ₂ /O ₂ /O ₂ ¹⁸ (80/18/2) – Protocole III..	- 121 -
IV Etude du vieillissement du SiC dopé au Chrome.....	- 126 -
V Etude du vieillissement du SiC passivé à la Silice	- 128 –
VI Etude du vieillissement du SiC+Cr+Silice	- 130 -

VII	Etude de la diffusion de l'oxygène à cœur	- 133 -
VII.1	Diffusion dans les échantillons traités par la spectrométrie de masse	-133-
VII.2	Cinétique de diffusion pour les échantillons SiC + Silice et SiC + Cr +Silice.....	- 135 -
VII.3	Cinétique de diffusion dans le cas du SiC + Cr.....	- 137 -
	Conclusion	- 143 -
	Annexe III.1 : La Spectrométrie de Masse	- 145 -
1	Introduction	- 145 -
2	Système d'introduction.....	- 146 -
3	L'ionisation	- 146 -
4	Systèmes analyseurs.....	- 146 -
5	Détecteurs	- 148 -
	Annexe III.2 : La SIMS	- 149 -
1	Généralités	- 149 -
2	Principe.....	- 150 -
	Annexe III.3 : La Spectroscopie de Photoélectron X (XPS).....	- 151 -
	Références Bibliographiques	- 153 -
	<i>Chapitre IV : Barrières thermiques et matériaux autocicatrisants</i>	
	Introduction.....	- 155 -
I	Les barrières thermiques	- 156 -
I.1	Présentation.....	- 156 -
I.2	Critère de sélection et rôle des couches.....	- 157 -
I.2.a	Barrière thermique	- 157 -
I.2.b	La couche de liaison	- 160 -
I.2.c	Le superalliage	- 160 -

I.3 Procédé d'élaboration et caractéristiques des dépôts.....	- 162 -
I.4 Vieillessement des barrières thermiques	- 164 -
I.5 Mesures de la recombinaison de l'oxygène atomique	- 166 -
II Les matériaux autocicatrisants	- 170 -
II.1 Principe des matériaux autocicatrisants.....	- 170 -
II.2 Les matériaux à base de bore	- 172 -
II.3 Les matériaux UHTCs.....	- 174 -
II.4 Conditions de dépôt des matériaux UHTCs.....	- 179 -
II.5 Mesure du coefficient de recombinaison.....	- 182 -
II.6 Vieillessement de ZrB ₂ + SiC 20% vol. sur du carbure de silicium.....	- 187 -
Conclusion.....	- 191 -
Annexe IV.1 : Procédé d'élaboration des dépôts de couche YpSZ et caractéristiques des dépôts	- 193 -
I L'EBPVD.....	- 193 -
II Dépôt par projection plasma	- 194 -
III Morphologie et propriétés des dépôts céramiques	- 194 -
Annexe IV.2 : Technique de dépôt utilisée dans notre étude	- 196 -
Annexe IV.3 : Les CMAS	- 198 -
Annexe IV.4 : Le tantale et l'oxyde de tantale	- 199 -
Annexe IV.5 : Dispositif expérimental du procédé de vieillissement de l'échantillon par plasma thermique RF.....	- 200 -

Annexe IV.6 : La diffraction de rayons X	- 203 -
Principe de la méthode :	- 203 -
Références bibliographiques	- 205 -
 Chapitre V : Modélisation et simulation sous ChemKin®	
Introduction.....	- 209 -
 I Modélisation des réactions de recombinaison à l'aide de CHEMKIN®	
surface.....	- 210 -
I.1 Principe de la méthode de simulation	- 210 -
I.2 Structure du logiciel de simulation CHEMKIN IV®	- 210 -
I.3 Schémas réactionnels et données nécessaires à la simulation	- 211 -
I.3.a Les espèces mises en jeu dans la phase gazeuse ; fichier chem.inp-	211 -
I.3.b Les espèces mises en jeu dans les réactions de surface; fichier surf.inp...	- 214 -
I.3.c Les conditions générales de la simulation; fichier Aurora.inp	- 216 -
I.3.d Le bilan matière calculé : application au calcul du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique	- 217 -
I.3.e Application au calcul du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique sur la surface d'un échantillon de silicium.....	- 218 -
I.4 Résultats des simulations	- 220 -
I.4.a Simulation sans réactions d'oxydation, ni diffusion.....	- 220 -
I.4.b Simulation prenant en compte l'oxydation du matériau	- 224 -
I.4.c Robustesse des modèles	- 227 -
 Conclusion	- 231 -

Annexe V.1 : Structure et méthode de résolution de CHEMKIN® - 233 -

 Structure du programme Chemkin IV® : - 233 -

 Méthode de résolution : - 234 -

 Equations résolues par CHEMKIN IV® : - 236 -

Annexe V.2 : Données thermodynamiques des espèces..... - 242 -

Annexe V.3 : Fichiers chem.inp, surf.inp, aurora.inp - 244 -

 Fichier chem.inp..... - 244 -

 Fichier surf.inp - 248 -

 Fichier aurora.inp - 250 -

Références Bibliographiques - 253 –

Conclusion générale - 255 –

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Lors du retour dans l'atmosphère d'un engin spatial, son bouclier thermique subit de fortes contraintes résultant des flux énergétiques très élevés conduisant à l'échauffement de la surface jusqu'à des températures de 2000 K au niveau du nez de l'engin. Ce flux thermique provient en partie de la recombinaison de l'oxygène atomique produit par l'onde de choc provoquée par la vitesse supersonique de l'engin (environ 300 K dans l'intervalle de température 1573 K-1773 K, où la plupart des matériaux deviennent fragiles).

Ces transferts sont mesurables par une grandeur appelée catalycité qui est définie comme étant le produit entre le coefficient de recombinaison γ et le coefficient d'accommodation β , à une constante près. La réaction de recombinaison de deux atomes d'oxygène à la surface du matériau est exothermique. L'énergie libérée lors de cette recombinaison est partagée entre la molécule qui désorbe et la surface du matériau. La catalycité d'un matériau se définit en fonction du transfert de matière (coefficient γ) et le transfert de chaleur (coefficient β) à la surface de celui-ci, augmentant ainsi sa température.

Une grande partie de l'énergie cinétique due à l'onde de choc est absorbée par la surface de la navette spatiale. Ce qui conduit à sa détérioration suite à ces différents transferts.

Rappelons que l'objectif à long terme d'un point de vue économique est de pouvoir réutiliser le revêtement de la navette spatiale qui est à base de carbure de silicium. Ceci passe par la compréhension des transferts de matière et de chaleur. Cette problématique est identique pour les différentes applications suivantes : réacteur de type Tokamak (ITER), vieillissement des freins de TGV, avion hypersonique civile.

Le chapitre I servira de mise en contexte de l'étude et définira les objectifs à atteindre. Les outils utilisés lors de ce travail seront présentés. Ainsi les caractéristiques d'une décharge plasma d'oxygène, servant à simuler la rentrée atmosphérique, seront détaillées. La méthode utilisée pour mesurer le coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique sera exposée ainsi que les différentes techniques existantes.

Les mécanismes de vieillissement du carbure de silicium, tels l'oxydation (active, passive), la diffusion seront également présentés, dans ce chapitre.

Un travail précédent a montré que les phénomènes de recombinaison sur des semi-conducteurs de type n étaient moins importants que sur des semi-conducteurs de type p. De plus, dans l'optique de simuler des pollutions métalliques de la surface lors de l'utilisation de bras mécanique, il a été montré que le chrome était moins recombinant que le carbure de silicium. En effet lors de son oxydation, le chrome se transforme en trioxyde de dichrome (Cr_2O_3) qui est un semi-conducteur de type n.

Le chapitre II sera consacré à la mesure du coefficient de recombinaison sur différent type de SiC, dopé au chrome et/ou passivé à la silice. Les résultats nous permettront de comprendre les mécanismes de transfert de matière en surface de ces matériaux et permettront ainsi de les réduire.

La suite de notre travail sera consacrée à l'étude du vieillissement de ces matériaux. La mise en évidence de l'oxydation du carbure de silicium sera effectuée en étudiant notamment les deux phases (active et passive) de celle-ci. Nous tenterons également d'établir une cinétique de diffusion à cœur de l'oxygène au concernant ces types d'échantillon. Ces travaux feront l'objet du chapitre III.

Le quatrième chapitre sera dédié à l'étude de nouveaux matériaux dits UltraHigh-Temperature Ceramics (UHTCs). Ces matériaux à base de bore et de zirconium (oxyde réfractaire), sont très résistants à l'oxydation. L'ajout de carbure de silicium permet de les rendre encore plus résistants. L'originalité de ce travail consistera à effectuer ces dépôts sur du carbure de silicium par projection plasma à basse pression. Ceci permettra une résistance accrue à l'oxydation par rapport aux

échantillons réalisés par pressage à chaud dont les résultats sont présentés dans la littérature.

Enfin le cinquième chapitre sera consacré à la simulation de la recombinaison à l'aide de l'application Aurora du code de calcul CHEMKIN IV[®]. Ces simulations seront effectuées à partir d'un modèle développé dans notre laboratoire, sur du carbure du silicium vierge. Toutefois la nouveauté de ce travail consistera, à prendre en compte le vieillissement du matériau. Il s'agira également de tester la robustesse du modèle en faisant varier les paramètres (puissance d'allumage du plasma, densité de sites actifs...)

CHAPITRE I :

Contexte et présentation du sujet

INTRODUCTION

Ce chapitre sert d'introduction à l'étude de la catalycité et du vieillissement de matériaux pour l'aérospatial. En effet, il présente le cadre de l'étude ainsi que les outils utilisés pour réaliser celle-ci.

Dans un premier temps nous présenterons le contexte de l'étude, les objectifs à atteindre et la stratégie d'approche utilisée pour y arriver.

Dans un second temps, une présentation des outils utilisés pour simuler la rentrée atmosphérique de la navette sera effectuée. A cette occasion, une description générale du plasma sera réalisée et plus précisément la caractérisation d'une décharge d'oxygène afin de connaître les mécanismes réactionnels mis en jeu dans ce type de décharge. Cela nous permettra également de comprendre les interactions plasma/surface du matériau.

Par la suite, nous présenterons les mécanismes de recombinaison de l'oxygène. Nous pourrons ainsi définir les grandeurs caractéristiques du transfert d'énergie aboutissant à la catalycité du matériau. En effet l'échauffement de la surface dû à la recombinaison des atomes d'oxygène dépend du nombre d'atomes qui se recombinent (Coefficient de recombinaison γ) et du partage de l'énergie dégagée entre la phase gaz et la surface (Coefficient de recombinaison β). Le vieillissement des matériaux par oxydation (active ou passive) et par diffusion à cœur, sera également présenté.

Tout ceci sera corrélé avec une étude sur les oxydes semi-conducteurs et sur leur rôle dans les mécanismes de surface.

Enfin, nous présenterons les caractéristiques du chrome, car ce matériau sera utilisé lors de l'étude, pour ces propriétés de barrière de diffusion à l'oxygène.

I OBJECTIFS ET STRATEGIE

Les matériaux utilisés dans l'aéronautique, sont soumis à des contraintes de température et de vieillissement extrêmement importantes. En effet, ce sont des matériaux qui doivent résister aux hautes températures et ce sous flux d'oxygène. L'utilisation du carbure de silicium tend à répondre à ces contraintes mais ça n'est pas suffisant.

Dans les conditions de rentrée atmosphérique, c'est-à-dire au-dessous de 60 km d'altitude et pour des vitesses comprises entre Mach 10 et Mach 14, l'onde de choc produite est suffisamment forte pour dissocier l'oxygène moléculaire tandis que l'azote moléculaire est très peu dissocié ^[1] (Figure I.1). De ce fait, une énorme quantité d'énergie cinétique est libérée et une grande partie de celle-ci est absorbée par la surface du matériau, conduisant ainsi à une forte élévation de sa température et à son vieillissement. L'objectif est donc de diminuer le transfert d'énergie cinétique à la surface du matériau.

Il y a deux voies possibles pour réaliser ceci. La première, en diminuant la recombinaison de l'oxygène atomique à la surface du matériau. Pour ce faire des dépôts de couche d'oxydes (semi-conducteur) seront réalisés sur le carbure de silicium et leurs effets seront étudiés. La deuxième voie aura pour objectif de diminuer les phénomènes de vieillissement du carbure de silicium (oxydation et diffusion) en utilisant ces mêmes dépôts. Il faudra donc choisir le meilleur dépôt en tenant compte à la fois de la recombinaison et du vieillissement.

En complément, de nouveaux matériaux seront également testés afin de toujours améliorer la résistance de nos matériaux pour l'aérospatial et de répondre à des contraintes économiques. En effet le but à terme est de pouvoir utiliser les tuiles de protection pour plusieurs voyages, ce qui à l'heure actuelle est impossible. L'étude de nouveaux matériaux à base de bore, dits autocicatrisants, va dans ce sens.

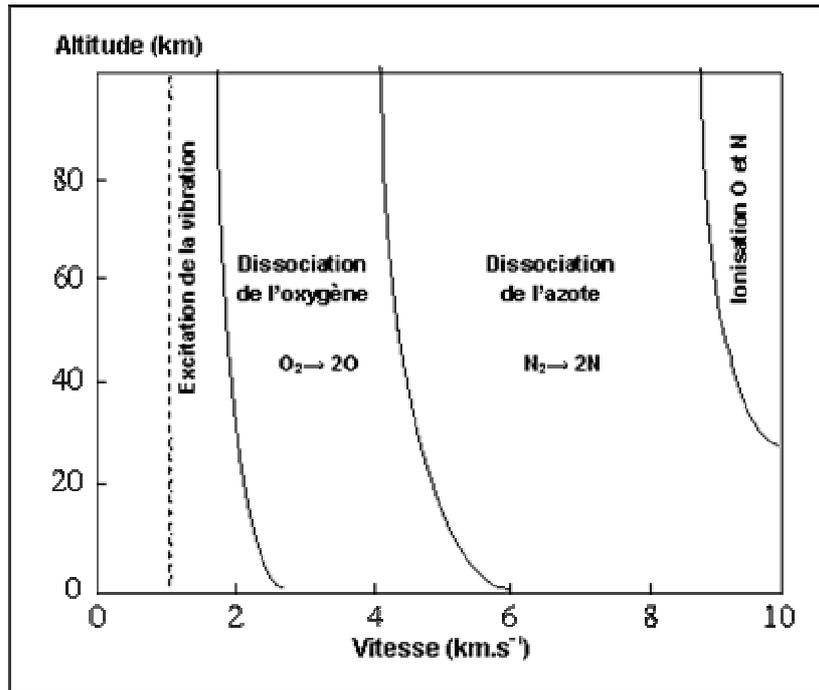


Figure I.1 : Etat de l'air au point d'arrêt sur la trajectoire de la navette ^[1]

II SIMULATION DES CONDITIONS DE RENTREE ATMOSPHERIQUE

II.1 Généralités sur le plasma

Le plasma, considéré comme le quatrième état de la matière, constitue la majorité de l'Univers. Présent sur Terre naturellement sous forme d'éclairs ou d'aurores boréales, il peut être créé artificiellement pour des applications telles que les téléviseurs, la fusion nucléaire (Tokamak), les néons... Il est défini comme un gaz ionisé, électriquement neutre et composé d'électrons, d'ions, de molécules et d'atomes dans leur état fondamental ou excité. C'est le résultat de collisions électrons-molécules qui sont régies par les lois suivantes :

- conservation de l'énergie
- conservation de la quantité de mouvement
- conservation du mouvement cinétique
- conservation des charges
- conservation des masses

Il existe deux types de collisions : les collisions élastiques et les collisions inélastiques.

Les collisions élastiques sont responsables du transfert d'énergie interne sans changement de la nature chimique et contribuent à l'établissement de l'équilibre thermodynamique ou du régime permanent. Elles sont responsables du transfert de quantité de mouvement (diffusion, viscosité, conduction de la chaleur).

Les collisions inélastiques engendrent une redistribution de l'énergie interne du système. Elles sont à l'origine de l'excitation et de l'ionisation du gaz.

Deux familles de plasma sont à considérer en fonction de l'énergie des électrons et de leur densité électronique :

- les plasmas froids à basse densité énergétique ou basse pression pour lesquels la température moyenne du gaz reste voisine de la température ambiante. Il n'y a pas d'équilibre thermodynamique d'où le nom de plasma « hors équilibre ».

- à l'opposé, lorsque l'équilibre est réalisé, il s'agit d'un plasma thermique, ou plasma chaud dit à haute densité énergétique ou à pression atmosphérique. La température des molécules lourdes, voisine de celle des électrons, peut dépasser les 10 000 K.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons aux plasmas froids dont les principales caractéristiques sont détaillées ci-dessous.

II.2 La technique plasma basse pression

Les conditions de rentrée dans l'atmosphère mettant en jeu des espèces hors équilibre thermodynamique, un plasma d'air à basse pression et à basse densité énergétique a été recréé. Celui-ci constituera l'outil de simulation. Ces plasmas, créés à basse pression (10^2 à 10^4 Pa), sont des milieux énergétiquement et chimiquement complexes. L'ionisation provient de l'accélération des électrons dans la zone inductive. L'excitation primaire se fait par collision avec les électrons, dont l'énergie est répartie selon une fonction de distribution, elle-même dépendante de l'énergie de la décharge, de la pression et de la nature chimique du gaz. Il en résulte des milieux thermodynamiquement hors-équilibres.

Les plasmas froids sont le siège de processus d'excitation par impact direct d'électrons sur les atomes ou les molécules. Ainsi l'excitation primaire de la molécule par collisions électrons-molécules correspond à l'excitation vibrationnelle et/ou électronique, à l'ionisation et/ou à la dissociation. Il y a donc formation d'espèces à des états électroniques excités (triplets, orbitales liantes ou anti-liantes, ions positifs aux propriétés oxydantes, ions négatifs aux propriétés réductrices, radicaux).

Quant aux collisions molécule-molécule, elles sont responsables du transfert d'énergie. Des transferts électronique / électronique, électronique / vibrationnelle, vibrationnelle / vibrationnelle, vibrationnelle / rotationnelle et vibrationnelle / translationnelle, ainsi que du transfert de charges et de la dissociation. Ces collisions contrôlent donc la redistribution de l'énergie acquise lors de l'excitation primaire sur les divers degrés de liberté de la molécule. En conséquence dans ce milieu hors-équilibre, coexistent des molécules ayant des énergies comprises entre les niveaux excités supérieurs et l'état fondamental. La répartition énergétique sur les quatre degrés de liberté n'est donc pas homogène.

Par ailleurs la composition d'un plasma froid peut beaucoup varier suivant la nature du gaz, des conditions opératoires de pression, l'intensité du champ électrique, la vitesse du flux gazeux et la géométrie du réacteur. Mais les particules suivantes le constituent toujours :

- des molécules à l'état électronique fondamental
- des molécules dans un état électronique excité
- des atomes
- des ions
- des radicaux

II.3 Le plasma d'oxygène

II.3.1 Caractérisation de la phase gazeuse

L'impact électronique sur les molécules d'oxygène à l'état électronique fondamental aboutit à l'excitation de l'oxygène moléculaire, à la dissociation des molécules d'oxygène et l'ionisation de l'oxygène moléculaire et atomique.

Trois espèces sont présentes à l'état de neutre : l'oxygène atomique O, l'oxygène moléculaire à l'état fondamental O₂ et l'ozone O₃. La Figure I.2 représente les diagrammes des différentes espèces moléculaires productibles lors d'impacts électroniques directs en décrivant l'énergie potentielle des différents états électroniques de l'oxygène moléculaire O₂ et des ions O₂⁺ et O₂⁻ [2].

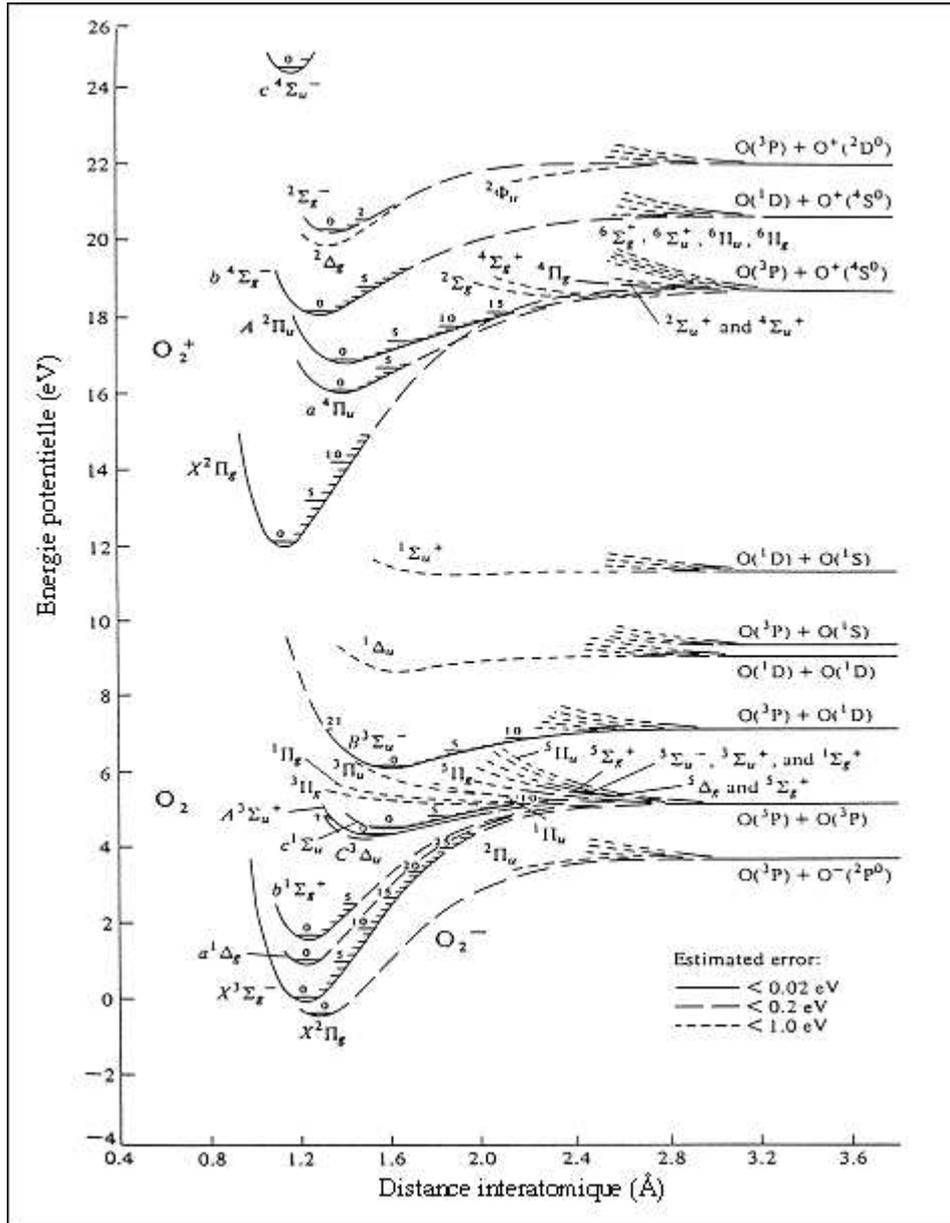


Figure I.2 : Diagramme d'énergie potentielle pour l'oxygène moléculaire O₂, les ions O₂⁻ et O₂⁺ [2]

Parmi les états électroniques excités de l'oxygène moléculaire, nous pouvons distinguer :

- les deux premiers états métastables $O_2(a^1\Delta_g)$ et $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ ont pour seuil d'excitation respectivement 0.977 eV et 1.627 eV et des durées de vie radiatives respectives de 3900 secondes et 12 secondes ^[3].
- les états triplets $C^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$ et singulet $C^1\Sigma_u^-$ respectivement d'énergies 4.2 eV, 4.27 eV et 4.5 eV, donc au-dessous du seuil de dissociation. Ces niveaux d'énergie ont des minima décalés par rapport à celui de l'état fondamental. L'excitation de ces niveaux par impact électronique direct nécessite une énergie de l'ordre de 6 eV selon le principe de Franck-Condon.
- à une énergie d'environ 6 eV, figure les états dissociatifs $^3\Pi$ et $^1\Pi$, de la molécule O_2 en deux atomes d'oxygène O (3P).

En ce qui concerne l'ion O_2^- à l'état électronique fondamental $X^2\Pi_g$, il admet une affinité électronique de 0,43 eV, facilitant ainsi les réactions d'attachement électronique ^[2].

Pour l'ion positif O_2^+ , d'énergie à l'état électronique fondamental 12 eV, il possède plusieurs états électroniques excités dont voici les principaux :

- $O_2^+(a^4\Pi_u)$ situé à 4 eV (métastable)
- $O_2^+(a^2\Pi_u)$ situé à 4,7 eV qui rayonne vers le fondamental

La dissociation de l'oxygène moléculaire a lieu pour une énergie de 5.116 eV que ce soit la dissociation directe ou la dissociation avec passage par les états $^3\Pi$ et $^1\Pi$, et aboutit à la formation de deux atomes O (3P).

L'atome d'oxygène admet plusieurs états électroniques excités. Ainsi, la dissociation de la molécule d'oxygène ou l'excitation de l'atome O (3P) peuvent aboutir à la formation des atomes métastables O(1P) à 1.96 eV et O(1S) à 4.17 eV. De plus, il est électro-négatif et il participe à des réactions d'attachement électronique donnant des ions O^- dont l'affinité électronique est de 1.46 eV.

Il faut également noter qu'une réaction entre la molécule d'oxygène et l'atome d'oxygène peut former de l'ozone O_3 , qui peut exister sous deux configurations; l'une ouverte (verticale), l'autre fermée (adiabatique). La dissociation de l'ozone, à une énergie de 1.13 eV, peut s'effectuer sous forme d'un atome O^3P et d'une molécule $O_2X^3\Sigma_g^-$.

II.3.2 Réactivité du plasma d'oxygène

Diverses études ont été menées par le passé, ayant pour but de déterminer les processus réactionnels qui régissent la décharge d'oxygène [4,5]. Il est ainsi possible de modéliser l'écoulement d'un plasma d'oxygène basse pression grâce aux schémas réactionnels qui comportent 140 réactions (450 réactions dans le cas d'une décharge haute pression), représentatives de la complexité du milieu. Le schéma cinétique retenu par Hassouni [6,7] regroupant uniquement les espèces majoritaires et les réactions jouant un rôle important dans l'évolution de la concentration des espèces, est dérivé de celui proposé par Panafieu [5] dans les conditions de décharge suivantes : pression comprise entre 10 et 500 Pa et température électronique comprise entre 10000 et 20000 K. Les espèces majoritaires sont donc regroupées dans le Tableau I.1:

Espèces	Pourcentages
$O_2 (^3\Sigma)$	80-95 %
$O_2 (^1\Delta_g)$	5-15 %
O	1-10 %
O_3	10^{-3} - 10^{-2} %

Tableau I.1 : Espèces majoritaires dans un plasma d'oxygène basse pression [4]

Nous nous limiterons au schéma cinétique proposé par Dettmer [8] qui permet de séparer les réactions qui influencent notablement la concentration en oxygène. Le schéma réactionnel (Tableau I.2) est le suivant, les constantes cinétiques K_i étant exprimées en $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$, les températures en K et les coefficients de recombinaison γ sans dimension :

$e^- + O_2 \rightarrow 2O + e^-$	$K_1 = 0,372 \times 10^7 \times \left(\frac{48,9T_e}{7729 - 15} \right)^{2,27}$
$O + \text{surface} \rightarrow \frac{1}{2} O_2$	$K_2 = \frac{\gamma(O)}{2R} \sqrt{\frac{8RT_g}{\pi M(O)}}$
$e^- + O_2 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + e^-$	$K_3 = 0,641 \times 10^8 \left(\frac{48,9T_e}{7729 - 15} \right)^{0,48}$
$e^- + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2 + e^-$	$K_4 = 0,112 \times 10^8 \left(\frac{48,9T_e}{7729 - 15} \right)^{1,4}$
$O_2(^1\Delta_g) + \text{surface} \rightarrow O_2 + e^-$	$K_5 = \frac{\gamma(O_2^1\Delta_g)}{2R} \sqrt{\frac{8RT_g}{\pi M(O_2^1\Delta_g)}}$
$e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$	$K_6 = 0,78 \times 10^{-10} \left(\frac{48,9T_e}{7729 - 15} \right)^{8,7}$
$O_2^+ + e^- \rightarrow 2O$	$K_7 = 6,85 \times 10^{12} \times T^{-0,7}$
$e^- + O_2 \rightarrow O^- + O$	$K_8 = 0,46 \times 10^6 \left(\frac{48,9T_e}{7729 - 15} \right)^{0,85}$
$O^- + O \rightarrow e^- + O_2$	$K_9 = 0,843 \times 10^8$
$O^- + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_3 + e^-$	$K_{10} = 1,8 \times 10^8$
$e^- + O_3 \rightarrow O_2 + O + e^-$	$K_{11} = 2,75 \times 10^5 \left(\frac{48,9T_e}{7729 - 15} \right)^{2,27}$
$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(^1\Delta_g)$	$K_{12} = 6,02 \times 10^6 \exp\left(\frac{-2300}{RT_g}\right)$
$O + 2O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$K_{13} = 23,19 \times \exp\left(\frac{663}{RT_g}\right)$

Tableau I.2 : Schéma réactionnel de la décharge plasma d'oxygène

Avec	T_e	Température des électrons (K)
	T_g	Température des gaz (K)
	R	Constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
	$M_{(O)}$	Masse molaire de l'oxygène ($g.mol^{-1}$)
	$\gamma_{(O)}$	Coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique (sans dimension)

III LA CATALYCITE

La catalycité est définie comme étant le produit entre le coefficient de recombinaison γ et le coefficient d'accommodation β , à une constante près. La réaction de recombinaison de deux atomes d'oxygène à la surface du matériau est exothermique. L'énergie libérée lors de cette recombinaison est partagée entre la molécule qui désorbe et la surface du matériau. La catalycité d'un matériau se définit en fonction du transfert de matière (coefficient γ) et du transfert de chaleur (coefficient β) à la surface de celui-ci, augmentant ainsi sa température.

III.1 Le coefficient de recombinaison γ

Le coefficient de recombinaison γ ^[9] représente le nombre d'atomes qui se recombinent sur une surface par rapport au nombre d'atomes incidents, soit :

$$\gamma = \frac{\text{Flux d'atomes d'oxygène recombinés à la paroi}}{\text{Flux d'atomes d'oxygène incidents}}$$

Il est compris entre 0 et 1 et s'exprime sans unité.

III.2 Le coefficient d'accommodation β

Le coefficient d'accommodation β correspond à la fraction d'énergie de la réaction de recombinaison captée par la surface ^[10], soit :

$$\beta = \frac{\text{Energie cédée à la paroi}}{\text{Energie de recombinaison d'une molécule d'oxygène}}$$

Tous deux dépendent de la nature du matériau, des atomes recombinants et le transfert d'énergie à la paroi dépend du mécanisme réactionnel.

Ces deux coefficients permettent de définir la catalycité du matériau comme mentionné plus haut. La catalycité k_w correspond à une constante de vitesse de réaction de surface et caractérise le matériau pour une réaction en phase hétérogène donnée. Elle traduit le transfert de chaleur à la surface : la catalycité de paroi exprime la vitesse d'échauffement du matériau lorsqu'il est soumis à un flux recombinant d'atomes, soit la constante de vitesse suivante ^[11] :

$$k_w = \left(\frac{kT}{2\pi m_o} \right)^{1/2} \gamma \beta \quad \text{en m.s}^{-1} \quad (\text{éq. I. 1})$$

avec, k : Constante de Boltzmann (J.K⁻¹)
 m : Masse d'un atome d'oxygène (kg)
 T : Température de surface (K)

Le produit $\gamma' = \gamma \beta$ (coefficient catalytique de transfert d'énergie) quantifie les propriétés catalytiques des parois notamment utilisées comme système de protection thermique.

III.3 Evolution de la catalycité

L'interaction plasma/matériau et tout particulièrement les réactions spécifiques de surface telles que la recombinaison de l'oxygène atomique, dépendent de l'état chimique de la surface du matériau. D'autre part, les réactions d'ablation et de diffusion de l'oxygène au coeur du matériau (Chapitre III) ainsi que des impuretés vers la surface influencent la catalycité du matériau (Chapitre II). Le contrôle de la structure chimique de la surface du matériau est donc primordial quant à la détermination de sa catalycité et des mécanismes réactionnels qui en découlent.

Dans notre étude, la détermination du coefficient de recombinaison utilise un système de mesure pulsé afin de limiter l'exposition du matériau au plasma et de réduire son vieillissement. De plus, la spectrométrie de masse associée à un marquage isotopique nous offre la possibilité de mettre en évidence l'ensemble des processus ablatifs responsables de la modification de la catalycité du matériau.

En tenant compte de ces observations, un matériau sera qualifié de "complètement catalytique" ($k_w \rightarrow \infty$ et $\gamma=1$) quand tous les atomes se recombinaient à sa surface ^[12]. A l'inverse, il sera "non catalytique" ($k_w = 0$ et $\gamma=0$) quand la recombinaison sera nulle à sa surface ^[13,14].

III.4 Les méthodes de mesures de la catalycité

Dans cette étude, seul le coefficient de recombinaison γ sera mesuré. Il existe d'ailleurs plusieurs modes opératoires pour mesurer celui-ci ainsi que le coefficient d'accommodation (Tableau I.3). La méthode utilisée dans notre cas, la méthode spectroscopique d'actinométrie, sera détaillée plus en détail dans le Chapitre II.

III.4.1 Le Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation (MESOX)

Le procédé de mesure de γ et β appelé MESOX (Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation) associe une radiation solaire (jusqu'à 2300 K sous des pressions comprises entre 10^2 et 10^5 Pa) pour le chauffage de l'échantillon à un générateur micro-ondes pour la production d'un plasma d'air. Le coefficient de recombinaison γ est déterminé par actinométrie à basse pression et des températures proches de 2000 K.

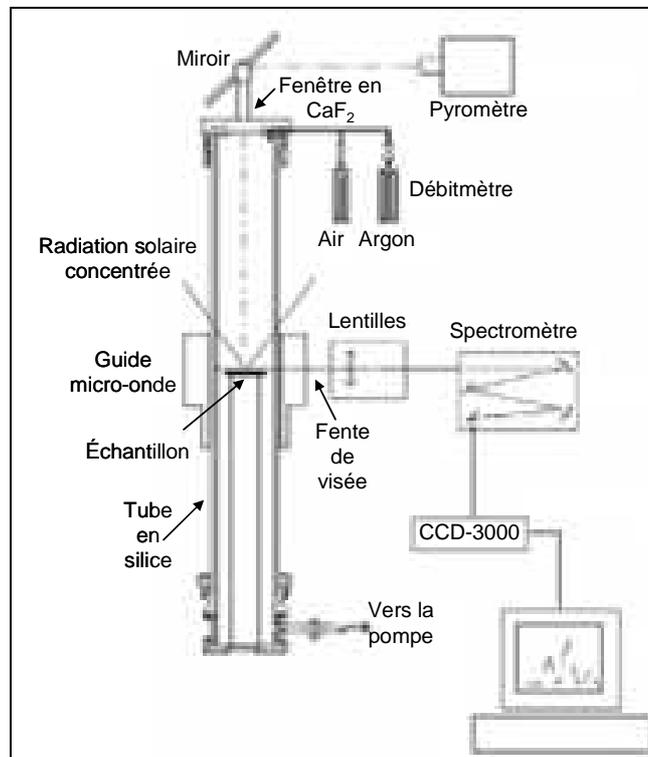


Figure I.3 : Dispositif expérimental MESOX ^[15]

Le procédé de mesure est placé au foyer d'un four solaire équipé d'un obturateur à ouverture variable et peut être remplacé par un calorimètre pour mesurer le flux solaire incident. Le flux solaire disponible peut atteindre 5 MW.m^{-2} . Les mesures des températures des faces supérieures et inférieures de l'échantillon sont effectuées à l'aide d'un pyromètre optique (λ centrée à $5 \mu\text{m}$) et d'un système de miroirs fixes au travers des fenêtres en Ca F_2 . La puissance de travail utilisée est de 300 W et la fréquence du générateur micro-ondes est de 2450 MHz .

Des profils actinométriques en fonction de la distance à l'échantillon sont effectués d'après le principe évoqué Chapitre II. L'argon est choisi comme actinomètre. La raie choisie de l'oxygène est celle correspondant à la transition à 844.6 nm et, pour l'argon (actinomètre) la transition à 842.4 nm qui présente un seuil énergétique (13.1 eV) voisin de celui de l'oxygène. Ainsi, il est possible de considérer que le rapport des intensités des deux raies est directement proportionnel à la concentration en oxygène atomique.

L'évaluation des transferts thermiques au niveau de l'échantillon (mesure de β), s'effectue par l'analyse de l'augmentation de température due à la recombinaison de l'oxygène atomique et du transfert énergétique à la surface de l'échantillon.

Dispositifs	Side-Arm [16]	Myerson [17,18]	CFFR (Coaxial Filament Flow Reactor) [19]	Actinométrie et décharge pulsée (ce travail)	Mesox (Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation) [20,21]
Type de décharge	Radio Fréquence	Radio Fréquence	Micro-ondes	Radio Fréquence	Micro-ondes
Puissance de travail	130 W	1200 W	de 300 à 1000 W	230 W	300 W
Pression de travail (Pa)	10^{-2} à 2.10^{-2}	400 à 1400	133	110	200
Durée de l'expérience	60 min	Pulses de 0,3 s	+ de 60 min	Pulses de 2s	Plusieurs minutes
Mélange gazeux	O ₂ , N ₂ , Ar	O ₂ , Ar	NO, N ₂	O ₂ , N ₂ , Ar	O ₂ , N ₂ , Ar
Flux gazeux	Convectif et diffusif	Convectif et diffusif	Convectif et diffusif	Diffusif	Diffusif
Méthode de titration	Calorimétrie	Thermométrie par résistance	Calorimétrie	Actinométrie	Actinométrie + Pyrométrie
Précision des mesures	20 à 40 %	2 à 3 %	/	20 %	20 %
Apport thermique	Par les espèces recombinaées	/	Chauffage du filament	Chauffage en face arrière	Chauffage par radiations solaires
Etat de la surface	/	Métaux « Vierges »	Nettoyage des Filaments métalliques par plasma d'argon avant traitement	Suivi de la surface avant et après traitement par XPS et MEB	/

Tableau I.3 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des principaux dispositifs de mesure de la catalycité

Après avoir présenté la catalycité, nous allons décrire plus en détail les mécanismes de recombinaison (adsorption-recombinaison-désorption) et de vieillissement (oxydation, diffusion) sachant que chacun de ces mécanismes impliquent des transferts de matière et de chaleur à l'interface gaz/surface.

IV LA RECOMBINAISON ET LES MECANISMES ASSOCIES

IV.1 Principe des processus de recombinaison catalytique.

Lors d'écoulements hypersoniques dans les conditions de rentrée atmosphérique, l'oxygène moléculaire est fractionné en oxygène atomique qui est une espèce très réactive et très oxydante. A l'intérieur de la couche limite, les espèces monoatomiques prédominantes se recombinent à la surface et l'énergie cinétique dégagée est transférée à la paroi suivant leur aptitude recombinante, c'est à dire de la catalycité. Dès lors, il faut tenir compte de réactions élémentaires telles que l'adsorption des atomes, les réactions de recombinaison et les différentes désorptions.

IV.2 L'adsorption

L'interaction entre une particule et la surface est caractérisée par le potentiel d'interaction du type Lennard-Jones. Les forces de liaison et les mécanismes mis en jeu dans cette interaction sont de deux types ^[22] :

- l'adsorption physique ou physisorption, dans laquelle les molécules adsorbées sont liées par des forces attractives de type Van der Waals ^[23]. Elle dépend de l'interaction dipôle- dipôle.

- l'adsorption chimique ou chimisorption, dans laquelle les molécules adsorbées sont liées par la création de liaisons covalentes.

Les forces de liaison mises en jeu pour la chimisorption sont plus grandes que celles pour la physisorption, car dans le premier cas une véritable liaison chimique est formée entre l'espèce gazeuse et la surface. Cette surface dispose d'un nombre de sites actifs qui seront occupés en partie ou totalement par les molécules ou des atomes adsorbés. Quel que soit le nombre de ces sites occupés, un équilibre va s'établir entre l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface.

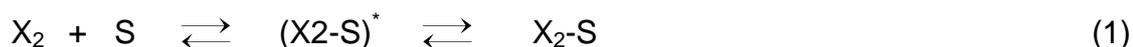
IV.2.1 L'adsorption moléculaire

La chimisorption a lieu lorsque les forces de liaison de la molécule sont inférieures ou égales aux forces d'adsorption. Ainsi une molécule peut être adsorbée dissociativement ou non et son potentiel d'interaction varie selon ces deux éventualités.

IV.2.1.a Adsorption moléculaire non dissociative^[24]

Le passage de la molécule par un état excité, relatif à un état d'énergie dit d'activation, est obligatoire avant qu'elle puisse se fixer dans le puits de potentiel où elle sera chimisorbée. Les différentes configurations adoptées par la molécule sur la surface, lors de son passage par cet état excité, constituent le « complexe activé » $(X_2-S)^*$ (Figure I.4).

La réaction chimisorption d'une molécule X_2 sur un site de la surface S s'écrit alors :



Dans ce modèle de réaction d'adsorption, la molécule chimisorbée n'est pas dissociée avant la désorption.

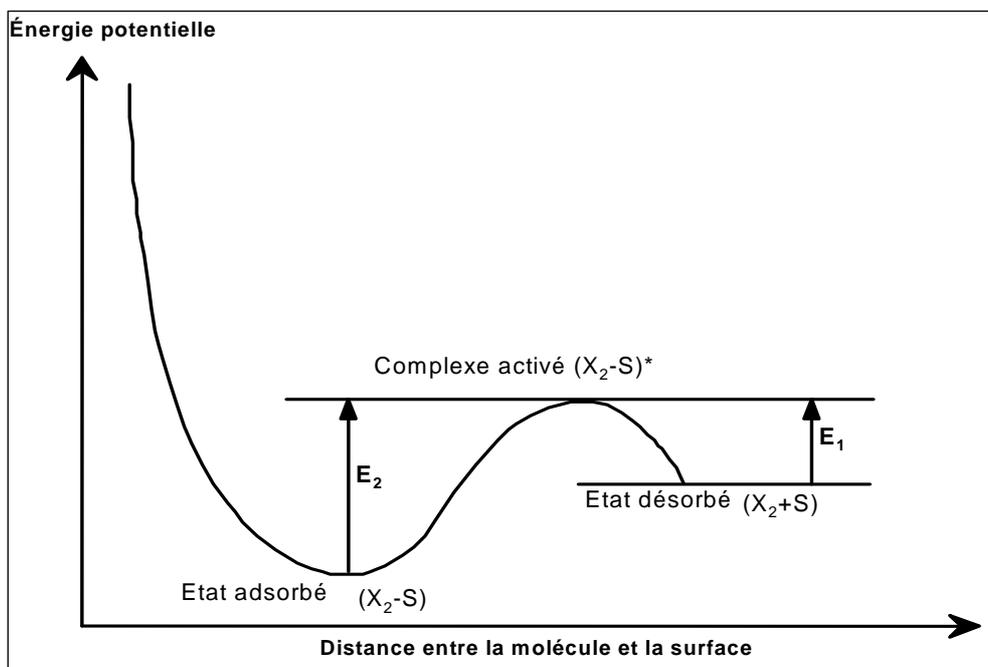


Figure I.4 : Schématisation de la courbe d'énergie potentielle d'une réaction d'adsorption directe non dissociative^[24]

IV.2.1.b Adsorption moléculaire dissociative ^[25]

La réaction chimisorption d'une molécule X_2 sur un site un site S sera dans ce cas :



La Figure I.5 représente le diagramme énergétique correspondant au mécanisme ci-dessus. La différence à l'infini entre les courbes I et II représente l'énergie de dissociation de la molécule X_2 avec E_p , l'énergie de physisorption, E_d celle de désorption et E_a l'énergie d'activation. La courbe I représente le mécanisme de physisorption alors que la courbe II rend compte des variations d'énergie potentielle lors de la chimisorption dissociative d'une molécule diatomique. Une molécule venant de l'infini va d'abord subir une adsorption moléculaire dans l'état précurseur d'énergie (E_p) puis si elle dispose de suffisamment d'énergie, elle parviendra à franchir la barrière d'énergie d'activation (E_a). Il y aura alors dissociation de la molécule qui s'adsorbera sous forme atomique (Courbe II).

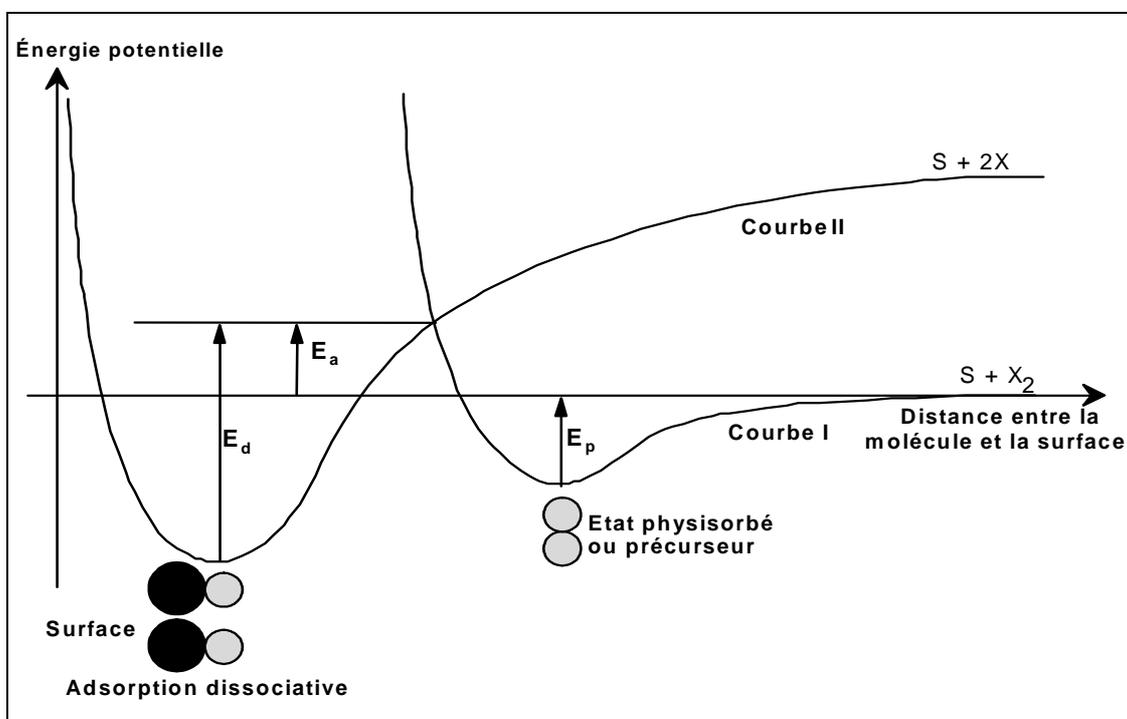


Figure I.5 : Représentation schématique des courbes d'énergie potentielle d'adsorption dissociative et de physisorption ^[25]

IV.2.2 L'adsorption atomique ^[26]

L'interaction entre un atome en phase gazeuse et la surface entraîne la création d'une liaison chimique. Le coefficient de collage (sticking coefficient), fraction d'atomes de la phase gazeuse frappant la surface et adsorbés, permet d'évaluer ce mécanisme d'adsorption.

Ce coefficient prend pour valeur :

- S_0 pour une surface non couverte
- $S_0(1-\theta)$ où θ représente le recouvrement de la surface.

La valeur de S_0 dépend des conditions expérimentales et de la surface considérée. Dans le cas de l'adsorption de l'oxygène atomique sur la silice, S_0 a pour expression $S_0 = 0.0375 \exp(-0.0021 \cdot T)$ ^[27] ou $S_0 = 0.05 \exp(-T/500)$ ^[28]. Il est donc important de remarquer qu'à température ambiante la surface est presque totalement recouverte d'atomes d'oxygène tandis qu'à partir de 700 K, le coefficient de collage devient inférieur à 0,1. A ces températures, l'adsorption sera donc une étape limitante.

L'étape d'adsorption d'un atome sur la surface dépend également de son temps d'adsorption sur un site actif. Le temps de séjour τ d'une molécule ou d'un atome adsorbé sur une surface, dans un état physisorbé ou chimisorbé est déterminé par la relation suivante ^[29] :

$$\tau = \tau_0 \exp(E_d / RT_w) \quad (\text{éq. I. 2})$$

Avec τ_0 : temps caractéristique de vibration des photons de la surface (s)
 ($\tau_0 = 10^{-13}$ s ^[30])
 E_d : énergie d'activation de désorption de l'atome (J.mol)
 T_w : température de la surface du matériau

Les énergies d'activation de désorption de l'oxygène atomique (200 kJ.mol⁻¹) et de l'oxygène moléculaire (10 kJ.mol⁻¹) sur la silice ^[31] permettent ainsi d'estimer les valeurs de τ en fonction de la température de la surface (Figure I.6).

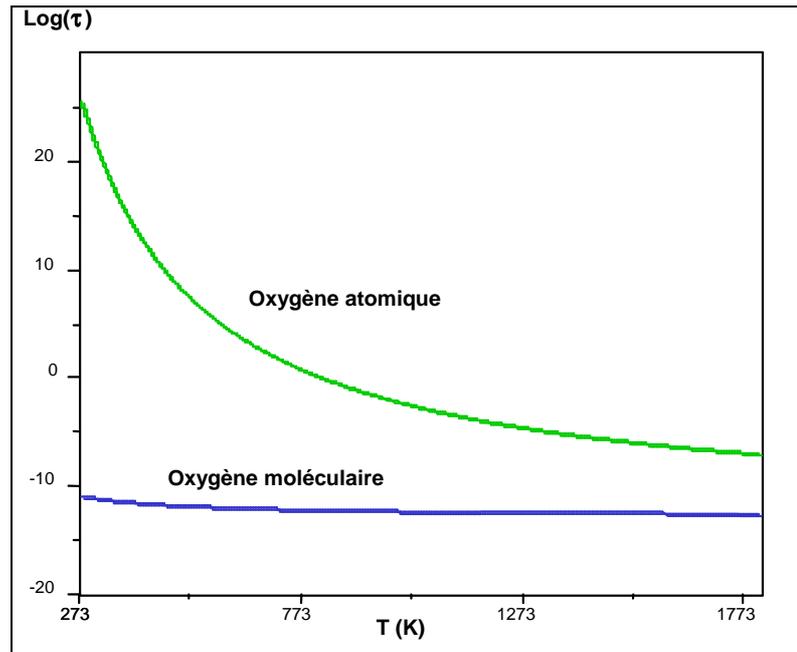


Figure I.6 : Evolution du temps d'adsorption de O et O₂ sur la silice en fonction de la température de surface du substrat

IV.3 Mécanismes théoriques de recombinaison-désorption

Le temps de séjour de l'oxygène moléculaire sur une surface étant très court, la molécule désorbe de la surface à toute température et immédiatement après sa formation par recombinaison.

Les atomes adsorbés à la surface vont se recombiner selon deux mécanismes conduisant à la formation d'une molécule d'oxygène. Nous distinguons alors :

- ✓ la recombinaison directe entre un atome adsorbé et un atome de la phase gazeuse : de type *Eley-Rideal* (ER)
- ✓ la recombinaison par migration de deux atomes chimisorbés voisins : de type *Langmuir-Hinshelwood* (LH)

IV.3.1 Recombinaison directe de type Eley-Rideal^[32]

Cette recombinaison a lieu entre un atome adsorbé sur la surface et un atome de la phase gazeuse pour former une molécule qui se désorbe immédiatement selon le schéma suivant :

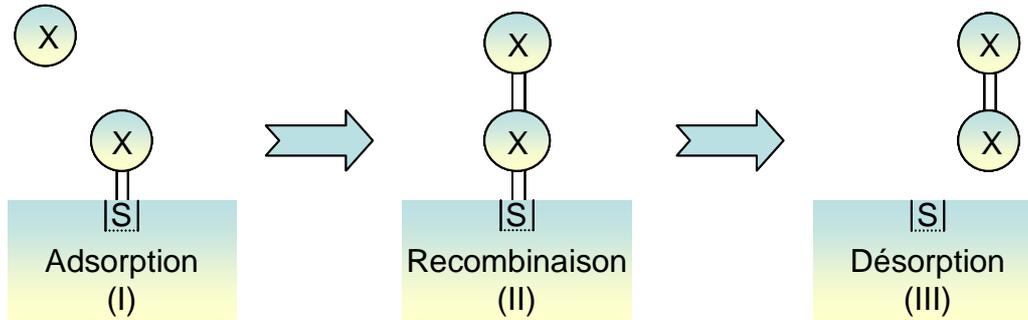
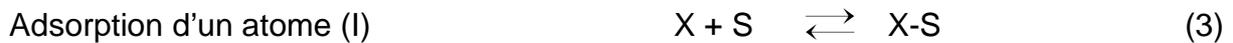


Figure I.7 : Schéma des processus de recombinaison de type Eley-Rideal

Nous allons établir l'équation de la vitesse de recombinaison en fonction du taux de recouvrement de la surface. Les étapes réactionnelles mises en jeu s'écrivent :



- Où
- X : atome de la phase gazeuse
 - X-S : atome adsorbé
 - S : site d'adsorption
 - X₂ : molécule formée

La vitesse d'adsorption d'un atome X est égale à la somme de sa vitesse de désorption et de sa vitesse de recombinaison. A l'état stationnaire, la concentration en sites occupés par atomes chimisorbés (X-S) est constante. Nous pouvons écrire la vitesse de recombinaison :

$$v = k_w' C_g C_a = k_{\text{ads}} C_g - k_{\text{des}} C_a \quad (\text{éq. I. 3})$$

- k'_w : Constante de vitesse de recombinaison
 k_{ads} : Constante de vitesse d'adsorption
 k_{des} : Constante de vitesse de désorption
 C_g : Concentration d'atomes en phase gazeuse
 C_a : Concentration d'atomes adsorbés

A l'équilibre, la constante d'équilibre d'adsorption/désorption sur la surface s'écrit :

$$K_{\acute{e}q} = \frac{C_a}{C_g C_s} \quad (\acute{e}q. I. 4)$$

avec C_s : concentration en sites libres par unité de surface

L_s , le nombre total de sites d'adsorption par unité de surface est égal à la somme du nombre de sites C_a occupés par l'adsorbat et du nombre de sites libres C_s . Or, le taux de recouvrement de la surface s'exprimant $\theta = C_a/L_s$, la concentration en sites libres s'exprime par:

$$C_s = L_s - L_s \theta \quad (\acute{e}q. I. 5)$$

A « basse température », la désorption thermique est irréversible, les atomes chimisorbés ne peuvent plus quitter leurs sites par simple désorption : le taux de recouvrement θ tend vers 1. En posant $C_s = L_s - L_s \theta = 0$, et comme $L_s \theta = C_a$, on a $L_s = C_a$, la vitesse de la réaction de recombinaison s'exprime :

$$v = k'_w C_g L_s \quad (\acute{e}q. I. 6)$$

La vitesse de la réaction est d'ordre 1 par rapport à la concentration en atomes de la phase gazeuse.

A « haute température », les atomes chimisorbés d sorment directement de leurs sites par désorption thermique, ce qui tend à réduire le taux de recouvrement ($\theta \ll 1$). Nous avons alors $C_s = L_s$. En reprenant la constante d'équilibre, nous pouvons écrire :

$$v = k'_w (C_g)^2 L_s K_{\text{éq}} \quad (\text{éq. I. 7})$$

La vitesse de réaction est d'ordre 2 par rapport à la concentration en atomes de la phase gazeuse.

IV.3.2 Recombinaison par migration de type Langmuir-Hinshelwood ^[32]

Dans ce cas, ce sont deux atomes adsorbés sur la surface qui se recombinent. Un atome migrant sur la surface rencontre un autre atome adsorbé et forme une molécule qui désorbe immédiatement selon le schéma suivant :

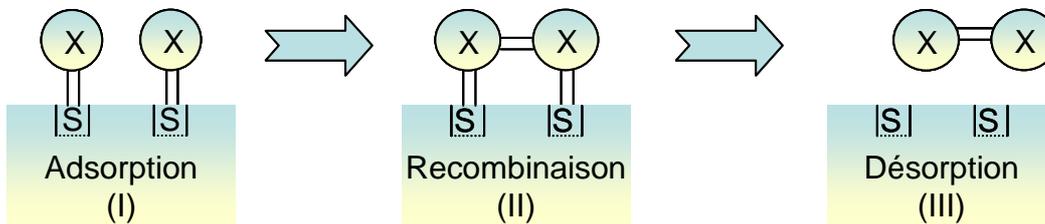
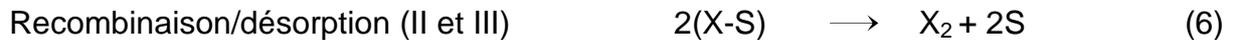


Figure I.8: Schéma des processus de recombinaison de type Langmuir-Hinshelwood



où X : atome de la phase gazeuse
 X-S : atome adsorbé
 S : site d'adsorption
 X₂ : molécule formée

La vitesse de recombinaison s'écrit :

$$v = k'_w (C_a)^2 = k_{\text{ads}} C_g - k_{\text{des}} (C_a)^2 \quad (\text{éq. I. 8})$$

d'où

$$K_{\text{éq}} = \frac{C_a^2}{C_g^2 C_s^2} \quad (\text{éq. I. 9})$$

et la concentration C_a exprimée en fonction du taux de recouvrement θ (éq. I.5) est donnée par :

$$C_a^2 = K_{\text{éq}} C_g^2 (L_s - L_s \theta) \quad (\text{éq. I. 10})$$

A « basse température », les atomes chimisorbés désorbent peu et le taux de recouvrement θ tend vers 1. Comme précédemment, en posant, $C_s = L_s - L_s \theta = 0$, et comme $L_s \theta = C_a$, on a $L_s = C_a$, la vitesse de la réaction de recombinaison s'exprime par :

$$v = k'_w (L_s)^2 \quad (\text{éq. I. 11})$$

Dans ce cas, la vitesse de la réaction est d'ordre 0 par rapport à la concentration en atomes de la phase gazeuse.

A « haute température », en raison du dépeuplement par désorption, le taux de recouvrement devient faible ($\theta \ll 1$). De plus, à partir des équations (éq. I.8 et I.10), l'expression de la vitesse de recombinaison devient :

$$v = k'_w K_{\text{éq}} (C_g)^2 (L_s - L_s \theta)^2 \quad (\text{éq. I. 12})$$

Comme $\theta \ll 1$, l'expression ci-dessus devient :

$$v = k'_w K_{\text{éq}} (C_g)^2 (L_s - L_s \theta)^2 \quad (\text{éq. I. 13})$$

La vitesse de recombinaison est d'ordre 2 par rapport à la concentration en atomes de la phase gazeuse.

Le mécanisme de recombinaison dépend donc fortement de la température, deux domaines de température sont à considérer :

- à "basse température" (298 K - 700 K) : la mobilité des atomes adsorbés à la surface est insuffisante pour que deux atomes puissent migrer l'un vers l'autre et ainsi se recombinaison. De plus, le temps de séjour des atomes en surface est élevé, les atomes ne pouvant pas se désorber thermiquement. Le taux de recouvrement θ tendant vers 1, un atome de la phase gazeuse aura une grande probabilité de rencontrer un atome adsorbé en surface : le mécanisme de recombinaison sera préférentiellement de type Eley-Rideal [23, 33, 34, 35, 36].

- à "haute température" (700 K - 1100 K) : les atomes chimisorbés peuvent désorber directement par désorption thermique ce qui tend à réduire le taux de recouvrement θ de la surface mais favorise la mobilité des atomes en surface : le mécanisme de recombinaison sera préférentiellement de type Langmuir-Hinshelwood [37].

Les mesures réalisées dans le cadre de notre étude nous permettent de distinguer clairement ce changement de mécanisme [38, 39].

Toutefois certaines études réalisées entre 1000 K et 1800 K, montrent que le mécanisme de recombinaison est de type Eley-Rideal dans cet intervalle de températures [15, 20, 40].

IV.4 Transfert de l'énergie libérée par recombinaison

Lors de l'interaction entre le plasma et la surface, les espèces présentes dans le milieu plasmagène vont transférer à la surface toute ou une partie de l'énergie qu'elles transportent [6, 7]. En effet, pour que la surface puisse piéger une particule, il faut que celle-ci lui transfère une part de son énergie, laquelle doit être au moins égale à l'énergie de translation perpendiculaire à la surface, c'est-à-dire $3/2 kT_g$ (T_g désignant la température cinétique du gaz).

Comme nous venons de l'énoncer précédemment le coefficient d'accommodation β permet de quantifier le partage de l'énergie de recombinaison moléculaire entre le flux de particules incidentes et la surface :

$$\beta = \frac{E_i - E_f}{E_i - E_s} \quad (\text{éq. I. 14})$$

avec E_i : flux d'énergie des particules avant collision (eV)
 E_f : flux d'énergie des particules après collision (eV)
 E_s : flux d'énergie associé à la température de la surface (eV)

Dès lors, le rôle de la température de surface est important car cette dernière va recevoir une partie de l'énergie de désexcitation des espèces excitées du plasma. Cette accommodation entre une particule et la surface se traduit par un « échauffement » de la surface résultat du partage de l'énergie entre les particules incidentes et la dite surface. Il est alors possible de traduire ce partage par la détermination du coefficient d'accommodation β .

Plusieurs facteurs vont contrôler les transferts d'énergie de la réaction de recombinaison atomique à la surface : la nature de la surface, des atomes recombinants, le mécanisme de recombinaison (direct ou par migration) et la pression de travail.

Il y a deux voies pour la désorption d'une molécule en surface: le processus direct et le processus par migration. Les sites d'adsorption de la surface se remplissent de deux manières : par adsorption directe des atomes ou par adsorption dissociative des molécules. De la même façon, ces sites se libèrent par recombinaison directe Eley-Rideal ou par migration Langmuir-Hinshelwood.

Comme les énergies de liaison avec la surface sont comprises entre 50 à 400 kJ.mol⁻¹ [41], la désorption directe est improbable. En considérant que chaque atome frappant la surface se chimisorbe, l'équilibre entre les vitesses d'adsorption atomique et moléculaire et les vitesses de recombinaison par les deux mécanismes, à taux de recouvrement non nul s'expriment par [42] :

$$Z_m (1 - \theta)^2 + Z_a (1-\theta) = \gamma^* Z_a \theta + \alpha n_0 \theta^2 \exp (- E_{LH} / RT) \quad (\text{éq. I. 15})$$

avec Z_m : flux moléculaire (molécules.m⁻³.s⁻¹)
 Z_a : flux atomique (atomes.m⁻³.s⁻¹)
 θ : taux de recouvrement de la surface (adimensionné)

γ^* : coefficient de recombinaison par le mécanisme Eley-Rideal (adimensionné)

α : facteur de fréquence du processus Langmuir-Hinshelwood (s^{-1})

n_o : densité totale de sites d'adsorption ($sites.m^{-3}$)

E_{LH} : énergie d'activation du processus Langmuir-Hinshelwood ($J.mol^{-1}$)

En divisant l'équation précédente par le flux d'atome incident Z_a nous parvenons à :

$$\phi (1-\theta)^2 + (1-\theta) = \gamma^* \theta + \sigma \theta^2 \quad (\text{éq. I. 16})$$

$$\text{avec } \phi = \frac{Z_m}{Z_a} \quad (\text{éq. I. 17}) \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{\nu n_o}{Z_a} \exp\left(-\frac{E_{LH}}{RT}\right) \quad (\text{éq. I. 18})$$

Le flux total d'atomes $Z_a \gamma$ qui se recombinent selon les deux mécanismes, est égal à la somme du flux d'atomes réagissant selon le mécanisme Eley-Rideal et du flux d'atomes réagissant selon le mécanisme Langmuir-Hinshelwood. Dans ces conditions, le coefficient de recombinaison γ devient:

$$\gamma = \frac{Z_a(1-\theta) + \gamma^* Z_a \theta}{Z_a} \quad \text{soit } \gamma = 1 - \theta (1 - \gamma^*) \quad (\text{éq. I. 19})$$

Par ailleurs, l'adsorption dissociative d'une molécule ou d'un atome sur la surface libre de l'énergie respectivement égale à E_m et E_a . La recombinaison de deux atomes par l'un ou l'autre des mécanismes engendre une molécule qui pour désorber franchit une barrière d'activation d'énergie E_{ER} (processus de type Eley-Rideal) et d'énergie E_{LH} (processus de type Langmuir-Hinshelwood). Le rapport de l'énergie captée par la surface lors des processus d'adsorption/recombinaison-désorption selon l'un des deux mécanismes, par rapport à l'énergie totale libérée par ces deux réactions est appelé coefficient d'accommodation de l'énergie chimique et s'écrit :

$$\beta = \frac{\frac{1}{2} E_m \mu (1-\theta)^2 + E_a (1-\theta) - E_{ER} \theta \gamma^* - \frac{1}{2} E_{LH} \sigma \theta^2}{[1 - \theta(1 - \gamma^*)] \frac{D}{2}} \quad (\text{éq. I. 20})$$

où E_{LH} : énergie d'activation du processus Langmuir-Hinshelwood ($J.mol^{-1}$)
 E_{ER} : énergie d'activation du processus Eley-Rideal ($J.mol^{-1}$)
 E_a : énergie d'adsorption d'un atome ($J.mol^{-1}$)
 E_m : énergie d'adsorption dissociative d'une molécule ($J.mol^{-1}$)
 D : énergie de dissociation de la molécule ($J.mol^{-1}$)

Les deux premiers termes du numérateur représentent respectivement la moitié de la chaleur d'adsorption dissociative d'une molécule et la chaleur d'adsorption d'un atome. Les deux derniers termes correspondent à l'énergie emportée par la molécule qui désorbe selon Eley-Rideal et l'énergie emportée par la molécule qui désorbe selon Langmuir-Hinshelwood. Le dénominateur représente la chaleur totale dégagée lors des deux processus.

Dans le cas d'un processus Langmuir-Hinshelwood, la molécule qui est formée reste à la surface suffisamment longtemps pour permettre à l'énergie libérée par la réaction de recombinaison de s'accommoder. La molécule ainsi formée va désorber de la surface avec une énergie égale à son énergie d'activation de désorption. Au contraire, lors du processus Eley-Rideal, la molécule peut quitter immédiatement la surface avec toute la chaleur de réaction convertie en énergie de translation ou vibration. Cependant, lors de ce processus, la molécule formée peut également rester physisorbée sur la surface pendant un certain temps τ durant lequel elle pourra céder à la surface une partie de l'énergie de réaction.

A "basse température", le taux de recouvrement de la surface étant maximal, le processus Eley-Rideal est d'autant plus favorisé que l'énergie de liaison adsorbat-surface est élevée. Lors de sa désorption, la molécule emporte l'essentiel de l'énergie de la réaction. Dès lors, le transfert d'énergie à la surface sera minimal. Dans le cas où l'énergie de liaison adsorbat-surface est faible, les atomes adsorbés vont pouvoir migrer même à basse température ce qui facilitera la recombinaison selon Langmuir-Hinshelwood, favorisant ainsi le transfert d'énergie à la surface ^[31].

A "haute température", la migration en surface est facilitée et le coefficient d'accommodation β tend vers 1. Le processus de type Langmuir-Hinshelwood est favorisé (grande probabilité de rencontre des atomes en surface). Ce mécanisme devient inhibiteur pour le processus Eley-Rideal, car la probabilité pour un atome de la phase gazeuse de rencontrer un atome adsorbé devient très faible. Le mécanisme Langmuir-Hinshelwood conduit à l'augmentation du coefficient d'accommodation β [31].

Tous ces mécanismes mettent en jeu un échange électronique entre l'oxygène qui s'adsorbe en surface et le matériau. Les propriétés électroniques du matériau jouent donc un rôle sur la réactivité catalytique de la surface.

V RAPPEL : ROLE DES PROPRIETES SEMI-CONDUCTRICES SUR LA CATALYCITE

Soumis au flux d'oxygène atomique, les matériaux métalliques (à l'exception de l'or) ou de type SiC vont rapidement s'oxyder dès les premières millisecondes d'exposition [43]. Ainsi la réaction de recombinaison de l'oxygène atomique a lieu sur la couche d'oxyde formée, oxyde qui présente en général des propriétés semi-conductrices. Dans le cas d'une pollution métallique ou la présence de semi-conducteurs en surface du matériau, la nature électronique de l'oxyde changera. Dans ces semi-conducteurs, la taille de la bande interdite va être plus importante et ils seront isolants à basse température.

L'étude sur les oxydes métalliques à caractère semi-conducteur a permis de démontrer la relation existante entre la catalycité et la semi-conductivité. Les mesures expérimentales ont montré que les semi-conducteurs de type n ont une faible réactivité vis-à-vis de l'oxygène atomique par rapport aux semi-conducteurs de type p.

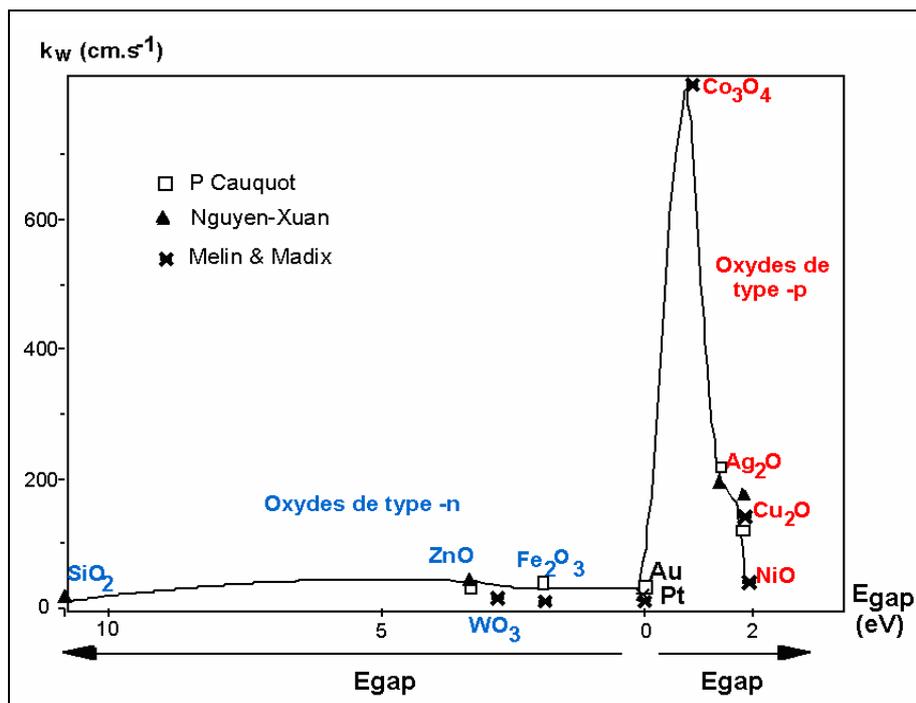


Figure I.9 : Corrélation entre la catalycité de divers oxydes métalliques déterminée par $K_w=f(\gamma\beta)$ et leurs propriétés semi-conductrices (mesurées par le gap théorique) ^[43]

Les résultats expérimentaux sur les semi-conducteurs de type p ^[43] ont permis d'établir une corrélation entre l'énergie d'activation de recombinaison et l'énergie de gap du semi-conducteur. Ces deux grandeurs augmentent linéairement l'une avec l'autre (Figure I.10). Plus l'énergie de gap de l'oxyde est faible, c'est-à-dire le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction est facilité, plus la réactivité de surface vis-à-vis de l'oxygène atomique est importante.

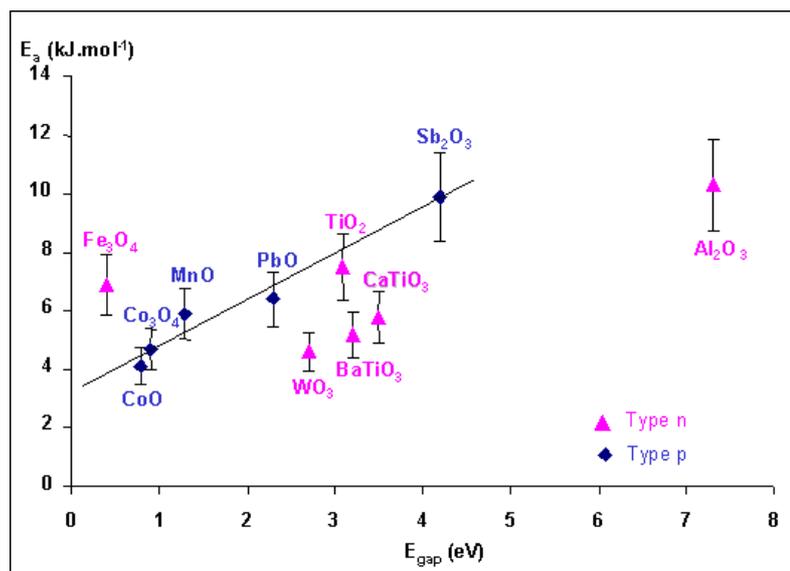


Figure I.10 : Corrélation entre l'énergie de gap du semi-conducteur et l'énergie d'activation de recombinaison dans la gamme 300-500 K. Cas des oxydes métalliques de type n et p

$D(\text{O}_2)=50 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, $D(\text{N}_2)=200 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, $D(\text{Ar})=15 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, Pression=110 Pa, Puissance du générateur RF=240 W, Temps de décharge=2000 ms. ^[43]

En revanche la Figure I.11 montre que cette relation n'est pas vérifiée pour les semi-conducteurs de type n ^[44]. L'énergie d'activation de la réaction va dépendre essentiellement de la densité surfacique de sites actifs dans le cas d'un type n, celle-ci augmente d'une manière logarithmique suivant le nombre de sites actifs présents en surface l'oxyde.

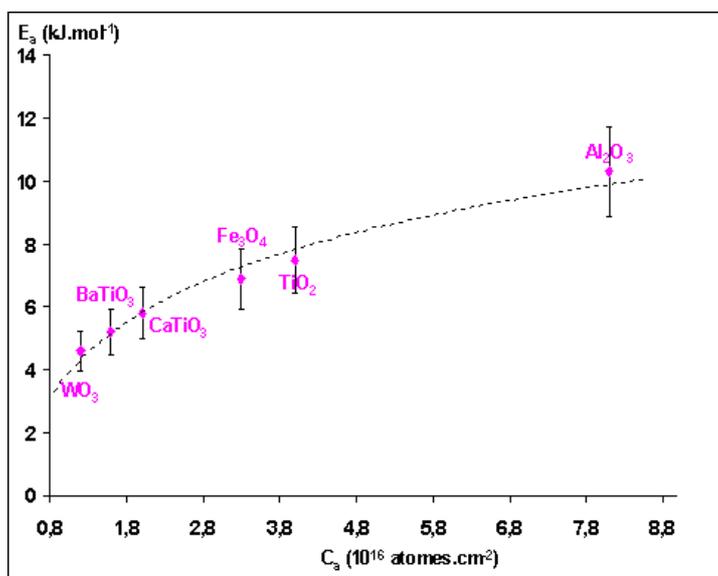


Figure I.11 : Corrélation entre la densité surfacique de sites actifs du semi-conducteur et l'énergie d'activation de recombinaison dans la gamme 300-550 K. Cas des oxydes métalliques de type n

$D(O_2)=50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(N_2)=200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(Ar)=15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,
 Pression=110 Pa, Puissance du générateur RF=240 W, Temps de décharge=2000 ms ^[44]

Dès lors, la nature de la semi-conductivité influence la catalycité des matériaux étudiés. En comparant les coefficients de recombinaison obtenus pour nos cibles de mesure et ceux déjà traités précédemment au laboratoire ^[43, 44, 45], nous observons d'une manière générale, des coefficients de recombinaison plus faibles pour les oxydes semi-conducteurs de type n, comparés aux type p (Figure I.12).

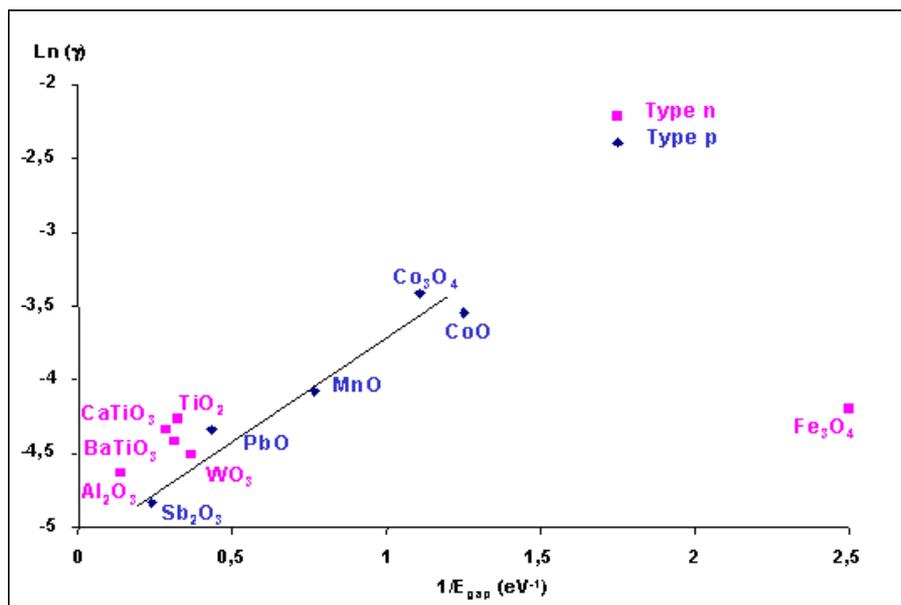


Figure I.12 : Corrélation entre l'énergie de gap du semi-conducteur et le coefficient de recombinaison à 310 K. Cas des oxydes de type p et n
 $D(O_2)=50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(N_2)=200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(Ar)=15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, Pression=110 Pa,
 Puissance du générateur RF=240 W, Temps de décharge=2000 ms

La théorie de l'adsorption sur un semi-conducteur ^[46, 47] démontre que la mobilité des atomes d'oxygène adsorbés sur la surface est favorisée dans le cas des oxydes semi-conducteurs de type p (Figure I.13). L'adsorption d'un atome d'oxygène en surface d'un semi-conducteur de type n s'effectue par la création d'espèce ionique, qui extrait un électron du réseau. Ce phénomène provoque des répulsions électrostatiques, croissantes avec le recouvrement de la surface, entre les espèces adsorbées (O_2^- , O^{2-} et O^-) et les électrons libres de la bande de conduction. La mobilité des espèces adsorbées est alors réduite et la recombinaison décroît. En revanche pour les semi-conducteurs de type p, ce phénomène de répulsion n'existe pas, car l'électron mis en jeu provient de la bande de valence. La migration des espèces adsorbées en surface est alors facilitée dans ce cas de figure.

