

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE D'ORLEANS

U.E.R. DE SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR D'ETAT SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean GOMA

PYROCARBONES ET INTERFACES SILICIUM-CARBONE

ETUDE EN MICROSCOPIE ET DIFFRACTION ELECTRONIQUES

Soutenue le 5 Mai 1983 devant la Commission d'examen

| | | | |
|------------|-------------------|-------|-----------------------|
| M | F CABANNES | | Président |
| Mme | A OBERLIN | | Examineurs |
| MM | A AUTHIER | | |
| | C BELOUET | | |
| | J CHOISNET | | |
| | P DELHAES | | |
| | J FRIPIAT | | |
| | J MAIRE | | |

A V A N T - P R O P O S

Le travail que nous présentons ici a été effectué au laboratoire Marcel Mathieu (ER n° 131 du C.N.R.S.), que dirige Madame A. OBERLIN, Directeur de Recherche. Il a pu être réalisé grâce à des échanges entre plusieurs laboratoires industriels et universitaires. Qu'il me soit permis, au moment où il se termine, de remercier tous ceux qui, à des titres divers, ont contribué à sa réalisation.

Je voudrais d'abord rendre un très grand hommage à la mémoire de Monsieur Michel OBERLIN, Maître de Recherche au C.N.R.S. à qui je dois l'essentiel de ma formation dans la recherche et aussi d'avoir effectué ce travail. Par ses conseils, ses critiques et par son expérience, Monsieur Michel OBERLIN a su m'initier à la recherche et m'intéresser à des problèmes pratiques comme celui que nous abordons dans cette étude. Je voudrais souligner ici, combien ce travail et moi-même avons été sensibles à sa brutale disparition survenue en septembre 1981.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame A. OBERLIN, Directeur de Recherche au C.N.R.S. qui m'a permis de mener ce travail à son terme. Ses critiques et sa patience ont été fondamentaux dans la réalisation de ce mémoire.

Je remercie très sincèrement Monsieur C. BELOUET pour le rôle extrêmement important qu'il a joué au cours de cette étude. Se trouvant à son origine, Monsieur C. BELOUET n'a ménagé aucun effort pour en permettre un bon déroulement. Les contacts très réguliers et très fructueux que j'ai eus avec ses équipes du LEP et du LDM ont permis une liaison encore plus étroite de notre étude avec la recherche appliquée. Mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui dans ces équipes ont contribué à ce travail ; je pense tout particulièrement à E. KERRAND, C. TEXIER-HERVO, J. HERVO et J. SCHNEIDER.

Je voudrais à travers Messieurs A. MARCHAND et P. DELHAES d'une part et Monsieur J. MAIRE d'autre part remercier le CRPP et LCL

pour avoir fourni l'essentiel des échantillons que nous avons étudiés au cours de ce travail.

J'exprime mes très sincères remerciements à Messieurs G. SAINFORT, J. PELISSIER et L. LOMBARD du CENG qui m'ont plusieurs fois accueilli dans leur laboratoire pour me familiariser avec les techniques d'amincissement ionique. Je voudrais y associer J. RISS du laboratoire de Pétrologie de l'Université d'Orléans qui m'a initié à cette technique et M. AUDIER du laboratoire d'Adsorption et de Réaction de Gaz sur Solides de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble.

Que Monsieur F. CABANNES qui m'a initié à la physique des matériaux et qui me fait l'honneur de présider le jury de thèse trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Cette reconnaissance va également aux autres membres du jury : Madame A. OBERLIN, Messieurs A. AUTHIER, C. BELOUET, J. CHOISNET, P. DELHAES, J.J. FRIPIAT et J. MAIRE qui, malgré de multiples occupations, ont accepté de juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous mes collègues du laboratoire pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je tiens tout particulièrement à remercier celles qui comme G. CASSIER, B. DENIAUX et L. GEHLE ont par leur travail et par leurs remarques directement contribué à la réalisation de ce mémoire.

Je voudrais enfin remercier tous mes camarades qui, par leur soutien moral et matériel, m'ont permis de mener ce travail jusqu'au bout. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance la plus profonde.

Ce travail a successivement été financé par le LEP, le COMES (contrat n° 78013) et l'EDF (contrat n° 1-29-194) et par les laboratoires de MARCOUSSIS (LDM). Je voudrais notamment en remercier Messieurs H. DURAND, P. FLEURY et M. MANUEL.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

GENERALITES SUR LES PHOTOPILES RAD

PREPARATION ET TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS

ETUDE DU SUBSTRAT ET DE SES REVETEMENTS

ETUDE DES INTERFACES SILICIUM - CARBONE

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

ANNEXES

LISTE DES ABREVIATIONS

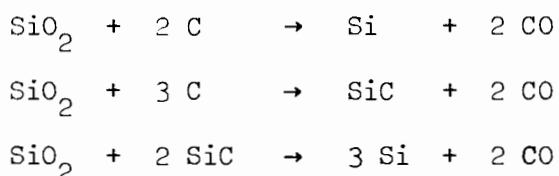
LISTE DES FIGURES

TABLE DES MATIERES

I N T R O D U C T I O N

Du fait de leurs propriétés très variées et malgré leur forte tendance à s'oxyder à l'air au-dessus de 500° C (1,2), les carbones interviennent pratiquement dans tous les domaines de la vie industrielle et technologique actuelle. Dans le domaine des énergies dites nouvelles notamment, leur utilisation en tant que réflecteurs ou en tant que modérateurs de piles de centrales nucléaires, après avoir connu un certain déclin, se développe encore de nos jours. C'est ainsi que dans les centrales H T R, le graphite est non seulement utilisé pour ralentir les neutrons mais aussi comme constituant des éléments combustibles (3, 4) ; les unités de base du combustible elles-mêmes sont des noyaux entourés de plusieurs couches "protectrices" qui peuvent être en pyrocarbone ou en pyrocarbone alterné avec des couches de carbure de silicium. Pour cette utilisation, ces carbones doivent être extrêmement purs (le graphite en particulier, puisqu'il doit contenir moins de 100 ppm de cendres et 0.2 ppm de bore par exemple) et présenter des propriétés mécaniques et chimiques particulières (1).

En énergie solaire, le carbone est d'abord intervenu de façon indirecte, en contribuant à la préparation du silicium utilisé ; en effet, le silicium très pur utilisé pour la préparation de photopiles solaires est obtenu à partir du silicium dit "de qualité métallurgique" (pur à 98%) qui, aujourd'hui encore, est préparé en réduisant la silice et les silicates par les carbones. Les réactions de base utilisées sont les suivantes (5)



Ce n'est que très récemment qu'on a pensé à utiliser le carbone comme substrat sur lequel on pouvait faire croître des couches minces de silicium polycristallin, en vue de contribuer à l'abaissement du coût de l'énergie solaire dont le développement était jusqu'alors compromis, entre autres, par sa grande consommation de silicium (6). Les recherches se sont attachées à élaborer des photopiles de bonne qualité, en utilisant des matériaux relativement bon marché et des techniques peu coûteuses. La croissance du film de silicium polycristallin sur un substrat en carbone est une de ces techniques.

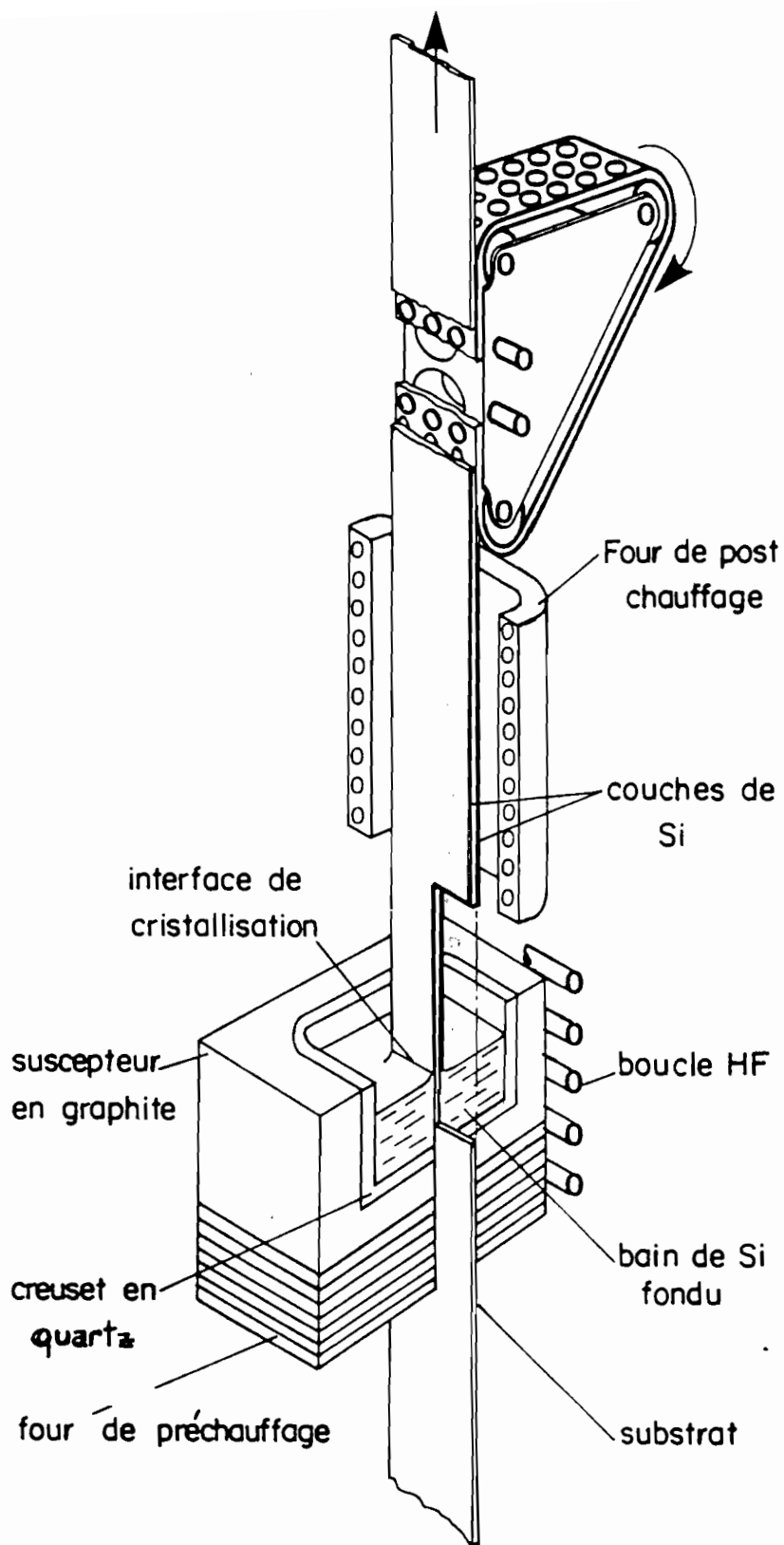


Figure 1 - Schéma du principe de dépôt RAD (d'après [7]).

Cette technique, encore appelée R A D (Ribbon Against Drop), consiste à déposer du silicium fondu sur un substrat souple en carbone. A cet effet, le substrat, tiré vers le haut, vient lécher une zone fondue de silicium, entraînant un film mince liquide qui, en cristallisant, donne la couche polycristalline (figure 1). Cette technique présente d'abord l'avantage de diminuer la perte relativement importante de silicium qui se produisait d'une part au moment de la découpe de lingots de silicium monocristallin, d'autre part dans la préparation de la cellule elle-même. En effet du fait des longueurs de diffusion des porteurs de charge dans le silicium une très petite fraction (environ 100 μm) de l'épaisseur totale (300 à 400 μm) est effectivement utilisée. La technique R A D présente ensuite l'avantage de réduire les pertes de surface sur les panneaux (du fait de la forme rectangulaire des cellules). Elle présente enfin l'avantage de donner un matériau ne nécessitant qu'une préparation minimale, le contact ohmique s'effectuant par l'intermédiaire du substrat. La baisse du coût de la photopile due à cette technique est assez considérable (7).

Le carbone s'est imposé comme substrat grâce à ses qualités électriques et mécaniques. Le ruban de graphite préparé pour la circonstance par la société Le Carbone Lorraine est du papyex. On l'obtient par auto-agglomération, sans aucun liant organique, de graphite expansé. Ce dernier est préparé à partir de composés lamellaires du graphite, chauffés brusquement des températures de l'ordre de 1000° C. On obtient d'abord un graphite excéllé de très faible densité ($\sim 0,003$) qui, comprimé ou laminé, donne des feuilles ou des rubans de papyex. Les rubans peuvent avoir des dizaines de mètres de longueur, 2 à 5 cm de large et 200 à 300 μm d'épaisseur. Du fait de sa très grande souplesse (il peut-être enroulé sur plusieurs mètres de longueur sur des cassettes), le papyex est le substrat idéal, principalement dans la mesure où il permet d'envisager la croissance en continu des couches minces de silicium.

Malheureusement, lorsqu'on l'utilise tel quel, le papyex réagit très fortement avec le silicium fondu pour former une couche très épaisse et continue de carbure de silicium. Cette réaction introduit une diode en opposition située à l'interface silicium-carbone, qui constitue une entrave au bon fonctionnement de la photopile. En protégeant le papyex par un dépôt étanche de pyrocarbone ou de carbure de silicium, on arrive à supprimer sa réactivité

Cependant, même dans ces conditions, il se forme encore du carbure de silicium à l'interface silicium - carbone.

Recherchant les origines de ce carbure de silicium qui se forme à l'interface en couches continues ou non, nous avons été amenés d'une part à étudier la structure et la microtexture des carbones utilisés (ou susceptibles de l'être) comme substrat (papyex) ou comme revêtement de ce substrat (film mince de carbone, différents types de pyrocarbone et carbure de silicium) et à caractériser chacun des constituants du composite papyex - pyrocarbone - carbure de silicium - silicium, et d'autre part à étudier les interfaces silicium - carbone. Ces études, qui pouvaient en effet permettre de mieux comprendre les mécanismes réactionnels à l'origine de la formation de la diode inverse dans la photopile et par conséquent en permettre la suppression, ont été entreprises essentiellement par les techniques de microscopie électronique associées à la diffraction des rayons X ; l'utilisation des premières se justifie par l'avantage qu'elles présentent notamment par rapport à la microscopie optique dans l'exploration des structures à l'échelle des distances interatomiques, comme on l'avait déjà montré dans l'étude des carbones (8, 9, 10).

Dans l'exposé qui suit, nous présenterons d'abord (1ère partie) quelques données actuelles sur les cellules solaires expérimentales préparées au L E P (ou au L D M) par la technique R A D. Après avoir indiqué les différentes méthodes de préparation des échantillons (2ème partie), nous étudierons successivement le substrat (papyex) et les différents revêtements (3ème partie). Nous étudierons enfin les interfaces silicium - carbone (4ème partie).

QUELQUES RAPPELS SUR LES PHOTOPILES R A D

1 - GENERALITES

2 - CARACTERISTIQUES D'UNE PHOTOPILE SOLAIRE
AU SILICIUM MONOCRISTALLIN

3 - CARACTERISTIQUES DES PHOTOPILES R A D

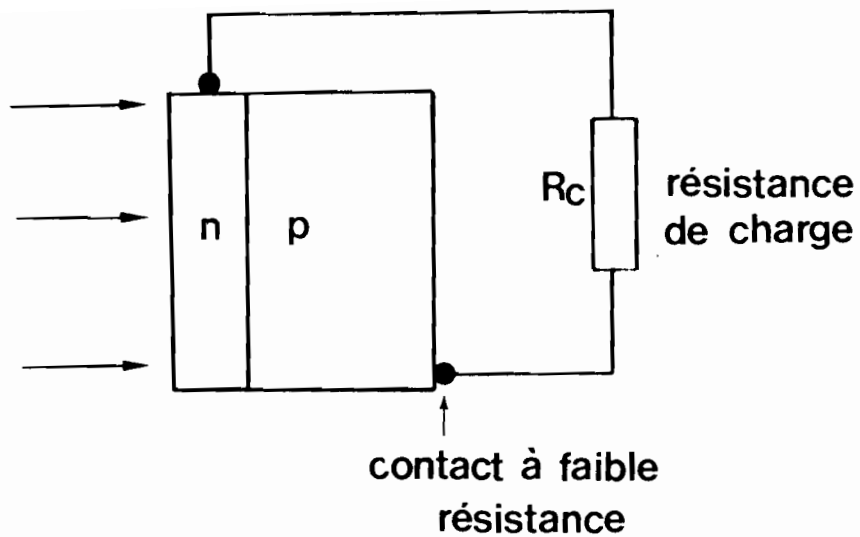


Figure 2 - Schéma d'une photopile au silicium monocristallin homojonction np. (d'après [12]).

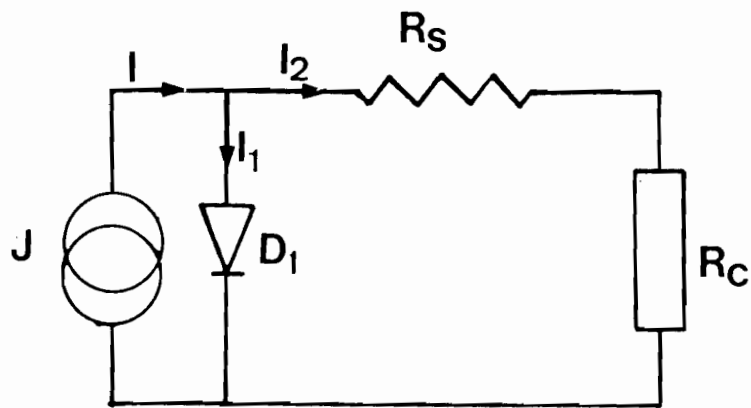


Figure 3 - Schéma équivalent d'une photopile au silicium monocristallin (d'après [12]).

1 - GENERALITES

Les photopiles solaires fonctionnent suivant le principe de l'effet photovoltaïque (11) qui apparaît dans un semi-conducteur hétérogène (par exemple une structure à homojonction n/p ou hétérojonction métal - semi-conducteur) et qui met en jeu deux phénomènes : d'une part la création de paires électron - trou par absorption de photons d'énergie ν_0 supérieure à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur et d'autre part la séparation de charges ainsi créées par le champ électrique de la jonction. Cette séparation de charges se traduit par un passage de porteurs minoritaires dans la région où ils sont majoritaires ; dans une jonction n/p par exemple, les électrons excédentaires passent dans la région n et les trous dans la région p. Si on insère un tel semi-conducteur dans un circuit, on obtient un courant électrique qui fait disparaître la concentration excédentaire de charges. La figure 2 représente le montage réalisé dans une photopile (homojonction) au silicium (12). Elle est constituée d'une mince lame de silicium de type p à la surface de laquelle on crée par diffusion d'impuretés une région n. On réalise ensuite un contact à faible résistance sur chacun des conducteurs.

2 - CARACTERISTIQUES D'UNE PHOTOPILE AU SILICIUM MONOCRISTALLIN

Une photopile idéale peut être représentée par un générateur de courant J , en parallèle avec une diode D_1 , dont la résistance interne est la résistance série R_s . R_c représente la résistance de charge (figure 3). Les courants I_1 et I_2 ont respectivement pour expression (13)

$$I_1 = I_0 \left[\exp \frac{q(V - R_s I_2)}{kT} - 1 \right]$$

$$\text{et } I_2 = I_{ph} - I_1$$

I_0 est le courant de saturation et I_{ph} le photocourant qui est égal en valeur absolue au courant de court-circuit I_{cc} .

Les principaux paramètres qui permettent de caractériser une photopile solaire sont le courant de court-circuit I_{cc} (plus souvent exprimé en densité de courant J_{cc}), la tension de circuit ouvert V_{co} et le facteur de forme FF, défini à partir du point correspondant à la puissance

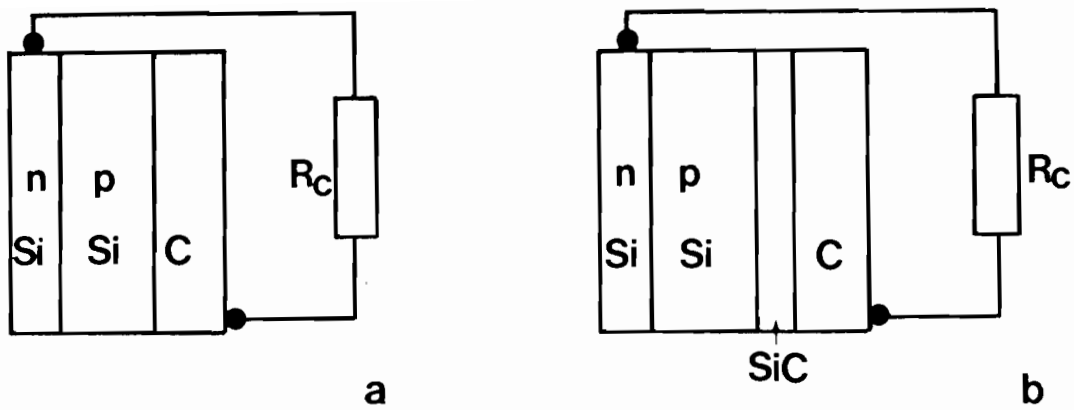


Figure 4 - Schéma d'une photopile au silicium polycristallin RAD.
 a . cas idéal (d'après [21]).
 b . cas réel

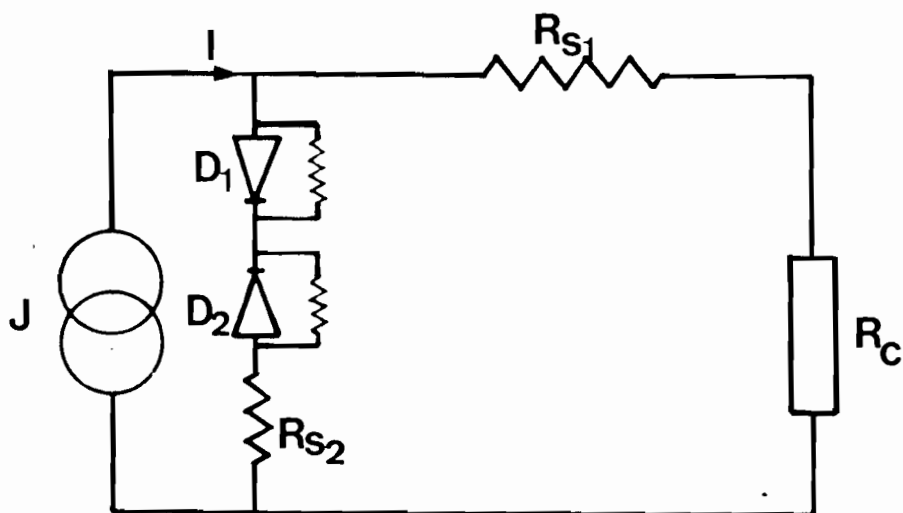


Figure 5 - Schéma équivalent d'une photopile au silicium polycristallin RAD : cas réel (d'après [21]).

maximale délivrée ($V_m \times I_m$) et qui a pour expression $FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{co} \times I_{cc}}$. Pour une photopile au silicium monocristallin, les valeurs de ces paramètres sont respectivement de l'ordre de :

$$V_{co} = 585 \text{ mV}, J_{cc} = - J_{ph} = 32 \text{ mA cm}^{-2}, FF = 0,75, R_s < 0,5 \Omega,$$

soit un rendement de l'ordre de 14% pour un éclaircissement AM1 (qui correspond à une puissance énergétique reçue par la cellule de 1000 Wm^{-2}).

3 - CARACTERISTIQUES DES PHOTOPILES R A D

L'utilisation du silicium polycristallin introduit plusieurs types de défaut (dislocations, fautes d'empilement, joints de grains, macles, etc.) qui peuvent contribuer directement ou indirectement à la détérioration des caractéristiques de la photopile. Plusieurs études montrent en effet que les joints de grains constituent des courts circuits électriques dans la jonction, qui affectent la tension de circuit ouvert V_{cc} (14, 15, 16). Les joints de grains sont aussi des régions de très grande recombinaison qui affectent le courant de court circuit I_{cc} . De même, les dislocations et les fautes d'empilement peuvent contribuer à l'abaissement de ces deux paramètres (17).

Dans les premières photopiles préparées à partir du silicium polycristallin obtenu par la technique R A D, le silicium de départ était du type p (18) ; la jonction n / p (homojonction) était obtenue par diffusion de phosphore à partir d'une source solide dopée au phosphore (19). Le contact arrière était directement pris sur le substrat en carbone (figure 4). Le matériau présentait, en plus des défauts liés au caractère polycristallin du silicium, une contamination par le carbone due à l'érosion directe du ruban par le silicium et à la dissolution du monoxyde de carbone CO, formé par oxydation du carbone dans l'enceinte de tirage. Cette contamination est matérialisée par la présence de carbone accumulé aux défauts plans (14, 15, 20), mais aussi par la formation de carbure de silicium à l'interface silicium - carbone. On observe alors, entre le silicium et le carbone, un contact électrique redresseur décrit comme une diode D_2 (localisée à l'interface silicium - carbure de silicium (21, 22), en opposition avec la diode collectrice de la photopile D_1), associée à une résistance, R_{s2} (figure 5). Des études expérimentales ont montré que

l'intensité de l'effet redresseur était lié à l'épaisseur du carbure de silicium ; qu'en particulier, la valeur de la résistance R_{s2} augmentait avec cette épaisseur, et que le contact silicium - carbone quasi ohmique aux très faibles épaisseurs de cette couche devenait redresseur (22, 23). Le ruban de carbone introduisait donc des nombreux défauts qui contribuaient très fortement à l'altération des paramètres caractéristiques de la photopile : les principales limitations étaient introduites au niveau du facteur de forme dont les valeurs typiques restaient faibles ($\approx 0,55$) et du photocourant, tandis que les rendements moyens mesurés sous éclairement AM1 étaient de l'ordre de 7% (18).

L'amélioration des caractéristiques des photopiles R A D nécessitait donc la réduction de la contamination introduite par le carbone au niveau de l'interface silicium - carbone (formation de carbure de silicium) et au niveau des impuretés et des précipités dus à la dissolution de carbone par le bain de silicium. La recherche d'un substrat inerte vis-à-vis du silicium fondu et mécaniquement compatible (du point de vue des contraintes thermomécaniques qui apparaissent lors du refroidissement des couches) avec le silicium (23) est à l'origine de l'étude de la structure des substrats et revêtements utilisés dans le procédé R A D. Il s'agit essentiellement des pyrocarbones. Certains revêtements comme les pyrocarbones borés de haute température ou le carbure de silicium boré, bien que se caractérisant par une absence de diode arrière, présentaient des valeurs de résistance série R_s relativement grandes (24). En conséquence les études consacrées à ces matériaux ont été très peu nombreuses. De même, les substrats en graphite ou en pyrographite massifs ont très vite été abandonnés du fait de leur rigidité et de leurs coûts extrêmement élevés.

PREPARATION ET TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS

- 1 - BROYAGE
- 2 - COUPE AU MICROTOME
- 3 - AMINCISSEMENT IONIQUE
- 4 - TRAITEMENT THERMIQUE

Partant du fait que nos techniques d'étude étaient essentiellement basées sur la diffraction et la microscopie électronique (annexe II p. 128), nous avons préparé nos échantillons en utilisant les techniques les plus courantes de préparation des couches minces : broyage, coupe au microtome et amincissement ionique, en essayant de les adapter aux divers matériaux.

1 - BROYAGE (*papyex, pyrocarbones massifs et en couches minces*)

La méthode la plus simple et qu'on a toujours employée concurremment avec les autres est un simple broyage dans un mortier d'agate ; ce broyage, suivi d'une flottation de la poudre de carbone sur une surface d'eau, donne des particules très fines et dispersées de l'échantillon considéré. Elles sont recueillies sur des grilles porte-objet de microscopie électronique préalablement revêtues de carbone amorphe en couche très mince. La méthode de préparation par broyage est une méthode qui présente l'inconvénient de ne pas donner les positions relatives des différentes phases qui constituent l'objet à étudier. De plus, dans la mesure où on se contente de repêcher les fines particules de l'échantillon qui flottent à la surface d'un liquide (eau ou alcool), on peut parfois perdre les phases "lourdes" de cet échantillon.

2 - COUPE AU MICROTOME (*papyex, pyrocarbones massifs*)

La coupe au microtome permet d'obtenir de fines sections d'un échantillon (épaisseur inférieure à 500 Å), qui peuvent être examinées au microscope électronique. Pour obtenir de bonnes sections, le matériau doit être relativement homogène et compatible avec la résine d'enrobage ; dans le cas des composites carbone - carbone que nous avons eus à couper, il a fallu notamment éviter tout effritement ou compression de l'objet, qui pouvaient conduire à une mauvaise interprétation des images. Pour cela, les échantillons massifs ont été enrobés sous vide, dans une résine polymérisable, pour former un bloc compact qu'on peut placer dans le bras du microtome. Les coupes obtenues sont recueillies à la surface d'un mélange eau - alcool puis déposées sur une grille porte-objet de microscopie électronique.