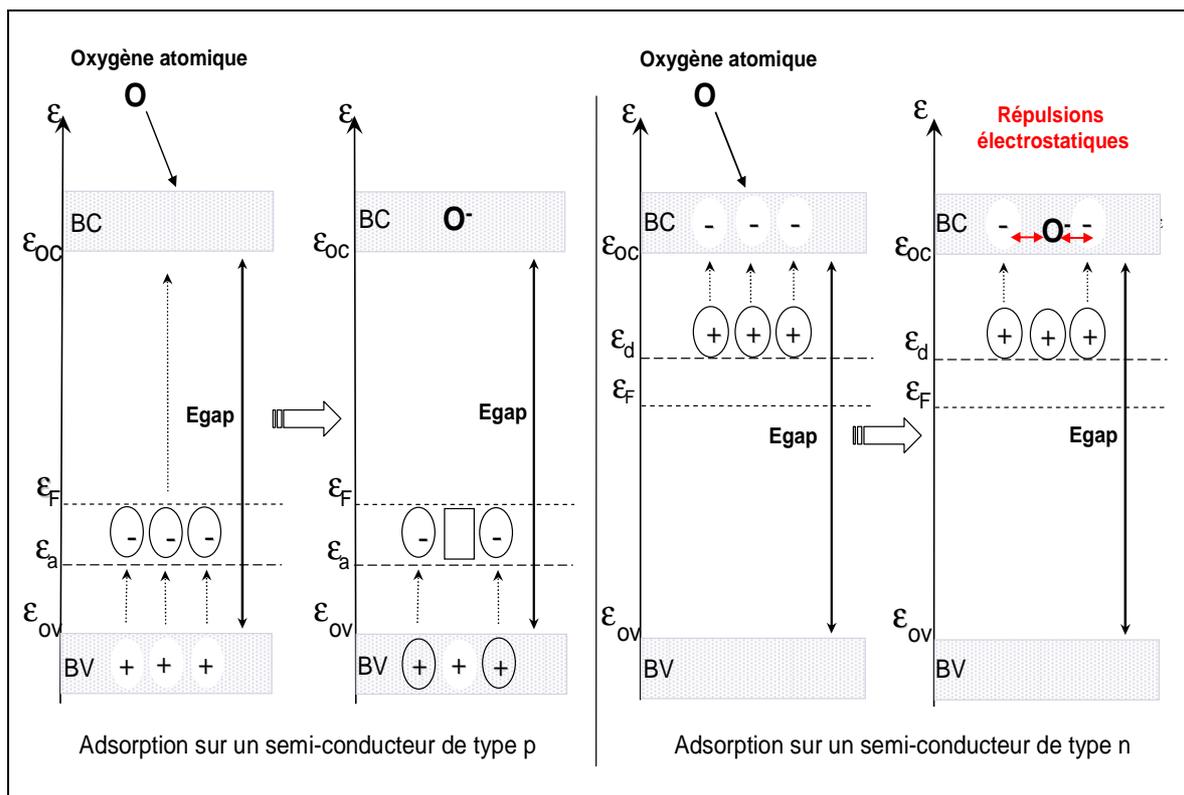


Figure I.13 : Adsorption de l'oxygène atomique sur les deux types de semi-conducteur ^[46, 47]

L'incorporation d'un ion de valence déterminée dans le réseau d'un semi-conducteur change ses propriétés électroniques ainsi que son activité catalytique ^[48, 49]. L'ajout d'électrons supplémentaires provoque un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction. Ces observations ont été confirmées par Crane ^[50] dans le cas de la réaction de recombinaison catalytique de l'oxygène atomique sur divers oxydes métalliques tels que Fe_2O_3 dopé par Ti, NiO dopé par Cr ou Li et ZnO dopé par Cr ou Li. En effet, l'augmentation du caractère p causée par l'introduction d'un ion métallique de valence plus faible que le réseau entraîne un accroissement de la recombinaison catalytique des atomes d'oxygène. La force de la liaison surface/ $O^-_{(ads)}$ est considérée comme le facteur déterminant l'énergie de la réaction. Plus celle-ci sera forte, plus le complexe activé sera stable et plus l'énergie d'activation de la réaction sera faible. Un trou positif sous l'oxygène adsorbé $O^-_{(ads)}$ augmentera l'énergie de la liaison surface/ $O^-_{(ads)}$, stabilisant ainsi le complexe activé et diminuant l'énergie d'activation de la réaction. Un électron sous l'oxygène adsorbé aura l'effet inverse. En raisonnant sur le niveau de Fermi ^[36, 51], le catalyseur doit être capable de fournir à l'électron relâché un niveau d'énergie inférieur à celui de sa forme adsorbée, afin d'accélérer la réaction de recombinaison. Les semi-conducteurs

de type p dont le niveau de Fermi est bas, en sont capables, ce qui entraîne une diminution de l'énergie d'activation de la réaction. A l'inverse les semi-conducteurs de type n sont moins aptes à ce processus du fait de leur niveau de Fermi élevé. Leur énergie d'activation sera donc plus élevée.

En conclusion, dans le cas des semi-conducteurs de type p, le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction (surface) va contrôler le phénomène de recombinaison. Plus le gap électronique sera petit, plus la catalycité du matériau sera faible. Dans le cas des semi-conducteurs de type n, c'est la mobilité des ions absorbés qui contrôle la réaction de recombinaison : c'est la présence de défauts qui engendrent des niveaux donneurs qui favoriseront la recombinaison sur ce type de matériau ^[52].

Après avoir présenté les phénomènes de recombinaison et les paramètres ayant des influences, présentons maintenant les phénomènes de vieillissement du carbure de silicium.

VI VIEILLISSEMENT DU CARBURE DE SILICIUM

Rappelons que ces transferts de matière et de chaleur modifient la surface de notre matériau (carbure de silicium) ainsi que son cœur, et s'en retrouve fragilisé lorsqu'il est soumis aux conditions extrêmes de la rentrée atmosphérique. Dans de telles conditions, une partie non négligeable du flux de chaleur est consommée par le transfert de masse qui prend deux formes principales : l'oxydation (et toutes les autres réactions chimiques) et la sublimation. Ces phénomènes sont groupés sous le nom d'ablation et sont responsables de la dégradation du système de protection thermique (Thermal Protection System T.P.S).

Les matériaux composites Carbone/Carbone font parti des rares matériaux utilisés en tant que protection thermique pour la rentrée atmosphérique. Ainsi leur grande résistance et leur importante dureté à des températures supérieures à 2273 K suscitent un intérêt de plus en plus grandissant ^[53] dans de nombreux domaines d'applications à hautes températures telles que les réacteurs à fusion thermonucléaire. L'un des désavantages de ces composites est leur oxydation lors d'exposition en milieu oxydant pour des températures aussi faibles que 723 K. Afin d'accroître les performances du système de protection, des matériaux prometteurs, ayant la potentialité d'être réutilisés dans de telles conditions sont les céramiques

constituées de carbure de silicium. Le carbure de silicium possède d'excellentes propriétés de résistance à l'oxydation et une bonne compatibilité avec les composites C/C. Les conditions d'oxydation des carbures de silicium exigent de considérer deux phases : l'oxydation passive et l'oxydation active [54]. L'oxydation passive permet la formation d'une couche de silice protectrice alors que le régime actif est caractérisé par le dégagement de gaz (CO, SiO), à l'origine d'une dégradation massive du matériau. Cette transition entre les deux régimes est à l'origine des insuffisances physiques des matériaux (SiC, C-C/SiC) lors de la rentrée atmosphérique. La réaction critique de cette transition est l'interaction entre le monoxyde de silicium SiO et la couche de silice SiO₂ avec l'oxygène atomique et moléculaire, qui mène à la destruction de la silice.

VI.1 Oxydation du carbure de silicium : passive- active.

L'oxydation du SiC est caractérisée par deux phases distinctes passive-active et en fonction du régime d'oxydation les conséquences sur le matériau diffèrent radicalement. La pression partielle en oxygène du milieu et la température influent principalement sur le régime d'oxydation (Figure I.14) [55]. Nous allons nous intéresser dans cette partie aux conséquences physico-chimiques de ces deux phases.

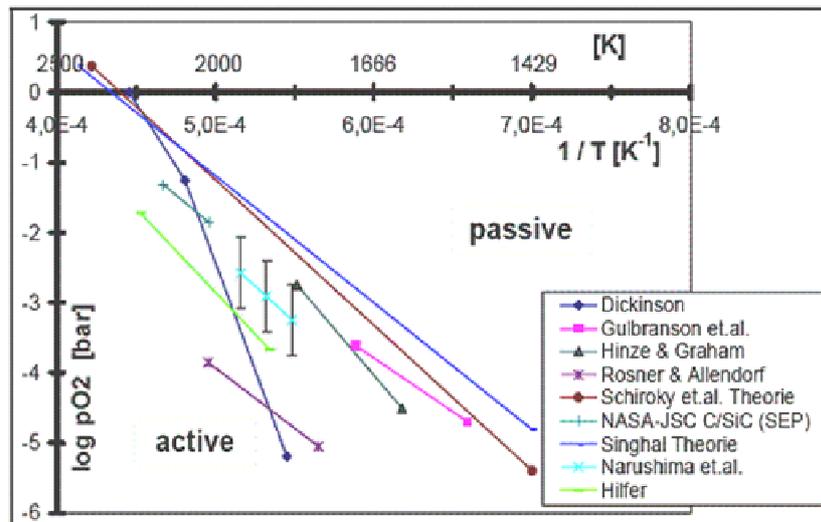
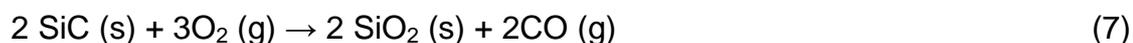


Figure I.14 : Influence de la pression partielle en oxygène et de la température sur la transition passif-actif [55]

VI.1.a L'oxydation passive

La croissance de silice en oxydation passive joue le rôle ponctuel de couche protectrice qui se forme selon la réaction ^[54, 56]:



La formation du film de silice en surface pendant l'oxydation de composite type SiC- C/C à hautes températures lui confère une très faible perméabilité à l'oxygène et permet d'éviter sa diffusion au sein de la matrice. Dans notre cadre expérimental, la décharge plasma entraîne la dissociation de l'oxygène moléculaire en oxygène atomique, or ces conditions étendent le domaine d'existence ^[55] de la silice. En effet dans nos conditions expérimentales, notamment de pression (Pression partielle en oxygène ≈ 20 Pa), le domaine d'existence de l'oxydation passive est étendu à plus hautes températures.

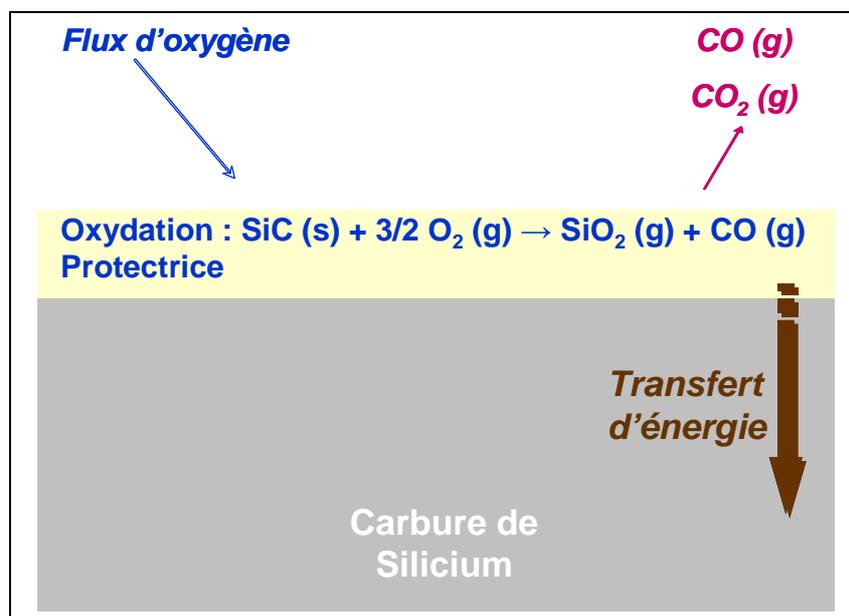


Figure I.15 : Schéma de l'oxydation passive à la surface du SiC

VI.1.b L'oxydation active

La couche passivante de silice n'est cependant que très provisoire puisqu'elle est instable à hautes températures (1600-1700K) et basse pression. A partir de ces températures, la silice passe en phase gazeuse et s'évapore. Il se forme alors des

espèces telles que le monoxyde de silicium SiO et monoxyde de carbone CO dû à l'ablation de la matrice. L'oxydation est dite active ^[54, 56].

Evaporation de la couche protectrice de silice :



Ablation du carbure de silicium :

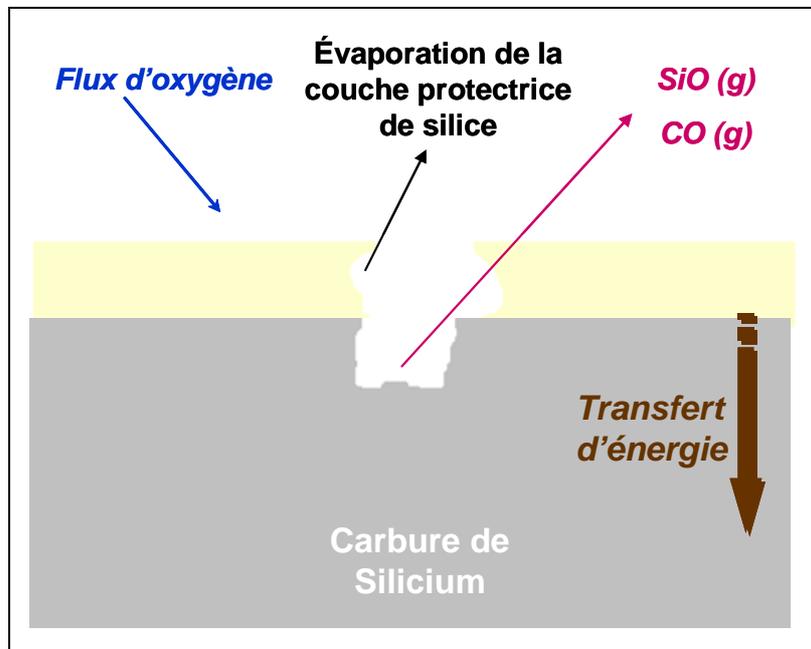
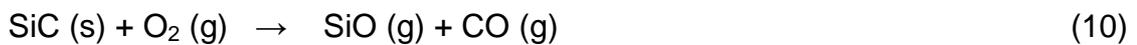


Figure I.16 : Schéma de l'oxydation active à la surface du SiC

La connaissance de la cinétique d'oxydation du substrat permet de mettre en évidence l'ensemble des réactions. Berton et al ^[57] ont déterminé le régime d'oxydation du SiC en corrélant le taux d'oxydation à l'évolution massique du matériau. Les régimes d'oxydation active et passive correspondent à une perte et un gain de masse respectivement. Ainsi pour des tests d'oxydation réalisés entre 1473 K et 1973 K, à une pression constante de 1000 Pa, trois phases distinctes sont observées (Figure I.17). Chaque variation massique correspond à un bouleversement chimique du matériau.

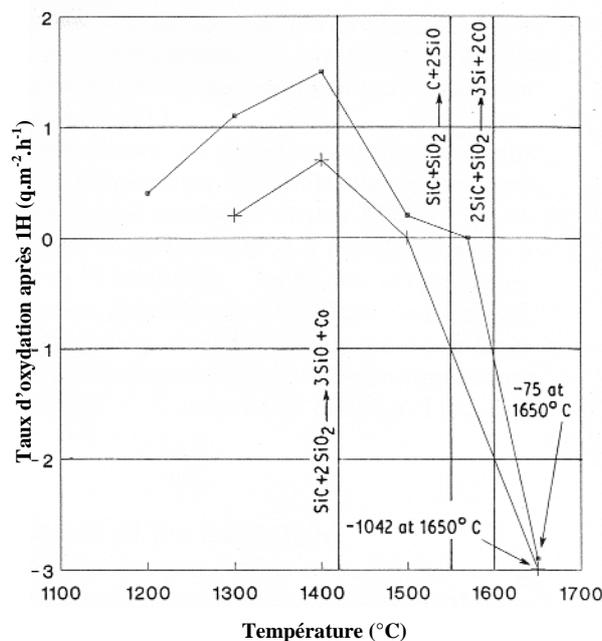


Figure I.17 : Taux d'oxydation en fonction de la température pour de l'oxygène moléculaire (▪) et atomique (+) ^[55]

De plus des analyses par diffraction RX ont permis de mettre en évidence un changement notable dans les cinétiques d'oxydation lié aux défauts de structure de la couche SiO_2 . Pour des temps courts d'oxydation, la cristobalite se forme, ce qui réduit le taux d'oxydation, à cause des différences entre les réseaux cristallins de la silice amorphe et de la cristobalite. Le réseau de la cristobalite étant plus compact, la diffusion au sein de la couche sera plus difficile. En augmentant le temps d'oxydation, l'oxyde croît, il apparaît des contraintes thermiques entre le verre formé et la cristobalite, ce qui entraîne la formation de fissures, et donc une dégradation progressive et nuisible de la matrice.

VI.2 Diffusion de l'oxygène à coeur

La diffusion de surface d'espèces actives est un phénomène général en catalyse hétérogène : les espèces superficielles peuvent "visiter" un grand nombre de sites actifs pendant la durée d'un cycle catalytique et acquérir des conformations plus réactives.

Dans notre cas, le principal problème dû à la diffusion de l'oxygène au cœur du matériau, est la création de craquelures qui mènent à la destruction de celui-ci.

En utilisant de l'oxygène marqué O^{18} pour l'oxydation thermique de SiC [58], il est possible de déterminer l'étape limitante de la croissance d'un film d'oxyde sur du SiC. Les profils révèlent que la surface et l'interface SiO_2/SiC de l'échantillon sont des régions riches en O^{18} . Le processus d'oxydation est donc limité par la réaction des espèces formées à l'interface. En effet la quantité de silice SiO_2^{18} nouvellement formée à l'interface ne dépend pas de l'épaisseur de SiO_2^{16} que l'oxygène marqué doit traverser avant d'atteindre l'interface. Les espèces formées à l'interface réagissent non seulement à l'interface mais également dans les zones environnantes. Ainsi les deux isotopes O_2^{16} et O_2^{18} coexistent et réagissent avec le carbone et/ou le silicium. De plus, le pourcentage de O_2^{18} fixé à l'interface diminue avec l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde SiO_2^{16} . La croissance de la silice est donc limitée par la réaction de l'oxygène avec le substrat. Comparativement l'étape limitante dans le cas du silicium est la diffusion de l'oxygène.

Mathématiquement la mobilité de l'oxygène au cœur du matériau (Figure I.18) se traduit par l'expression du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau selon la fonction d'Arrhenius suivante :

$$D=D_0\exp\left(-\frac{E_{diff}}{RT}\right) \quad (\text{éq. I. 21})$$

avec E_{diff} l'énergie d'activation du phénomène de diffusion

Cette relation nous permet de dire que la diffusion de l'oxygène croît avec l'augmentation de la température.

Les analyses SIMS exploitées au Chapitre III nous permettront d'établir des cinétiques de diffusion en profondeur de l'oxygène, dans du SiC soumis à un plasma d'air. Par ailleurs, Janek [59] a lui, montré l'importance de la polarisation de la surface dans les phénomènes de diffusion de l'oxygène au sein de la matrice du solide étudié. Il faut d'ailleurs garder à l'esprit que les polluants métalliques issus de la matrice d'un matériau peuvent migrer en surface, modifiant ainsi la nature des sites de recombinaison.

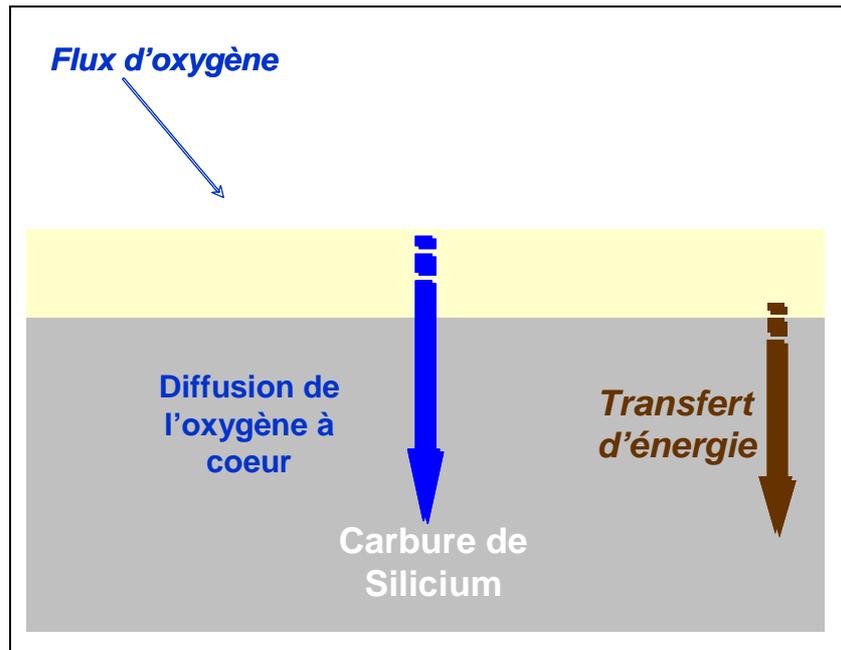


Figure I.18 : Schéma de la diffusion de l'oxygène au sein du SiC

Un des objectifs de ce travail sera donc de diminuer cette diffusion et d'en établir une cinétique. Comme pour l'étude de la recombinaison et du vieillissement des matériaux, le carbure de silicium sera dopé au chrome et passivé à la silice. En effet ces matériaux sont connus pour être des barrières de diffusion à l'oxygène. Une étude réalisée au laboratoire ^[60], a montré que le chrome jouait le rôle de réservoir à oxygène, piégeant ainsi celui-ci et diminuant sa diffusion (Figure I.19).

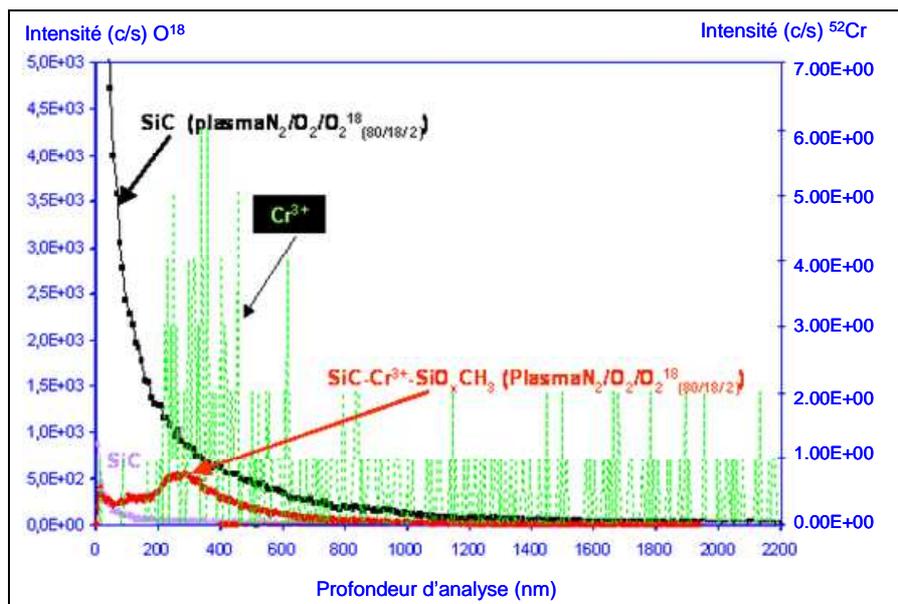


Figure I.19 : Evolution de la teneur en O^{18} pour du SiC référence, SiC traité et SiC + Cr^{3+} + SiO_xCH_3 , Traités par plasma $N_2/O_2/O_2^{18}$ (80/18/2) ^[60]

C'est pour cette raison qu'une présentation du chrome est faite dans le prochain paragraphe car c'est un matériau qui sera très utilisé lors de cette étude.

VII LE CHROME

VII.1 Historique

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24. Son étymologie vient du grec *chroma* signifiant couleur, car les composés du chrome sont diversement colorés.

En 1761, Johann Gottlob Lehmann trouva un minerai rouge-orange dans les montagnes de l'Oural, qu'il nomma « plomb rouge de Sibérie ». Ce minerai, quoique mal identifié comme un composé de plomb avec du sélénium et du fer, était en fait un chromate de plomb (PbCrO_4).

En 1770, Peter Simon Pallas visita le même site que Lehmann et trouva un minerai de « plomb » rouge, qui fut très vite utilisé comme pigment dans les peintures. L'emploi du plomb rouge sibérien comme pigment se développa rapidement et le jaune brillant obtenu à partir de crocoïte devint une couleur très à la mode.

En 1797, Nicolas Louis Vauquelin reçut quelques échantillons de minerai de crocoïte. Il fut alors capable de produire de l'oxyde de chrome (CrO_3) en additionnant de l'acide chlorhydrique à la chromite. En 1798, Vauquelin découvrit qu'il pouvait isoler le chrome métallique en chauffant l'oxyde dans un four à charbon. Il fut aussi capable de détecter des traces de chrome dans certaines pierres précieuses comme les rubis ou les émeraudes. Il démontra aussi avec son collègue Laugier qu'on en trouvait dans presque toutes les météorites ^[61].

Durant le XVIII^e siècle, le chrome fut principalement utilisé comme pigment dans la peinture. Au XXI^e siècle, il apparaît principalement (à 85 %) dans les alliages de métaux, la chimie industrielle consommant le reste.

Le chrome est très répandu dans l'univers. On a trouvé des raies du chrome neutre ou ionisé dans les spectres d'un très grand nombre d'étoiles ainsi que dans les raies solaires. C'est également un constituant constant de l'homme et des animaux (0,2 mg de chrome pour 100 g de cheveux).

Le chrome est extrait des mines sous forme de minerai de chromite FeCr_2O_4 . Le chrome est obtenu commercialement en chauffant le minerai en présence d'aluminium ou de silicium.

VII.2 Quelques propriétés physique du chrome

Le chrome a un poids moléculaire de 52. La plupart des composés du chrome sont des solides à la température ambiante. Il fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement.

Les propriétés chimiques et toxicologiques diffèrent nettement selon l'état de la valence du métal. Le chrome se rencontre sous forme métallique (valence 0), et avec des valences pouvant varier de +2 à +6, mais seuls le trivalent (+3) (forme la plus stable) et l'hexavalent (+6) se rencontrent fréquemment. Le chrome +2 s'oxyde rapidement et il n'est pas possible de l'isoler. Les degrés d'oxydation +4 et +5 se rencontrent comme intermédiaire dans la conversion entre les états +3 et +6. Les deux principales combinaisons du chrome avec de l'oxygène sont l'oxyde vert, Cr_2O_3 , et l'acide chromique, CrO_3 .

Son système cristallin longtemps discuté a été définitivement reconnu cubique par la spectrographie aux rayons X. Sa température de fusion est de 2 130 K et celle d'ébullition est de 2 945 K.

VII.3 L'oxyde de chrome trivalent

Le trioxyde de dichrome est très présent dans la chromite. Il est de couleur verte et est utilisé comme pigment.

A l'état non cristallin; il constitue le terme final de la calcination des autres composés oxygénés du chrome, ainsi que des chromates ou bichromate d'ammonium, et du chromate de mercure.

A l'état nettement cristallisé, il est obtenu par décomposition à température élevée de plusieurs composés.

On passe d'une forme à l'autre, soit par fusion et refroidissement, soit par chauffage énergétique en présence d'oxygène.

Une variété amorphe noire, décrite par Werner ^[61], cristallise peu à peu lorsque l'on chauffe. La cristallisation provoque un changement de couleur. Les gros cristaux sont presque noirs. Le produit pulvérisé est vert à froid et brun verdâtre à chaud, et le phénomène est réversible.

Cet oxyde cristallise dans le système hexagonal rhomboédrique. C'est un semi-conducteur de type n ($E_{gap}=1.9$ eV) ou de type p ($E_{gap}=3.1$ eV).

Il rend le chrome très résistant à l'oxydation et à la corrosion (d'où son utilisation dans les aciers inoxydables qui sont composés d'au moins 12% de chrome) de par la réaction suivante :



Cet oxyde est stable, et possède une température de fusion de l'ordre de 2200 K. Il est très faiblement miscible à la silice mais est très volatile à haute température (1550 K).

Des études ont montré que la stabilité du film de Cr_2O_3 (jusqu'à 1100K) est en particulier liée aux terminaisons chromiques $\text{Cr}=\text{O}$ qui se forment ^[62]. Celles-ci complètent la coordination du complexe très stable, à savoir la coordination du cation Cr^{3+} avec cinq atomes d'oxygène.

De plus d'après plusieurs études ^[62, 63, 64], il apparaît que la première étape d'oxydation du chrome en oxyde chromique, est une adsorption irréversible de l'oxygène sous forme atomique dans les interstices libres, avant une croissance par reconstruction de surface très stable due à la nucléation de l'oxyde lui-même.

La vitesse de croissance de l'oxyde chromique suit une croissance continue en fonction du temps d'oxydation. La cinétique d'oxydation peut être ajustée soit par une loi de croissance parabolique, traduisant un régime diffusionnel au sein de la couche d'oxyde, soit par une loi de croissance logarithmique inverse traduisant une croissance limitée soit par la conduction ionique à champ élevée soit par le transfert des cations à l'interface métal-oxyde ^[65]. Lorsque l'épaisseur de l'oxyde est trop élevée pour permettre les transferts de cations, la croissance s'arrête.

CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de présenter le cadre général de l'étude ainsi que ses enjeux, afin de définir les objectifs de notre travail.

Dans un premier temps, nous avons détaillé la décharge plasma d'oxygène basse pression qui permet de recréer les conditions de rentrée atmosphérique. Ce plasma couplé à l'analyse par spectroscopie d'émission et à la calorimétrie, nous permettra de caractériser les différents transferts (d'énergie et de matière). La détermination de ces différents transferts, passe par l'étude de la catalycité qui exprime la vitesse d'échauffement du matériau lorsqu'il est soumis à un flux recombinant d'atomes (d'oxygène dans notre cas). La catalycité est caractérisée par le coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique γ et le coefficient d'accommodation β . Sachant que la réaction de recombinaison de l'oxygène atomique à la surface de la protection thermique, est exothermique.

Quelques méthodes de mesures de ces coefficients ont été présentées telles que le MESOX, le Side-Arm ...

La recombinaison de l'oxygène atomique est à corrélérer avec les propriétés semi-conductrices de nos surfaces. En effet, il a été montré que les semi-conducteurs de type n recombinaient moins que les semi-conducteurs de type p. Ces caractéristiques constitueront un critère de sélection des matériaux testés.

En addition à ce phénomène, le problème de vieillissement du matériau se pose. En effet nous avons présenté les différentes phases d'oxydation (active et passive). Dans un premier temps, le carbure de silicium s'oxyde et une couche protectrice de silice se forme. C'est l'oxydation passive. Dans un second temps cette couche protectrice s'évapore et l'oxydation active prend place et attaque le matériau en arrachant des atomes de carbone et de silicium. D'autre part, il faut tenir compte de la diffusion de l'oxygène au cœur du substrat qui endommage celui-ci en fragilisant sa structure.

Dans cette optique nous envisageons d'utiliser le chrome. Il a été montré que ce dernier agissait comme réservoir à oxygène agissant donc en barrière de diffusion à l'oxygène.

ANNEXES

ANNEXE I.1 : LE CARBURE DE SILICIUM

Le SiC n'est pas un nouveau venu sur la scène des semi-conducteurs. En effet, le premier compte rendu sur ce matériau date de 1824. Les propriétés de ce matériau étaient alors inconnues. En 1885, Achelson réussit à faire croître une couche de SiC et lui donna le nom de SiC. En 1907, la première LED sur substrat SiC fut conçue. En 1955, Lely proposa un nouveau concept pour faire croître des couches de SiC de hautes qualités. 1978 fut une année majeure dans le SiC avec la technique de croissance par sublimation qui est en fait une méthode dérivée de celle de Lely ^[66].

Le carbure de silicium possède un peu plus de 170 structures cristallographiques différentes, appelés polytypes. Ceux-ci ne diffèrent pas dans le nombre d'atomes de Si et de C mais dans l'arrangement des couches atomiques. Par exemple, le 6H-SiC signifie que ce cristal est sous la forme hexagonale avec 6 couches Si-C avant que la maille élémentaire se répète. Il existe plus de 200 cristaux différents de SiC. De plus, il est à noter que les propriétés physiques du matériau sont fortement liées à la structure du cristal considéré. Tous les polytypes de SiC sont constitués d'empilements de bicouches élémentaires Silicium- Carbone. Celles-ci sont identiques quelle que soit la structure considérée. Elles sont constituées d'un plan compact de silicium superposé à un plan de carbone. La maille élémentaire est constituée d'un tétraèdre de carbone au centre duquel est placé un atome de silicium (Figure Annexe I.1 1). Il existe alors 3 arrangements possibles entre les bicouches, notés A, B, C, comme le montre la Figure Annexe I.1 2.

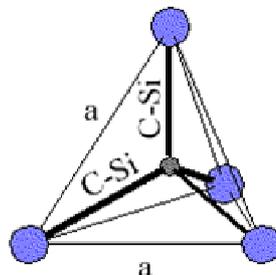


Figure Annexe I.1 1 : Maille élémentaire du carbure de silicium

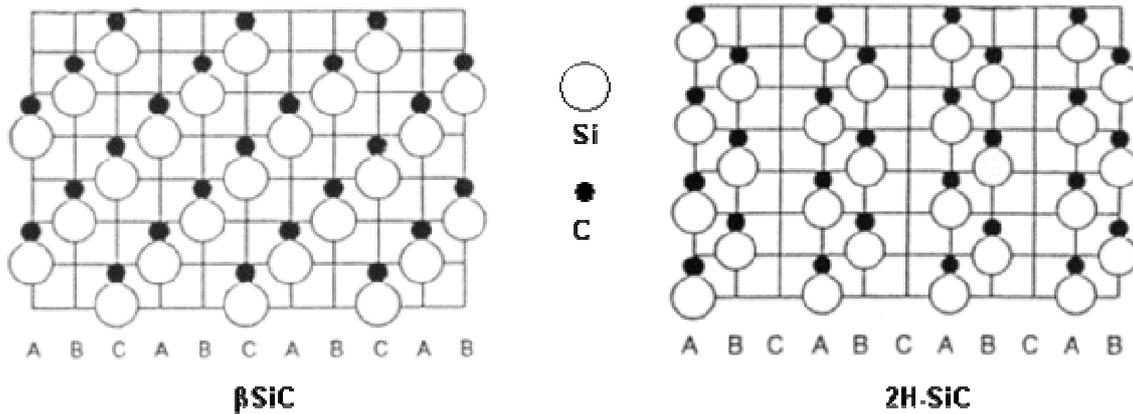


Figure Annexe I.1 2: Structures cristallines 3C-SiC et du 2H-SiC

Les deux formes cristallographiques les plus communes sont la Cubique C et l'Hexagonal H, les arrangements spatiaux de ces mailles sont représentés ci-dessous (Figure Annexe I.1 3).

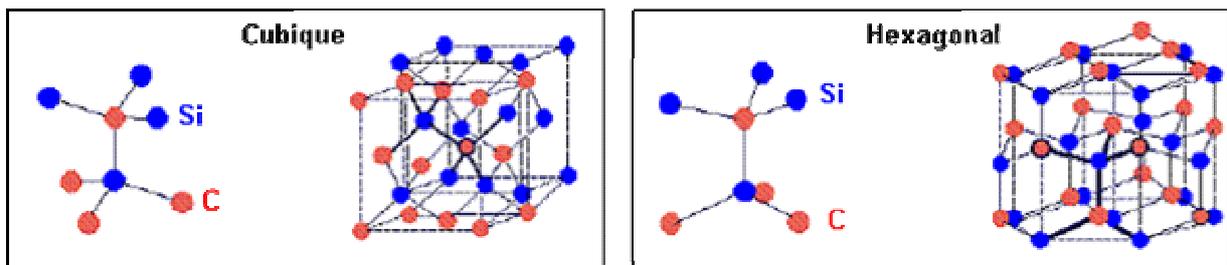


Figure Annexe I.1 3: Mailles cristallines du carbure de silicium SiC ^[66]

Voici quelques caractéristiques du carbure de silicium :

- large bande interdite
- bonne conductivité et stabilité thermique
- mobilité des porteurs importante
- bonne résistance mécanique.
- bonne résistance aux rayonnements.

Grâce à sa large bande interdite, le SiC peut travailler à de hautes températures (>600°C) alors que les composants en Si sont limités à 150°C.

Caractéristiques		Unités		
	Silicium libre	% mass.	0 %	
Physiques	Structure cristalline		alpha SiC	
	Taille moyenne des cristaux	10 ⁻⁶ m	5	
	Porosité totale	% vol.	< 3.5 %	
	Porosité ouverte	% vol.	0 %	
	Densité apparente	10 ³ kg/cm ³	> 3.1	
	Densité théorique	10 ³ kg/cm ³	3.16	
Thermiques	Coefficient de dilatation linéaire	20-500°C	10 ⁻⁶ / °C	4.0
		20-1000°C	10 ⁻⁶ / °C	4.6
		20-1400°C	10 ⁻⁶ / °C	5.2
	Conductivité thermique	20°C	W/m.K	180
		500°C	W/m.K	68
		1000°C	W/m.K	40
	Chaleur spécifique	20°C	J/kg.K	680
		500°C	J/kg.K	1040
		1000°C	J/kg.K	1180
	Résistance aux chocs thermiques	°C		325
Mécaniques	Dureté Vickers (charge 500 g)	Gpa	22	
	Résistance mécanique (Flexion 3 pts)	20°C	Mpa	450
		1000°C	Mpa	450
		1400°C	Mpa	450
	Module de Weibull	20°C		10
	Résistance en compression		Mpa	3000
	Module d'Young		Gpa	420
	Module de cisaillement		Gpa	180
	Coefficient de Poisson			0.16
Ténacité K _{1C}		MN.m ^{-3/2}	3.5	
Electriques	Résistivité électrique	Ohm.m	10 ⁵	
	Température limite d'utilisation	Sous air	°C	1450
Atmosphère neutre		°C	1800	

Tableau Annexe I.1 1: Propriétés du carbure de silicium fritté (BOOSTEC Industries)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R.J. Stalker, *"Hypervelocity Aerodynamics with Chemical Non- Equilibrium"*, Annual Reviews of Fluid Mechanics, Vol. 21, p. 37-60, 1989
- [2] J.I. Steinfeld, *"Molecules and Radiation: an Introduction to Modern Spectroscopy"*, 2nd Edition, MIT Press, 1985
- [3] G. Fournier, *"Réactivité dans les plasmas"*, Ecole d'Eté, Aussois, Editions de Physique, 1983
- [4] G. Fournier, *"Cinétique de l'oxygène en milieu plasma"*, Réactivité dans les plasmas, Paris, Editions de Physique, 1984
- [5] P. Panafieu, *"Etude d'une décharge luminescente d'oxygène par spectroscopie v.u.v"*, Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay, 1986
- [6] K. Hassouni, E. Utku, S. Cavadias, J. Amouroux, *"Recombination Kinetics of Oxygen Atoms at Poorly Catalytic Surfaces"*, Journal of High Temperature Chemical Processes, Vol. 1, p. 517-523, 1992
- [7] K. Hassouni, *"Contribution à la modélisation des écoulements plasmas basse pression d'azote et d'oxygène et du transfert d'énergie plasma-surface. Application à l'étude cinétique des recombinaisons catalytiques responsables de l'échauffement d'une surface par un plasma basse pression d'azote et d'oxygène"*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 1992
- [8] J.W. Dettmer, *"Discharge Processes in the Oxygen Plasma"*, Ph.D, Air Force Institute of Technology, 1978
- [9] C.D. Scott, *"Catalytic Recombination of Nitrogen and Oxygen on High-Temperature Reusable Surface Insulation"*, Aerothermodynamics and Planetary Entry, Edited by A.L. Crosbie, Vol. 77, Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, p. 192-212, 1981
- [10] P. Cauquot, S. Cavadias, J. Amouroux, *"Thermal Energy Accommodation from Oxygen Atoms Recombination on Metallic Surfaces"*, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Volume 12, Issue 2, p. 206-213, April-June 1998
- [11] K.J. Laidker, S. Glasstone, J. Eyring, *"Application of the Theory of Absolute Reaction Rates to Heterogenous Process"*, Journal of Chemical Physics, Volume 8, p. 659-676, 1940
- [12] M. Barbato, D. Giordano, J. Muylaert and C. Bruno, *"Comparison of Catalytic Wall Conditions for Hypersonic Flow"*, Journal of Spacecraft and Rockets, Volume 33, Number 5, 1996

- [13] K. Oguri, T. Sekigawa, J. Kochiyama and K. Miho, "*Catalycity Measurement of Oxidation-Resistant CVD-SiC Coating on C/C Composite for Space Vehicle*", Materials Transactions, Volume 42, Issue 5, p. 856-861, 2001
- [14] M. Balat, M. Czerniak and G. Olalde, "*Catalycity at High Temperature : New Approach for Evaluation*", High Temperature Chemistry Processes 3, p. 325-334, June 1994
- [15] L. Bedra, M. Rutigliano, M. Balat-Pichelin, M. Cacciatore, "*Atomic Oxygen Recombination on Quartz at High Temperature : Experiments and Molecular Dynamics Simulation*", Langmuir, Volume 22, n°17, p. 7208-7216, 2006
- [16] Smith.W.V., "*The Surface Recombination of H Atoms and OH Radicals*", Journal of Chemical Physics, Volume 11, p. 110, 1943
- [17] A.L. Myerson, "Mechanisms of Surface Recombination from Step-Function Flows of Atomic Oxygen over Noble Metal", Journal. of Chemical Physics, Volume 42, Issue 9, p. 3270-3276, 1965
- [18] A.L. Myerson, "Exposure-Dependent Surface Recombination Efficiencies of Atomic Oxygen", Journal of Chemical Physics, Volume 50, Issue 3, p. 1228-1233, 1969
- [19] B. Halpern, D.E. Rosner, "*Chemical Energy Accommodation at Catalyst Surfaces*", Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I, Volume 74, n°1, p.1883-1912, 1978
- [20] M. Balat, M. Czerniak, J.M. Badie, "*Thermal and Chemical Approaches for Oxygen Catalytic Recombination Evaluation on Ceramic Materials at High Temperature*", Applied Surface Science, Volume 120, p. 225-238, 1997
- [21] M. Balat, "Concentrated Solar Energy as a Diagnostic Tool to Study Materials Under Extreme Conditions", Journal of Solar Energy Engineering, Volume 124, n°3, p. 215-222, 2002
- [22] H. Wise, B.J. Wood, "*Reactive Collision Between Gas and Surface Atoms*", Advances in Atomic and Molecular Physics, Volume 3, p. 291, 1967
- [23] V. Guerra, "*Analytical Model of Heterogeneous Atomic Recombination on Silicalike Surfaces*", IEEE Transactions on Plasma Science, Volume 30, Number 5, p. 1397-1412, 2007
- [24] I. Langmuir, "*The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum*", Journal of American Chemical Society, Volume 40, p. 1361-1402, 1918

- [25] S. Pietre, *"Utilisation de l'actinométrie comme nouvelle méthode d'études des mécanismes de recombinaison catalytiques de l'oxygène atomique dans les plasmas d'air hors équilibre. Application au SiC-SiC matériau candidat au système de protection thermique de l'avion spatial Hermès"*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 1990
- [26] G. Gautherin, *"Réactivité dans les plasmas"*, Ecole d'été, Aussois, Editions de Physique, Août 1983
- [27] J.F. Antonini, *"Ultra-High Vacuum Adsorption Studies of CO₂ and O₂ on Fresh and Passivated Silica and Various Glass Surfaces"*, Proceeding of the 4TH International Vacuum Congress, Institute of Physics and Physical Society, London, p. 179-183, 1968
- [28] W.A Seward, E.J Jumper, *"Model for Oxygen Recombination on Silicon-Dioxide Surfaces"*, Journal of Thermophysics, Volume 5, Issue 3, p. 284-291, 1990
- [29] J. Frenkel, *"Theory of Adsorption and Related Phenomena"*, Zeitschrift für Physik, Volumen 26, p.117-138, 1924
- [30] S. Ljungström, *"An Experimental Study of the Kinetics of OH and H₂O Formation on Pt in the H₂+O₂ Reaction"*, Surface Science, Vol. 216, p. 63-92, 1989
- [31] O. Deutschmann, U. Riedel, J. Warnatz, *"Modeling of Nitrogen and Oxygen Recombination on Partial Catalytic Surfaces"*, Journal of Heat Transfer, Vol. 117, p. 495-501, 1995
- [32] M. Cacciatore, M. Rutigliano, *"Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood Recombination Coefficients for Oxygen on Silica Surfaces"*, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Volume 13, Issue 2, p. 195-203, April-June 1999
- [33] F. Nasuti, M. Barbato and C. Bruno, *"Material-Dependent Catalytic Recombination Modeling for Hypersonic Flows"*, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Volume 10, Number 1, p.131-136, 1996
- [34] V. L. Kovalev, O. N. Suslov and G.A. Tirskey, *"Phenomenological Theory for Heterogeneous Recombination of Partially Dissociated air on High-Temperature Surfaces"*, Molecular Physics and Hypersonic Flows, p. 193-202, 1996
- [35] L. Magne, H. Coitout, G. Cernogora and G. Gousset, *"Atomic Oxygen Recombination at the Wall in a Time Afterglow"*, Journal of Physic III France 3, p. 1871-1889, 1993
- [36] M. Bhaduri, *"Catalytic Recombination of Oxygen Atoms on the Surfaces of Copper, Cadmium and Titanium Ferrites"*, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 132, p. 105-115, 1982

- [37] O. Deutschmann, U. Riedel and J. Warnatz, "Modeling of Surface Reactions in Hypersonic Re-Entry Flow Fields", Proceeding of the Second European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles, Netherlands, p.305-310, 21-25 November 1994
- [38] C. Guyon, S. Cavadias, I. Mabile, M. Moscoca-Santillan, J. Amouroux, "Recombination of oxygen atomic excited states produced by non-equilibrium RF plasma on different semiconductor materials: catalytic phenomena and modelling", Catalysis Today 89, p. 159–167, 2004
- [39] G. Da Rold, C. Guyon, S. Cavadias, J. Amouroux, "Catalycity and Ageing Study of Space Shuttle Material: Regeneration of their Original Catalytic Properties", Journal of High Temperature Material Processes, Volume 13, Issue 3, p. 361-372, 2009
- [40] M. Balat-Pichelin, J.M. Badie, R. Berjoan, P. Boubert, "Recombination Coefficient of Atomic Oxygen on Ceramic Materials under Earth Re-Entry Conditions by Optical Emission Spectroscopy", Chemical Physics 291, p. 181-194, 2003
- [41] G. Ehrlich, "Molecular Dissociation and Reconstitution on Solids", Journal of Chemical Physics, Vol. 31, p. 1111-1126, 1959
- [42] G.R. Wolken, "Model Potential for Reactions with Solid Surfaces: $H_2+Fe(001)$ ", Journal of Chemical Physics, Volume 68, n°10, p. 4 338-4342, 1978
- [43] P.Cauquot, "Rôle des propriétés semi-conductrices des matériaux sur le transfert de chaleur résultant des interactions oxygène atomique/paroi", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 1999
- [44] C. Guyon, "Catalycité des matériaux céramiques et semi-conducteurs sous flux d'oxygène atomique. Etudes expérimentales et modélisation", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2003
- [45] F. Nguyen-Xuan, "Conception d'un protocole de mesure de la catalycité des matériaux sous flux d'oxygène atomique/ Echelle de catalycité et vieillissement rapide des surfaces", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 1997
- [46] J. Weisz, "Electronic Barrier Layer Phenomena in Chemisorption and Catalysis", Journal of Chemical Physics, Volume 20, n°9, p. 148 3, 1952
- [47] J. Weisz, "Effects of Electric Charge Transfer between Adsorbate and Solid on Chemisorption and Catalysis", Journal of Chemical Physics, Vol. 21, p. 1531, 1953
- [48] F.S. Stone, "Chemisorption and Catalysis on Metallic Oxides", Advances in Catalysis, Volume 13, p. 1, 1962
- [49] K.Hauffe, "The Application of the Theory of Semiconductors to Problems of Heterogeneous Catalysis", Advances in Catalysis, Volume 7, p. 213, 1955

- [50] P.J. Crane, P.G. Dickens, R.E. Thomas, "Recombination of Oxygen Atoms on Oxides Surfaces", Transaction of the Faraday Society, Volume 63, 1967, p. 693
- [51] J.W. Linnett, M.M. Rahman, "Recombination of Atoms on Surfaces", Journal of the Transaction Faraday Society, Volume 67, p. 191-197, 1971
- [52] Z. Pinter, "Caractérisation de couches épaisses de semi-conducteurs WO_3 et WO_3/TiO_2 pour la réalisation de capteurs à NO_2 ", Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, janvier 2003
- [53] F. Qian-Gang, L. He-Jun, S. Xiao-Hong, Li Ke-Zhi, Huang Min, "Oxidation Protective Glass for SiC Coated Carbon/Carbon Composites for Application at 1773 K", Materials Letters, Volume 60, Issue 3, p. 431-434, February 2006
- [54] Y. Ogura, T. Morimoto, "Mass Spectrometric Study of Oxidation of SiC in Low-Pressure Oxygen", Journal of The Electrochemical Society, Volume 149, number 4, p.47-52, 2002
- [55] H. Hald, "Operationnal Limits for Reusable STS Due To Physical Boundaries of C/SiC Materials", 3rd European Conference on Launcher Technology, Strasbourg, 11-14 December 2001
- [56] G. Herdrich, M. Fertig, S. Löhle, S. Pidan, M. Auweter-Kurtz and T. Laux, "Oxidation Behavior of Siliconcarbide-Based Materials by Using New Probe Techniques", Journal of Spacecraft and Rockets, Volume 42, Number 5, p.817-824, 2005
- [57] B. Berton, M. P. Bacos, D. Demange, J. Lahaye, "High-Temperature Oxydation of Silicon Carbide in Simulated Atmospheric Re-Entry Conditions", Journals of Materials Science 27, p. 3206-3210, 1992
- [58] C. Radtke, I.J.R Baumvol, F.C. Stedile, I.C. Vickridge, I. Trimaille, J.-J. Ganem, S. Rigo, "Thermal growth of SiO_2 on SiC investigated by isotopic tracing and subnanometric depth profile", Applied Surface Science 212-213, p. 570-574, 2003
- [59] J. Janek, M. Rohnke, "Surface Oxygen Exchange Between Yttria-Stabilised Zirconia and a Low-Temperature Oxygen RF-Plasma", Solid State Ionics 166, p. 89-102, 2003
- [60] L. Benabdelmoumène, " Vieillissement des matériaux de protection des véhicules spatiaux. Etude du processus d'oxydation et des techniques de régénération de leurs propriétés catalytiques ", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2007
- [61] J. Amiel, J. Aubry, A. Chrétien, C. Duval, R. Duval, W. Freundlich, L. Malaprade, P. Pascal, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Tome XIV, Edition Masson et C^{ie}, 1959

[62] S. C. York, M. W. Abee, D. F. Cox, " α -Cr₂O₃ (1012): surface characterization and oxygen adsorption", Surface Science 437, p.386-396, 1999

[63] P Dolle, M Alnot, J J Ehrhardt Et A Cassuto, " Etude par Spectroscopie de Photoélectrons et d'Electrons Auger des étapes initiales de l'oxydation du chrome polycristallin ", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 17, p.299-321, 1979

[64] C. Jardin, P. Michel, " Oxydation de la face (111) d'un monocristal de chrome ", Surface Science 71, p.575-582, 1978

[65] A. Machet, " Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température ", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2004

[66] Rapport de la société System plus, "Etude de la structure de coût des procédés de fabrication de technologies spécifiques en phase de développement : Le carbure de silicium (SiC)", 5 janvier 1999

CHAPITRE II :

*Mesure du coefficient de recombinaison sur
différents oxydes*

INTRODUCTION

Cette étude a pour objectif de comprendre le processus de transfert de matière et de chaleur entre une cible céramique (vierge, dopée, ou dopée et passivée) et un flux d'atomes d'oxygènes pour mesurer une grandeur macroscopique appelée catalycité, qui traduit l'échauffement des matériaux.

En effet, lors du retour dans l'atmosphère d'un engin spatial, son bouclier thermique subit de fortes contraintes résultant des flux énergétiques très élevés conduisant à l'échauffement de la surface jusqu'à des températures de 2000 K au niveau du nez de l'engin. Ce flux thermique provient en partie de la recombinaison de l'oxygène atomique produit par l'onde de choc provoquée par la vitesse supersonique de l'engin (environ 300 K dans l'intervalle de température 1573 K-1773 K, où la plupart des matériaux deviennent fragiles).

La catalycité de la surface de ces matériaux vis-à-vis de l'oxygène atomique est donc un des phénomènes très important, en particulier, dans le domaine pression-température existant lors de la phase de rentrée atmosphérique d'engins spatiaux.

Les matériaux testés servent en partie de support de protection thermique pour les engins spatiaux. Ils sont définis par le fait qu'ils possèdent une émissivité élevée, une faible catalycité et une bonne résistance à l'oxydation.

Dans un premier temps, nous allons décrire la méthode et l'installation employées permettant d'effectuer les mesures de coefficient de recombinaison au sein d'un réacteur plasma RF basse pression en régime intermittent en établissant les bilans matières en oxygène par la méthode spectroscopique d'actinométrie. Nous allons ensuite effectuer des mesures de coefficient de recombinaison γ sur des matériaux céramiques (sans dépôts, dopés, ou dopés et passivés), sur un large domaine de température afin de déterminer les mécanismes réactionnels mis en jeu et les énergies d'activation de recombinaison.

Des études de surface et de cœur de ces matériaux seront également réalisées afin d'étudier les effets pouvant amener des changements de catalycité de la surface.

I LA METHODE D'ACTINOMETRIE

I.1 Présentation générale

La méthode utilisée dans cette étude pour mesurer le coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique, sera la méthode spectroscopique d'actinométrie.

Cette méthode a été mise au point par Coburn^[1] puis utilisée par Cramosa^[2].

Elle est basée sur la méthode de spectroscopie d'émission, qui permet la détection de l'émission des espèces dans des états électroniques excités. Dans le type de décharges étudiées, la majorité des espèces sont dans l'état fondamental. Dans ce cas, la principale limite de ce type de diagnostic est due au fait que les états excités détectés ne sont pas toujours liés de façon simple aux états fondamentaux correspondants. Dans les plasmas hors équilibre à basse température, ce sont les collisions électroniques qui constituent le processus d'excitation.

L'échantillon considéré sera placé en point d'arrêt, perpendiculairement au flux gazeux, dans un réacteur tubulaire. Le dosage de l'oxygène se réalise dans la couche limite diffusionnelle au voisinage de la surface. La spectroscopie d'émission permet de détecter les atomes d'oxygène et ainsi d'établir des profils de concentration le long de l'axe du réacteur.

Le principe de l'actinométrie consiste en l'introduction dans le gaz plasmagène d'une faible quantité de gaz rare (l'argon dans notre cas), appelé actinomètre. Celui-ci doit être choisi de sorte que le seuil d'excitation et l'allure de la section efficace d'excitation de la transition choisie soient proches de ceux de l'espèce à analyser. Ainsi, si les excitations par impact électronique direct sont les principaux processus de production des états détectés, le rapport des intensités d'émission doit être directement proportionnel au rapport des concentrations des espèces dans l'état fondamental. En outre, l'actinomètre ne doit pas modifier les caractéristiques de la décharge.

Les processus de production et de perte de l'espèce X^{**} à partir de son état fondamental s'écrivent^[3,4] :



A l'état stationnaire, la densité des espèces X^{**} est obtenue par :

$$N(X^{**}) = k_e \cdot n_e \cdot N(X) \cdot \tau \quad (\text{éq. II. 4})$$

et l'intensité d'émission I_{ij} résultant de la désexcitation de X^{**} par la réaction (éq. II.2) est reliée à la densité $N(X)$ des espèces X dans l'état fondamental par la relation :

$$I_{ij} = C \cdot k_e \cdot n_e \cdot N(X) \cdot A_{ij} \cdot \nu_{ij} \cdot \tau \quad (\text{éq. II. 5})$$

sachant que

$$k_e = \left(\frac{2e_o}{m_e} \right)^{1/2} \sigma_{oi}(\epsilon) \cdot \epsilon \cdot f(\epsilon) \cdot d\epsilon \quad (\text{éq. II. 6})$$

avec k_e : coefficient d'excitation de X par impact électronique ($m^3 \cdot s^{-1}$)

$N(X)$: densité de l'espèce X à l'état fondamental ($atomes \cdot m^{-3}$)

m_e , e_o et n_e : respectivement la masse (kg), la charge (Cb) et la densité ($e^- \cdot m^{-3}$) de l'électron

τ : durée de vie de l'espèce X (s)

σ_{oi} : section efficace d'excitation du niveau i émetteur en fonction de l'énergie ϵ des électrons (m^2)

$f(\epsilon)$: fonction de distribution en énergie des électrons

ν_{ij} : fréquence de la radiation (m^{-1})

A_{ij} : coefficient de désexcitation radiative spontanée (s^{-1})

Les rapports des intensités d'émission et de concentration de l'espèce A à analyser et de l'actinomètre α , peuvent s'écrire:

$$\frac{I_{ij}(A)}{I_{kl}(\alpha)} = \frac{N_A \sigma_A^{\max} \int_0^{\infty} \sigma_A(\varepsilon) \cdot \varepsilon \cdot f(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad A_{ij}(A) \tau_A \nu_{ij}(A)}{N_\alpha \sigma_\alpha^{\max} \int_0^{\infty} \sigma_\alpha(\varepsilon) \cdot \varepsilon \cdot f(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad A_{kl}(\alpha) \tau_\alpha \nu_{ij}(\alpha)} \quad (\text{éq. II. 7})$$

où les sections efficaces maximales d'excitation des niveaux d'émission de l'espèce A et de l'actinomètre α sont représentées par σ_A^{\max} et σ_α^{\max} .

$\sigma_A(\varepsilon)$ correspond à la fonction normalisée caractérisant la section efficace d'excitation de l'espèce A en fonction de l'énergie des électrons à partir du seuil d'excitation ε_0 . Le choix de l'actinomètre est effectué en fonction de ses caractéristiques d'excitation. La raie d'émission choisie doit avoir même seuil d'excitation ε_0 que celui de la raie d'émission de l'espèce à analyser. De même, l'allure des sections efficaces $\sigma(\varepsilon)$ d'excitation par impact électronique direct doit être semblable en fonction de la distribution de la densité électronique. En considérant que l'actinomètre est choisi de manière adéquate par rapport à l'espèce que l'on veut analyser, les deux intégrales se simplifient. Le rapport des intensités s'exprime alors par :

$$\frac{I_{ij}(A)}{I_{kl}(\alpha)} = \frac{N_A \sigma_A^{\max} A_{ij}(A) \tau_A \nu_{ij}(A)}{N_\alpha \sigma_\alpha^{\max} A_{kl}(\alpha) \tau_\alpha \nu_{ij}(\alpha)} \quad (\text{éq. II. 8})$$

D'où
$$\frac{I_{ij}(A)}{I_{kl}(\alpha)} = k \frac{N_A}{N_\alpha} \quad (\text{éq. II. 9})$$

L'utilisation de cette méthode impose de formuler un certain nombre d'hypothèses propres aux conditions de simplifications décrites ci-dessus et ne peut donc être appliquée que si les suppositions suivantes sont respectées :

- ✓ les espèces excitées doivent être majoritairement produites par impact électronique direct à partir des états fondamentaux
- ✓ les espèces ainsi excitées doivent décroître exclusivement par photo-émission
- ✓ les sections efficaces d'excitation par impact électronique direct de l'actinomètre et de l'espèce à analyser, doivent avoir même seuil et même allure en fonction de la distribution en énergie des électrons

I.2 La méthode d'actinométrie dans le cas de notre étude

Si ces hypothèses sont respectées, le rapport des intensités des raies d'émission est directement proportionnel au rapport des concentrations des espèces concernées et on peut écrire la relation suivante :

$$\frac{I_O}{I_{Ar}} = k \frac{[O]}{[Ar]} \quad (\text{éq. II. 10})$$

Dans le cas de notre réacteur, la méthode a été validée antérieurement par S.Pietre [5], F. Nguyen-Xuan [3, 4] et P.Cauquot [6,7] en titrant les atomes d'oxygène par du monoxyde d'azote. L'actinomètre utilisé est de l'argon. Sa teneur optimale déterminée est de 6%. Les raies d'émission de l'oxygène et de l'argon sont respectivement centrées à 844.6 nm et 811.5 nm.

I.3 Application à la mesure du coefficient de recombinaison

L'échantillon testé est placé perpendiculairement au flux plasma, c'est à dire en point d'arrêt à l'intérieur du réacteur tubulaire. Le transport de masse se fait par diffusion [8], et il est décrit par l'équation :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(n\bar{u}) + \Omega = 0 \quad (\text{éq. II. 11})$$

avec n : concentration des atomes d'oxygène (mole.m^{-3})

\bar{u} : vecteur vitesse de transport des atomes (m.s^{-1})

Ω : vitesse de réaction chimique ($\text{mole.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) ($\Omega \neq 0$)

Cette relation est valable si le rayon R du réacteur est tel que : $\lambda/2 < R$, λ représentant le libre parcours moyen des espèces. En introduisant une paroi catalytique dans un tel réacteur, l'équation comprend alors un nouveau terme de profil des concentrations le long de l'axe. La concentration des atomes en chaque point du cylindre est alors déterminée par l'équilibre entre leurs vitesses de diffusion et de recombinaison sur cette paroi. La décroissance linéaire de la concentration

atomique à l'approche de la cible peut être décrite en chaque point du cylindre par la solution de l'équation de diffusion suivante :

$$n(x) = n_o \left\{ 1 - \left\{ (x/R) / (\delta' + L/R) \right\} \right\} \quad (\text{éq. II. 12})$$

où l'expression donnant la concentration n_L sur le disque, à la distance $x=L$, est :

$$n_L = n_o \delta' / (\delta' + L/R) \quad (\text{éq. II. 13})$$

$$\text{avec } \delta' = \frac{4D(1 - 0,5\gamma)}{\gamma c R} \quad (\text{éq. II. 14})$$

δ' étant l'efficacité catalytique de la paroi et n_o la concentration initiale en atomes d'oxygène.

Pour $\gamma < 10^{-2}$, on a :

$$\delta' = 4D / \gamma c R \quad (\text{éq. II. 15})$$

L'expression de n_L donnée ci-dessus représente la solution en $x=L$ de l'équation générale $n(x)$, avec les conditions aux limites suivantes :

$$n(r, 0) = n_o \text{ et } \nabla n_x(r, L) = -n(r, L) / \delta R \quad (\text{éq. II. 16})$$

Cette solution est obtenue lorsque le régime est diffusif, ce qui est le cas au voisinage de la couche limite lorsque:

- ✓ les gradients de concentration radiaux sont négligeables
- ✓ les vitesses de réactions en volume sont négligeables par rapport à la réaction de surface
- ✓ la réaction de surface est du premier ordre vis-à-vis de la concentration en atomes de la phase gazeuse
- ✓ le flux de diffusion à la paroi est supérieur au flux de convection.

En substituant les équations (éq. II.13) et (éq. II.15) dans l'expression du gradient de concentration, on obtient d'une part :

$$\gamma = \frac{-\nabla n_x 4D}{c(n_o - \nabla n_x (2D/c - L))} \quad (\text{éq. II. 17})$$

avec D : coefficient de diffusion binaire des atomes d'oxygène dans l'azote ($m^2.s^{-1}$)

∇n_x : gradient axial de concentration des atomes d'oxygène (m^{-1})

c : vitesse moyenne des atomes d'oxygène ($m.s^{-1}$)

L : épaisseur de la couche limite (m)

D'autre part d'après la relation d'actinométrie (éq. II.10) on a :

$$n_x = \frac{I}{k} (A)_x \frac{(I_O)_x}{(I_A)_x} \quad (\text{éq. II. 18})$$

La concentration de l'actinomètre $(A)_x$ étant constante en tout point de l'axe du réacteur, on peut écrire que :

$$n_x = \frac{I}{k'} \frac{(I_O)_x}{(I_A)_x} \quad (\text{éq. II. 19})$$

$$n_o = \frac{I}{k'} (I_O / I_A)_o \quad (\text{éq. II. 20})$$

$$\nabla n_x = \frac{I}{k'} \nabla (I_O / I_A)_x \quad (\text{éq. II. 21})$$

Donc le coefficient de recombinaison γ à partir des profils actinométriques s'écrit :

$$\gamma = \frac{-4D \nabla (I_O / I_A)_x}{c(-\nabla (I_O / I_A)_x L + (I_O / I_A)_o)} \quad (\text{éq. II. 22})$$

L'étude bibliographique ^[7] a permis de conclure que le mécanisme prépondérant à « basse température » est de type Eley-Rideal, c'est-à-dire qu'il est d'ordre 1 par rapport à la concentration en atomes d'oxygène dans la phase gazeuse. Il est possible d'exprimer le flux d'atomes d'oxygène qui réagit à la surface du matériau de la manière suivante :

$$N = k_w [O]_g \quad (\text{éq. II. 23})$$

avec $[O]_g$: concentration en atomes d'oxygène dans la phase gazeuse (atomes.m⁻³)
 k_w : constante de vitesse de recombinaison (m.s⁻¹)

D'après la statistique de Maxwell-Boltzmann, le flux d'atomes d'oxygène incident s'exprime par :

$$Z = [O]_g \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_o}} \quad (\text{éq. II. 24})$$

où m_o : masse d'un atome d'oxygène (kg)
 T : température de la surface recombinaison (K)

Le coefficient de recombinaison γ devient alors :

$$\gamma = \frac{N}{Z} \quad \text{soit} \quad \gamma = k_w \sqrt{\frac{2\pi m_o}{kT}} \quad (\text{éq. II. 25})$$

La constante de réaction de recombinaison k_w est donnée par la relation ^[5] :

$$k_w = C_a \frac{kT}{h} \frac{f^*}{f_a F_g} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{éq. II. 26})$$

avec E_a : énergie d'activation de recombinaison (J.mol⁻¹)
 C_a : concentration d'atomes d'oxygène adsorbés sur des sites actifs (atomes.m⁻²)
 f^* : fonction de partition du complexe activé (m⁻²)
 f_a : fonction de partition des atomes adsorbés (m⁻²)
 F_g : fonction de partition des atomes de la phase gazeuse (m⁻³)
 h : constante de Planck : 6,62.10⁻³⁴ J.s

$$\text{Or} \quad \frac{f^*}{f_a} \cong 1 \quad \text{et} \quad F_g = \left(\frac{2\pi m_o kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (\text{éq. II. 27})$$

$$\text{d'où} \quad k_w = C_a \frac{h^2}{(2\pi m_o)^{3/2} (kT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{éq. II. 28})$$

On obtient finalement l'expression suivante du coefficient de recombinaison γ :

$$\gamma = \frac{C_a h^2}{2\pi m_o kT} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{éq. II. 29})$$

En posant $T_o = \frac{C_a h^2}{2\pi m_o k}$, nous obtenons :

$$\gamma = \frac{T_o}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{éq. II. 30})$$

Cette équation, nous permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a de la réaction de recombinaison, ainsi que le nombre d'atomes d'oxygène adsorbés C_a sur des sites (soit le nombre de sites actifs). En traçant $\ln(\gamma T)$ en fonction de $1/T$, nous obtenons une droite dont la pente permet de calculer E_a et l'ordonnée à l'origine permet d'accéder à la valeur de C_a .

I.4 Choix des raies atomiques pour la titration

I.4.a L'oxygène atomique

Les spectres d'émission des plasmas d'air présentent des raies très intenses de l'oxygène atomique qui correspondent aux transitions multiplets ($^5S^0 \rightarrow ^5P$) et ($^3S^0 \rightarrow ^3P$) dont les longueurs d'onde sont respectivement (777.194, 777.417, et 777.539 nm) et (844.625, 844.636, et 844.676 nm). La résolution spectrale du monochromateur ne permet pas de séparer le triplet de la transition à 844.6 nm, tout comme celui de la transition à 777.4 nm, nous enregistrons par conséquent la somme des intensités de ces trois raies ^[9]. La transition à 844.6 nm apparaît comme la mieux adaptée pour suivre la concentration relative par actinométrie dans nos conditions, c'est-à-dire à une pression voisine du millibar et à des énergies électroniques comprises entre 1.5 et 2 eV.

I.4.b L'argon^[10]

Dans le cas de l'argon, les états ($2p_1$) et ($2p_9$) se déséxcitent vers les états ($1s_2$) et ($1s_5$) respectivement. La radiation ($2p_1$) \rightarrow ($1s_2$) est observée à 750.4 nm, et la radiation ($2p_9$) \rightarrow ($1s_5$) est observée à 811.5 nm.

Dans l'oxygène pur, la raie à 750.4 nm présente une forte probabilité d'émission, mais dans les mélanges O_2/N_2 , cette raie n'est pas utilisable car elle est masquée par l'émission très intense du premier système positif de l'azote. En conséquence, nous étudierons la raie de l'argon à 811.5 nm, car elle est suffisamment intense et proche de la raie de l'oxygène atomique à 844.6 nm (Figure II.1).

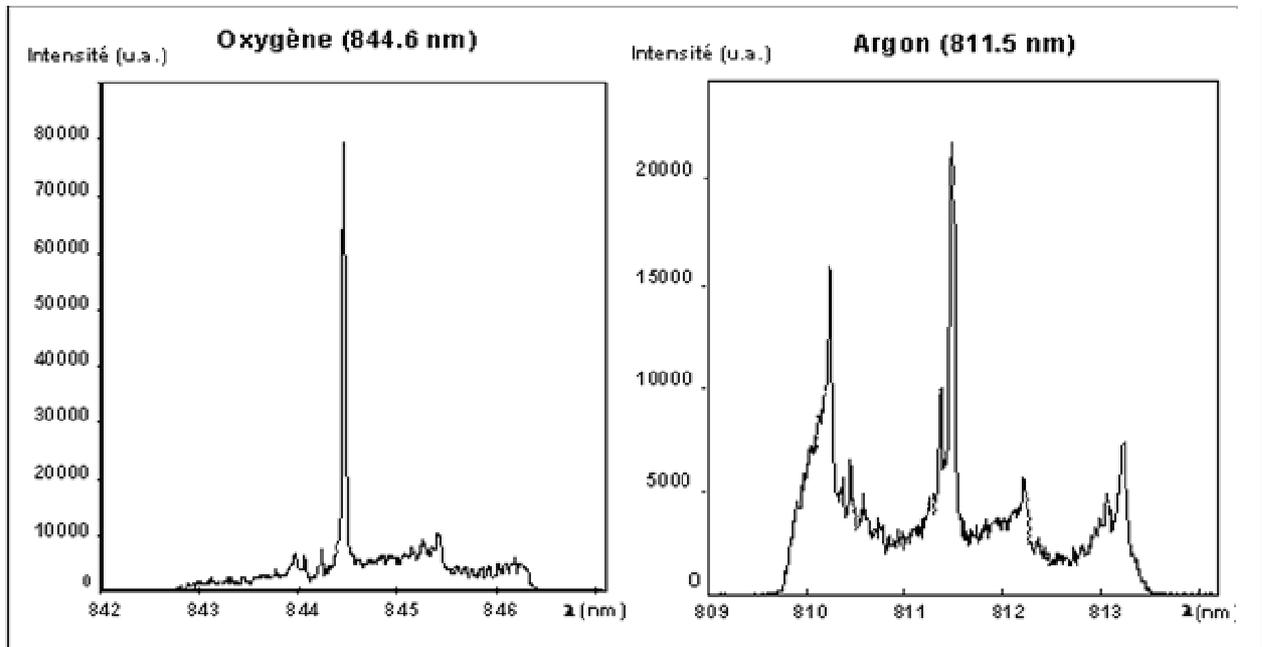


Figure II.1 : Spectres d'émission de $O_{844,6\text{ nm}}$ et $Ar_{811,5\text{ nm}}$

$D(O_2)=80\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, $D(N_2)=320\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, $D(Ar)=25\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, Pression=100 Pa,
Puissance du générateur RF=250 W, Temps de décharge=2000 ms

I.5 Les profils actinométriques

Le calcul du coefficient de recombinaison γ nécessite de connaître un certain nombre de paramètres dépendants de l'écoulement, à savoir l'épaisseur de la couche limite de diffusion L , la vitesse d'agitation thermique moyenne c , et le coefficient de diffusion binaire de l'oxygène atomique dans l'azote D . Ces paramètres varient avec la température.

Certains paramètres dépendent des conditions expérimentales :

- ✓ la concentration initiale en atomes d'oxygène $(I_O/I_{Ar})_0$
- ✓ la nature du matériau
- ✓ la pente P relative à la décroissance de concentration en oxygène atomique au voisinage de la cible

Ces données doivent être calculées pour chaque expérience. La concentration initiale $(I_O/I_{Ar})_0$ et l'épaisseur de la couche limite L , sont indépendantes de la nature du matériau et sont donc constantes pour des conditions expérimentales identiques. Ces deux paramètres permettent la vérification de la reproductibilité des conditions expérimentales, et peuvent être déterminés à partir du profil de concentration (Figure II.2).

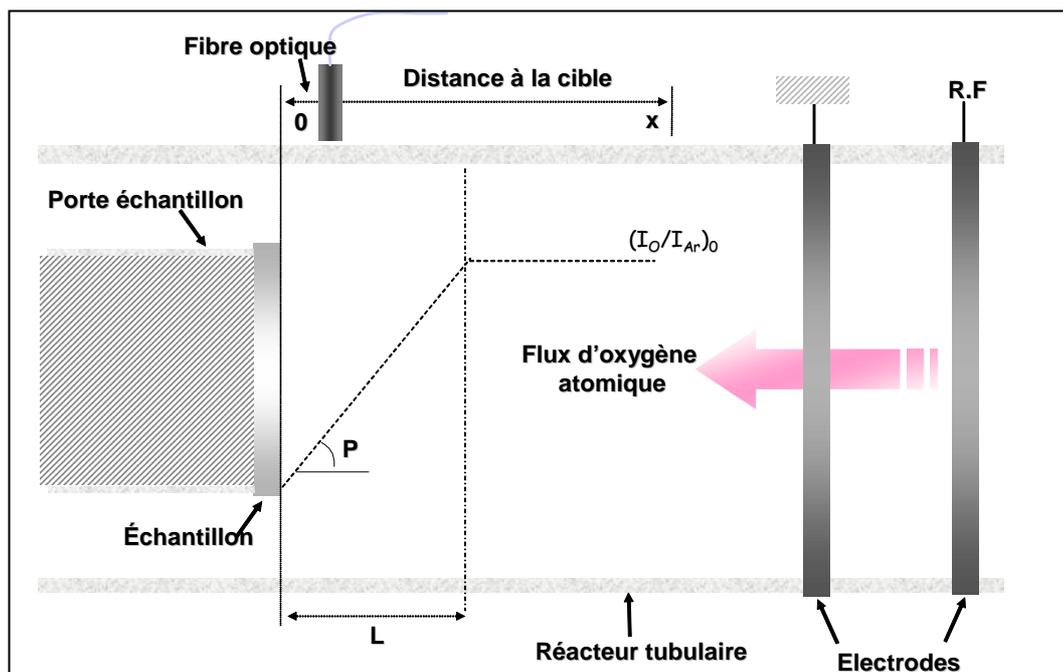


Figure II.2 : Représentation physique des paramètres expérimentaux nécessaires à la résolution de γ [11]

Le profil de concentration en oxygène atomique est établi par actinométrie, en déplaçant la fibre optique le long de l'axe du réacteur et en mesurant en chaque point les intensités d'émission des raies d'oxygène et d'argon respectivement centrées en 844.6 nm et 811.5 nm. Le premier point de mesure s'effectue au niveau

de la surface de l'échantillon, puis tous les 2 mm en remontant vers les électrodes jusqu'à une distance de 30 mm par rapport à la cible.

Pour chaque expérience nous obtenons un profil de concentration en oxygène atomique dont un exemple est représenté sur la Figure II.3.

Le coefficient de diffusion binaire de l'oxygène atomique dans l'azote et la vitesse moyenne des atomes d'oxygène ont été déterminés à température ambiante à partir de l'équation du coefficient de diffusion selon la fonction d'Arrhenius (éq. II.31):

$$D_{\text{Diff.}} = 0.02 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$
$$c = 628 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{Diff}} = D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{diff}}}{RT}\right) \quad (\text{éq. II. 31})$$

avec E_{diff} , l'énergie d'activation du phénomène de diffusion

La couche limite L , mesurée à partir du profil actinométrique, est égale à 14 mm.

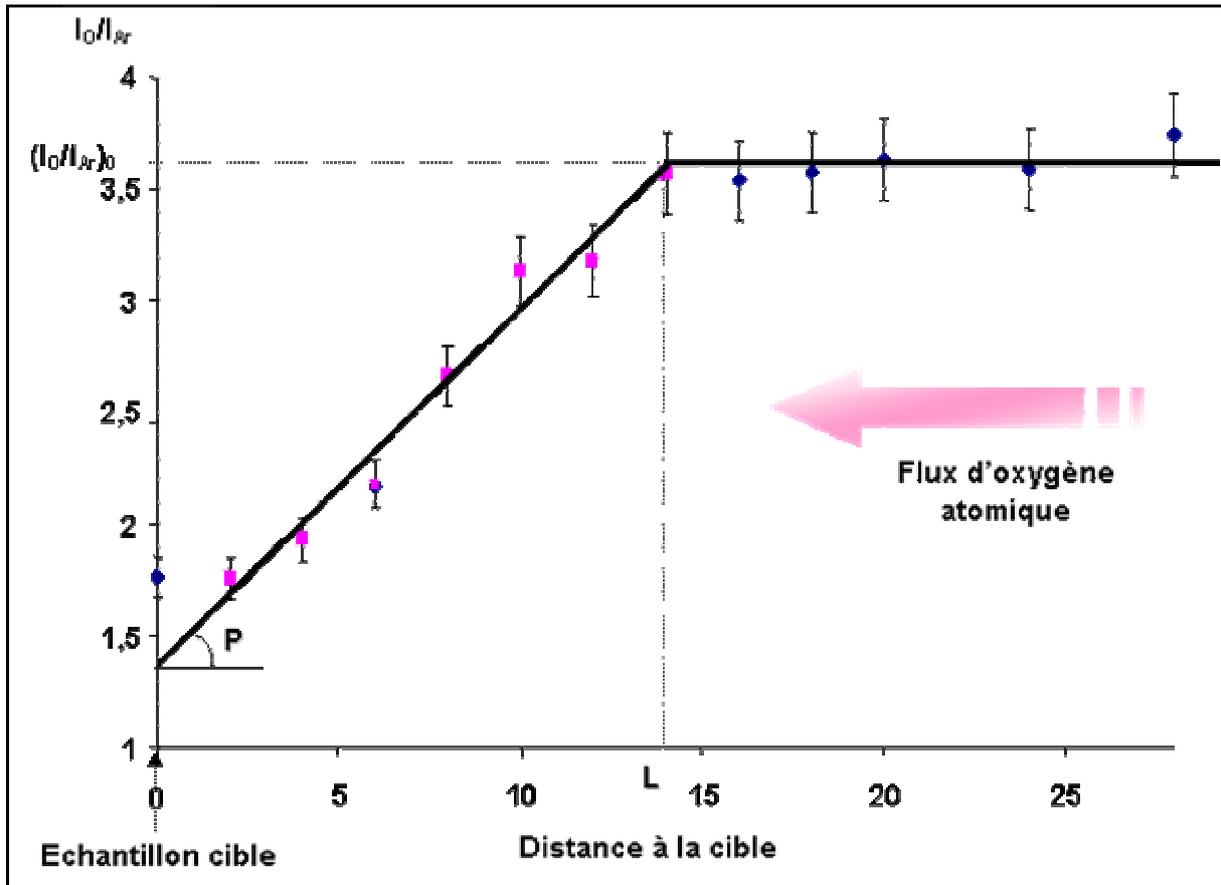


Figure II.3 : Exemple de profil expérimental de la concentration en atomes d'oxygène, établi par actinométrie sur un échantillon de WO_3 ^[11]

$D(O_2)=50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(N_2)=200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(Ar)=15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,
 Pression=110 Pa, Puissance du générateur RF=250 W, Temps de décharge=2000 ms

La précision des mesures calculée à partir de l'équation (éq. II.32) est estimée à $\pm 20 \%$. Elle est bonne comparée aux autres méthodes.

$$\frac{d\gamma}{\gamma} = \frac{dP}{P} + \frac{LdP}{PL+n_0} + \frac{PdL}{PL+n_0} + \frac{dn_0}{PL+n_0} \quad (\text{éq. II. 32})$$

Enfin la mesure spectroscopique étant rapide, il est possible de la coupler à une décharge intermittente afin de limiter le temps d'exposition du matériau au plasma.

II DESCRIPTIF DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental utilisé lors de cette étude, est composé d'un réacteur tubulaire en quartz, d'une alimentation en gaz, d'un générateur RF 13,56 MHz, d'un spectromètre d'émission et d'un système de chauffage permettant le contrôle de la température de l'échantillon ainsi qu'une jauge de pression (Figure II.4).

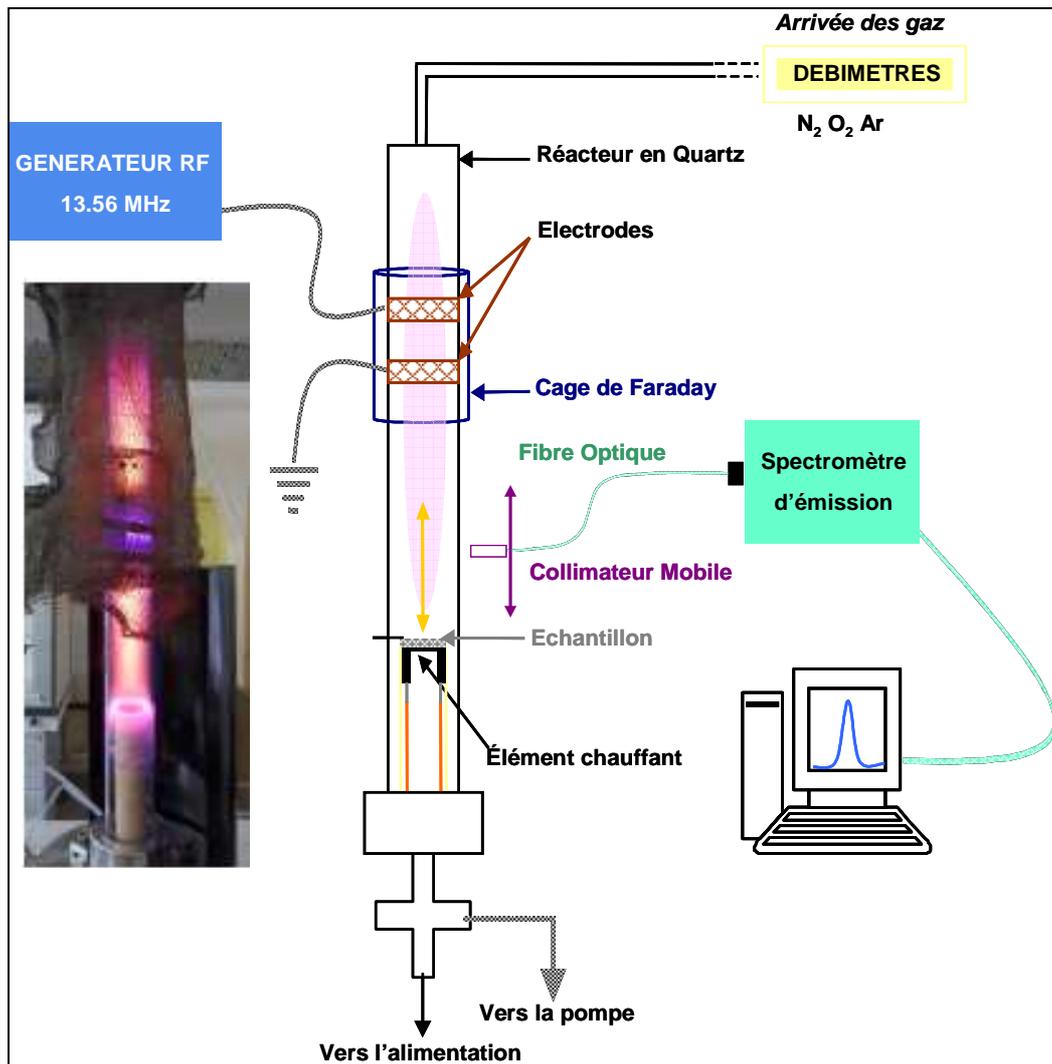


Figure II.4 : Dispositif expérimental pour la mesure du coefficient de recombinaison γ

II.1 La décharge intermittente

Lors de cette étude, la décharge utilisée est une décharge radiofréquence capacitive intermittente.

De ce fait, un contrôle du temps d'exposition de l'échantillon au plasma est possible et évite un échauffement de sa surface tout en gardant le contrôle de sa température.

Le temps d'exposition au plasma correspond au temps nécessaire au spectromètre d'émission pour réaliser l'acquisition du signal lumineux. Celui-ci étant très court (2000 ms), un cycle de mesure n'excèdera pas 120 s. Il sera donc possible d'observer les modifications chimiques qui influencent la catalycité de la cible et ainsi d'aborder le problème du vieillissement de l'échantillon au cours de l'analyse.

Le générateur radiofréquence (13,56 MHz) est déclenché manuellement lors de chaque acquisition.

II.2 Le réacteur de mesure

Le réacteur utilisé lors de cette étude, est un réacteur tubulaire en quartz, de 5 cm de diamètre et 80 cm de long. La décharge est initiée au moyen de deux électrodes annulaires en cuivre ou en aluminium, disposées de façon à obtenir une décharge RF capacitive. Une cage de Faraday autour de deux électrodes permet d'éviter des perturbations.

La pression mesurée par une jauge Pirani est fixée à 110 Pa.

Les gaz sont introduits dans le réacteur par des débitmètres massique MKS (1% d'erreur de l'échelle totale). Pour cette étude, nous utilisons un mélange d'air synthétique (20% d'oxygène et 80 % d'azote) et d'argon.

Les échantillons y sont placés perpendiculairement au flux gazeux, au centre de celui-ci (Figure II.5).



Figure II.5 : Photographie de l'échantillon placé perpendiculairement au flux gazeux

II.3 Spectroscopie d'Emission Optique en ligne

Comme évoqué précédemment, la méthode de titration des atomes d'oxygène atomique utilise la spectroscopie d'émission par actinométrie.

Celle-ci implique un dispositif de collecte du signal lumineux précis. Une fibre optique associée à un collimateur assure un domaine de mesure sur un faisceau lumineux de 1 mm de diamètre.

La fibre optique est reliée à un spectromètre d'émission de marque B&WTEK_{inc} et de type *BTC 311ETE cooled linear CCD array spectrometer* calibré sur une plage de longueur d'onde comprise en 800 et 850 nm.

La mesure est déclenchée manuellement après avoir allumé le plasma.

Voici un tableau récapitulant les conditions expérimentales :

Paramètres	Conditions
Débit d'oxygène moléculaire	$(50 \pm 0.5) \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ($0.05 \pm 0.0005 \text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$)
Débit d'azote moléculaire	$(200 \pm 2) \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ($0.2 \pm 0.002 \text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$)
Débit d'argon	$(15 \pm 0.2) \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ($0.015 \pm 0.0002 \text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$)
Temps de décharge	$(2 \pm 0.5) \text{ s}$
Puissance incidente du générateur RF	$(220 \pm 10) \text{ W}$
Pression au sein du réacteur	$(110 \pm 5) \text{ Pa}$ ($\lambda \approx 10^{-3} \text{ m} \Rightarrow \lambda \ll R$)

Tableau II.1 : Conditions opératoires de mesure

III SYSTEME DE CHAUFFAGE

III.1 Présentation du système

Afin de simuler au mieux la rentrée de la navette spatiale dans l'atmosphère, nous utilisons un élément chauffant très performant.

En effet, il faut rappeler que les températures du matériau peuvent atteindre jusqu'à 2000 K au niveau du nez de l'engin.

L'objectif est de se rapprocher au maximum de ces températures afin d'effectuer les mesures souhaitées.

L'élément chauffant utilisé a été commandé chez GTS (Graphites Technologie +Industrie) (Figure II.6). Cet élément en graphite, est alimenté par un courant électrique dont l'intensité peut varier de 10 A à 140 A.

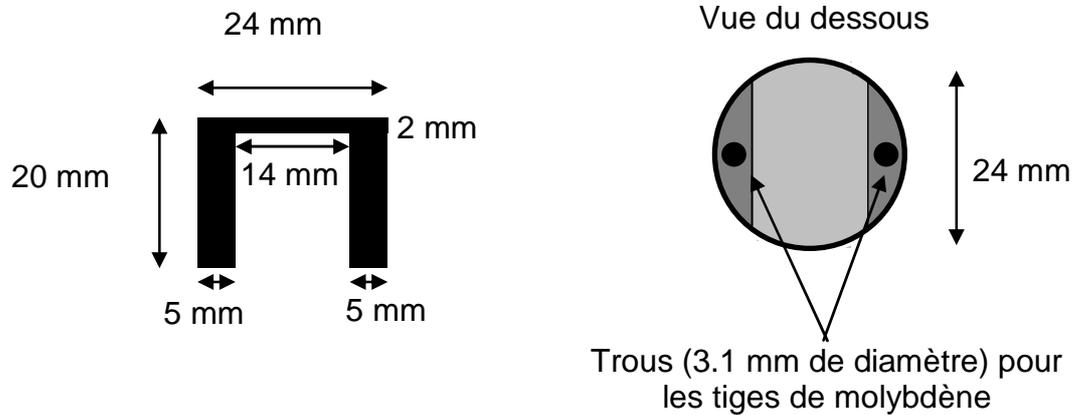


Figure II.6 : Schéma de l'élément chauffant

L'élément chauffant et l'alimentation sont reliés entre eux par des tubes en cuivre.

Un des problèmes rencontrés, est la température de fusion du cuivre. Celle-ci est de 1357 K ce qui est proche des températures voulues à la surface de l'échantillon.

En effet lors des premiers tests de chauffage, les tiges de cuivre ont fondu et il a fallu remplacer le cuivre aux extrémités par un métal ayant une température de fusion plus élevée tout en ayant une bonne conductivité thermique. Le choix s'est porté sur le molybdène qui possède une température de fusion de 2896 K et une conductivité thermique de $138 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ alors que celle du cuivre est de $401 \text{ W.m}^{-1}\text{.s}^{-1}$ (Figure II.7).

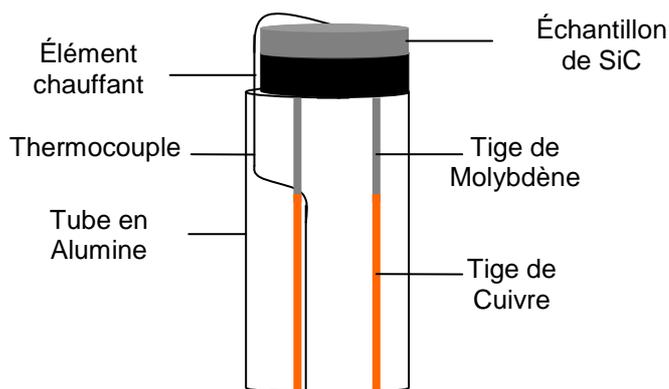


Figure II.7 : Montage expérimental de l'élément chauffant

III.2 Etalonnage du système

Ne pouvant pas exposer le thermocouple au plasma, il faut étalonner le système « élément chauffant + échantillon de Carbure de Silicium ».

Afin d'effectuer l'étalonnage dans les conditions de l'expérience, le même dispositif expérimental a été utilisé.

L'étalonnage a été effectué sur un échantillon de SiC d'une pureté de 99,5 %, commandé chez China Rare Metal Material.

Le diamètre de l'échantillon est de 2,5 cm et son épaisseur est de 0,30 cm.

La température est relevée grâce à un thermocouple placé à la surface de l'échantillon.

Les mesures sont effectuées sous atmosphère d'argon à la pression de 110 Pa qui est la pression de travail dans le réacteur, afin de lors de protéger l'élément chauffant, en graphite, de l'oxygène.

Le Tableau II.2 présente les mesures effectuées :

Intensité (en A)	Température (en K)	Tension (en V)	Puissance (en W)
0	291	0	0
10	463	0.575	5.75
20	573	0.725	14.5
30	673	0.980	29.4
40	780	1.32	52.8
60	859	1.54	92.4
80	930	1.84	147.2
100	1011	2.22	222
120	1093	2.57	308

Tableau II.2 : Mesures de la température à la surface de l'échantillon en fonction de l'Intensité et de la tension

La variation de la température en fonction de la tension de l'alimentation correspond à un polynôme de second ordre (Figure II.8).

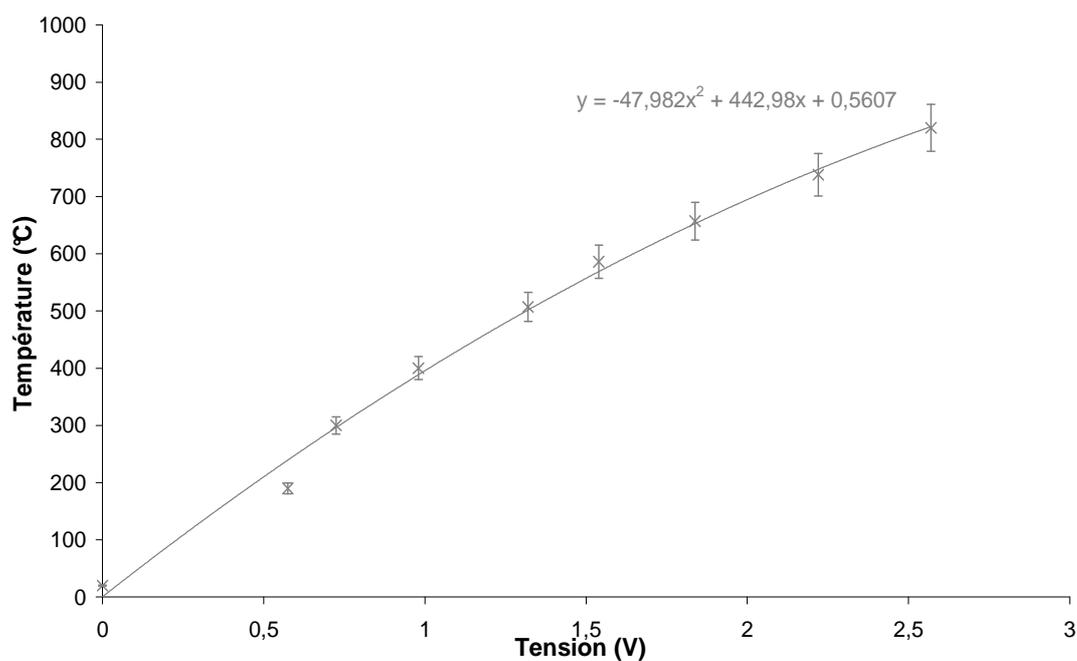


Figure II.8 : Courbes d'étalonnage de l'élément chauffant, $T=f(U)$

Le montage expérimental permettant plus facilement de mesurer la tension, l'équation de la courbe **Température=f (U)** sera utilisée pour remonter aux tensions nécessaires pour obtenir les températures voulues.

IV MESURE DU COEFFICIENT DE RECOMBINAISON DE L'OYGENE ATOMIQUE

Les mesures du coefficient de recombinaison γ ont été effectuées pour divers oxydes semi-conducteurs de type n d'énergies de gap différentes, en faisant varier la température de la surface.

Les travaux précédents^[12] ont montré l'efficacité du dopage au chrome et de la passivation à la silice.

Dans un premier temps, le mode de dopage au chrome et de passivation à la silice, était par voie liquide.

Pour le dépôt de chrome, une solution de chlorure de chrome III ($\text{Cr}^{\text{III}} \text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%, Prolabo, $M=266,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) était préparée.

La passivation à la silice a été effectuée à l'Institut d'Electronique Fondamentale, en salle blanche à partir d'une solution de silice liquide (composée d'un squelette de méthylsiloxane), accuglass® 412B commercialisée par la société Honeywell Electric Materials.

Le problème pour ces deux méthodes, est que dans notre cas, l'échantillon de SiC présente une texture poreuse (Figure II.9), ce qui ne permet pas l'adhésion des solutions qui passent à travers l'échantillon.

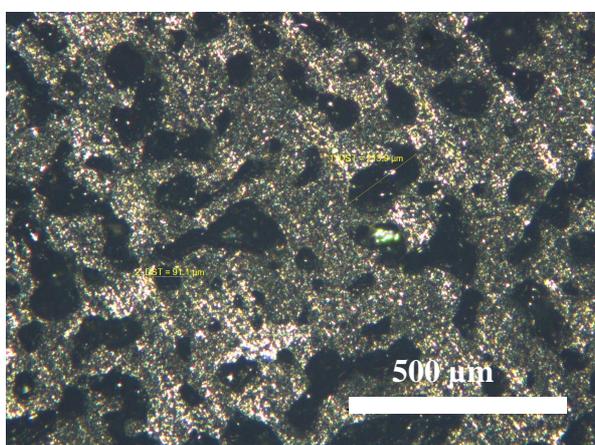


Figure II.9 : Photo de l'échantillon de SiC prise au microscope électronique

Il a donc fallu trouver une autre voie de dopage et de passivation.

Le dépôt de chrome a été finalement effectué par dépôt sous vide (annexe II.2) alors que la passivation à la silice a été effectuée par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) (annexe II.3). Ces dépôts ont été réalisés à l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF).

Les conditions des dépôts sont résumées dans le Tableau II.3 et Tableau II.4

Epaisseur du dépôt	200 nm
Vitesse de dépôt	0.4 nm.s ⁻¹
Vide résiduel	7.10 ⁻⁷ Torr

Tableau II.3 : Conditions du dépôt de chrome

Epaisseur du dépôt	1.3µm
Gaz utilisés	N ₂ O + SiH ₄ 2%
Température de l'échantillon	673 K

Tableau II.4 : Conditions du dépôt de silice par PECVD

Afin de confirmer la réussite des dépôts, des clichés MEB ont été effectués. Sur le premier cliché (Figure II.10a), on observe la surface poreuse du carbure de silicium non traité. Sur le second cliché (Figure II.10b), on remarque les grains de silice qui nous confirment l'adhésion du dépôt. Enfin, sur les derniers clichés (Figure II.11 a et b), on observe un aspect strié dû au chrome.

Ces deux techniques de dépôt ont donc été validées pour la suite de ce travail.

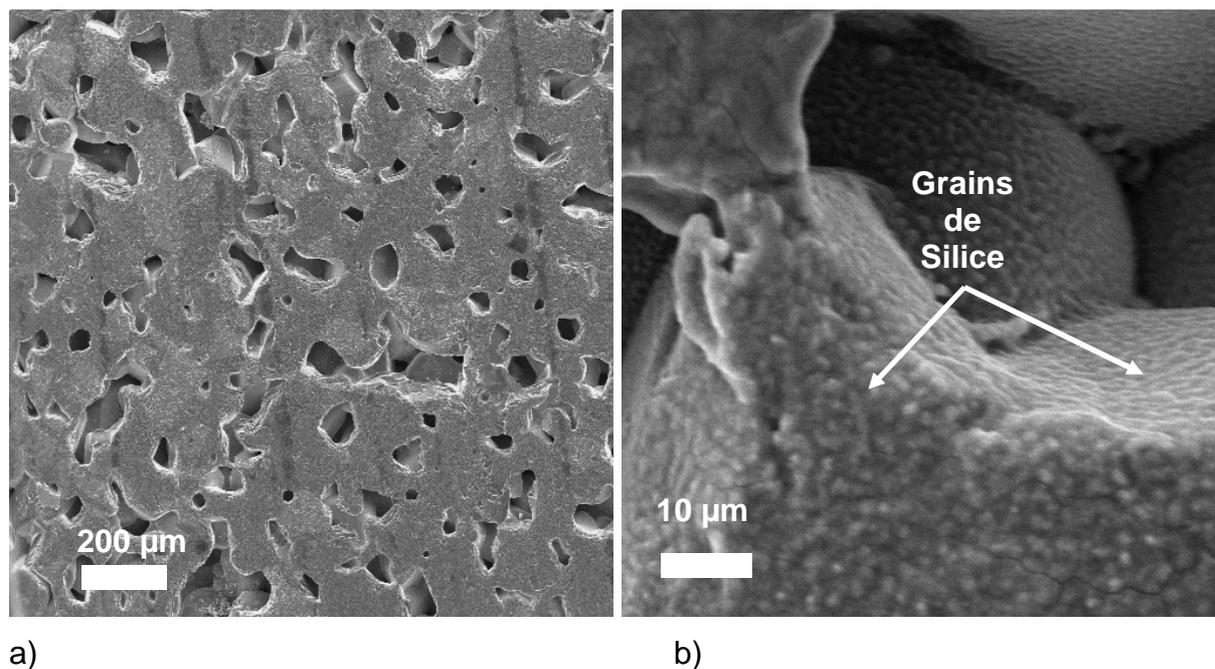


Figure II.10 : Clichés MEB
a) SiC vierge non traité x70
b) SiC + Silice non traité x1500

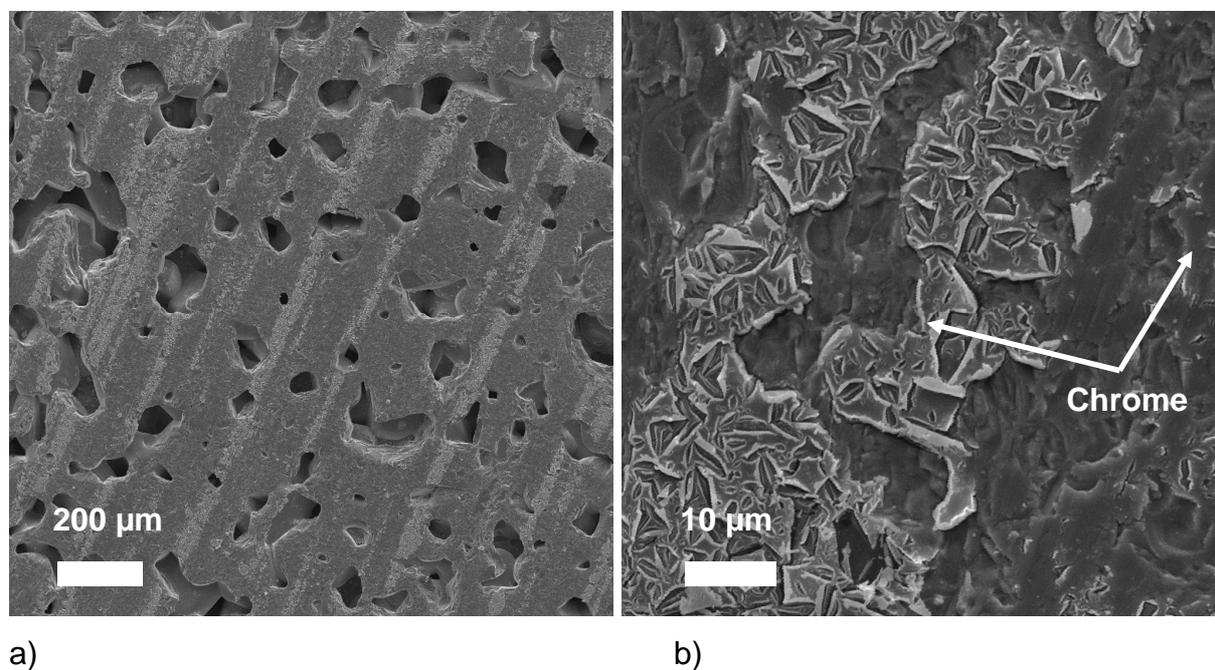


Figure II.11 : Clichés MEB
a) SiC + Chrome non traité x70
b) SiC + Chrome non traité x1500

IV.I Détermination des coefficients de recombinaison γ en fonction de l'évolution de la température

Les mesures de coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique ont été réalisées sur quatre échantillons, tous à base de SiC d'une pureté de 99.5 %, de 25 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur fournis par China Rare Metal Material.

Sur ces échantillons, trois types de dépôts ont été effectués :

- Un dépôt de chrome obtenu par évaporation sous vide d'une épaisseur de 200 nm.
- Un second dépôt, de silice par PECVD d'une épaisseur de 1300 nm.
- Un troisième, qui est une combinaison des deux premiers avec un dépôt de chrome de 200 nm puis la passivation à la silice d'une épaisseur de 1300 nm.

Les mesures obtenues sur ces trois échantillons seront comparées à celles obtenues sur un échantillon de carbure de silicium sans dépôts.

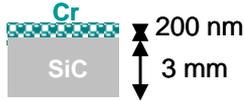
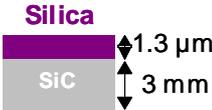
Type d'échantillon	Epaisseur du/des dépôt (s)
SiC	
SiC + Cr	
SiC + Silice	
SiC + Cr + Silice	

Tableau II.5 : Types d'échantillon pour les mesures de gamma

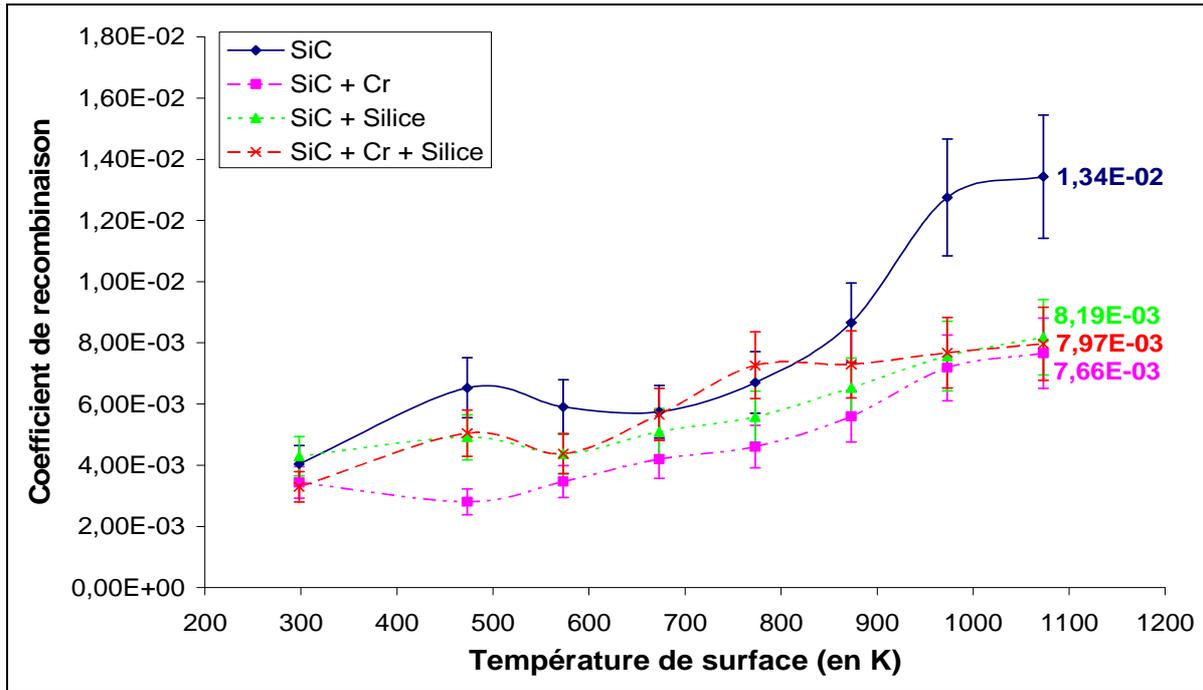


Figure II.12 : Evolution du coefficient γ en fonction de la température pour des cibles de SiC, SiC + Cr, SiC + Silice et SiC + Cr + Silice

$D(O_2) = 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(N_2) = 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(Ar) = 15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,
 Pression = 110 Pa, Puissance du générateur RF = 240 W, temps de décharge = 2 s

Pour les quatre échantillons, on note que le coefficient γ augmente avec la température mais un plateau est observé à partir d'une certaine température, différente suivant les types de dépôts. Ce plateau est probablement dû à la saturation des sites actifs de la surface par les atomes d'oxygènes.

On peut remarquer l'efficacité des trois types de dépôts par rapport à l'échantillon sans dépôts. En effet, on observe une réduction moyenne de 41 % du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique par rapport au SiC à 1200 K.

Mais le plus efficace, est l'échantillon de SiC dopé au chrome.

D'après la bibliographie [13,14,15], il apparaît que la première étape d'oxydation du chrome en oxyde chromique, est une adsorption irréversible de l'oxygène sous forme atomique dans les interstices libres, avant une croissance par reconstruction de surface très stable due à la nucléation de l'oxyde lui-même.

La vitesse de croissance de l'oxyde chromique suit une croissance continue en fonction du temps d'oxydation. La cinétique d'oxydation peut être ajustée soit par une loi de croissance parabolique, traduisant un régime diffusionnel au sein de la couche d'oxyde, soit par une loi de croissance logarithmique inverse traduisant une croissance limitée soit par la conduction ionique à champ élevée soit par le transfert des cations à l'interface métal-oxyde ^[16]. Lorsque l'épaisseur de l'oxyde est trop élevée pour permettre les transferts de cations, la croissance s'arrête.

Ceci explique le profil de variation de coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique. En effet, dans un premier temps on observe une diminution du coefficient (entre 298 K et 473 K) qui correspond à l'adsorption irréversible de l'oxygène atomique, avant d'augmenter entre 473 K et 1000 K et de tendre vers un plateau signifiant la fin de la croissance de la couche d'oxyde et donc la saturation des sites actifs.

La stabilité du film de Cr_2O_3 (jusqu'à 1100K) est liée aux terminaisons chromiques $\text{Cr}=\text{O}$ qui se forment ^[13]. Ce qui complète la coordination de complexe très stable à savoir la coordination du cation Cr^{3+} avec cinq atomes d'oxygène. Tout ceci explique l'efficacité du dépôt chrome qui joue le rôle de protection du SiC.

Concernant les échantillons **SiC+Silice**, et **SiC+Cr+Silice**, nous pouvons remarquer que l'évolution du γ est très proche jusqu'à 700 K soit la température de changement de mécanisme de recombinaison.

A partir de 700 K, le gamma augmente jusqu'à 800 K pour l'échantillon **SiC+Cr+Silice**, avant d'atteindre un palier et de varier très peu jusqu'à 1100K.

Alors que pour l'échantillon **SiC+Silice**, le palier n'est atteint qu'à partir de 1000 K.

A priori, l'évolution devrait être identique du fait de la présence de silice à la surface dans les deux cas. Cette différence s'explique par la présence de chrome. En effet, entre la température ambiante et 850 K, la silice se trouve sous forme de α -quartz. A partir de 850 K, la silice se transforme en β -quartz jusqu'à 1143 K ^[12]. Or on peut supposer que la présence de chrome accélère la transition entre la forme α et β . Ce qui peut expliquer la différence de comportement entre les deux échantillons.

Une autre explication peut être la formation d'un carbure de chrome présent à la surface de l'échantillon **SiC+Cr+Silice**. Cette théorie sera développée dans le prochain paragraphe à l'aide des analyses AES.

La protection de l'échantillon avec le dopage au chrome et la passivation à la silice semble plus appropriée aux plus hautes températures.

Ces changements de comportement, sont également détectables, en calculant les énergies d'activation de recombinaison de l'oxygène atomique.

IV.4 Calcul de l'énergie d'activation

D'après la statistique de Maxwell – Boltzmann, il est possible de remonter à la valeur de l'énergie d'activation de recombinaison à partir des coefficients de recombinaison de l'oxygène atomique selon la relation :

$$\gamma = \frac{T_o}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{éq. II. 30}) \quad \text{où} \quad T_o = \frac{C_a h^2}{2\pi m_o k}$$

avec E_a : Energie d'activation de recombinaison (J.mol^{-1})

T : Température de la surface recombinante (K)

C_a : Concentration d'atomes d'oxygène adsorbés sur des sites actifs
(atomes. m^{-2})

m_o : Masse d'un atome d'oxygène (kg)

En traçant le $\text{Ln}(\gamma T)$ en fonction de $1/T$, nous obtenons une droite dont la pente permet de calculer E_a et l'ordonnée à l'origine permet d'accéder à la valeur de C_a (Figure II.13).

Notons qu'à haute température, il n'est pas possible d'accéder au nombre d'atomes d'oxygène adsorbés sur des sites actifs par la relation ci-dessus, car cette relation est établie dans le cas d'une réaction d'ordre 1 par rapport à la concentration en oxygène atomique en phase gazeuse, c'est à dire dans le cas d'un mécanisme réactionnel type Eley-Rideal^[17].

Or à haute température, la réaction de recombinaison n'est plus d'ordre 1 mais d'ordre 0 par rapport à la concentration en oxygène atomique dans la phase gazeuse puisque le mécanisme est préférentiellement de type Langmuir-Hinshelwood dans ce cas. Nous ne pouvons donc pas accéder à la valeur de C_a dans ce cas de figure^[17].

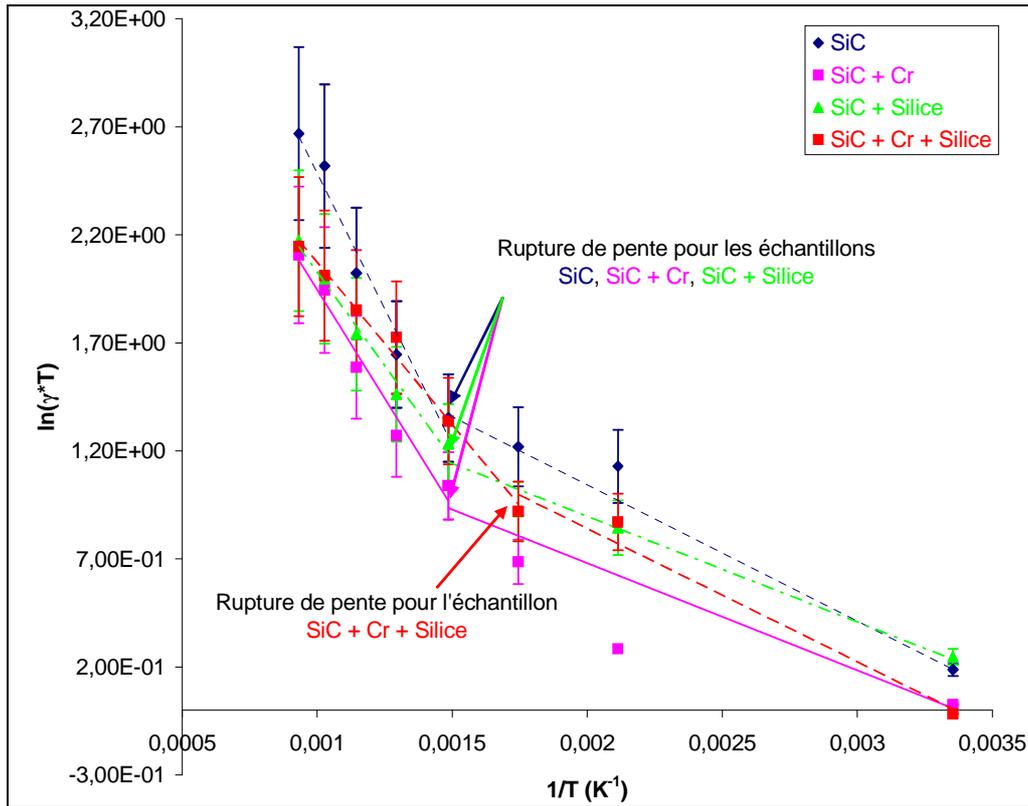


Figure II.13 : Détermination de l'énergie d'activation (E_a) et du nombre de sites actifs Ca. Evolution de $\ln(\gamma T)$ en fonction de $1/T$ pour du SiC, SiC + Cr, SiC + SiO₂, SiC + Cr + SiO₂, $D(O_2)=50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(N_2)=200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(Ar)=15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

On remarque une rupture de pente pour les quatre échantillons. Ceci indique un changement de mécanisme de recombinaison de l'oxygène atomique (Chapitre I). La température de rupture de pente, identique pour le SiC, SiC + Cr et SiC + Silice, est de 673 K pour ces trois échantillons. Pour l'échantillon SiC + Cr + Silice, celle-ci moins élevée, est de 573 K, ce qui est en corrélation avec les hypothèses précédentes. En effet, la formation d'un carbure de chrome ou un décalage de la température de changement de surface (transformation de α -quartz en β -quartz) étaient supposés.

	Coefficient de Recombinaison γ ($\pm 15\%$) 300 K	Energie d'Activation, E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ($\pm 15\%$) 300K	Sites actifs, Ca ($\text{atomes}\cdot\text{m}^{-2}$) ($\pm 15\%$) 300K	T_{rupture} (K)	Coefficient de Recombinaison γ ($\pm 15\%$) 1100 K	Energie d'activation, E_a (kJ mol^{-1}) ($\pm 15\%$) 1100K
SiC	$4,04 \cdot 10^{-03}$	5,2	$5,26 \cdot 10^{19}$	673	$13,4 \cdot 10^{-03}$	20,9
SiC + Cr	$3,44 \cdot 10^{-03}$	4,1	$2,80 \cdot 10^{19}$	673	$7,66 \cdot 10^{-03}$	16,7
SiC + SiO ₂	$4,29 \cdot 10^{-03}$	4,1	$3,42 \cdot 10^{19}$	673	$8,19 \cdot 10^{-03}$	14,5
SiC+Cr +SiO ₂	$3,29 \cdot 10^{-03}$	5,1	$4,18 \cdot 10^{19}$	573	$7,97 \cdot 10^{-03}$	12,5

Tableau II.6: Evolution des énergies d'activation (E_a) de recombinaison et des sites actifs pour :

SiC
SiC + Cr
SiC + Silice
SiC + Cr + Silice

Dans le Tableau II.6, récapitulant les valeurs d'énergie d'activation, le nombre de sites actifs, ainsi que la température de rupture de pente, on peut remarquer que l'énergie d'activation augmente avec la température. Ce qui s'explique par le fait qu'à haute température, le mécanisme de recombinaison préférentiel, est un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. Il faut donc plus d'énergie pour activer la mobilité des atomes.

On note également qu'à plus haute température, l'énergie d'activation du SiC est la plus élevée. On aurait pu penser le contraire, du fait de sa valeur la plus élevée du coefficient de recombinaison. Tout ceci est à corrélérer avec le nombre de sites actifs. Pour le carbure de silicium, le nombre de sites actifs est bien plus élevé que pour les autres échantillons ce qui explique que le coefficient de recombinaison soit le plus élevé à haute température.

IV.5 Etudes de surface et du cœur du matériau

La surface et le cœur des matériaux ont été étudiés par MEB et Spectroscopie d'Electron Auger (AES).

Les clichés MEB nous permettrons d'observer un changement de surface ou non, donc un effet de l'exposition de l'échantillon au plasma d'oxygène.

Les analyses Auger nous fourniront des indications sur les compositions de surface et en profondeur.

IV.5.a Echantillon de carbure de silicium

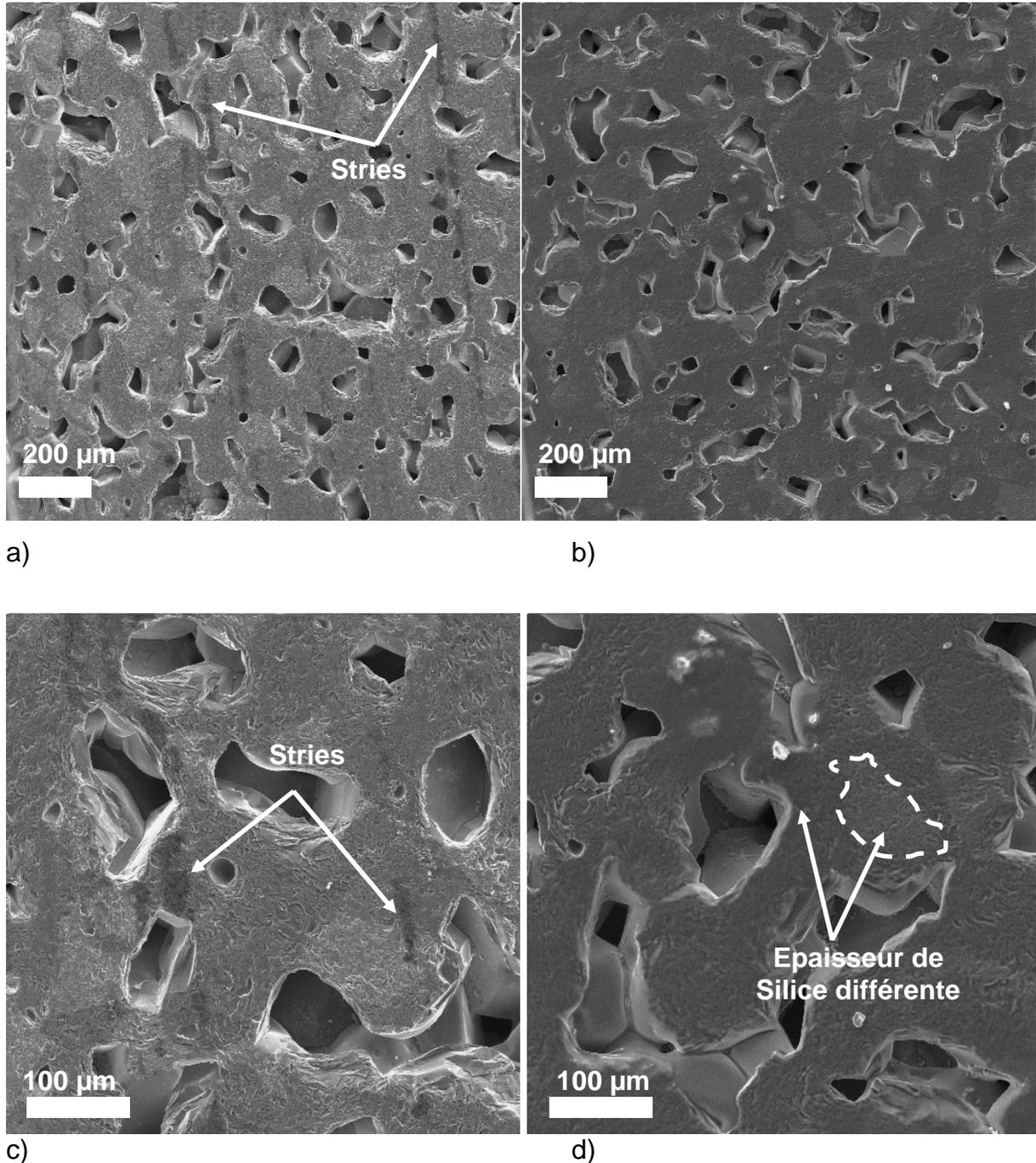


Figure II.14 : Clichés MEB d'un échantillon de Carbure de Silicium

a) Non traité, x 70

b) Traité par plasma (t = 120 s), Tmax=1100 K, x 70

c) Non traité, x 200

d) Traité par plasma (t = 120 s), Tmax=1100 K, x 200

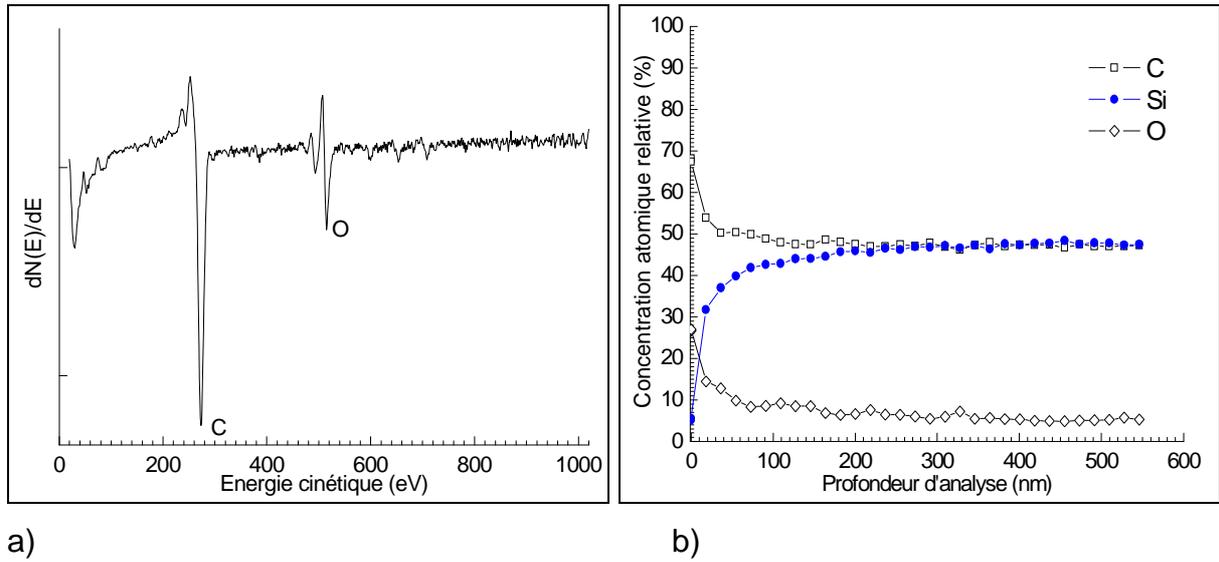


Figure II.15 : Spectre AUGER de la surface de l'échantillon de SiC non traité

- a) Analyse de surface
 b) Profil en profondeur

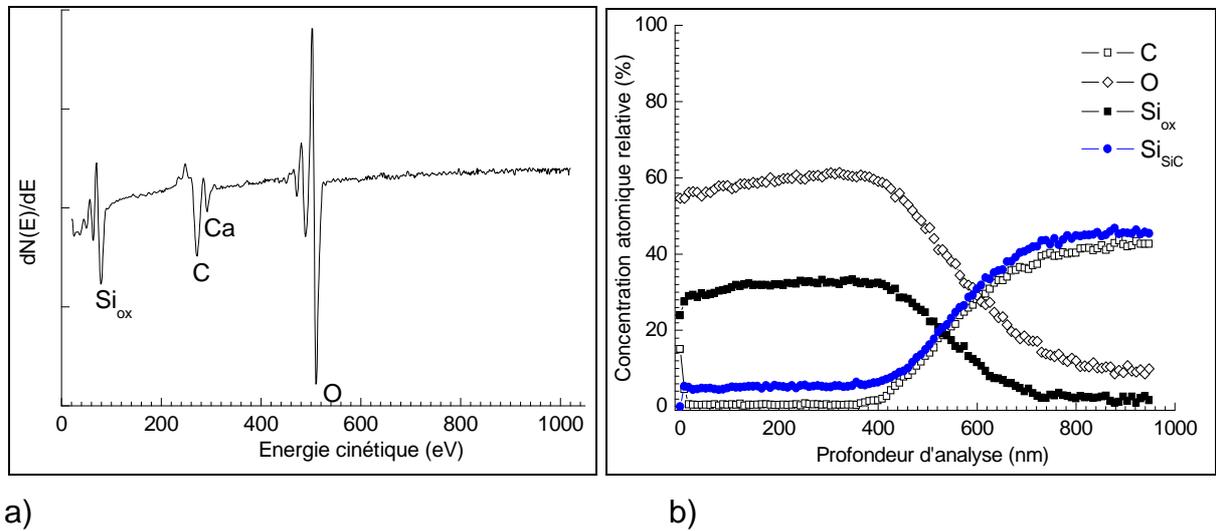
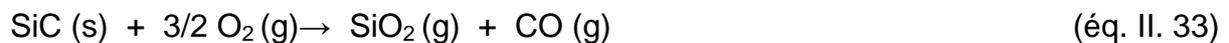


Figure II.16 : Spectre AUGER de la surface de l'échantillon de SiC après traitement ($t=120$ s), $T_{max} = 1100$ K

- a) Analyse de surface
 b) Profil en profondeur

Les clichés MEB des surfaces du carbure de silicium, avant et après traitement (Figure II.14), permettent d'observer un changement de surface entre l'échantillon traité et l'échantillon non-traité. En effet, sur l'échantillon non traité (Figure II.14 a) et c)), on observe des stries à la surface de l'échantillon qui disparaissent après traitement (Figure II.14 b) et d)). Ceci est probablement dû au décapage de la surface par l'oxygène lors de l'allumage du plasma ainsi qu'à la formation d'une couche de silice résultant de l'oxydation de la surface. On peut alors remarquer une différence de couleur sur l'échantillon traité par plasma qui peut traduire une différence d'épaisseur de la couche de silice. D'après la spectroscopie d'électron Auger (Figure II.15 et Figure II.16), on retrouve une couche de silice (d'environ 400 nm) à la surface de l'échantillon, due à son oxydation. Ce qui confirme un changement de surface pendant le traitement.

Soumis à l'oxygène contenu dans le plasma, la surface du carbure de silicium s'oxyde pour se transformer en silice par la réaction suivante ^[18,19]:



Cette couche de silice a un effet protecteur vis-à-vis de l'oxydation en limitant la diffusion de l'oxygène jusqu'à environ 1500°C.

D'où l'idée de passiver l'échantillon de carbure de silicium avec de la silice qui de plus, est un semi-conducteur de type n et dont le coefficient de recombinaison est plus faible que celui du SiC.

IV.5.b Echantillon de SiC + Silice

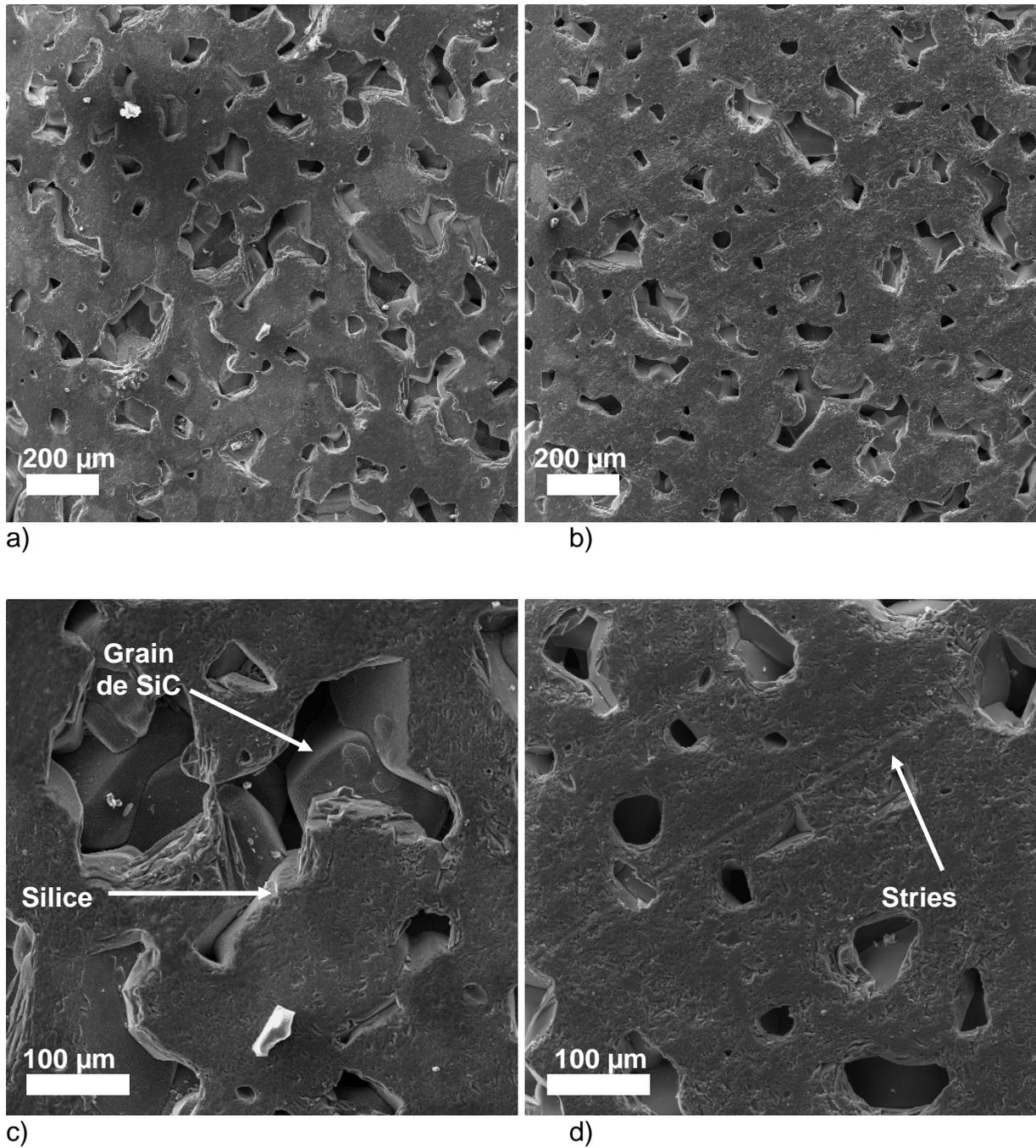


Figure II.17: Clichés MEB d'un échantillon de SiC + Silice

- a) Non traité, x 70
- b) Traité par plasma ($t = 120$ s), $T_{max}=1100$ K, x 70
- c) Non traité, x 200
- d) Traité par plasma ($t = 120$ s), $T_{max}=1100$ K, x 200

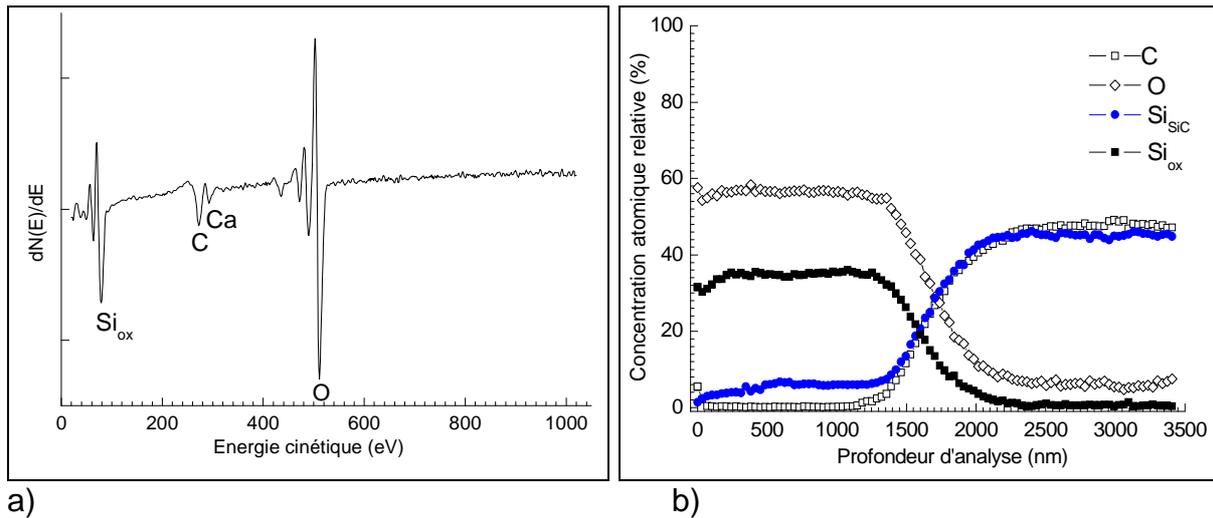


Figure II.18 : Spectre AUGER de la surface de l'échantillon de SiC+Silice après traitement ($t=120$ s), $T_{max} = 1100$ K
a) Analyse de surface
b) Profil en profondeur

Une fois encore, les clichés MEB (Figure II.17a) et b)), montrent une modification de la surface après traitement avec l'apparition de stries (b) et une surface altérée (a).

Concernant les analyses AES (Figure II.18), on remarque la présence de silicium oxydé à la surface de l'échantillon. Ce qui est cohérent avec le fait d'avoir passivé le carbure de silicium avec de la silice. L'analyse en profondeur confirme le dépôt de silice. En effet contrairement au SiC pour lequel la couche de silice provenait uniquement de l'oxydation (épaisseur : ≈ 400 nm), dans ce cas l'épaisseur de la couche de silice est d'environ 1500 nm pour un dépôt supposé de 1300 μm . On peut supposer qu'à l'interface, une partie du carbure de silicium s'est oxydé. Ce qui expliquerait cette épaisseur plus importante, mixte entre la passivation et l'oxydation de la surface.

IV.5.c Echantillon de SiC + Cr + Silice

Pour cet échantillon, l'état de surface est identique à celui de l'échantillon SiC + Silice du fait de l'épaisseur de la couche de silice (1300 nm) qui est exposée au plasma. En effet la couche de chrome n'a pas d'influence sur l'état de surface de l'échantillon étant donné qu'elle est protégée.

Les analyses AES sont par contre très intéressantes pour cet échantillon. Tout d'abord, il faut préciser que pour cet échantillon, les analyses ont été réalisées en son centre et sur le bord. Pour ces deux cas (Figure II.20), on remarque la présence de silice déposée par PECVD, ce qui nous conforte dans le fait que l'état de surface est identique à celui de l'échantillon SiC + Silice. Ensuite, on note également la présence de la couche de chrome (d'une épaisseur d'environ 1000 nm) (Annexe II.1). Celle-ci diffuse dans le SiC sur environ 800 nanomètres.

On peut également observer (Figure II.21) que pour l'analyse réalisée au bord de l'échantillon, le chrome est présent en surface (épaisseur inférieure à 100 nm). Ceci est probablement dû à des effets de bords lors du dépôt de chrome. De plus, il y a un décalage de profondeur entre la couche de chrome au centre de l'échantillon et celle au bord de l'échantillon. Ceci est dû à l'épaisseur de silice qui est plus importante au bord (1773 nm) qu'au centre (1545 nm), ce qui est également dû aux effets de bord.

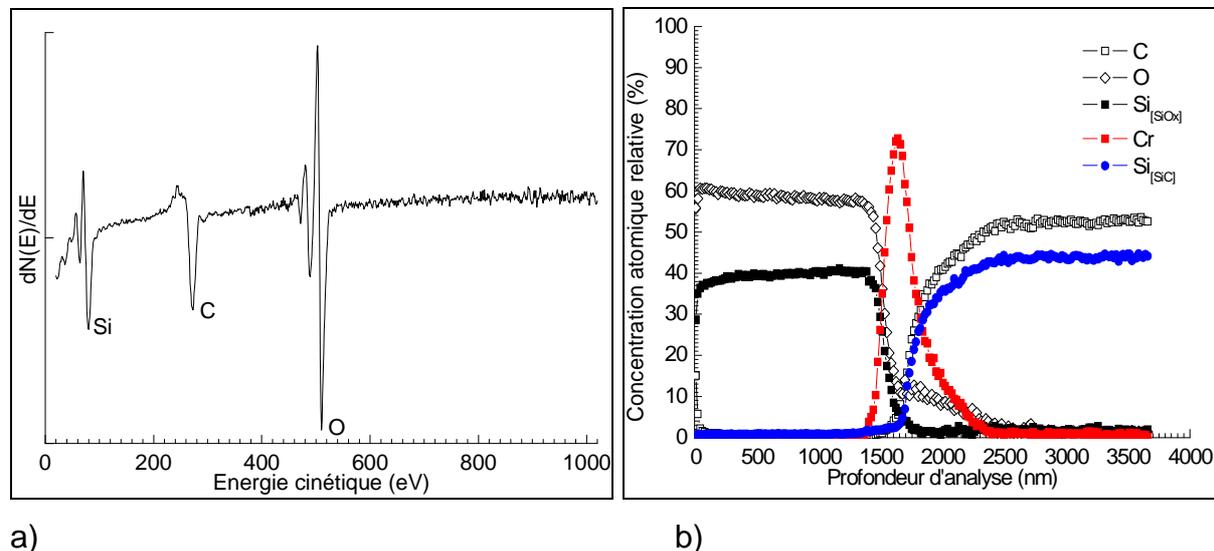


Figure II.19 : Spectre AUGER de la surface de l'échantillon de SiC +Cr + Silice non traité

- a) Analyse de surface
- b) Profil en profondeur

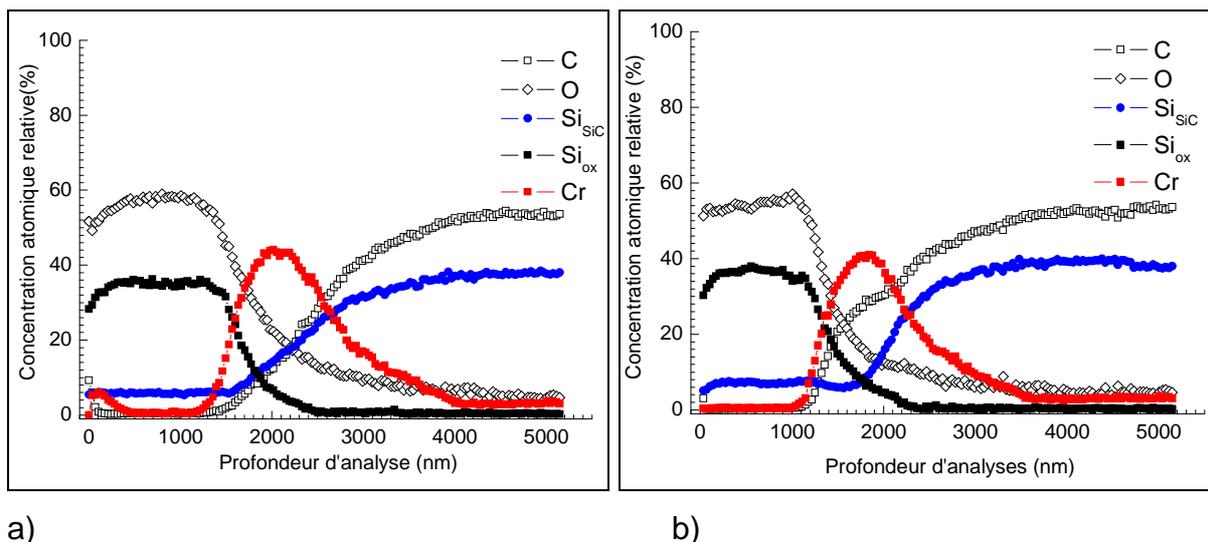


Figure II.20 : Profil AUGER en profondeur de l'échantillon de SiC+Cr+Silice après traitement ($t=120$ s), $T_{max} = 1100$ K

- a) Bord de l'échantillon
- b) Centre de l'échantillon

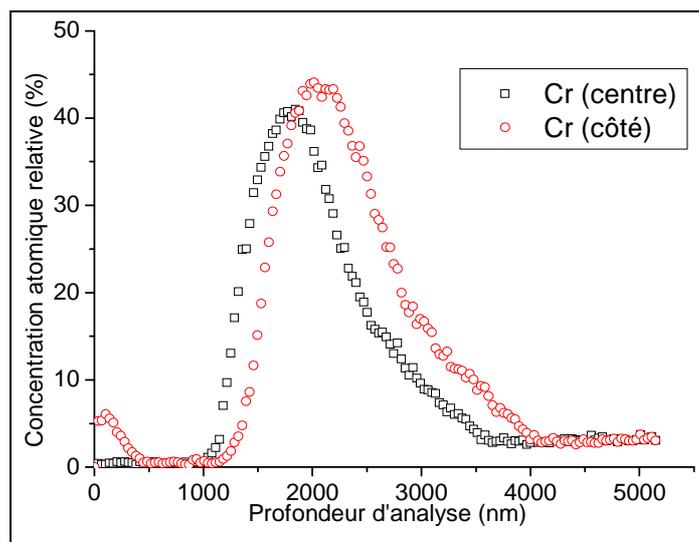


Figure II.21 : Comparaison des profils AUGER en profondeur du chrome au centre et au bord de l'échantillon SiC + Cr + Silice après traitement ($t=120$ s), $T_{max} = 1100$ K

Sur la Figure II.22, on peut remarquer que la concentration en carbone est constante ou varie très peu, sur environ 200 nm, et qui correspond à la couche de chrome.

Or d'après la littérature ^[20,21,22], à partir d'une certaine température de chauffage (923 K), en présence de carbone et de chrome, un carbure de chrome peut se former .

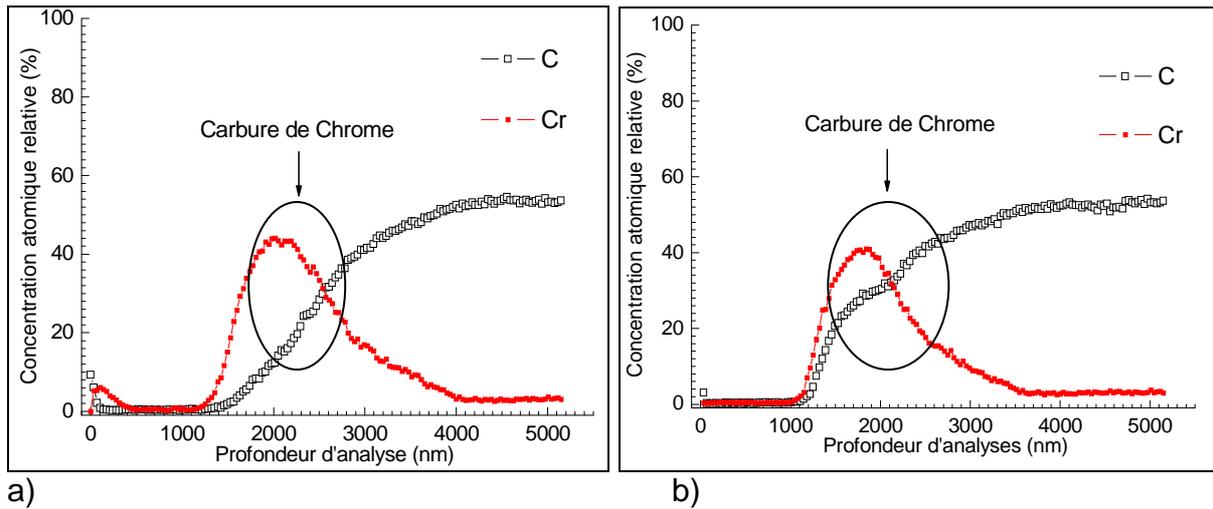


Figure II.22 : Profils AUGER en profondeur du chrome et du carbone de l'échantillon SiC + Cr + Silice après traitement ($t=120$ s), $T_{max} = 1100$ K
a) Bord de l'échantillon
b) Centre de l'échantillon

IV.5.d Echantillon de SiC + Cr

Les résultats de cet échantillon sont les plus difficiles à interpréter. En effet, les analyses MEB, montrent clairement une couche de chrome avant traitement (Figure II.23 a) et c)). Or après traitement, il semble que la couche de chrome ait disparu (Figure II.25) et qu'une couche de silice se soit formée, étant donné l'état de surface très proche de celui du carbure de silicium après traitement (Figure II.14 b) et d)).

En effet les analyses AUGER confirment cette hypothèse, en ne détectant pas de chrome mais une couche de silice.

Toutefois ces analyses sont en contradiction avec des analyses EDX, qui elles détectent du chrome. Le problème de cette analyse, est qu'elle ne rend pas compte des épaisseurs de couche (Figure II.26).

Mais il apparaît avec une grande certitude qu'une partie du chrome s'évapore lors du traitement. Mais à partir de quelle température ? D'autant plus qu'il faut rappeler que cet échantillon a le coefficient de recombinaison le plus faible des quatre échantillons à 1100 K.

On peut supposer qu'une faible quantité de chrome, non détectable par spectroscopie d'électron Auger, reste en surface et modifie suffisamment les propriétés recombinantes de notre surface. Ce qui en fait le meilleur échantillon vis-à-vis de la recombinaison de l'oxygène atomique, parmi les quatre testés.

Une autre hypothèse serait que le profil AUGER ait été réalisé dans un trou vu l'aspect poreux de l'échantillon.

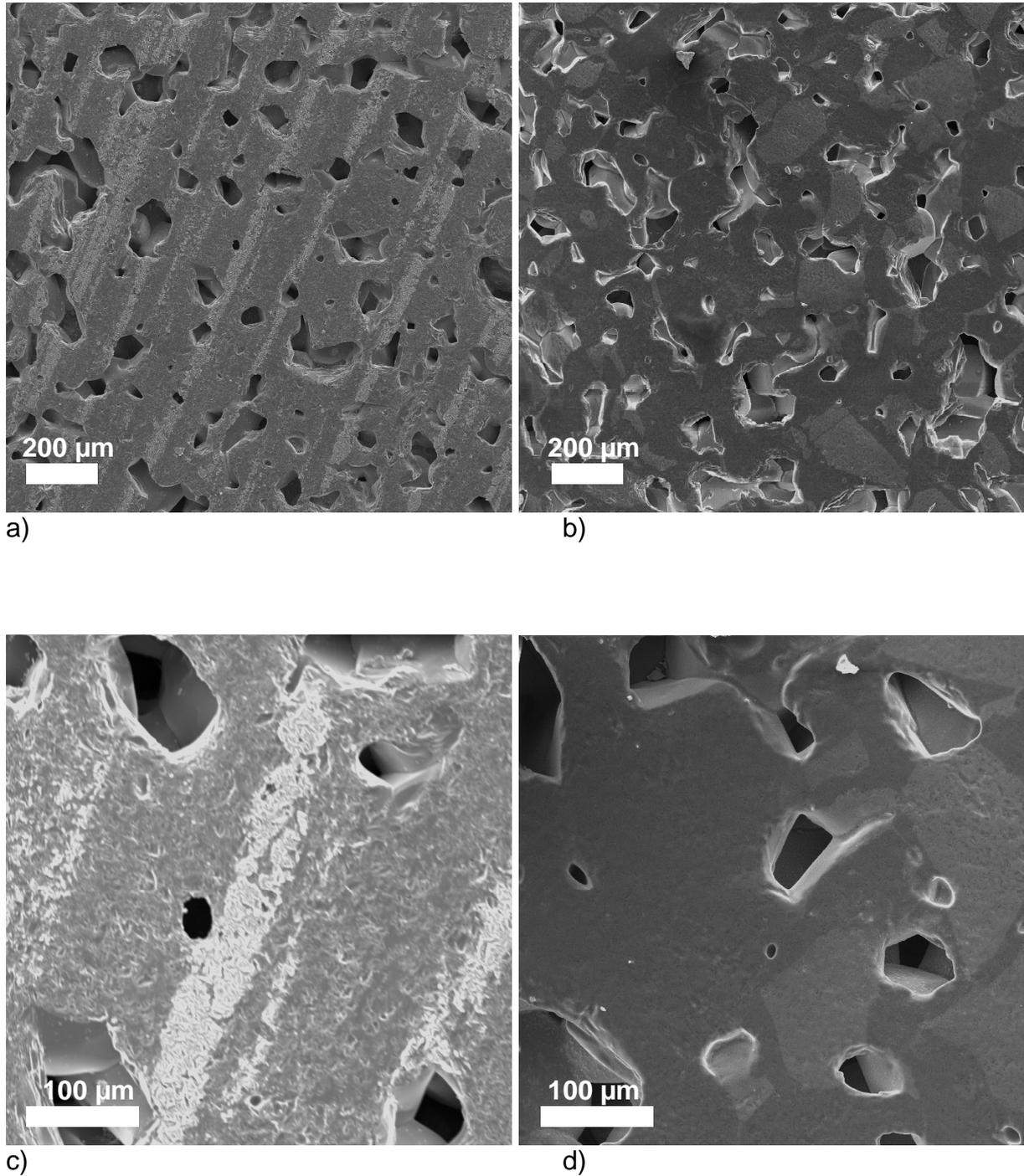


Figure II.23: Clichés MEB d'un échantillon de SiC + Cr

- a) Non traité, x 70**
- b) Traité par plasma ($t = 120$ s), $T_{max}=1100$ K, x 70**
- c) Non traité, x 220**
- d) Traité par plasma ($t = 120$ s), $T_{max}=1100$ K, x 220**

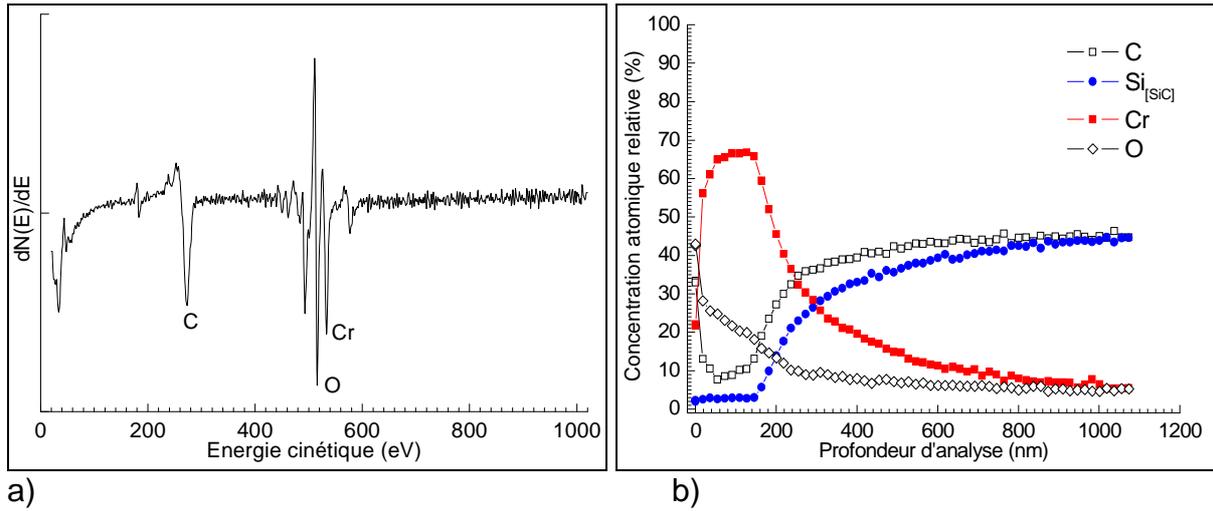


Figure II.24 : Spectre AUGER de la surface de l'échantillon de SiC + Cr non traité

- a) Analyse de surface
- b) Profil en profondeur

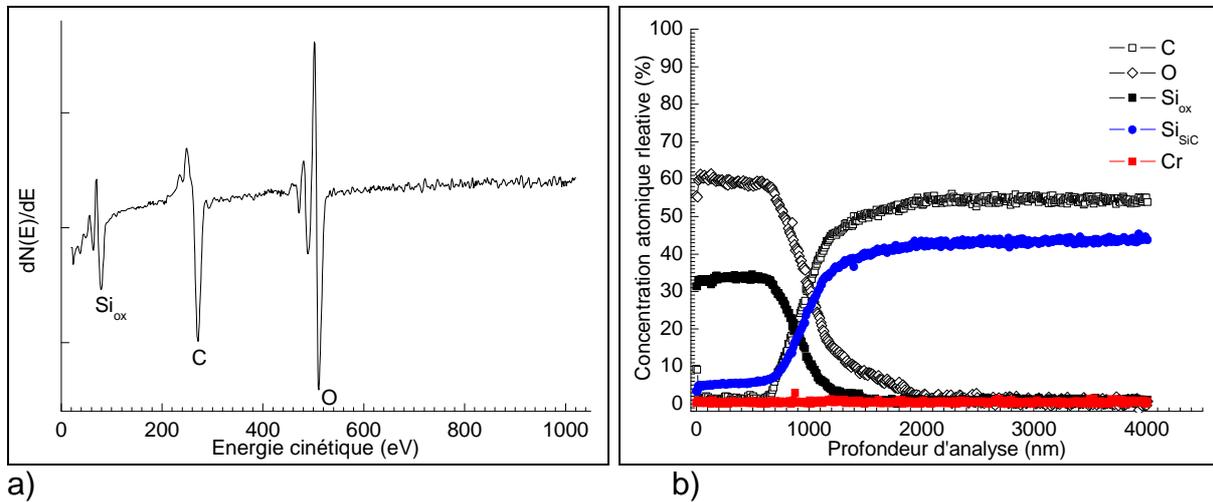


Figure II.25 : Spectre AUGER de la surface de l'échantillon de SiC +Cr traité par plasma ($t=120s$), $T_{max}= 1100 K$

- a) Analyse de surface
- b) Profil en profondeur

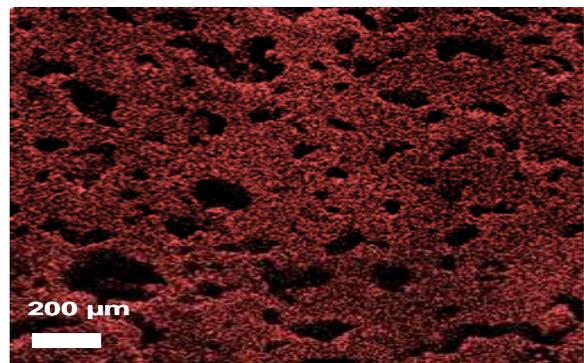
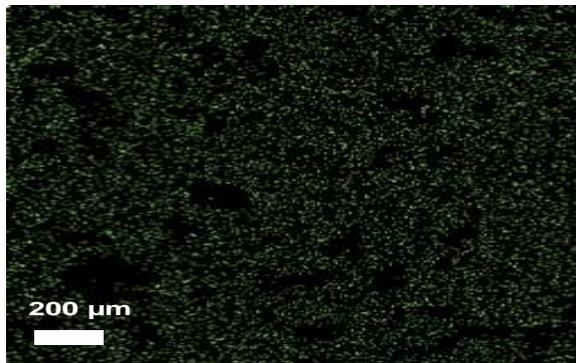


Figure II.26 : Cartographie EDX de l'échantillon de SiC + Cr traité par plasma ($t=120 s$), $T_{max}=1100 K$

- a) Cr K x 60
- b) Cr L x 60

Il semble nécessaire d'étudier une nouvelle fois ce type d'échantillon et surtout déterminer à partir de quelle température le chrome s'évapore. Il s'agirait plus d'un problème d'adhésion de la couche que d'un problème de température de traitement. Sachant que la température maximum de traitement de nos échantillons est 1100 K et que les températures de fusion et d'évaporation du chrome sont respectivement 2130 K et 2945 K.

CONCLUSION

L'objectif de cette première partie expérimentale était de comprendre le processus de transfert de matière et de chaleur entre une cible céramique (vierge, dopée, passivée), et un flux d'atomes d'oxygène pour mesurer une grandeur macroscopique appelée catalycité, qui traduit l'échauffement des matériaux.

En effet, lors du retour dans l'atmosphère d'un engin spatial, son bouclier thermique subit de fortes contraintes résultant des flux énergétiques très élevés conduisant à l'échauffement de la surface jusqu'à des températures de 2000 K au niveau du nez de l'engin. Ce flux thermique provient essentiellement de la recombinaison de l'oxygène atomique produit par l'onde de choc provoquée par la vitesse supersonique de l'engin. Il faut donc diminuer le plus possible cette recombinaison en changeant les propriétés de surface de notre céramique.

Dans un premier temps, la technique utilisée pour mesurer le coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique, la spectroscopie d'émission par actinométrie, a été décrite.

La partie expérimentale a été réalisée sur des matériaux à base de carbure de silicium, sans dépôts, dopé au chrome, passivé à la silice, ou dopé au chrome et passivé à la silice. Ces matériaux sont tous des semi-conducteurs de type n (recombinant moins que les semi-conducteurs de type p), et répondent à une problématique de diminution de la recombinaison.

Dans notre cas, il a été remarqué que les échantillons dopés et/ou passivés, permettaient une diminution de la recombinaison d'environ 40 % à 1100 K et que le plus efficace était celui dopé au chrome.

Les analyses de surface et en profondeur nous ont permis de constater la formation d'une couche protectrice de silice pour l'échantillon de carbure de silicium, et de constater des phénomènes de diffusion du chrome pour les autres échantillons. Toutefois, une incohérence persiste pour l'échantillon dopé au chrome.

Ceci étant, il est nécessaire de corréliser ces changements de recombinaison avec le vieillissement du matériau, car ces propriétés de surface s'en retrouvent fortement modifiées. C'est dans cette intention, que ces mécanismes de vieillissement seront étudiés dans le chapitre suivant.

ANNEXES

ANNEXE II.1: LA SPECTROSCOPIE DELECTRON AUGER

Présentation de la technique

La Spectroscopie d'Electron Auger (AES) est l'une des techniques d'analyse, la plus utilisée pour l'analyse chimique de l'extrême surface d'un matériau composé d'une surface solide ou d'une interface. L'AES utilise un faisceau d'électrons primaires pour exciter la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires qui sont émis à la suite d'un processus de désexcitation d'un atome doublement ionisé, sont analysés et leur énergie cinétique est déterminée. L'énergie des électrons Auger est caractéristique de l'élément à partir duquel elle a été émise. L'élément et la quantité de celui-ci sont déterminés à partir de l'énergie cinétique et l'intensité des pics Auger. La nature du processus d'analyse de surface Auger est telle que les électrons AES ne peuvent s'échapper vers l'extérieur (2 - 3 nm) d'une surface solide, uniquement à leur énergie caractéristique. Cet effet fait de l'AES une technique d'analyse de surface extrêmement sensible.

L'analyse AES fournit des informations détaillées sur la composition élémentaire des matériaux et, dans certains cas (quand les électrons de valence sont concernés), sur les états chimiques des atomes de surface. Tous les éléments du tableau périodique (excepté l'hydrogène et l'hélium) sont détectés avec un effet modéré de la matrice.

En combinant l'analyse Auger avec une gravure ionique de la surface, un profil de composition des éléments en fonction de la profondeur peut être réalisé.

Les données brutes du profil en profondeur consistent en un signal élémentaire crête à crête en fonction du temps de pulvérisation. Mais elles sont plus couramment présentées (dans le cas du profil en profondeur) par la concentration élémentaire en fonction du temps d'érosion. Par conséquent, une conversion du temps de pulvérisation mesuré ainsi qu'une conversion de l'intensité du signal de la concentration élémentaire, sont nécessaires. Afin de déterminer le taux d'érosion, un matériau de référence à épaisseur certifiée est utilisé.

L'analyse quantitative est obtenue en utilisant des facteurs de sensibilité élémentaire (SF). La sensibilité relative, S_x , entre un élément, X, et l'argent peut être obtenue à l'aide des spectres standards d'Auger acquis dans les mêmes conditions d'analyse en utilisant :

$$S_x(E_p) = \left(\frac{A+B}{A} \right) \frac{I_x}{S_{Ag} I_{Ag}}$$

où I_x et I_{Ag} sont respectivement les amplitudes pic-à-pic de l'élément X et de l'argent. S_{Ag} est le facteur de sensibilité de l'argent et, A et B sont les indices de formule chimique du composé $X_A Y_B$.

La concentration atomique (C) d'un élément X dans l'échantillon est donnée par :

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum (I_i/S_i)}$$

où I_x est l'intensité du signal Auger de l'échantillon inconnu et S_i est le rapport facteur de sensibilité relative de l'élément pur i. La somme concerne les ratios de tous les autres éléments présents dans l'échantillon.

Taux d'érosion et calibration de l'échelle de profondeur

Afin de caractériser précisément la couche d'oxyde en surface et estimer son épaisseur, un taux d'érosion approprié doit être utilisé. La vitesse d'érosion de surface est décrite par un taux de gravure instantanée $\dot{z} = dz/dt$ qui représente la profondeur moyenne érodée z en fonction du temps d'érosion t . Une méthode utilisée pour déterminer le taux d'érosion \dot{z} est de mesurer le temps requis pour éroder une couche d'épaisseur connue.