Avantageuse dans l'étude de la microtexture, la technique de

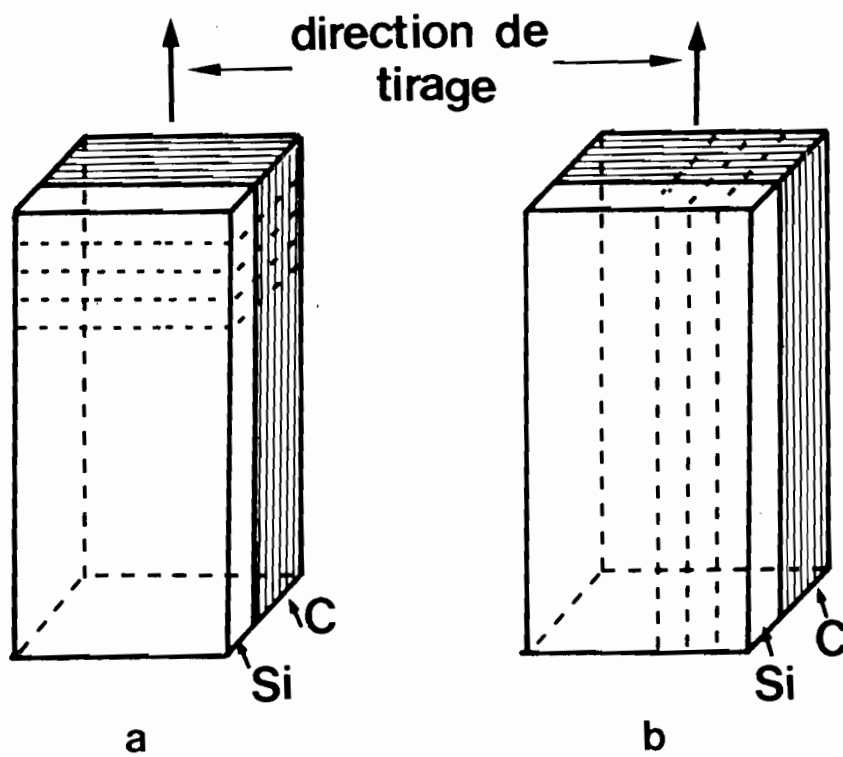


Figure 6 - Schéma de découpe de bande RAD
 a . découpe effectuée perpendiculairement
 à la direction de tirage.
 b . découpe effectuée parallèlement à la direction
 de tirage.

coupe au microtome ne permet cependant pas de résoudre tous les problèmes : il est pratiquement impossible de couper des échantillons contenant plusieurs phases de différentes duretés ou un échantillon trop dur (comme SiC par exemple), à cause des déchaussements éventuels de grains, et des bris de couteau qui pourraient se produire. Pour de tels échantillons, on utilise l'amincissement ionique.

3 - AMINCISSEMENT IONIQUE (*papyex, pyrocarbone en couches minces, carbure de silicium, silicium*)

Dans le but d'examiner les interfaces silicium - carbone obtenues par dépôt de silicium fondu sur un substrat en carbone par la technique R A D, nous avons aussi préparé les échantillons de microscopie électronique par amincissement ionique. Le principe de cette méthode (25) consiste à bombarder les deux faces d'une pastille mince avec un faisceau d'ions de masse atomique supérieure à 4, accélérés sous une tension ajustable jusqu'à 10 kV. (Dans notre cas, les ions utilisés étaient des ions d'argon accélérés sous 6 kV). L'impact de ces ions arrache des atomes de la surface du solide considéré. Pour éviter un microgravage orienté, l'échantillon soumis au bombardement ionique est animé d'une rotation lente et régulière sur lui-même. On obtient alors un trou régulier qui se forme par cratérisation progressive, trou dont les bords sont suffisamment minces (gradient d'épaisseur) pour être transparents aux électrons sur son pourtour. Pour obtenir des échantillons d'interfaces en forme de pastilles minces de 3 mm de diamètre, nous avons utilisé la méthode de Lombard et Pelissier (26) ; la procédure utilisée dans cette méthode est la suivante :

Dans une bande de papyex recouverte de pyrocarbone ou de carbure de silicium par dépôt en phase vapeur (27), puis de silicium par la technique R A D (le composite ainsi obtenu a une épaisseur maximale de l'ordre de 500 microns), on a découpé longitudinalement ou transversalement à la direction de tirage des petites bandes (figure 6). Pour préparer des pastilles de 3 mm de diamètre (seules admises par les porte-échantillons de l'amincisseur ionique et du microscope électronique), ces bandelettes ont été assemblées latéralement par une coulée de résine dans un moule en plexiglas. Après polymérisation (24 h environ), le moule contenant quatre enrobages est abrasé sur un touret mécanique jusqu'à polissage

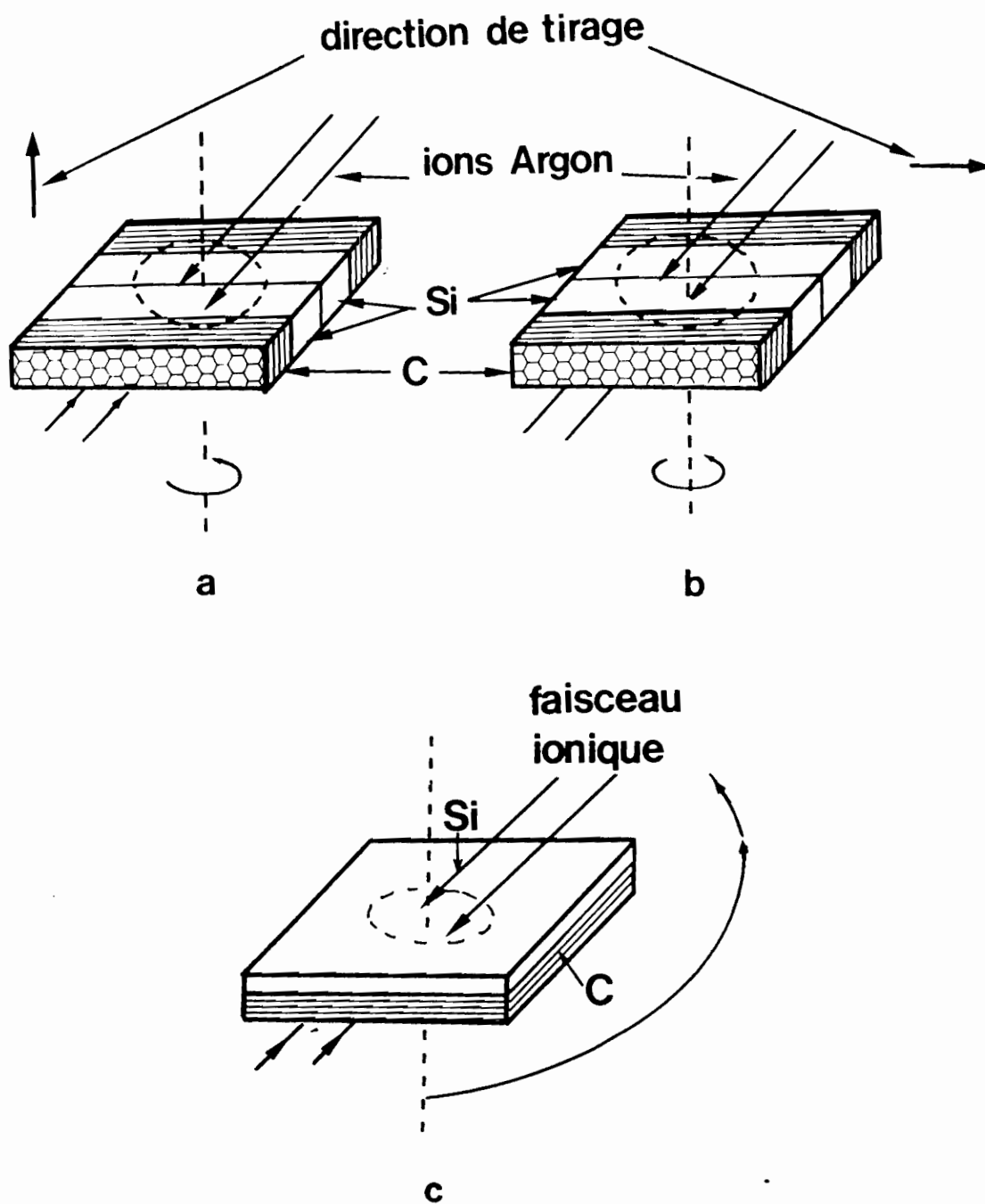


Figure 7 - Assemblage de bandelettes dans les moules
 et formation de grille de microscopie électronique :
 a . échantillon "parallèle" 1
 b . échantillon "parallèle" 2
 c . échantillon perpendiculaire

des bandelettes enrobées. Après une imprégnation de renforcement, la base du plexiglas (opposée aux moules) est, à son tour, abrasée jusqu'à ce qu'une épaisseur comprise entre 50 et 100 μm soit atteinte. Le plexiglas est dissous et les pastilles récupérées présentent l'avantage d'avoir plusieurs plans de l'interface silicium/carbone soumis à l'érosion ionique (figure 7).

Ce type de préparation a permis d'obtenir deux types d'échantillon dont l'interface silicium - carbone, vue sur la tranche, était parallèle au faisceau électronique au moment de leur observation au microscope électronique. Ils ont été désignés par "parallèle 1" et "parallèle 2" suivant que la direction de tirage était parallèle ou perpendiculaire au faisceau électronique. Nous avons aussi préparé des échantillons dont l'interface était perpendiculaire au faisceau électronique, en soumettant au bombardement ionique de petites pastilles du composite papyex - pyrocarbone - carbure de silicium - silicium (ces échantillons sont appelés "perpendiculaires" dans la suite de l'exposé).

4 - TRAITEMENT THERMIQUE

Pour suivre leur évolution structurale et pour essayer de les comparer à d'autres carbones, nous avons traité thermiquement un certain nombre d'échantillons de films minces et de pyrocarbones. Pour cela, les films minces déposés sur des grilles en carbone et les pyrocarbones réduits en poudre par un broyage préalable étaient disposés dans des creusets en graphite fermés. Les traitements thermiques ont été effectués dans un four dont le résistor en carbone vitreux est chauffé par effet Joule sous 30 V et 250 A. Ce tube est balayé (à l'intérieur et à l'extérieur) par un flux d'argon pur qui constitue l'atmosphère neutre du traitement thermique. Pour tous les échantillons de films minces et de pyrocarbones, nous avons suivi la même loi de chauffe, à savoir :

- une montée en température d'environ $20^{\circ}\text{C mn}^{-1}$
- un palier de 15 minutes à la plus haute température de traitement thermique (HTT),

et une descente en température extrêmement rapide (environ $100^{\circ}\text{C mn}^{-1}$) assimilable à une trempe, pour éviter toute évolution ultérieure des échantillons qui aurait pu être liée à l'inertie thermique du four.

ETUDE DU SUPPORT ET DES REVETEMENTS

1 - PAPYEX

2 - FILMS MINCES

3 - PYROCARBONES DE HAUTE TEMPERATURE

4 - PYROCARBONES DE BASSE TEMPERATURE

5 - CARBURE DE SILICIUM

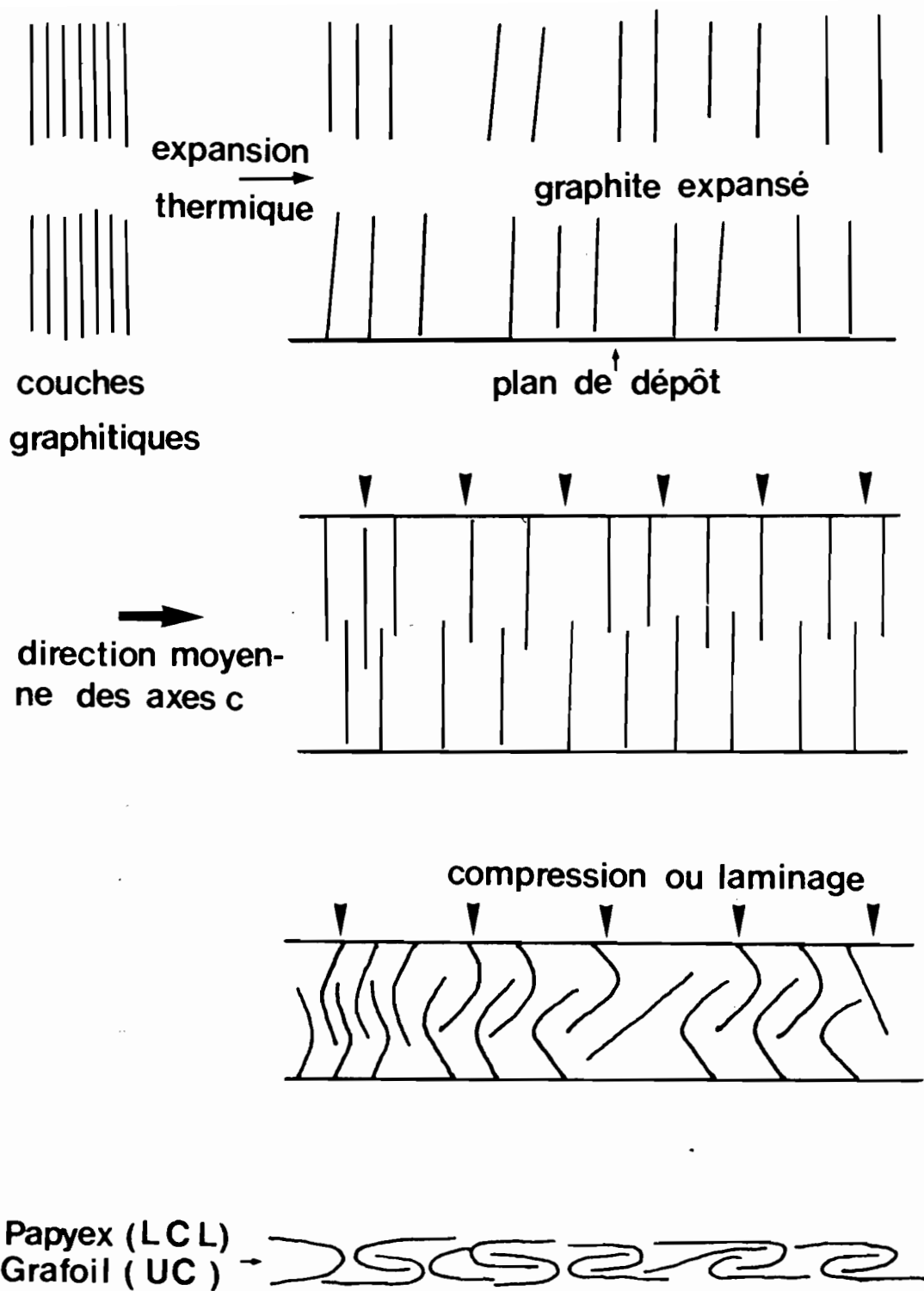


Figure 8 - Processus de la préparation du papyex.