Un film mince (100 nm) de silice (SiO_2) déposé sur silicium a été utilisé comme matériel de référence à épaisseur certifiée, et les paramètres du canon à ions ont été fixés de manière à obtenir un taux d'érosion convenable.

Dans la Figure annexe II.1.1, le profil de profondeur SiO_2/Si a été tracé en fonction du temps d'érosion. La mesure a été effectuée en utilisant un faisceau d'ion positif d'argon accéléré à 2 keV et porté sur l'échantillon. Le faisceau balaie une surface de 1x1 mm et la pression, dans la section de formation de l'ion du canon, a été fixée à 15 MPa.

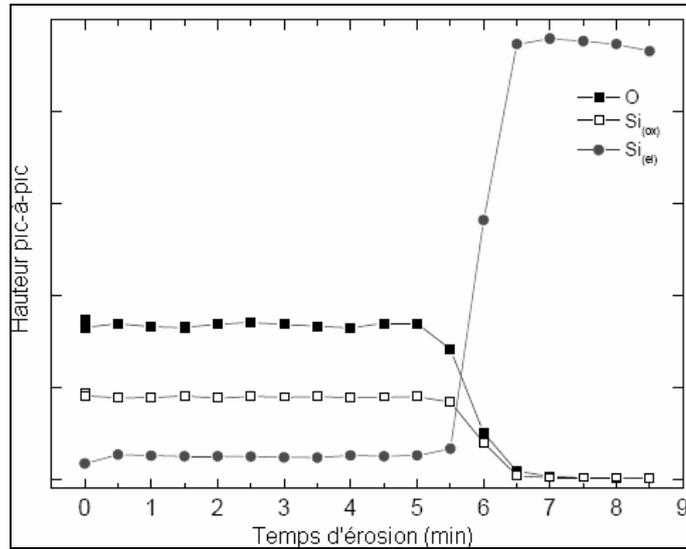


Figure annexe II.1.1 : Profil Auger en profondeur sur le matériel de référence Silice (100nm) sur silicium

Le temps d'érosion à l'interface est déterminé entre 84% et 16% du changement d'intensité à l'interface (Figure annexe II.1.2). Un taux d'érosion de 17.1 nm/min a été déterminé dans ce cas.

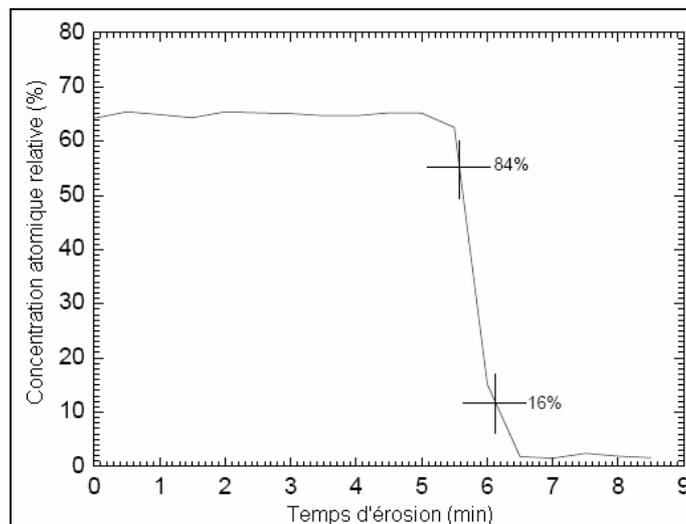


Figure annexe II.1.2 : Temps d'érosion de l'interface mesuré entre 16 et 84 % du changement d'intensité à l'interface pour l'oxygène

La Figure annexe II.1.3 montre un profil en profondeur de l'échantillon référence. Une faible quantité ($\approx 6\%$) de silicium élémentaire est détectable dans la couche d'oxyde. Cette présence peut être attribuée au phénomène connu de réduction du film mince de silice sous le bombardement d'électrons.

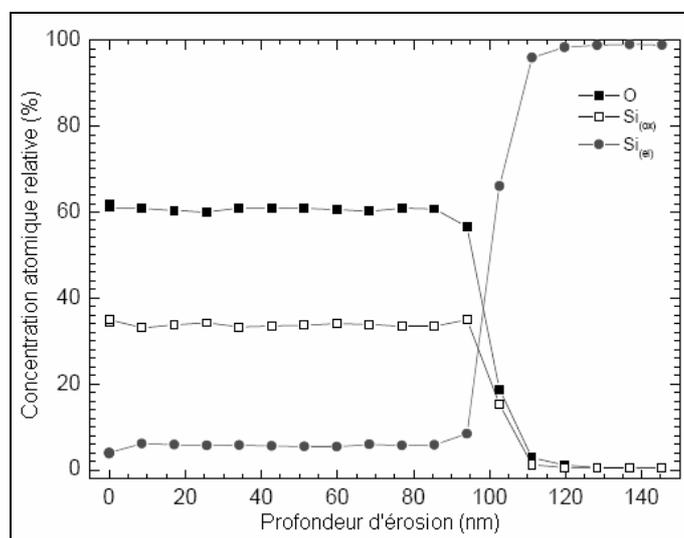


Figure annexe II.1.3 : Concentration atomique relative en fonction de la profondeur d'érosion. Profil AES en profondeur

Conditions expérimentales

Les mesures d'AES sont réalisées avec l'appareil PHI model 4200 Thin Film Analyzed, équipé d'une résolution variable Cylindrical Mirror Analyzer (CMA) et canon à électron coaxial. La pression du système est de 1.6×10^{-9} Pa. Les profils en profondeur sont obtenus en alternant érosion et cycle d'acquisition. Un faisceau d'ion Ar^+ de 2 keV balayant une surface de 1 mm^2 , grave l'échantillon tandis qu'un faisceau d'électron excite les électrons Auger.

Analyses AES de surface

Un scan de l'intervalle entier des énergies d'électron Auger (20 à 1020 eV) est effectué pour détecter et dénombrer les électrons Auger. Les analyses donnent des informations à propos de la présence d'éléments, de contamination sur l'extrême surface (2 à 20 couches atomiques) de l'échantillon. En prenant en compte le facteur de sensibilité élémentaire, une quantification est possible.

Les paramètres d'acquisition sont les suivants :

Energie

Limite inférieure : 20 eV

Limite supérieure : 1020 eV

eV par étape : 1.0

Temps d'acquisition

Balayage : 5

Temps étape : 20 ms

Analyses AES en profondeur

En combinant les mesures AES avec un bombardement d'argon, la couche de surface peut être gravée et des analyses peuvent être réalisées sur de nouvelles couches après chaque gravure. Cela permet d'obtenir la concentration relative d'un élément en fonction de la profondeur.

Les paramètres d'acquisition sont les suivants :

Energie

	C-Ca	O-Cr	Si
Limite inférieure (eV) :	230	480	30
Limite supérieure (eV) :	330	550	110
eV par étape :	0.5	0.5	0.5

Temps d'acquisition

Balayage : 5

Temps étape : 20 ms

Intervalle d'érosion (min)

0.5-2

ANNEXE II.2: L'EVAPORATION PAR FAISCEAU D'ELECTRONS [23]

La technique de dépôt par évaporation par faisceau d'électrons consiste à déposer dans un premier temps une pastille ou des grains (de chrome dans notre cas) dans un creuset.

Un faisceau d'électrons à haute énergie est dirigé sur le matériau avec un certain courant (courant du filament). L'énergie cinétique des électrons est convertie en chaleur au point d'impact. Le faisceau d'électrons peut faire fondre et évaporer tout type de matériau dans la mesure où l'apport calorifique est supérieur aux pertes. Le faisceau est concentré à la surface du matériau si bien que le matériau en fusion peut être contenu dans un récipient refroidi.

En fait, seule la surface du matériau est en fusion. Le matériau en contact avec les parois du creuset est solide. Ceci élimine les problèmes de contamination par le creuset et permet de déposer des couches de très grande pureté.

Les avantages de cette technique sont la pureté des couches déposées et le contrôle de l'épaisseur des films.

Voici deux schémas (Figure Annexe II.2 1) expliquant le principe du dépôt :

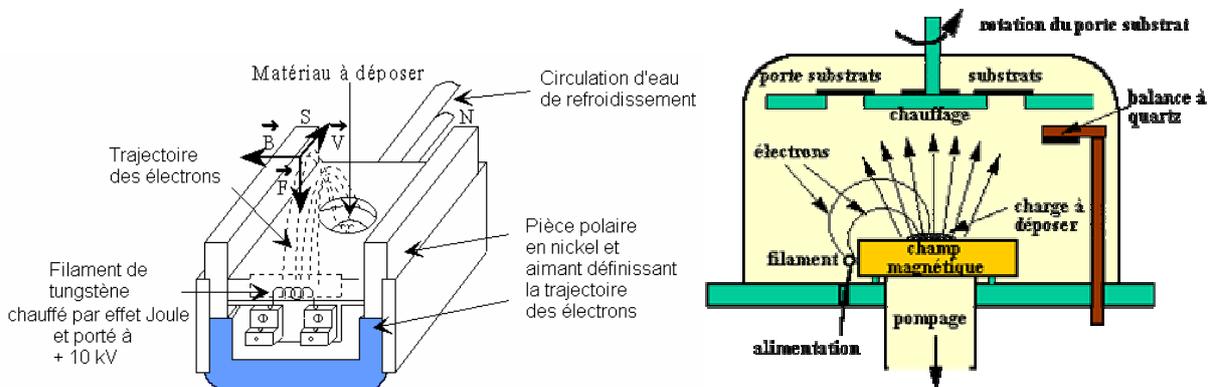


Figure Annexe II.2 1: Principe du dépôt par canon à électrons

Dans notre cas, l'évaporateur est un Système Plassys MEB 550 S qui propose une enceinte de dépôt séparée de celle du canon à électrons par une électro-vanne ce qui évite la remise à l'air des creusets de déposition lors du chargement des échantillons. Le vide limite de l'enceinte est de $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Le canon à électrons a une puissance de 10kW et est de type Telemark.

ANNEXE II.3 : LA PECVD ^[24] ^[25]

Lorsque la réaction est activée thermiquement mais assistée d'une autre source d'énergie, il s'agit de PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) et PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) pour les procédés assistés plasma. C'est la gamme de température utilisée qui permet de les distinguer.

Les besoins croissants notamment dans le domaine de l'électronique ont amené le développement de nouvelles techniques afin d'abaisser les températures d'élaboration pour diminuer considérablement les contraintes internes dans les matériaux. Après avoir réussi à abaisser les températures de dépôts, le taux d'impuretés a dû être maîtrisé afin de contrôler le dopage de certains matériaux. Le procédé PECVD répond à ces attentes.

La formation du plasma dans les réacteurs PECVD résulte de l'accélération des quelques charges naturellement présentes dans le gaz plasmagène sous l'effet du champ électrique assuré par le système de couplage. Les électrons vont alors acquérir une énergie assez importante qu'ils transfèrent en partie lors des collisions avec les molécules du gaz plasmagène. Elles induisent également des phénomènes d'ionisation et de dissociation qui permettent d'entretenir la décharge et conduisent à l'apparition de nouvelles espèces qui vont à leur tour entrer en collision avec les électrons.

Dans les procédés PECVD, la température des électrons est de l'ordre de 10^4 à 10^5 K alors que la température des espèces lourdes se situe entre 500 et 1000 K. Cette technique permet d'avoir des vitesses de déposition supérieures à celles de la CVD thermique grâce à une meilleure réactivité et à la possibilité d'accélérer vers le substrat les particules ionisées.

Pour la PECVD, la décharge capacitive RF est la plus utilisée, en particulier pour les dépôts de semi-conducteurs ^[26]. Elle se réalise au sein d'une enceinte sous vide dans laquelle sont placées deux électrodes planes espacées d'une distance l appelée espace inter-électrode et à laquelle est relié un générateur RF.

Le voltage typique V_{rf} pour ce type de décharge est de l'ordre de 100-1000V pour des puissances allant de 50 à 2000 W, la distance inter-électrode est comprise entre 2 et 10 cm, les pressions de travail se situent entre 10-100 Torr et la fréquence la plus utilisée est de 13.56 MHz [27]. Cette décharge a comme avantage de ne pas être perturbée par le dépôt sur les électrodes.

La PECVD est un phénomène de nucléation par clusters favorisée par la décharge capacitive RF [28]. C'est une croissance tridimensionnelle c'est-à-dire que la nucléation ne peut avoir lieu que sur certains sites de surface appelés centre de nucléation. La formation d'une couche continue se fait suite à la coalescence de nucléis formés en surface ou provenant du plasma (clusters).

Voici un schéma (Figure Annexe II.3 1) expliquant le principe de la PECVD :

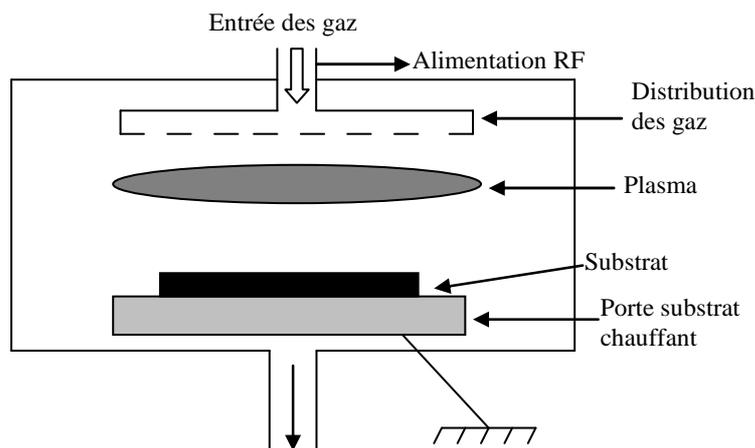


Figure Annexe II.3 1 : Principe de la PECVD

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.W. Coburn, M. Chen, " *Optical Emission Spectroscopy of Reactive Plasma : A Method for Correlating Emission Intensities to Reactive Particle Density* ", Journal of Applied Physics, Vol 51, n°6, p.3134, 1980
- [2] R. D'Agostino, F. Cramossa, V. Colaprico, R. D'Ettole, " *Mechanisms of Etching and Polymerization in Radiofrequency Discharges of CF₄-H₂, CF₄-C₂F₄, C₂F₆-H₂, C₃F₈-H₂* ", Journal of Applied Physics, Vol. 54, p.1284, 1983
- [3] F. Nguyen-Xuan, " *Conception d'un protocole de mesure de la catalycité des matériaux sous flux d'oxygène atomique / échelle de catalycité et vieillissement rapide des surfaces* ", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 1997
- [4]] F. Nguyen-Xuan, O. Mallard, S. Cavadias, J. Amouroux, A. Le Bozec, M. Rapuc, " *Catalycity Measurements on Metallic and SiC Materials in a Pulsed Plasma Reactor* ", Proceeding of the 2nd European Symposium on Aerothermo-Dynamics for Space Vehicles, Noordwijk, The Netherlands, p.457-461, 1994
- [5] S. Pietre, " *Utilisation de l'actinométrie comme nouvelle méthode d'études des mécanismes de recombinaison catalytiques de l'oxygène atomique dans les plasmas d'air hors équilibre. Application au SiC-SiC matériau candidat au système de protection thermique de l'avion spatial Hermès* ", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 1990
- [6] G. Fournier, " *Réactivité dans les plasmas* ", Ecole d'Eté, Aussois, Editions de Physique, 1983
- [7] P. Cauquot, S. Cavadias, J. Amouroux, " *Heat Transfer from Oxygen Atoms Recombination on Silicon Carbide. Chemical Evolution of the Material Surface* ", High Temperature Material Processes, Volume 4, Number 3, 2000
- [8] M.F. Golde, A.E. Roche et F.Kaufman, " *Absolute Rate Constant for the O+NO Chemiluminescence in the Near Infrared* ", Journal of Chemical Physics, Vol. 59, n°8, p.3953-3959, 1973
- [9] P. Panafieu, " *Etude d'une décharge luminescente d'oxygène par spectroscopie v.u.v* ", Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay, 1986
- [10] J. Nahorny, " *Etude de la cinétique d'une décharge électrique dans les mélanges azote-oxygène* ", Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay, 1994
- [11] C. Guyon, " *Catalycité de matériaux céramiques et semi-conducteurs sous flux d'oxygène atomique. Etudes expérimentales et modélisation* ", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2003

- [12] L. Benabdelmoumène, " *Vieillessement des matériaux de protection des véhicules spatiaux. Etude du processus d'oxydation et des techniques de régénération de leurs propriétés catalytiques* ", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2007
- [13] S. C. York, M. W. Abee, D. F. Cox, " *α -Cr₂O₃ (1012): Surface Characterization and Oxygen Adsorption*", Surface Science 437, p.386-396, 1999
- [14] P. Dolle, M. Alnot, J. J. Ehrhardt Et A. Cassuto, " *Etude par Spectroscopie de Photoélectrons et d'Electrons Auger des Etapes Initiales de l'Oxydation du Chrome Polycristallin* ", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 17, p.299-321, 1979
- [15] C. Jardin, P. Michel, " *Oxydation de la Face (111) d'un Monocristal de Chrome* ", Surface Science 71, p.575-582, 1978
- [16] A. Machet, " *Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température* ", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2004
- [17] C. Guyon, S. Cavadias, I. Mabile, M. Moscosa-Santillan, J. Amouroux, " *Recombination of Oxygen Atomic Excited States Produced by Non-Equilibrium RF Plasma on Different Semiconductor Materials : Catalytic Phenomena and Modelling*", Catalysis Today 89, p.159–167, 2004
- [18] Y. Ogura, T. Morimoto, " *Mass Spectrometric Study of Oxidation of SiC in Low-Pressure Oxygen*", Journal of The Electrochemical Society, 149 (4) J47-52, 2002
- [19] G. Herdrich, M. Fertig, S. Pidan and M. Auweter-Kutz, " *Oxidation Behavior of Siliconcarbide-Based Materials by Using New Probe Techniques*", Journal of Spacecraft and Rockets, Vol.42, N°5, p.817-824, Sep tember-October 2005
- [20] Omayma Abdel Gawad, M.H. Abou Tabl, Z. Abdel Hamid, S.F. Mostafa, " *Electroplating of Chromium and Cr-carbide Coating for Carbon Fiber*", Surface & Coatings Technology 201, p.1357–1362, 2006
- [21] O. Mitsuyuki Cintho, E. Aparecida Peixoto Favilla, J. Deodoro Trani Capocchi, " *Mechanical–Thermal Synthesis of Chromium Carbides*", Journal of Alloys and Compounds 439, p.189–195, 2007
- [22] Y. Hasebe, k. Kondoh and K. Morita, " *Sputtering of Metal Layers Deposited on Graphite at Elevated Temperatures*", Journal of Nuclear Materials 162-164, p.945-950, 1989
- [23] D. L. Smith, Mc Graw-Hill, " *Thin film Deposition - Principles & Practice*", International Editions, 1995

[24] Sélim Dagdag, " *Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température -haute tension* ", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005

[25] F. Dossanti, " *Comparaison de procédés de dépôt de couches minces semi-conductrices à partir de précurseurs organométalliques. Cas des réacteurs à flux alternés en phase vapeur (ALCVD) et réacteur plasma diode hors équilibre (PACVD)* ", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2003

[26] W.J. Goedheer, " *Lecture Notes on Radio-Frequency Discharges DC Potentials, Ion and Electron Energy Distributions* ", Plasma Sources Sci. Technol. 9, p.507-516, 2000

[27] H. Conrads, M. Schmidt, " *Plasma Generation and Plasma Sources* ", Plasma Sources Science Technology 9, p.441-454, 2000

[28] A. Garscaden, B.N. Gauguly, P.D. Healand, J. Williams, " *Overview of Growth and Behaviour of Clusters and Particles in Plasmas*", Plasma Sources Science Technology 3, p.239-245, 1994

CHAPITRE III :

Etude du vieillissement des matériaux

INTRODUCTION

La seconde partie expérimentale de cette étude a pour but de déterminer les mécanismes de vieillissement du matériau dus en partie à la libération d'énergie cinétique lors de la rentrée atmosphérique. En effet, comme nous venons de le voir au cours du chapitre II, des modifications de la surface interviennent lorsque l'échantillon est soumis à la décharge plasma. Ces modifications conduisent au changement du coefficient de recombinaison.

Notons tout d'abord que sous le terme "vieillissement", se cachent plusieurs mécanismes complexes comme l'oxydation de surface, l'oxydation ablative et la diffusion de l'oxygène au cœur du matériau.

En effet, les précédents travaux ^[1] montrent que la surface du carbure de silicium se transforme en silice sous un flux d'oxygène. De plus, on observe un dégagement de CO mettant en évidence une oxydation ablative de la surface. Enfin, il faut tenir compte de la diffusion de l'oxygène au cœur du matériau, qui crée des craquelures en son cœur et qui par conséquent le détruit.

Pour identifier le mécanisme d'oxydation de la matrice, nous proposons d'utiliser le marquage isotopique par O^{18} couplé à la spectrométrie de masse afin d'identifier sélectivement l'ensemble des réactions d'échange ayant lieu à la surface et au cœur du matériau.

L'objectif est également de trouver des barrières à ces phénomènes de vieillissement.

Dans un premier temps, nous étudierons l'effet de couches protectrices (chrome, silice et chrome-silice) contre les phénomènes d'oxydation ablative à l'aide de la spectrométrie de masse en ligne couplée au marquage isotopique de l'oxygène.

Dans un second temps, nous étudierons la diffusion à cœur de l'oxygène, dans ces mêmes matériaux avec toujours comme objectif d'en faire des barrières de diffusion. Nous établirons également une cinétique de diffusion de l'oxygène dans ces matériaux.

I LES PHENOMENES DE VIEILLISSEMENT

Le titrage de l'oxygène atomique par la méthode d'actinométrie permet de déterminer l'évolution du coefficient de recombinaison d'une surface en fonction de la température. La surface est considérée comme idéale, c'est-à-dire que l'oxygène atomique se recombine à la surface du matériau puis est directement désorbé sous forme d'oxygène moléculaire sans modifications chimiques de surface. Or des travaux précédents ^[2] ont montré que la surface du matériau s'oxydait instantanément au contact de l'air. Du coup la recombinaison se fait sur une couche d'oxyde et non sur le matériel lui-même.

De plus, dans le cas où l'oxygène atomique consommé par la surface s'engage dans la formation d'oxydes stables, le flux d'oxygène moléculaire est affecté ^[1]. Cependant le bilan matière étant effectué dans la couche limite et non sur la surface elle-même, ce changement dans le flux d'oxygène moléculaire désorbant ne modifie pas la valeur du coefficient de recombinaison.

Il faut également tenir compte de l'oxydation ablativité avec la formation possible d'espèces gazeuses telles que CO, CO₂, SiO. Sans oublier la diffusion à cœur de l'oxygène au sein du matériau qui crée des craquelures dans le matériau et le détruit.

En considérant l'ensemble des processus ablatifs, l'évaporation de l'oxyde formé (évaporation de SiO dans le cas du SiC) peut conduire à une couche limite enrichie en espèces permettant des recombinaisons en phase gazeuse et non en surface. Ce dernier aspect peut donc avoir un impact sur la valeur du coefficient de recombinaison, dans la mesure où il consommerait de l'oxygène atomique avant qu'il n'atteigne la surface, ce qui modifierait le bilan matière au voisinage de la surface.

En conclusion le bilan matière permet de quantifier l'oxygène atomique consommé près de la surface, mais ne permet pas de distinguer les différentes réactions susceptibles de se produire : recombinaison simple, oxydation, ablation, diffusion... toutes réactions concernant ce que nous appellerons "vieillissement" dans la suite de ce chapitre.

Notre objectif est de tenter d'identifier tous ces phénomènes de vieillissement du matériau.

II IDENTIFICATION DES REACTIONS D'ABLATION

Pour identifier les mécanismes d'oxydation de la matrice nous avons utilisé le marquage isotopique par l'O¹⁸ associé à la spectrométrie de masse qui nous permettra de comprendre les différents mécanismes réactionnels présentés Figure III.1 :

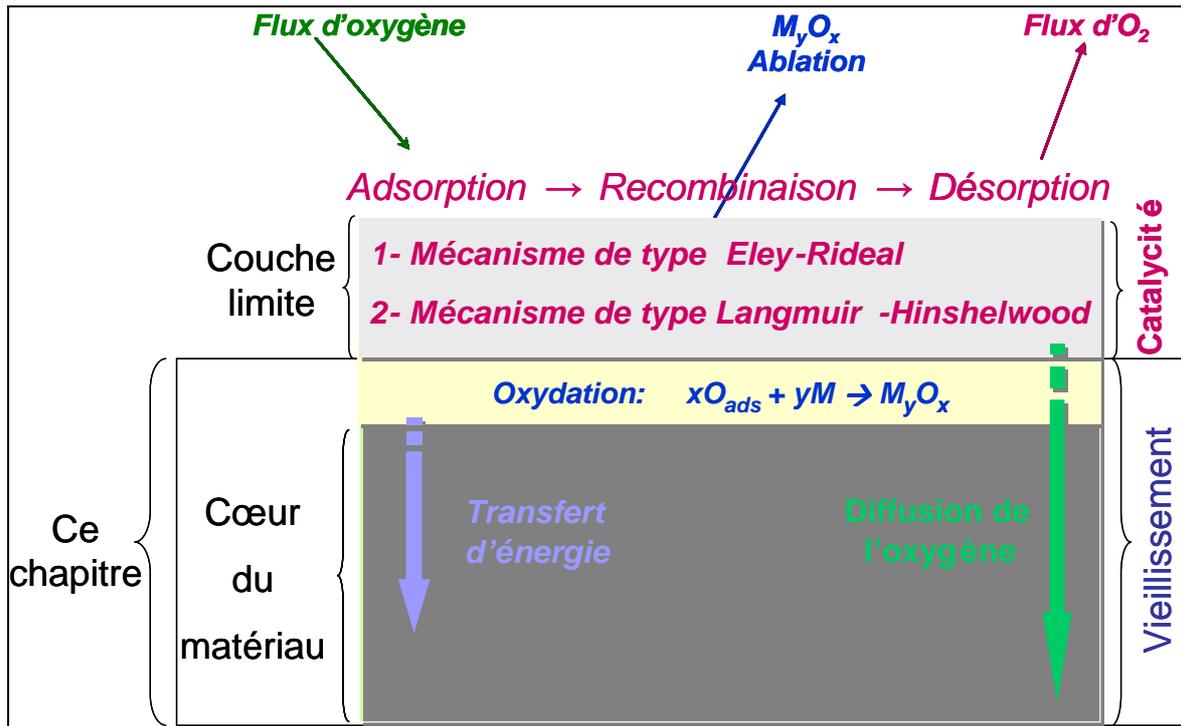


Figure III.1 : Mécanisme de vieillissement à identifier

De plus, dans le cas de l'ablation du carbone, l'utilisation de l'oxygène 16 ou 18 permettra de comprendre le rôle des couches protectrices (chrome et silice). La formation de CO_g^{18} constituera un témoin de la diffusion de l'oxygène à travers des couches d'oxyde. De la même façon, la détection de CO_g^{16} traduira une corrosion du SiC par attaque de l'oxygène. Ce processus permet dès lors de comprendre les processus de vieillissement du matériau et en particulier deux points essentiels des processus mis en jeu : le rôle de la barrière diffusionnelle à l'oxygène et les mécanismes d'échanges à l'interface.

II.1 Les conditions d'analyse

Pour cette étude trois milieux plasmagènes basse pression ont été utilisés, **argon/oxygène** (Plasma I), **azote/oxygène** (Plasma II) et **azote/oxygène/oxygène isotopique** (Plasma III) (Tableau III.1), à des températures allant de 298 K à 1000 K.

	Plasma I	Plasma II	Plasma III
Composition (%)	Ar/ O ₂ (80/ 20)	N ₂ /O ₂ (80/ 20)	N ₂ /O ₂ /O ₂ ¹⁸ (80/18/ 2)
Pression (Pa)	110	110	110

Tableau III.1 : Compositions des milieux plasmagènes

Les ions fragments sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge et leur sélection (Tableau III.2) nous a conduit à procéder par étape, afin d'effectuer leur quantification. Les masses $m/z = 28$ (N₂⁽⁺⁾ ; CO⁽⁺⁾ ; Si⁽⁺⁾) et $m/z = 44$ (CO₂⁽⁺⁾ ; N₂O⁽⁺⁾ ; SiO⁽⁺⁾) correspondent à des produits issus des réactions de surface.

En travaillant en milieu Ar/O₂ (Plasma I), le milieu étant exempt d'azote, il permettra d'estimer la production des espèces carbonés CO ($m/z = 28$) et CO₂ ($m/z = 44$).

L'influence de l'azote, dans les réactions de surface et en phase gazeuse, sera évaluée grâce aux mesures effectuées dans le plasma II, plasma représentant les conditions réelles de rentrée atmosphérique.

Enfin, l'utilisation de l'isotope 18 de l'oxygène dans le plasma III, permettra d'une part de conserver les conditions de rentrée atmosphérique avec la présence d'azote, et nous assurera d'autre part, une distinction massique des espèces issues de l'ablation : CO⁽⁺⁾ ($m/z = 28$) qui deviendra CO¹⁸⁽⁺⁾ ($m/z = 30$), et CO₂⁽⁺⁾ ($m/z = 44$) qui deviendra CO¹⁶O¹⁸⁽⁺⁾ ($m/z = 46$), éliminant ainsi la confusion avec les espèces azotés.

Nous avons volontairement choisi de ne pas considérer les produits provenant de la réaction avec la vapeur d'eau H₂O_g compte tenu de nos conditions expérimentales. Cependant gardons en mémoire le fait que la réactivité du carbure de silicium est amplifiée au dessus de 1173 K en présence d'eau [3].

m/z	Espèces	m/z	Espèces
7	$N^{(++)}$	30	$CO^{18(+)} NO^{16(+)} {}^{30}Si^{(+)}$
12	$C^{(+)}$	32	$O^{16}O^{16(+)} NO^{18(+)}$
14	$N^{(+)} CO^{16(++)}$	34	$O^{16}O^{18(+)}$
16	$O^{16(+)}$	36	$O^{18}O^{18(+)} {}^{36}Ar^{(+)}$
17	$O^{16}H^{(+)}$	38	${}^{38}Ar^{(+)}$
18	$H_2O^{16} O^{18(+)}$	40	$Ar^{(+)}$
20	$Ar^{(++)}$	44	$CO^{16}O^{16(+)} N_2O^{16(+)} SiO^{16(+)}$
26	$CN^{(+)}$	46	$NO^{16} O^{16(+)} CO^{16}O^{18(+)} SiO^{18(+)}$
28	$N_2^{(+)} CO^{16(+)} Si^{(+)}$	48	$CO^{18}O^{18(+)}$
29	${}^{29}N^{(+)} {}^{29}CO^{16(+)} {}^{29}Si^{(+)}$	50	$NO^{16}O^{18(+)}$

Tableau III.2 : Masse et espèces potentielles ^[4]

II.2 Dispositif expérimental et protocole de mesure des réactions de surface

II.2.a Le dispositif expérimental : la spectrométrie de masse

La contribution des réactions de surface sur la dégradation des matériaux type SiC sera estimée par spectrométrie de masse en ligne.

Le montage expérimental est celui utilisé pour la mesure du coefficient de recombinaison (Chapitre II). Le dispositif expérimental (Figure III.2) se compose d'un système d'alimentation des gaz, d'un réacteur plasma basse pression (120 Pa) en quartz, de forme tubulaire (L = 800 mm, D = 50 mm), à couplage capacitif radiofréquence (13.56 MHz) de puissance variable, et d'un système de pompage pour réaliser le vide dans le réacteur. Les effluents gazeux sont prélevés du réacteur à l'aide d'un capillaire en quartz (relié au réacteur par une jonction de type rotulex). Ce capillaire est placé dans la couche limite et est directement relié au système d'analyse quadripôle du spectromètre de masse (Annexe III.1). Dans notre cas, la pression totale dans le spectromètre de masse est fixée à $8,6 \cdot 10^{-6}$ mbar, ce qui est la pression optimum afin d'obtenir des intensités exploitables sans détériorer l'instrumentation de mesure.

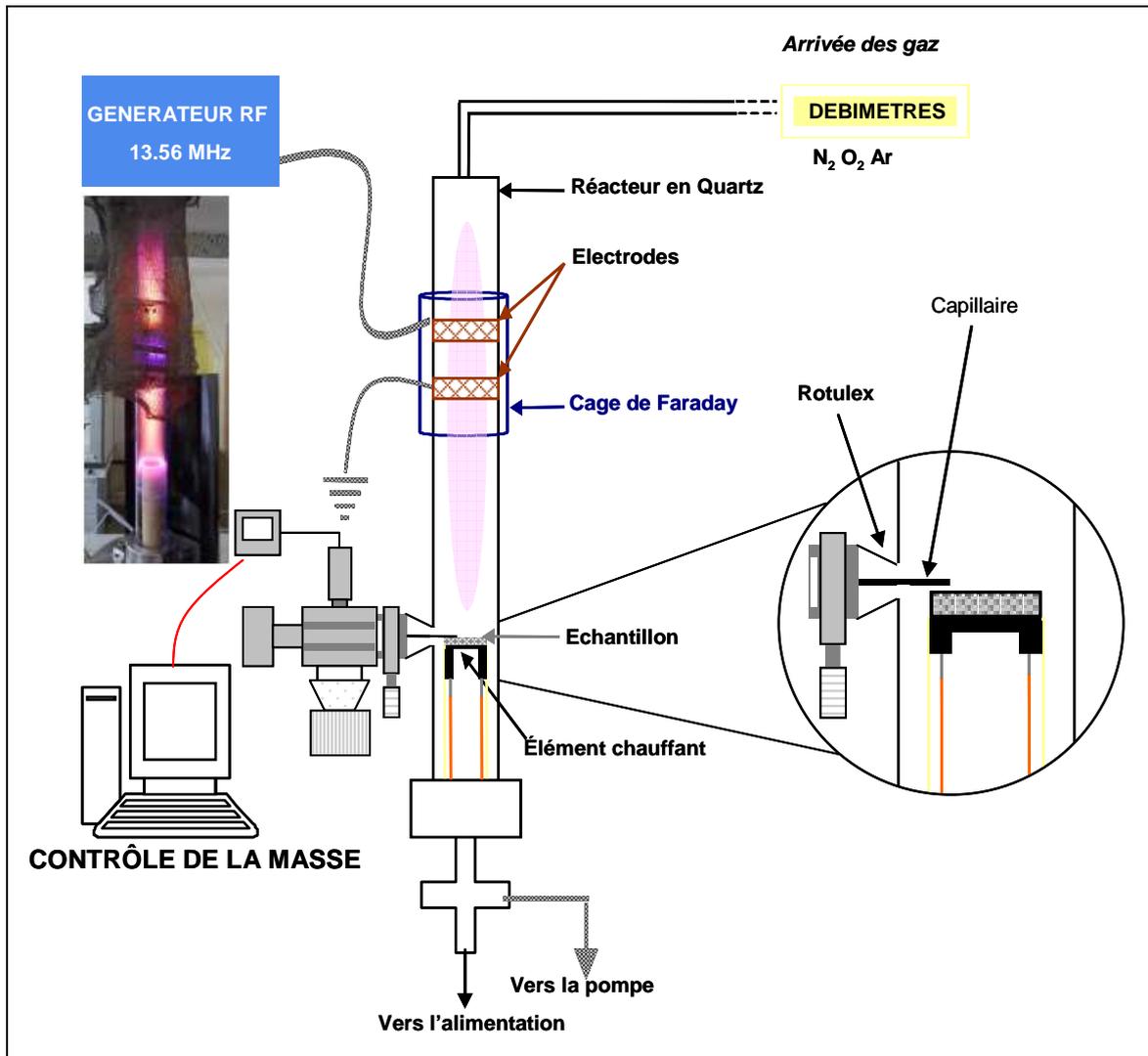


Figure III.2 : Dispositif expérimental de la spectrométrie de masse

II.2.b Les protocoles de mesure

Deux protocoles (1, 2) ont été élaborés pour la détection des espèces désorbées. Chaque étape nous permet d'évaluer la contribution de nos différents paramètres.

Pour les mesures réalisées dans les conditions plasmas I (Ar/O₂) et II (N₂/O₂) (Tableau III.3), le déclenchement du plasma a lieu uniquement 300 s après le début de l'enregistrement des différentes espèces, ce qui mettra en évidence l'influence de la réactivité du plasma vis-à-vis du matériau avant ($\Delta t = 300$ s), pendant (Déclenchement – Arrêt du plasma ($\Delta t = 300$ s) et après l'arrêt du plasma ($\Delta t = 300$ s).

Action	Début de la mesure	Déclenchement du plasma N_2/O_2 (80/20)	Arrêt du plasma	Arrêt de la mesure
Temps (s)	0	300	600	900

Tableau III.3 : Protocole 1 de suivi en ligne des espèces pour les Plasmas I et II

Le protocole de mesure pour le plasma III ($N_2/O_2/O_2^{18}$) (Tableau III.4), comporte l'étape supplémentaire d'introduction de l'oxygène isotopique 18. Cette introduction se fait lorsque le plasma est allumé afin de différencier les produits azotés et les produits carbonés (Tableau III.2) aux masses sur charges suivies. De plus le marquage isotopique permet de certifier que l'oxygène réagissant avec la surface du carbure de silicium pour former CO et CO₂ et diffusant au cœur du matériau, provient de la phase gazeuse et n'est pas de l'oxygène résiduel contenu dans le matériau.

Action	Début de la mesure	Déclenchement du Plasma N_2/O_2 (80/20)	Injection O_2^{18} $N_2/O_2/O_2^{18}$ (80/18/2)	Arrêt O_2^{18} N_2/O_2 (80/20)	Arrêt du plasma	Arrêt de la mesure
Temps (s)	0	240	580	720	960	1200

Tableau III.4 : Protocole 2 de suivi en ligne des espèces pour les Plasmas III

Les mesures de spectrométrie de masse ont été réalisées sur quatre échantillons, tous à base de SiC d'une pureté de 99.5 %, commandé chez China Rare Metal Material, de 25 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, sur lesquels ont été réalisés différents types de dépôts réalisés à l'IEF (Institut d'Electronique Fondamentale) (Tableau III.5), toujours dans l'optique de bloquer la diffusion de l'oxygène au cœur du matériau. Il est à noter que les mesures de coefficient de recombinaison pour ces quatre types d'échantillons ont été présentées au Chapitre II.

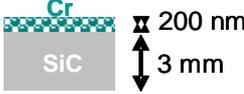
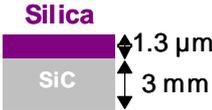
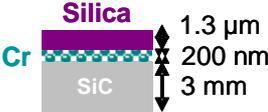
Type d'échantillon	Epaisseur du/des dépôt (s)
SiC	
SiC + Cr	
SiC + Silice	
SiC + Cr + Silice	

Tableau III.5 : Types d'échantillon pour les mesures de spectrométrie de masse

Dans un premier temps, nous étudierons les trois types de milieux plasmagènes, uniquement pour le carbure de silicium vierge, afin de valider nos suppositions concernant la réactivité de nos milieux et les espèces impliquées dans les réactions de vieillissement.

III ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU CARBURE DE SILICIUM

III.1 Caractérisation du milieu plasmagène Ar/O₂ (80/20) – Protocole I

Le choix de la composition plasmagène Ar/O₂ (80/20) permet de s'affranchir de la présence d'azote et a priori de pouvoir estimer la production de CO (g) (m/z=28) et de CO₂ (g) (m/z=44).

En effet la réaction chimique d'un atome d'oxygène en phase gazeuse avec un atome de carbone de la surface du carbure de silicium forme la molécule gazeuse CO (g) ce qui ablate la surface du matériau :



Cette formation de monoxyde de carbone représente un gros problème concernant les matériaux composites C-C revêtement SiC, car elle est à l'origine de l'érosion du matériau par ablation d'atome de carbone de la surface [5].

On observe également la formation de dioxyde de carbone à partir de la réaction entre une molécule de monoxyde de carbone et un atome d'oxygène, le tout en phase gazeuse :

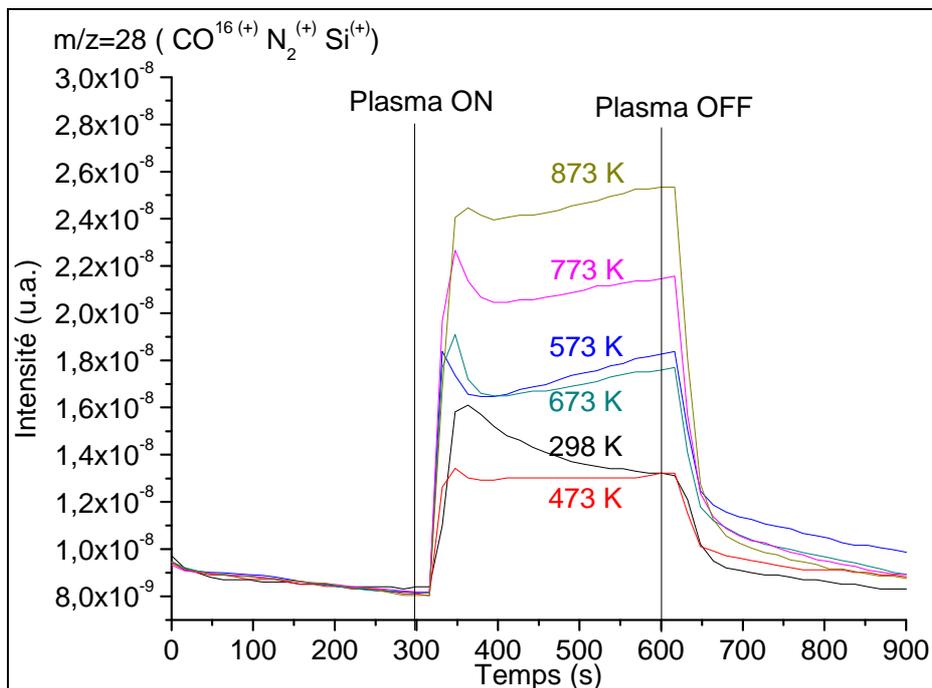


Figure III.3: Intensité relative pour $m/z=28$ en fonction de la température pour du SiC – Plasma Ar/O₂ (80/20)

Sur la Figure III.3 on remarque que l'intensité des pics de production de CO, augmente avec la température excepté entre 298K et 473 K. On peut supposer que ce comportement est dû à la désorption du monoxyde de carbone contenu dans le matériau lors de la première exposition au plasma. Ensuite, il s'agirait d'une production de CO à proprement parler.

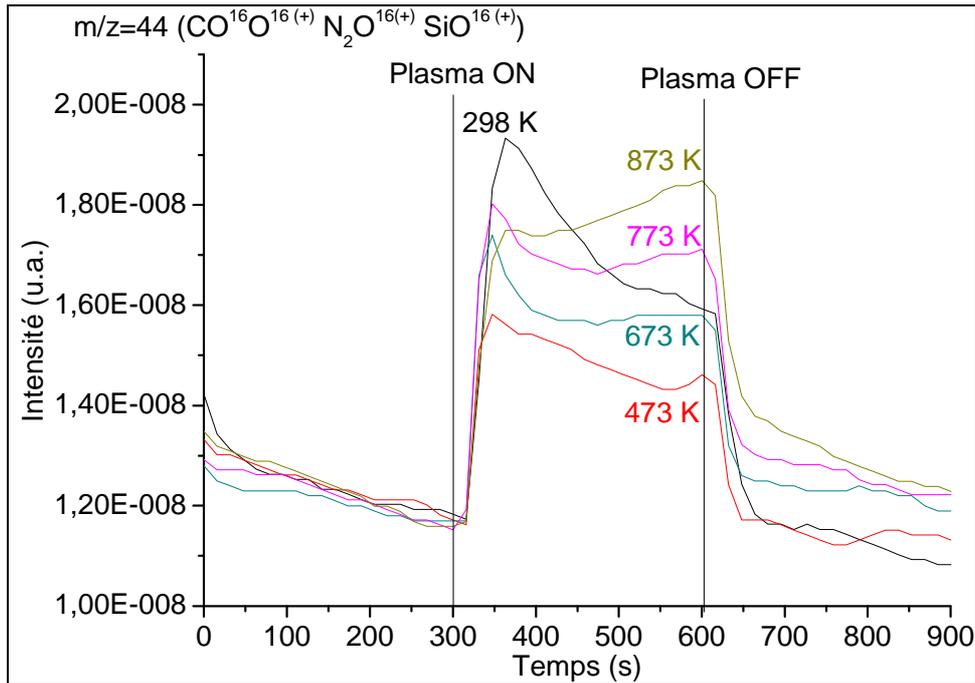


Figure III.4: Intensité relative pour $m/z=44$ en fonction de la température pour du SiC – Plasma Ar/O₂ (80/20)

Concernant les espèces à $m/z=44$ (Figure III.4), le comportement est identique à celles à $m/z=28$. En effet, l'intensité des pics augmente avec la température mis à part entre 298 K et 473 K, ce qui correspond à la désorption de monoxyde de carbone, donc à une formation plus importante de dioxyde de carbone.

On peut remarquer que la production de CO est un peu plus importante que la production de CO₂. Ceci s'explique par le fait que le CO₂ est produit à partir du CO, et que ce dernier ne réagit pas totalement avec l'oxygène pour former exclusivement de dioxyde carbone.

III.2 Caractérisation du milieu plasmagène N₂/O₂ (80/20) – Protocole II

Ce milieu plasmagène représente les conditions réelles de rentrée atmosphérique. La présence d'azote dans le milieu devrait nous permettre d'identifier sa contribution dans les réactions de surface.

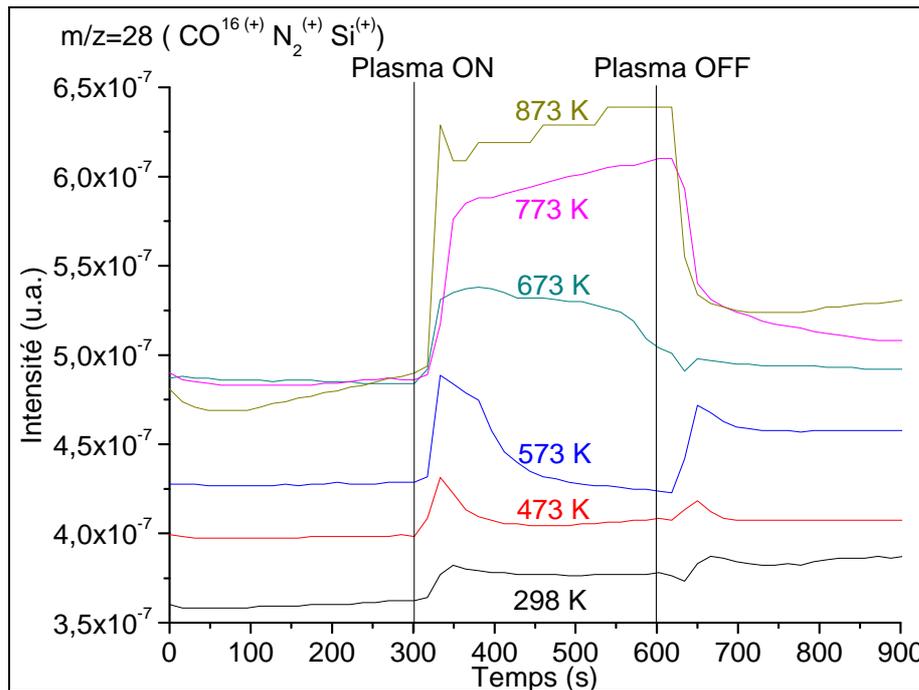


Figure III.5: Intensité relative pour $m/z=28$ en fonction de la température pour du SiC – Plasma N₂/O₂ (80/20)

Comme on pouvait s'y attendre, le comportement des espèces $m/z=28$ (N₂⁽⁺⁾ ; CO⁽⁺⁾ ; Si⁽⁺⁾) (Figure III.5) est différent en présence d'azote. En effet, on observe une disparition de l'espèce jusqu'à 573 K lorsque le plasma est allumé. Ceci s'explique par le fait que la réaction de dissociation de N₂ est plus importante que la production de CO. A partir de 673 K, la production devient plus importante que la dissociation de N₂ et l'intensité augmente.

Pour les espèces $m/z=44$ (CO₂⁽⁺⁾ ; N₂O⁽⁺⁾ ; SiO⁽⁺⁾) (Figure III.6), l'intensité augmente avec la température même entre 298 K et 473 K. Ceci est dû à la production de N₂O⁽⁺⁾ qui prend le pas sur la production de CO₂.

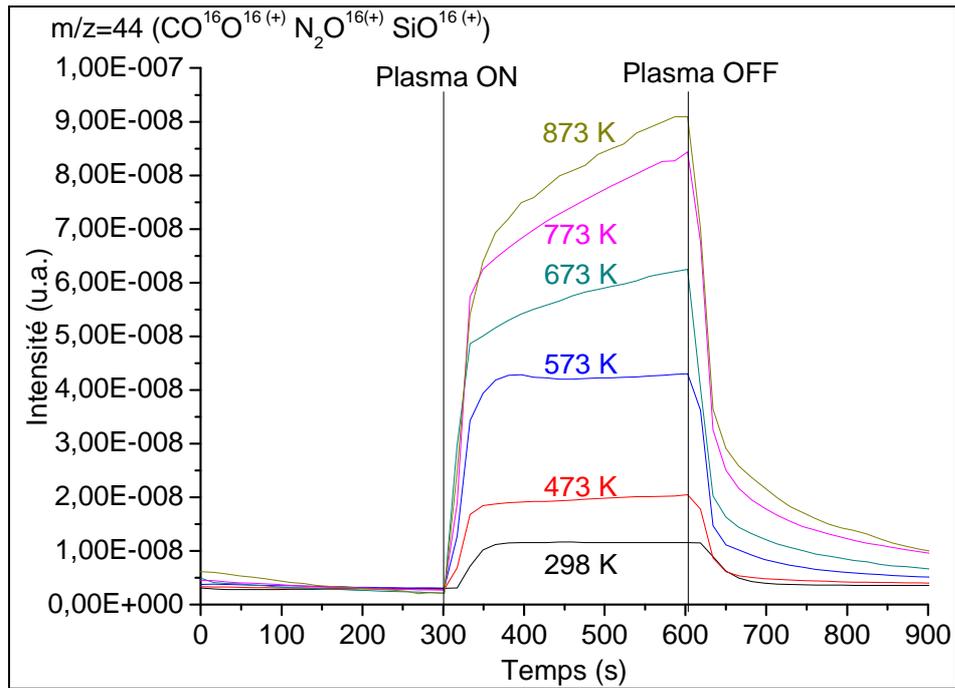


Figure III.6: Intensité relative pour $m/z=44$ en fonction de la température pour du SiC – Plasma N_2/O_2 (80/20)

Toutefois, il paraît utile de comparer l'espèce $m/z=26$ ($CN^{(+)}$) pour les deux milieux plasmagènes. En effet dans le milieu plasmagène I (Ar/O_2 (80/20)), il n'y a pas d'azote. Donc l'espèce $CN^{(+)}$ ne devrait pas se former. Or la Figure III.7 montre une production de cette espèce même pour le milieu plasmagène I. On peut noter que cette production est bien moins importante que pour le milieu II qui contient de l'azote. Ceci peut s'expliquer par la présence d'azote résiduel dans le réacteur ou dans l'échantillon, qui réagit avec la surface du carbure de silicium pour lui arracher un atome de carbone et ainsi former une molécule de CN. Toutefois cette production de CN et donc l'ablation du matériau, est pris en compte dans le bilan de production de monoxyde d'azote par les réactions suivantes [6,7], ce qui nous permet de suivre uniquement l'espèce $m/z=28$ ($N_2^{(+)}$; $CO^{(+)}$; $Si^{(+)}$) :



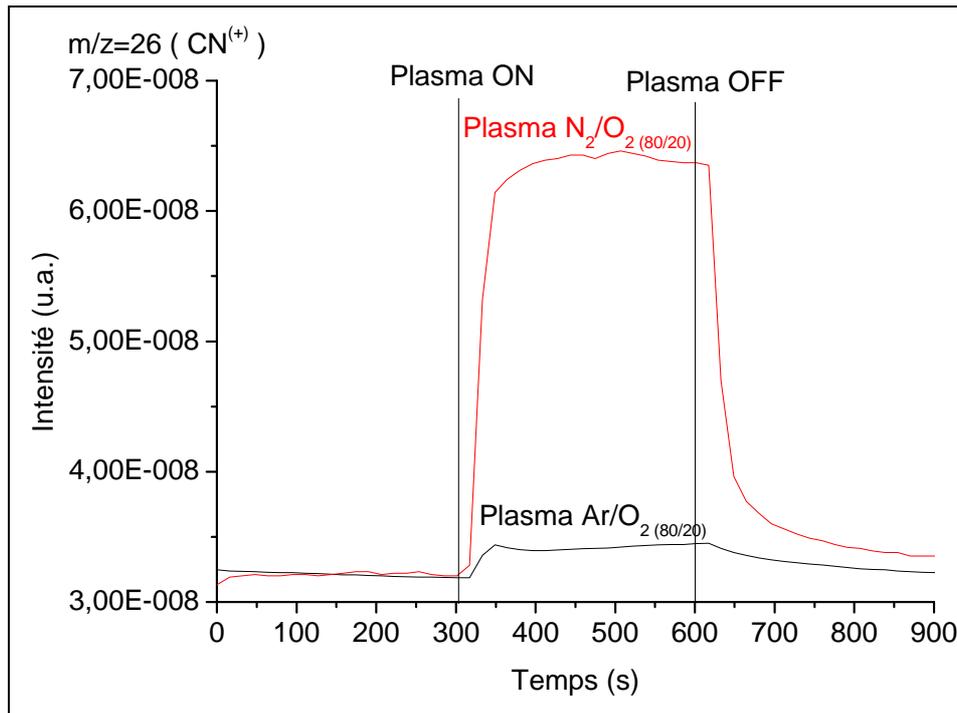


Figure III.7 : Comparaison de l'espèce $m/z=26$ dans les conditions Plasma I ($Ar/O_2 (80/20)$) et Plasma II ($N_2/O_2 (80/20)$) pour du SiC à $T=873K$

Il apparaît donc nécessaire d'utiliser de l'oxygène isotopique 18, afin de s'affranchir de la confusion entre les espèces CO et $N_2^{(+)}$ pour $m/z=28$ et les espèces CO_2 et N_2O pour $m/z=44$ afin d'être sûr que les productions constatées sont attribuables uniquement aux espèces carbonées.

III.3 Caractérisation du milieu plasmagène $N_2/O_2/O_2^{18} (80/18/2)$ – Protocole III

L'utilisation de l'oxygène isotopique, permet donc de différencier les espèces azotées des espèces carbonées. En effet avec l'oxygène marqué, le $CO^{16(+)}$ devient $CO^{18(+)}$, donc il est détecté à $m/z=30$ ($CO^{18(+)}$; $NO^{16(+)}$; $^{30}Si^{(+)}$). Or parmi ces trois espèces, seule l'espèce carbonée contient de l'oxygène isotopique. Lors de l'introduction de l'oxygène marqué dans le réacteur, l'espèce produite sera donc du monoxyde de carbone.

Le raisonnement est identique pour la production de dioxyde de carbone. L'espèce $CO^{16}O^{16(+)}$ deviendra $CO^{16}O^{18(+)}$ et sera détectable à $m/z=46$ ($CO^{16}O^{18(+)}$; $NO^{16}O^{16(+)}$; $SiO^{18(+)}$).

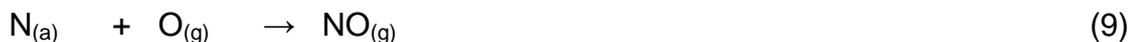
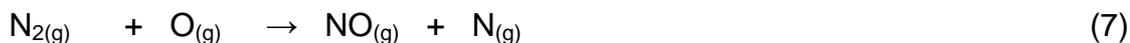
Dans ce cas, deux espèces contiennent de l'oxygène isotopique. Mais d'après la littérature [8], l'espèce $\text{SiO}^{18(+)}$ n'est produite qu'à des températures supérieures à 1573 K alors que dans nos conditions, nos températures restent inférieures à 1100 K. Dans ce cas, l'espèce produite sera donc du dioxyde de carbone.

Enfin l'utilisation de l'oxygène marqué, nous permet d'être sûrs que l'oxygène qui se recombine à la surface de l'échantillon et qui participe aux réactions de vieillissement, provient de la phase gazeuse.

Dans un premier temps, le suivi des espèces $m/z=32$ ($\text{O}^{16}\text{O}^{16(+)}$; $\text{NO}^{18(+)}$) est effectué (Figure III.8). Lors de l'allumage du plasma, la variation est quasi nulle. Ceci correspond au dioxygène, qui est dissocié en oxygène atomique, ce qui est peu visible sur la Figure III.8, du fait de la réaction majoritaire lors de l'introduction de l'oxygène isotopique. Quand celui-ci est introduit dans le réacteur, l'intensité des pics augmente ce qui correspond à l'apparition de l'espèce $\text{NO}^{18(+)}$. La production de NO est donc mise en évidence dans ce cas. Cette production est issue de la réaction majoritaire en phase gazeuse :



Mais aussi de différentes réactions minoritaires en phase gaz (6) [9] et en phase adsorbée (7) et (8) [10] :



Mais aussi des réactions (3) et (4).



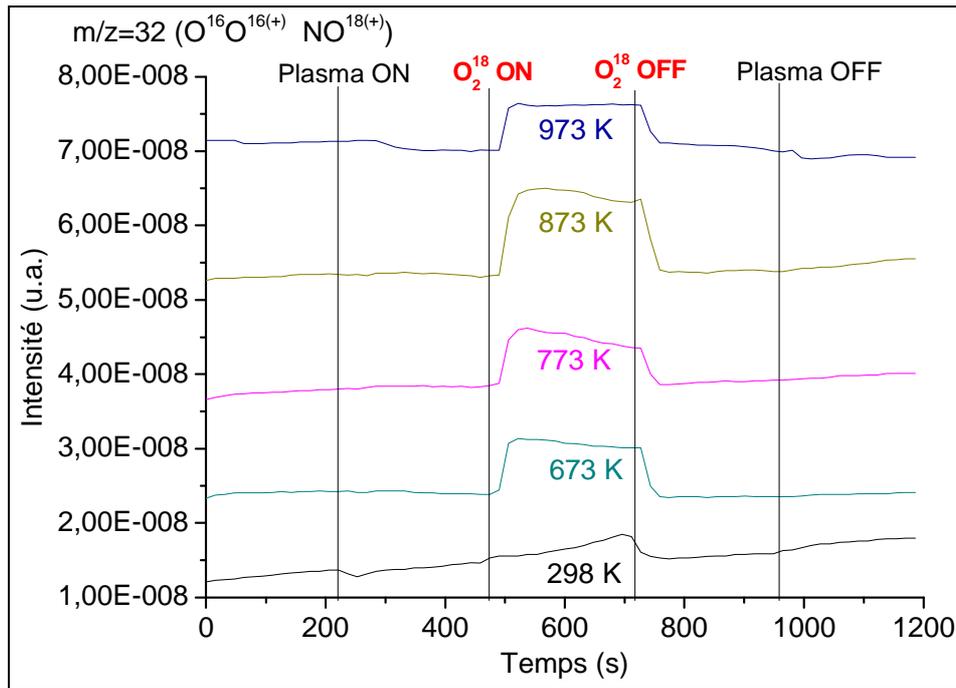


Figure III.8 : Intensité relative pour $m/z=32$ en fonction de la température pour du SiC – Plasma $N_2/O_2/O_2^{18}$ (80/18/2)

La Figure III.9 montre la production de monoxyde de carbone. En effet lors de l'allumage du plasma, l'augmentation des intensités des pics, correspond à la formation de monoxyde d'azote (NO), comme le montre la Figure III.8. Lors de l'introduction de l'oxygène isotopique, une nouvelle augmentation de l'intensité des pics est observable. Celle-ci est due à la formation de CO, ce qui ablate la surface de l'échantillon et contribue à sa détérioration.

Il est intéressant de noter qu'il y a un changement de cinétique de production entre 773 K et 973 K. Entre la température ambiante et 773 K, on note que la production de CO est d'environ 5% alors qu'à 973 K, la production augmente pour atteindre 15 %. Ce changement est probablement dû à la réaction réversible de Boudouart^[11]:



qui vers 973 K est à nouveau favorable à la production de CO. Cela pourrait expliquer ce changement de cinétique et cette augmentation de la formation du monoxyde de carbone. De plus, un dépôt de carbone est retrouvé sur les parois du réacteur après les mesures ($C_{(s)}$). Ce qui va dans le sens de cette réaction.

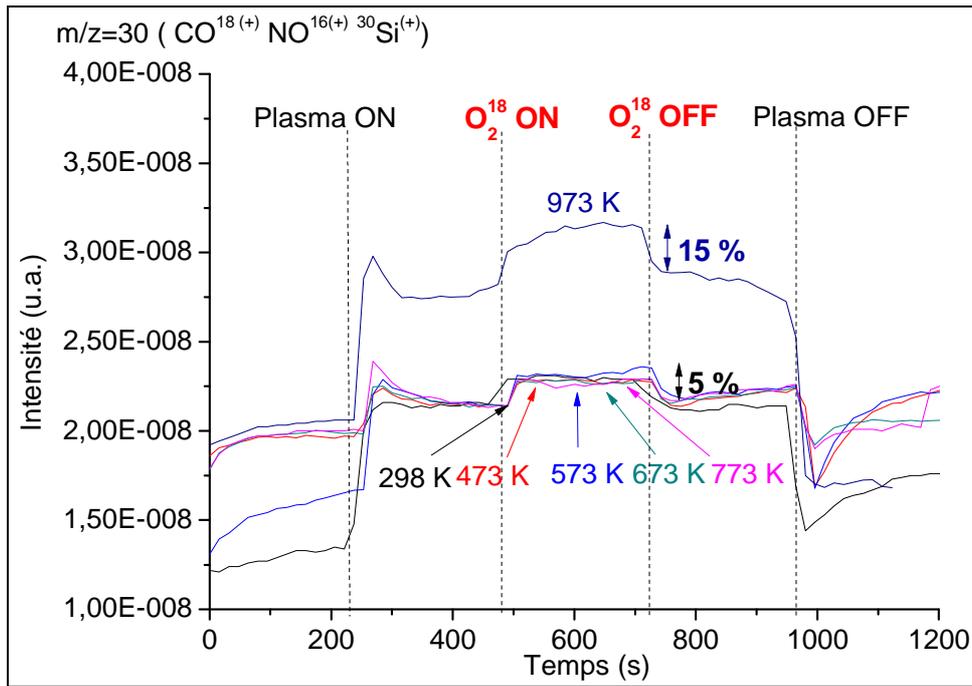
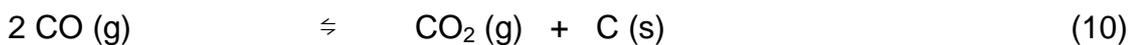


Figure III.9 : Intensité relative pour $m/z=30$ en fonction de la température pour du SiC – Plasma $N_2/O_2/O_2^{18}$ (80/18/2)

Concernant l'espèce $m/z=46$ ($CO^{16}O^{18(+)}$; $NO^{16}O^{16(+)}$; $SiO^{18(+)}$) (Figure III.10), on remarque que les intensités des pics de formation (quand l'oxygène marqué est introduit dans le réacteur) sont inférieures à celles du CO. Ceci est dû au fait que le dioxyde de carbone est un sous produit du monoxyde de carbone.



Dans ce cas, on peut également observer des cinétiques différentes. En effet entre 298 K et 573 K, on observe une formation de CO_2 . Dans ce cas, la cinétique de la réaction de Boudouart ^[11] est telle que tout le CO réagissant est entièrement transformé en CO_2 . Mais à partir de 673 K, seulement la moitié du CO réagissant est transformé en CO_2 . D'où la diminution des intensités des pics entre 673 K et 873 K.

Cela suppose également qu'à ces températures, la réaction (2) est négligeable.

A partir de 973 K, la production de CO_2 augmente à nouveau. Ceci est à corrélérer avec l'augmentation de CO. A partir de cette température, la réaction (2) devient majoritaire et la formation de CO_2 est issue de la réaction du CO avec un oxygène atomique en phase gazeuse.

Ces remarques nous permettent également de déduire que le CO₂ n'est pas formé directement à partir du carbone et de l'oxygène ou en très faible quantité :

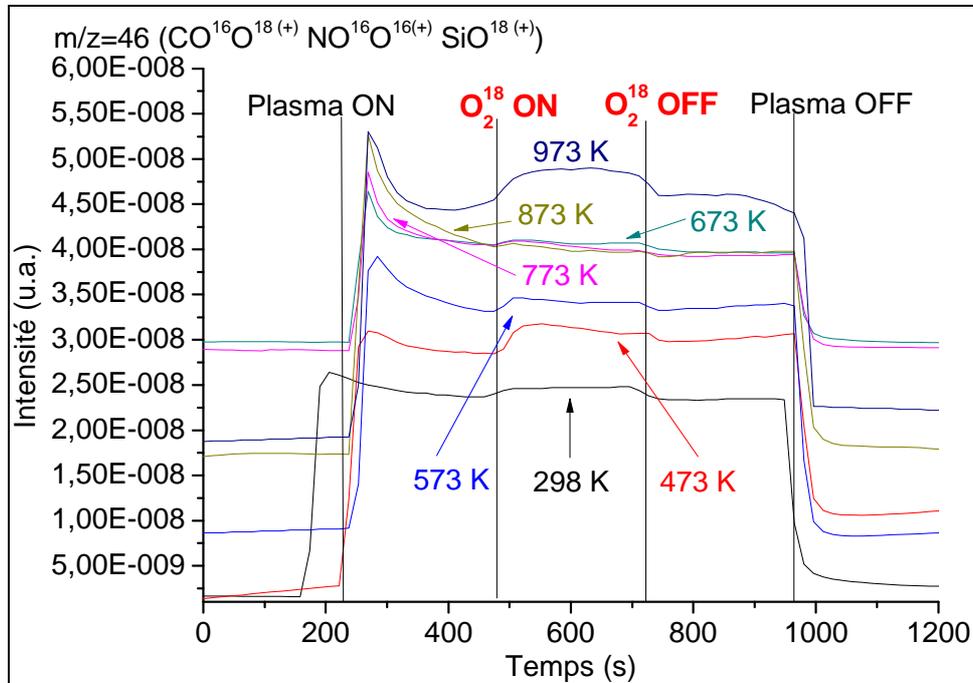


Figure III.10 : Intensité relative pour $m/z=46$ en fonction de la température pour du SiC – Plasma $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{O}_2^{18}$ (80/18/2)

Cette étude nous permet donc de mettre en évidence les mécanismes de vieillissement du carbure de silicium [12]. Dans un premier temps, il y a formation d'une couche de silice protectrice limitant l'oxydation de la surface grâce à la faible diffusion de l'oxygène dans cette couche. Cette formation s'accompagne d'un dégagement de CO :



Cette oxydation est dite passive, car elle n'arrache pas d'atome de silicium.

Dans un second temps (à plus haute température), on peut observer l'oxydation active de la surface du carbure de silicium :



Dans notre cas, les conditions expérimentales ne permettent pas l'observation de $\text{SiO}_{(g)}$.

L'objectif est maintenant, de diminuer l'ablation de la surface de carbure de silicium en utilisant des barrières tout en gardant à l'esprit que celles-ci devront être efficaces contre la diffusion à cœur de l'oxygène. Dans la suite de cette étude, nous étudierons uniquement le milieu plasmagène III ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{O}_2^{18}$ (80/18/2)) afin d'éviter toute confusion entre les espèces carbonées et azotées.

IV ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU SiC DOPE AU CHROME

La Figure III.11 et le Tableau III.6 présentent les variations d'intensité, pour $m/z=30$ ($\text{CO}^{18(+)}$; $\text{NO}^{16(+)}$; $^{30}\text{Si}^{(+)}$) pour cet échantillon. On peut remarquer que l'augmentation de la formation de CO est fonction de la température jusqu'à 673 K. Entre 673 K et 873 K, la formation diminue avant d'augmenter à nouveau (10% pour 873 K). Ceci peut s'expliquer par un changement d'oxyde de chrome en surface. A 973 K, l'intensité diminue à nouveau et est inférieure à l'augmentation de l'intensité à 973 K pour le SiC vierge (8% pour SiC+Cr et 15% pour SiC vierge).

Il faut également noter que la production de CO est dix fois moins importante en présence de chrome (Figure III.12).

On peut donc supposer que l'efficacité de la couche de chrome est optimale à haute température (973 K) comparativement au SiC vierge.

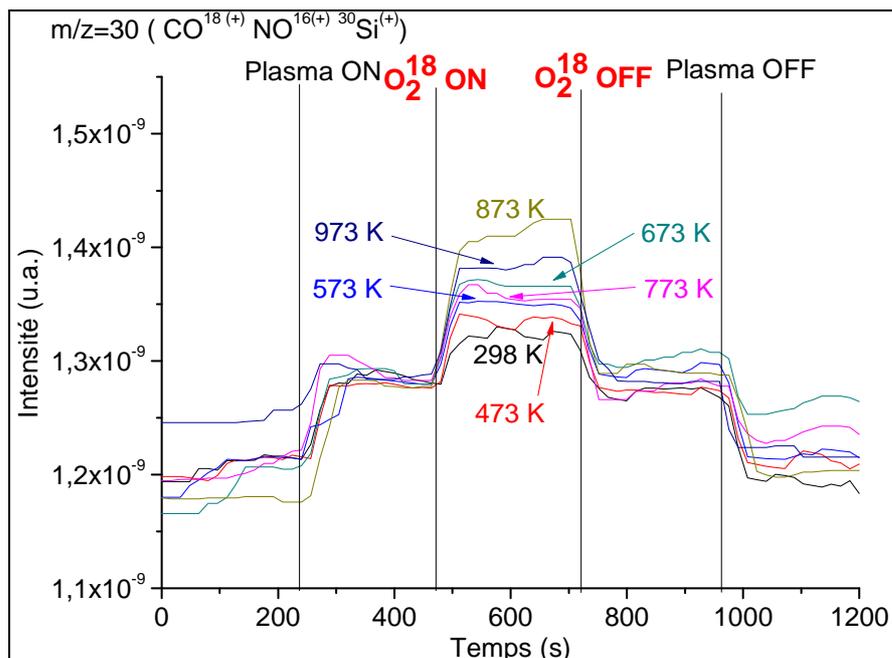


Figure III.11 : Intensité relative pour $m/z=30$ en fonction de la température pour du SiC + Cr – Plasma $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{O}_2^{18}$ (80/18/2)

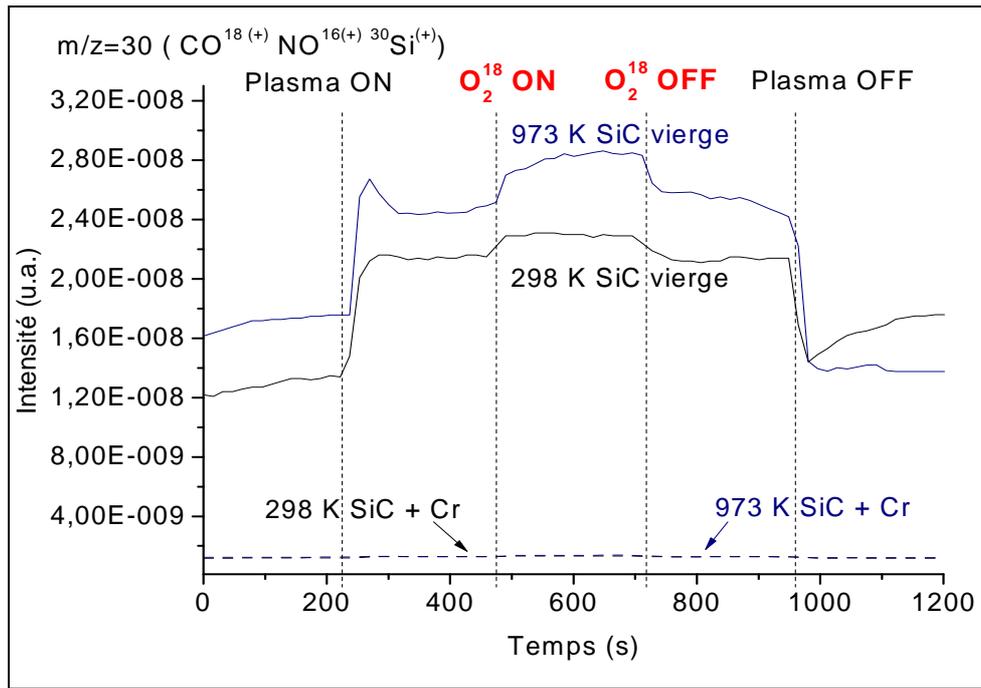


Figure III.12 : Comparaison des intensités relatives pour $m/z=30$ en fonction de la température pour du SiC et du SiC + Cr – Plasma $N_2/O_2/O_2^{18}$ (80/18/2)

Température (K)	Augmentation de l'intensité (%)
298	3
473	4
573	5
673	7
773	5
873	10
973	8

Tableau III.6 : Augmentation des intensités en fonction de la température lors de l'introduction d' O_2^{18} pour du SiC + Cr

Tout d'abord notons que les intensités de pics $m/z=46$, sont bien plus faibles que pour $m/z=30$. Comme pour le carbure de silicium, il y a un facteur d'environ 10 entre les productions de CO et CO_2 . Comme la quantité de dioxyde de carbone produite est faible, il est difficile d'en tirer des conclusions. Toutefois, on remarque, qu'à partir de 873 K, il y a une augmentation de la formation de dioxyde de carbone encore plus marquée à 973 K.

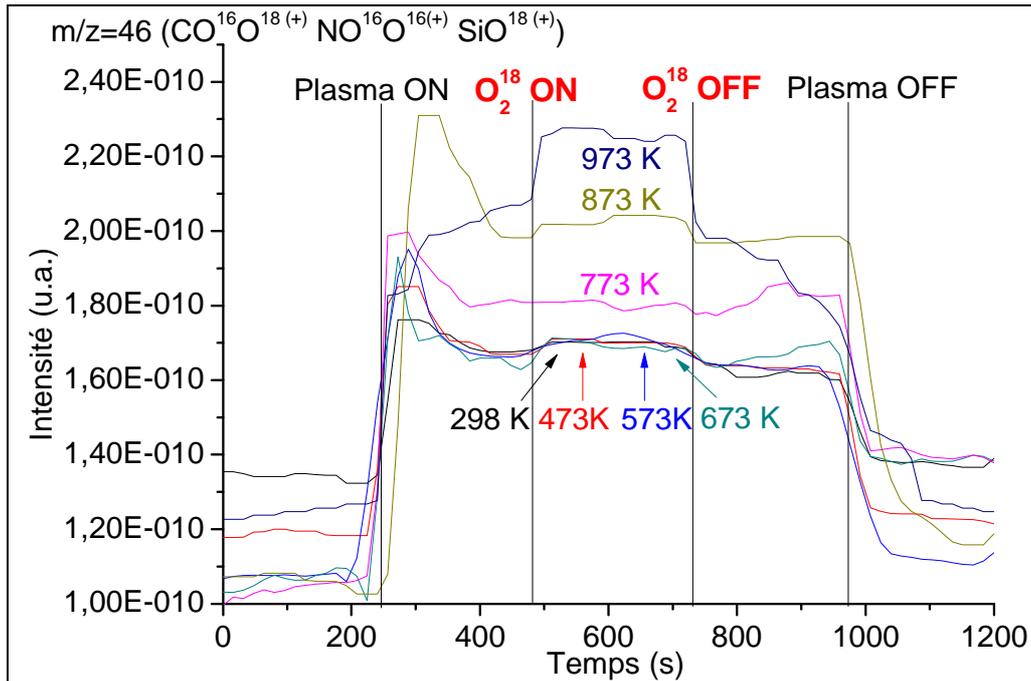


Figure III.13 : Intensité relative pour $m/z=46$ en fonction de la température pour du SiC + Cr – Plasma $N_2/O_2/O_2^{18}$ (80/18/2)

En conclusion de ce travail sur le carbure de silicium dopé au chrome, nous pouvons dire que ce dernier agit comme une barrière de protection à l'ablation efficace vu que les productions de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone, ont été réduites d'un facteur 10 par rapport au matériau non dopé.

V ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU SIC PASSIVE A LA SILICE

Pour ce type d'échantillon, la formation de monoxyde de carbone est également très faible. La cinétique de production est un peu différente des cas précédents (Figure III.14). En effet, c'est à température ambiante que le CO se forme le plus. La production diminue légèrement à 473 K et 573 K avant de devenir constante entre 673 K et 973 K.

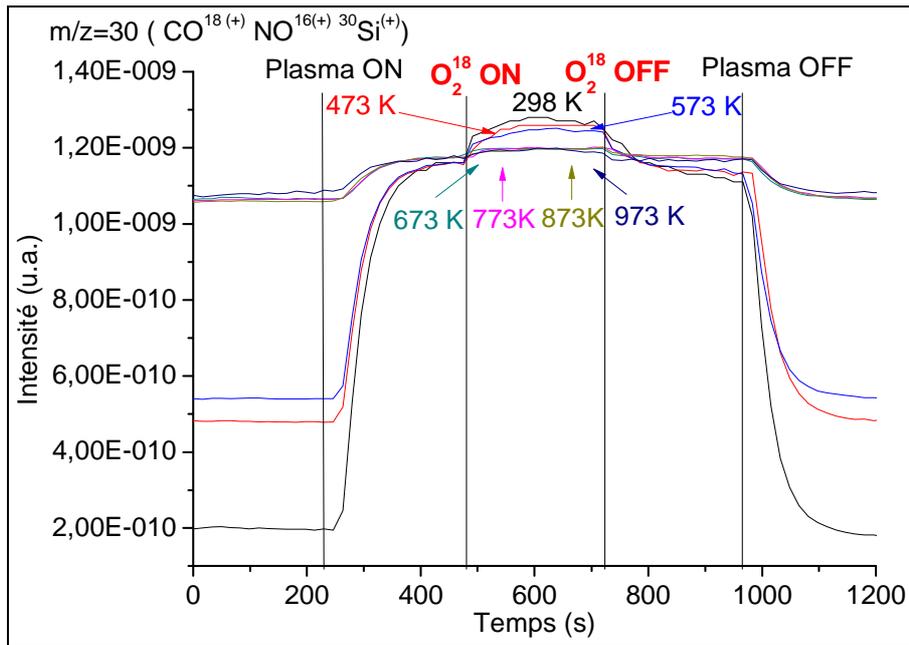


Figure III.14 : Intensité relative pour $m/z=30$ en fonction de la température pour du SiC + Silice – Plasma $N_2/O_2/O_2^{18}$ (80/18/2)

La même cinétique de formation est retrouvée pour le dioxyde de carbone (Figure III.15). C'est à température ambiante que la formation du dioxyde de carbone est la plus importante. Par contre le facteur de formation entre les deux espèces est d'environ 100 dans ce cas là. On peut également corrélérer cette différence avec l'épaisseur du dépôt. Pour rappel, l'épaisseur du dépôt de chrome est de 200 nm alors que celui de silice est 1.3 μm .

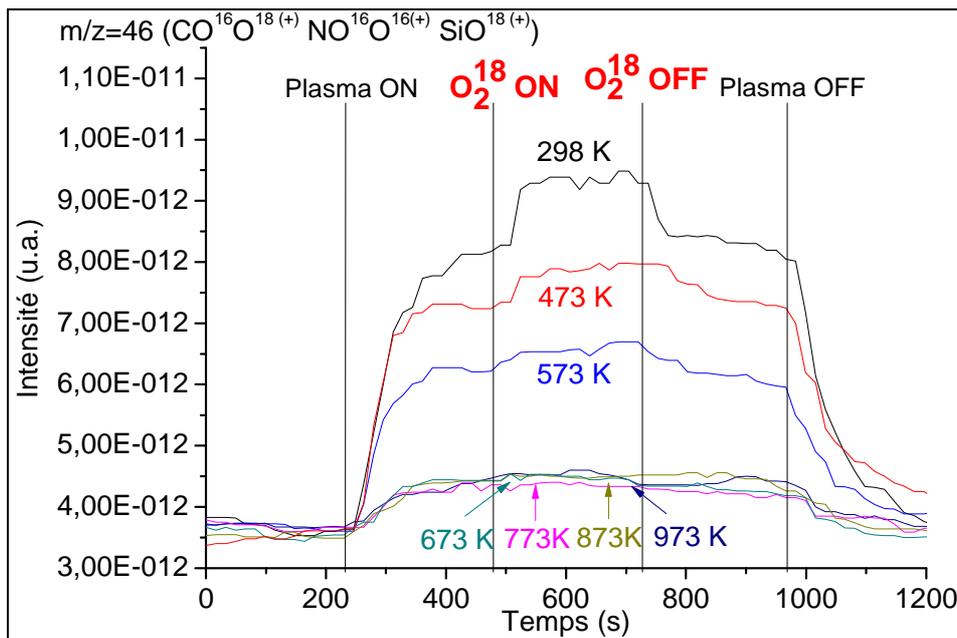


Figure III.15 : Intensité relative pour $m/z=46$ en fonction de la température pour du SiC + Silice – Plasma $N_2/O_2/O_2^{18}$ (80/18/2)

Le dépôt de silice protège un peu mieux la surface du carbure de silicium notamment de par son épaisseur (Figure III.16). La production de monoxyde de carbone est encore moins importante qu'en présence de chrome.

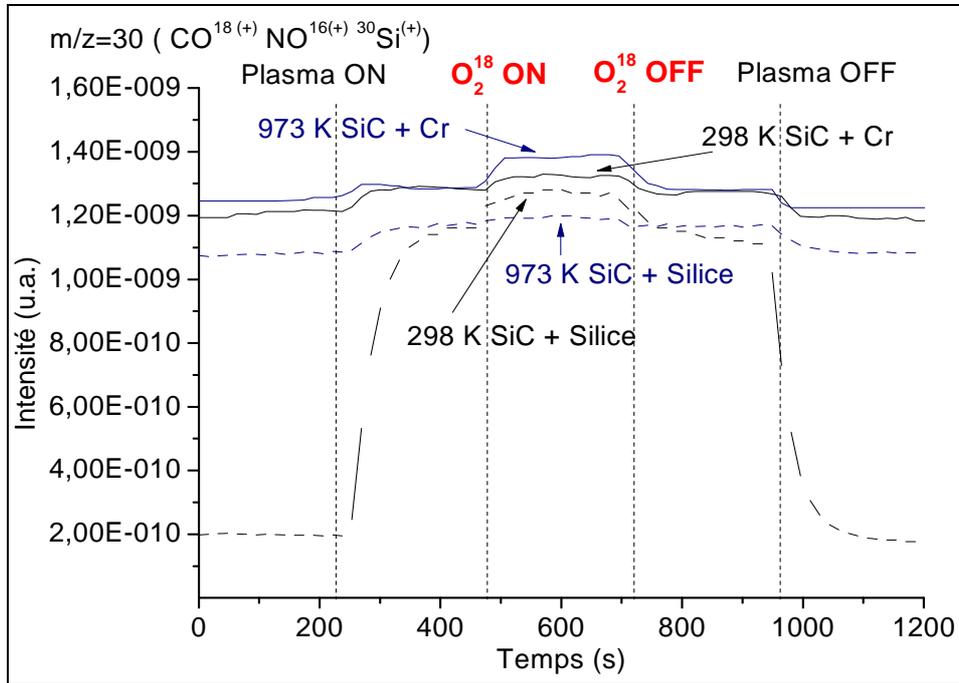


Figure III.16 : Comparaison des intensités relatives pour $m/z=30$ en fonction de la température pour du SiC vierge et du SiC + Cr – Plasma $N_2/O_2/O_2^{18}$ (80/18/2)

VI ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU SiC+CR+SILICE

Dans ce cas, la formation de CO est encore plus faible que pour le chrome et pour la silice (10^{-11} contre 10^{-9}), voir nulle (Figure III.17). On peut en conclure que la meilleure protection contre l'oxydation ablatif est la combinaison entre le dopage au chrome (200 nm) et la passivation à la silice (1.3 μ m).

Le dioxyde de carbone étant un produit de réaction du monoxyde de carbone, il en découle que la production de celui-ci est, elle aussi nulle (Figure III.18).

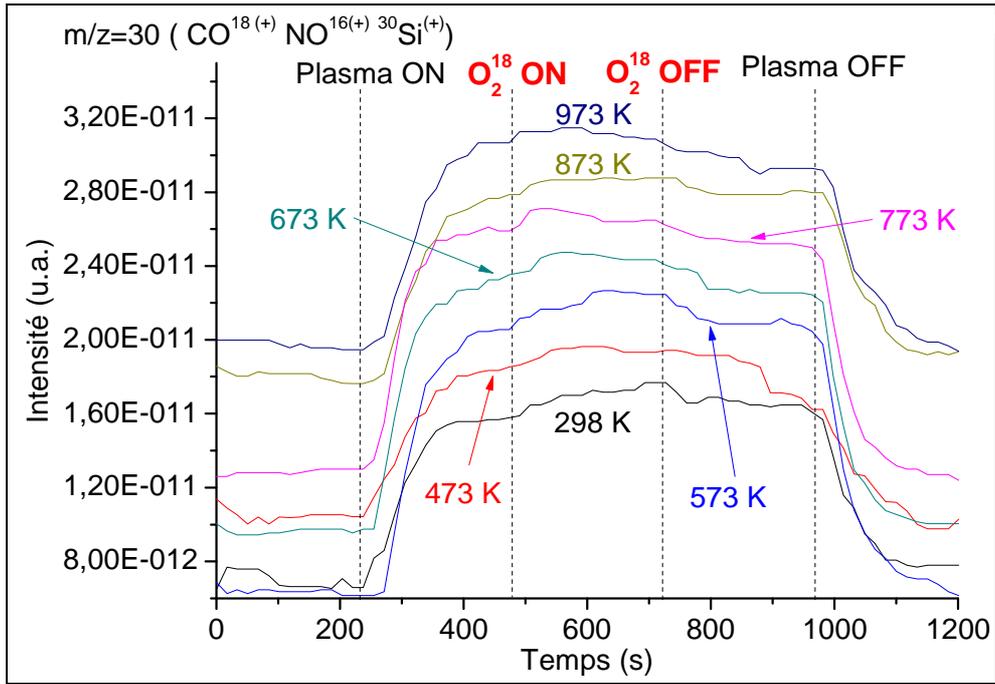


Figure III.17 : Intensité relative pour $m/z=30$ en fonction de la température pour du SiC+Cr+Silice – Plasma $N_2/O_2/O_2^{18}$ (80/18/2)

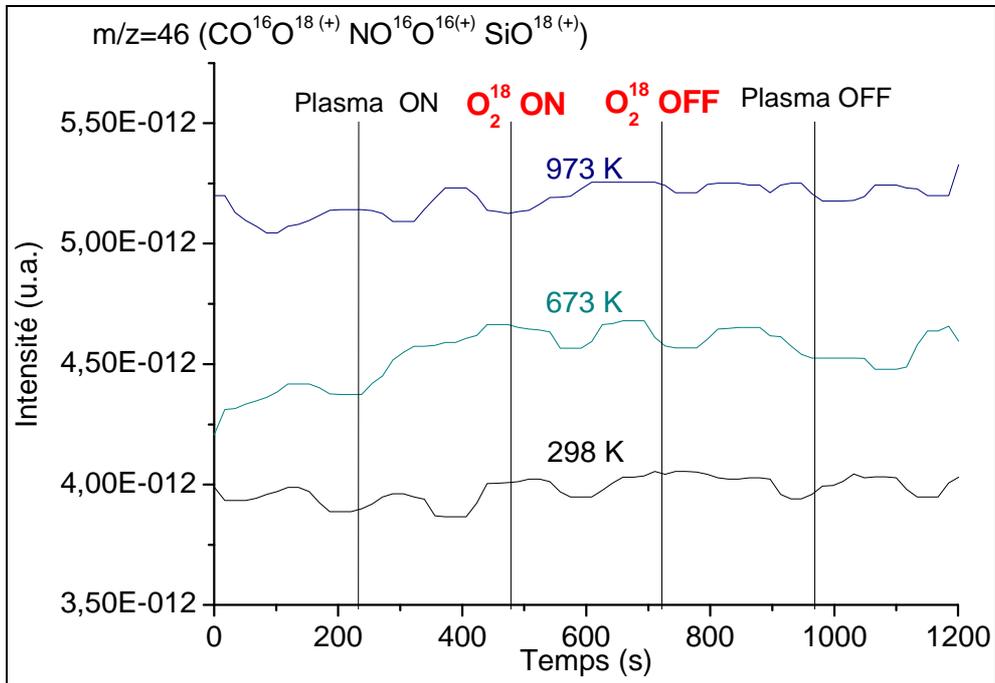


Figure III.18 : Intensité relative pour $m/z=46$ en fonction de la température pour du SiC+Cr+Silice – Plasma $N_2/O_2/O_2^{18}$ (80/18/2)

En faisant le bilan de production des espèces CO et CO₂ sur ces quatre échantillons, on peut en conclure que la production de ces produits d'oxydation pour les trois échantillons dopés et/ou passivés est bien moins importante (voir quasi nulle) par rapport à l'échantillon vierge.

Toutefois, le choix du meilleur dépôt doit prendre en compte plusieurs paramètres comme le comportement vis-à-vis de la recombinaison (Chapitre II) et du vieillissement (première partie de ce chapitre). Mais il faut aussi tenir compte de la diffusion de l'oxygène au cœur du matériau.

Rappelons que l'utilisation de l'oxygène isotopique lors des mesures de spectrométrie de masse nous a permis d'identifier la formation du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone. Mais aussi de certifier que l'oxygène diffusant éventuellement à cœur, provient de la phase gazeuse et non de la présence naturelle dans l'échantillon.

Les analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), nous permettront de suivre la diffusion de l'oxygène isotopique au cœur des matériaux.

Le rapport des teneurs naturelles de l'oxygène 16 (99.759 %) et l'oxygène isotopique 18 (0.204 %), est de 489.

Pour savoir si l'oxygène isotopique diffuse dans le matériau, nous allons donc suivre le rapport O^{16}/O^{18} . Si le rapport est significativement inférieur à 489, cela voudra dire qu'un excès d'oxygène isotopique est présent dans le matériau. Cet excès proviendra de la diffusion de l'oxygène de la phase gazeuse dans le matériau et nous permettra de savoir sur quelle profondeur celui-ci diffuse.

VII ETUDE DE LA DIFFUSION DE L'OXYGENE A CŒUR

VII.1 Diffusion dans les échantillons traités par la spectrométrie de masse

Les premières analyses SIMS ont été réalisées sur les échantillons traités par spectrométrie de masse ainsi qu'un échantillon de carbure de silicium non traité servant de référence.

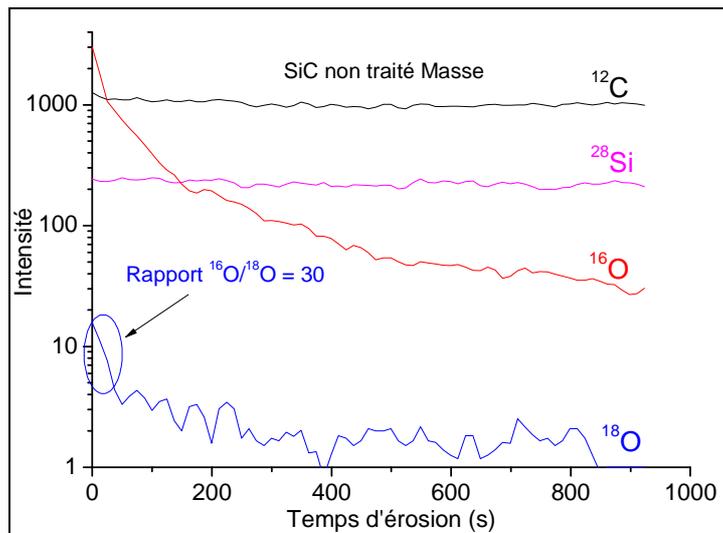
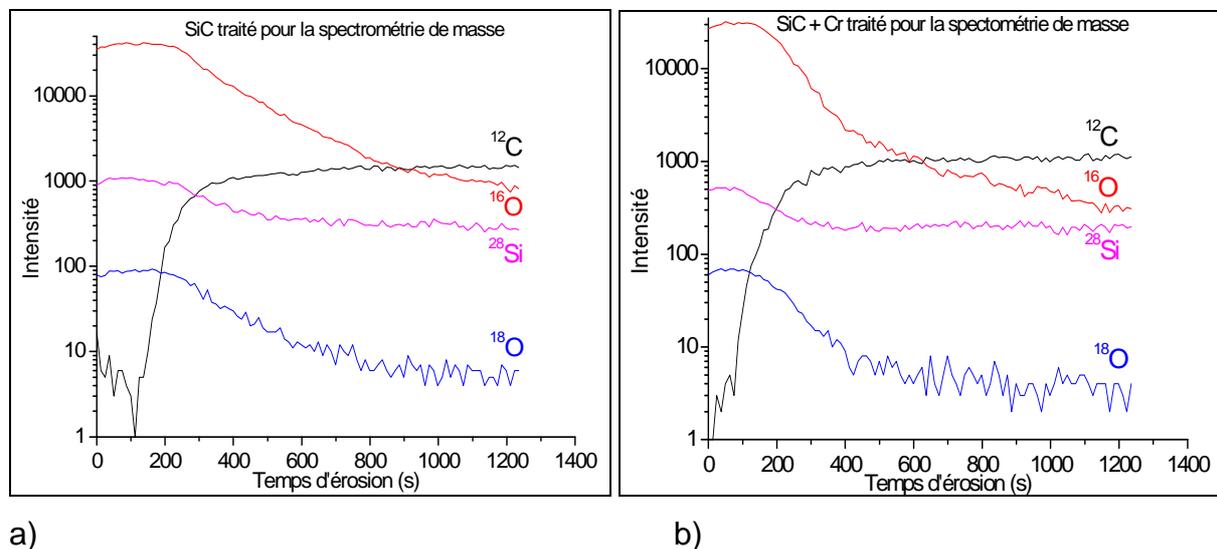
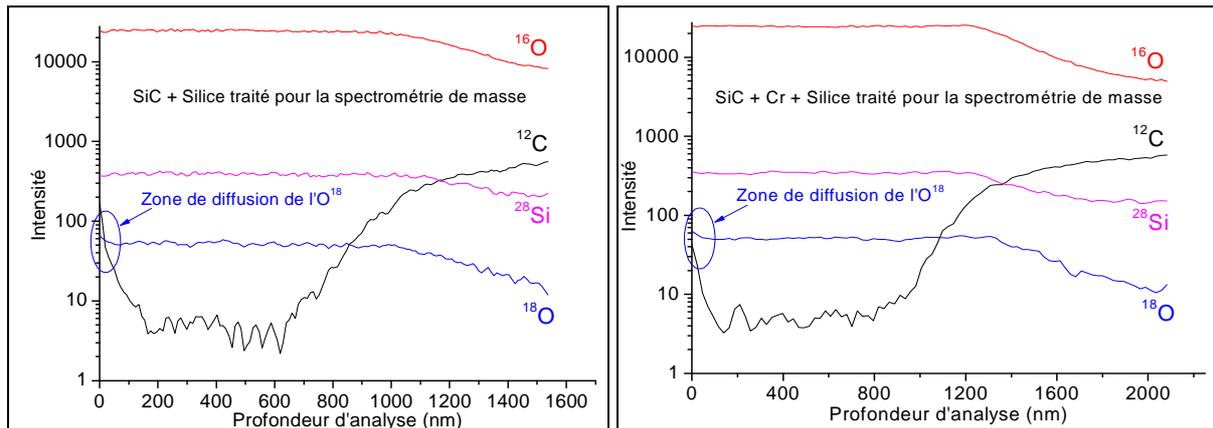


Figure III.19 : Analyses SIMS de l'échantillon référence de carbure de silicium non traité

Concernant l'échantillon non traité (Figure III.19), le rapport O^{16}/O^{18} est de 30 pour les premiers nanomètres et de 6 au cœur du matériau. Cela montre que de l'oxygène est présent naturellement dans le matériau, mais en faible quantité.





c)

d)

Figure III.20 : Analyses SIMS des échantillons traités pour la spectrométrie de masse

- a) **SiC traité**
- b) **SiC + Chrome**
- c) **SiC + Silice**
- d) **SiC + Chrome + Silice**

Pour l'échantillon de carbure de silicium traité, on remarque une fois de plus la formation d'une couche de silice qui n'est pas présente sur l'échantillon non traité.

Concernant l'échantillon SiC + Chrome (Figure III.20.b)), les résultats sont comparables à ceux obtenus après les mesures de recombinaison. A savoir que le chrome ne semble plus être présent après les traitements. Cela se traduit par la formation d'une couche de silice. Toutefois, le chrome n'a pas été suivi par les analyses SIMS, donc il en reste peut-être en faible quantité. Ce qui expliquerait son comportement protecteur contre les réactions de vieillissement constaté dans la première partie de ce chapitre.

Pour l'échantillon de carbure de silicium passivé à la silice (Figure III.20.c)), nous observons une diffusion de l'oxygène sur environ 30 nm alors que pour l'échantillon SiC + Cr + Silice, la diffusion a lieu sur 25 nm.

Ayant constaté que l'oxygène diffusait légèrement dans les échantillons SiC + Silice et SiC + Cr + Silice, l'objectif est d'établir une cinétique de diffusion, pour les échantillons SiC dopés au chrome et/ou passivés à la silice.

Ceci nous permettra également de déduire la température à partir de laquelle le chrome n'adhère plus au carbure de silicium, problème expliqué au Chapitre II lors des mesures de recombinaison.

Les échantillons seront traités par le milieu plasmagène III, utilisé pour la spectrométrie de masse, pendant 10 minutes (temps de la rentrée atmosphérique).

Ces traitements seront réalisés pour trois températures différentes : 298 K, 673 K (température intermédiaire) et 1073 K (température maximum pouvant être atteinte dans notre système expérimental). Notons que suite à des problèmes de fournisseur, le carbure de silicium utilisé pour cette étude est différent de celui utilisé pour les études de recombinaison et de vieillissement.

Le Tableau III.7 présente les conditions de traitement des échantillons :

	298 K	673 K	1073 K
Composition (%)	N ₂ /O ₂ /O ₂ ¹⁸ _(80/18/2)	N ₂ /O ₂ /O ₂ ¹⁸ _(80/18/2)	N ₂ /O ₂ /O ₂ ¹⁸ _(80/18/2)
Pression (Pa)	110	110	110
Temps de traitement (min)	10	10	10

Tableau III.7 : Conditions de traitement des échantillons

VII.2 Cinétique de diffusion pour les échantillons SiC + Silice et SiC + Cr +Silice

Les résultats observés pour l'échantillon SiC + Silice sont différents de ceux obtenus après le traitement de vieillissement. En effet aucune diffusion n'est observée concernant cet échantillon quelle que soit la température de traitement (Figure III.21 a)). Cette différence peut provenir du temps de traitement des échantillons. Pour l'étude du vieillissement du matériau, l'échantillon subit des traitements sous les trois milieux plasmagènes (I, II et III) et ce dans l'intervalle de température 298 K - 1073 K. Or pour l'étude sur la diffusion, le temps de traitement n'est que de 10 minutes, et l'échantillon n'est traité qu'à une seule température. Ce qui explique qu'une diffusion sur 30 nm est observée sur l'échantillon traité pour l'étude du vieillissement et pas dans ce cas.

Pour l'échantillon SiC + Cr + Silice (Figure III.21.b)), on observe très clairement une diffusion de l'oxygène isotopique dans la couche de silice sur environ 100 nm. Cette diffusion n'est observable que pour l'échantillon traité à 1100 K. Ce qui confirme les résultats obtenus après les traitements de vieillissement. Toutefois, il peut apparaître surprenant que l'oxygène ne diffuse pas dans la couche de silice pour l'échantillon ne comportant pas de chrome. Ceci est probablement dû à la présence de chrome qui modifie les propriétés de la couche de silice.

En effet, entre la température ambiante et 850 K, la silice se trouve sous forme de α -quartz. A partir de 850 K, la silice se transforme en β -quartz jusqu'à 1143 K^[1], avant de transformer à nouveau en tridymite^[13]. Or on peut supposer que la présence de chrome accélère la transition entre la forme β -quartz et la tridymite.

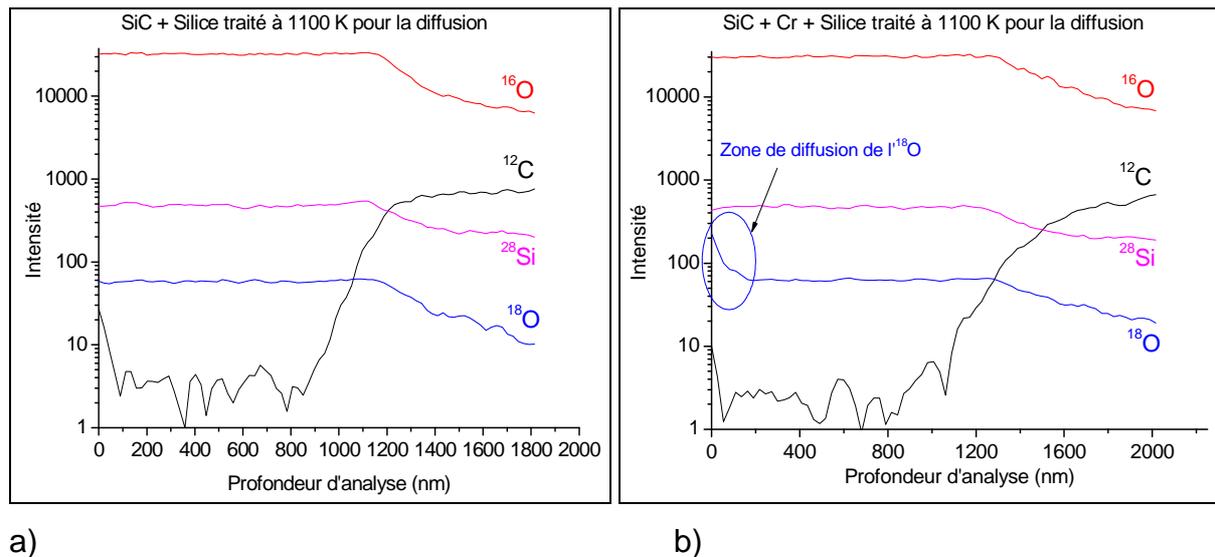


Figure III.21 : Analyses SIMS des échantillons traités pour la diffusion

- a) SiC + Silice
- b) SiC + Chrome + Silice

VII.3 Cinétique de diffusion dans le cas du SiC + Cr

L'échantillon dopé au chrome est le cas nous posant le plus d'interrogations. En effet, les analyses AES, n'ont pas détecté de chrome après les mesures de recombinaison, alors que les analyses EDS en ont détecté.

En plus de l'étude de la cinétique de diffusion dans les couches de chrome, nous pourrions savoir à partir de quelle température, le chrome n'adhère plus au carbure de silicium.

Les analyses SIMS, nous permettent de confirmer que l'oxyde de chrome se comporte comme un réservoir à oxygène (Figure III.22). Pour les températures 298 K et 700 K, on remarque que l'intensité de l'oxygène diminue sur environ 100 nm, sur lesquels se forme la couche d'oxyde. Ensuite, nous observons un épaulement, qui traduit le fait que le chrome bloque la diffusion de l'oxygène au cœur du matériau. Toutefois, on peut noter la formation d'une faible couche de silice pour l'échantillon traité à 700 K. L'oxygène diffuse donc dans la couche de chrome mais est bloqué par celle-ci.

Les analyses concernant l'échantillon traité à 1100 K sont différentes. On note une couche de silice plus épaisse que dans le cas précédent. De plus, on n'observe plus la diminution de l'intensité de l'oxygène lors des premiers nanomètres mais, on note la présence d'un épaulement.

Nous avons également noté que la couleur de la surface, était différente pour les trois échantillons. Le premier traité à 298 K est gris, le second traité à 700 K est bleu-vert et le dernier traité à 1100 K est jaune brun. Ces observations nous ont poussé à effectuer des analyses XPS sur ces trois échantillons afin d'observer les différentes compositions.

Ces analyses confirment la présence de chrome à la surface des échantillons traités contrairement à l'échantillon utilisé pour les mesures de recombinaison. Cette différence met en évidence des problèmes d'adhésion du chrome sur le carbure de silicium utilisé lors des mesures de recombinaison et de vieillissement. En effet

rappelons que pour cette étude sur la diffusion, un carbure de silicium différent a été utilisé.

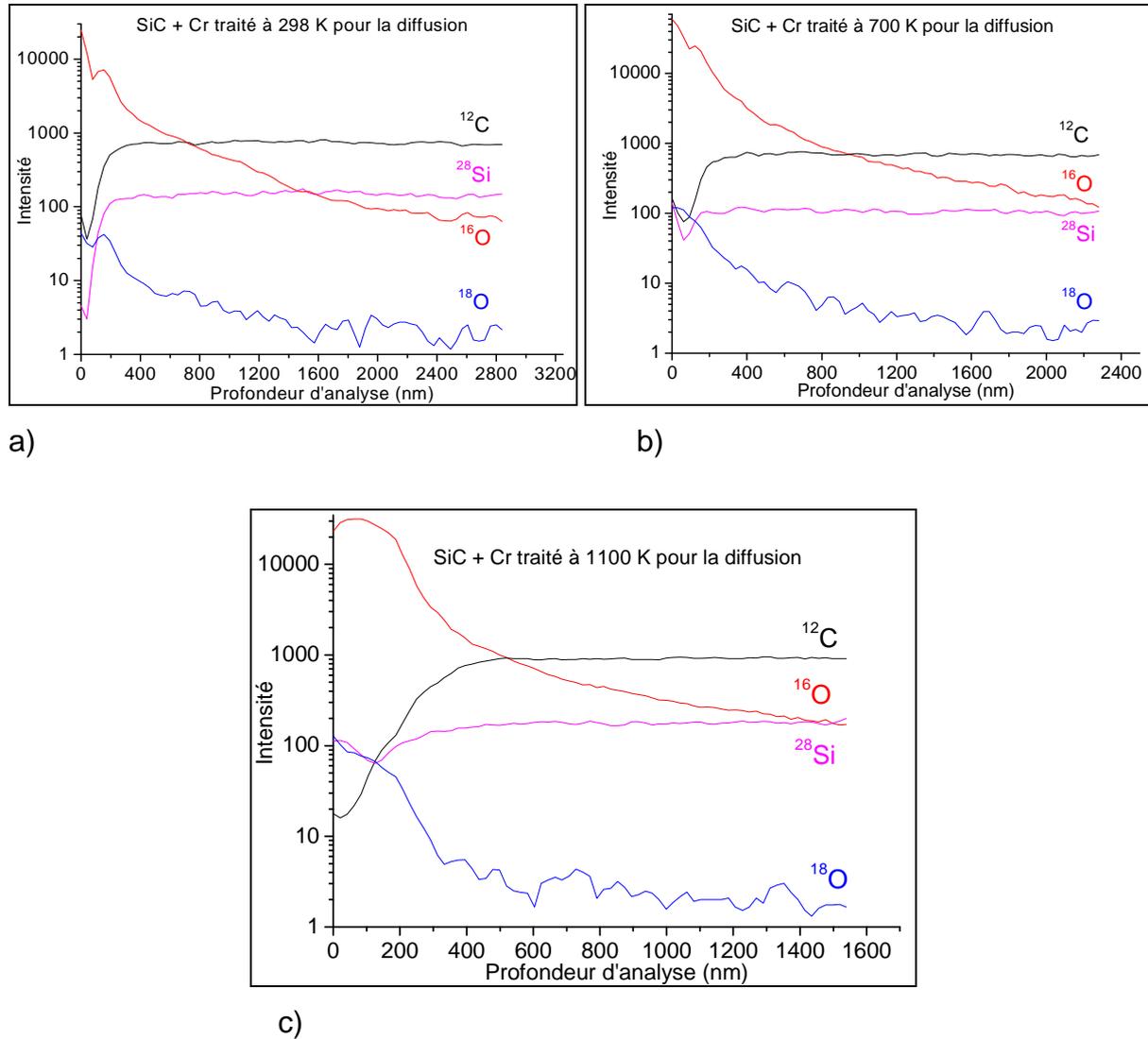


Figure III.22 : Analyses SIMS des échantillons SiC + Cr traités pour la diffusion

- a) **Traité à 298 K**
- b) **Traité à 700 K**
- c) **Traité à 1100 K**

Les analyses XPS confirment la formation d'une couche de silice lorsque la température de traitement augmente grâce au suivi des éléments silicium (Figure III. 23) et oxygène (Figure III.24).

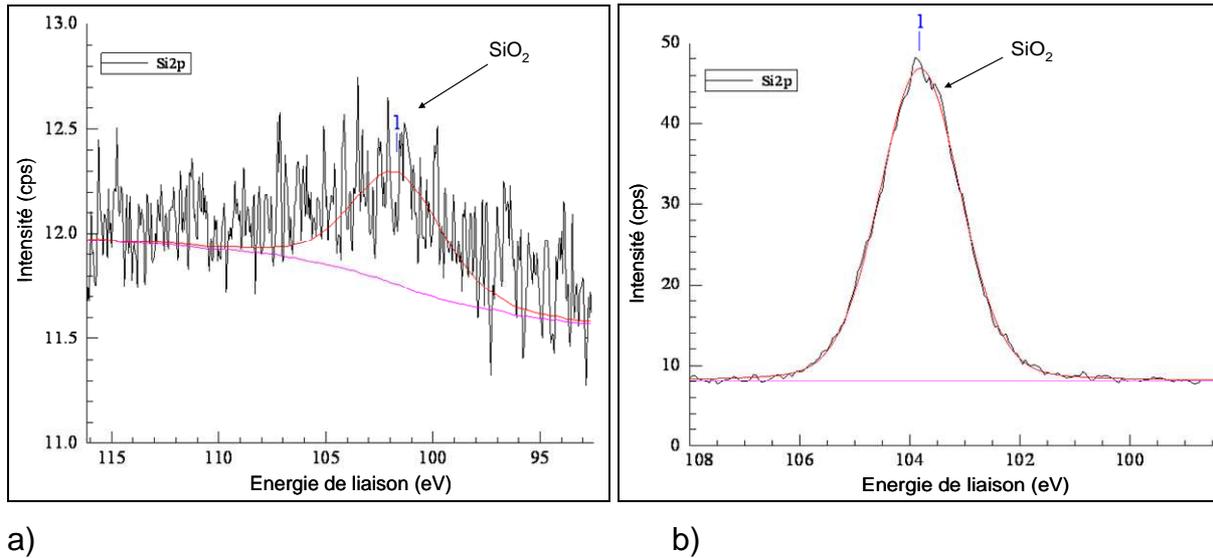


Figure III. 23 : Analyses XPS du silicium des échantillons de SiC + Cr traités pour la diffusion

- a) *Traité à 298 K*
- b) *Traité à 700 K*
- c) *Traité à 1100 K*

Ces analyses XPS montrent un état d'oxydation comparable entre 700 K et 1100 K.

De plus, les analyses XPS de l'oxygène montrent un mélange d'oxyde de chrome après le traitement à 298 K (Cr₂O₃ et CrO₃). On observe ensuite l'apparition de la couche de silice pour les deux autres échantillons traités.

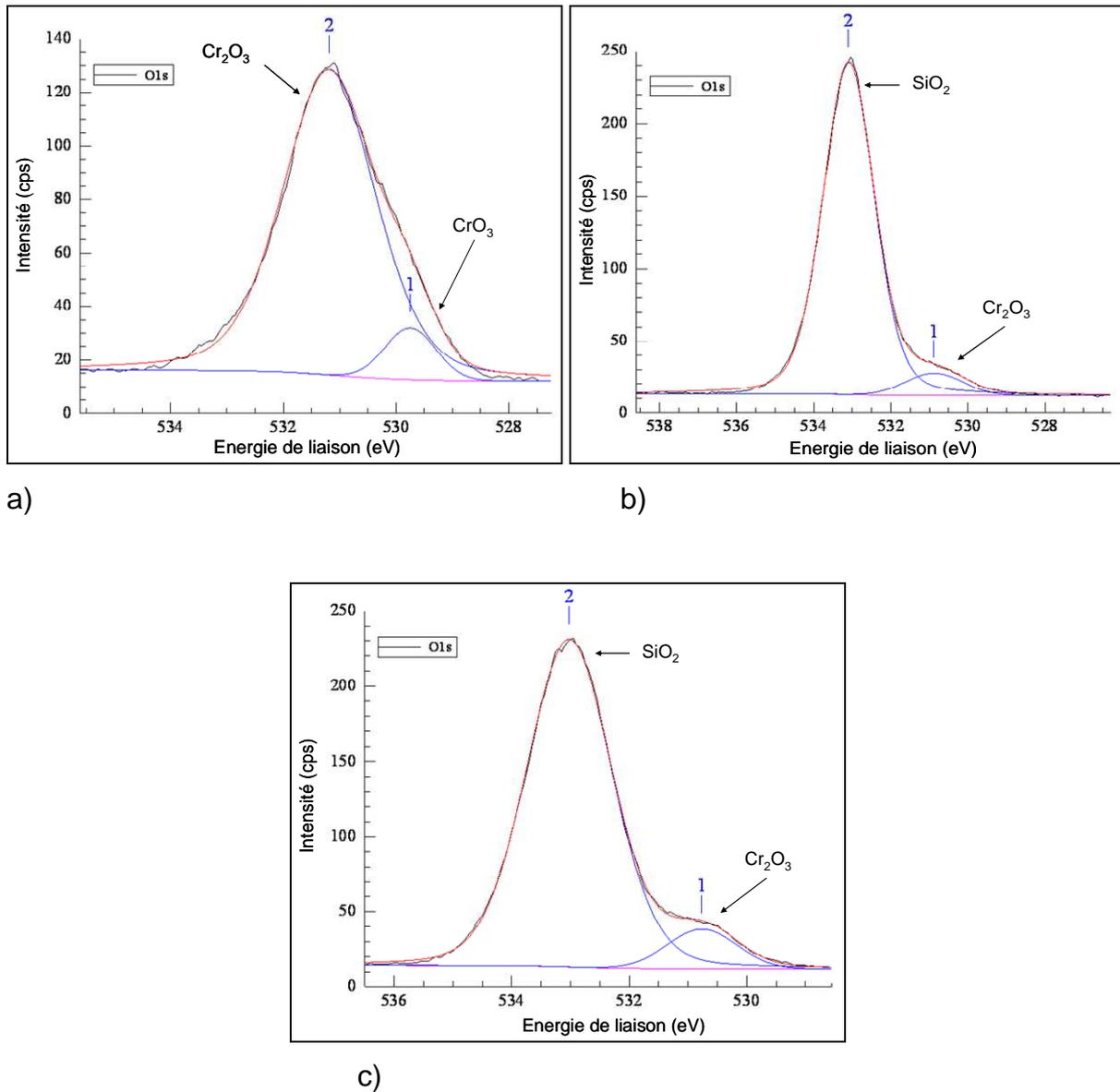


Figure III.24 : Analyses XPS de l'oxygène des échantillons de SiC + Cr traités pour la diffusion

- a) *Traité à 298 K*
- b) *Traité à 700 K*
- c) *Traité à 1100 K*

Les analyses concernant le chrome montrent qu'après le traitement à 298 K, il reste du chrome métallique. La couche est donc un mélange de chrome métallique, de Cr_2O_3 et de CrO_3 .

Après le traitement à 700 K, le chrome métallique disparaît ainsi que le trioxyde de chrome (CrO_3). L'oxyde présent est uniquement le trioxyde de dichrome (Cr_2O_3)

Enfin après le traitement à 1100 K, le trioxyde de chrome réapparaît légèrement avec toujours le Cr_2O_3 présent en majorité.

Ces trois compositions différentes, expliquent les trois couleurs de surface observées après le traitement des échantillons.

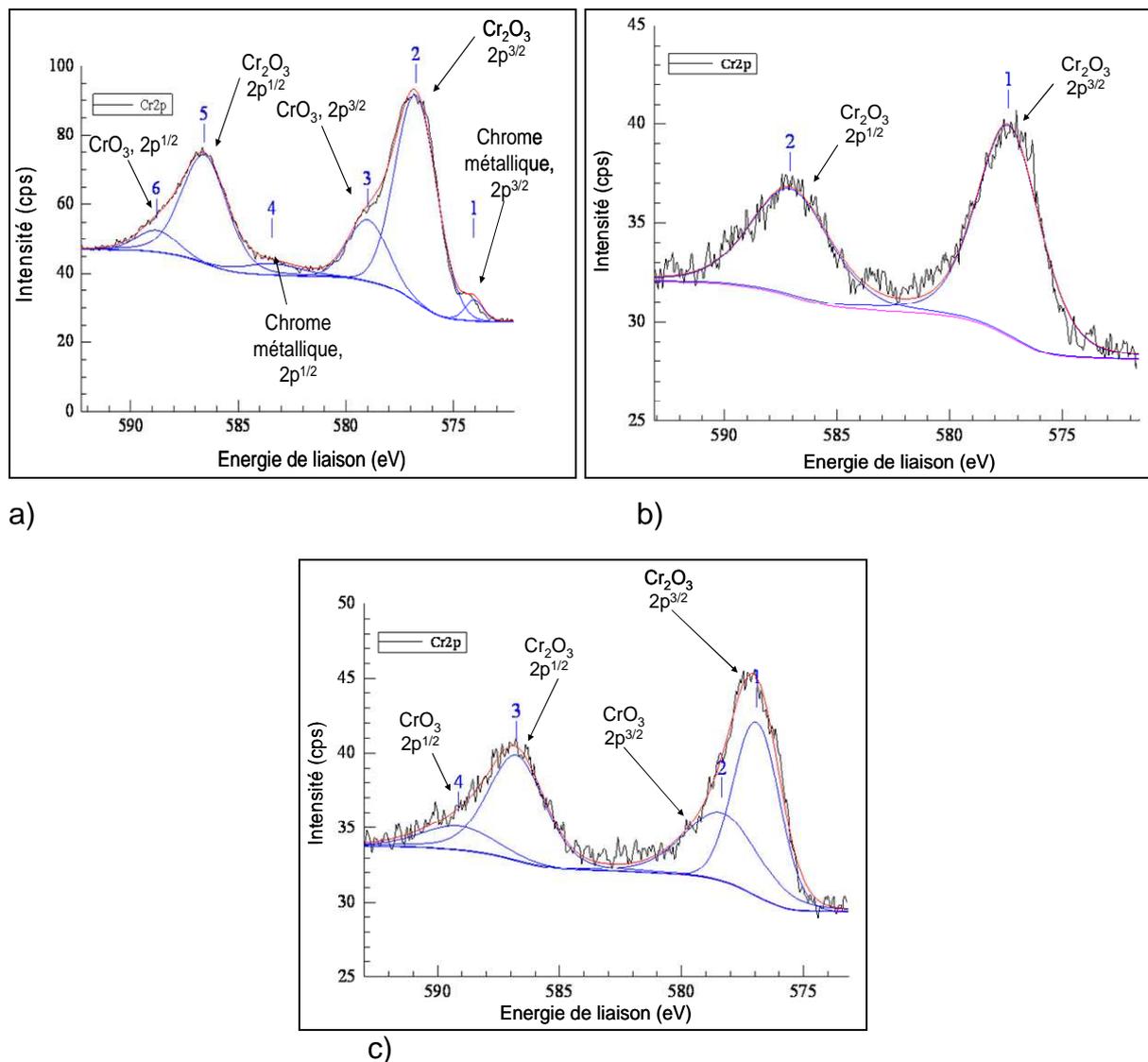


Figure III.25 : Analyses XPS du chrome des échantillons de SiC + Cr traités pour la diffusion

- a) **Traité à 298 K**
- b) **Traité à 700 K**
- c) **Traité à 1100 K**

Cette étude sur la diffusion, nous a permis de constater que l'oxygène ne diffusait pas dans la silice. Toutefois en présence de chrome, il y a une faible diffusion à partir de 1100 K dans la silice. Ceci a été constaté pour les échantillons traités pour la diffusion et pour le vieillissement.

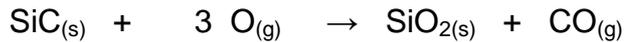
Le cas du chrome est plus complexe. En effet, l'oxygène diffuse dans toute la couche de chrome, mais les propriétés de ce dernier font que le chrome agit comme un réservoir à oxygène et empêche la diffusion à cœur.

On a également remarqué que plus la température de traitement augmentait, plus le chrome disparaissait laissant place à la formation d'une couche de silice.

Toutefois, rappelons que cette étude a été réalisée dans un intervalle de température (298 K-1100 K) encore loin des températures réelles de rentrée atmosphérique (proche de 2000 K).

CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence les mécanismes de vieillissement du carbure de silicium lors de la rentrée atmosphérique. Nous avons constaté la production d'espèces telles que le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂), avec la formation d'une couche de silice protectrice suivant la réaction :



Ensuite, l'objectif a été d'étudier l'effet barrière contre l'oxydation, des dépôts de chrome, de silice et chrome/silice.

Ces dépôts ont montré une protection efficace, vis-à-vis de l'oxydation en réduisant de près de 100 fois les dégagements de CO et de CO₂. Le dépôt chrome/silice restant le plus efficace.

Enfin dans la dernière partie de ce chapitre, l'étude de la diffusion de l'oxygène dans ces trois dépôts nous a permis de constater que le dépôt de silice empêchait la diffusion de l'oxygène, car celui-ci ne diffuse pas dans la couche de silice. Toutefois en présence de chrome, il y a une faible diffusion à partir de 1100 K dans la silice.

Le cas du chrome est différent. En effet, l'oxygène diffuse dans la couche de chrome menant à la formation d'oxyde. Mais les propriétés du chrome font que celui-ci agit comme un piège à oxygène et empêche la diffusion à cœur.

Toutefois, il serait utile de réaliser cette étude pour des températures plus élevées proche de celles des conditions de rentrée atmosphérique (environ 2000 K).

ANNEXES

ANNEXE III.1 : LA SPECTROMETRIE DE MASSE

1 Introduction

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse de la matière en fonction de la masse de ses constituants: particules subatomiques, atomes, molécules, macromolécules biologiques ou non, agrégats, etc. Elle offre trois fonctions principales : la séparation des constituants atomiques ou moléculaires, la mesure de leur abondance relative et la mesure précise de leur masse.

La matière à analyser est injectée à l'aide d'un **système d'introduction** dans le vide élevé de l'appareil où la **source d'ions** les transforme en particules électriquement chargées: les ions. Ces derniers sont analysés en masse à l'aide d'un **système analyseur** qui met en jeu des combinaisons de champs électromagnétiques. Les ions transmis par le dispositif sont observés, comptés, voire identifiés, à l'aide d'un **détecteur** (Figure Annexe III.1. 1). Dans notre cas, le détecteur est le multiplicateur d'électrons secondaires (SEM). Un ordinateur pilote l'appareil, effectue l'acquisition des données réduites sous forme de spectres de masse qu'il permet d'analyser. Le spectre de masse représente le nombre d'ions comptés en fonction de leur masse, les pics de masse apparaissant aux valeurs approximativement entières de celle-ci.

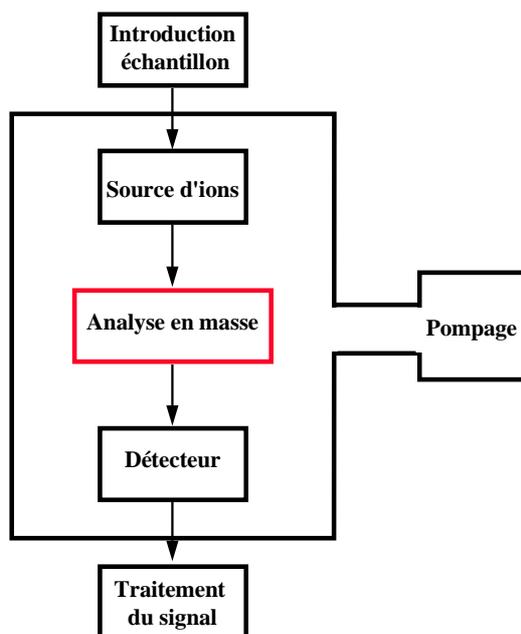


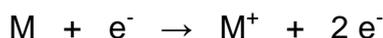
Figure Annexe III.1. 1 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse ^[14]

2 Système d'introduction

Puisque l'analyse en masse est basée sur les trajectoires des ions accélérés, il est important que celles-ci ne soient pas perturbées par les collisions des ions avec les molécules du gaz résiduel, d'où la nécessité de placer l'appareillage dans un vide où la pression résiduelle est aux alentours de 1.10^{-8} mbar dans notre cas. Les effluents gazeux à analyser, sont introduits dans l'enceinte à vide au moyen d'un capillaire en quartz connecté au réacteur par un rotulex.

3 L'ionisation

La chambre d'ionisation est située derrière l'orifice d'extraction : son rôle est d'ioniser les espèces neutres. Un filament (en tungstène dans notre cas) porté à haute température (2000 °C) par passage d'un courant émet des électrons qui peuvent être accélérés par une certaine différence de potentiel. L'énergie cinétique des électrons est un paramètre important de l'ionisation électronique qui influe aussi bien sur le rendement de l'ionisation que sur l'énergie d'excitation moyenne des ions formés. On considère ainsi que le rendement d'ionisation (section efficace) optimal est atteint aux alentours d'une énergie de 70 eV. L'énergie cinétique des électrons permet d'ioniser la molécule gazeuse en lui arrachant un électron afin de donner n ion moléculaire positif, selon la réaction suivante :



Tous ces ions ont une durée de vie très brève de l'ordre de la microseconde ; il est donc nécessaire de les faire sortir de la source le plus rapidement possible afin de les analyser.

4 Systèmes analyseurs

Le rôle de l'analyseur qui est de trier ces ions en fonction de leur masse, est obtenu en les soumettant à des combinaisons diverses de champs électrique, magnétique ou radiofréquence.

Dans notre cas, c'est la technique de spectrométrie de masse quadripolaire^[15], qui est utilisée (Figure Annexe III.1. 2).

Sa simplicité et son efficacité en sont ces principaux atouts. Elle ne nécessite pas d'aimant et elle est très compacte ; il n'est pas nécessaire d'avoir un potentiel très élevé pour la source ; le temps de balayage de la plage de masse peut-être très rapide et possède un haut niveau de transmission des ions.

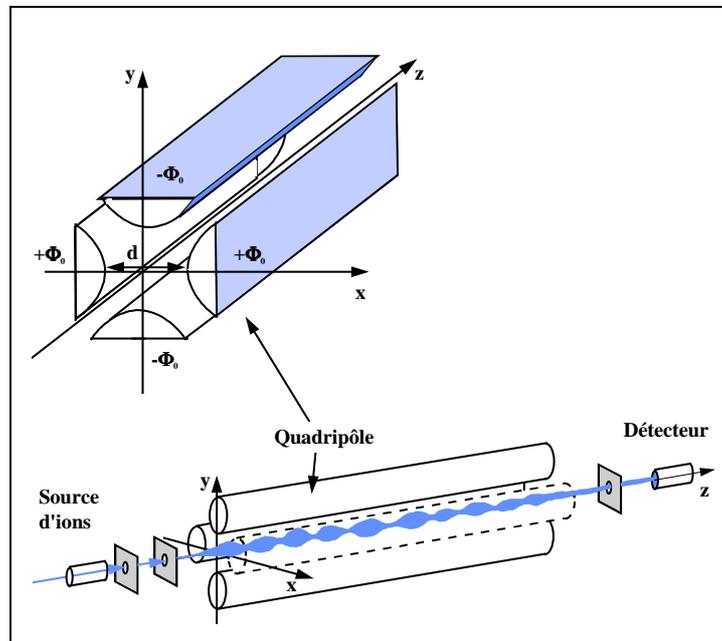


Figure Annexe III.1. 2 : Filtre de masse quadripolaire

Un champ électrique quadripolaire est créé par un potentiel électrique appliqué à quatre électrodes parallèles avec une section hyperbolique. A une énergie de translation suffisamment importante, tous les ions peuvent passer au travers du filtre de masse quadripolaire, mais à une énergie en dessous de 100eV, une sélectivité par rapport à la masse peut-être obtenue en utilisant des électrodes de 20 à 30 cm de long. Dans de telles conditions, le filtre de masse agit comme un stabilisateur d'ions si les paires d'électrodes opposées sont connectées électriquement et si on applique un courant continu U et un courant alternatif $V_0 \cos(t)$ aux quatre électrodes. Pour un champ particulier, une petite plage de masse (m/z) d'ions a un chemin stable et passe à travers le filtre de masse tandis que tous les autres ions ne sont pas transmis. La résolution en masse (Δm) dépend du rapport U/V mais est indépendante de la masse. La résolution est généralement choisie de manière à permettre de séparer deux espèces de masse m et $m+1$ (en u.m.a.). De ce fait il n'est pas possible de séparer deux ions de nature différente mais de même masse (par exemple CO^+ et N_2^+).

5 Détecteurs ^[16]

Dans notre cas, le spectromètre de masse possède deux systèmes de détection :

- le multiplicateur d'électrons secondaires (SEM)

Les ions énergétiques se heurtent à la surface métallique de la cathode de conversion et provoquent l'émission d'électrons secondaires. Ces derniers sont accélérés et dirigés sur une 2ème électrode (dynode). L'impact électron-dynode provoque une nouvelle émission électronique. Les électrons issus de cette dynode sont dirigés vers la dynode suivante, et ainsi de suite. Le processus d'amplification continue ainsi jusqu'à la dernière dynode. Les courants atteints sont alors exploitables.

- la cage de Faraday

Ce type de détecteur consiste simplement en une boîte cylindrique allongée. Les ions pénétrant à l'intérieur du cylindre par une petite ouverture viennent heurter le fond et lui communiquent leur charge. Ce courant de décharge est ensuite amplifié et mesuré par un électromètre. La plaque de définition permet de focaliser le faisceau ionique provenant de l'analyseur. Le repousseur, porté à un potentiel élevé, évite l'entrée d'ions métastables dans le collecteur. Le recouvrement de la surface interne du collecteur par du carbone évite les problèmes dus aux électrons secondaires.

Nous n'utiliserons que le SEM pour nos mesures. On obtient un spectre de masse caractéristique des éléments étudiés en envoyant ces signaux vers un système d'acquisition de données.

ANNEXE III.2 : LA SIMS

1 Généralités

La Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique de l'extrême surface. Elle peut être qualifiée de méthode de microanalyse puisque le volume analysé possède une de ses dimensions inférieure à 1 nm. Cette méthode d'analyse des matériaux est fondée sur le bombardement par des ions. Elle est basée sur la détection des particules chargées (ions secondaires) produites sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires incidents. La nature des ions secondaires émis est intimement liée à celle de la surface de l'échantillon. De plus, les ions secondaires ne peuvent provenir de l'extrême surface (1 nm) ce qui fait du SIMS, une des techniques les plus sensibles à la surface. Les applications du SIMS sont donc nombreuses : analyse élémentaire et moléculaire, profil en profondeur, imagerie ionique, identification chimique...etc. Les performances générales propres de l'analyse ionique par émission secondaire des matériaux solides peuvent se résumer comme suit :

- une très grande sensibilité (de très faibles limites de détection) pour la quasi-totalité des éléments de la classification périodique (analyse de traces)
- l'accès à l'analyse isotopique élémentaire
- la détermination, en régime dynamique, de profils de concentration à partir de la surface sur des profondeurs très réduites (Profils de diffusion)
- la possibilité en régime statique, d'accéder à la composition, éventuellement moléculaire, des premières couches atomiques ou moléculaires
- la localisation spatiale avec une bonne résolution latérale et en profondeur, des éléments ou, dans certains cas, des espèces chimiques
- l'utilisation des effets chimiques « de matrice » pour identifier, éventuellement, quantifier, des composés chimiques

2 Principe

L'impact d'un ion ou d'une molécule possédant une énergie de quelques keV (1 à 50 keV) produit l'émission de rayonnement et de particules de différentes natures : des photons, des électrons secondaires, des particules neutres (atomes ou molécules), des ions secondaires positifs et négatifs, caractéristiques de l'échantillon. L'interaction du faisceau incident avec le matériau se traduit par une cascade de collisions sur une profondeur de plusieurs dizaines d'Angstrom (4 nm à plus de 15 nm selon la nature du substrat et des ions primaires). Ce phénomène très court (10^{-11} s à 10^{-12} s) produit l'énergie nécessaire conduisant à la fois à l'implantation des particules primaires et à la pulvérisation de la cible sous forme de particules secondaires, chargées ou non, se trouvant dans la première couche atomique ou moléculaire de surface. Ceci fait du SIMS une des techniques les plus sensibles à l'extrême surface (1 nm). Ce sont des particules chargées (ionisées au cours du processus de pulvérisation, ou parfois obtenues par post-ionisation des particules neutres (pulvérisées)) qui sont infiltrées en masse pour accéder à la composition de l'échantillon cible. Ils ne représentent qu'une fraction des particules émises. L'appareil SIMS utilisé dans notre étude est CAMECA IFS4f

ANNEXE III.3 : LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRON X (XPS)

La spectroscopie de photoélectron X, également nommé « ESCA » (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est une technique d'analyse de surface extrêmement sensible et non destructive qui permet de détecter toutes les espèces (sauf l'hydrogène et l'hélium) sur une profondeur inférieure 10 nm.

Le principe de l'XPS est basé sur l'effet photoélectrique pour lequel Einstein reçut le prix Nobel. Des rayons X, d'énergie $h\nu$ connue, sont utilisés comme rayonnement excitateur incident. Celle-ci est transférée entièrement à l'électron dans une orbitale atomique. L'énergie du photon étant supérieure à l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome, l'électron est alors éjecté avec une énergie cinétique E_{cin} approximativement égale à :

$$h\nu = E_1 + E_{\text{cin}} + E_R$$

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_1$$

avec : E_1 : Energie de liaison de l'électron

$h\nu$: Energie du photon (h est la constante de Planck et ν la fréquence du rayon X)

E_R : Energie de recul de l'atome qui est généralement négligeable

Connaissant E_{cin} (mesurée par l'appareil), l'énergie de liaison peut être calculée et donc l'atome peut être identifié.

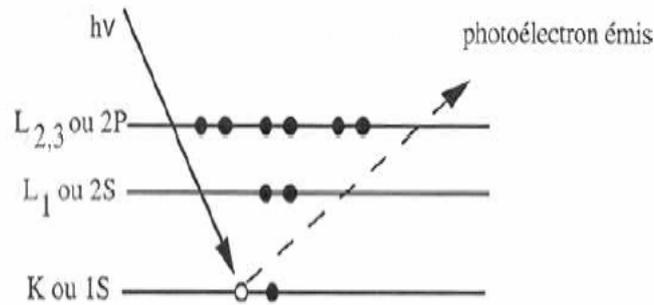


Figure Annexe III.3. 1 : Mécanisme mis en jeu en analyse XPS avec mesure de l'énergie cinétique du photoélectron

Notons que, toutes les énergies sont exprimées en eV. Les résultats sont donnés sous forme de spectres, obtenus par l'ensemble des électrons émis, représentant l'intensité du photoélectron en fonction de l'énergie de liaison. L'XPS est applicable à tous les atomes sauf l'hydrogène et l'hélium. Toute modification de l'état chimique se traduit par une distribution des électrons de valence. Cette redistribution perturbe le potentiel des électrons internes et s'accompagne d'une modification de leur énergie de liaison (E_1). Cette modification est représentative des groupes fonctionnels de surface et permet de déterminer la structure chimique des matériaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Benabdelmoumène, " *Vieillessement des matériaux de protection des véhicules spatiaux. Etude du processus d'oxydation et des techniques de régénération de leurs propriétés catalytiques* ", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2007.
- [2] P. Cauquot, " *Rôle des propriétés semi-conductrices des matériaux sur le transfert de chaleur résultant des interactions oxygène atomique/paroi. Application aux matériaux métalliques et céramiques* ", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 1999
- [3] C. Vix-Guteri, C. Grotzinger, J. Dentzer, M.-P. Bacos, P. Ehrburger, " *Reactivity of C/SiC composite in water vapour*", Journal of the European Ceramic Society 21, p. 315- 323, 2001
- [4] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D.J. Kiemle, " *Spectrometric Identification of Organic Compounds*", Seventh Edition, Wiley, 2005
- [5] K. L. Luthra, " *Oxidation of Carbon/Carbon composites- A theoretical analysis*", Carbon, Vol. 26, n°2, p. 217- 224, 1988
- [6] E. Abrahamsson, S. Andersson, G. Nyman, N. Markovic, " *Classical and quantum dynamics of the O + CN reaction*", Chemical Physics 324, p. 507–514, 2006
- [7] M. Burmeister, S. K. Gulati, K. Natarajan, K. Thielen, E. Mozzhukin & P. Roth, " *High Temperature Rate Coefficient for The Reaction $CN+O_2 \rightarrow NCO + O$ Using Different CN-Sources*", Twenty-Second Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, p. 1083-1092, 1988
- [8] Y. Ogura, T. Morimoto, " *Mass Spectrometric Study of Oxidation of SiC in Low-Pressure Oxygen*", Journal of the Electrochemical Society, 149 (4), p. 47-52, 2002
- [9] O. Deutschmann, U. Riedel, J. Warnatz, " *Modeling of Nitrogen and Oxygen Recombination on Partial Catalytic Surfaces*", Journal of Heat Transfer, Vol. 117, p. 495-501, Mai 1995
- [10] F. Nasuti, M. Barbato, C. Bruno, " *Material-Dependent Catalytic Recombination Modeling for Hypersonic Flows*", Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 10, p. 131-136, 1996
- [11] "CO", Fiche toxicologique n°47, INRS, 1996
- [12] G. Herdrich, M. Fertig, S. Löhle, S. Pidan and Auweter-Kurtz, " *Oxidation Behaviour of Siliconcarbide-Based Materials by Using New Probe Techniques*", Journal of Spacecraft and Rockets, Vol. 42, n°5, September-October 2005
- [13] S.H. Garofalini, A.D. Miller, " *Kinetics of Tridymite Formation*", Journal of Crystal Growth 78, p. 85-96, 1986

[¹⁴] <http://amdc.in2p3.fr/experimental/SM-stsimon.doc>

[¹⁵] <http://www.rmsb.u-bordeaux2.fr/rmsb/Informations/ms/CoursMasse.html>

[¹⁶] <http://www.cprg.cnrs-nancy.fr/Science/Genesis/PDF/SpectroSchema.pdf>

CHAPITRE IV :

Barrières thermiques et matériaux autocicatrisants

INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les mécanismes de recombinaison et de vieillissement pour un matériau composite, le carbure de silicium. Nous avons essayé de réduire ces phénomènes, en dopant et passivant ce matériau par différents types d'oxydes.

L'objectif dans ce chapitre est d'étudier des matériaux alternatifs, résistant aux hautes températures, à l'oxydation et à la diffusion de l'oxygène au cœur du matériau et pouvant se régénérer.

C'est dans cette optique, que nous avons décidé dans un premier temps, d'effectuer des mesures de recombinaison sur des matériaux de type YpSZ. Ces matériaux sont des barrières thermiques utilisés pour les aubes de turbine d'avion, d'hélicoptère... La problématique est identique à la nôtre, car il faut que ces matériaux résistent aux hautes températures sous flux d'oxygène.

La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à l'étude des matériaux dits UHTCs (Ultra-High Temperature Ceramics). Ces matériaux à base d'oxyde réfractaire tel que la zircone et l'hafnium, sont résistants à haute température en milieu oxydant. De plus, ils sont renforcés par l'ajout de bore qui est un matériau autocicatrisant. En effet, ce matériau peut en s'oxydant, "colmater" les craquelures formées.

Ces matériaux seront également renforcés par un ajout de carbure de silicium, améliorant ainsi leur résistance à l'oxydation et surtout augmentant l'intervalle de température de résistance à l'oxydation.

Toute cette étude est effectuée dans un contexte économique et technologique bien précis, qui est d'utiliser les tuiles de protection d'engins spatiaux à plusieurs reprises.

I LES BARRIERES THERMIQUES

I.1 Présentation

Les barrières thermiques sont présentes dans bien des domaines et notamment dans l'industrie aéronautique. Elles y sont utilisées afin d'améliorer les rendements des turbines et donc permettent de réduire la consommation en carburant, les coûts de fabrication, les coûts opérationnels ainsi que les coûts de maintenance.

Les barrières thermiques sont généralement déposées sur les aubes de turbine, qui sont composées de superalliage monocristallin à base de nickel, ce qui leur confère une résistance élevée en fluage dans une gamme de température comprise entre 1123 K et 1273 K ^[1].

Toutefois, ceci n'est pas suffisant en terme de résistance aux hautes températures. Une solution exploitée depuis une vingtaine d'année, est l'introduction de céramiques sous forme de couches minces (comprises entre 2 et 300 μm).

Le rôle de ces revêtements, appelés barrières thermiques, est de protéger les superalliages qu'ils recouvrent de l'effet des gaz chauds environnants. Le principe des barrières thermiques est le suivant : le matériau céramique qui revêt les pièces métalliques conduit très mal la chaleur, et ainsi la surface des alliages reste maintenue à une température nettement inférieure à celle de leur environnement gazeux.

Cette technologie est utilisée dans la propulsion des avions civiles et militaires comme le Rafale dont le moteur (M88-2) a été mis en service en 1996 ^[2].

Les barrières thermiques (Figure IV.1) sont composées de trois couches distinctes ayant chacune un rôle important : une couche céramique (Thermal Barrier Coatings) pour l'isolation thermique, une couche d'alumine (Al_2O_3) pour protéger contre l'oxydation ainsi qu'une couche de liaison.

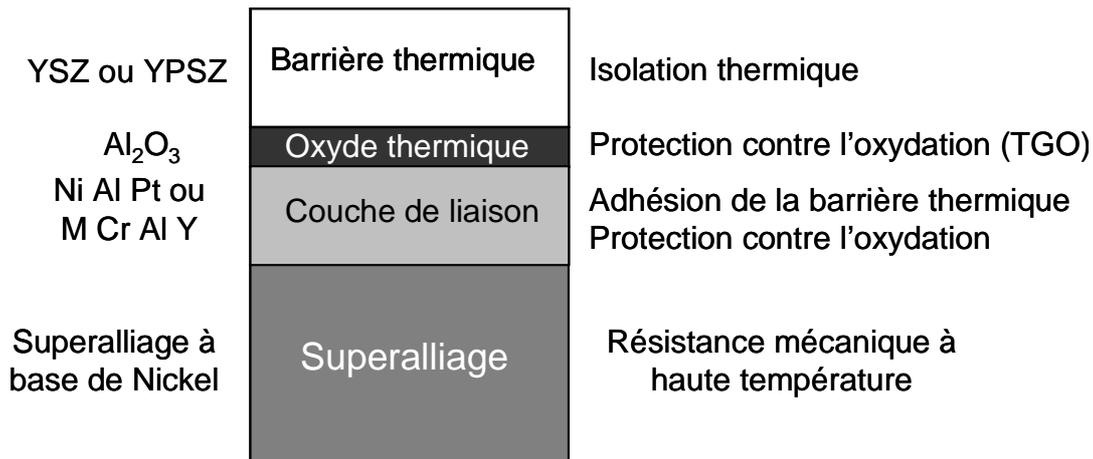


Figure IV.1 : Schéma d'une barrière thermique ^[3]

I.2 Critère de sélection et rôle des couches

I.2.a Barrière thermique

Les critères de sélection de ces trois types de couches, sont donc très importants afin que chacune d'elles remplisse leur rôle.

Les critères pour une couche céramique de barrière thermique sont les suivants :

- ✓ Stabilité en milieu oxydant
- ✓ Conductivité thermique faible
- ✓ Stabilité thermique
- ✓ Coefficient de dilatation élevé
- ✓ Ténacité élevée
- ✓ Compatible avec alumine
- ✓ Compatible avec un procédé de dépôt (Evaporation/Projection plasma)

Pour faire écran contre la chaleur, un oxyde particulièrement isolant a été sélectionné. Il s'agit de la zircone yttrée ($ZrO_2-Y_2O_3$), dont la conductivité thermique est très faible, proche de celle des verres (de l'ordre de quelques $W.m^{-1}.K^{-1}$), et qui présente l'avantage d'avoir un coefficient de dilatation relativement élevé ($10.10^{-6} K^{-1}$), voisin de celui des alliages à base de nickel (de l'ordre de $14.10^{-6} K^{-1}$).

La zircone (ZrO_2) est un oxyde réfractaire dont le point de fusion se situe à 2983 K ^[4]. C'est un composé d'une grande stabilité chimique. Le diagramme de phase Zr-O montre que la zircone pure subit, à pression atmosphérique, deux transitions allotropiques :

- phase monoclinique m → phase tétragonale t vers 1478 K
- phase tétragonale t → phase cubique c vers 2650 K

Les caractéristiques cristallographiques des trois formes de ZrO₂ sont récapitulées dans le Tableau IV.1.

Zircone	Fiche JCPDS	Groupe spatial	a [nm]	b [nm]	c [nm]	b	Densité
Cubique	27-997	Fm3m	0,509	-	-	-	6,20
Tétragonale	24-1164	P42/nmc	0,364	-	0,527	-	5,86
Monoclinique	37-1484	P21/a	0,531	0,521	0,515	99,22°	5,82

Tableau IV.1 : Caractéristiques cristallographiques des trois formes de zircone

Ces trois formes allotropiques correspondent toutes à une structure de type fluorine, avec 4 motifs ZrO₂ par maille, de plus en plus déformée lorsque l'on passe de la phase cubique à la phase monoclinique.

La transformation de phase t → m au refroidissement, est de type martensitique. Elle s'accompagne d'une variation de volume de l'ordre de 4 %, valeur suffisamment élevée pour provoquer une fragmentation du matériau lors de cyclages thermiques. Pour éviter ce phénomène, on ajoute à la zircone des stabilisants : ce sont des oxydes (CaO, MgO, Y₂O₃ par exemple) qui permettent de retenir une plus ou moins grande quantité de phase cubique ou de phase tétragonale jusqu'à la température ambiante.

Dans le cas de zircone partiellement stabilisée par l'yttrine (Y₂O₃), une solution solide est formée. Des ions Y³⁺ se substituent à des ions Zr⁴⁺ ; pour que l'électroneutralité du cristal soit conservée. Cette substitution s'accompagne de la formation de lacunes d'oxygène.

Le diagramme de phase ZrO₂-Y₂O₃ proposé par Scott ^[5] montre que pour des teneurs en yttrine supérieures à 6 % en masse, une phase tétragonale t' peut être retenue à température ambiante (Figure IV.2). Cette phase métastable t' se distingue de la phase tétragonale t par une teneur en yttrine nettement supérieure à la limite de solubilité dans t, qui est de 4 % en masse à 1273 K. D'autre part, la phase t', est dite non transformable car, contrairement à la phase t, elle ne donne pas de phase monoclinique par action mécanique.

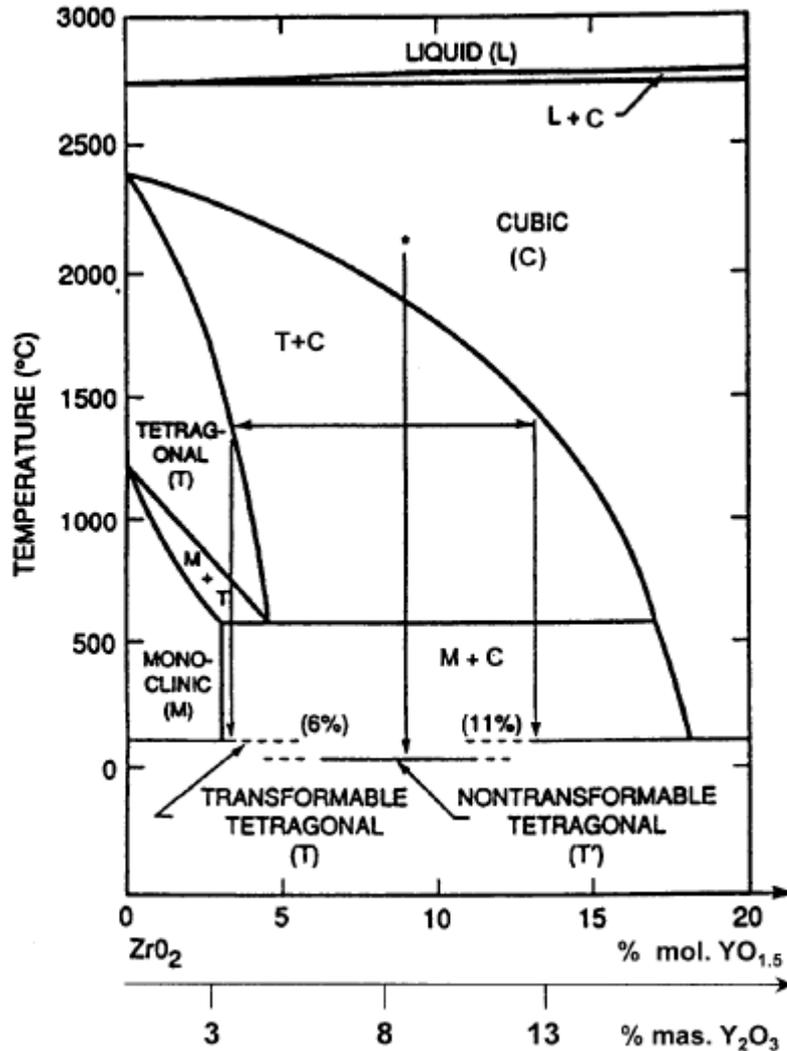


Figure IV.2 : Diagramme de phase du système $ZrO_2 - Y_2O_3$ [5]

Il a été constaté [6] que, pour les barrières élaborées par projection plasma, la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine donne en cyclage thermique des durées de vie supérieures à celles atteintes avec de la zircone complètement stabilisée. En particulier, un optimum est obtenu, pour des températures allant jusqu'à 1473 K, avec des teneurs comprises entre 6 et 8 % en masse d' Y_2O_3 [7]. De ce fait, cette composition est communément utilisée par les industriels. Les phases identifiées dans les dépôts bruts de projection à 8 % en masse d' Y_2O_3 sont t', résultat de la trempe rapide subie par les gouttes fondues projetées sur le substrat refroidi, largement majoritaire, et m, en très faible proportion (quelques % volumiques).

D'après Lelait [8], la bonne tenue de ces barrières s'expliquerait par l'existence d'une structure tweed (arrangement tridimensionnel quasi-périodique) apparaissant en service, après que la céramique ait été exposée à haute température. Cette structure est générée par un retour partiel vers l'équilibre de la phase métastable t'.

1.2.b La couche de liaison

L'adaptation mécanique entre le superalliage et cette céramique déposée sous forme de couche mince, est renforcée par la présence d'une couche métallique intermédiaire. Les alliages constituant cette couche de liaison, intercalée entre le substrat et le dépôt de zircone yttrée, sont généralement des aluminoformeurs (NiAlPt ou MCrAlY avec M = Ni et/ou Co).

Cette sous-couche métallique joue un second rôle bénéfique, de protection des superalliances contre l'oxydation. La zircone yttrée qui est poreuse, est en effet perméable à l'oxygène, et c'est la formation à l'interface céramique/aluminoformeur, d'une fine couche d'alumine continue et dense, qui évite que les gaz oxydants ne pénètrent plus en avant en direction du substrat, ce qui causerait des dégradations importantes en service.

Par contre, même si la présence de l'alumine s'avère avantageuse en terme de protection, il ne faut pas que cette dernière devienne trop importante au détriment de la couche de liaison. Une couche d'alumine trop épaisse peut conduire à une délamination précoce de la barrière thermique.

1.2.c Le superalliage

Les superalliances à base de nickel sont les matériaux les plus performants utilisés aujourd'hui pour la fabrication des aubes de turbines d'avions et d'hélicoptères. La principale caractéristique demandée à ces alliages jusqu'à maintenant, est une bonne résistance au fluage à haute température.

La solution retenue consiste à passer des aubes dites polycristallines élaborées par fonderie conventionnelle aux aubes dites monocristallines, c'est-à-dire constituées d'un seul grain métallurgique. Ces aubes monocristallines sont fabriquées par solidification dirigée en fonderie à la cire perdue. L'élimination de joints de grains, qui sont des lieux préférentiels de déformation en fluage à haute température, a permis d'augmenter de manière spectaculaire les performances des superalliances à base de nickel. De plus le procédé de solidification monocristalline permet de sélectionner l'orientation préférentielle <001> de croissance de la pièce monocristalline, qui est optimale du point de vue de la résistance au fluage et à la fatigue thermique.

Ces alliages sont donc définis de manière à privilégier leur résistance mécanique jusqu'à des températures supérieures à 1373 K. Ainsi la concentration en chrome des superalliages pour aubes monocristallines de turbines aéronautiques est généralement inférieure à 8% en poids ce qui permet d'atteindre des fractions volumiques de phase γ de l'ordre de 70 %, favorables à la résistance au fluage à haute température [1].

Toutefois, les températures de fusion des superalliages à base de nickel sont limitées (1593 K environ) pour le superalliage monocristallin AM1 (alliage utilisé dans notre cas) et l'introduction de céramiques, autorise des températures de gaz beaucoup plus élevées [9].

Voici la composition nominale de l'alliage AM1 :

Eléments	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta
% massique	base	7,8	6,5	2	5,7	5,2	1,1	7,9

Tableau IV.2 : Composition nominale de l'alliage AM1 en % massique

La Figure IV.3, montre un cliché MEB de l'ensemble superalliage/barrière thermique, décrit précédemment.

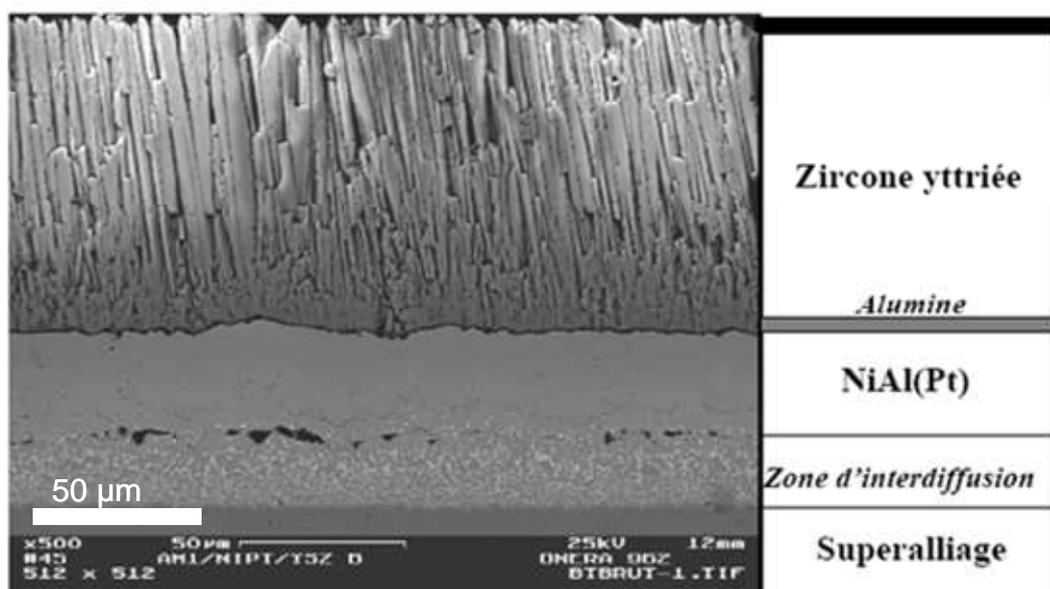


Figure IV.3 : Cliché MEB d'une barrière thermique protégeant un superalliage x 500

I.3 Procédé d'élaboration et caractéristiques des dépôts

La technique employée dans notre étude, pour réaliser les dépôts de type YpSZ, est présentée en Annexe IV.2.

Un aérosol composé de gouttelettes de solution comportant les précurseurs est introduit dans le réacteur plasma. Les gouttelettes vont subir l'action des espèces réactives du plasma à basse puissance, ce qui va entraîner la formation d'un dépôt sur un substrat placé en point d'arrêt dans le réacteur.

Les solutions de nitrates, sont préparées à partir de précurseurs d'Yttrium (III) nitrate hexahydraté ($M = 383.01 \text{ g.mol}^{-1}$) et de Zirconium (IV) oxynitrate hydraté ($M = 231.23 \text{ g.mol}^{-1}$).

Les masses prélevées sont respectivement $m(\text{Y}) = 3.064 \text{ g}$ et $m(\text{Zr}) = 23.12 \text{ g}$, le tout dissous dans l'eau et complété à 200 mL. On obtient alors 200 mL de solution d'YSZ (4% molaire en Y_2O_3).

Le Tableau IV.3 regroupe les conditions de dépôt de la barrière thermique YpSZ :

	Injection	Post traitement
Gaz	Ar/O ₂	Ar/O ₂
Débit (cm ³ .min ⁻¹)	1900/100	1900/100
Pression (Pa)	600	600
Temps (min)	1	9
Puissance (W)	120	180

Tableau IV.3 : Conditions du dépôt d'YpSZ

Notons, que 3 mL de solution sont injectés dans le réacteur pour une injection et que pour le dépôt YpSZ, 33 injections ont été réalisées. Ce qui conduit à un dépôt de 18 µm car d'après l'étude actuellement réalisée au LGPPTS, 1 mg de dépôt correspond à une épaisseur d'1 µm. Le post-traitement sert à transformer tous les nitrates en oxyde et d'évaporer l'eau résiduelle. En effet, la phase d'injection n'est pas assez longue pour les transformer tous.

De plus un recuit dont les conditions sont données dans le Tableau IV.4, est effectué afin de stabiliser la structure cristalline et de transformer les nitrates éventuellement restants.

Chauffage (°C/h)	Température du palier (°C)	Durée du palier (h)	Refroidissement (°C/h)
200	1100	4	200

Tableau IV.4 : Conditions du recuit de la barrière thermique

Cette technique de dépôt mène à des structures de couches différentes de celles observées pour la projection plasma et l'EBPVD.

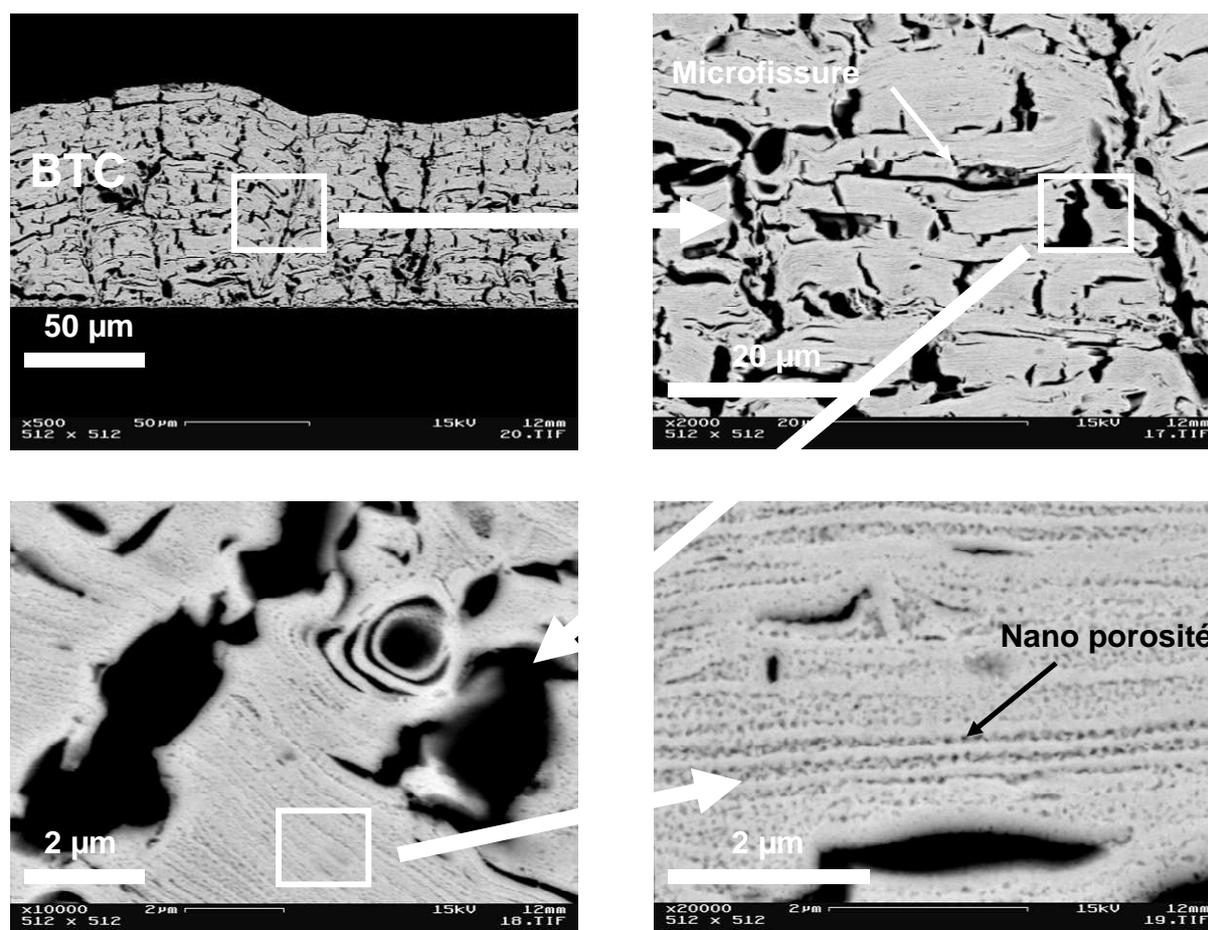


Figure IV.4 : Clichés MEB de la barrière YpSZ déposée par plasma basse pression

En effet, la Figure IV.4 montre que la structure comporte des micros et des nanos porosités en quantité importante. La couche d'YpSZ a fait l'objet de mesure de diffusivité thermique à l'ONERA dans le but de valider un possible emploi en tant que barrière thermique (Figure IV.5).