1 - ETUDE DU SUBSTRAT : LE POPYEX

Les échantillons de ce matériau que nous avons examinés au microscope électronique, pour mieux en connaître la structure, ont été préparés par broyage à la main ou par amincissement ionique.

1.1 Echantillons broyés

Les échantillons broyés se composent de grandes lamelles où les couches carbonées sont orientées parallèlement au plan de la lamelle c'est-à-dire qu'elles sont parallèles à la surface du film support. Du fait de la superposition des différentes lamelles, de nombreuses franges de moirés apparaissent en fond clair (cl. 1, pl. I). Chacune des lamelles observée au microscope est un monocristal, comme le montrent les diagrammes de diffraction à aire sélectionnée (DEAS).

1.2 Amincissement ionique

Dans les échantillons obtenus par amincissement ionique, on observe une porosité caractéristique de grande taille (cl. 2, pl. I). Les pores sont répartis de façon aléatoire dans la masse de l'échantillon, et la porosité peut être ouverte ou fermée. Cette texture caractérisée par l'entrelacement des paquets de couches graphitiques s'explique par la méthode de préparation (28) du popyex présentée sur la figure 8 (29). On fait d'abord un composé d'insertion graphite-chlorure ferrique (par exemple) qu'on exfolie par chauffage brutal. Après expansion, les cristaux de graphite initialement lamellaires et compacts acquièrent une texture vermiforme très allongée suivant l'axe \vec{c} du graphite. Une telle texture oriente les axes \vec{c} des paquets de couches aromatiques parallèlement au support. En d'autres termes, les cristallites du graphite présentent leurs couches aromatiques perpendiculairement au support. Lorsqu'on les recomprime, les couches graphitiques tendent à se chevaucher comme un paquet de cartes que l'on bat. A la fin de ce traitement, les paquets de couches sont pliés et recourbés tout en s'enchevêtrant les uns avec les autres, comme l'illustre le cliché 2 de la planche I et la figure 8. L'auto-agglomération du popyex n'est possible que pour cette raison. Cette préparation explique la macroporosité importante et le nombre élevé de bords de couches accessibles. Elle explique aussi

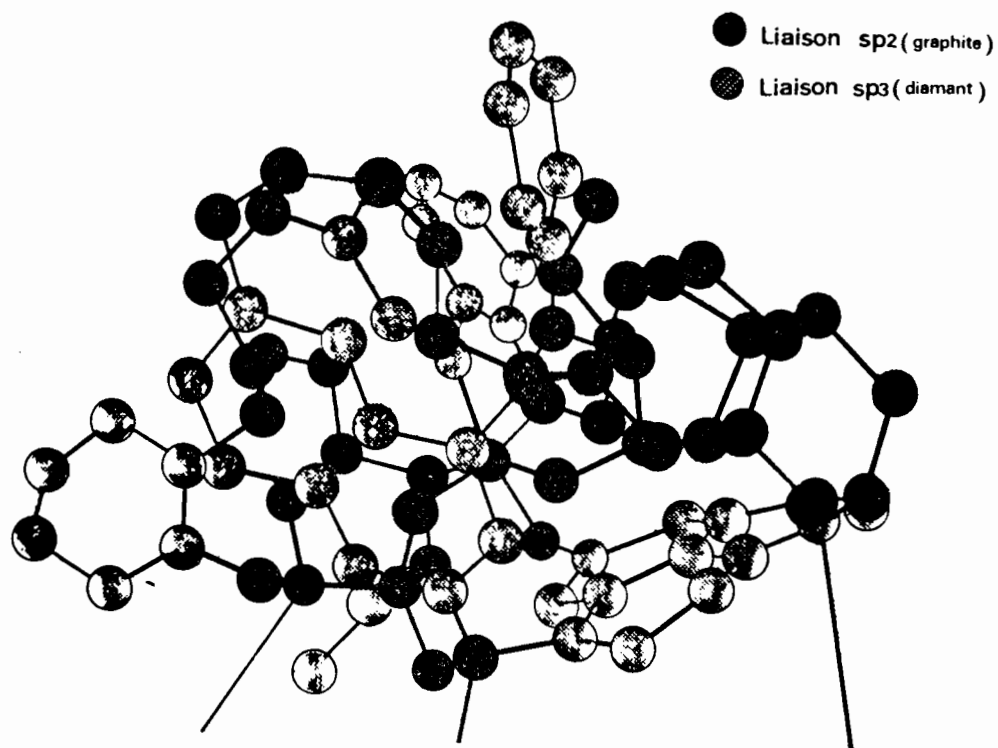
l'anisotropie macroscopique du matériau qui, à l'échelle microscopique tend à présenter un certain caractère isotrope. Les diagrammes de diffraction obtenus sur les échantillons amincis sont mono ou polycristallins et présentent les réflexions hkl du graphite. Ils présentent parfois un étalement des arcs 00l qui est simplement dû à la désorientation des particules vermiculaires de graphite expansé pendant la préparation du papyex. Ces diagrammes contiennent aussi quelques réflexions additionnelles dues aux impuretés contenues dans le papyex, impuretés qui, du fait de la macroporosité, diffusent assez facilement dans ce matériau. Les images de franges de réseau du papyex sont celles du graphite, c'est-à-dire des franges extrêmement droites. Toutes ces observations montrent que le papyex présente tous les caractères du graphite naturel, dont il a conservé certaines propriétés telles que l'insensibilité aux chocs thermiques et la conservation de propriétés mécaniques à haute température. Toutefois sa très grande réactivité avec le silicium fondu, liée comme nous allons le voir plus loin à sa texture, ne permet d'en envisager l'utilisation que dans la mesure où il peut être protégé à l'aide d'un revêtement inerte vis-à-vis du silicium liquide. Parmi les revêtements utilisés, nous décrirons les films minces de carbone obtenus par condensation sous vide de la vapeur de carbone, les couches minces de différents pyrocarbones obtenus à différentes températures à partir d'hydrocarbures et enfin, dans une moindre mesure, nous décrirons les couches minces de carbure de silicium préparées par dépôt chimique en phase vapeur (DCPV).

2 - FILMS MINCES DE CARBONE

Les films minces de carbone obtenus par condensation sous vide de vapeur de carbone sur une surface froide offrent la possibilité d'obtenir un carbone relativement pur dans un état très désorganisé. Traités thermiquement à des températures croissantes, ils présentent une modification de surface et se transforment progressivement en graphite polycristallin. Après un traitement thermique à 500° C, les couches aromatiques y sont presque toutes parfaitement orientées parallèlement au plan du film.

Etant donné, d'une part l'extrême variété de structures cristallines obtenues selon la température de traitement des échantillons, et d'autre part l'extrême anisotropie d'orientation de ces films, ils constituent un échantillonnage de référence auquel seront comparés tous les

a



b

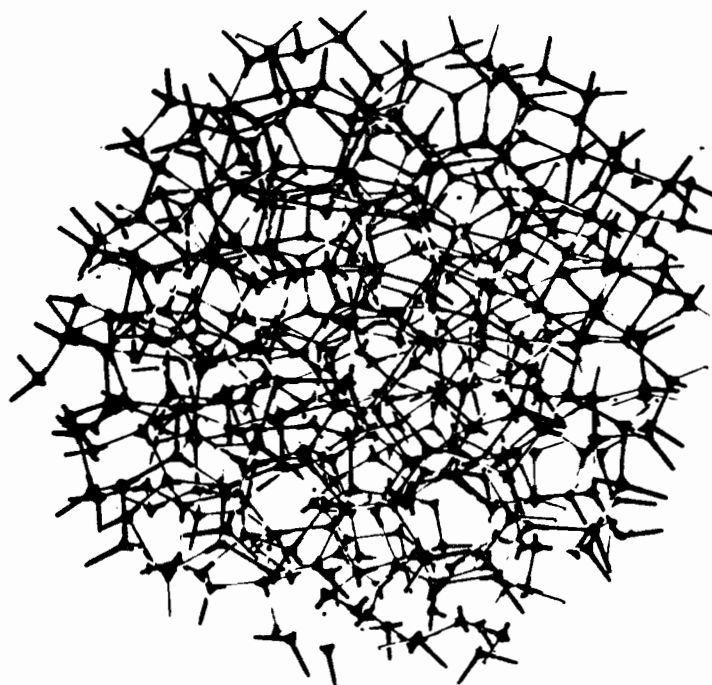


Figure 9 - a . Modèle de Kakinoki pour le carbone amorphe (d'après [32])
b . Modèle de Polk pour un semiconducteur amorphe (d'après [35]).

autres revêtements étudiés dans le présent travail.

2.1 Préparation des films minces

Le film mince de carbone est obtenu par évaporation dans une enceinte à vide selon la méthode décrite par D.E. Bradley (30). Deux électrodes de graphite, dont une taillée en pointe constituent la source de la vapeur de carbone. Elles sont chauffées par effet Joule sous un vide de l'ordre de 10^{-5} torr. La vapeur de carbone se condense sur un clivage de chlorure de sodium (NaCl) ou de chlorure de potassium (KCl). Le film séparé par dissolution de ce support dans l'eau, est ensuite transféré sur des grilles de carbone préparées de la façon suivante :

des rondelles de tissu sont carbonisées puis chauffées à 2900° C sous atmosphère inerte ce qui les rend conductrices et assure ainsi un bon écoulement des charges thermiques et électriques générées dans le microscope électronique (31). L'observation du film mince se fait à travers les mailles du tissu carboné formant le porte objet.

Après dépôt sur ces grilles, le film mince de carbone (dont l'épaisseur ne dépasse pas 150 \AA) est placé dans un creuset en graphite fermé et traité thermiquement suivant la procédure décrite en II .

2.2 Structure des films non chauffés

Lorsqu'ils sont très minces (épaisseur $< 150 \text{ \AA}$), les films de carbone sont amorphes (32, 33, 34), c'est-à-dire qu'ils ne comportent aucun domaine aromatique décelable en diffraction électronique ou par microscopie électronique. Leur structure correspond alors soit au modèle de Kakinoki (32) comportant un mélange aléatoire de liaison sp^2 (graphite) et sp^3 (diamant) soit au modèle de Polk (35, 36) établi pour les semi-conducteurs amorphes à structure tétraédrique (c'est-à-dire formé d'un ensemble de tétraèdres et qui se caractérise par une satisfaction presque parfaite de la valence chimique des atomes, qu'on obtient à condition de permettre une distorsion des angles de liaison) la figure 9 représente ces deux modèles de liaison dans le film mince de carbone.

Lorsque leur épaisseur atteint ou dépasse 500 \AA , les films de carbone ne sont plus amorphes. On montre en effet (37, 38, 39, 40, 41)

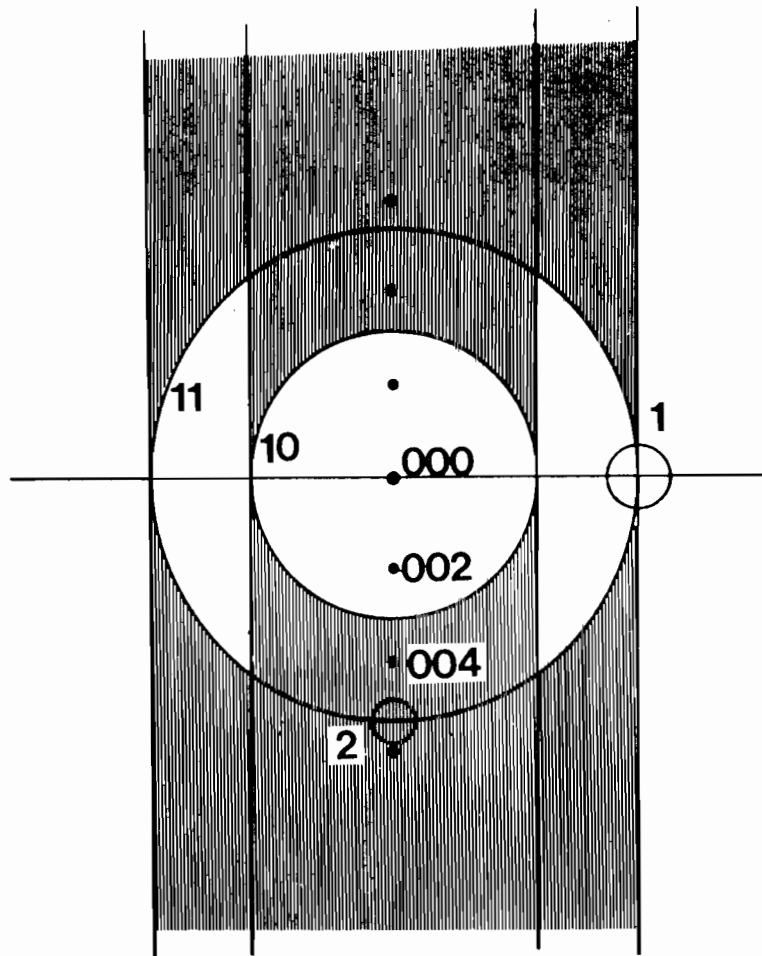


Figure 10 - Schéma d'un diagramme DEAS de fibre
(d'après [9]).

qu'ils sont alors aromatiques et turbostratiques, formés de petits empilements de quelques couches aromatiques d'environ 10 Å de diamètre. Cette différence de structure avec les films minces peut en partie s'expliquer par la différence de vitesse d'évaporation : les vitesses d'évaporation rapides (films minces) favorisant la préparation de structures extrêmement désordonnées, tandis que les vitesses d'évaporation lente utilisées pour la préparation des films épais (41) ne permettent pas d'obtenir une véritable hypertrempe.

2.3 Evolution thermique

Entre l'ambient et 1000° C, tous les films de carbone acquièrent une structure turbostratique caractéristique de la plupart des carbones traités à cette température. Ils sont constitués de petits paquets de couches aromatiques d'une dizaine de cycles, empilées par deux ou par trois, composant les unités structurales de base (ou USB). Toutes sont orientées parallèlement au plan de dépôt du film. En effet, lorsque le film est intact et perpendiculaire au faisceau incident, son diagramme de diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS) ne comporte que deux anneaux 10 et 11 (encart correspondant à la région 2 du cliché 3 planche I) plus ou moins dissymétriques aux grands angles suivant que l'orientation du film est ou non parfaitement perpendiculaire au faisceau incident (annexe IV, p. 149). Lorsque le film se casse et se plisse ou s'enroule autour d'une direction quelconque AA' (cl. 3, pl. I), on obtient un diagramme de fibre où apparaissent deux arcs 002 et des traînées rectilignes diffuses 10 et 11. La figure 10 schématise un diagramme de fibre. Elle est à comparer au diagramme du pli (cl. 3, pl. I, région 1). L'absence des réflexions hkl indique un ordre uniquement bipériodique et par conséquent une structure turbostratique. L'absence de réflexions 00l dans un film intact perpendiculaire au faisceau incident et leur présence dans les régions plissées indiquent une orientation préférentielle de couches aromatiques parallèle au plan du film.