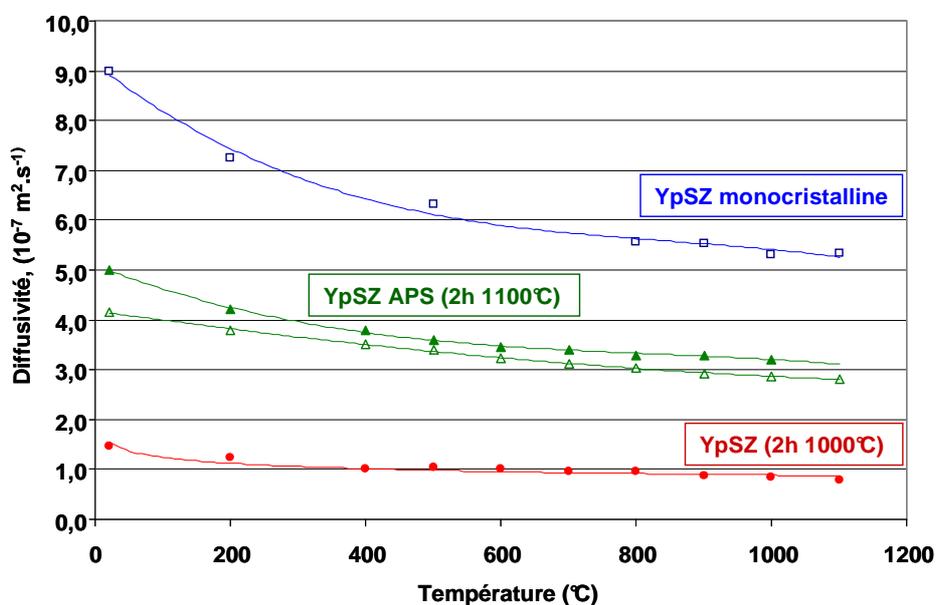


Figure IV.5 : Diffusivité thermique de trois types de barrière thermique YpSZ

Le dépôt d'YpSZ, déposé par plasma basse pression, possède la diffusivité thermique la moins élevée, comparée aux barrières thermiques YpSZ déposées par APS ^[10] et monocristalline ^[11]. Ce résultat intéressant montre que la morphologie particulière des dépôts par plasma basse pression leur confère une diffusivité thermique très faible.

I.4 Vieillessement des barrières thermiques

L'augmentation de la durée de vie des pièces de turbines est un enjeu stratégique et économique extrêmement important. Les appareils (avion ou hélicoptère) sont sujet à des pollutions par des poussières atmosphériques (CMAS : $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) qui sont aspirées par les turbines et qui se déposent sur les aubes (Annexe IV.3). A haute température, ces particules fondent. Le mélange liquide ainsi formé se dépose sur la barrière thermique et diffuse dans la céramique ^[12,13], ce qui attaque la zircone et entraîne la destruction de la barrière thermique ^[14] (Annexe IV.3).

Une solution envisagée pour augmenter la durée de vie des barrières thermiques, consiste à déposer une couche protectrice dont le rôle serait de protéger la zircone de l'action des CMAS. L'utilisation de l'oxyde de tantale (Ta_2O_5) comme couche protectrice à fait l'objet de dépôt de brevet ^[15]. Mais à l'heure actuelle, aucun travaux, ni tests de résistance sur ce sujet, n'ont pu être identifiés dans la littérature. L'étude présentée ici consiste à déposer dans un réacteur plasma basse pression des couches d'YpSZ (zircone partiellement stabilisée à l'yttrium) présentant une morphologie en accord avec l'application barrière thermique, puis à les recouvrir d'un dépôt de type Ta_2O_5 . Un des objectifs est de voir si la couche de Ta_2O_5 présente les mêmes propriétés de surface que la zircone partiellement stabilisée à l'yttrium. Il est bon de rappeler qu'YpSZ favorise la diffusion de l'oxygène vers les couches profondes de la barrière thermique. Ceci conduit en particulier à la formation de l'alumine. Il est indispensable que l'oxyde de tantale, même si il présente un rôle dans la protection d'YpSZ vis-à-vis des CMAS, ne conduise pas à une formation excessive d'alumine.

La solution de tantale est fournie par l'ONERA. Sa composition est la suivante : 10 g.L⁻¹ de Tantale, 40 g.L⁻¹ H₂C₂O₄ et 0,4% d'H₂SO₄.

Dans cette étude, les dépôts de Ta_2O_5 seront également réalisés par le procédé plasma basse pression à partir de la solution fournie par l'ONERA, dans les conditions suivantes :

	Injection	Post traitement
Gaz	Ar/O ₂	Ar/O ₂
Débit (cm ³ .min ⁻¹)	1900/100	1900/100
Pression (Pa)	600	600
Temps (min)	1	9
Puissance (W)	120	180

Tableau IV.5 : Conditions de dépôt du pentoxyde de tantale

Comme pour les dépôts d'YpSZ, un recuit est réalisé (Tableau IV.6) :

Chauffage (°C/h)	Température du palier (°C)	Durée du palier (h)	Refroidissement (°C/h)
200	1000	4	200

Tableau IV.6 : Conditions du recuit du dépôt de Ta_2O_5

La Figure IV.6 suivante montre la coupe d'un ensemble Ta_2O_5 / YpSZ déposée sur un substrat d'alumine par plasma basse pression :

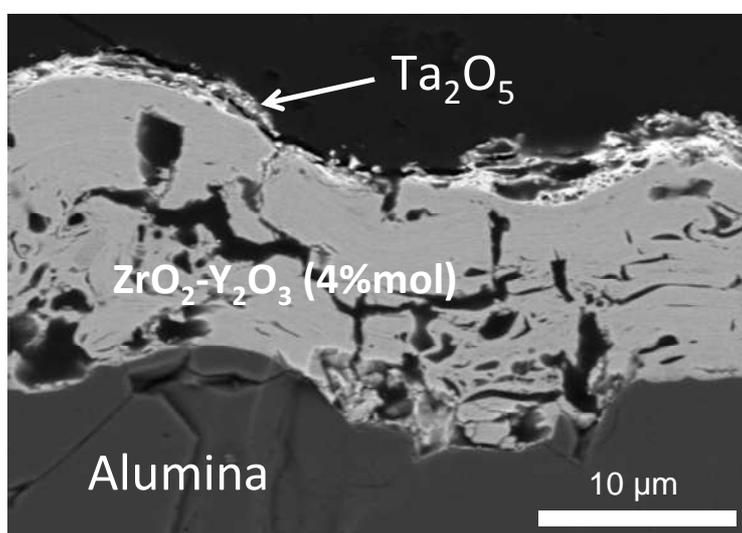


Figure IV.6 : Cliché MEB montrant la coupe d'un ensemble Ta_2O_5 / YpSZ déposé sur de l'alumine par plasma basse pression

I.5 Mesures de la recombinaison de l'oxygène atomique

En plus de protéger la barrière thermique contre les CMAS, il serait intéressant que la couche d'oxyde de tantale limite la diffusion de l'oxygène et empêche ainsi le décollement de la barrière thermique due à la formation trop importante d'alumine à l'interface couche de liaison/barrière thermique. Les mesures de recombinaison appliquées d'ordinaire aux matériaux pour le spatial peuvent fournir ici des renseignements précieux. L'objectif est, dans un premier temps, de voir si la couche d'oxyde de tantale présente les mêmes propriétés de surface vis-à-vis de la recombinaison de l'oxygène qu'YpSZ.

Les mesures de coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique ont été effectuées sur trois échantillons différents :

- de l'alumine qui est le support sur lequel sont déposées les barrières thermiques,
- sur de l'alumine + YpSZ
- de l'alumine + YpSZ+Ta₂O₅

L'alumine est préalablement polie à l'aide de disque de carbure de silicium de taille de grains 400 µm.mm² pendant 10 minutes, afin d'améliorer l'adhérence des dépôts.

Ces mesures nous permettront d'observer si les surfaces d'YpSZ et de Ta₂O₅, ont la même réactivité vis-à-vis de l'oxygène.

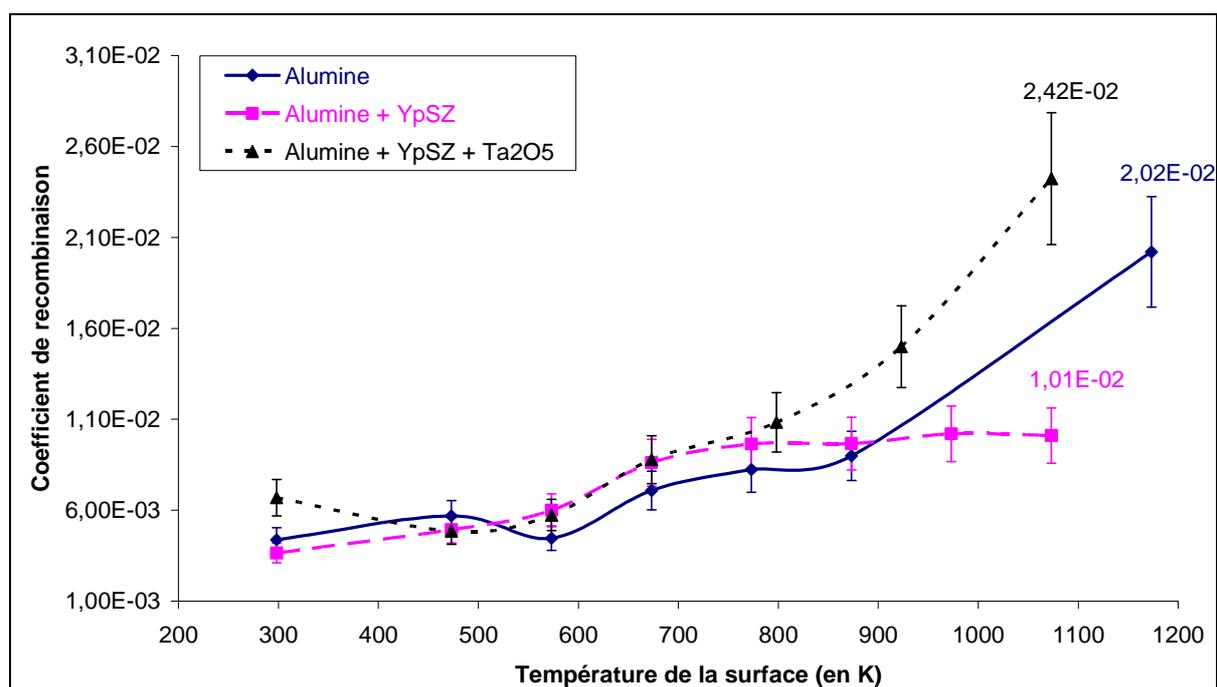


Figure IV.7 : Evolution du coefficient γ en fonction de la température pour des cibles d'Alumine, Alumine + YpSZ, Alumine + YpSZ + Ta₂O₅

$D(O_2) = 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(N_2) = 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(Ar) = 15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,
 Pression = 110 Pa, Puissance du générateur RF = 240 W, temps de décharge = 2 s

Tout d'abord notons que le coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique augmente avec la température.

La recombinaison à hautes températures, est beaucoup plus importante sur le pentoxyde de tantale que sur la barrière thermique sans couche sacrificielle (près de 60 % en plus à 1100 K) et l'alumine vierge (environ 33% en plus à 1100 K). Ce qui montre que la réactivité de surface vis-à-vis de l'oxygène pour ces trois types de dépôts, est complètement différente. De plus en comparant ces valeurs à celles obtenues sur le SiC (Chapitre II), on peut noter qu'elles sont plus élevées ($\gamma (\text{SiC} + \text{Cr}) = 7,66 \cdot 10^{-3}$ à 1100 K).

On remarque également, que pour l'échantillon $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YpSZ}$, la recombinaison devient constante à partir de 800 K. Ceci s'explique par le fait que les sites actifs sont très rapidement saturés. D'après la Figure IV.8, le changement de mécanisme de recombinaison a lieu à 573 K. De plus l'énergie d'activation à haute température sur cet échantillon est la plus faible (11.4 kJ.mol^{-1} , soit environ deux fois moins que pour les deux autres échantillons). La recombinaison demandant moins d'énergie, la surface est plus rapidement saturée. Ce qui explique l'évolution de la recombinaison de l'oxygène atomique concernant l' $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YSZ}$.

Pour les deux autres échantillons, le changement de mécanisme de recombinaison a également lieu à 573 K mais les énergies d'activation à haute température, sont plus élevées que pour l'Alumine + YpSZ. Ce qui explique aussi, que la recombinaison augmente avec la température dans cet intervalle et que les sites ne soient pas saturés.

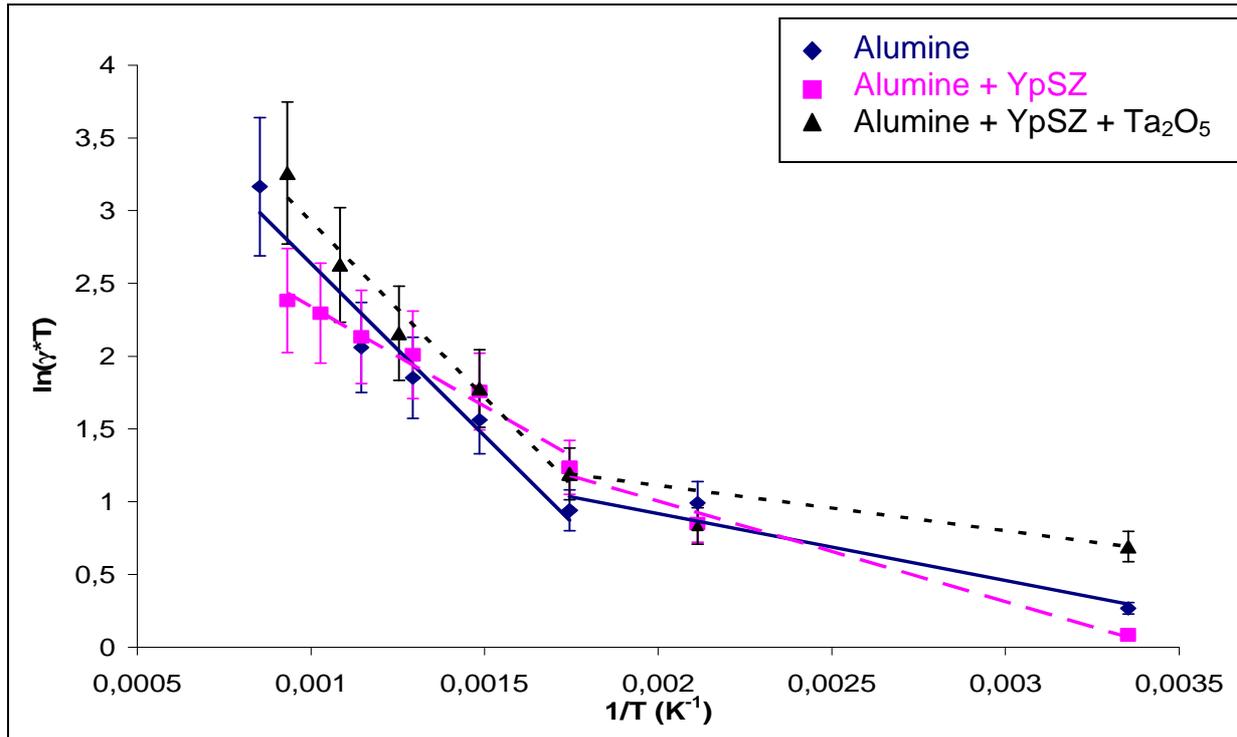


Figure IV.8 : Détermination de l'énergie d'activation (E_a) et du nombre de sites actifs Ca Evolution de $\ln(\gamma T)$ en fonction de $1/T$ pour de l'Alumine, Alumine + YpSZ, Alumine + YpSZ + Ta_2O_5
 $D(O_2)=50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(N_2)=200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(Ar)=15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

Le Tableau IV.7 récapitule les valeurs d'énergie d'activation, le nombre de sites actifs, ainsi que la température de changement de mécanisme de recombinaison pour les trois échantillons.

	Coefficient de Recombinaison γ ($\pm 15\%$) 300 K	Energie d'Activation, E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ($\pm 15\%$) 300 K	Sites actifs, Ca (atomes. m^{-2}) ($\pm 15\%$) 300 K	T_{rupture} (K)	Coefficient de Recombinaison γ ($\pm 15\%$) 1100 K ou 1200 K (Al_2O_3)	Energie d'Activation, E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ($\pm 15\%$) 1100 K
Alumine	$4,38 \cdot 10^{-03}$	3,8	$3,30 \cdot 10^{19}$	573	$20,2 \cdot 10^{-03}$	19,7
Alumine + YpSZ	$3,65 \cdot 10^{-03}$	5,7	$5,70 \cdot 10^{19}$	573	$10,1 \cdot 10^{-03}$	11,4
Alumine + YpSZ + Ta_2O_5	$6,70 \cdot 10^{-03}$	2,6	$2,97 \cdot 10^{19}$	573	$24,2 \cdot 10^{-03}$	20,1

Tableau IV.7 : Evolution des énergies d'activation (E_a) de recombinaison et des sites actifs pour :

Alumine
Alumine + YpSZ
Alumine + YpSZ + Ta_2O_5

On peut conclure que d'après ces résultats, les couches d'YpSZ et de Ta₂O₅ ne présentent pas les mêmes propriétés de surface vis à vis de la recombinaison de l'oxygène. A ce stade on ne peut pas dire si l'oxyde de tantale va limiter ou bien favoriser la diffusion de l'oxygène dans le cœur de la barrière thermique. Cependant la catalycité soulève ici un point important. Dans beaucoup d'applications, il est envisagé d'employer des couches de protection contre les agressions extérieures. Dans le cas des CMAS, il est possible que le Ta₂O₅ joue un rôle de protection important, mais il est également possible qu'il soit néfaste vis à vis de la diffusion de l'oxygène.

On voit apparaître ici un projet intéressant qui consisterait à relier la recombinaison de l'oxygène avec des mesures de diffusion par SIMS et des observations des coupes des échantillons par MEB. Ce couplage d'analyses permettrait de contrôler définitivement le rôle de Ta₂O₅ vis-à-vis de l'oxygène, notamment en observant si l'oxyde de tantale est à l'origine de la formation plus ou moins soutenue de la couche d'alumine localisée à l'interface couche de liaison/YpSZ. On peut rajouter que la flexibilité du procédé plasma basse pression de dépôt pourrait permettre de synthétiser rapidement d'autres types d'oxydes qui pourraient être testés dans ce projet en tant que barrière de diffusion de l'oxygène.

C'est justement la flexibilité du procédé qui a permis de faire des couches présentant une composition complexe et des propriétés extrêmement intéressantes (barrière de diffusion, autocicatrication). L'étude menée autour de ce type de barrière est présentée dans la partie suivante.

II LES MATERIAUX AUTOCICATRISANTS

II.1 Principe des matériaux autocicatrisants

En effet, rappelons que d'un point de vue économique, l'objectif à terme est d'obtenir des revêtements de navette spatiale réutilisables. Cela passe par la compréhension de la recombinaison de l'oxygène atomique (Chapitre II) et des mécanismes de vieillissement (Chapitre III). Une solution est d'atténuer ces phénomènes et l'autre solution est de s'en servir. C'est le principe des matériaux autocicatrisants. L'autocicatrisation, s'appuie principalement sur l'incorporation d'éléments chimiques dont les spécificités physico-chimiques offrent aux matériaux contaminés un pouvoir cicatrisant. L'autocicatrisation par des verres et/ou des cicatrisants constitue une des réponses aux problèmes de nature mécanique.

Ce but est atteint du fait que la phase à propriété autocicatrisante comprend au moins au sein du matériau composite initialement formé, un mélange comportant un précurseur de verre susceptible de former un verre par oxydation à une température n'excédant pas 1123 K, et du carbone libre. Le pourcentage massique de carbone libre dans le mélange est initialement compris entre 10% et 35%, de préférence supérieur à 15% et ce avant toute disparition de carbone libre par oxydation ^[16].

Il a été constaté que la présence de carbone libre en excès dans la phase autocicatrisante apporte une amélioration importante de l'efficacité de la protection anti-oxydante, notamment aux températures intermédiaires. C'est-à-dire lorsque le carbone libre est associé à un précurseur susceptible de former un verre ayant des propriétés autocicatrisantes dans une plage de températures débutant aux environs de 723 K, ce qui est une valeur très basse pour une céramique réfractaire.

Une explication de ce résultat paradoxal pourrait être la suivante. Lorsque le matériau composite comportant une craquelure, est utilisé en milieu oxydant, il existe deux mécanismes d'oxydations différents. Le premier néfaste, concerne l'oxydation du carbone (Chapitre III). Le second bénéfique, concerne l'oxydation du précurseur du verre contenu dans la matrice qui provoque un colmatage de la craquelure par autocicatrisation et réduit fortement la diffusion de l'oxygène au cœur du matériau.

Il y a compétition entre ces deux phénomènes. Si l'oxydation du précurseur de verre est trop lente à s'établir, une dégradation du potentiel mécanique du matériau commence à se produire. Si l'oxydation du précurseur est suffisamment rapide, elle devient majoritaire. Or la présence de carbone libre en excès dans la phase cicatrisante favorise l'oxydation du précurseur. L'exposition du matériau à un milieu oxydant se traduit par la diminution du carbone libre dès que l'on atteint la température d'oxydation du carbone. Il en résulte un accroissement de la surface spécifique d'oxydation du précurseur, ce qui augmente à une température donnée, sa conversion en verre. De plus, l'oxydation du carbone libre se fait en piégeant une partie importante de l'oxygène et en créant une pression partielle de CO ou CO₂. Ce qui peut avoir pour effet de diminuer la pression partielle d'oxygène dans la fissure et laisser ainsi le temps au verre cicatrisant de se former et de jouer son rôle.

Les éléments chimiques susceptibles de jouer le rôle d'inhibiteur d'oxydation sont le phosphore (P₂O₅) ^[17], le bore (B₂O₃)...

II.2 Les matériaux à base de bore

Seul le bore est connu pour être localisé sur les sites trigonaux des carbones du réseau du graphite. Le phosphore, à l'opposé, agit uniquement comme inhibiteur de surface en formant une liaison avec l'atome de carbone. Ainsi une détérioration de surface signifierait sa disparition et sa perte de pouvoir protecteur ^[17]. L'addition de bore augmente la résistance à l'oxydation des matériaux carbonés et notamment du graphite. Il agit de manière ambivalente : à la fois comme catalyseur mais également comme un inhibiteur ^[18,19,20] en fonction des concentrations dans le matériau, ce qui réduit à la fois le nombre de sites actifs et la réactivité de ces sites. Les pertes de surface n'affectent pas l'action inhibitrice du bore.

La présence de bore dans la matrice conduit, au contact de l'oxygène, à la formation d'un verre, l'oxyde de bore B_2O_3 , dont le rôle est de colmater naturellement les fissures et réduire leur propagation. Ce verre permet d'éviter la propagation de l'oxygène au cœur du matériau en le consommant pour des températures inférieures à 1373K. En effet B_2O_3 présente un point de fusion à 723 K et sa viscosité diminue au fur et à mesure que la température croît et il demeure à l'état liquide jusqu'à 1373 K. Ainsi il bloque la diffusion de l'oxygène. Cependant pour des températures supérieures, ce verre se volatilise et son action cicatrisante disparaît. De plus, il n'est pas stable vis à vis du carbone et la réaction qui se produit dès 1600K, conduit à une attaque du substrat :



Les raisons suivantes peuvent expliquer ce comportement inhibiteur :

- le bore redistribue les électrons π de son réseau, diminue le niveau de Fermi du graphite et par conséquent inhibe la désorption de CO et CO_2
- le bore intensifie également la graphitisation du carbone
- le carbone étant consommé, l'oxyde de bore B_2O_3 se forme et agit comme une barrière de diffusion

Concernant le caractère catalytique, si nous nous référons à la méthode des orbitales moléculaires de Huckel, la présence de bore dans le plan de base affaiblit la liaison C-C et renforce la liaison C-O. La conséquence directe est une augmentation de la désorption des espèces. De plus, à haute température et basse pression, se forme le carbure de bore grand catalyseur de la réaction carbone-oxygène mais également des espèces telles que des carbures de bore oxydés (C_2BO) à la surface du graphite.

Il s'agit donc d'optimiser les propriétés inhibitrices du bore. Regardons et comparons son action sur un système de dépôts relativement basiques que sont : C-B, Si-B-C et Si-C sur fibres de carbone ^[19]. L'objectif est de déterminer quel est le constituant entre le bore et le silicium, qui améliore la résistance à l'oxydation des fibres en fonction des conditions thermiques. Deux phases distinctes vont gouverner l'oxydation des fibres entre 273 K et 1273 K :

- un mode cinétique (T= 923 K)
- un diffusionnel (T=1273 K)

Les fibres recouvertes de dépôt B-C présentent une perte massique importante au début de l'oxydation contrairement aux systèmes Si-B-C et Si-C, en mode cinétique. Pour les systèmes Si-B-C et B-C, le taux de diffusion de l'oxygène à travers le verre formé augmente rapidement avec la température et devient très important à 1273 K. De plus, au-delà de cette température, la pression de vapeur de B_2O_3 est grande et il réagit directement avec les fibres de carbone. Il n'y a pas plus de protection efficace des fibres de carbone à 1273 K. Pour les systèmes riches en silicium, le taux d'oxydation est lent et la diffusion de l'oxygène au sein des fibres est retardée. Il s'agit donc de trouver la meilleure des combinaisons afin de pouvoir exploiter les propriétés inhibitrices du bore mais surtout des composés qu'il forme.

La protection est un paramètre délicat à déterminer. En effet, le choix doit porter sur des composés dont les propriétés évoluent peu, bien que les conditions externes fluctuent (température et pression). Ces exigences physico-chimiques conduisent à utiliser des systèmes multicouches fonctionnels qui vont offrir à la structure une perméabilité à l'oxygène, une phase cicatrisante limitant la diffusion de l'oxygène et une tenue mécanique favorable, grâce à l'utilisation de couches au comportement complémentaire.

Pour toutes ces raisons, les matériaux de types UHTCs (Ultra High-Temperature Ceramics) seront étudiés dans la suite de ce chapitre car ils répondent aux exigences requises.

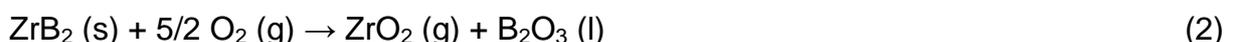
II.3 Les matériaux UHTCs

A l'heure actuelle, les matériaux résistants à l'oxydation à haute température, se limitent au carbure de silicium (SiC), nitrure de silicium (Si₃N₄), matériaux céramiques et aux matériaux composites ^[21]. Les céramiques à base de silicium résistent à l'oxydation à des températures supérieures à 1873 K. Cette résistance est due à la formation d'une couche protectrice de silice (Chapitre III) à la surface du matériau. Toutefois au-delà de cette température, l'oxydation devient ablatrice et détruit le matériau.

En outre, il existe peu d'oxydes réfractaires stables, en milieu oxydant ou au dessus de 2273 K. Parmi ces oxydes, la zircone (ZrO₂) et l'hafnium (HfO₂) possèdent des points de fusion très élevés (2973 K et 3073 K respectivement) ^[21].

Les céramiques à base de borures, de nitrures, et les carbures ont des points de fusion très élevés (> 2773 K) et sont donc qualifiés de céramique ultra-haute température. Les matériaux ZrB₂ ou HfB₂ présentent une combinaison unique de propriétés mécaniques et physiques, comprenant des points de fusion élevés (> 3273 K), une forte conductivité thermique et électrique, l'inertie chimique contre les métaux en fusion, et une très grande résistance aux chocs thermiques ^[21]. Ce sont de bons candidats pour les matériaux de type UHTCs. Toutefois, dans ce chapitre, nous étudierons uniquement les matériaux à base de ZrB₂ du fait de sa mise en œuvre plus simple pour le laboratoire. De plus il possède la densité la plus faible des deux matériaux (6.09 g.cm⁻³) ^[22], ce qui en fait le meilleur candidat possible pour les applications du spatial.

Des études montrent que ce type de matériau, possède une résistance élevée à l'oxydation jusqu'à environ 1723 K, du fait de la réaction protectrice suivante ^[23,24] :



Tout en se rappelant qu'à partir de 1373 K, le trioxyde de dibore passe à l'état gazeux et s'évapore de la couche de protection comme le montre la Figure IV.9 :

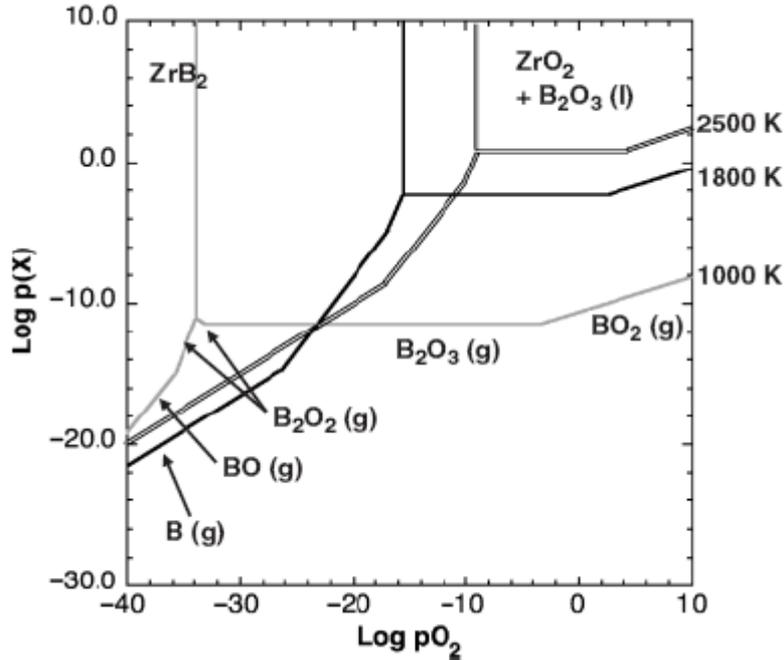


Figure IV.9 : Diagramme de volatilité de ZrB₂ à 1000 K, 1800 K, 2500 K ^[25]

En effet, pour des températures inférieures à 1223 K, B₂O₃ sous forme liquide, forme une couche continue recouvrant le ZrO₂ et le ZrB₂ sous-jacent. Le trioxyde de dibore agit comme une barrière de diffusion à l'oxygène. A des températures intermédiaires (1223 K-1723 K), les taux de formation et de volatilisation de B₂O₃ (l) sont similaires. Ce qui entraîne une compétition entre un gain de masse (formation de ZrO₂ et B₂O₃) et la perte de masse (évaporation de B₂O₃). Au dessus de 1723 K, l'oxydation devient active et tout le B₂O₃ s'évapore et conduit à une couche de ZrO₂ poreuse et non protectrice (Figure IV.10).

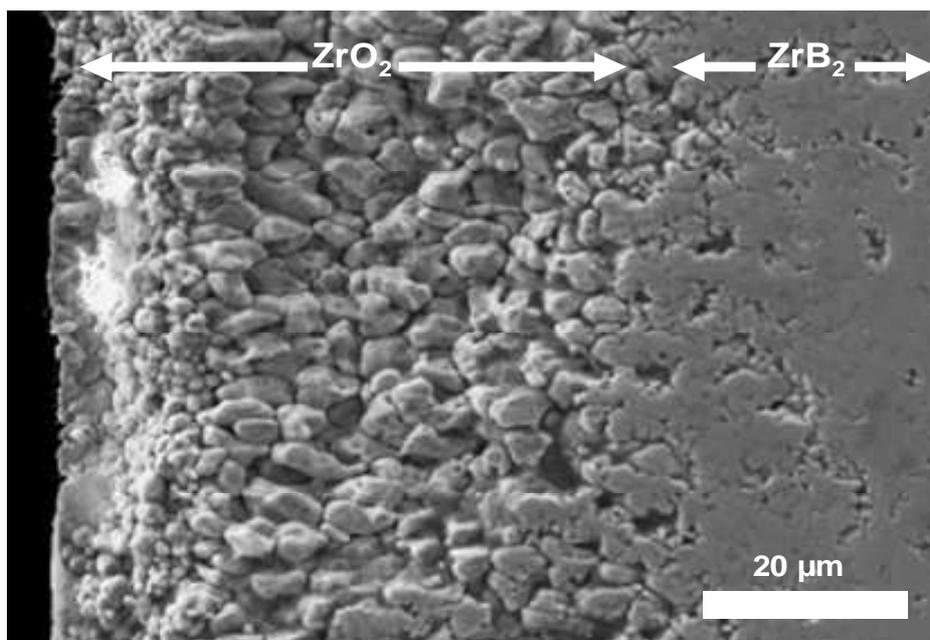
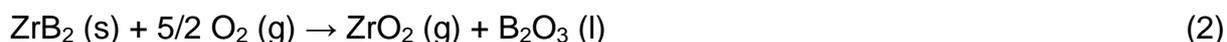


Figure IV.10 : Cliché MEB d'un échantillon de ZrB_2 après oxydation à 1773 K ^[25]

Toutefois, cet intervalle de température n'est pas suffisamment élevé. Une méthode utilisée pour augmenter l'intervalle de température, est d'introduire une deuxième phase dans cette couche telle que le SiC , Si_3N_4 , Ta_5Si_3 , $TaSi_2$, TaB_2 , $TaSi_2$ ainsi que le tungstène ^[21, 26, 27, 28]. La phase la plus souvent utilisée, est le carbure de silicium.

Il faut rappeler que ce type d'échantillon, est préparé à partir de poudres de matériau utilisé (ZrB_2 et SiC), qui sont mélangées entre elles et pressées à chaud. La plupart des études présentent des résultats pour des ajouts de carbure de silicium de 10, 20 ou 30 % en volume ^[22, 24, 27].

En présence de carbure de silicium, les réactions d'oxydation sont les suivantes ^[24,29] :



En rappelant que les réactions (3), (5), (6) et (7) ont lieu au dessus de 1373 K.

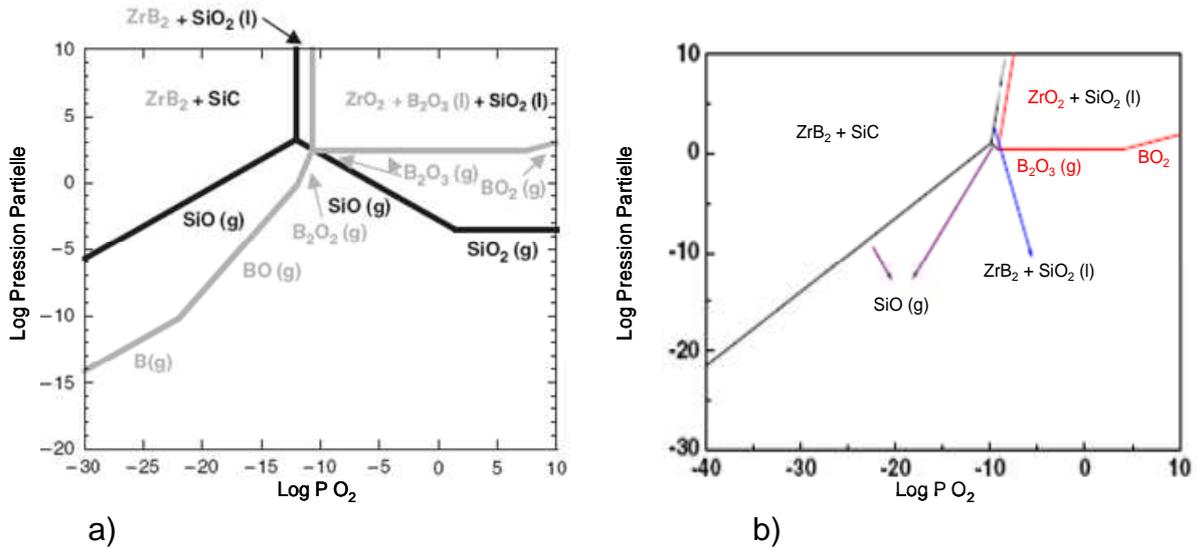


Figure IV.11 : Diagramme de volatilité de ZrB_2 -SiC superposé au diagramme de volatilité du ZrB_2

- a) Pour $T=1773\text{ K}$ [30]
- b) Pour $T=2473\text{ K}$ [24]

L'ajout de carbure de silicium dans la matrice du matériau ZrB_2 , augmente l'intervalle de température de résistance à l'oxydation du fait de la formation de la couche de silice protectrice dont la source de silicium est l'oxydation active du carbure de silicium. Cette oxydation active due à la faible pression partielle en oxygène dans la couche appauvrie en silicium (Figure IV.11 et Figure IV.12) fait migrer le silicium sous forme liquide et gazeuse à la surface de l'échantillon.

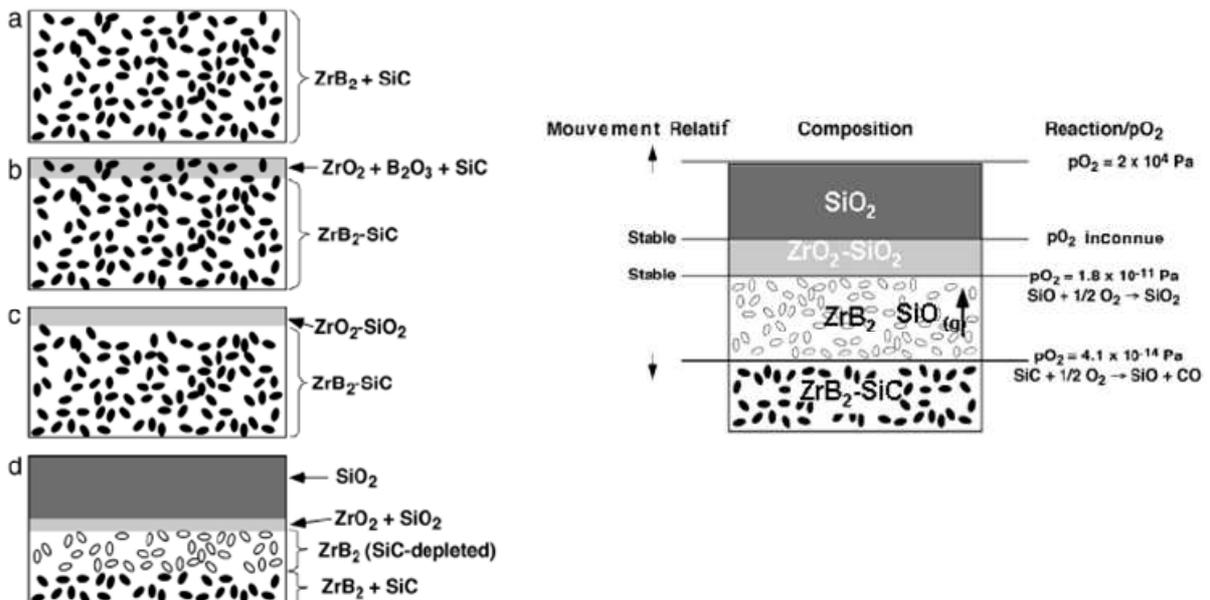


Figure IV.12 : Mécanisme réactionnel de l'oxydation à l'air de ZrB_2 -SiC à 1773 K, a) matériau de départ, b) réponse initiale durant le chauffage, c) structure quand l'échantillon atteint 1773 K, d) état d'équilibre à 1773 K [31]

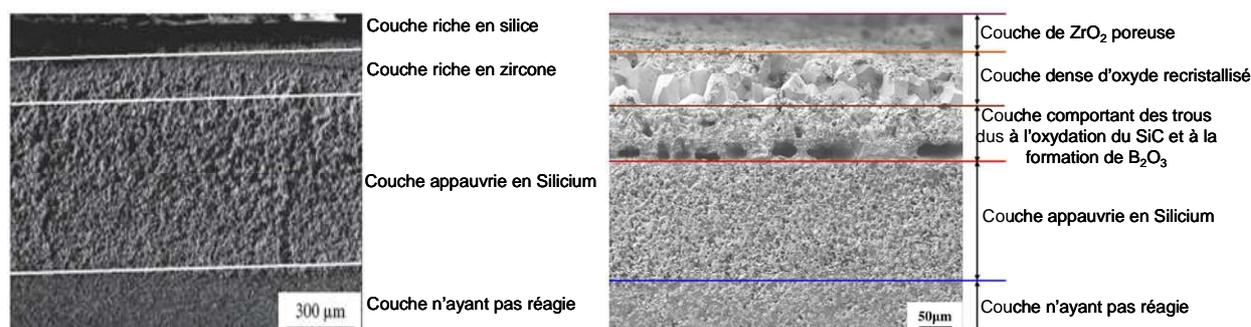


Figure IV.13 : Clichés MEB en coupe d'échantillon de ZrB_2+SiC après oxydation à l'air

- a) A 2173 K pendant 1 heure ^[29]
 b) A 2473 K pendant 10 minutes ^[24]

Toutefois, le comportement de ce type de couche est différent suivant la température d'oxydation comme le montre la Figure IV.13. En effet à 2173 K, on remarque quatre types de couche. Une couche de ZrB_2-SiC n'ayant pas réagi, une couche appauvrie en silicium due à son oxydation active, une couche riche en zircon et une couche protectrice de silice. Mais à 2473 K, la couche de silice s'est évaporée et on remarque une couche supplémentaire d'oxyde recristallisé qui n'a jamais été détecté avant. Ceci est dû à la très haute température d'oxydation.

La Figure IV.14, propose un modèle d'oxydation de ZrB_2-SiC , pour trois pourcentages de carbure de silicium différents (10, 20 et 30 %). Et on peut remarquer que d'après cette étude, le matériau contenant 20 % de carbure de silicium, est le plus résistant à partir de 2173 K ^[24,29]. Ceci s'explique par le fait que pour cet échantillon la croissance est orientée. La zircon présente une structure colonnaire pour ce substrat alors que ce phénomène n'est pas observé sur l'échantillon ZrB_2-SiC , 30% vol.. Cette croissance orientée est probablement due à l'évolution des sous-produits gazeux, qui favorise la croissance de la zircon dans le sens parallèle à l'évaporation des produits gazeux. De plus, les matériaux à haute teneur en carbure de silicium conduisent à une formation de couche appauvrie en silicium et donc de trous plus importante, ce qui ne favorise pas la résistance à l'oxydation.

Or à plus faible température, l'échantillon le plus résistant est celui contenant 30 % de carbure de silicium ^[22, 30] car l'oxydation active du carbure de silicium est moins importante et crée moins de trou.

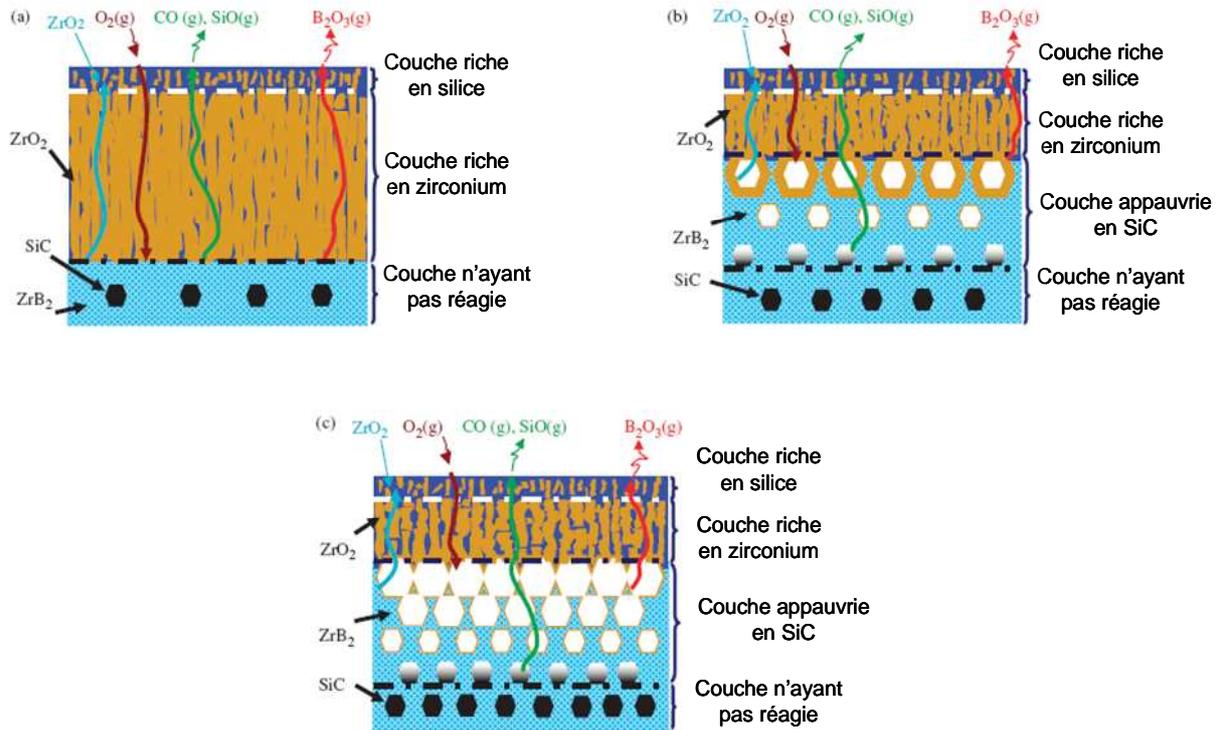


Figure IV.14 : Modèle d'oxydation de ZrB₂-SiC à 2173 K, a) 10 % vol. de SiC, b) 20 % vol. de SiC, c) 30 % vol. de SiC ^[29]

II.4 Conditions de dépôt des matériaux UHTCs

L'objectif de ce travail est d'effectuer des mesures de coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique ainsi que de le soumettre à un traitement de vieillissement à l'aide d'un plasma thermique.

Pour notre étude, le choix s'est porté sur le matériau ZrB₂ + SiC 20% vol. car comme expliqué ci-dessus, il peut résister jusqu'à 2200 K. Mais l'originalité de ce travail consiste à réaliser ce dépôt sur du carbure de silicium alors que dans la littérature, ce sont des pastilles de ZrB₂ + SiC 20% vol. qui sont réalisées.

La technique utilisée pour effectuer ce dépôt est la même que celle utilisée pour les barrières thermiques de type YpSZ (Annexe IV.2).

Cette solution est préparée à partir de :

- une solution ICP de bore, de concentration 10.034 ppm en Bore dilué dans de l'eau et stabilisée avec 0.1% de NH₄OH, fournie par SigmaAldrich
- une solution de nitrate de Zirconium (IV) oxynitrate hydraté, 99,5 %, N₂O₇Zr, H₂O, M = 231.23 g.mol⁻¹
- poudre de carbure de silicium, β-phase, taille de grain 1 μm, ρ = 3.217 g.cm⁻³

Le volume de solution de Bore prélevé est V(B) = 10 mL et la masse de Zirconie prélevée est m(Zr) = 1.07 mg, le tout dissous dans l'eau et complété à 100 mL. On obtient alors 200 mL de solution de ZrB₂. On rajoute alors 20 % en volume de SiC, ce qui correspond à une masse de 64.34 g.

Le Tableau IV.8 regroupe les conditions de dépôt de ZrB₂ + SiC 20% vol :

	Injection	Post traitement
Gaz	Ar/O ₂	Ar/O ₂
Débit (cm ³ .min ⁻¹)	1900/100	1900/100
Pression (Pa)	600	600
Temps (min)	1	10
Puissance (W)	140	140

Tableau IV.8 : Conditions du dépôt de ZrB₂ + SiC 20% vol.

L'échantillon de carbure de silicium est préalablement poli à l'aide de disque de carbure de silicium de taille de grains 400 μm.mm² pendant 10 minutes afin d'améliorer l'adhérence du dépôt.

Notons, que 3 mL de solution sont injectés dans le réacteur pour une injection et que pour le dépôt ZrB₂ + SiC 20% vol., 30 mL de solution ont été injectés (soit 10 injections).

Comme pour les barrières thermiques, un post-traitement est réalisé ainsi qu'un recuit (Tableau IV.9).

Chauffage (°C/h)	Température du palier (°C)	Durée du palier (h)	Refroidissement (°C/h)
200	1000	4	200

Tableau IV.9 : Conditions du recuit pour l'échantillon $ZrB_2 + SiC$ 20 % vol.

L'évolution de la composition de notre échantillon, après chaque traitement (mesure du coefficient de recombinaison et traitement sous torche plasma), est suivi par des analyses de diffraction de rayons X.

Les analyses avant traitement (Figure IV.15), nous permettent de confirmer le type de dépôt. L'attribution des pics a été réalisée à l'aide de valeurs trouvées dans la littérature [32, 33].

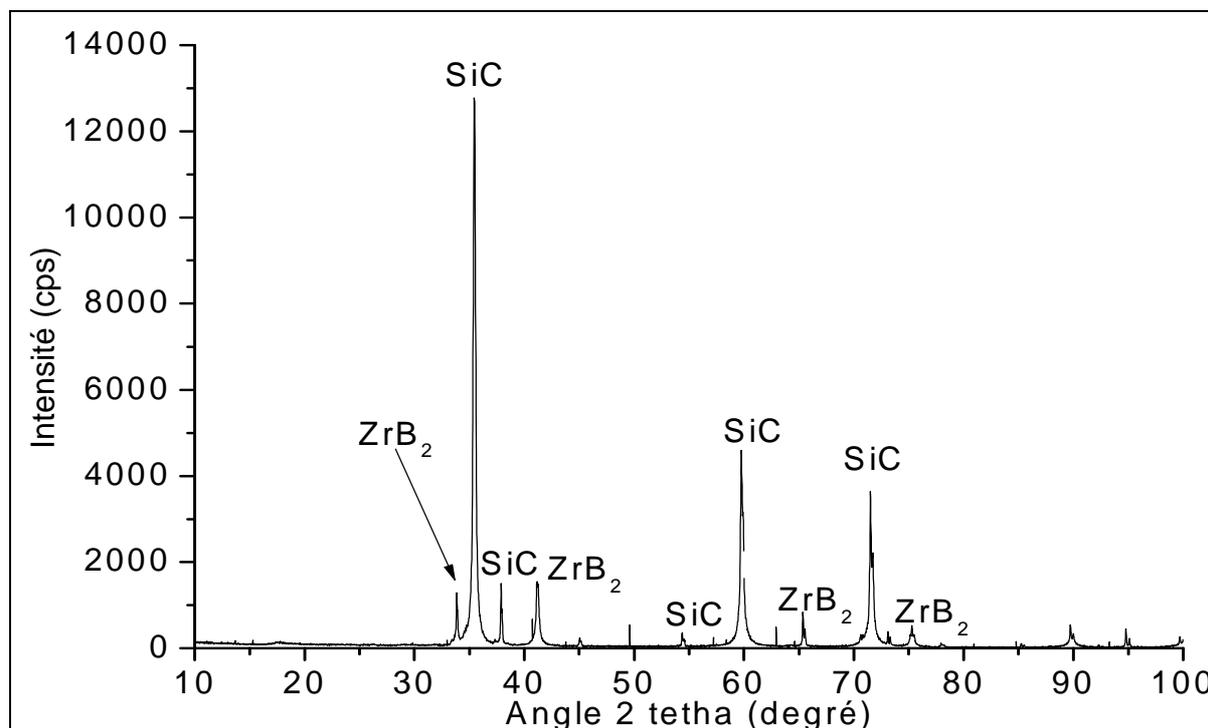


Figure IV.15 : Analyse de diffraction de rayons X de l'échantillon $ZrB_2 + SiC$ 20% avant traitement

Nous retrouvons bien, des pics du carbure de silicium et des pics de ZrB_2 .

Les clichés MEB de l'échantillon non traité montrent un aspect de surface granuleux (Figure IV.16). Cet aspect est dû aux grains de carbure de silicium contenu dans la solution projetée par plasma. De plus on remarque des agglomérats de dépôt de $ZrB_2 + SiC$ 20% vol.. En effet, un dépôt faisant office de test a été réalisé sur de l'alumine. Le dépôt s'est bien déroulé, mais un problème d'adhésion du dépôt sur le support d'alumine est survenu pendant le recuit. Ce qui explique ces amas de dépôt.

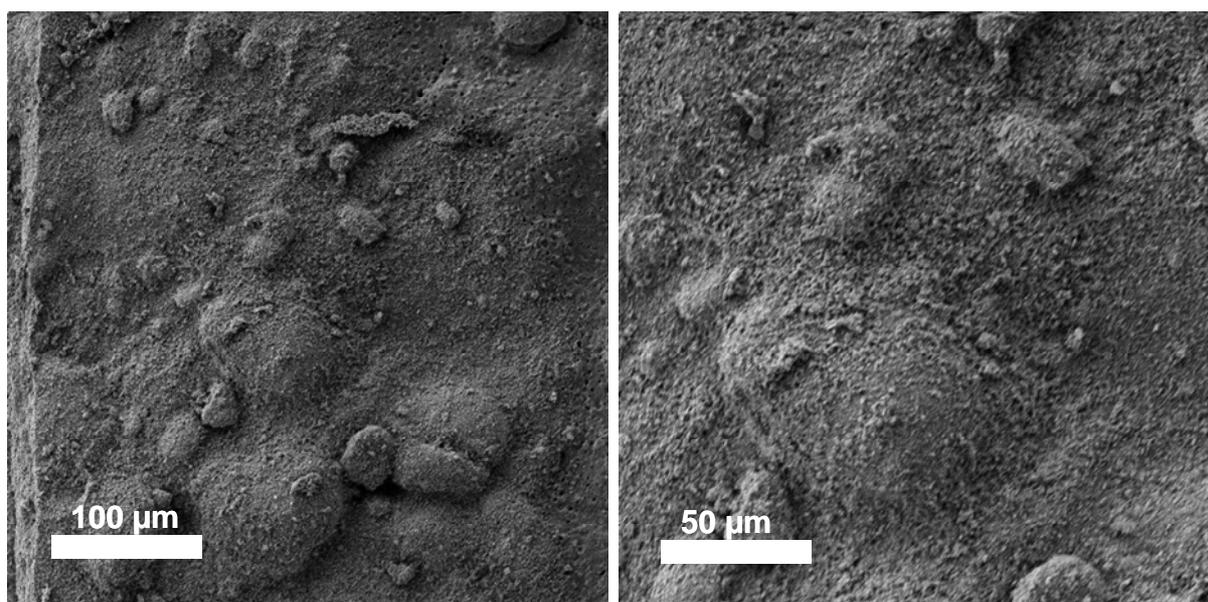


Figure IV.16 : Cliché MEB du dépôt de $ZrB_2 + SiC$ 20% vol. non traité sur alumine

II.5 Mesure du coefficient de recombinaison

Les mesures de recombinaison de l'oxygène atomique ont été réalisées par spectroscopie d'actinométrie (méthode présentée au Chapitre II). Le coefficient gamma a été mesuré de 473 K à 1073 K (Figure IV.17).

L'évolution de la recombinaison sur ce type d'échantillon, est totalement différente de celle des autres échantillons. En effet, il est difficile de dire que le coefficient de recombinaison augmente avec la température. Entre 700 K et 1100 K, il y a alternance entre augmentation et diminution, mais il semble qu'une valeur plateau soit atteinte aux alentours de 1.10^{-2} (873 K et 1073 K). Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la nature de la surface change pendant le traitement. On a vu précédemment que les dépôts de ZrB_2 se transformaient en ZrO_2 et que du B_2O_3 se formait, empêchant ainsi la diffusion de l'oxygène.

Nous retrouvons cette transformation à partir de 700 K ce qui correspond à la température de fusion du B_2O_3 . Il a été constaté la formation d'un verre borosilicaté dont le coefficient de recombinaison est stable suivant la température [34, 35]. Les analyses XRD réalisées après la mesure de recombinaison, montrent l'apparition de pics correspondant au ZrO_2 (Angle $2\theta = 22, 59$) et la diminution voire la disparition de pics de ZrB_2 (Angle $2\theta = 33, 41, 66$) (Figure IV.18). Ce qui montre que la surface n'est pas encore totalement oxydée à 1100 K. On peut s'apercevoir qu'à cette température, la valeur de la recombinaison est inférieure à celle du carbure de silicium, proche de celle de la barrière thermique YpSZ et supérieure à celle des dépôts SiC + Cr, SiC + Silice et SiC + Cr + Silice. De plus, on note également que les pics de carbure de silicium diminuent (Angle $2\theta = 35, 60, 72$).

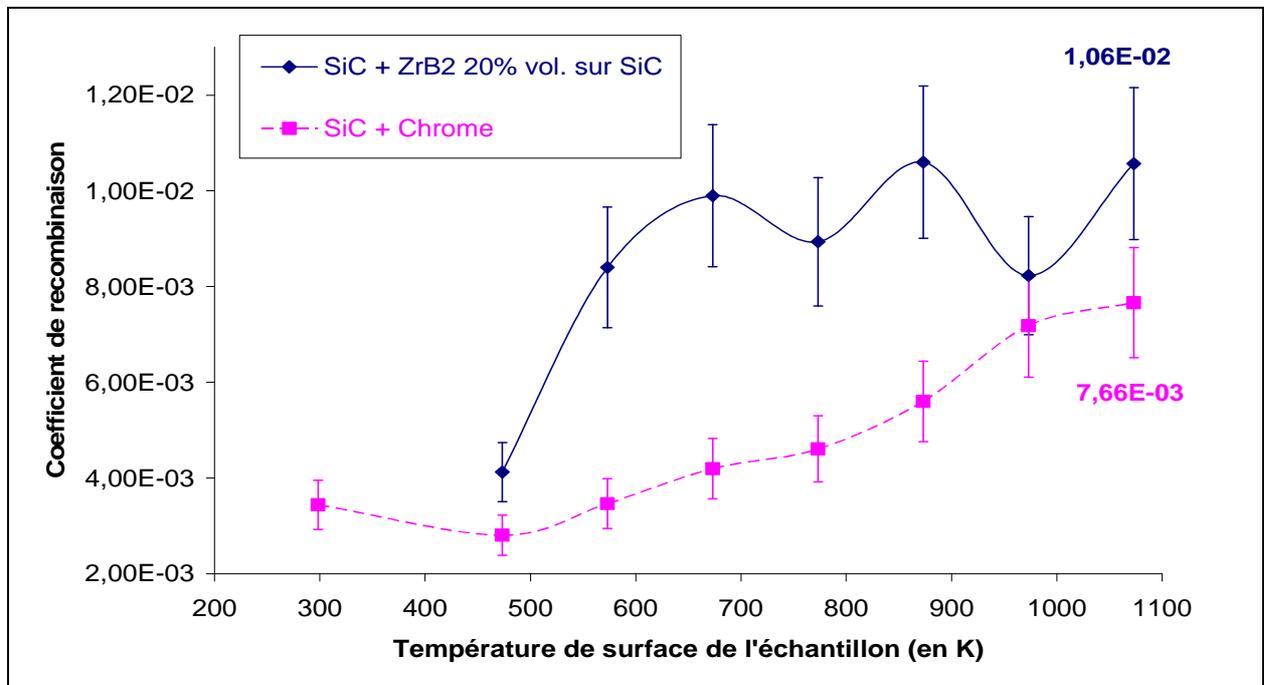


Figure IV.17 : Evolution du coefficient γ en fonction de la température pour un dépôt de $ZrB_2 + SiC$ 20% vol. sur du carbure de silicium

$D(O_2) = 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(N_2) = 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(Ar) = 15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,
 Pression = 110 Pa, Puissance du générateur RF = 240 W, temps de décharge = 2 s

L'analyse de l'énergie d'activation est elle aussi difficile à réaliser (Figure IV.19). On ne constate pas de rupture de pente, donc de changement de mécanisme de recombinaison. Toutefois, on remarque des variations importantes dues aux changements de surface. Le coefficient de corrélation est 0.91, ce qui montre encore une fois des changements importants d'énergie d'activation.

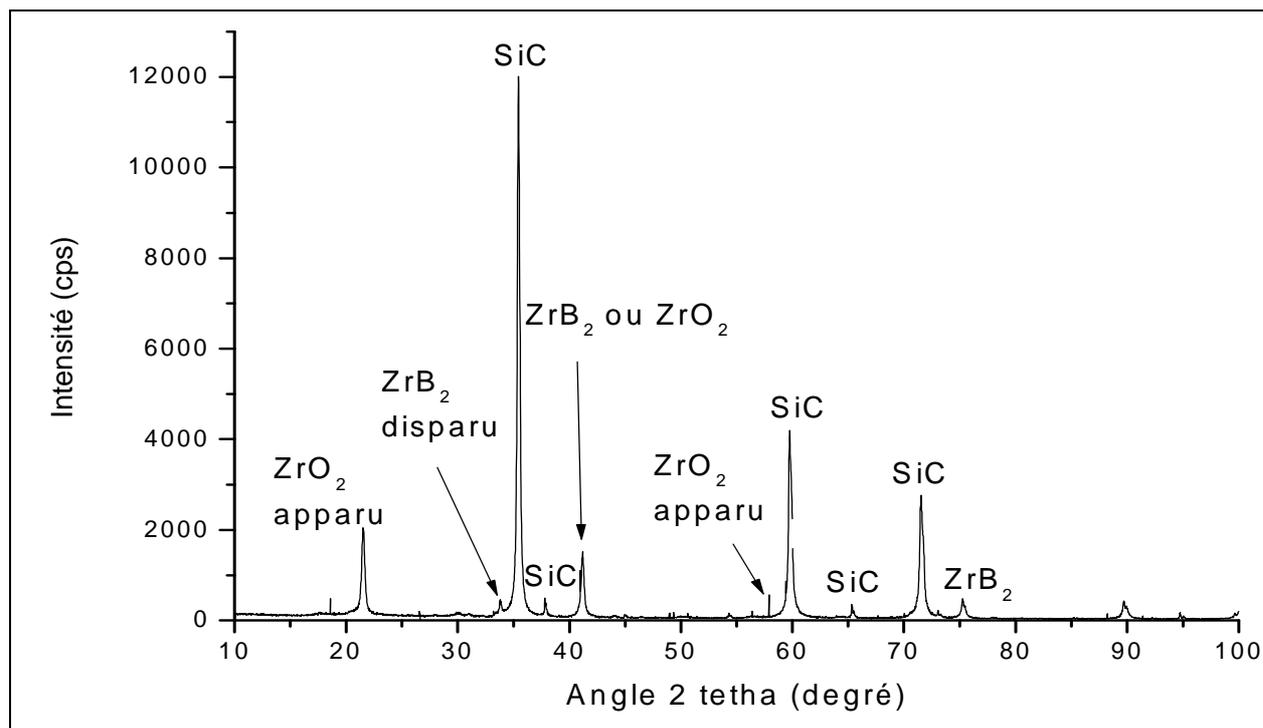


Figure IV.18 : Analyse de diffraction de rayons X de l'échantillon ZrB₂ + SiC 20% après traitement pour la recombinaison (1073 K)

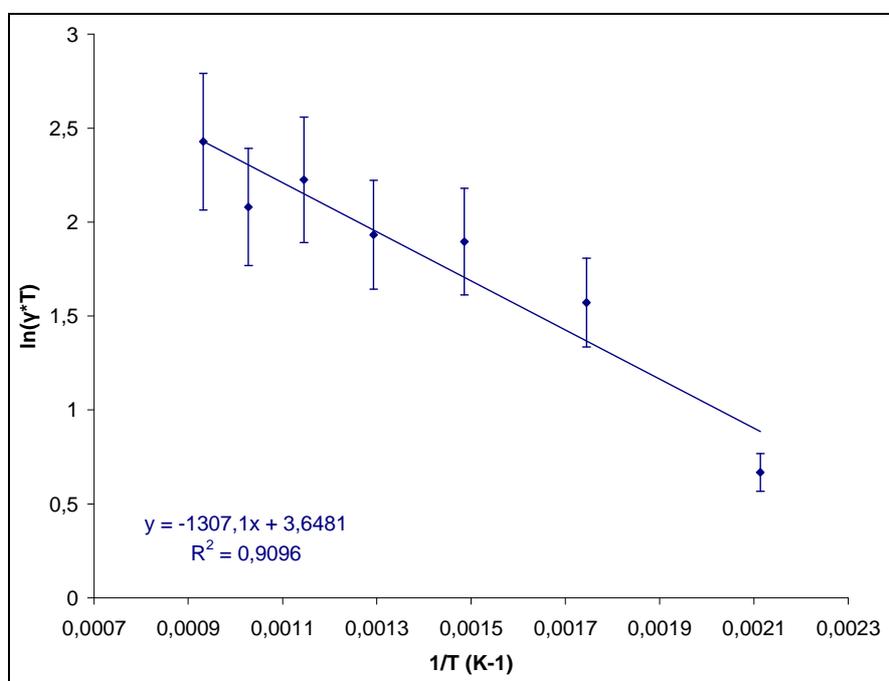


Figure IV.19 : Détermination de l'énergie d'activation (E_a)
 Evolution de $\ln(\gamma \cdot T)$ en fonction de $1/T$ pour un dépôt de ZrB₂ + SiC 20% vol. sur du carbure de silicium
 $D(O_2)=50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(N_2)=200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $D(Ar)=15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

Sur les clichés MEB de l'échantillon traité pour la recombinaison (Figure IV.20), on retrouve l'aspect granuleux du dépôt, mais on remarque que de tout petits trous apparaissent. Ces trous sont dus à la formation de ZrO_2 qui présente un aspect poreux de sa couche. On peut également penser que ces trous sont dus à l'oxydation du carbone du carbure de silicium. En s'oxydant le carbure de silicium produit du monoxyde de carbone (CO), ce qui ablate la surface et arrache les atomes de carbone. Ceci est confirmé par la diminution des intensités des pics de carbure de silicium sur les analyses XRD (Figure IV.18). De plus, on note également la présence d'agrégat de dépôt.

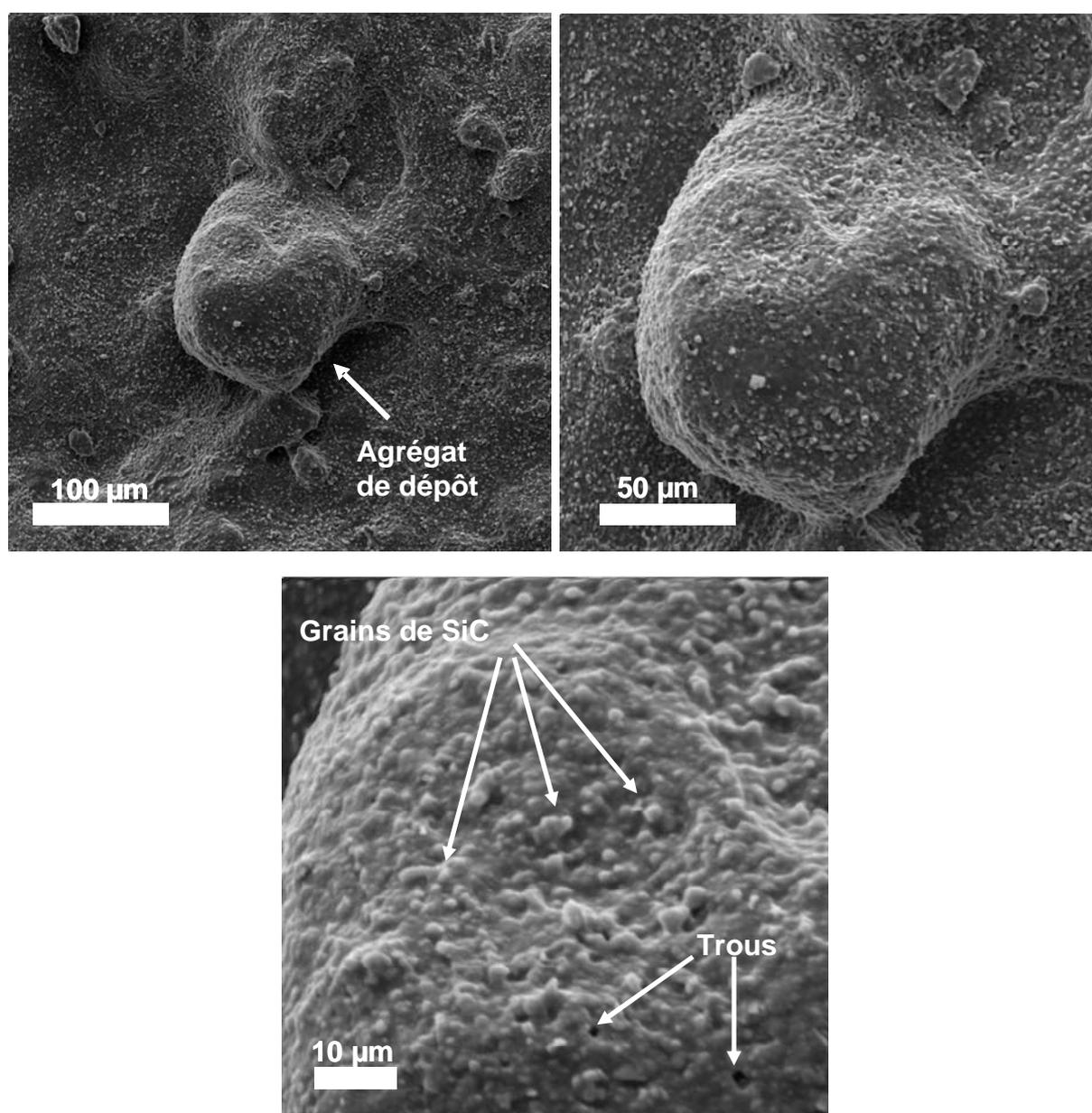


Figure IV.20 : Cliché MEB du dépôt de $ZrB_2 + SiC$ 20% vol. sur du carbure de silicium traité pour la recombinaison (1073 K)

Les coupes transversales de cet échantillon sont très intéressantes (Figure IV.21). Premièrement, l'épaisseur du dépôt est d'une centaine de micron (ce qui est beaucoup plus élevé que les dépôts de barrières thermiques de l'ordre de $18\mu\text{m}$) et il n'y pas de problème d'adhérence, et ce même après traitement. Il présente un aspect poreux, confirmant ainsi la formation de ZrO_2 . De plus; le dépôt s'appauvrit en carbure de silicium (présence de trous), mais contrairement aux résultats présentés plus haut et obtenus dans la littérature, nous n'observons pas d'aspect multicouche (SiO_2 , ZrO_2 , $\text{SiC} + \text{ZrO}_2$, couche appauvri en carbure de silicium et couche inaltérée). Plusieurs raisons peuvent expliquer cela. D'une part la nature du dépôt. Rappelons que l'originalité de ce travail est d'effectuer un dépôt de $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$ 20 % vol. par projection plasma sur du carbure de silicium. Or les résultats présentés dans la littérature font état de traitement sur des échantillons obtenus par pressage à chaud de poudre de matériau (ZrB_2 et SiC). D'autre part, la température maximum et le temps de traitement de l'échantillon (14 minutes dont 2 minutes à 1100 K) restent inférieurs à ceux de la littérature ($T=1473\text{ K}$, 1773 K et 2473 K pour des temps de traitement compris entre 30 et 60 minutes). Notons toutefois que d'après les analyses XRD (Figure IV.18), cette couche est un mélange de carbure de silicium et de ZrO_2 .

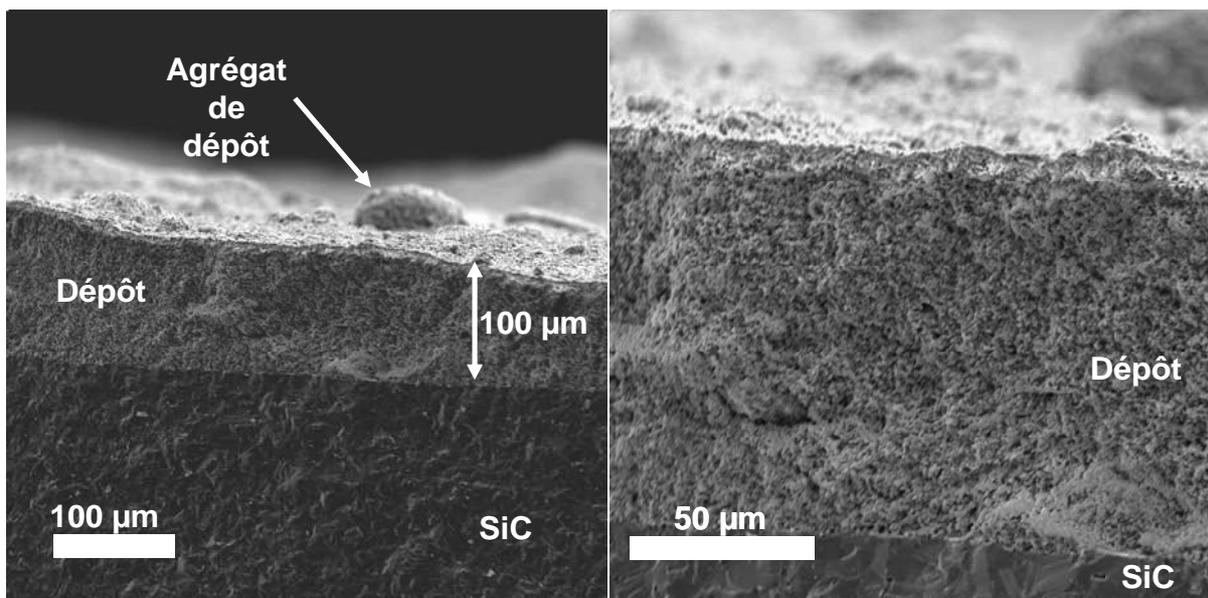


Figure IV.21 : Cliché MEB de la section transversale de $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$ 20% vol. sur du carbure de silicium traité pour la recombinaison (1073 K)

Après avoir mesuré la recombinaison de l'oxygène atomique, l'échantillon va être soumis à un flux d'oxygène atomique à plus haute température afin d'étudier le vieillissement de l'échantillon et de s'approcher des températures de traitement utilisées dans la littérature.

II.6 Vieillissement de ZrB_2 + SiC 20% vol. sur du carbure de silicium

Une nouvelle installation est utilisée pour effectuer ce traitement qui se compose (Annexe IV.) :

- d'un générateur RF (générateur plasma)
- d'une torche de type cage froide
- d'un réacteur en acier inoxydable
- d'une pompe à vide
- de deux débitmètres massiques

Les conditions du traitement sont les suivantes :

Débit d'argon axial ($L.min^{-1}$)	30
Débit d'argon périphérique ($L.min^{-1}$)	30
Débit d'oxygène ($L.min^{-1}$)	0.03
Puissance appliquée (kW)	18
Puissance estimée (kW)	4
Température de traitement (K)	1473
Temps de traitement (min)	10

Tableau IV.10 : Conditions de traitement de ZrB_2 + SiC 20% vol. sur SiC à la torche plasma

Le temps de traitement a été fixé à dix minutes afin de respecter la durée de la rentrée atmosphérique.

Les analyses XRD (Figure IV.22) sur les échantillons traités dans ces conditions, montrent une nette diminution des pics 35, 60 et 71, correspondant au carbure de silicium (Intensité = 12000, 4200, 2750 avant traitement à la torche et respectivement 4000, 1700, 1200 après traitement). Ceci va dans le sens déjà évoqué après le traitement de la recombinaison, à savoir l'oxydation du carbone du carbure de silicium ainsi que la formation de ZrO_2 , qui provoquent les trous observés sur les clichés MEB (Figure IV.23). Toutefois, certains pics de ZrO_2 ont tendance à également diminuer (21, 59) alors que les pics 29 et 77 apparaissent. Ceci est dû à un changement de phase de ZrO_2 (phase monoclinique m \rightarrow phase tétragonale t vers 1478 K) ^[23]. En observant les pics du ZrB_2 (41 et 66), on remarque qu'eux aussi diminuent.

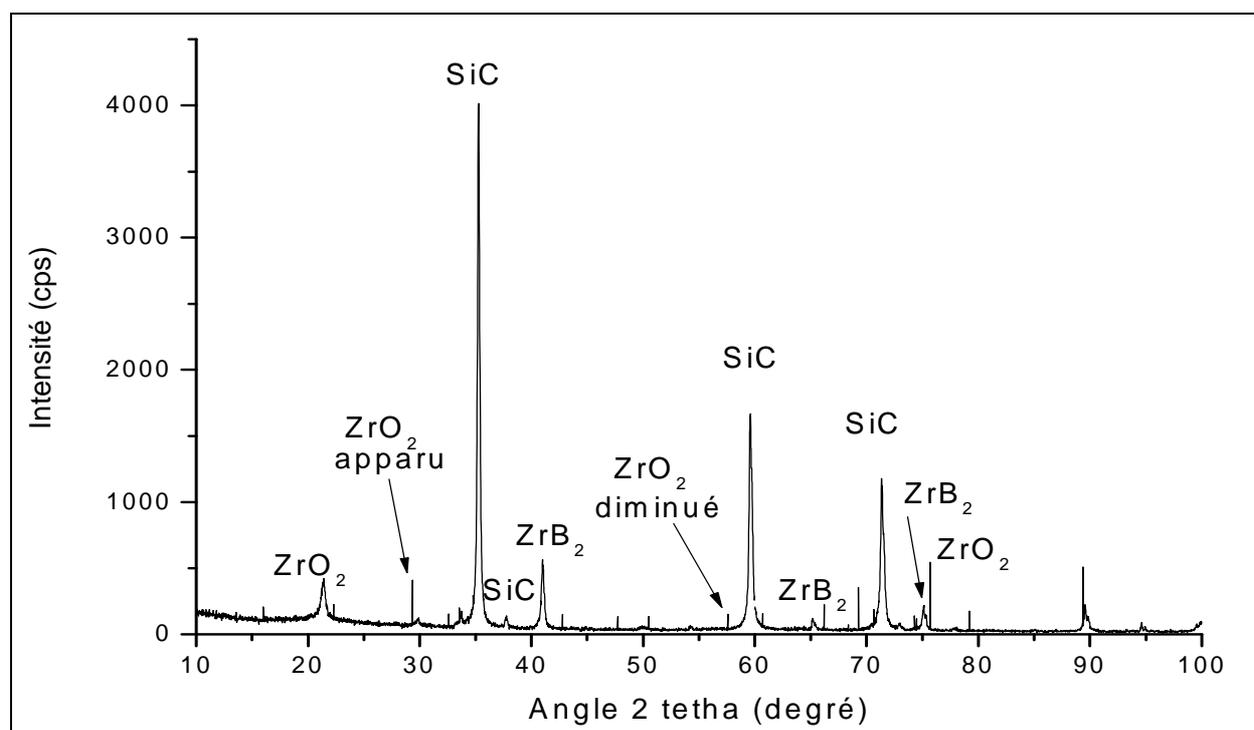


Figure IV.22 : Analyse de diffraction de rayons X de l'échantillon $ZrB_2 + SiC$ 20% sur du carbure de silicium après traitement à la torche plasma (1473 K)

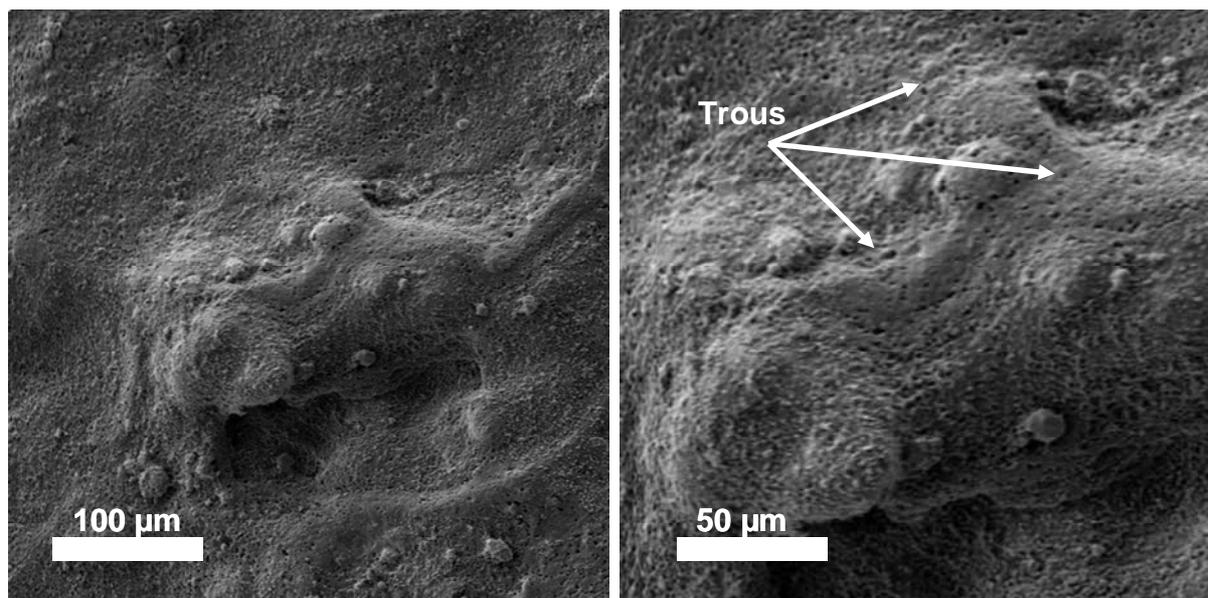


Figure IV.23 : Cliché MEB du dépôt de $ZrB_2 + SiC$ 20% vol. sur du carbure de silicium traité par la torche plasma (1473 K)

Les coupes transversales de cet échantillon ne montrent toujours pas d'aspect multicouche mais confirme l'aspect poreux. L'adhérence du dépôt est toujours aussi bonne malgré la température de traitement plus élevée (1473 K).

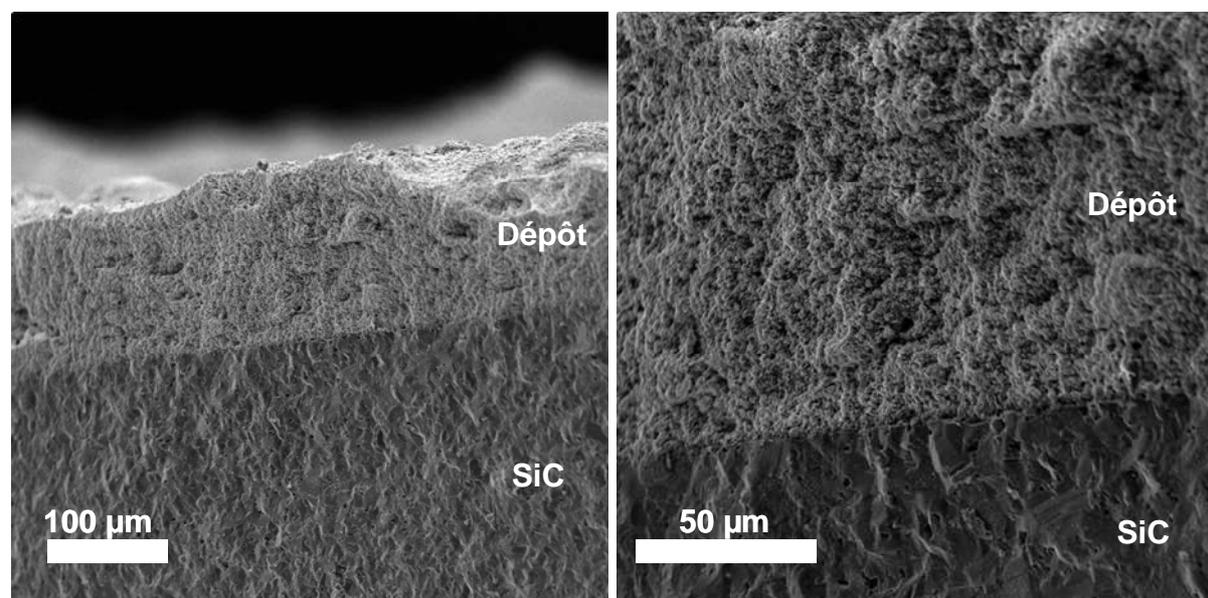


Figure IV.24 : Cliché MEB de la section transversale de $ZrB_2 + SiC$ 20% vol. sur du carbure de silicium traité par la torche plasma (1473 K)

L'altération de la couche entre le traitement thermique subit lors des mesures de recombinaison à 1100 K et le traitement à 1500 K, est très faible. En effet aucun problème d'adhérence n'est à noter. Aucune couche de silice n'est observée ce qui montre que malgré la probable disparition de grain de carbure de silicium, celui-ci n'est pas encore oxydé à ces températures, contrairement aux échantillons préparés par pressage à chaud présentés dans la littérature. On peut donc conclure que dans notre intervalle de température, ce type de dépôt est efficace vis-à-vis de l'oxydation.

L'étude de ce type d'échantillon présente un grand intérêt et offre des perspectives très intéressantes. Des traitements à plus hautes températures semblent indispensables afin de valider la technique de dépôt. Car si dans notre intervalle de température (298 K-1473 K), l'adhérence du dépôt ne pose aucun problème, il est impératif de savoir ce qu'il en est à plus hautes températures (au moins jusqu'à 2000 K).

Cela permettrait également d'étudier leur comportement vis-à-vis de l'oxydation à ces températures.

De plus, une expertise sur le pourcentage volumique de carbure de silicium dans la couche serait intéressante, car les différents résultats obtenus dans la littérature montrent que c'est un paramètre très important dans la résistance ou non à l'oxydation.

Enfin, un travail sur la diffusion de l'oxygène dans ce type de couche serait également utile.

CONCLUSION

Du fait de la problématique proche de la nôtre, à savoir des matériaux résistant aux hautes températures dans un environnement oxydant, des mesures de recombinaison ont été effectuées sur des matériaux de type YpSZ obtenus à partir d'un procédé plasma basse pression, utilisé pour la synthèse de barrières thermiques.

Ces mesures ont montrés que la recombinaison était moins importante pour le dépôt d'YpSZ vierge. De plus celle-ci est inférieure à la recombinaison mesurée pour le carbure de silicium vierge, mais supérieure à celles mesurées pour les échantillons de carbure de silicium dopé au chrome et/ou passivé à la silice à 1100 K.

Mais le principal inconvénient de ce type de matériaux, est sa structure présentant des micros et des nanos porosités. Celles-ci sont à l'origine de la résistance à la chaleur mais aussi de la diffusion de l'oxygène au cœur du matériau. Or dans notre cas, il est vitale que le matériau joue le rôle de barrière de diffusion afin d'éviter de fragiliser sa structure et de le détruire.

La flexibilité du procédé a permis de réaliser des couches présentant une composition complexe et des propriétés extrêmement intéressantes (barrière de diffusion, autocatrication) : les matériaux UltraHigh-Temperature Ceramics ($ZrB_2 + SiC$ 20% vol.). Ce type de dépôt sur du carbure de silicium, a été étudié dans la seconde partie expérimentale de ce chapitre.

Ces tests effectués ont montré un caractère recombinant proche de celui de la barrière thermique de type YpSZ à 1100 K.

Mais le plus intéressant est la résistance à l'oxydation de ce type de dépôt. La présence de bore permet de combler les craquelures se formant éventuellement et empêche la diffusion de l'oxygène. De plus la projection par plasma basse pression permet d'obtenir un dépôt adhérent, et un comportement différent vis-à-vis de l'oxydation, comparé aux résultats obtenus dans la littérature. Ce qui ouvre des perspectives extrêmement intéressantes (traitement à plus hautes températures, étude de la diffusion, étude en fonction du pourcentage volumique de carbure de silicium).

ANNEXES

ANNEXE IV.1 : PROCÉDE D'ÉLABORATION DES DÉPÔTS DE COUCHE YPSZ ET CARACTÉRISTIQUES DES DÉPÔTS

Les industriels font actuellement appel à deux procédés :

- l'évaporation sous faisceau d'électrons (EBPVD : Electron Beam Physical Vapor Deposition), qui est plus particulièrement destinée aux revêtements des aubes mobiles.
- la projection plasma, qui est généralement utilisée pour recouvrir des pièces de grandes dimensions (plus particulièrement les parties fixes des moteurs, c'est-à-dire les parois de la chambre de combustion et les aubes du distributeur).

I L'EBPVD

L'EBPVD ^[36,37] est une technique d'évaporation sous vide (de 10^{-2} à 10^{-4} Pa environ). Le matériau à déposer est placé sous forme de lingot dans un creuset en cuivre refroidi par une circulation d'eau. Le lingot est évaporé par action de canon à électrons dont la puissance peut varier de quelques dizaines à plusieurs centaines de kW. Les faisceaux produits sont accélérés puis dirigés vers le lingot. Lorsque la tension est de 20-25 kV et le courant du faisceau de quelques ampères, l'énergie cinétique des électrons est convertie en énergie thermique. Le lingot est bombardé, la température à sa surface augmente ce qui entraîne sa fusion. Le liquide en fusion s'évapore et se condense sur le substrat qui dans certains cas, est chauffé par effet Joule à l'aide d'un filament en tungstène. L'avantage de ce mode de chauffage est de pouvoir évaporer des matériaux à haut point de fusion, mais les vitesses de dépôt ($100 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) sont nettement plus faibles que celles atteintes en projection plasma ^[9].

II Dépôt par projection plasma

La projection plasma consiste à envoyer à grande vitesse des particules de matériau liquide (Solution Precursors Plasma Spray ^[38]) ou sous forme de poudre (Air Plasma Spray ^[39]) sur le substrat à revêtir. Pour se faire, les grains de poudre ou les solutions de précurseur sont introduits, au moyen d'un gaz porteur, perpendiculairement au jet d'une torche plasma. Ils sont alors plus ou moins bien fondus, avant d'être projetés en direction du substrat. Les gouttes qui s'écrasent sur le substrat se solidifient très rapidement après l'impact. Elles subissent un traitement équivalent à une trempe à la vitesse de $10 \cdot 10^{-6} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. La projection plasma peut se faire à la pression atmosphérique (sous air), ou sous pression réduite. Dans tous les cas, le revêtement s'élabore très rapidement ($100 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$) ^[9].

III Morphologie et propriétés des dépôts céramiques

Ces procédés fournissent tous les deux des dépôts céramiques poreux, mais de morphologies très différentes. Les revêtements réalisés par projection plasma ont une structure nettement lamellaire (Figure Annexe IV.1. 1) : les gouttes, plus ou moins liquides, qui s'écrasent sur le substrat, forment en se solidifiant un empilement irrégulier de disques plus ou moins jointifs ; la porosité qui en résulte est essentiellement orientée selon des surfaces parallèles à l'interface céramique/métal. L'inconvénient de ce dépôt du point de vue morphologique, est qu'une fissuration se crée dans la céramique (Figure Annexe IV.1. 2), à proximité et perpendiculairement à l'interface avec la sous-couche. Celle-ci se propage très rapidement, ce qui conduit de manière brutale à la destruction du revêtement.

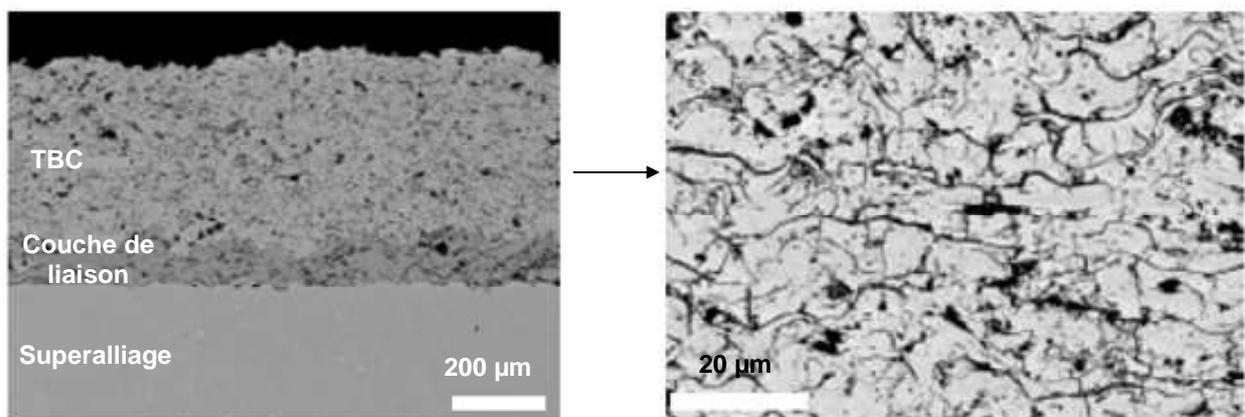


Figure Annexe IV.1. 1 : Cliché MEB d'une barrière thermique élaborée par projection plasma ^[38]

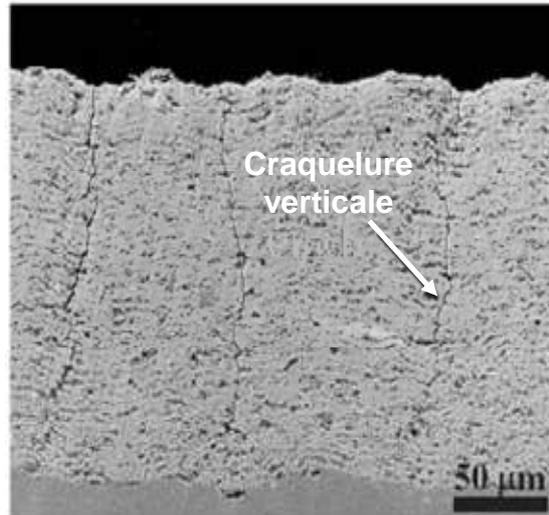


Figure Annexe IV.1. 2 : Cliché MEB d'une barrière thermique craquelée, élaborée par projection plasma ^[38]

Au contraire, les dépôts élaborés par évaporation sous faisceau d'électrons (Figure IV.25) ont une structure colonnaire très marquée, et les espaces entre les colonnes constituent une porosité disposée en grande partie selon un axe perpendiculaire à la surface du substrat. Grâce à ces espaces intercollonnaires perpendiculaires à l'interface céramique/couche de liaison, la fissuration ne peut se propager dans le dépôt.

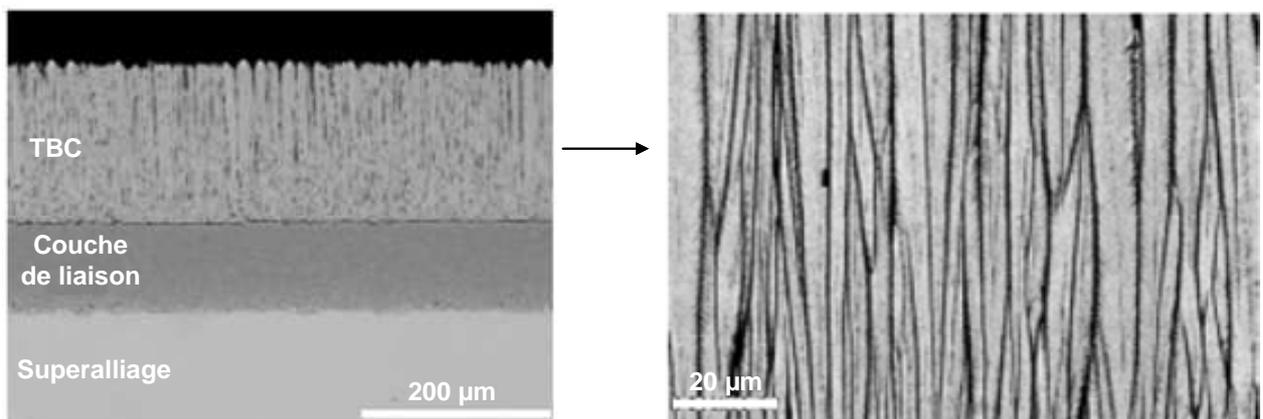


Figure IV.25 : Cliché MEB d'une barrière thermique élaborée par EB-PVD ^[9]

ANNEXE IV.2 : TECHNIQUE DE DEPOT UTILISEE DANS NOTRE ETUDE

La technique présentée ici pour effectuer les dépôts d'YpSZ, est différente des deux techniques présentées précédemment. Elle consiste à réaliser des couches minces d'oxydes dans un réacteur plasma inductif à basse pression à partir des précurseurs dissous en solution. L'un des avantages d'un plasma inductif concerne la pureté des produits puisque la décharge est générée sans électrodes (pas de pollution due à leur corrosion). Cette technique expérimentale est actuellement étudiée dans le but de développer des couches d'YpSZ à vocation barrière thermique présentant une morphologie différente.

Le montage expérimental se compose d'un réacteur tubulaire en quartz de 50 mm de diamètre extérieur, de 46 mm de diamètre intérieur et de 560 mm de longueur. Le réacteur est équipé d'une tuyère convergente en position médiane (diamètre au niveau du col : 5 mm). La tuyère a pour effet de concentrer les espèces réactives du plasma (argon, oxygène excités...), dans le but d'augmenter le taux de conversion des réactifs introduits en produits recherchés.

Six spires inductives en cuivre placées au niveau de la tuyère convergente sont parcourues par un courant radiofréquence (fréquence = 40MHz) provenant d'un générateur de marque TOCCO-STEL. Ce dernier permet de délivrer une puissance comprise entre 50 et 600 W.

Le porte substrat est équipé d'une résistance chauffante et d'un thermocouple utilisé pour contrôler l'évolution de la température au cours de la croissance du dépôt. Il est aussi adapté pour recevoir des substrats de diamètre 20 et 25 mm de tout type de matériaux (quartz, carbure de silicium, alumine, ...). Un distributeur de gaz PERITECH équipé de débitmètres massiques permet le contrôle des débits des gaz plasmagènes (Ar et O₂).

La Figure Annexe IV.2. 1 décrit le schéma du procédé :

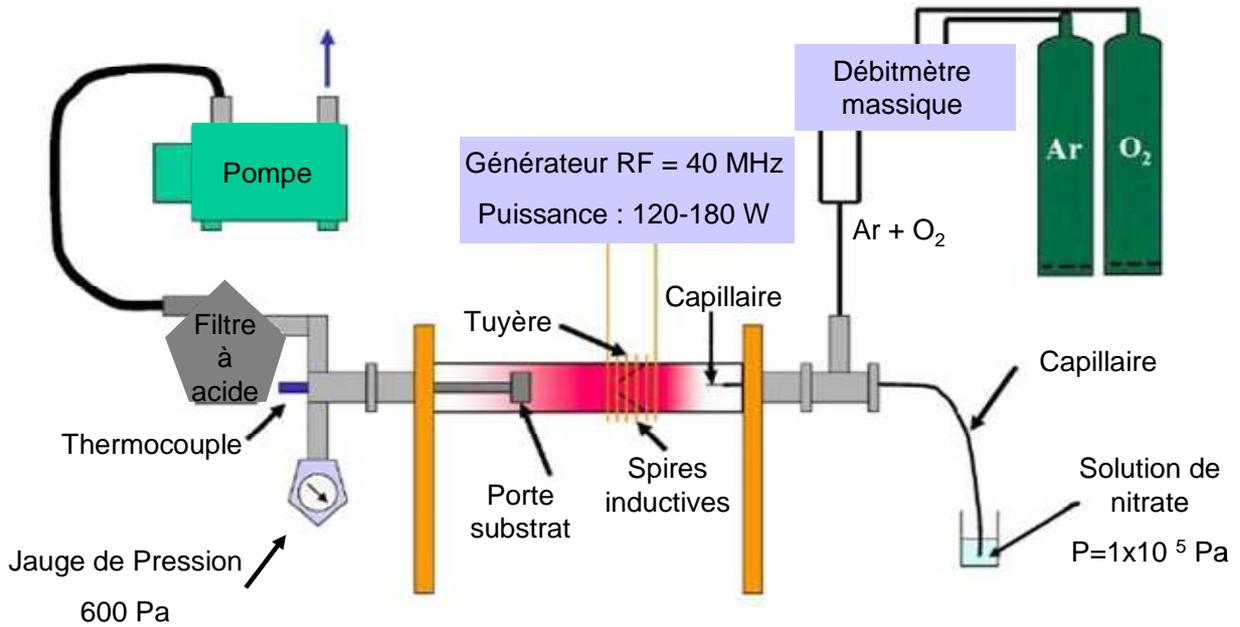


Figure Annexe IV.2. 1 : Schéma du procédé plasma basse pression utilisé pour le dépôt de barrière thermique ^[40]

Le principe du dépôt est schématisé ci-dessous. Un aérosol composé de gouttelettes de solution comportant les précurseurs est introduit dans le réacteur plasma. Les gouttelettes vont subir l'action des espèces réactives du plasma à basse puissance, ce qui va entraîner la formation d'un dépôt sur un substrat placé en point d'arrêt dans le réacteur (Figure Annexe IV.2. 2).

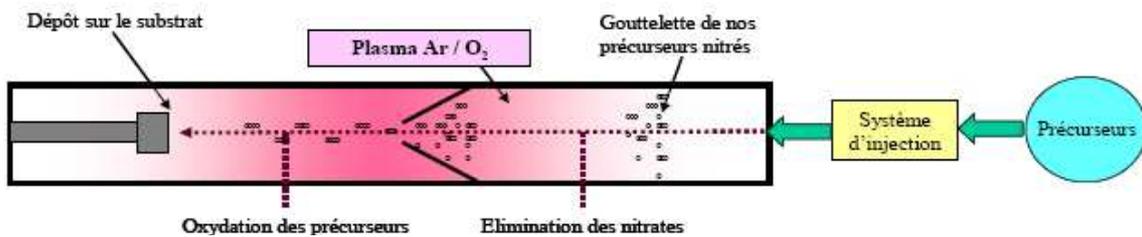


Figure Annexe IV.2. 2 : Principe du dépôt d'YpSZ ^[41]

ANNEXE IV.3 : LES CMAS

L'augmentation de la durée de vie des pièces de turbines est un enjeu stratégique et économique extrêmement important. Les appareils (avion ou hélicoptère) sont sujet à des pollutions par des poussières atmosphériques (CMAS : $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) qui sont aspirées par les turbines et qui se déposent sur les aubes (Figure Annexe IV.3. 1). A haute température, ces particules fondent. Le mélange liquide ainsi formé se dépose sur la barrière thermique et diffuse dans la céramique ^[12, 13], ce qui attaque la zircone et entraîne la destruction de la barrière thermique ^[14] (Figure Annexe IV.3. 2).



Figure Annexe IV.3. 1 : Photographie montrant l'aspiration de poussières dans les turbines d'avions au décollage

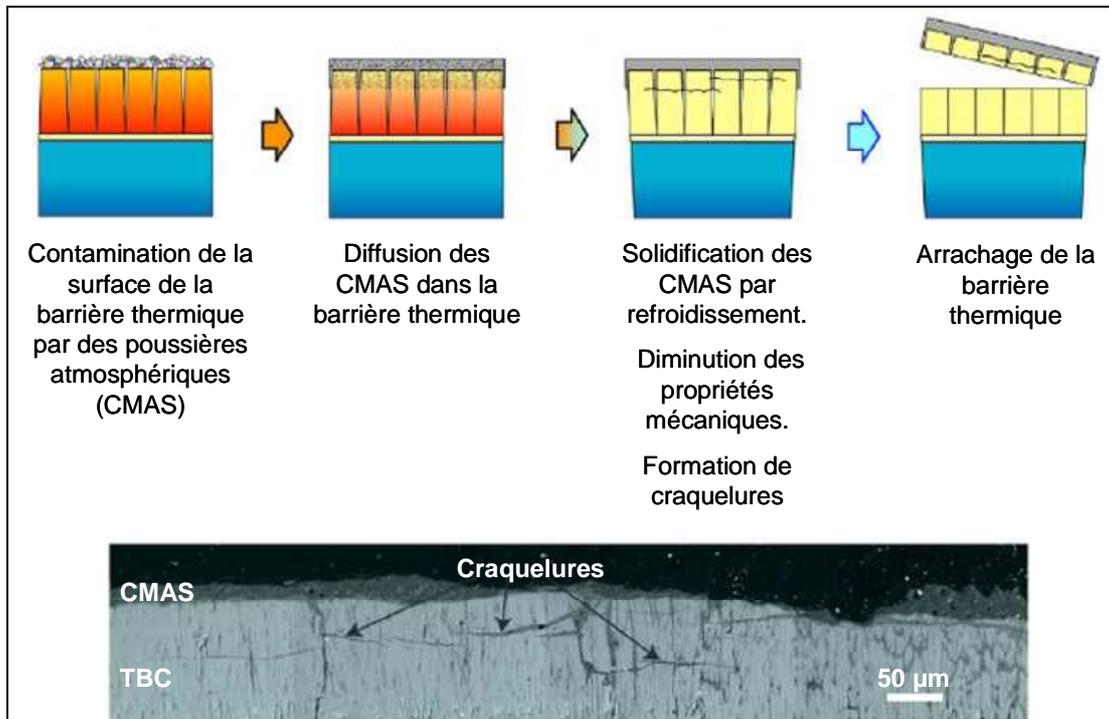


Figure Annexe IV.3. 2 : Mécanisme d'arrachage de la barrière thermique par les CMAS ^[42]

ANNEXE IV.4 : LE TANTALE ET L'OXYDE DE TANTALE

Le tantale a été découvert par Anders Gustaf Ekeberg en 1802. Il a des propriétés voisines de celles du niobium. C'est un métal rare, gris et lourd, dur mais ductile, avec une température de fusion élevée (3290 K) et est de plus, un bon conducteur de chaleur ($57,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et d'électricité ($7,4.10^6 \text{ S.m}^{-1}$) [43]. En fait, à une température inférieure à 423 K, le tantale est à peu près insensible aux attaques chimiques par les acides. Il est seulement attaqué par l'acide fluorhydrique, les solutions acides contenant un ion fluorure et l'eau régale. On trouve toujours le tantale avec le niobium, principalement dans le minerai de tantalite. Le tantale est un substitut économique du platine.

Sur les surfaces en contact avec l'air se forme un film d'oxyde (Ta_2O_5) qui résiste à la corrosion. Le pentoxyde de tantale est utilisé dans les condensateurs et les lentilles d'appareils photo afin d'augmenter la réfraction. Ce métal et ses alliages résistent à la corrosion et à l'usure : ils sont utilisés pour fabriquer des appareils chirurgicaux et dentaires. Il est aussi utilisé dans l'élaboration de superalliages comme additif. Ces alliages servent surtout dans des milieux très exigeants thermiquement ou/et chimiquement comme les ailettes des réacteurs d'avion, celles des turbines à gaz, etc. Ces alliages à haute performance sont en monocristal ce qui leur offre de très bons comportements au fluage, à la corrosion et à la température.

ANNEXE IV.5 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL DU PROCEDE DE VIEILLISSEMENT DE L'ECHANTILLON PAR PLASMA THERMIQUE RF

Une nouvelle installation est utilisée pour effectuer, le traitement à 1500 K, et elle se compose :

- d'un générateur RF (générateur plasma)
- d'une torche de type cage froide
- d'un réacteur en acier inoxydable
- d'une pompe à vide
- de deux débitmètres massiques

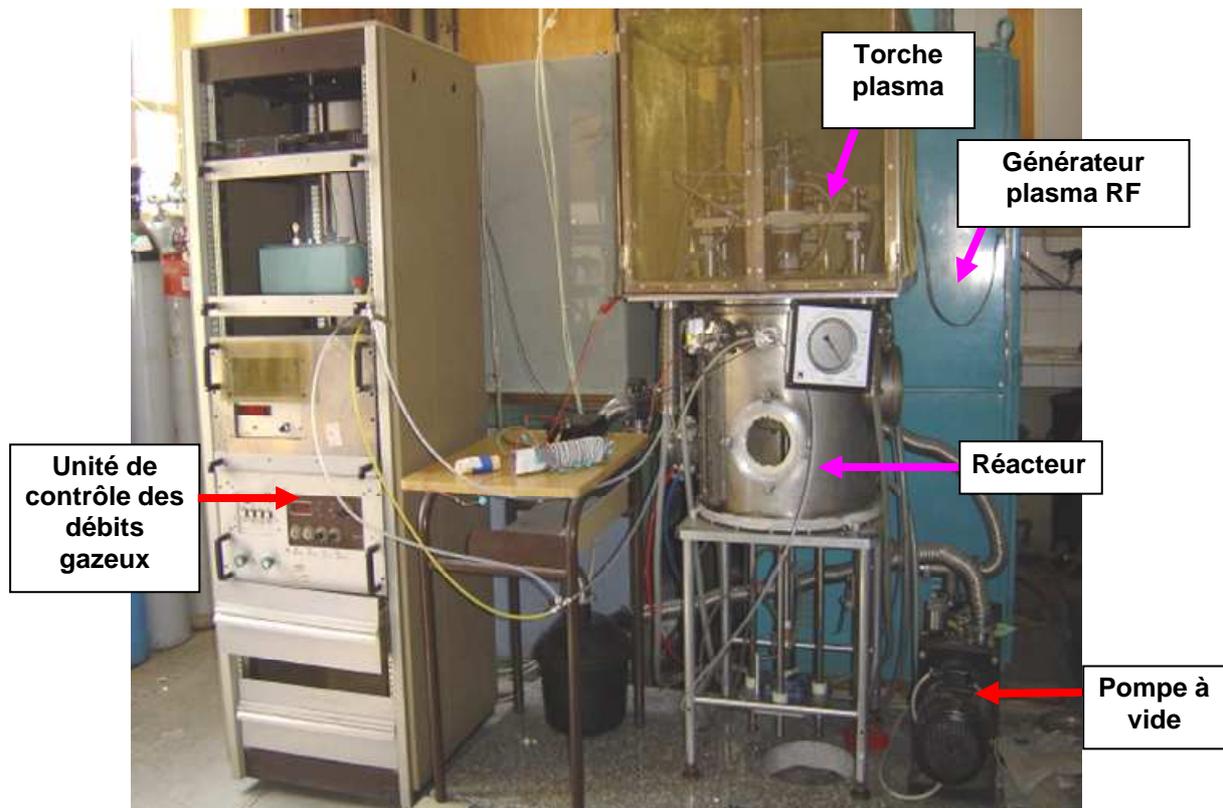


Figure Annexe IV.5. 1 : Dispositif expérimental général du procédé de vieillissement de l'échantillon par plasma thermique RF

Nous travaillons avec un plasma RF. Le premier avantage des torches RF par rapport aux torches à plasma d'arc, est que l'on n'utilise pas d'électrode, écartant ainsi tout risque de pollution de nos échantillons. Le second avantage est que ce type de torche permet l'utilisation de gaz agressifs tels que le dioxygène ou encore le chlore sans risque d'attaque sur l'électrode.

Nous disposons d'un générateur Saphymo-Stel® qui peut délivrer un courant radiofréquence de 4,5 MHz pouvant atteindre une puissance maximum de 25 kW. Ce courant est délivré au moyen d'un inducteur constitué des 4 spires refroidies à l'eau placées autour de la torche qui est de type « cage froide ».

Celle-ci est constituée d'un cylindre de 14 doigts de cuivre refroidis à l'eau permettant de confiner le plasma caractérisé par de très fortes températures au niveau de l'inducteur (environ 10 000 K). La cage froide est au potentiel flottant, elle ne doit pas être reliée à la masse car dans le cas contraire, il serait impossible d'allumer le plasma. La torche repose sur un disque de silice qui permet d'éviter la formation d'arcs électriques entre le plasma et le couvercle métallique du réacteur.

La pression d'amorçage du plasma est de 1 mbar. Cette étape permet de vider l'enceinte de l'air ambiant pour empêcher la pollution des échantillons et les réactions des éléments contenus dans l'air avec ces derniers. Ensuite, nous injectons progressivement les gaz plasmagènes dans la torche, en augmentant de façon continue la puissance et les débits de gaz pour atteindre en moins de 5 minutes le régime permanent : l'intérieur du réacteur est alors à pression atmosphérique. Les gaz sont injectés en vortex dans la partie supérieure de la torche pour assurer un écoulement des gaz plus homogène et stable dans la torche.

Nous distinguons deux types de flux :

- un flux axial
- un flux périphérique

Le flux axial constitue le flux de gaz plasmagène qui passe dans la zone annulaire délimitée par la paroi interne d'un tube en quartz et la paroi externe d'une canne axiale en cuivre refroidie à l'eau. Les débits d'argon axial et périphérique sont contrôlés par deux débitmètres massiques (Tylan® et Hi-Tech®) pouvant chacun

respectivement délivrer des débits de 0 à 35 L.mn⁻¹ et de 0 à 45 L.mn⁻¹ avec une précision de 0,1 L.mn⁻¹. Enfin, le débit d'oxygène axial est contrôlé par un débitmètre massique permettant de délivrer des débits de 0 à 69.10⁻³ L.mn⁻¹ (de 0 à 0,115%) avec une précision de 0,2.10⁻⁴ L.mn⁻¹.

Le gaz périphérique circule entre la paroi externe du tube de quartz et les doigts en cuivre refroidis. Ce gaz permet d'isoler thermiquement la cage froide du plasma par un rideau de gaz, afin d'éviter tout contact direct du plasma avec les doigts refroidis.

L'échantillon traité est placé à l'intérieur d'un réacteur en acier inoxydable refroidi à l'eau et muni de plusieurs hublots qui permettent de contrôler visuellement l'échantillon pendant le traitement. Il est isolé électriquement du plateau de cuivre refroidi à l'eau par une plaque en silice opaque.

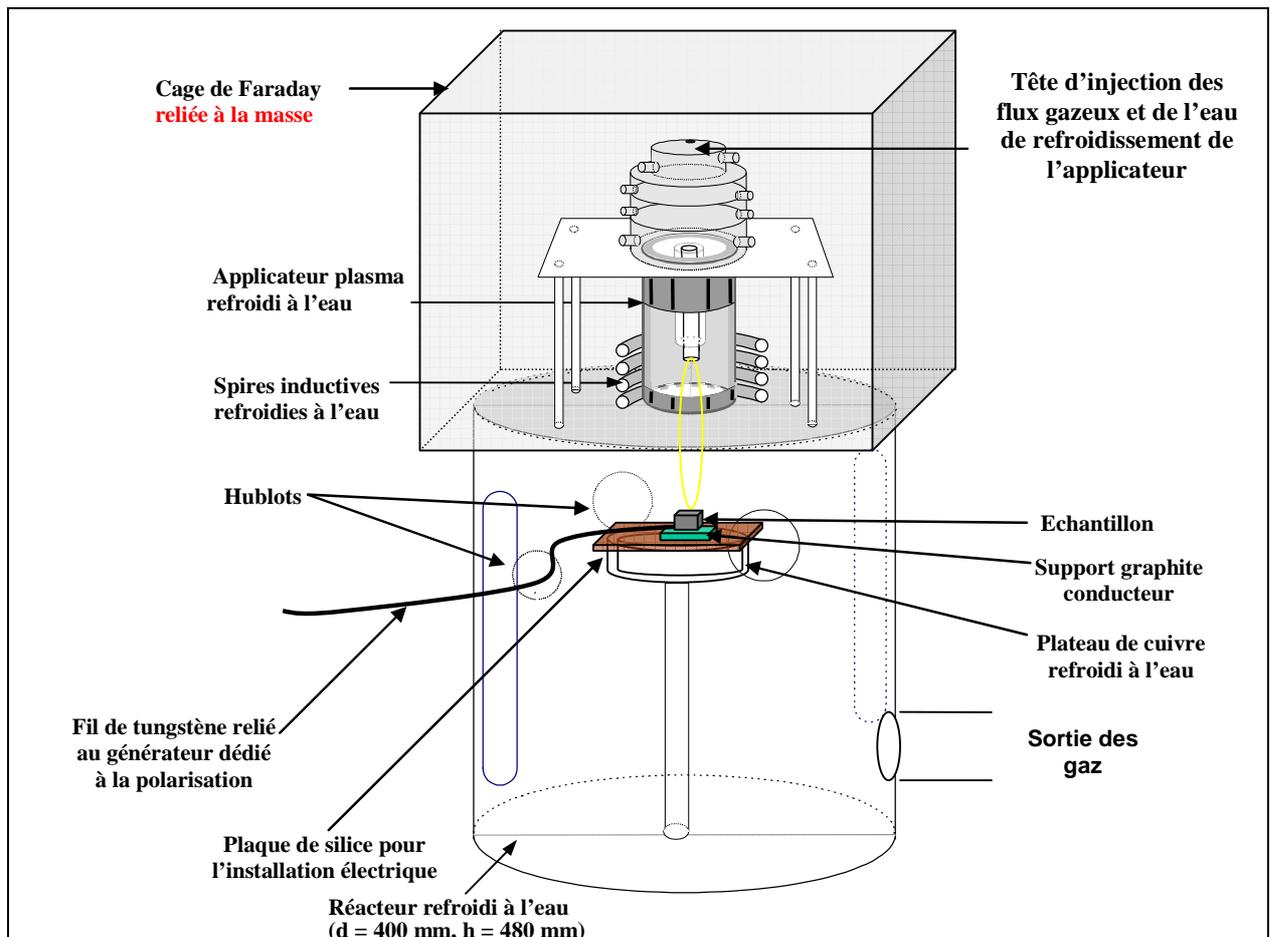


Figure Annexe IV.5. 2 : Schéma du réacteur plasma

ANNEXE IV.6 : LA DIFFRACTION DE RAYONS X

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

Principe de la méthode :

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h, k, l\}$. Les distances interréticulaires sont de l'ordre de $0.15 \text{ \AA} - 15 \text{ \AA}$ et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée :

$$n\lambda = 2d \sin \theta_n \text{ : ordre de la diffraction}$$

avec λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

d : distance de deux plans réticulaires

θ : angle d'incidence des rayons X

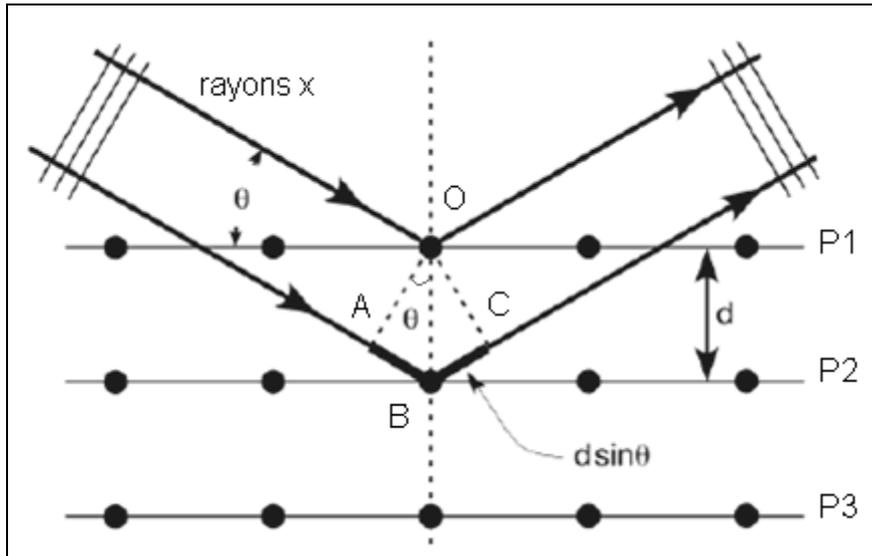


Figure Annexe IV.6 1 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires [44]

P1, P2, P3, sont les plans de cette famille ; θ est l'angle de Bragg. La différence de marche entre deux plans consécutifs est ici égale à $AB+BC$. Or $AB+BC = 2 OB \sin \theta$. Comme OB est la distance interréticulaire d et que $AB+BC$ doit être égale à un nombre entier de longueur d'onde λ , en posant $n =$ nombre entier, on retrouve la formule de Bragg : $n = 2d \sin \theta$.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance interplanaire ou interréticulaire d . Si l'on connaît la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle θ l'équidistance d et ainsi identifier la nature du cristal.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Caron et al. , "Superalliage à base de nickel pour aubes monocristallines de turbines industrielles ayant une résistance élevée à la corrosion à chaud", European Patent EP1211336, 2002
- [2] Brochure Snecma Gamme Militaire
- [3] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J-M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, M. Caliez, "Some Recent Trends in Research and Technology of Advanced Thermal Barrier Coatings", Aerospace Science and Technology 7, p. 73–80, 2003
- [4] T.B. Massalski, "Binary Alloy Diagrams", 2nd edition, p. 2940, 1987
- [5] H. G. Scott, "Phase relationships in the zirconia-yttria system", J. Mat. Sci., 10, 1527-1535, 1975
- [6] S. Stecura, "Effects of Compositional Changes on the Performance of a Thermal Barrier Coating System", NASA TM-78976, 1978
- [7] S. Stecura, "Optimization of NiCrAl/ZrO₂-Y₂O₃ Thermal Barrier System", NASATM-86905, 1985
- [8] L. Lelait, " Etude microstructurale fine de revêtements céramiques de type barrière thermique : incidence sur la résistance thermomécanique de ces revêtements", Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay, 1991
- [9] M. Poulain, "Etude de la conductivité thermique de revêtements céramiques à base de Zircon - Relation avec la composition, la microstructure et la morphologie", Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay, 1999
- [10] G. Bertrand, P. Bertrand, P. Roy, C. Rio, R. Mévrel, "Low Conductivity Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating Using Hollow pSZ Spheres : Correlation Between Thermophysical Properties and Microstructure", Surface & Coatings Technology 202, issue 10, p. 1994-2001, 2007
- [11] R. Mévrel, J.C. Laizet, A. Azzopardi, B. Leclercq, M. Poulain, O. Lavigne, D. Demange, "Thermal Diffusivity and Conductivity of Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2} (x=0, 0.084 and 0.179) single crystals", Journal of the European Ceramic Society 24, p. 3081–3089, 2004
- [12] S. Krämer, S. Faulhaber, M. Chambers, D.R. Clarke, C.G. Levi, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, "Mechanisms of Cracking and Delamination within Thick Thermal Barrier Systems in Aero-Engines Subject to Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate (CMAS) Penetration", Materials Science and Engineering A 490, p. 26–35, 2008
- [13] X. Chen, "Calcium–Magnesium–Alumina–Silicate (CMAS) Delamination Mechanisms in EB-PVD Thermal Barrier Coatings", Surface & Coatings Technology 200, p. 3418–3427 2006

- [14] T. Strangman, D. Raybould, A. Jameel, W. Baker, "Damage Mechanisms, Life Prediction, and Development of EB-PVD Thermal Barrier Coatings for Turbine Airfoils", Surface & Coatings Technology 202, p. 658–664, 2007
- [15] B.A. Nagaraj et al., "Thermal barrier coating protected by tantalum oxide and method for preparing the same", US Patent 6933066 B2, 2005
- [16] Goujard S. and al., "Composite Material Protected from Oxidation by a Self-Healing Matrix and Method for Making Same", International Patent WO 96/30317, 1996
- [17] X. Wu and L.R. Radovic, "Inhibition of Catalytic Oxidation of Carbon/Carbon Composites by Phosphorus", Carbon, Volume 44, Issue 1, p. 141-151, 2006
- [18] L. R. Radovic, M. Karra, K. Skokova, P. A. Thrower, "The Role of Substitutional Boron in Carbon Oxidation", Carbon, Vol. 36, Issue 12, p. 1841- 1854, 1998
- [19] S. Labruquère, H. Blanchard, R. Pailler, R. Naslain, "Enhancement of the Oxidation Resistance of Interfacial Area in C/C Composites, Part I: Oxidation Resistance of B-C, Si-B-C and Si-C Coated Carbon Fibres", Journal of the European Ceramic Society 22, p. 1001- 1009, 2002
- [20] S. Labruquère, H. Blanchard, R. Pailler, R. Naslain, "Enhancement of the Oxidation Resistance of Interfacial Area in C/C Composites, Part II: Oxidation Resistance of B-C, Si-B-C and Si-C Coated Carbon Performs Densified with Carbon", Journal of the European Ceramic Society 22, p. 1011- 1021, 2002
- [21] Shu-Qi Guo, "Densification of ZrB₂-Based Composites and their Mechanical and Physical Properties: A Review", Journal of the European Ceramic Society 29, p. 995–1011, 2009
- [22] A. Chamberlain, W. Fahrenholtz, G. Hilmas and D. Ellerby, "Oxidation of ZrB₂-SiC Ceramics Under Atmospheric and Reentry Conditions", Refractories Applications Transactions, Volume 1 Number 2, 2005
- [23] Y. Yan, H. Zhang, Z. Huang, J. Liu and D. Jiang, "In Situ Synthesis of Ultrafine ZrB₂-SiC Composite Powders and the Pressureless Sintering Behaviors", Journal of the American Ceramic Society, Volume 91, Issue 4, p. 1372–1376, 2008
- [24] J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng, W. Han, "Oxidation-Resistant ZrB₂-SiC Composites at 2200 °C", Composites Science and Technology 68, p. 799–806, 2008
- [25] William G. Fahrenholtz, "The ZrB₂ Volatility Diagram", Journal of the American Ceramic Society., Volume 88, Issue 12, p. 3509–3512, 2005
- [26] I.G. Talmy, J.A. Zaykoski and M. M. Opeka, "High-Temperature Chemistry and Oxidation of ZrB₂ Ceramics Containing SiC, Si₃N₄, Ta₅Si₃, and TaSi₂", Journal of the American Ceramic Society, Volume 91, Issue 7, p. 2250–2257, 2008

- [27] F. Peng and R. F. Speyer, "Oxidation Resistance of Fully Dense ZrB_2 with SiC , TaB_2 , and $TaSi_2$ Additives", *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 91, Issue 5, p. 1489–1494, 2008
- [28] S. C. Zhang, G. E. Hilmas and W. G. Fahrenholtz, "Improved Oxidation Resistance of Zirconium Diboride by Tungsten Carbide Additions", *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 91, Issue 11, p. 3530–3535, 2008
- [29] W. B. Han, P. Hu, X. H. Zhang, J. C. Han and S. H. Meng, "High-Temperature Oxidation at 1900°C of ZrB_2-xSiC - Ultrahigh-Temperature Ceramic Composites", *Journal of the American Ceramic Society*, 91, Volume 10, p. 3328–3334, 2008
- [30] A. Rezaie, W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas, "Oxidation of Zirconium Diboride–Silicon Carbide at 1500°C at a Low Partial Pressure of Oxygen", *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 89, Issue 10, p. 3240–3245, 2006
- [31] William G. Fahrenholtz, "Thermodynamic Analysis of ZrB_2 – SiC Oxidation: Formation of a SiC -Depleted Region", *Journal of the American Ceramic Society*., Volume 90, Issue 1, p. 143–148, 2007
- [32] I. Akin, M. Hotta, F. C. Sahin, O. Yucel, G. Goller, T. Goto, "Microstructure and Densification of ZrB_2 – SiC Composites Prepared by Spark Plasma Sintering", *Journal of the European Ceramic Society* 29, p. 2379–2385, 2009
- [33] M. Brochu, B. Gauntt, T. Zimmerly, A. Ayala and R. Loehmany, "Fabrication of UHTCs by Conversion of Dynamically Consolidated $Zr+B$ and $Hf+B$ Powder Mixtures", *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 91, Issue 9, p. 2815–2822, 2008
- [34] L. Scatteia, R. Borrelli, G. Cosentino, E. Bêche, J.L. Sans, M. Balat-Pichelin, "Catalytic and Radiative Behaviors of ZrB_2 - SiC UltraHigh Temperature Ceramic Composites", *Journal of Spacecraft and Rockets*, Volume 43, N° 5, p. 1004-1012, 2006
- [35] D. Alfano, Luigi Scatteia, S. Cantoni, M. Balat-Pichelin, "Emissivity and Catalycity Measurements on SiC -coated Carbon Fibre Reinforced Silicon Carbide Composite", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 29, p. 2045-2051, 2009
- [36] D.S. Almeida, C.R.M. Silva, M.C.A. Nono, C.A.A. Cairo, "Thermal Conductivity Investigation of Zirconia Co-Doped with Ytria and Niobia EB-PVD TBCs", *Materials Science and Engineering A* 443, p. 60–65, 2007
- [37] H. Zhao, C. G. Levi, H. N.G. Wadley, " Vapor deposited samarium zirconate thermal barrier coatings", *Surface & Coatings Technology* 203, p. 3157–3167, 2009
- [38] L. Xie, Chen, E. H. Jordan, A. Ozturk, F. Wu, X. Ma, B. M. Cetegen, M. Gell, "Formation of vertical cracks in solution-precursor plasma-sprayed thermal barrier coatings", *Surface & Coatings Technology* 201, p. 1058–1064, 2006

- [39] A. Afrasiabi, M. Saremi, A. Kobayashi, " *A Comparative Study on Hot Corrosion Resistance of Three Types of Thermal Barrier Coatings: YSZ, YSZ +Al₂O₃ and YSZ/Al₂O₃*", *Materials Science and Engineering A* 478, p. 264–269, 2008
- [40] F. Rousseau, S. Awamat, D. Morvan, J. Amouroux, R. Mevrel, " *Deposition of Thick Oxide Layers from Solutions in a Low Pressure Plasma Reactor*", *Surface & Coatings Technology* 202, p. 714–718, 2007
- [41] S. Awamat, " *Adaptation d'un réacteur plasma basse pression de dépôt pour la synthèse d'oxydes soumis à de hautes températures. Application aux piles à combustibles type SOFC et aux barrières thermiques*", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2008
- [42] C. Mercer, S. Faulhaber, A.G. Evans, R. Darolia, " *A Delamination Mechanism for Thermal Barrier Coatings Subject to Calcium–Magnesium–Alumino-Silicate (CMAS) Infiltration*", *Acta Materialia* 53, p. 1029–1039, 2005
- [43] Brian S. Mitchell, " *An Introduction to Materials Engineering and Science: For Chemical and Materials Engineers*", John Wiley & Sons, 2004
- [44] E. Angot, " *Etude par diffraction et absorption des rayons X de l'amorphisation sous pression dans des matériaux analogues de la silice*", Rapport de stage de Master 2, ENS Lyon, 2007

CHAPITRE V :

Modélisation et simulation sous Chemkin®

INTRODUCTION

Après avoir traité ce problème expérimentalement, il est utile de proposer un modèle de recombinaison dans les conditions proches de celles utilisées lors de nos mesures. L'utilisation du code de calcul CHEMKIN® nous permettra de simuler les réactions de recombinaison de l'oxygène atomique. Toutefois, pour y parvenir, il est nécessaire de mettre au point des modèles chimiques prenant en compte toutes les caractéristiques de notre système (phase gazeuse, surface de l'échantillon, réacteur).

Dans un premier temps, nous allons modéliser les réactions en phase gaz.

Dans un second temps, nous allons simuler les réactions de surfaces dans le cas des deux mécanismes de recombinaison (Eley-Rideal et Langmuir-Hinshelwood).

Pour cette modélisation nous allons utiliser l'une des applications de CHEMKIN®, Aurora®. Celle-ci permet de modéliser les réactions de surface et les réactions en phase gazeuse dans un réacteur parfaitement agité sous plasma.

Les simulations seront effectuées à partir de modèles déjà réalisés au LGPPTS ^[1]. L'originalité de ces nouvelles simulations est la prise en compte des réactions de vieillissement du matériau.

De plus la robustesse du modèle sera testée en faisant varier des paramètres susceptibles de changer lors des expériences (nombre de sites actifs, puissance induite du plasma).

I MODELISATION DES REACTIONS DE RECOMBINAISON A L'AIDE DE CHEMKIN® SURFACE

I.1 Principe de la méthode de simulation

Il s'agit de calculer les flux de matière et de chaleur à l'interface gaz/surface des matériaux à partir de la modélisation des phénomènes de recombinaison de l'oxygène atomique sur une paroi. Notons que ces flux dépendent essentiellement des paramètres température de la paroi, nature du mélange gazeux et nature de la surface réactive.

CHEMKIN® est un code de calcul de cinétique chimique valable en phase gaz et en phase hétérogène (réactions de surface) pour des systèmes de réactions complexes (plusieurs réactions et espèces). Il peut traiter des réacteurs classiques et des réacteurs plasmas [2]. Le fonctionnement est basé sur la résolution des bilans matières et énergétiques sur les différentes espèces. Dans le cas des réacteurs plasma, les ions et les électrons sont pris en compte aussi bien dans le bilan matière que dans le bilan énergétique (Annexe V.1).

I.2 Structure du logiciel de simulation CHEMKIN IV®

CHEMKIN IV® est constitué de nombreux programmes et sous-routines en Fortran (Annexe V.1) qui constituent des applications thermodynamiques et cinétiques. L'application AURORA permet la modélisation de réactions de recombinaison à la surface de divers matériaux en considérant notre réacteur comme parfaitement agité en phase plasma [2]. Dans notre cas, cette application permet de caractériser l'écoulement plasma hors équilibre à partir des hypothèses d'un réacteur parfaitement agité. Dans ces conditions, il est possible de déterminer la concentration des ions, des neutres, des électrons ainsi que la température électronique. Elle peut également traiter le cas des cascades de réacteurs parfaitement agités. Le programme fonctionne à l'aide de CHEMKIN IV® et SURFACE CHEMKIN IV® (Annexe V.1).

I.3 Schémas réactionnels et données nécessaires à la simulation

Afin de modéliser les réactions de recombinaison de l'oxygène atomique à la surface de matériaux (le silicium et le carbure de silicium pour nos simulations), nous allons décrire les données à introduire dans les fichiers d'entrée du programme (*chem.inp*, *surf.inp*, *aurora.inp* - Annexe V.3). Il est à noter que les données seront similaires pour d'autres matériaux, hormis les données à introduire dans le fichier régissant les réactions de surface (*surf.inp*).

Dans un premier temps nous allons énumérer les espèces chimiques mises en jeu lors de la simulation. Pour commencer, il faut déclarer les éléments qui interviennent dans les diverses réactions en phase gazeuse et en surface. Les éléments considérés dans notre cas sont :

- ✓ *Electron (E), pour les réactions en phase gazeuse*
- ✓ *Oxygène (O), pour les réactions en phase gazeuse*
- ✓ *Silicium (SI), pour les réactions de surface*

I.3.a Les espèces mises en jeu dans la phase gazeuse ; fichier *chem.inp*

Nous allons déclarer les 12 espèces retenues ^[3,4] pour les réactions en phase gazeuse, dans la configuration d'un plasma basse pression d'oxygène.

- ✓ *Electron (E)*
- ✓ *Oxygène atomique (O)*
- ✓ *Oxygène atomique dans sa forme métastable ¹S (O*)*
- ✓ *Oxygène atomique dans sa forme métastable ¹D (O**)*
- ✓ *Oxygène chargé positivement O⁺ (O+)*
- ✓ *Oxygène chargé négativement O⁻ (O-)*
- ✓ *Oxygène Moléculaire O₂ (O2)*
- ✓ *Oxygène moléculaire dans son état métastable a¹Δ_g (O2*)*
- ✓ *Oxygène moléculaire dans son état métastable b¹Σ_g (O2**)*
- ✓ *Oxygène moléculaire chargé positivement O₂⁺ (O2⁺)*
- ✓ *Oxygène moléculaire chargé négativement O₂⁻ (O2⁻)*
- ✓ *Ozone O₃ (O₃)*

Il est ensuite nécessaire d'introduire les données thermodynamiques de chaque espèce déclarée dans le domaine de température étudié dans la base de données thermodynamiques de CHEMKIN IV® (Annexe V.2). Ce travail est l'une des étapes les plus complexes de la simulation du fait de la pauvreté des sources de données sur les éléments retenus comme matériaux cibles lors de nos traitements. Ces données thermodynamiques proviennent principalement de trois sources : les tables de JANAF [5], les données de BURCAT [6] et les données thermodynamiques de CHEMKIN IV® [7]. Le format des données correspond à celui utilisé par la NASA dans le cadre du programme Equilibre Chimique [8,9]. Pour chaque espèce, nous retrouvons le format suivant avec les coefficients a_1 à a_7 qui sont définis par les équations polynomiales suivantes (polynôme de la NASA) :

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (\text{éq. V. 1})$$

$$\frac{H^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (\text{éq. V. 2})$$

$$\frac{S^0}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \quad (\text{éq. V. 3})$$

Avec C_p : capacité calorifique molaire à pression constante ($\text{erg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 H^0 : enthalpie (erg.mol^{-1})
 S^0 : entropie ($\text{erg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Remarque : $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$ (unité utilisée par défaut par CHEMKIN IV®)

Chaque réaction en phase gazeuse introduite dans l'application est définie par une constante de vitesse. Celle-ci est composée par trois coefficients d'Arrhenius [10].

$$k = A T^\beta \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{éq. V. 4})$$

avec A : Facteur de fréquence ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$)
 β : Coefficient adimensionnel
 E : Energie d'activation ($\frac{E}{R}$ en K)

Les réactions retenues pour la simulation sont issues de plusieurs modèles [4,11,12] et principalement d'un code de calcul développé au LGPPTS par W.Morscheidt et al [13] pour décrire et configurer un plasma oxygène basse pression.

Les réactions retenues sont présentées dans le tableau ci-dessous.

	Réaction	Constante cinétique	Implication dans le modèle
1	$e^- + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_2 + e^-$ [11]	$k_1 = 5,92 \times 10^8 T^{-0,028} \exp\left(\frac{-9076,26}{T}\right)$	16% production O2
2	$e^- + O_2 \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + e^-$ [11]	$k_2 = 3,58 10^8 T^{0,058} \exp\left(\frac{-16862,9}{RT}\right)$	98% production O ₂ (a ¹ Δ _g)
3	$e^- + O_2 \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + e^-$ [11]	$k_3 = 3,61 10^7 T^{0,14} \exp\left(\frac{-18067}{T}\right)$	90% production O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺)
4	$e^- + O_2 \rightarrow O + O^-$ [11]	$k_4 = 5,36 10^{10} T^{-0,6} \exp\left(\frac{-48291,6}{T}\right)$	88% production O ⁻
5	$e^- + O_2 \rightarrow 2 O + e^-$ [11]	$k_5 = 1,7 10^2 T^{1,39} \exp\left(\frac{-236366}{T}\right)$	
6	$e^- + O_2 \rightarrow 2 e^- + O_2^+$ [11]	$k_6 = 1,5 10^6 T^{1,01} \exp\left(\frac{-359575}{T}\right)$	79% production O ₂ ⁺ et 18% production E
7	$e^- + O \rightarrow O^+ + 2 e^-$ [11]	$k_7 = 9,0 10^{12} T^{-0,26} \exp\left(\frac{-453859}{T}\right)$	91% production O ⁺ et 46% production E
8	$e^- + O \rightarrow O(^1S) + e^-$ [12]	$k_8 = 4,96 10^9 T^{-0,061} \exp\left(\frac{-21631,8}{T}\right)$	34% production O(¹ S)
9	$e^- + O \rightarrow O(^1D) + e^-$ [12]	$k_9 = 6,37 10^6 T^{0,36} \exp\left(\frac{-38155,2}{T}\right)$	65% production O(¹ D)
10	$e^- + O_3 \rightarrow O_2^- + O$ [12]	$k_{10} = 6,02 10^8$	8% consommation O ₃
11	$e^- + O_3 \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O + e^-$ [4]	$k_{11} = 3,1 10^9$	42% consommation O ₃
12	$e^- + O_3 \rightarrow O_2 + O^-$ [4]	$k_{12} = 1,0 10^3 T^{1,5}$	36% consommation O ₃
13	$O^- + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_3 + e^-$ [4]	$k_{13} = 1,81 10^8$	82% production O ₃
14	$O + O(^1D) \rightarrow 2 O$ [4]	$k_{14} = 3,61 10^7 \exp\left(\frac{-305}{T}\right)$	65% production O
15	$O^+ + O^- \rightarrow 2 O$ [4]	$k_{15} = 1,2 10^8$	
16	$CO + O \rightarrow CO_2$ [14]	$k_{16} = 1,70.10^{-33} \exp\left(\frac{-1510}{RT}\right)$	Modèle cinétique 3

Tableau V.1 : Réactions majoritaires dans un plasma oxygène basse pression [13]

1.3.b Les espèces mises en jeu dans les réactions de surface; fichier surf.inp

➤ Configuration de la surface du réacteur

Pour commencer, il faut définir les caractéristiques chimiques du réacteur. Le réacteur est composé de quartz et il faut alors préciser les espèces qui composent les sites actifs :

- ✓ SI (s)
- ✓ SIO(s)
- ✓ SIO₂(s)

La densité des sites actifs calculée à partir des résultats expérimentaux sur le carbure de silicium vierge, est égale à $8.72.10^{-9}$ mol.cm⁻² ($5.26.10^{+19}$ atome.m⁻²).

Comme pour les réactions de surface, les données thermodynamiques des sites actifs à la surface de la paroi du réacteur nécessaires pour simuler les réactions, sont introduites en fonction du domaine de température étudié dans la base de données thermodynamiques de CHEMKIN IV® (*fichier therm.dat*, Annexe V.3). Les données manquantes ont été collectées sur le site Internet NIST Chemkin Mechanism [14].

Il est à noter pour la suite de la simulation que la surface du réacteur sera configurée de telle sorte qu'aucune réaction de surface ne s'y déroule. Ce procédé permet de simuler uniquement les réactions de recombinaison sur le matériau cible utilisé (Target). Celles-ci sont donc saisies à titre informatif, et il est ainsi plus aisé de procéder au bilan matière en sortie de réacteur.

➤ Configuration de la surface de l'échantillon cible (Target)

Il est maintenant nécessaire d'introduire le matériau cible sur lequel la recombinaison de l'oxygène atomique a lieu : le silicium pour notre exemple. Comme pour la surface du réacteur il faut indiquer les espèces qui composent les sites actifs :

- ✓ SI (s)
- ✓ SIO(s)
- ✓ SIO₂(s)

La densité des sites actifs est égale à $8.72 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ (déterminée expérimentalement sur du carbure de silicium au Chapitre II) à la surface du matériau cible. En ce qui concerne les données thermodynamiques des sites actifs, elles proviennent de la base de données thermodynamiques de Chemkin ainsi que de la base de données NIST Chemkin Mechanism [14].

Les réactions en phase hétérogène sont introduites à l'aide d'une constante de vitesse, qui est composée des trois coefficients d'Arrhenius :

$$k = AT^\beta \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{éq. V. 5})$$

avec

- A : Facteur de fréquence ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
- β : Coefficient adimensionnel
- E : Energie d'activation ($\frac{E}{R}$ en K)

La Figure V.1, ci-dessous résume les réactions de recombinaison introduites pour la simulation :

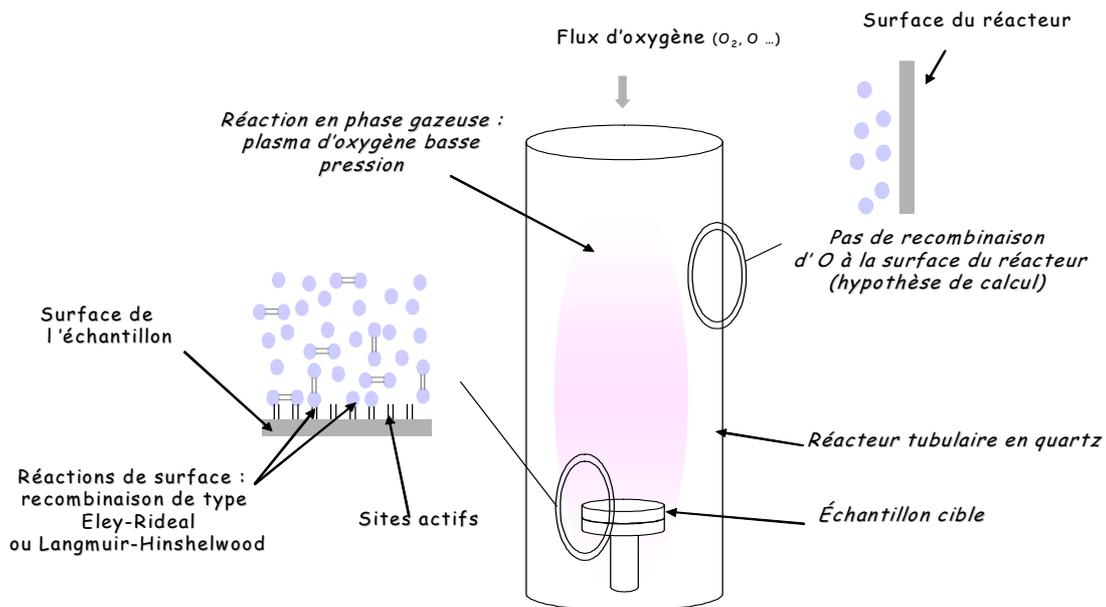


Figure V.1 : Schématisation du milieu réactif [1]

Les réactions de recombinaison de l'oxygène atomique à la surface du silicium correspondent aux deux mécanismes de recombinaison étudiés à savoir (Chapitre I) :

- ✓ *Le mécanisme de recombinaison de type Eley-Rideal*
- ✓ *Le mécanisme de recombinaison de type Langmuir-Hinshelwood*

1.3.c Les conditions générales de la simulation; fichier *Aurora.inp*

Nous allons maintenant décrire les conditions générales de la simulation en précisant les données introduites pour initialiser la simulation.

➤ **Conditions d'entrée dans le réacteur**

Notre système d'étude est considéré comme parfaitement agité et nous devons définir le débit gazeux, la nature du mélange ainsi que sa température.

- ✓ Débit gazeux : $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$
- ✓ Le mélange gazeux est composé d'oxygène moléculaire (fraction molaire = 1)
- ✓ Température du gaz : 300 K

➤ **Paramètres du réacteur**

- ✓ Température des ions dans le réacteur : 300 K environ
- ✓ Température du gaz dans le réacteur : 500 K environ
- ✓ Température des électrons dans le réacteur : 30 000 K (2,6 eV) environ
- ✓ Température à la surface de l'échantillon : 300 K
- ✓ Puissance injectée : 250 W
- ✓ Pression de travail 130 Pa \approx 1 torr
- ✓ Le volume du réacteur : 1300 cm^3
- ✓ La surface totale des parois du réacteur et de l'échantillon : 1143 cm^2
- ✓ Rapport surface de l'échantillon / surface du réacteur : 10 %
- ✓ Les coefficients de transfert thermique et les sections de collision élastique sont définis en Annexe V.3 : fichier *Aurora.inp*

➤ **Initialisation du système**

Pour débiter la simulation, nous avons dû introduire des valeurs estimées des fractions molaires du mélange gazeux. Le tableau suivant recueille les informations, établies au cours de précédents travaux au sein de notre laboratoire ^[13].

Espèces	Fraction molaire
e ⁻	2,6 10 ⁻⁶
O	4,93 10 ⁻²
O (¹ S)	4,97 10 ⁻³
O (¹ D)	8,5 10 ⁻⁵
O ⁺	2,38 10 ⁻⁷
O ⁻	2,62 10 ⁻⁶
O ₂	0,87
O ₂ (a ¹ Δ _g)	5,72 10 ⁻²
O ₂ (b ¹ Σ _g)	1,38 10 ⁻²
O ₂ ⁺	5,39 10 ⁻⁶
O ₂ ⁻	4,02 10 ⁻⁷
O ₃	1,25 10 ⁻³

Tableau V.2 : Estimation des fractions molaires du mélange gazeux à l'initialisation du système

1.3.d Le bilan matière calculé : application au calcul du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique

Afin de calculer le coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique, il nous faut établir le bilan matière en entrée ainsi qu'en sortie de réacteur. Pour ceci, il faut savoir que les fractions molaires des espèces dans le flux incident correspondent aux fractions molaires des espèces données dans le flux de sortie mais sans aucune réaction au sein du réacteur. Pour les fractions molaires des espèces dans le flux sortant, elles correspondent aux fractions molaires des espèces dans le flux de sortie mais cette fois-ci avec réactions de recombinaison et d'adsorption à la surface de notre échantillon.

Pour calculer le coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique avec CHEMKIN IV[®], nous prenons seulement en compte des valeurs de flux concernant l'oxygène atomique dans nos fichiers de sortie. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, le coefficient de recombinaison est défini comme tel :

$$\gamma = \frac{\text{Flux d'atomes d'oxygène recombines}}{\text{Flux d'atomes d'oxygène incidents}}$$

En l'appliquant à notre simulation nous en déduisons que :

$$\gamma = \frac{\left(\text{Flux d'atomes d'oxygène en sortie de réacteur sans réaction de recombinaison} \right) - \left(\text{Flux d'atomes d'oxygène en sortie de réacteur avec réaction de recombinaison} \right)}{\text{Flux d'atomes d'oxygène en sortie de réacteur sans réaction de recombinaison}}$$

Pour chaque simulation, nous réalisons un bilan matière en faisant varier la température de la surface de l'échantillon. Dès lors, nous remarquons que tout comme au cours des mesures expérimentales, le flux d'atomes d'oxygène recombines à la surface du matériau étudié augmente avec la température de surface.

Nous retrouvons les bilans matière en sortie de réacteur dans les fichiers sorties de CHEMKIN IV[®] (*Aurora.out*), nous en déduisons la variation du coefficient de recombinaison en fonction de la température de surface de l'échantillon.

1.3.e Application au calcul du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique sur la surface d'un échantillon de silicium

Dans le cas de matériaux à base de silicium, les résultats expérimentaux nous ont montré qu'un changement de mécanisme de recombinaison avait lieu à 700 K environ. Les expériences antérieures effectuées au laboratoire confirment ce résultat ^[15,16,17] :

- ✓ *A basse température [300 K-800 K] :* la mobilité réduite des atomes adsorbés à la surface limite le fait que deux atomes puissent migrer et se recombiner en surface. A cette température, il y a très peu de désorption des atomes par simple désorption thermique. En conséquence, le mécanisme de Langmuir–Hinshelwood est peu probable. Le temps de séjour d'un atome sur la surface est élevé et la probabilité qu'un atome incident rencontre un atome déjà adsorbé est grande. Le mécanisme d'Eley–Rideal est donc majoritaire.

- ✓ *A haute température [800 K-1200 K] :* dans cet intervalle de température les atomes chimisorbés peuvent désorber directement par désorption thermique. La mobilité des atomes adsorbés est grande à la surface. Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood est donc majoritaire.

La prépondérance de l'un des mécanismes de recombinaison sur l'autre, en fonction de l'évolution de la température de la surface de l'échantillon, a été déterminée au cours des travaux de C. Guyon ^[1], également à l'aide de CHEMKIN® :

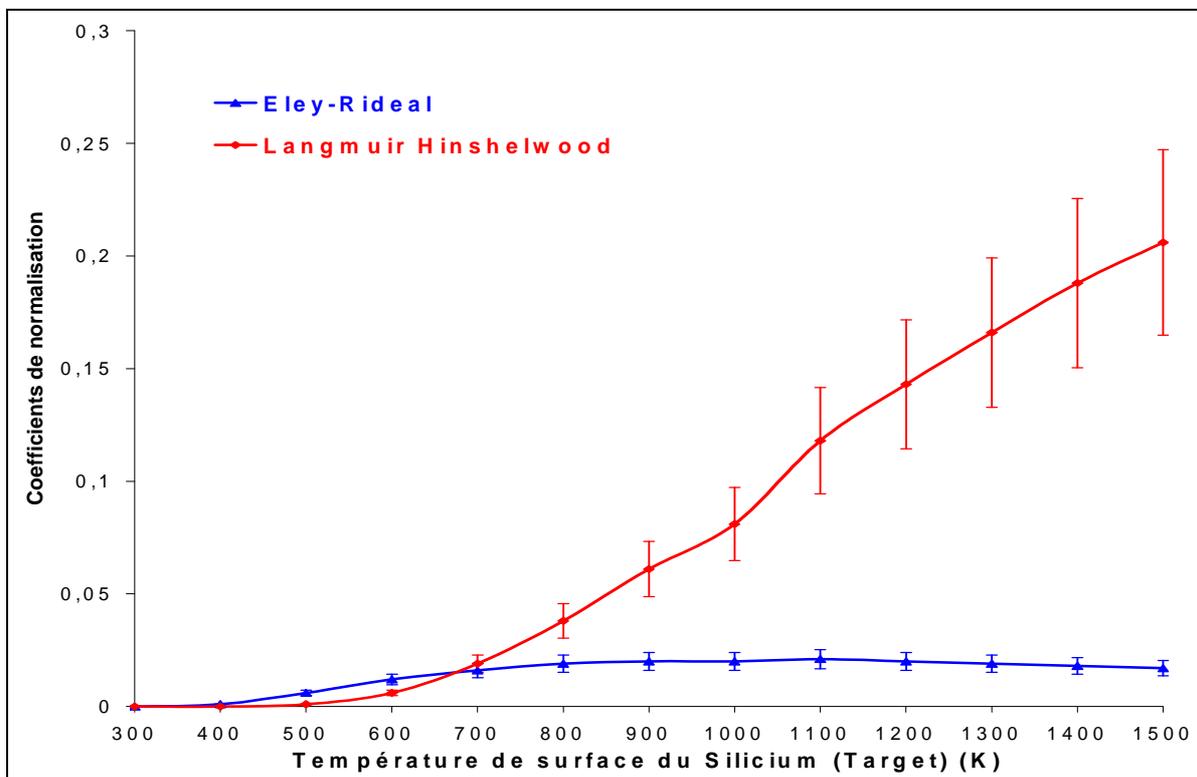


Figure V.2 : Prépondérance des mécanismes de recombinaison en fonction de la température

La Figure V.2 nous permet de confirmer que le changement de mécanisme observé lors des mesures expérimentales de la recombinaison de l'oxygène atomique en surface du silicium est bien vérifié.

I.4 Résultats des simulations

Après avoir abordé le fonctionnement de notre logiciel de simulation et établi les bases de celle-ci, nous allons maintenant analyser les résultats obtenus.

Durant ce travail de simulation, nous utiliserons 3 modèles cinétiques différents mettant en jeu du carbure de silicium. Les sites actifs du carbure de silicium seront modélisés par des sites de silicium. Le premier modèle émet l'hypothèse que la surface ne s'oxyde pas et qu'il n'y a ni ablation, ni diffusion d'oxygène au sein du matériau. Le second émet les mêmes hypothèses que le modèle cinétique 1 mais utilise un coefficient de collage pour la réaction d'adsorption de l'oxygène. Enfin le modèle cinétique 3, fait intervenir les réactions d'oxydation et d'ablation de surface.

I.4.a Simulation sans réactions d'oxydation, ni diffusion

Le tableau ci-dessous décrit le premier modèle cinétique basé sur les travaux précédemment réalisés ^[18,19], simulé dans le cas du silicium vierge (sans pollutions diverses) :

	Réactions	Constante cinétique	Remarques
1	$O + Si_{(S)} \rightarrow Si-O_{ads}$	$k_1 = 8,0 \cdot 10^{11} \exp\left(\frac{-4096,6}{T}\right)$ ^[20]	Adsorption
2	$O + Si-O_{ads} \rightarrow Si_{(S)} + O_2$	$k_2 = 4,5 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-630,2}{T}\right)$	Recombinaison de type Eley-Rideal
3	$Si-O_{ads} + Si-O_{ads} \rightarrow 2 Si_{(S)} + O_2$	$k_3 = 9,0 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{-2500}{T}\right)$	Recombinaison de type Langmuir-Hinshelwood

Tableau V.3 : Modèle cinétique 1 simulé dans le cas d'un échantillon de carbure de silicium

Le processus de calcul du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique est le suivant :

- Dans un premier temps, afin de simuler une recombinaison de type Eley-Rideal, nous activons seulement les réactions n°1 (adsorption) et n°2 (recombinaison) de notre modèle dans l'intervalle de température 300 K - 800 K.
- Dans un second temps, dans le but de simuler la recombinaison de type Langmuir-Hinshelwood, nous rendons inactive la réaction n°2 à partir de 800 K, en activant seulement les réactions n°1 (adsorption) et n°3 (recombinaison) pour l'intervalle de température 800 K – 1200 K qui nous intéresse.

Les constantes cinétiques sont exprimées en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. Les énergies d'activation de recombinaison (E_a en K) (réactions n°2 et n°3) proviennent des résultats expérimentaux (Chapitre II). L'énergie d'activation d'adsorption (réaction n°1) est obtenue dans la littérature [20]. Les facteurs de fréquence ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$), une fois ajustés pour une température donnée, sont fixés, et ne varient pas au cours de la simulation.

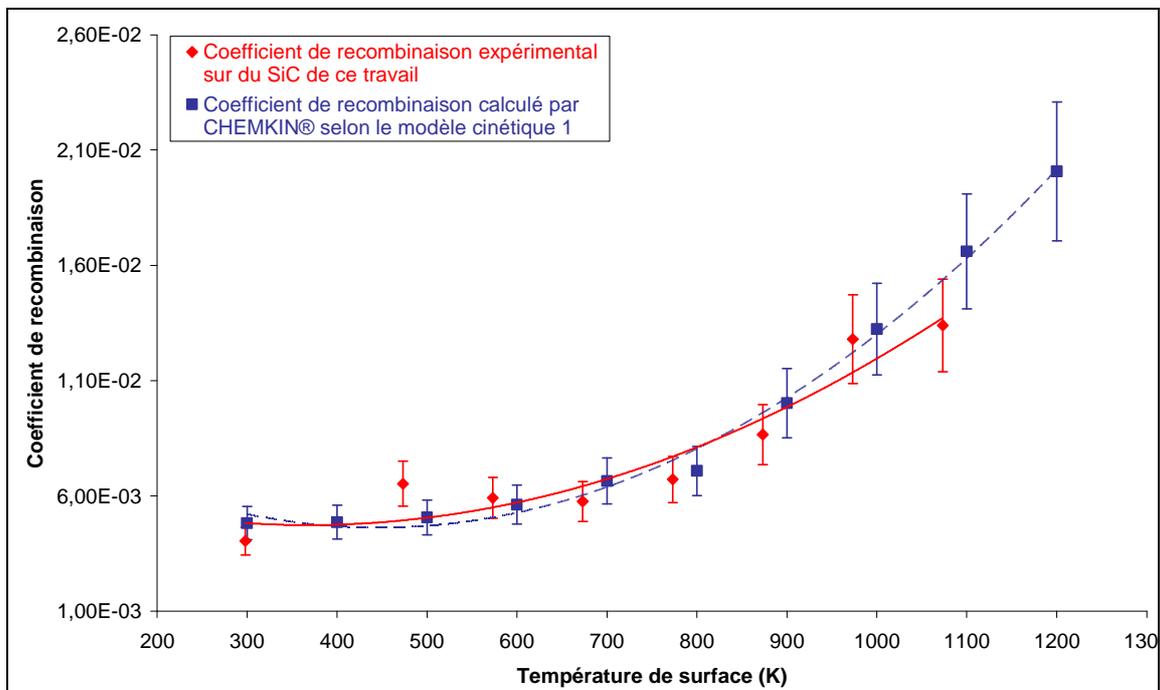


Figure V.3 : Comparaison entre le coefficient de recombinaison expérimental et le coefficient de recombinaison calculé par CHEMKIN® selon le modèle cinétique 1 dans le cas d'un échantillon de carbure de silicium

Nous constatons que le profil polynomial obtenu (Figure V.3) par la simulation (traits discontinus) est presque confondu avec le profil de la courbe du coefficient de recombinaison obtenu expérimentalement (trait plein). En effet, les points simulés se situent tout à fait dans la marge d'erreur (15%) des résultats expérimentaux.

Ce premier modèle peut toutefois être confronté à un deuxième modèle pour lequel nous considérons que la réaction d'adsorption peut se définir à l'aide d'un coefficient de collage (sticking coefficient).

Nous obtenons alors un nouveau modèle cinétique décrit dans le tableau suivant :

	Réactions	Constante cinétique	Remarques
1	$O + Si_{(s)} \rightarrow Si-O_{ads}$	$k_1 = 0,1^{[21]}$	Adsorption
2	$O + Si-O_{ads} \rightarrow Si_{(s)} + O_2$	$k_2 = 2,5 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-630,2}{T}\right)$	Recombinaison de type Eley-Rideal
3	$Si-O_{ads} + Si-O_{ads} \rightarrow 2 Si_{(s)} + O_2$	$k_3 = 1,2 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-2500}{T}\right)$	Recombinaison de type Langmuir-Hinshelwood

Tableau V.4 : Modèle cinétique 2 simulé dans le cas d'un échantillon de carbure de silicium

Dans cette nouvelle approche ^[22], le coefficient de collage (compris entre 0 et 1) se définit comme étant une probabilité d'adsorption d'une espèce donnée au sein d'une phase gazeuse, et ne prend de sens que s'il n'existe qu'une seule phase gazeuse, ce qui est notre cas.

Le coefficient de collage utilisé dans notre modèle provient du modèle de Deutschmann ^[21] tandis que les constantes de vitesse des autres réactions sont, comme pour le modèle cinétique précédent, calculées à partir des résultats expérimentaux (Chapitre II).