Les images en fond noir (cl. 4, pl. I) et en franges de réseau (cl. 5, pl. I) mettent en évidence les unités structurales de base sous forme de petits domaines lumineux d'environ 10 Å qui apparaissent dans les plis (empilements de couches vues sur la tranche) et sous forme de petits paquets de deux ou trois franges de 10 Å ou moins de long. Les unités

structurales de base sont arrangées parallèlement au plan du film avec des joints de torsion et d'inclinaison provoquant une désorientation suffisante pour créer des couches distordues plus grandes ayant ainsi une texture en zig-zag caractéristique.

Traité à des températures supérieures à 1000° C, le film mince de carbone évolue vers une structure bipériodique parfaite (disparition de la texture en zig-zag) puis vers une structure tripériodique de graphite polycristallin. Le travail de sortie qui est une propriété électronique qu'on peut relier à l'état de la couche individuelle (34) montre que les couches sont subitement extrêmement parfaites (la valeur du travail de sortie atteint celle du graphite) après un traitement thermique à 2000° C. Cette température correspond à l'instant où la structure en zig-zag est soudainement balayée par la migration vers les bords des défauts rassemblés aux joints de torsion et d'inclinaison. Au dessus de 2100° C, les couches aromatiques sont raides et parfaites ; la comparaison des clichés 1 et 2 de la planche II illustre ce changement brusque.

En diffraction électronique, le film mince donne des diagrammes où apparaissent d'abord des ordres $00l$ de plus en plus élevés (cl. 3, pl. II), témoignant de la diminution des distorsions ; ces réflexions sont de plus en plus fines, du fait de l'accroissement du nombre de couches dans les petits empilements. Au dessus de 2000° C, les diagrammes montrent la modulation progressive des bandes hk à l'emplacement des réflexions hkl (cl. 4, pl. II) puis leur résolution en réflexions hkl fines (cl. 5, pl. II). Enfin, la croissance du diamètre L_a des cristallites qui s'accélère après 2100° C se traduit par la ponctuation des anneaux hkl .

En fond noir 002, les petits domaines répartis au hasard dans les plis et dans leur voisinage immédiat se transforment progressivement en petites bandes d'égale épaisseur dans lesquelles apparaissent des franges de Bragg (flèches sur l'encart cl. 4, pl. I). Ceci montre une croissance en épaisseur des unités structurales de base qui arrivent à former un seul empilement dans toute l'épaisseur du film. Les franges de réseau 002 montrent le même phénomène de croissance du nombre N de couches par empilement.

En fond noir 10 et 11 (cl. 6 à 9, pl. II), on observe soit des franges de moirés (annexe III, p. 145) dues à la superposition des couches aromatiques en désordre turbostratique, franges dont les limites correspondent aux limites de chaque empilement (cl. 6, pl. II), soit des franges de moirés dues à la superposition également par rotation de cristallites

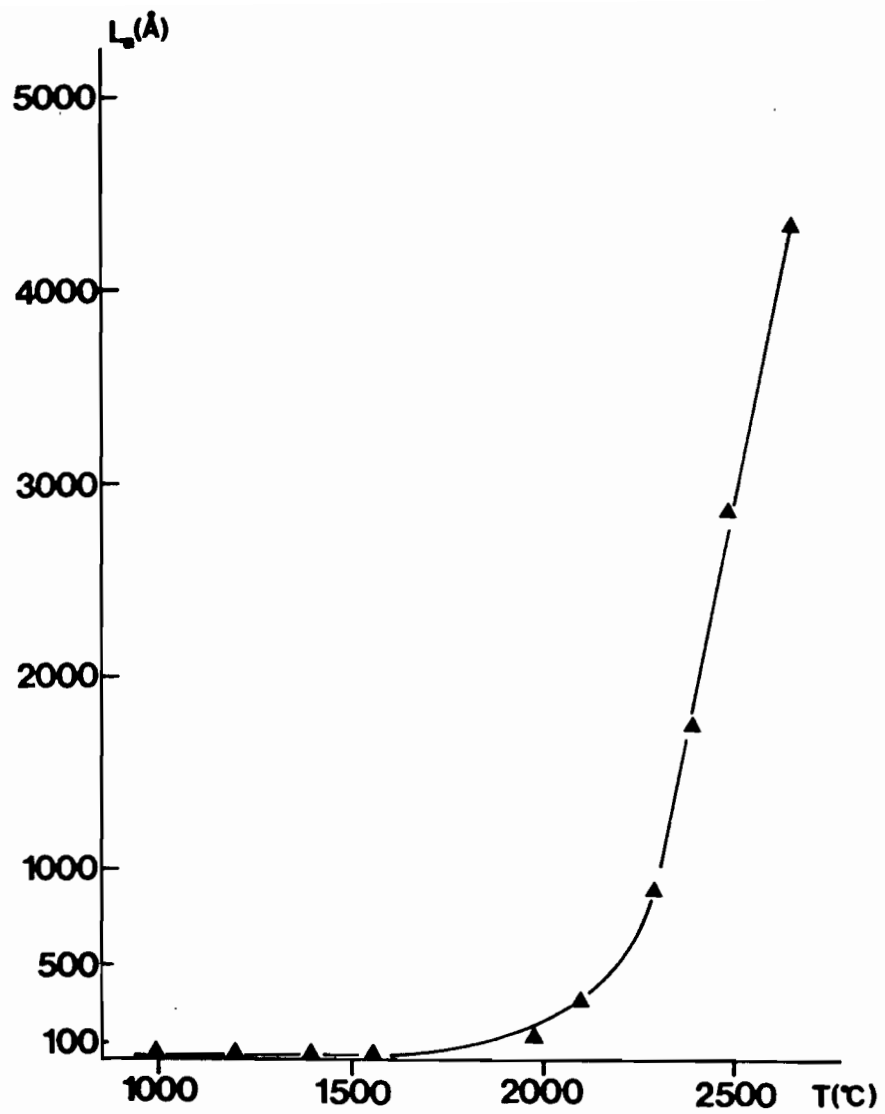


Figure 11 - Variation de L_a en fonction du traitement thermique (d'après [49]).

de taille croissante au-dessus de 2000° C (cl. 7 et 8, pl. II). Ces dernières franges sont simples lorsqu'il s'agit de la superposition de deux cristallites (flèche simple sur le cliché 7 de la planche II). Lorsqu'il s'agit de la superposition de trois ou plusieurs cristallites, les franges de moirés deviennent très complexes (flèches doubles sur le cliché 7). Enfin lorsqu'il n'y a aucune superposition, le cristallite apparaît homogène, plus ou moins lumineux suivant qu'il est plus ou moins proche de l'angle de Bragg (flèche sur le cliché 8). Les cristallites qui ne sont pas sous l'angle de Bragg correspondent aux régions sombres du film, du fait qu'ils n'émettent aucun faisceau diffracté. Il en va de même pour ceux dont aucun faisceau diffracté ne passe dans l'ouverture du diaphragme. Les franges de moirés disparaissent lorsque l'épaisseur des cristallites atteint celle du film de carbone (cl. 9, pl. II). Le diamètre moyen L_a de couches aromatiques croît extrêmement rapidement après 2000° C pour atteindre de très grandes valeurs (figure 11). Après un traitement thermique à 3000° C, le film mince de carbone présente toutes les caractéristiques d'un graphite polycristallin formé de très grands cristallites lamellaire parallèles au plan du film et en désordre azimutal complet.

La seule différence avec les films épais est que la graphitisation des films minces se produit à des températures plus élevées et que leur degré de graphitisation à température égale est donc toujours moindre.

3 - PYROCARBONES DE HAUTE TEMPERATURE

Les pyrocarbones de haute température sont en général obtenus par craquage thermique d'hydrocarbures au-dessus de 1800° C (42) sous une pression de quelques millimètres de mercure, dans un four à écoulement isotherme (qui comporte une chambre de réaction en forme de tube ou d'anneau parcouru par le mélange gazeux, le dépôt s'effectuant dans une zone de réaction où la température du gaz est la même que celle de la paroi). Pour éviter tout dépôt de noirs pendant la préparation de pyrocarbone, l'hydrocarbure est dilué dans un gaz porteur, l'hydrogène ou l'azote. On peut modifier l'état de surface et même plus généralement les propriétés du dépôt obtenu en le dopant au bore (43, 44). On obtient, dans ce cas, un matériau dont la distance intercouche \bar{d}_{002} est d'autant plus petite que le taux de bore utilisé pour ce dopage est élevé (44, 45, 46).

Observés perpendiculairement à la surface du dépôt en lumière polarisée, les pyrocarbones de haute température présentent une croissance

en cône qui peut être de deux types (47, 48) :

- une texture mononuclée où tous les cônes de croissance ont leur origine sur la surface du dépôt (cl. 1, pl. III),

- une texture polynuclée où certains cônes ont leur origine dans le dépôt même (cl. 2, pl. III).

Dans les deux cas, des coupes effectuées parallèlement à la surface du dépôt permettent de mettre en évidence l'aspect en "chou-fleur" de la surface de croissance de ces pyrocarbones. L'étude par diffraction de rayons X montre que ces dépôts sont formés de couches déposées à peu près parallèlement au plan du substrat, avec une désorientation moyenne variant selon les conditions de préparation.

3.1 Pyrocarbone massif

Le pyrocarbone massif que nous avons étudié a été préparé par Le Carbone Lorraine à 2100° C à partir de méthane dilué dans de l'hydrogène

3.1.1 *Dépôts non recuits*

Les couches aromatiques présentent dans ces dépôts des rayons de courbure macroscopiques conduisant à une désorientation moyenne à grande distance $\Delta\theta$ (qu'on mesure par la diffraction des rayons X) d'environ 30°. Au microscope optique, le dépôt a un aspect compact. La diffraction des rayons X, comme la diffraction électronique (cl. 3, pl. III), montre que le pyrocarbone a une structure turbostratique (bipériodique) mais avec des réflexions 00 l très fines. La finesse de ces réflexions s'explique par le fait que l'épaisseur d'un empilement parfait est très grande. Malgré cette structure uniquement bipériodique, les franges de réseau 002 (cl. 3, pl. III) montrent que les couches aromatiques ne présentent aucune texture en zig-zag visible. Elles sont raides et presque parfaites, comme celles des films de carbone traités au-dessus de 2100° C (voir cl. 2, pl. II). En fond noir 10 et 11, les observations permettent de mettre en évidence des franges de moirés de rotation couvrant toute la surface du dépôt. Ces franges s'interrompent par endroits et il apparaît de nombreuses régions sombres fléchées (cl. 5 et 6, pl. III) généralement allongées dans une direction perpendiculaire à la direction des franges de moirés (figure 12a) ; quelle que soit la partie de l'anneau 11 interceptée par le

$$2\rho \sin 27^\circ$$



Figure 12a - Forme des franges de moirés des pyro-carbones de haute température en fond noir 11.

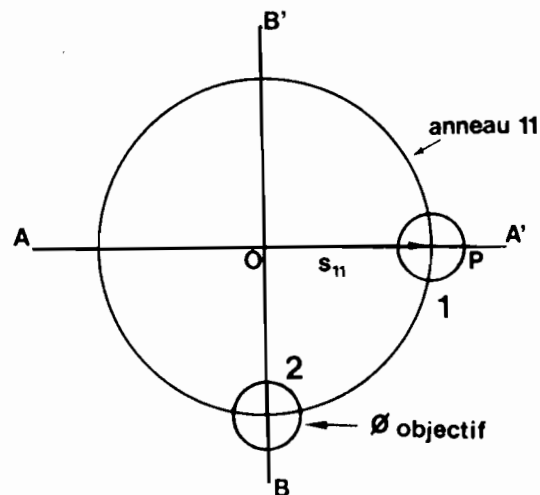


Figure 12b - Position du diaphragme objectif sur l'anneau 11.

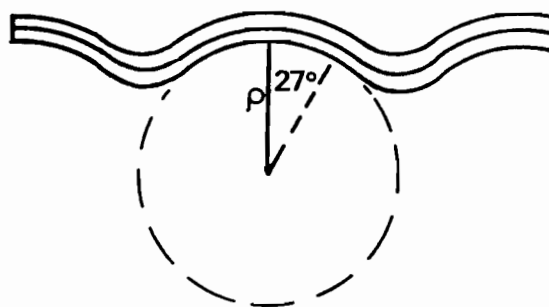


Figure 12c - Forme de l'objet déduite des images en fond noir.

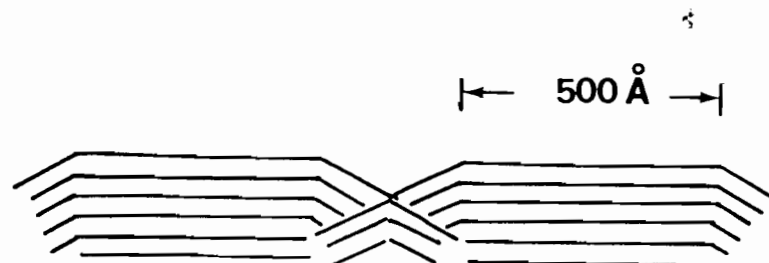


Figure 13 - Schéma des couches aromatiques dans un micro chou-fleur.

diaphragme objectif, on observe ces régions sombres dont l'allongement est toujours perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{s}_{11} passant par le centre du diaphragme objectif (figure 12b). Lorsqu'on utilise une platine goniométrique pour incliner la préparation autour d'un axe BB' (figure 12b), les régions sombres pour une inclinaison nulle de l'échantillon s'allument et se recouvrent de franges au fur et à mesure de l'inclinaison de la préparation. Au contraire ces franges disparaissent dans les régions où on les observait initialement. De ce "déplacement" de régions sombres, on déduit que la particule est irrégulièrement courbée autour de BB' comme le montre la figure 12c et que par conséquent, le faisceau diffracté 11 émis par ces régions sombres échappe au diaphragme objectif lorsqu'il dépasse le point P (figure 12b). On peut calculer le rayon de courbure ρ autour de BB' à partir des valeurs de $|\vec{s}_{11}|$ et de $|\vec{OP}|$ connaissant le diamètre du diaphragme dans le plan du diagramme de diffraction, soit $0,2 \text{ \AA}^{-1}$. Lorsque le diaphragme objectif est placé en position 1, les faisceaux diffractés 11 lui échappent pour un angle d'inclinaison de l'échantillon égal à $\pm 27^\circ$ (49). En fond noir, les franges de moirés s'interrompent à ce moment. Leur longueur est $2\rho \sin 27^\circ$, ce qui donne une valeur de ρ voisine de 500 \AA (figure 12, a et c). Aux positions 1 et 2 du diaphragme objectif sur l'anneau 11 (figure 12b) correspondent respectivement en fond noir les images des clichés 4 et 5 de la planche III. On trouve des courbures à peu près constantes et réparties de façon isotrope dans l'échantillon, limitant des régions d'environ 500 \AA de diamètre. On retrouve donc la texture en chou-fleur observée au microscope optique mais à une échelle plus petite, avec un rayon de courbure ρ de l'ordre de 500 \AA et un diamètre L_a du même ordre comme le suggère la formule. La forme est cependant polyédrique comme l'exige la raideur des couches aromatiques (figure 13). Ce réseau de défauts qui couvre de façon presque homogène toute la surface du dépôt est mis en évidence par le cliché 6 de la planche III, obtenu en superposant deux clichés correspondant aux positions 1 et 2 du diaphragme objectif. On observe ainsi des contours fermés caractéristiques des bords de chou-fleur où les couches sont inclinées. Dans la suite de notre exposé, nous appellerons ce réseau de défauts "texture en micro-chou-fleur", par analogie avec la texture en chou-fleur observée au microscope optique (48). Lorsqu'on considère une particule où existent seulement des plis parallèles (par exemple à la direction AA' de la figure 12b), on observe en fond noir l'aspect du cliché 7 de la planche III. On sait qu'un pli (figure 14a)

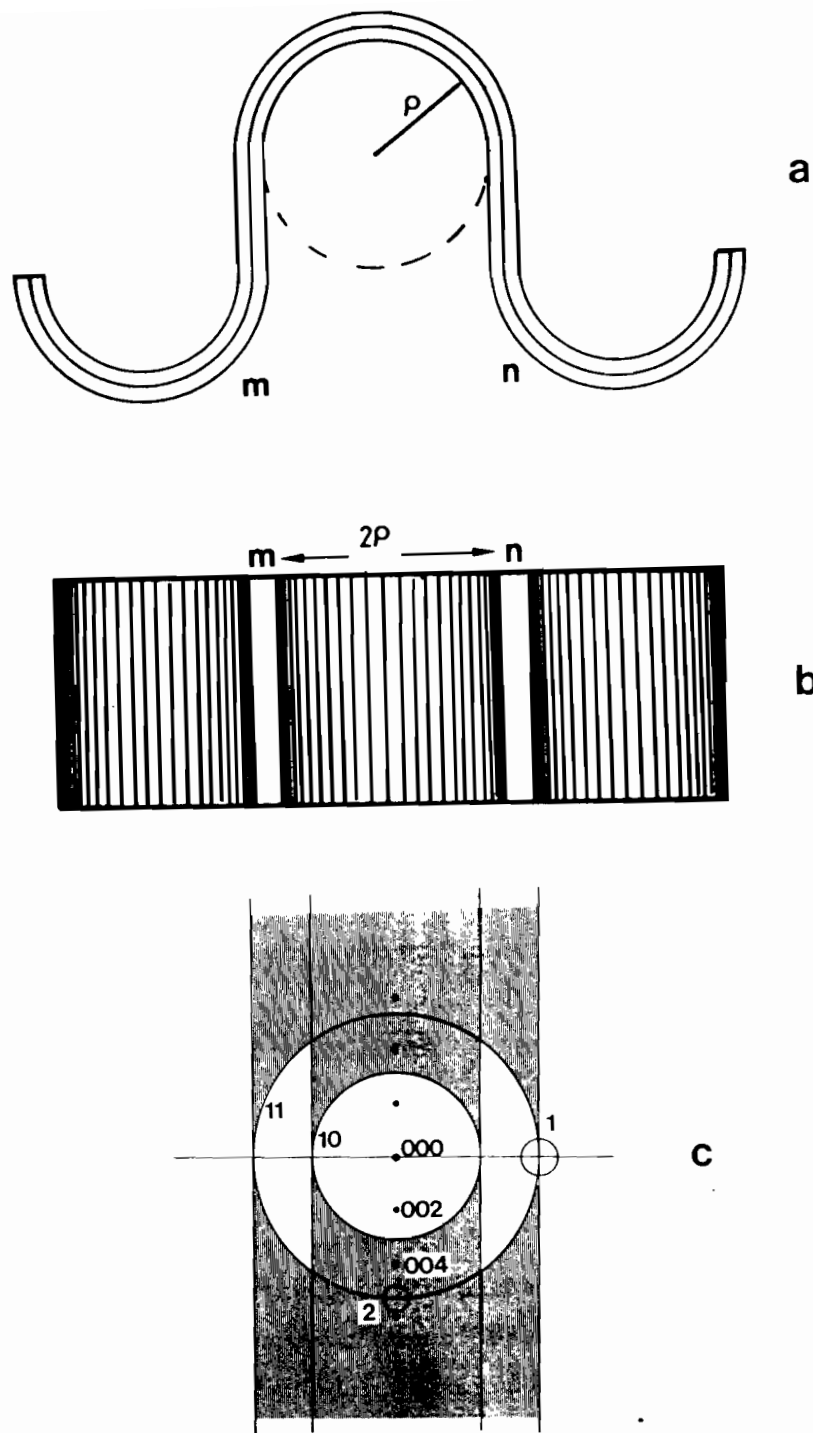


Figure 14 - Pyrocarbone fortement plissé.

- a . Texture de la région de plis.
- b . Image correspondante en fond noir 11 lorsque le diaphragme objectif se trouve en position 2 sur la figure 12b ou en position 1 sur la figure 14c.
- c . Rappel de la figure 10. Diagramme de fibre obtenu dans les régions où le pyrocarbone est fortement plissé (figure 14a).

donne en diffraction un diagramme de fibre (figure 10). Si on place le diaphragme objectif en position 1 de la figure 10 reproduite ci-contre (ce qui correspond à un diaphragme objectif en position 2 dans le diagramme de la figure 12b) et si le pli est suffisamment prononcé (figure 14a), les couches aromatiques resteront systématiquement sous l'angle de Bragg au fur et à mesure de leur inclinaison, jusqu'au moment où la ligne réciproque cesse de toucher la sphère d'Ewald (voir annexe p. 149). Ceci se produit pour les régions m et n de l'échantillon. Comme l'obliquité des couches croît en se rapprochant de m et n, les franges de moirés, vues en projection se rapprochent progressivement. Elles se fondent en une seule ligne lumineuse diffuse, avant de s'éteindre en m et n (figure 14b). On observe donc des domaines de moirés puis des bandes sombres (flèches sur le cl. 7, pl. III) limitées par deux bandes brillantes diffuses. Les régions de bandes sombres sont sous l'angle de Bragg 002 (étant quasiment parallèles au faisceau électronique incident) elles sont donc en contraste en fond noir 002.

3.1.2 Evolution thermique

Rappelons d'abord que la graphitisation progressive correspond à l'apparition d'un nombre croissant de paires de couches qui acquièrent soudainement la séquence AB du graphite et, par conséquent, la distance interfeuille de $3,354 \text{ \AA}$ (50). Ces paires de couches n'existent pas dans un carbone turbostratique, où l'espacement interfeuillets est de $3,44 \text{ \AA}$. Lorsque la température de traitement croît, la probabilité P de trouver une paire de couches aromatiques dans l'ordre du graphite augmente de zéro (valeur correspondant à la structure turbostratique) à un (qui correspond à la structure du graphite naturel), tandis que la distance interfeuillets \bar{d}_{002} décroît de $3,44$ à $3,354 \text{ \AA}$.

L'évolution thermique du pyrocarbone massif a été suivie par diffraction des rayons X et par microscopie électronique. Aux rayons X, on a d'une part mesuré \bar{d}_{002} à l'aide de la chambre Guinier de Wolff monochromatisée (voir annexe p.123) et d'autre part évalué P par comparaison visuelle avec le standard national GFEC -1, qui est un coke de brai de houille que nous avons réchauffé dans les conditions standard du laboratoire (c'est-à-dire avec une vitesse de montée en température de l'ordre de $20^\circ \text{ C mn}^{-1}$ et palier de 15 mn à la plus haute température de traitement). Le GFEC -1 a été choisi comme exemple de carbone progressivement graphitable. Les variations de P et de \bar{d}_{002} du standard national sont progressives et régulières, comme le montrent les courbes 1 des figures 15 et 16. Les courbes 2 de ces figures représentent respectivement les variations de P et de \bar{d}_{002} du

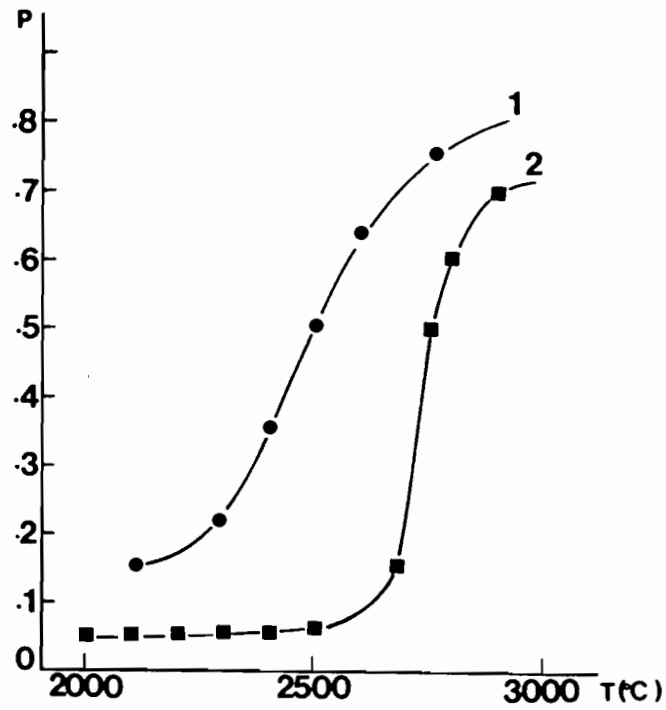


Figure 15 - Variation de P en fonction de la température de traitement T.
 - courbe 1, GFEC-1 chauffé au laboratoire
 - courbe 2, Pyrocarbone massif de haute température.

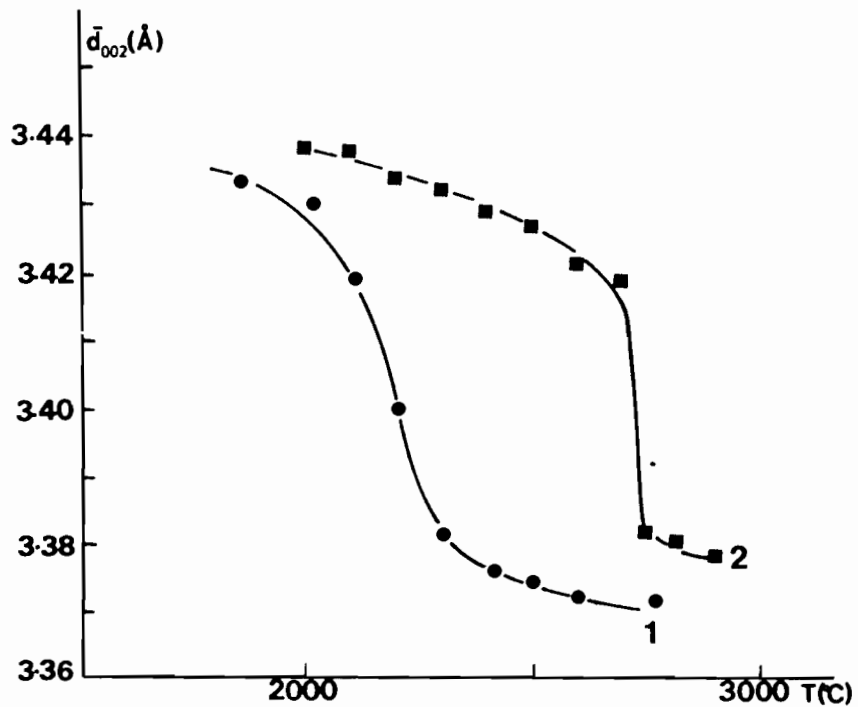


Figure 16 - Variation de \bar{d}_{002} en fonction de la température de traitement thermique T.
 - courbe 1, GFEC-1 chauffé au laboratoire
 - courbe 2, Pyrocarbone massif de haute température.

pyrocarbone massif de haute température. On voit immédiatement que dans nos conditions expérimentales, ce pyrocarbone n'est pas normalement progressivement graphitable. Il demeure d'abord turbostratique (1er stade) puis il devient soudainement partiellement graphitable seulement (2ème stade). La probabilité P_{\max} déterminée après un traitement thermique à 2800° C est de l'ordre de 0,7 tandis que \bar{d}_{002} est voisin de 3,38 Å. L'étude au microscope électronique montre que le passage du premier stade (turbostratique) au deuxième (partiellement graphité) correspond à la disparition de la texture en micro-chou-fleur qui est remplacée par un ensemble de cristallites plans séparés par des joints de grains (cl. 1, pl. IV). L'examen de nombreux fragments montre que dans toute la zone de transition entre l'état turbostratique et l'état graphitable, il se produit, en fait, une transformation hétérogène où coexistent côte à côte, dans la même particule, des régions à texture en micro-chou-fleur et des régions planes (cl. 2, pl. IV). Les diagrammes DEAS montrent qu'à toutes les températures, les régions à texture en micro-chou-fleur sont turbostratiques, tandis que les régions planes sont toujours partiellement graphitées, (bien qu'à des degrés différents). L'absence de régions partiellement graphitées en dessous de 2600° C permet de définir un stade I homogène, turbostratique entre 2000 et 2600° C. De même, l'existence d'une grande majorité de régions planes vers 2800° C permet de définir un stade II partiellement graphité. Entre ces deux stades la disparition soudaine, dans un nombre croissant de régions, de la texture en micro-chou-fleur assure le semblant de graphitisation progressive observé aux rayons X.

Le diamètre moyen des cristallites, mesuré en fond noir 11, varie très peu entre 2000 et 2600° C (il reste très proche de la taille du micro-chou-fleur), puis il augmente relativement rapidement entre 2600 et 2800° C et reste pratiquement constant après un traitement thermique à cette température (il ne change pratiquement pas après des traitements thermiques répétés à 2800° C). Les échantillons traités à 2800° C se caractérisent par une très grande hétérogénéité de la taille de cristallites dont le diamètre peut varier entre 1000 et 3000 Å environ dans une même région. Cette hétérogénéité est en partie due à l'existence de différents types de défauts (tilt et twist) introduits par la structure en micro-chou-fleur et par l'arrangement mutuel de ceux-ci. Ces deux facteurs sont tels qu'il existe (figure 13) des régions de très faible densité de défauts (correspondant aux "dômes" de chou-fleur) et des régions de très grande concentration de défauts (les frontières de chou-fleurs). Par un échange de matière et une

migration de certains de ces défauts, le traitement thermique favorise l'évolution du chou-fleur vers le cristallite plan, en même temps qu'il favorise la croissance de la taille des cristallites par addition d'une ou plusieurs unités de base (de la taille d'un micro-chou-fleur).