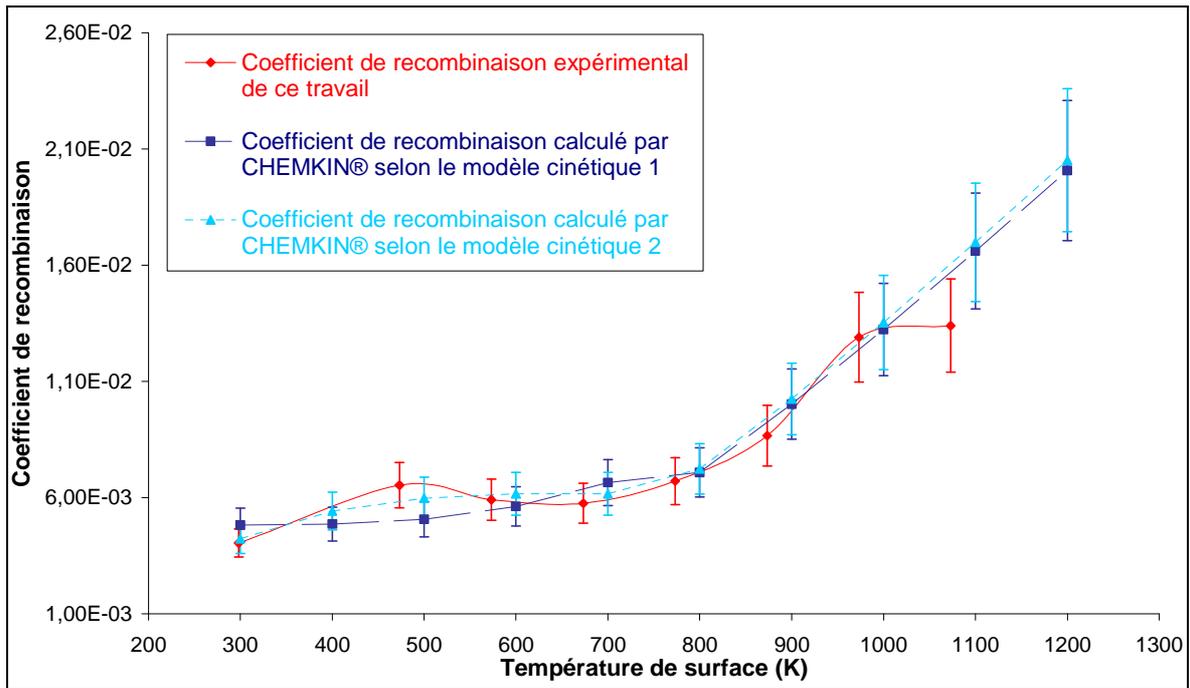


Figure V.4 : Comparaison entre le coefficient de recombinaison expérimental et les coefficients de recombinaison calculés par CHEMKIN® selon les modèles cinétiques 1 et 2 dans le cas d'un échantillon de carbure de silicium

Nous constatons de la même manière que les coefficients de recombinaison simulés à l'aide du modèle cinétique 2 sont en accord avec les résultats expérimentaux. Le modèle cinétique 2 est même meilleur pour une recombinaison de type Eley-Rideal que le modèle cinétique 1.

Au vu des résultats de la simulation présentés ci-dessus, les deux modèles cinétiques proposés semblent donc être de bons éléments de prédiction pour les valeurs de coefficients de recombinaison de l'oxygène atomique en surface de notre échantillon, dans l'hypothèse que seules les réactions de recombinaison interviennent. Toutefois, il est à noter qu'à partir de 1000 K, les résultats expérimentaux sur du carbure de silicium, tendent vers un plateau (pour en être sûr, il faudrait obtenir un ou deux points expérimentaux supplémentaires ce qui n'est pas possible à l'heure actuelle). Or les résultats de la simulation, ne montrent pas ce plateau. On peut supposer, qu'à partir d'une certaine température, les approximations réalisées par CHEMKIN IV® sont trop importantes pour rendre compte de la réalité. Mais dans notre intervalle de température, ces modèles sont cohérents avec nos résultats expérimentaux.

Le modèle cinétique 2 sert désormais de base auquel il faut inclure les réactions d'oxydation :

- la couche de silice native (oxydation à température ambiante) peut être simulée en considérant davantage de sites actifs de SiO₂ en surface.

- l'oxydation thermique ablative est régie par la réaction :



Il s'agit donc de prendre en compte cette réaction dans le système réactionnel en surface du matériau (*Target*).

1.4.b Simulation prenant en compte l'oxydation du matériau

La première chose à faire est d'ajouter une réaction en phase gaz c'est-à-dire dans le fichier *chem.inp*. Celle de la formation du CO₂ à partir du CO formé lors de l'oxydation, avec l'oxygène de la phase plasmagène (CO + O → CO₂).

Quant au système réactionnel déjà établi, un nouvel élément chimique (carbone C), ainsi que de nouvelles espèces (carbure de silicium SiC, monoxyde de carbone CO) doivent être ajoutés dans les fichiers *surf.inp*.

La démarche et les paramètres du réacteur restant inchangés, nous pouvons de nouveau établir un bilan de matière et l'appliquer de la même manière au calcul du coefficient de recombinaison.

Un nouveau modèle peut alors être mis en place :

	Réactions	Constante cinétique	Remarques
1	$\text{O} + \text{Si}_{(s)} \rightarrow \text{Si-O}_{\text{ads}}$	$k_1 = 0,1^{[21]}$	Adsorption
2	$\text{O} + \text{Si-O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{Si}_{(s)} + \text{O}_2$	$k_2 = 2,5 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-630,2}{T}\right)$	Recombinaison de type Eley-Rideal
3	$\text{Si-O}_{\text{ads}} + \text{Si-O}_{\text{ads}} \rightarrow 2 \text{ Si}_{(s)} + \text{O}_2$	$k_3 = 9,0 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{-2500}{T}\right)$	Recombinaison de type Langmuir-Hinshelwood
4	$2 \text{ SiC}_{(s)} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ SiO}_{2(s)} + 2 \text{ CO}$	$k_4 = 7,8 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-15500,7}{T}\right)^{[23,24]}$	Oxydation thermique du SiC

Tableau V.5 : Modèle cinétique 3 simulé dans le cas d'un échantillon de carbure de silicium

La constante de vitesse k_4 , également exprimée à l'aide de la loi d'Arrhenius, a été obtenue dans la littérature.

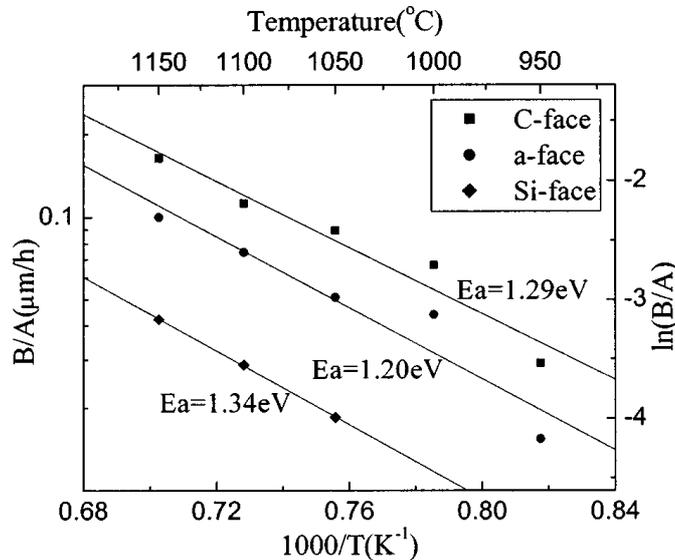


Figure V.5 : Détermination des énergies d'activation par linéarisation des expressions d'Arrhenius des constantes linéaires B/A [23]

D'après la Figure V.5, et en se rappelant du caractère anisotrope de la réaction d'oxydation, nous pouvons remarquer que les énergies d'activation sont légèrement différentes selon qu'il s'agit de l'oxydation de la face C ou Si du SiC.

Dans le modèle 3 (Tableau V.5), l'énergie d'activation exploitée (en K) est celle de la face Si ($E_a = 1.34\text{eV}$ soit 15550.7 K). En effet, ayant considéré majoritairement des sites actifs faisant intervenir l'atome de silicium, le choix effectué semble être le plus cohérent avec les conditions de la simulation.

Notons également qu'il s'agit bien de l'énergie d'activation $E_{B/A}$ de la constante linéaire B/A (la diffusion de l'oxygène à cœur est l'étape limitante de la croissance d'oxyde) et non de la constante parabolique B (la réaction à l'interface est l'étape limitante de la croissance de l'oxyde), puisque les mesures expérimentales de coefficient de recombinaison sont effectuées au cours de décharges plasma de très courtes durées (2s) et en régime diffusif.

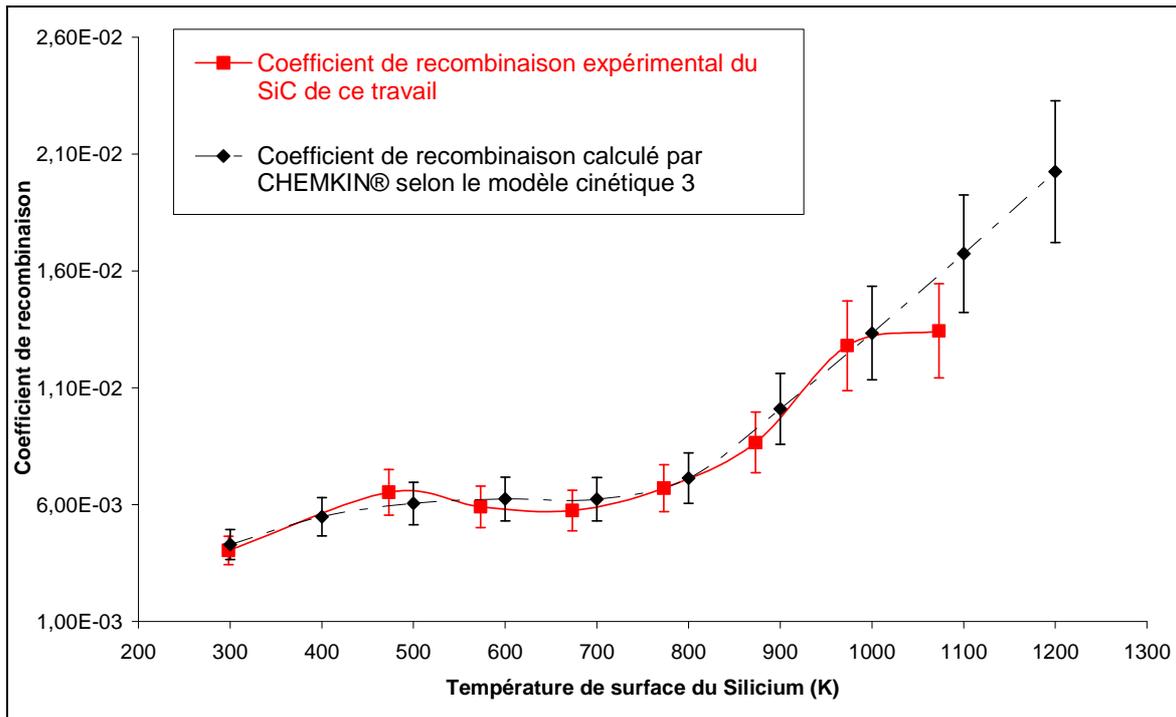


Figure V.6 : Comparaison entre le coefficient de recombinaison expérimental et le coefficient de recombinaison calculé par CHEMKIN® selon le modèle cinétique 3 dans le cas d'un échantillon de carbure de silicium

On peut remarquer que les résultats de la simulation à partir du modèle cinétique 3 sont en accord avec les résultats expérimentaux. En effet, les valeurs de la simulation sont très proches de celles de l'expérience. Elles restent comprises dans l'intervalle d'erreur de $\pm 15\%$.

Toutefois comme pour les modèles précédents, le modèle cinétique 3 ne rend pas bien compte du plateau vers lequel semble tendre le coefficient de recombinaison à partir de 1000K.

Si ce modèle apporte des informations sur le coefficient de recombinaison, il apporte aussi (et c'est la principale différence avec les deux premiers modèles) des informations sur la production de CO mettant en évidence l'oxydation thermique ablative. La Figure V.7 montre la production de CO en fonction de la température sur du carbure de silicium :

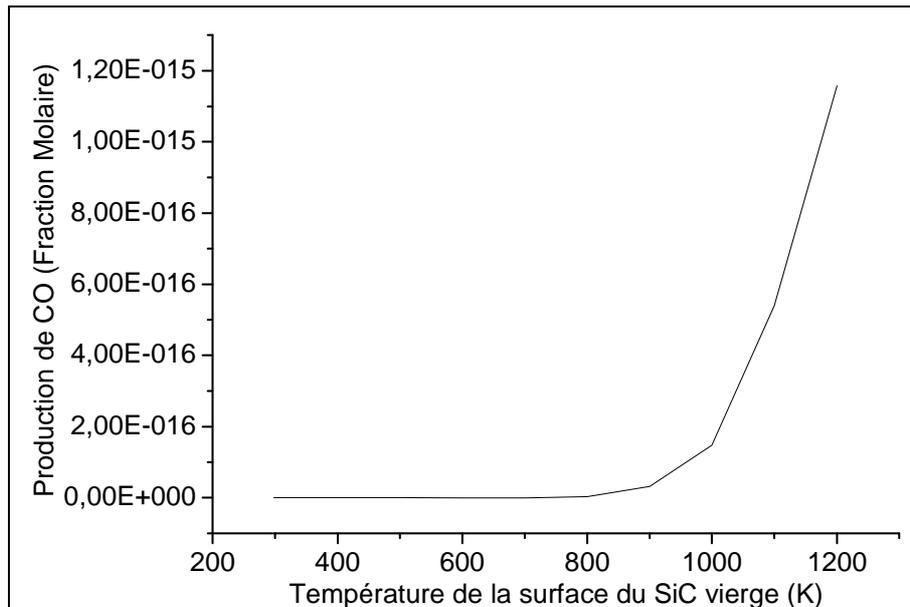


Figure V.7 : Production de CO simulée par CHEMKIN® selon le modèle cinétique 3

On peut remarquer un changement de cinétique de production de CO aux alentours de 800 K. En effet lors de la simulation à basse température, on remarque que la production de CO est quasi-nulle jusqu'à 800 K. On peut donc la considérer comme constante jusqu'à environ 800 K. A partir de cette température, la production est beaucoup plus importante. Ceci est probablement dû à la réaction réversible de Boudouart ^[25] :



qui vers 973 K est à nouveau favorable à la production de CO.

Ces résultats semblent cohérents avec les résultats expérimentaux (Chapitre III) où l'on retrouve ce changement de cinétique mais plutôt vers 1000 K.

1.4.c Robustesse des modèles

Afin de tester la robustesse des modèles, nous avons fait varier les deux paramètres les plus susceptibles d'être modifiés : la densité de sites actifs en surface de l'échantillon de SiC (plusieurs types de SiC ^[1] et incertitude sur la détermination expérimentale des sites actifs) et la puissance induite du plasma (due à l'incertitude de lecture et aux variations de puissance du générateur).

- Densité de sites actifs

La densité des sites actifs en surface de l'échantillon de SiC a été estimée expérimentalement à $8,72 \cdot 10^{-9}$ ($\pm 15\%$) mol.cm⁻². Ce qui implique une étude sur la variation des sites actifs.

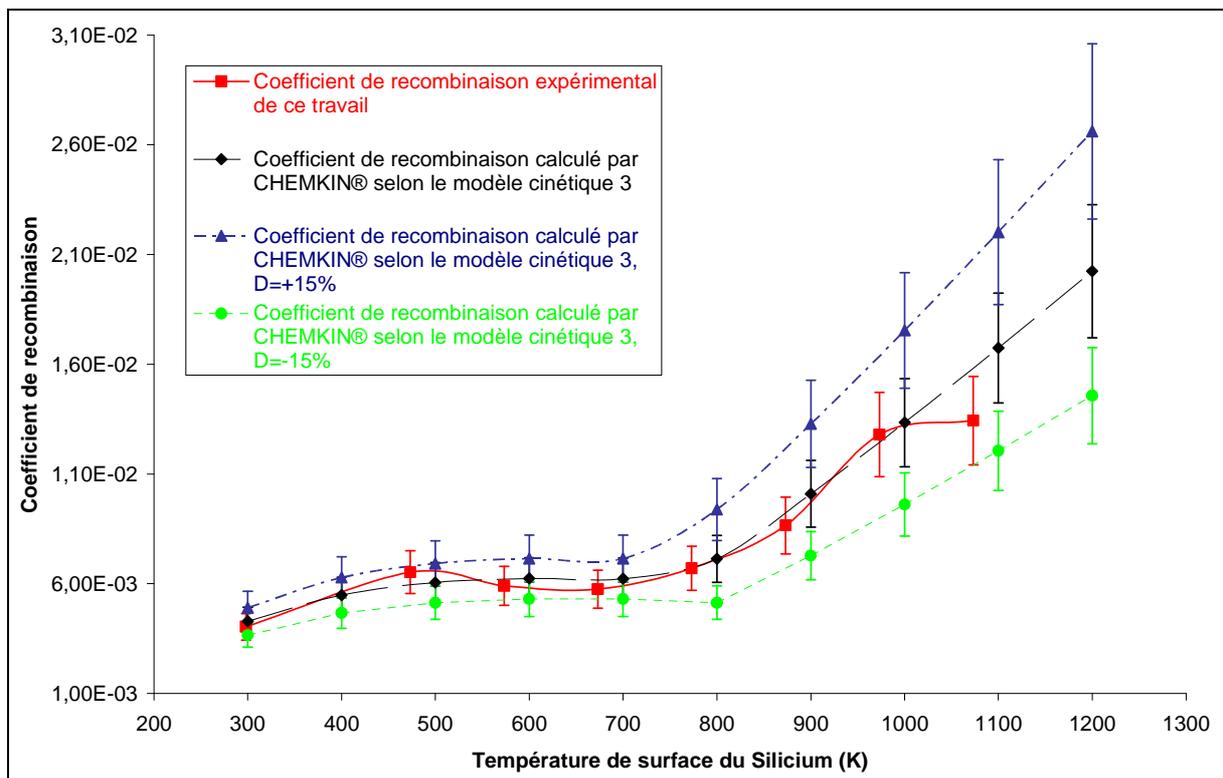


Figure V.8: Comparaison entre les coefficients de recombinaison calculés par CHEMKIN® selon le modèle cinétique 3 dans le cas d'une variation de densité de sites actifs en surface de l'échantillon de carbure de silicium

Nous remarquons que la variation du nombre de sites actifs a une faible influence pour une recombinaison de type Eley-Rideal (jusqu'à 800 K). Pour une recombinaison de type Langmuir-Hinshelwood (à partir de 800 K), l'influence devient très importante car la différence des valeurs de coefficient de recombinaison est parfois supérieure au 15 % d'erreur de la méthode expérimentale.

Le choix du type de carbure de silicium s'avère donc important pour des études à hautes températures. Surtout, il paraît évident qu'il ne faut pas changer de type de carbure de silicium lors d'une même étude, à moins d'être sûr du nombre identique de sites actifs, afin d'obtenir des résultats cohérents et comparables.

- Puissance induite du plasma

Dans le même ordre d'idée, une variation de la puissance induite du plasma de $\pm 15\%$ a été effectuée afin d'observer l'effet des variations dues au générateur et des incertitudes de lecture. Il faut noter toutefois, que durant nos expériences, la puissance n'est jamais supérieure à 250 W.

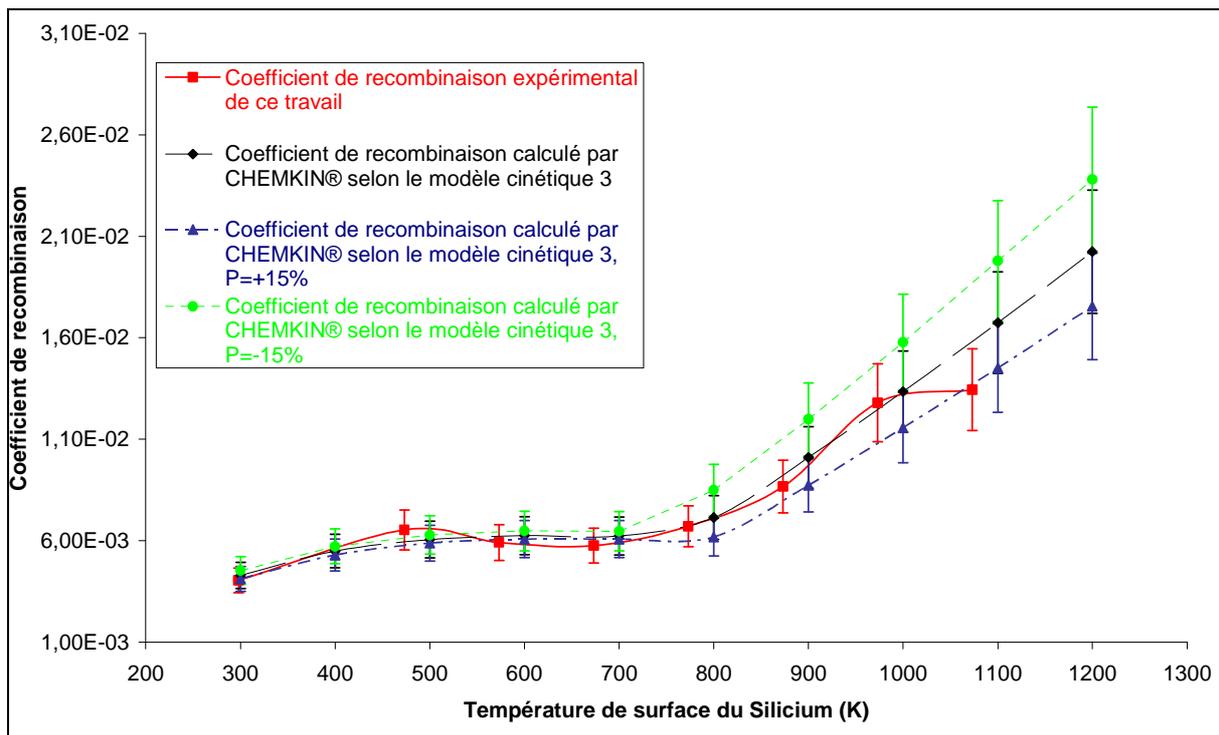


Figure V.9 : Comparaison entre les coefficients de recombinaison calculés par CHEMKIN selon le modèle cinétique 3 dans le cas d'une variation de puissance de plasma pour l'échantillon de carbure de silicium

On peut remarquer sur la Figure V.9 que lorsque la puissance diminue, le coefficient de recombinaison augmente. Pour le mécanisme de type Eley-Rideal, la différence est très faible entre les trois conditions. Par contre pour le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, cette différence est beaucoup plus importante mais reste dans le pourcentage d'erreur de la manipe.

Ceci s'explique par le fait que la réaction :



devient plus importante quand la puissance augmente et donc consomme plus d'oxygène atomique, ce qui diminue le coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique.

On peut penser que le plateau vers lequel tendent nos résultats expérimentaux, est du à une variation de puissance (le point expérimental à 1100 K est identique à celui calculé par CHEMKIN IV®). Mais dans notre cas, la puissance n'est jamais supérieure à 250 W. Les variations de puissance, quand elles ont lieu, diminuent la puissance mais ne l'augmentent pas.

On peut conclure que les variations de sites actifs ont beaucoup plus d'effet sur le coefficient de recombinaison que les variations de la puissance induite du plasma.

CONCLUSION

La simulation sous CHEMKIN IV® nous a donc permis de proposer des modèles de recombinaison de l'oxygène atomique sur la surface du carbure de silicium à l'aide d'un couplage des constantes cinétiques trouvées dans la littérature et déterminées expérimentalement. Au vue des résultats obtenus, ces modèles semblent être en accord avec les mesures expérimentales des coefficients de recombinaison d'une part, et d'autre part ils constituent de bons outils prédictifs pour les valeurs des coefficients de recombinaison qui n'ont pas été déterminées par mesures expérimentales. Néanmoins, ils ne prennent pas en compte le plateau vers lequel semble tendre le coefficient de recombinaison expérimental sur le carbure de silicium.

De plus, ils rendent bien compte du vieillissement du matériau et notamment du changement de cinétique de production du monoxyde de carbone mis en évidence au Chapitre III.

Toutefois, cette modélisation cinétique ne peut se suffire à elle-même. En effet, pour une modélisation plus complète, il s'agirait d'effectuer une simulation à l'aide d'un outil de simulation de type CFD (Computational Fluid Dynamics) tel que le logiciel FLUENT®.

Le code de calcul FLUENT® permettrait de prédire les transferts de chaleur et de matière mis en jeu lors du processus de recombinaison^[1]. Il serait alors possible de modéliser l'écoulement hydrodynamique des fluides et d'autre part des réactions chimiques en phase hétérogène (ou homogène).

Enfin une simulation de la diffusion de l'oxygène à travers le matériau est nécessaire et très utile pour rendre compte de l'évolution chimique du cœur du matériau.

ANNEXES

ANNEXE V.1 : STRUCTURE ET METHODE DE RESOLUTION DE CHEMKIN®

Structure du programme Chemkin IV® :

Le programme fonctionne à l'aide de CHEMKIN IV® et SURFACE CHEMKIN IV®, deux applications qui traitent les informations relatives aux espèces dans la phase gazeuse (plasma), aux espèces réactionnelles, aux espèces présentes à la surface d'un matériau, aux interfaces gaz - matériaux et ainsi que la base de données thermodynamiques pour chaque espèce. Les paramètres du réacteur ainsi que ceux relatif à la méthode de Newton sont collectés dans le fichier d'entrée d'Aurora. Tous ces éléments réunis, il reste seulement à l'application à rassembler le résultat de la simulation dans un fichier sortie.

La relation entre Aurora, CHEMKIN III® et SURFACE CHEMKIN III® est résumé dans la figure suivante :

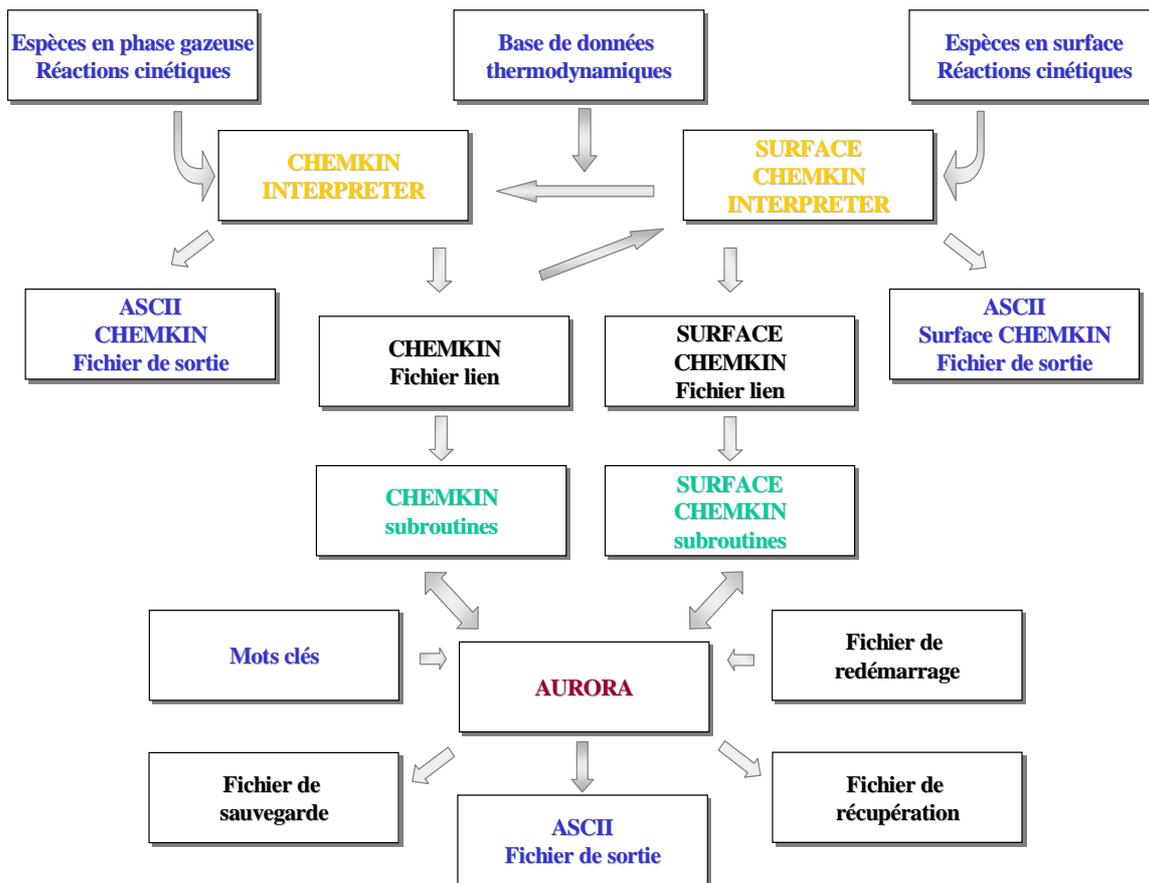


Figure annexe V.1-1 : Relation entre les différentes applications de Chemkin IV®

Méthode de résolution :

La méthode de Newton établit une séquence d'itérations qui s'approche de la solution d'un système d'équations non linéaires. Le vecteur regroupant les solutions approximatives est ϕ . Quand un vecteur ϕ arbitraire se substitue dans les équations, celles-ci ne sont généralement pas égales à 0 à moins que ϕ représente la solution du système. En général, les équations sont égales à un vecteur F. Le but est ainsi de trouver ϕ tel que $F(\phi)=0$.

Dans Aurora, le vecteur ϕ s'écrit :

$$\phi = \left\{ \begin{array}{l} T; T_e; Y_1, \dots, Y_{K_g}; Z_{K_s^f(1)}, \dots, Z_{K_s^l(1)}; X_{K_b^f(1)}^b, \dots, X_{K_b^l(1)}^b; \rho_{N_\rho^f(1)}, \dots, \rho_{N_\rho^l(1)}; \\ Z_{K_s^f(M)}, \dots, Z_{K_s^l(M)}; X_{K_b^f(M)}^b, \dots, X_{K_b^l(M)}^b; \rho_{N_\rho^f(M)}, \dots, \rho_{N_\rho^l(M)} \end{array} \right\}$$

Avec,

T : Température des gaz (K)

T_e : Température des électrons (K)

Y_i : Fractions massiques des espèces gazeuses

Z_i : Fractions des sites actifs sur chaque surface considérée

X_i : Fractions molaires des espèces dans les phases de cœur

ρ_i : Densités des sites actifs susceptibles de varier (g/cm^3)

Le vecteur F est composé de l'équation de l'énergie des gaz, de l'équation de l'énergie des électrons, des équations des espèces ainsi que de l'équation permettant de calculer la densité des sites actifs à la surface. Toutes ces équations sont établies à l'équilibre et doivent donc être égales à 0.

Avec une bonne initialisation $\phi^{(0)}$, la méthode de Newton fournit une séquence d'itération $\left\{ \phi^{(n)} \right\}$ qui converge vers la solution du système d'équations non linéaire

$F(\phi)=0$. L'algorithme de Newton s'écrit alors :

$$\phi^{(n+1)} = \phi^{(n)} - \left(\frac{\partial F}{\partial \phi} \right)_{\phi^{(n)}}^{-1} F\left(\phi^{(n)}\right) \quad (\text{éq. Annexe V.1.1})$$

La figure ci-dessous montre les différentes itérations effectuées par la méthode de Newton pour trouver la solution de l'équation $f(x)=0$

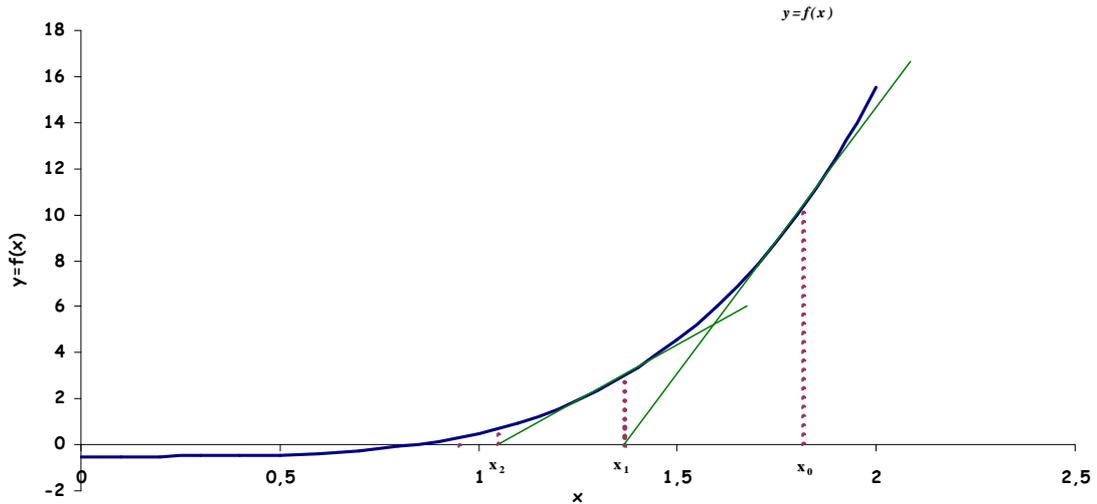


Figure annexe V.1-2 : Présentation de la méthode de Newton

Afin d'accélérer le calcul, le logiciel utilise la matrice de Jacobe pour plusieurs itérations au lieu de la renouveler à chaque itération. Ainsi, la matrice de Jacobe utilisée pour l'itération en cours, $J^{(n)}$, peut être celle qui a été calculée lors des itérations précédentes. L'avancement de l'itération est corrigé par un facteur $\lambda^{(n)}$. L'algorithme de Newton modifié s'écrit alors :

$$\phi^{(n+1)} = \phi^{(n)} - \lambda^{(n)} \left(J^{(n)} \right)^{-1} F\left(\phi^{(n)}\right) \quad \text{avec } 0 < \lambda^{(n)} < 1$$

Dans le cas où l'algorithme ne converge pas durant les différentes itérations, le code conditionne automatiquement la solution estimée en intégrant la dépendance du temps, aux équations, par l'intermédiaire d'un nombre fixé de segments de temps. Les équations à l'état de transition sont également données cette annexe.

Chaque équation différentielle pour l'état de transition est résolue en utilisant la méthode d'Euler. Dans cette méthode, les dérivées premières par rapport au temps sont approximées par :

$$\frac{df}{dt} = \frac{f_j^{n+1} - f_j^n}{\Delta t} \quad (\text{éq. Annexe V.1.1})$$

avec,

n : indice du pas d'intégration

Δt : taille du segment de temps

Cette procédure fournit d'une part une nouvelle estimation de départ pour l'algorithme de Newton proche de la solution à l'équilibre et augmente d'autre part la probabilité de convergence de la méthode de Newton modifiée.

Equations résolues par CHEMKIN IV® :

Equation n°1 : Equation de conservation de masse pour chaque espèce

$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{1}{\tau}(Y_k^* - Y_k) + \frac{\omega_k^\bullet \times W_k}{\rho} + \frac{1}{\rho V} \sum_{m=1}^M A_m \left(s_{k,m}^\bullet \times W_k - Y_k \sum_{j=1}^{K_g} s_{j,m}^\bullet \times W_j \right) = 0$$

k=1,...,K_g

avec,

k : utilisé pour toutes les espèces en phase gazeuse, en surface ou pour des espèces de cœur

ρ : densité massique

V : volume du réacteur

A_m : surface du m^{ième} matériau défini à l'intérieur du réacteur

K_g : nombre total d'espèces dans la phase gazeuse

M : nombre total de matériaux considérés

S_{k,m}[•] : taux de production molaire de la k^{ième} espèce à la surface du m^{ième} matériau par unité de surface

ω_k^\bullet : taux de production molaire de la k^{ième} espèce pour chaque réaction chimique en phase gazeuse par unité de volume

Y_k^{*} : fraction massique de la k^{ième} espèce à l'entrée du réacteur

- Y_k : fraction massique de la $k^{\text{ième}}$ espèce
 W_k : masse molaire de la $k^{\text{ième}}$ espèce
 τ : temps de résidence des espèces dans le réacteur défini par : $\frac{\rho V}{m_*^\bullet}$ avec
 m_*^\bullet le flux massique à l'entrée du réacteur

Equation n2 : Equation de conservation des sites actifs à la surface du matériau

$$\frac{dZ_k}{dt} = \sigma_k \frac{s_{k,m}^\bullet}{\rho_{n,m}} - \frac{Z_k}{\rho_{n,m}} \frac{d\rho_{n,m}}{dt} + \frac{Z_k}{\tau} \left(1 - \sum_{l=K_s^f(n,m)}^{K_s^l(n,m)} Z_l \right) = 0$$

$$k = K_s^f(m), \dots, K_s^l(m)$$

$$m = 1, \dots, M$$

$$n = N_s^f(m), \dots, N_s^l(m)$$

avec,

τ : temps de résidence des espèces dans le réacteur

M : nombre total de matériaux considérés

n : nombre total de phases constituant la surface

Z_k : fraction des sites actifs de la $k^{\text{ième}}$ espèce

σ_k : facteur de recouvrement des espèces

$N_s^f(m)$: index de la première phase de surface

$N_s^l(m)$: index de la dernière phase de surface

$\rho_{n,m}$: densité des sites actifs de la $n^{\text{ième}}$ phase de cœur du $m^{\text{ième}}$ matériau

$s_{k,m}^\bullet$: taux de production molaire de la $k^{\text{ième}}$ espèce à la surface du $m^{\text{ième}}$ matériau par unité de surface

$K_s^f(m) = K_s^f(N_s^f(m), m)$: première espèce de surface sur la première surface du matériau m

$K_s^l(m) = K_s^l(N_s^l(m), m)$: dernière espèce de surface sur la dernière surface du matériau m

$K_s^f(n, m)$: index de la première espèce de surface dans la $n^{\text{ième}}$ surface du $m^{\text{ième}}$ matériau

$K_s^l(n, m)$: index de la dernière espèce de surface dans la $n^{\text{ième}}$ surface du $m^{\text{ième}}$ matériau

Equation n°3 : Equation des espèces de cœur durant une déposition

$$\frac{dX_k^b}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{s_{k,m}^\bullet}{K_b^l(n,m)} - X_k^b \right) = 0$$

$$\sum_{l=K_b^f(n,m)}^{K_b^l(n,m)} s_{l,m}^\bullet$$

$$k = K_b^f(m), \dots, K_b^l(m)$$

$$m = 1, \dots, M$$

$$n = N_b^f(m), \dots, N_b^l(m)$$

avec,

τ : temps de résidence des espèces dans le réacteur

M : nombre total de matériaux considérés

n : nombre total de phases constituant le cœur

$N_b^f(m)$: index de la première phase de cœur du $m^{\text{ième}}$ matériau

$N_b^l(m)$: index de la dernière phase de cœur du $m^{\text{ième}}$ matériau

X_k^b : fraction molaire de la $k^{\text{ième}}$ espèce de cœur dans la phase de cœur n du $m^{\text{ième}}$ matériau

$s_{l,m}^\bullet$: taux de production molaire de la $k^{\text{ième}}$ espèce de cœur pour la phase de cœur l du $m^{\text{ième}}$ matériau par unité de surface

$K_b^f(m) = K_b^f(N_b^f(m), m)$: première espèce de cœur dans la première phase de cœur du matériau m

$K_b^l(m) = K_b^l(N_b^l(m), m)$: dernière espèce de cœur dans la dernière phase de cœur du matériau m

$K_b^f(n, m)$: index de la première espèce de cœur dans la phase $n^{\text{ième}}$ phase de cœur du $m^{\text{ième}}$ matériau

$K_b^l(n, m)$: index de la dernière espèce de cœur dans la phase $n^{\text{ième}}$ phase de cœur du $m^{\text{ième}}$ matériau

Equation n4 : Equation des espèces de cœur durant une gravure

$$\frac{dX_k^b}{dt} = \frac{X_k^{b0} - X_k^b}{\tau} + \frac{X_k^b}{\tau} \left(1 - \sum_{l=K_b^f(n,m)}^{K_b^l(n,m)} X_l^b \right) = 0$$

avec,

τ : temps de résidence des espèces dans le réacteur

M : nombre total de matériaux considérés

n : nombre total de phases constituant le cœur

X_k^b : fraction molaire de la k^{ième} espèce de cœur dans la phase de cœur n du m^{ième} matériau

X_k^{b0} : fraction molaire initiale estimée par l'utilisateur de la k^{ième} espèce de cœur dans la phase de cœur n du m^{ième} matériau

$K_b^f(n,m)$: index de la première espèce de cœur dans la phase n^{ième} phase de cœur du m^{ième} matériau

$K_b^l(n,m)$: index de la dernière espèce de cœur dans la phase n^{ième} phase de cœur du m^{ième} matériau

Equation n5 : Equation de variation de la densité des sites actifs à la surface du matériau

$$\frac{d\rho_{n,m}}{dt} = \sum_{k=K_s^f(n,m)}^{K_s^l(n,m)} \sigma_k^s \cdot s_{k,m}^{\bullet} = 0$$

σ_k : facteur de recouvrement des espèces

$\rho_{n,m}$: densité des sites actifs de la n^{ième} surface du m^{ième} matériau

$K_s^f(n,m)$: index de la première espèce de surface dans la n^{ième} surface du m^{ième} matériau

$K_s^l(n,m)$: index de la dernière espèce de surface dans la n^{ième} surface du m^{ième} matériau

$s_{k,m}^{\bullet}$: taux de production molaire de la k^{ième} espèce à la surface du m^{ième} matériau par unité de surface

Equation n°6 : Equation de l'énergie des gaz dans un plasma

$$\frac{dU_{sys}}{dt} = m_*^\bullet \sum_{k=1}^g Y_k^* h_k^* - m^\bullet \sum_{k=1}^g Y_k h_k - Q_{loss} + Q_{source} = 0$$

avec,

U_{sys} : énergie interne du système : gaz, surfaces, phase solide déposée ou gravée

Y_k^* : fraction massique de la k^{ième} espèce à l'entrée du réacteur

h_k^* : enthalpie spécifique de la k^{ième} espèce à l'entrée du réacteur

Y_k : fraction massique de la k^{ième} espèce

h_k : enthalpie spécifique de la k^{ième} espèce

m_*^\bullet : flux massique à l'entrée du réacteur

m^\bullet : flux massique en sortie du réacteur

K_g : nombre total d'espèces dans la phase gazeuse

Q_{loss} : flux de chaleur perdu par le réacteur

Q_{source} : énergie déposée dans le plasma

Equation n°7 : Equation de l'énergie des électrons dans un plasma

$$\rho V \left(Y_e c_{pe} \frac{dT_e}{dt} - \frac{R}{W_e} T_e \frac{dY_e}{dt} \right) = m_*^\bullet Y_e^* c_{pe} (T_e^* - T_e) + \omega_e^\bullet W_e V c_{pe} (T_e^* - T_e) - Q_{loss}^{elas} - Q_{loss}^{inel} + Q'_{source} = 0$$

avec,

ρ : densité massique

V : volume du réacteur

Y_e : fraction massique de l'électron

Y_e^* : fraction massique de l'électron à l'entrée du réacteur

c_{pe} : chaleur spécifique à pression constante de l'électron

T_e : Température électronique

T_e^* : Température électronique à l'entrée du réacteur

R : constante des gaz parfaits

W_e :	masse molaire de l'électron
m_*^\bullet :	flux massique à l'entrée du réacteur
ω_e^\bullet :	taux de production molaire de l'électron pour chaque réaction chimique en phase gazeuse par unité de volume
Q_{loss}^{elas} :	chaleur perdue par collisions élastiques
Q_{loss}^{elas} :	chaleur perdue par collisions inélastiques
Q'_{source} :	$Q_{source} - Q_{ions}^{gaine} - Q_{ions}^{plasma}$
Q_{ions}^{gaine} :	énergie d'accélération des ions dans la gaine
Q_{ions}^{plasma} :	énergie gagnée par les ions dans le cœur du plasma

ANNEXE V.2 : DONNEES THERMODYNAMIQUES DES ESPECES

Les données thermodynamiques de chaque espèce sont introduites par le mot clé **THERMO ALL**, suivi du domaine de température pour lequel s'applique ces données. Toute espèce déclarée dans CHEMKIN III ou SURFACE CHEMKIN III doit être contenue dans la base de données thermodynamiques. Ces données thermodynamiques proviennent essentiellement des données de BURCAT [6]. Le format des données correspond à celui utilisé par la NASA dans le cadre du programme Equilibre Chimique. Pour chaque espèce, nous retrouvons le format suivant :

Ligne	Contenu	Colonne
1	Nom de l'espèce (devant obligatoirement commencer dans la colonne 1)	1 à 18
	Date d'introduction des données	19 à 24
	Symbole atomique et formule	25 à 44
	Etat physique de l'espèce : S pour solide, G pour gaz, L pour liquide	45
	Limite inférieure du domaine de validité thermique	46 à 55
	Température intermédiaire	66 à 73
	Limite supérieure du domaine de validité thermique	56 à 65
	Nombre 1	
2	Coefficient a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 pour l'intervalle supérieur de température	1 à 75
	Nombre 2	80
3	Coefficient a_6, a_7 , pour l'intervalle supérieur de température et a_1, a_2, a_3 pour l'intervalle inférieur de température	1 à 75
	Nombre 3	80
4	Coefficient a_4, a_5, a_6, a_7 , pour l'intervalle inférieur de température	1 à 75
	Nombre 4	80

Tableau annexe V.2.1 : Relation entre les différentes applications de CHEMKIN III®

Les nombres 1, 2, 3, 4, indiquent chaque fin de ligne. Les coefficients a_1 à a_7 sont définis par les équations polynomiales suivantes (polynôme de la NASA^[9]) :

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

C_p : capacité calorifique molaire à pression constante ($\text{erg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

$$\frac{H^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T}$$

H^0 : enthalpie (erg.mol^{-1})

$$\frac{S^0}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7$$

S^0 : entropie ($\text{erg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Remarque : 1 erg = 10^{-7} J (unité utilisée par défaut par CHEMKIN III)

Cette partie se termine par le mot clé **END**.

ANNEXE V.3 : FICHIERS CHEM.INP, SURF.INP, AURORA.INP

Fichier *chem.inp*

```

ELEMENTS E O SI C END
SPECIES E O O* O** O+ O- O2 O2* O2** O2+ O2- O3 CO CO2
END
THERMO ALL
300 1000 5000
E 120186E 1 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.02500000E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
-0.07453749E+04 -0.11734026E+02 0.02500000E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 -0.07453750E+04 -0.11734026E+02 4
O 120186O 1 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.02542059E+02 -0.02755061E-03 -0.03102803E-07 0.04551067E-10 -0.04368051E-14 2
0.02923080E+06 0.04920308E+02 0.02946428E+02 -0.16381665E-02 0.02421031E-04 3
-0.16028431E-08 0.03890696E-11 0.02914764E+06 0.02963995E+02 4
O* 120186O 1 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.02542059E+02 -0.02755061E-03 -0.03102803E-07 0.04551067E-10 -0.04368051E-14 2
0.02923080E+06 0.04920308E+02 0.02946428E+02 -0.16381665E-02 0.02421031E-04 3
-0.16028431E-08 0.03890696E-11 0.02914764E+06 0.02963995E+02 4
O** 120186O 1 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.02542059E+02 -0.02755061E-03 -0.03102803E-07 0.04551067E-10 -0.04368051E-14 2
0.02923080E+06 0.04920308E+02 0.02946428E+02 -0.16381665E-02 0.02421031E-04 3
-0.16028431E-08 0.03890696E-11 0.02914764E+06 0.02963995E+02 4
O+ 121286O 1E -1 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.02501869E+02 -0.06107262E-04 0.07324307E-07 -0.03438353E-10 0.05506407E-14 2
0.01879552E+07 0.04372826E+02 0.02499272E+02 0.05820598E-04 -0.11209219E-07 3
0.08232108E-10 -0.01916378E-13 0.01879556E+07 0.04384825E+02 4
O- 90589O 1E 1 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.02559580E+02 -0.07147887E-03 0.03301804E-06 -0.06660944E-10 0.04900726E-14 2
0.11489346E+05 0.04426186E+02 0.02747263E+02 -0.05724860E-02 0.02712548E-05 3
0.02691511E-08 -0.02002357E-11 0.11443947E+05 0.03469852E+02 4
O2 121386O 2 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.03697578E+02 0.06135197E-02 -0.12588420E-06 0.01775281E-09 -0.11364354E-14 2
-0.12339301E+04 0.03189165E+02 0.03212936E+02 0.11274864E-02 -0.05756150E-05 3
0.13138773E-08 -0.08768554E-11 -0.10052490E+04 0.06034737E+02 4
O2* 121386O 2 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.03697578E+02 0.06135197E-02 -0.12588420E-06 0.01775281E-09 -0.11364354E-14 2
-0.12339301E+04 0.03189165E+02 0.03212936E+02 0.11274864E-02 -0.05756150E-05 3
0.13138773E-08 -0.08768554E-11 -0.10052490E+04 0.06034737E+02 4
O2** 121386O 2 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.03697578E+02 0.06135197E-02 -0.12588420E-06 0.01775281E-09 -0.11364354E-14 2
-0.12339301E+04 0.03189165E+02 0.03212936E+02 0.11274864E-02 -0.05756150E-05 3
0.13138773E-08 -0.08768554E-11 -0.10052490E+04 0.06034737E+02 4
O2- 121286O 2E 1 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.03883013E+02 0.07407872E-02 -0.02961776E-05 0.05724304E-09 -0.04086547E-13 2
-0.07121644E+05 0.02658211E+02 0.02872291E+02 0.03359716E-01 -0.02664886E-04 3
0.09807524E-08 -0.16709571E-12 -0.06829094E+05 0.07938372E+02 4
O2+ RUS 89O 2E -1 0 OG 298.150 6000.000 1000. 1
3.31675922E+00 1.11522244E-03 -3.83492556E-07 5.72784687E-11 -2.77648381E-15 2
1.39876823E+05 5.44726469E+00 4.61017167E+00 -6.35951952E-03 1.42425624E-05 3
-1.20997923E-08 3.70956878E-12 1.39742229E+05 -2.01326941E-01 1.40937762E+05 4
O3 121286O 3 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.05429371E+02 0.01820380E-01 -0.07705607E-05 0.14992929E-09 -0.10755629E-13 2
0.15235267E+05 -0.03266386E+02 0.02462608E+02 0.09582781E-01 -0.07087359E-04 3
0.13633683E-08 0.02969647E-11 0.16061522E+05 0.12141870E+02 4
CO 121286C 1O 1 G 300.000 5000.000 1000.00 1
3.02507800E+00 1.44268900E-03 -5.63082800E-07 1.01858100E-10 -6.91095200E-15 2
-1.42683500E+04 6.10821800E+00 3.26245200E+00 1.51194100E-03 -3.88175500E-06 3
5.58194400E-09 -2.47495100E-12 -1.43105400E+04 4.84889700E+00 4
CO2 L 7/88C 1O 2 0 OG 200.000 6000.000 1000. 1
0.46365111E+01 0.27414569E-02 -0.99589759E-06 0.16038666E-09 -0.91619857E-14 2
-0.49024904E+05 -0.19348955E+01 0.23568130E+01 0.89841299E-02 -0.71220632E-05 3

```

0.24573008E-08-0.14288548E-12-0.48371971E+05 0.99009035E+01-0.47328105E+05 4

REACTIONS MOLES KELVIN

E + O2* => O2 + E 5.92E08 -0.028 9076.26 !16% K1 production O2
TDEP/E/

!E + O2* => O2** + E 5.86E07 0.095 12745.4 !9% K2 production O2**
!TDEP/E/

!E + O2** => O2 + E 5.08E08 0.011 5479.6 !3% K42 production O2
!TDEP/E/

!E + O2** => O2* + E 3.37E08 0.082 6112.64 !1% K3 production O2* ajouter
!TDEP/E/

E + O2 => O2* + E 3.58E08 0.058 16862.9 !98% K4 production O2*
TDEP/E/

E + O2 => O2** + E 3.61E07 0.14 18067 !90% K41 production O2**
TDEP/E/

!E + O- => O + 2E 1.20E11 0.0 64350.0 !<1% K5 production O et <1% production E ajouter
!TDEP/E/

E + O2 => O + O- 5.36E10 -0.60 48291.6 !<1% K8 production O et 88% production O-
TDEP/E/

!E + O2* => O + O- 3.18E10 -0.56 35313.6 !<1% K6 production O et 9% production O-
!TDEP/E/

!E + O2** => O + O- 5.36E10 -0.60 48291.6 !<1% K7 production O et 1% production O-
ajouter
!TDEP/E/

E + O2 => 2O + E 1.7E02 1.39 236366 !<1% K46 consommation O2
TDEP/E/

!E + O2* => 2O + E 1.76 1.74 175726 !14% K10 consommation O2*
!TDEP/E/

!E + O2** => 2O + E 0.39 1.84 142863 !17% K11 consommation O2** et <1% production O
ajouter
!TDEP/E/

E + O2 => O2+ + 2E 1.5E06 1.01 359575 !79% K14 production O2+ et 18% production E
TDEP/E/

!E + O2* => O2+ + 2E 1.80E04 1.35 300831 !11% K12 production O2+ et 2% production E
!TDEP/E/

!E + O2** => O2+ + 2E 8.5E02 1.58 261200 !2% K13 production O2+ et <1% production E
ajouter
!TDEP/E/

!E + O2 => O + O* + E 4.16E09 0.21 154720 !6% K9 production O et 57% production O*
!TDEP/E/

!E + O2* => O + O* + E 1.36E09 0.27 116001 !<1% K10 production O et 6% production O*
ajouter

```

!TDEP/E/

!E + O2** => O + O* + E 4.93E08 0.34 92517.3 !<1% K11 production O et 1% production O*
ajouter
!TDEP/E/

!E + O2 => O + O** + E 1.18E10 -0.13 75969.5 !17% K43 production O et 25% production O**
!TDEP/E/

!E + O2* => O + O** + E 1.77E10 -0.18 55845.5 !<1% K44 production O et 3% production O**
ajouter
!TDEP/E/

!E + O2** => O + O** + E 2.81E10 -0.23 45888.8 !<1% K45 production O et O** ajouter
!TDEP/E/

E + O => O+ + 2E 9.0E12 -0.26 453859 !91% K22 production O+ et 46% production E
TDEP/E/

!E + O* => O+ + 2E 1.27E10 0.18 341081 !<1% K62 production O et E ajouter
!TDEP/E/

!E + O** => O+ + 2E 6.95E04 1.15 203294 !<1% K57 production O+ et E ajouter
!TDEP/E/

!E + O* => O + E 3.57E11 -0.37 3554.7 !<1% K60 production O ajouter
!TDEP/E/

!E + O** => O + E 1.86E10 -0.12 636.99 !<1% K63 production O ajouter
!TDEP/E/

E + O => O* + E 4.96E09 -0.061 21631.8 !34% K61 production O*
TDEP/E/

E + O => O** + E 6.37E06 0.36 38155.2 !65% K56 production O**
TDEP/E/

E + O3 => O2- + O 6.02E08 0.0 0.0 !8% K37 consommation O3
TDEP/E/

E + O3 => O2* + O + E 3.1E09 0.0 0.0 !42% K38 consommation O3
TDEP/E/

E + O3 => O2 + O- 1.0E03 1.5 0.0 !36% K40 consommation O3
TDEP/E/

!2E + O2+ => O2 + E 5.08E27 -4.5 0.0 !<1% K54 production O2 ajouter
!TDEP/E/

!2E + O+ => O + E 5.08E27 -4.5 0.0 !<1% K55 production O ajouter
!TDEP/E/

!O- + O => O2 + E 3.0E08 0.0 0.0 !16% K15 production O2

O- + O2* => O3 + E 1.81E08 0.0 0.0 !82% K17 production O3

!O- + O2* => O2- + O 6.02E07 0.0 0.0 !76% K18 production O2-

!O- + O2** => O + O2 + E 4.16E08 0.0 0.0 !<1% K16 production O et O2 ajouter

```

```

!O- + O2+ => O + O2  2.0E12  -0.5  0.0  !<1% K21 production O et O2 ajouter
!O2- + O  => O3 + E  1.99E08  0.0  0.0  !18% K50 production O3
!O2- + O  => O- + O2  1.99E08  0.0  0.0  !<1% K49 production O- et O2 ajouter
!O2- + O+ => O2 + O  2.08E12  -0.5  0.0  !<1% K20 production O et O2 ajouter
!O2- + O2+ => 2O2  2.08E12  -0.5  0.0  !<1% K19 production O2 ajouter
!O2- + O2+ => O2 + 2O  5.02E11  -0.5  0.0  !<1% K51 production O et O2 ajouter
!O2- + O2* => 2O2 + E  1.2E08  0.0  0.0  !<1% K52 production O2 et E ajouter
!O3 + O => O2 + O2*  6.02E06  0.0  2300  !<1% K23 production O2 et O2* ajouter
!O3 + O => O2 + O2**  1.8E03  0.0  2300  !<1% K24 production O2 et O2** ajouter
!O3 + O2 => 2O2 + O  4.39E08  0.0  11400  !<1% K25 production O2 et O ajouter
!O3 + O => 2O2  1.08E07  0.0  2300  !<1% K26 production O2 ajouter
!O3 + O** => O3 + O  3.50E08  0.0  0.0  !<1% K72 production O ajouter
!O2 + O** => O2 + O*  1.52E05  0.0  0.0  ! ajouter
!O2 + O** => O2 + O  7.22E06  0.0  850  ! ajouter

!O2* + O** => O2 + O  1.20E08  0.0  0.0  ! ajouter
!O + O* => 2O  4.82E06  0.0  0.0  !5% K66 production O
O + O** => 2O  3.61E07  0.0  305  !65% K58 production O
!O + O** => O* + O  1.10E07  0.0  0.0  ! ajouter
O+ + O- => 2O  1.2E08  0.0  0.0  !<1% K53 production O ajouter
CO + O => CO2  1.70E-33  0.0  1510

```

END

Fichier surf.inp

```

MATERIAL PAROI
SITE/QUARTZ/ SDEN/8.72E-9/
SI(S) SIO(S) SIO2(S)
END
THERMO ALL
300 500 1000
SI(S)          90589SI 1          S 0300.00 2500.00 1000.00      1
 0.02530275E+02 0.08522433E-02-0.03223468E-05 0.12808208E-09-0.01850849E-12  2
-0.08395197E+04-0.12514782E+02 0.05746418E+01 0.10264855E-01-0.01775345E-03  3
 0.14575000E-07-0.04491292E-10-0.04969951E+04-0.03400242E+02      4
SIO(S)          J9/67SI 10 100 000 0S 0300.00 5000.0          1
0.37478835 E01 0.81991943E-03-0.32525396E-06 0.57324962E-10-0.35108944E-14  2
-0.53017430E05 0.36478404E+01 0.32528276E+01 0.41823126E-03 0.37806202E-05  3
-0.51024483E-08 0.19471317E-11-0.53090340E+05 0.66485803E+01      4
SIO2(S)         J6/67SI 10 2 0 0S 0300.00 847.00           1
0.37282163 E00 0.21562223E-01-0.14573894E-04-0.89309879E-08 0.12526015E-10  2
-0.11048161E06 -0.28621543E 01 0.37282163E 00 0.21562223E-01-0.14573894E-04  3
-0.89309879E-08 0.12526015E-10-0.11048161E 06-0.28621543E 01      4
END
REACTIONS MWOFF MOLES KELVIN

      ! HYPOTHESE : PAS DE REACTON A LA PAROI DU REACTEUR

END

MATERIAL TARGET
SITE/METAL/ SDEN/8.72E-9/
SI(S) SIO(S)
END
BULK/CARBIDE/2.0E-9
SIC(B) SIO2(S)
END
THERMO ALL
300 500 1000
SI(S)          90589SI 1          S 0300.00 2500.00 1000.00      1
 0.02530275E+02 0.08522433E-02-0.03223468E-05 0.12808208E-09-0.01850849E-12  2
-0.08395197E+04-0.12514782E+02 0.05746418E+01 0.10264855E-01-0.01775345E-03  3
 0.14575000E-07-0.04491292E-10-0.04969951E+04-0.03400242E+02      4
SIO(S)          J9/67SI 10 100 000 0S 0300.00 5000.0          1
0.37478835 E01 0.81991943E-03-0.32525396E-06 0.57324962E-10-0.35108944E-14  2
-0.53017430E05 0.36478404E+01 0.32528276E+01 0.41823126E-03 0.37806202E-05  3
-0.51024483E-08 0.19471317E-11-0.53090340E+05 0.66485803E+01      4
SIO2(S)         J6/67SI 10 2 0 0S 0300.00 847.00           1
0.37282163 E00 0.21562223E-01-0.14573894E-04-0.89309879E-08 0.12526015E-10  2
-0.11048161E06 -0.28621543E 01 0.37282163E 00 0.21562223E-01-0.14573894E-04  3
-0.89309879E-08 0.12526015E-10-0.11048161E 06-0.28621543E 01      4
SIO          12804O 1SI 1 0 0G 300.000 4000.000 1000.00      0 1
0.35777662E+01 0.11434979E-02-0.57272595E-06 0.13005887E-09-0.11062521E-13  2
-0.14627897E+05 0.45379826E+01 0.31713411E+01 0.10386629E-02 0.18821759E-05  3
-0.28395392E-08 0.10148939E-11-0.14450147E+05 0.69562288E+01      4
SIC(B)          112989C 1SI 1          S 300.000 4000.000 1000.00      1
 3.54805700E+00 3.63681700E-03-1.73487300E-06 3.91286900E-10-3.33795300e-14  2
-1.01885800E+04-1.96725300E+01-3.55139600E-01 1.59988100E-02-1.39332700e-05  3
 3.31491400E-09 7.82595700E-13-9.29435200E+03-1.51538800E-01      4
END
REACTIONS MWOFF MOLES KELVIN

      O + SI(S) => SIO(S)          0.1 0.0 0.0 !PHYSISORPTION BIBLIO
      STICK

      O + SIO(S) => SI(S) + O2      2.5E06 0.0 630.2 !E-R RECOMBINAISON
      GUILLAUME
    
```

```
!SIO(S) + SIO(S) => 2SI(S) + O2      2.0E19  0.0  2374.5  !L-H RECOMBINAISON
                                         GUILLAUME
2SIC(B) + 3O2 => 2SIO2(S) + 2CO      7.8E06  0.0  15550.7 !OXYDATION DEAL
!DUPLICATE                               GROVE MODIFIE
SIC(B) + 3O => SIO2(S) + CO          7.8E06  0.0  15550.7 !OXYDATION DEAL
                                         GROVE MODIFIE

END
```

Fichier *aurora.inp*

```

!*****O2 PLASMA*****
NPSR 1          ! Nombre de réacteur parfaitement agité

! CONDITIONS A L'ENTREE DU REACTEUR
SCCM 10        ! Débit d'entrée du gaz O2
REAC O2 1.0    ! Fraction molaire des réactifs
TINL 300       ! Température des électrons (K)
TEIN 300       ! Température du gaz (K)

!PARAMETRES DU REACTEUR
ENRG          ! Résolution d'équations des énergies des électrons
ENGE          ! Résolution d'équations des énergies des gaz
NOFT          ! Résolution des équations d'énergie
TION 350      ! Température des ions (K)
PWRW 250      ! Puissance de la décharge plasma (W)
ELSH TARGET 4.55 ! Gain d'énergie des ions dans la gaine plasma
XSEK O2 6.0E-16 ! Section de collision élastique entre E et O2 (cm²)
XSDF 6.0E-16   ! Section de collision élastique entre E et les autres
                espèces (cm²)
HTRN 1.89E-04 298.15 ! Coefficient de transfert thermique (calorie.s-1.cm-2.K-1)
TEMP 500       ! Température des gaz (K)
ETMP 30000    ! Température des électrons (K)
PRMT 1000     ! Pression (mtorr)
VOL 1300      ! Volume total du réacteur (cm3)
AREA 1143     ! Surface de recombinaison totale (paroi + échantillon) (cm²)
AFRA TARGET 0.1 ! Fraction de l'air de l'échantillon par rapport à la
                surface totale
AFRA PAROI 0.9 ! Fraction de l'air de la paroi par rapport à la surface
                totale
TSRF TARGET 300 ! Température à la surface de l'échantillon

! INITIALISATION FRACTIONS MOLQIRES DES ESPECES DANS LA PHASE GAZEUSE
! Fraction molaire des espèce dans le réacteur (thèse willy)

XEST E      2.60E-06
XEST O      4.93E-02
XEST O*     4.97E-03
XEST O**    8.50E-05
XEST O+     2.38E-07
XEST O-     2.62E-06
XEST O2     0.87
XEST O2*    5.72E-02
XEST O2**   1.38E-02
XEST O2+    5.39E-06
XEST O2-    4.02E-07
XEST O3     1.25E-03

! INITIALISATION FRACTIONS DES SITES ACTIFS A LA SURFACE DE TARGET (Tutorial de
                                                                    Chemkin)

SURF SIO(S) 0.1
SURF SI(S)  0.85
SURF SIO2(S) 0.05

! CALCUL ET IMPRESSION DU TAUX DE PRODUCTION DE CHAQUE ESPECE

! AROP (affiche le bilan en sortie)

ROP E
ROP O
ROP O*
ROP O**
ROP O+
ROP O-

```

```

ROP O2
ROP O2*
ROP O2**
ROP O2+
ROP O2-
ROP O3
ROP O+
ROP CO
ROP CO2

! Facteur de sensibilité (sans unité)

SEN O
SEN O2

! SEUIL DE CALCUL ROP

EPSR 1.0E-300
EPSS 1.0E-20
EPST 1.0E-20
!
! Paramètres de TWOPNT (mot clef pour la résolution des équations)
!
PRNT 1          ! Configuration impression des résultats dans Aurora.out
RTOL 1.0E-03    ! Tolérance relative pour la solution
ATOL 1.0E-15    ! Tolérance absolue pour la solution
TIME 10 1.0E-06 ! Nombre de segments de temps et longueur de chaque segment
TIM2 10 1.0E-08 ! Nombre de segments de temps et longueur de chaque segment
IRET 10000      ! Nombre de segments de temps avant d'augmenter
FCLR -1.0E-04   ! Intervalle inférieure des solutions acceptables
ABSL 1.0E-15    ! Paramètres pour calcul de différence numérique
RELT 1.0E-03    ! This keyword is used to override the default value for the
                 relative perturbation in the solution variable used in the
                 determination of the numerically derived Jacobian

!DO YOU WANT TO DO ANOTHER PROBLEM AFTER THIS ONE
!CNTN
!END OF INPUT PARAMETERS FOR CURRENT PROBLEM

CNTN ! New Run (mot clef pour refaire un calcul avec une autre température sans
refaire un fichier)
END ! End
TSRF TARGET 400.0 ! Surface Temperature (K)
CNTN ! New Run
END ! End
TSRF TARGET 500.0 ! Surface Temperature (K)
CNTN ! New Run
END ! End
TSRF TARGET 600.0 ! Surface Temperature (K)
CNTN ! New Run
END ! End
TSRF TARGET 700.0 ! Surface Temperature (K)
CNTN ! New Run
END ! End
TSRF TARGET 800.0 ! Surface Temperature (K)
CNTN ! New Run
END ! End
TSRF TARGET 900.0 ! Surface Temperature (K)
CNTN ! New Run
END ! End
TSRF TARGET 1000.0 ! Surface Temperature (K)
CNTN ! New Run
END ! End
TSRF TARGET 1100.0 ! Surface Temperature (K)
CNTN ! New Run
END ! End
TSRF TARGET 1200.0 ! Surface Temperature (K)

END

```


RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Guyon C., "Catalycité de matériaux céramiques et semi-conducteurs sous flux d'oxygène atomique. Etudes expérimentales et modélisation", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2003
- [2] Aurora User Manual, avril 1998
- [3] Ricard. A, "Plasmas réactifs", SFV, Paris, 1995.
- [4] Eliasson. B, Kogelschatz.U, "Basic Data for Modelling Electrical Discharges in Gases: Oxygen", KLR 86-11 C Report of Brown Boveri Forschungszentrum, Baden, Switzerland, 1986.
- [5] Chase. M.W, "Janaf Thermochemical Tables, Third Edition", 1985
- [6] Burcat A., "Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermo chemical Database for Combustion", (garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html), Avril 2008
- [7] CHEMKIN® Thermodynamic database User Manual, SAND96-8216, 1996
- [8] Gordon S. et al, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouguet Detonation ", Nasa report SP-273, 1971.
- [9] Willey R.J., "Mechanistic Model for Catalytic Recombination during aerobraking maneuvers", NASA Grant NAG-9-314, 1989
- [10] Chemkin III User Manual, SAND96-8216, 1996
- [11] Phelps, ftp://jila.colorado.edu/collision_data/electron.txt.
- [12] Itikawa Y., Ichimura A., "Cross Sections for Collisions of Electrons and Photons with Atomic Oxygen ", J. Phys. Chem. Ref. Data, 19, No. 3, pp. 637, 1990
- [13] Morscheidt. W, "Modélisation d'un réacteur RF à couplage capacitif en mélange Ar-O2 dans les conditions utilisées pour le procédé de dépôt par voie plasma d'oxyde d'étain", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2002
- [14] Internet NIST Chemkin Mechnism, <http://webbook.nist.gov>
- [15] Cauquot P., Cavadias S., Amouroux J., "Heat Transfer from Oxygen Atoms Recombination on Silicon Carbide. Chemical Evolution of the Material Surface", 14 th International Symposium on plasma Chemistry, Praha, Czech Republic, August 2-6, 1999

- [16] Cauquot P., Cavadias S., Amouroux J., *“Thermal Energy Accomodation from Oxygen Atoms Recombination on Metallic Surfaces”*, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, vol 12 (2), 206–213, 1998
- [17] Cauquot P., Nguyen–Xuan F., Neillo E., Cavadias S., Amouroux J., *“Accomodation and Recombinaison Coefficients Measurements of Oxygen on Metallic Surfaces”*, Proceedings of the 4th European Congress on Thermal Plasma Processes, Athens Greece, p.393-400, Edited by P. Fauchais, Begell House, N.Y. Wallingford (UK), 1996
- [18] C. Guyon, S. Cavadias, I. Mabile, M. Moscossa and J. Amouroux, *“Recombination of Oxygen Atomic Excited States Produced by Non-Equilibrium RF Plasma on Different Semiconductor Targets : Catalytic Phenomena and Modelling”*, Catalysis Today (Elsevier), 89, p. 159-167, 2004
- [19] C. Guyon, N. Rouckout, S. Cavadias, J. Amouroux, *“Mechanisms and Modelling of the Heat and of Mass Transfer During Atomic Oxygen Recombination on Metallic Semiconductors in a Plasma Reactor”*, Proceedings of The Seventh European Conference on Thermal Plasma Processes (TPP7), Progress in Plasma Processing of Materials, p. 319-326, 2003
- [20] Cartry G., Magne L., Cernogora G., *“Atomic Oxygen Recombination on Fused Silica: Modelling and Comparison to Low – Temperature Experiments (300 K)”*, J. phys. D: Appl. phys, vol 33 (11), 1303–1314, 2000
- [21] Deutschmann O., *“Modelling of Nitrogen and Oxygen Recombination on Partial Catalytic Surfaces”*, Journal of Heat Transfer, vol.117, pp. 495-501, 1995
- [22] CHEMKIN Theory Manual, 2004
- [23] Song Y., Dhar S., Feldman L.C., Chung G., *“Modified Deal Grove Model for the Thermal Oxidation of Silicon Carbide”*, Journal of Applied Physics, vol.95 n°9, pp. 4953-4957, 2004
- [24] Deal B.E. and Grove A.S., *“General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon “*, Journal of Applied Physics, vol. 36 n°12, pp. 3770-3778, 1965
- [25] "CO", Fiche toxicologique n°47, INRS, 1996

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été mené dans le but d'identifier les phénomènes de transfert de matière et de chaleur qui ont lieu lors de la rentrée atmosphérique d'un véhicule spatiale. Ces transferts conduisent à une forte élévation de la température et une oxydation, c'est-à-dire un vieillissement des matériaux de protection.

La compréhension de ces phénomènes est la clé de cette étude. Bon nombre de travaux réalisés dans notre laboratoire ont permis d'identifier une partie de ces phénomènes.

En effet ces phénomènes de transfert sont quantifiables par la détermination d'une grandeur appelée catalycité c'est-à-dire l'aptitude du matériau à recombinaison l'oxygène atomique. A ce titre elle est directement liée à la nature de la surface du matériau. Or, on sait également que lors de cette entrée atmosphérique, des phénomènes de vieillissement de matériaux ont lieu. Ainsi, l'oxydation et l'ablation de la surface, la diffusion de l'oxygène à cœur ont été identifiées.

Le chapitre I nous a servi d'introduction et de mise en contexte du problème en présentant l'ensemble de ces phénomènes déjà identifiés.

Au-delà de la compréhension de ces phénomènes, l'objectif est de réduire ces phénomènes afin de pouvoir utiliser les tuiles de protection thermique qui sont à base de carbure de silicium, à plusieurs reprises.

C'est dans cette optique, que dans la première partie expérimentale de notre travail (Chapitre II), des mesures de recombinaison ont été effectuées dans un intervalle de température compris entre 298 K et 1100 K, sur quatre échantillons différents. Le carbure de silicium vierge, le carbure de silicium dopé au chrome, le carbure de silicium passivé à la silice et enfin le carbure de silicium dopé au chrome et passivé à la silice.

Les résultats expérimentaux ont montré que la recombinaison mesurée sur les échantillons dopés et/ou passivés était moins importante de près de 40 % à 1100 K . L'échantillon le moins recombinaisonnant est l'échantillon de carbure de silicium dopé au

chrome. Toutefois les analyses de surface et de cœur du matériau (AES), montrent que la couche de chrome s'est en grande partie évaporée. Ceci indique un problème d'adhérence entre la couche de chrome et le carbure de silicium.

Les analyses AES sur les autres échantillons montrent la formation d'une couche de silice sur l'échantillon de carbure de silicium vierge. Sur l'échantillon de carbure de silicium dopé au chrome et passivé à la silice, on note la diffusion de la couche de chrome dans le cœur du matériau ainsi que la formation d'un carbure de chrome.

Le chapitre III, nous a servi à mettre en évidence les mécanismes de vieillissement mis en jeu lors de la rentrée atmosphérique dans l'intervalle de température 298K-973K. En effet l'utilisation de l'oxygène isotopique 18 couplée à la spectrométrie de masse, nous a permis d'identifier des dégagements de monoxyde et de dioxyde de carbone pour l'échantillon de carbure de silicium vierge avec un maximum à 973 K. Toutefois, les échantillons dopés et/ou passivés montrent une réelle efficacité dans la protection contre l'oxydation. Les dégagements de CO et CO₂ pour ces échantillons sont 10 (SiC + Cr) à 1000 (SiC + Cr + Silice) fois inférieurs à ceux du carbure de silicium vierge.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons étudié la diffusion de l'oxygène au cœur du matériau grâce à des analyses SIMS et l'efficacité des couches barrières. L'utilisation de l'oxygène marqué nous a permis de nous assurer que l'oxygène diffusant éventuellement dans le cœur du matériau provient de la phase gazeuse. Cette étude nous permet d'établir également une cinétique de diffusion pour les échantillons dopés et/ou passivés. On a pu en conclure que la silice et le chrome faisait office de barrière de diffusion à l'oxygène. Le chrome joue le rôle de réservoir à oxygène en le piégeant. Une faible diffusion a été constatée pour l'échantillon SiC+Cr+Silice à 1100 K.

Toutefois une étude de cette diffusion à des températures supérieures à 1100 K est nécessaire.

Au cours du quatrième chapitre, l'étude de la recombinaison sur des matériaux de type YpSZ pour l'application aux barrières thermiques, a été réalisée. Ce qui nous a mené à étudier ce type de dépôt avec une problématique proche de la nôtre. En effet les barrières thermiques sont utilisées pour la protection des aubes de turbine.

Ce type de dépôt subit de fortes contraintes de température en milieu oxydant. Nous avons noté que ce type de matériau était plus recombinaut que les échantillons de SiC dopés et/ou passivés, mais moins recombinaut que le SiC vierge. Toutefois l'inconvénient de ce type de dépôt, est qu'il présente des macros et des nanos porosités. Ce qui permet à l'oxygène de diffuser au cœur du matériau.

Nous avons également travaillé sur des matériaux UltraHigh-Temperature Ceramics (ZrB_2 + SiC 20% vol.) avec des propriétés intéressantes (barrière de diffusion, autocatrication). L'originalité de ce travail est que ce type dépôt a été réalisé sur du carbure de silicium. Or dans la littérature, les résultats concernant l'oxydation de ce genre de matériau, se rapportent aux matériaux préparés à partir de poudre de ZrB_2 et de SiC pressées à chaud.

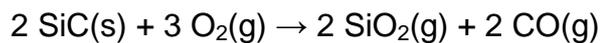
L'étude pour ce type de matériau a montré un caractère recombinaut proche de celui de la barrière thermique de type YpSZ à 1100 K.

Mais le plus intéressant est sa résistance à l'oxydation. La présence de bore permet de combler les craquelures se formant éventuellement et empêche la diffusion de l'oxygène. De plus la projection par plasma basse pression permet d'obtenir un dépôt adhérent, et un comportement différent vis-à-vis de l'oxydation, comparé aux résultats obtenus dans la littérature. A 1473 K, on a remarqué la formation de ZrO_2 . La couche semble s'appauvrir en grain de carbure de silicium mais nous n'observons pas de formation de couche de silice due à l'oxydation du carbure de silicium. Or pour les dépôts réalisés par pressage, le vieillissement mène à un aspect multicouche (couche de silice, couche de ZrO_2 , couche appauvrie en carbure de silicium et couche de matériau inaltéré), ce qui traduit un état d'oxydation avancé de la couche.

Ceci ouvre des perspectives très intéressantes (traitement à plus hautes températures, étude de la diffusion, étude en fonction du pourcentage volumique de carbure de silicium) pour ce genre de matériau.

Enfin le cinquième chapitre, a été consacré à la simulation de la recombinaison à l'aide du code Chemkin[®]. Ce code permet de modéliser les réactions de surface et les réactions en phase gazeuse dans un réacteur plasma.

Ces simulations ont été réalisées à partir d'un modèle développé au laboratoire. Toutefois l'originalité de ce travail de simulation est la prise en compte dans le modèle de la réaction de vieillissement :



Les résultats des simulations sont en accord avec les résultats expérimentaux. Ils nous permettent ainsi de prédire la recombinaison de l'oxygène atomique à des températures plus élevées qui à l'heure actuelle ne peuvent pas être atteintes expérimentalement. Toutefois, notons que les résultats expérimentaux à hautes températures tendent vers un plateau non pris en compte par la simulation.

La robustesse du modèle a été également testée en faisant varier la puissance induite du plasma et la densité de sites actifs.

RESUME

Lors de la rentrée atmosphérique, la protection thermique d'un véhicule spatiale est soumise à un plasma d'air. Le transfert de l'énergie cinétique de l'oxygène atomique à la surface conduit à une importante élévation de température. L'énergie libérée lors de la recombinaison de l'oxygène atomique provoque une élévation de température supplémentaire. Cet excès de température endommage la protection thermique. Cette étude a pour objectif de comprendre les transferts de matière (coefficient de recombinaison γ) et de chaleur (coefficient d'accommodation β) mis en jeu lors de cette rentrée atmosphérique. Ces phénomènes sont quantifiables par la mesure de la catalycité. Ces mesures seront réalisées sur des oxydes semi-conducteurs de type n jusqu'à 1100 K, avec pour objectif de réduire la recombinaison de l'oxygène atomique. Cette dernière conduit à l'oxydation de la surface et à un vieillissement accéléré de la surface. En effet grâce à l'utilisation de l'oxygène isotopique couplée à la spectrométrie de masse, les phénomènes d'oxydation (active et passive), d'ablation et de diffusion de l'oxygène à cœur ont été identifiés. A l'aide d'analyses SIMS, une cinétique de diffusion de l'oxygène sera établie dans ce genre de couche afin de tester leur effet barrière. Un nouveau genre de dépôt (UHTCs) possédant des propriétés de résistance à l'oxydation et de barrière de diffusion, sera également soumis à différents traitements thermiques (jusqu'à 1500 K). Enfin cette étude sera complétée par des simulations de recombinaison de l'oxygène atomique à l'aide du code de calcul Chemkin[®].

Mots clés : catalycité, recombinaison, oxydation, diffusion, ablation, vieillissement, barrière de diffusion, UHTCs, Chemkin[®]

ABSTRACT

During the atmospheric re-entry phase, the thermal protection of a spacecraft vehicle is submitted to air plasma. The transfer of the kinetic energy of the gases to the surface leads to an important heating of the nose cap and leading edges. The energy released from the recombination of oxygen atoms on the surface produces an additional amount of heat, increasing further the temperature. This excess of heat can damage the protection materials. This study aims to understand the material transfer (recombination coefficient γ) and heat transfer (accommodation coefficient β) induced by the atmospheric re-entry. These phenomena are quantified by measuring the catalycity. These measures will be carried out on oxide semiconductor n-type up to 1100 K, with the aim of reducing the atomic oxygen recombination. This leads to surface oxidation and accelerated aging of the surface. In fact, with the use of isotopic oxygen coupled with mass spectrometry, the oxidation (active and passive), ablation and diffusion of oxygen in the bulk of material have been identified. By using SIMS analysis, kinetics of oxygen diffusion will be established in such a layer to test their barrier effect. A new type of deposit (UHTC) possessing resistance to oxidation and diffusion barrier will also be subjected to different thermal treatments (up to 1500 K). Finally this study will be completed by simulation of atomic oxygen recombination using the computer code Chemkin[®].

Key Words: catalycity, recombination, oxidation, diffusion, ablation, ageing, diffusion barrier, UHTCs, Chemkin[®]