3.1.3 Traitements thermiques répétés à 2800° C

Un échantillon commercial LCL a été préparé par chauffes répétées d'un pyrocarbone massif de haute température à 2800° C (pyrocarbone n° 103 à 2800° C). L'échantillon que nous avons étudié a été traité dix fois à cette température et, chaque fois, avec un palier de traitement thermique de l'ordre d'une heure. Malgré ce traitement, la valeur de P reste inchangée et voisine de 0,7 (la modulation de la bande 10 à l'emplacement de la réflexion 103, caractéristique d'une probabilité P supérieure à 0,7, n'apparaît pas dans le diagramme de diffraction de rayons X), et la distance interplan \bar{d}_{002} reste égale à 3,38 Å. Cet échantillon diffère cependant de nos échantillons traités une seule fois à 2800° C avec un palier de 15 mn en ce qu'il est homogène en diffraction électronique et en fond noir 11.

3.1.4 Discussion

Les études cinétiques de la graphitisation isotherme des pyrocarbones effectuées par Fischbach (51) avaient déjà mis en évidence l'existence de trois stades distincts de graphitisation sans les expliquer : un premier stade caractérisé par une décroissance régulière de \bar{d}_{002} jusqu'à 3,37 Å, un deuxième stade où \bar{d}_{002} décroît jusqu'à 3,36 Å, et un dernier stade pour un traitement thermique supérieur à 3000° C, qui correspond à l'obtention du graphite. Ce dernier stade ne sera pas discuté ici dans la mesure où il est probablement dû à un mode de croissance sans rapport avec la graphitisation progressive : il s'agit d'une croissance en phase vapeur due à la très forte tension de vapeur du carbone (de l'ordre de 5 torr) au delà de 3000° C (52). Les stades que nous avons observés en effectuant des traitements isochrones (le premier stade correspond à une valeur minimum de \bar{d}_{002} égale à 3,42 Å et le deuxième à une valeur minimum de \bar{d}_{002} égale à 3,38 Å, qui reste inchangée même après des traitements thermiques répétés à 2800° C) ne correspondent pas aux stades observés par Fischbach, par suite des conditions cinétiques différentes (vitesse de chauffe et paliers différents). Malgré ces quelques désaccords, les résultats que nous avons

obtenus confirment ceux de Fischbach. Nos résultats permettent en outre d'expliquer la graphitisation très particulière des pyrocarbones massifs.

Les travaux du laboratoire ont montré (49,53) que deux conditions doivent être réunies pour que la graphitisation progressive puisse se produire au cours du traitement thermique d'un carbone. D'une part les dimensions des empilements de couches parfaites (USB) qui le constituent, doivent être très petites afin de faciliter la migration des défauts : d'abord celle des défauts interstitiels au-dessous de 2000°C (croissance de L_c) puis celle des défauts accumulés aux frontières entre USB adjacentes, éliminés au voisinage de 2000°C . D'autre part, ces USB doivent présenter une désorientation minimale entre elles pour que leur coalescence conduise à la croissance cristalline. Il s'ensuit qu'elles doivent donc être à peu près parallèles dans des zones aussi étendues que possible.

Dans un carbone graphitable comme le film mince de carbone, ces deux conditions sont remplies puisque les unités structurales de base sont des empilements de deux à trois couches d'environ 10 \AA de diamètre, associées avec des joints de torsion et d'inclinaison de moins de 20° et formant des couches distordues en zig-zag de très grande étendue. Dans le pyrocarbone massif de haute température, l'existence d'une orientation préférentielle à grande distance assure le respect de la deuxième condition. Mais l'existence des couches aromatiques raides et parfaites sur de très grandes distances (plus de 500 \AA , c'est-à-dire le diamètre d'une région parfaite de micro-chou-fleur) ne permet pas le respect de la première condition. Celle-ci n'étant pas remplie, le pyrocarbone massif de haute température ne peut pas être progressivement graphitable. Il graphite comme les anthracites (54) ou comme les carbones microporeux chauffés sous pression (55), c'est-à-dire soudainement. La graphitisation de ces derniers qui présentent des distorsions à peu près périodiques (pores aplatis des anthracites ou des carbones microporeux comprimés), s'explique par les contraintes de cisaillement à résultante non nulle qui se développent dans ces échantillons au cours du traitement thermique : au-delà d'une certaine température de traitement, l'énergie développée par ces contraintes permet la coalescence des pores et donc la réorganisation des régions lamellaires ainsi obtenues. Ainsi soudainement réorganisées, ces régions restent partiellement graphitées. Ensuite le nombre de régions planes croît progressivement et à la fin du traitement toute la masse devient homogène. Le pyrocarbone massif de haute température suit exactement le processus ; ses défauts périodiques sont dus à la texture en micro-choux-fleurs. En se relaxant au cours du traitement

thermique (principalement au-dessus de 2600° C), les contraintes accumulées aux frontières de micro-choux-fleurs permettent une graphitisation partielle. La transformation n'est complète qu'après chauffages répétés à 2800° C. La graphitisation du pyrocarbone massif de haute température (qui rappelle en fait à un changement de phase) se caractérise par un nombre croissant de micro-choux-fleurs qui deviennent individuellement plats. A chaque fois que ceci se produit, on passe soudainement de la structure turbostratique à une structure partiellement graphitée, correspondant à une valeur de P de l'ordre de 0,7. La croissance des régions graphitées au sein d'une matrice turbostratique rend compte de l'apparence continue du phénomène suggéré par l'étude aux rayons X. P croît réellement par sauts et dans un nombre croissant de régions. Mais ceci ne peut être mis en évidence que lorsqu'on observe ces régions individuellement, par la diffraction électronique. On peut donc attribuer l'absence de graphitisation progressive des pyrocarbures de haute température à la seule rectitude des couches aromatiques parfaites de très grandes dimensions.

3.1.5 Remarque sur les pyrocarbures borés massifs

Rappelons que le bore, possédant un volume atomique voisin de celui du carbone, peut se substituer à ce dernier dans le réseau cristallin. On utilise cette propriété pour réaliser des alliages de pyrocarbures dopés au bore, avec des teneurs variant de 0 à 0,7 % (43). Les échantillons massifs que nous avons étudiés ont été préparés par LCL avec des teneurs en bore compris entre 50 et 6600 ppm. Alors qu'ils semblent homogènes aux rayons X, ces échantillons se caractérisent par une très grande hétérogénéité au microscope électronique, hétérogénéité d'autant plus marquée que le taux de bore utilisé pour la préparation de l'échantillon est élevé. Les diagrammes DEAS font apparaître simultanément les anneaux 10 et 11 des carbones turbostratiques et certaines réflexions de monocristaux de graphite. En fond noir 10 et 11 on observe des franges de moirés dues soit à la superposition de couches aromatiques des régions turbostratiques soit à la superposition de cristaux graphitiques. Les régions de microcristaux sont d'autant plus importantes que le taux de bore est élevé ce qui confirme l'amélioration de la graphitisation des pyrocarbures avec le taux de bore. Pour les taux de bore utilisés dans la préparation de ces échantillons, les pyrocarbures borés obtenus à 2100° C présentent pour l'essentiel la structure en micro-chou-fleur des pyrocarbures de haute température. Malgré leur hétérogénéité, ces pyrocarbures ne présentent pas de formation de carbure de bore. Leur graphitisation est aussi brusque que celle des pyrocarbures normaux (de haute température), mais plus ou moins tardive, suivant que le taux de bore est élevé ou non.

3.2 Pyrocarbones de haute température en couches minces

Selon Tesner (56) la formation de pyrocarbone résulte d'une compétition entre deux mécanismes de dépôt distincts :

- un premier mécanisme de nucléation homogène qui correspond à un degré de saturation élevé et qui conduit à une croissance de suies à partir de germes formés dans le gaz. Ceux-ci croissent pour former des particules de noir dont la taille et le degré d'association dépendent du degré de saturation (les particules de noir les plus fines et les plus dispersées sont obtenues pour les degrés de saturation les plus élevés, par exemple lors d'une chauffe rapide) ;

- un deuxième mécanisme de nucléation hétérogène qui conduit la formation de pyrocarbone par condensation directe sur les parois.

Il en résulte que les caractères d'un dépôt pyrolytique dépendent essentiellement :

- de la nature et de la concentration de l'hydrocarbure utilisé,
- de la température de pyrolyse,
- du temps de contact,

et du rapport entre la surface à couvrir et le volume occupé par le gaz.

Dans la préparation des pyrocarbones de haute température en couches minces pour revêtements de substrats RAD, les conditions optimales de dépôt ont été recherchées pour obtenir des couches à structure primaire non régénératrice. Dans ce but, on a fait varier les paramètres de dépôt cités ci-dessus, à l'exclusion du rapport entre la surface à couvrir et le volume occupé par le gaz (constant dans tous les cas). De façon générale, l'hydrocarbure utilisé dans cette étude a été le méthane : sa concentration a varié entre 50 et 100 % ; dans le premier cas, il a été utilisé en mélange avec l'hydrogène, dans le second, il a été utilisé seul. Un pourcentage intermédiaire a été représenté par l'utilisation du gaz de ville qui contient 80 à 98 % de méthane (57). De même on a fait varier le flux et la pression partielle du gaz, les facteurs qui commandent le temps de contact des espèces chimiques avec le substrat (47). Il faut enfin préciser que ces dépôts ont été effectués dans un four à écoulement isotherme à des températures comprises entre 1800 et 2400°.

Les résultats obtenus dans cette étude ont essentiellement été marqués par leur non reproductibilité : en effet lorsqu'on obtient une texture (par exemple la texture lamellaire comme celle des pyrocarbones massifs de haute température), celle-ci peut rester invariante pendant que les paramètres de dépôt varient ou varier alors que les paramètres restent inchangés.

Cette non reproductibilité des résultats n'a donc pas permis une étude plus approfondie de l'influence des différents paramètres sur les textures obtenues. Toutefois, on a pu observer que les lamelles des pyrocarbones préparés en utilisant du gaz de ville présentaient une organisation bidimensionnelle meilleure que celle des pyrocarbones obtenus avec le méthane seul (ou en mélange à 50%). Cette différence pourrait être due à une influence d'autres hydrocarbures contenus dans le gaz de ville.

Les dépôts en couches minces ont conduit à des microtextures extrêmement variées dont nous allons décrire les principales, avant de discuter de leurs conditions de dépôt. (Les clichés 3, 4 et 5 de la planche IV illustrent ces microtextures).

3.2.1 Microtexture lamellaire

Cette microtexture est celle des pyrocarbones lamellaires de haute température. Les dépôts en couches minces amincis perpendiculairement ou parallèlement au plan de dépôt montrent des décohésions entre paquets de couches (cl. 3, pl. IV) probablement dues aux contraintes développées au refroidissement du ruban. La formation de ces décohésions entre paquets de couches suppose que, par endroits, la composante de la contrainte suivant la direction perpendiculaire au plan de la couche aromatique est suffisamment importante pour vaincre les forces de liaison entre couches aromatiques (Van der Waals). A l'aide d'une platine goniométrique on a pu vérifier que les pores créés par ces décohésions s'étendaient pratiquement sur plusieurs micro-choux-fleurs.

3.2.2 Microtexture microporeuse

Elle se caractérise par des pores polyédriques de très petite taille (entre 50 et 100 Å environ) dont les parois ne dépassent pas 50 Å d'épaisseur. Cette texture rappelle celle des carbones durs (cl. 4, pl. IV).

3.2.3 Autres microtextures

Entre les deux textures précédemment décrites se trouvent une multitude de textures extrêmement variées et hétérogènes qui présentent, dans les échantillons broyés, un mélange aléatoire de régions lamellaires et de

régions poreuses, avec une majorité plus ou moins prononcée de régions lamellaires par unité de surface en projection. Cette majorité de lamelles suggère une orientation préférentielle statistiquement parallèle au support, confirmée par les échantillons préparés par amincissement ionique, où l'on trouve des diagrammes DEAS contenant des arcs 002. Les clichés 6 et 7 de la planche IV illustrent l'apparence des régions lamellaires dans ces micro-textures, tandis que les clichés 5 et 6 illustrent la variation de la taille des pores dans ces échantillons. Ces aspects et tous les intermédiaires possibles se trouvent en général en pourcentages variables dans tous les échantillons de pyrocarbone en couches minces.

3.2.4 Impuretés

Parfois, les dépôts en couches minces ont été perturbés par des effets parasites, comme la formation de carbone catalytique à partir d'impuretés métalliques présentes dans l'enceinte au moment du dépôt du pyrocarbone ou comme la formation des noirs de carbone. Rappelons que ces derniers sont des particules sphériques qui possèdent une texture en pelure d'oignon où toutes les couches aromatiques (formant des petits empilements turbostratiques d'environ 15 Å de diamètre) sont orientées concentriquement, parallèlement à la surface de la sphère (cl. 2, 3, 4, pl. V). En fond noir 002, on voit s'illuminer intensément deux secteurs opposés (cl. 3, pl. V), qui tournent du même angle et dans le même sens que le diaphragme objectif, lorsque celui-ci se déplace sur l'anneau 002 ; le cliché 4 de la planche V correspond à une rotation du diaphragme objectif de 90° par rapport au cliché 3. Les noirs de carbone sont issus d'une décomposition thermique ou d'une combustion incomplète d'hydrocarbures (58, 59). Quant au carbone catalytique (cl. 1, pl. V), il se caractérise par la formation d'une coque de carbone relativement fine qui épouse le contour de la particule métallique (qui est à l'origine de sa formation) et dont elle conserve l'empreinte (54, 60). Le carbone, très désorganisé issu du crackage d'hydrocarbures qui compose l'atmosphère de l'enceinte de dépôt (et qui possède sous cette forme un potentiel chimique beaucoup plus élevé que celui d'un carbone mieux organisé le pyrocarbone par exemple) est dissous par les particules métalliques des impuretés, puis précipité sous une forme mieux organisée, avec une structure bipériodique ou tripériodique parfaite (61, 62). La coque de carbone ainsi formée n'est décelable qu'en fond noir ou en visualisation de plans (cl. 1, pl. V).

3.2.5 Remarque sur les pyrocarbones borés en couches minces

Les pyrocarbones borés en couches minces, préparés avec des pourcentages de bore compris entre 0,05 et 0,5 % sont très hétérogènes et présentent, dans certaines régions, d'importantes quantités de microcristaux de carbure de bore (B_4C) identifiés par leurs diagrammes DEAS et par les franges de réseau qui y apparaissent et qui donnent par diffraction optique (annexe p. 128) des valeurs adéquates. Ces microcristaux sont entourés de coques de carbone (cl. 5, pl. V) qui sont probablement des coques de décomposition de carbure de bore (63). Dans toutes les régions sans carbure de bore, le pyrocarbone boré présente la même texture que celle des pyrocarbones "normaux" décrits précédemment.

3.2.6 Discussion sur les dépôts en couches minces

Les dépôts de pyrocarbones de haute température en couches minces ont d'abord été effectués sur de substrats fixes puis sur des substrats mobiles (64) dans le but d'homogénéiser l'épaisseur des couches. Ces dépôts ont tous été effectués dans un four à écoulement isotherme.

A de rares exceptions près, les échantillons obtenus se caractérisent, dans les deux cas, par une hétérogénéité de textures observées. Une telle hétérogénéité illustre d'une part les variations des conditions qui se produisent pendant le dépôt et d'autre part l'existence d'un gradient de composition qui se crée dans le four. Ces variations expliquent notamment les textures différentes obtenues pour des conditions de dépôt apparemment rigoureusement identiques. On voit ainsi qu'il est pratiquement impossible de définir de façon univoque les paramètres qui caractérisent les dépôts obtenus.

L'existence du gradient de composition qui existe dans l'enceinte du four est particulièrement mis en évidence dans le cas des pyrocarbones borés : dans ces derniers en effet on voit respectivement apparaître des régions parfaitement lamellaires et des régions avec des cristaux de carbure de bore. Une comparaison entre les échantillons en couches minces et les échantillons massifs permet de se rendre compte d'une plus grande sensibilité des premiers à l'hétérogénéité qui se crée dans un milieu de dépôt comme le four à écoulement isotherme. Cette sensibilité s'explique assez bien par la mesure où les couches minces correspondent aux premiers moments d'un dépôt de pyrocarbone massif. Bokros (47) a d'ailleurs montré que, dans ces premiers moments, les conditions de dépôt dépendent de la nature du substrat, de sa propreté et qu'elles varient d'un point à un autre du substrat.

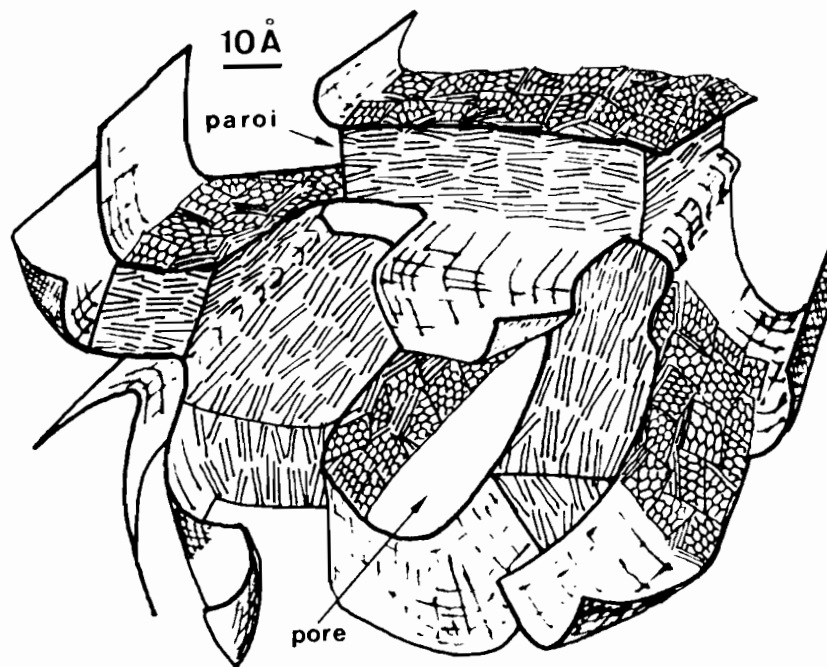


Figure 17 - Représentation d'un micropore (d'après [54]).

3.2.7 Conclusion

Le pyrocarbone massif de haute température, lamellaire, présente une texture de croissance en chou-fleur qui se retrouve à très petite échelle et que nous avons appelée texture en micro-chou-fleur. On retrouve parfois cette texture dans les dépôts en couches minces ; mais, le plus souvent, ces derniers sont un mélange dans lequel on rencontre, d'une région à une autre d'un échantillon et d'un échantillon à un autre, tous les intermédiaires possibles entre la texture lamellaire des pyrocarbones massifs de haute température et la texture microporeuse non orientée. Le modèle permettant de visualiser le passage des lamelles aux micropores est celui d'un paquet de feuilles de papier que l'on froisse progressivement (54, 55), la texture microporeuse correspondant au froissement maximal (figure 17). Tous les intermédiaires existent, correspondant à un degré de froissement continûment croissant du papier qui passe ainsi de la lamelle plane, puis distordue, à une porosité de plus en plus petite. Les textures que l'on obtient sont d'une part la conséquence du dépôt sur un substrat qui impose au carbone une orientation préférentielle à grande distance et d'autre part la conséquence de la nature des espèces chimiques en présence. Seuls les pyrocarbones isotropes sont insensibles à l'effet d'orientation du support. Comme dans les autres carbones (65), les textures possibles et en particulier les textures intermédiaires sont des textures poreuses dont le rayon de courbure décroît constamment jusqu'aux micropores (50 - 100 Å), tandis que la densité des pores par unité de volume augmente. Enfin la rectitude des couches est une conséquence de la température de dépôt ; en effet dans tous les pyrocarbones de haute température les couches aromatiques sont raides et droites comme celles des autres carbones chauffés au-dessus de 2000° C (41, 53), ce qui impose des pores polyédriques dans les échantillons poreux.

4 - PYROCARBONES DE BASSE TEMPERATURE

Les échantillons étudiés ici sont de deux types :

- des échantillons composites préparés au CRPP (Bordeaux) par densification de feutre (66) ou de tissus en carbone (67) (fibre ex-PAN), en vue d'obtenir des composites carbone - carbone (fibre de carbone - matrice en pyrocarbone). Ces échantillons ont été préparés à des températures comprises entre 1000 et 1200° C par le procédé de densification isotherme.

- des échantillons préparés en couches minces, en guise de revêtement du papyex des substrats RAD. Ces dépôts ont été effectués à des températures comprises entre 1000° et 1600° C.

4.1 Echantillons composites

De façon générale, les études au microscope optique en lumière polarisée des pyrocarbones de basse température permettent de distinguer trois textures principales (68, 69, 70, 71, 72) : la *structure laminaire rugueuse* (LR) qui présente une très grande anisotropie, la *structure laminaire lisse* (LL) qui se caractérise par une anisotropie plus faible que celle des pyrocarbones laminaires rugueux et la *structure isotrope* (I). Lorsqu'on examine entre nicols croisés une section polie des deux premiers types de dépôt, on observe l'apparition d'une croix noire similaire à celle obtenue en lumière convergente sur des cristaux uniaxes épais. Ces branches de la croix noire représentent les régions de l'échantillon où les couches aromatiques sont perpendiculaires au plan de polarisation du polariseur et de l'analyseur (chaque empilement de couches aromatiques est en effet assimilable à un cristal uniaxe négatif puisque n_o est dans le plan de la couche). L'existence de la croix noire est une conséquence de l'existence d'une orientation préférentielle des couches aromatiques parallèlement au substrat (fibre). De la rectitude et de l'homogénéité des branches de cette croix, on a déduit le degré d'orientation des couches aromatiques. C'est parce que cette orientation est relativement mauvaise dans les pyrocarbones du premier type que la croix noire qu'ils présentent est irrégulière (cl. 6, pl. V), d'où leur appellation de "laminaire rugueux". Au contraire,

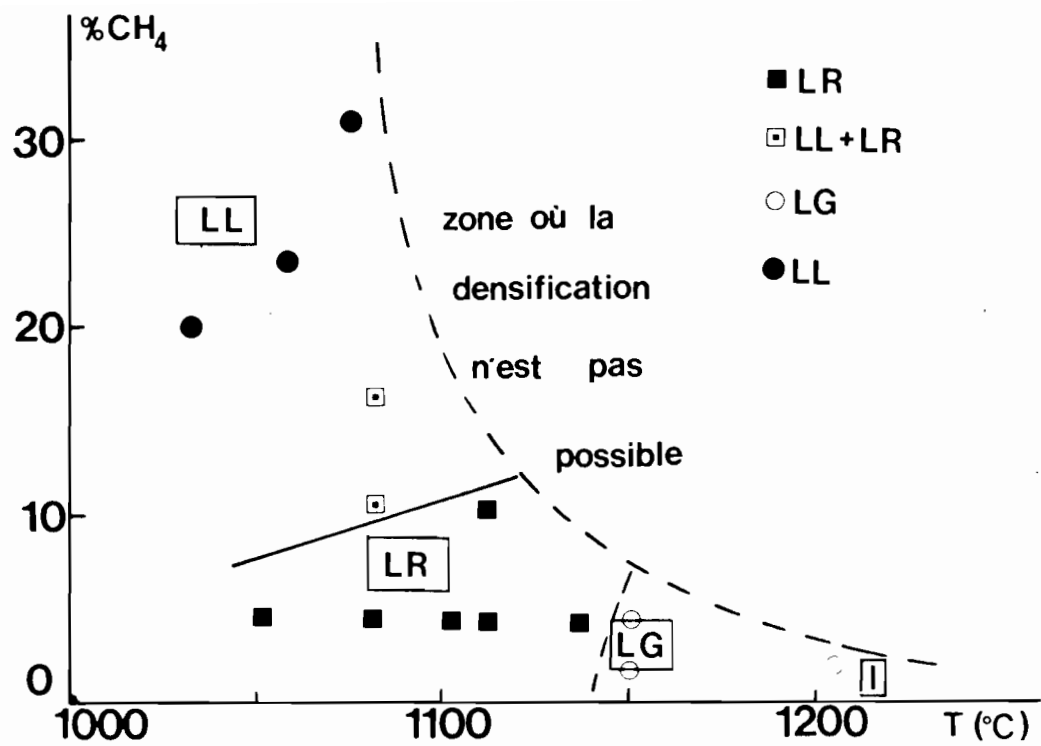


Figure 18a - Diagramme d'existence des pyrocarbones de basse température (d'après [66]).

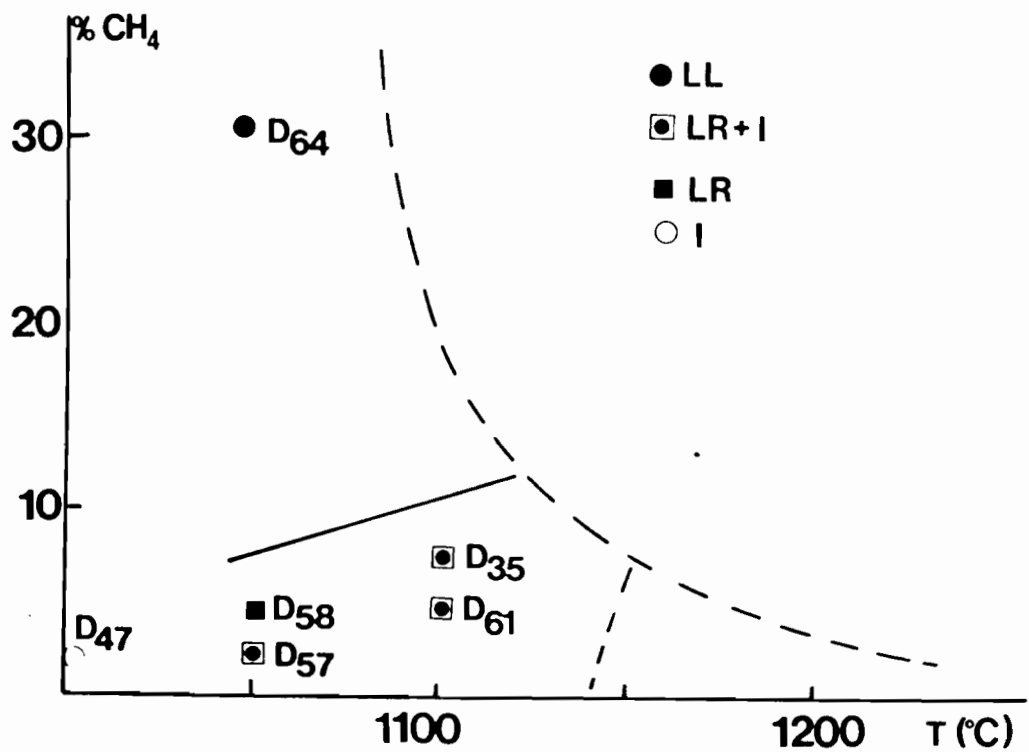


Figure 18b - Position des échantillons D dans le diagramme d'existence de Loll.

la croix noire présentée par les pyrocarbones du deuxième type est parfaitement définie et homogène (cl. 7, pl. V), ce qui explique leur appellation de "laminaire lisse". Les pyrocarbones isotropes se caractérisent en lumière polarisée par une image uniformément magenta lorsqu'on utilise une teinte sensible. Le microscope optique permet, en plus de ces trois types principaux, de définir toutes sortes de microtextures, principalement la microtexture laminaire granulée et des microtextures mixtes : la première présente une anisotropie plus ou moins importante et une croix noire irrégulière comme celle des pyrocarbones laminaires rugueux. Les sections polies longitudinales font apparaître de très petits grains de croissance orientés au hasard (47). Les textures mixtes sont constituées par un mélange de deux textures principales au moins (LL, LR, I) déposées en bandes alternées autour de la fibre. Dans le "diagramme d'existence" des pyrocarbones qu'il a établi (figure 18a), Loll place les pyrocarbones laminaires granulés entre les pyrocarbones laminaires rugueux et les pyrocarbones isotropes. Il considère cette microtexture (LG) comme un intermédiaire qui permet un passage continu des laminaires rugueux aux isotropes (échantillons PLS, PLN, PLR). De même, il place les textures mixtes à la frontière entre la texture laminaire rugueuse et la texture laminaire lisse, en les séparant de la première (LR) par une frontière franche.

Lorsqu'on compare les sections polies longitudinales des pyrocarbones laminaires lisses (cl. 7, pl. V) et celles des pyrocarbones laminaires rugueux (cl. 8, pl. V), on remarque que ces derniers présentent une texture en chou-fleur propre aux pyrocarbones lamellaires de haute température, texture qui n'existe pas dans les pyrocarbones laminaires lisses. On verra plus tard que ceci constitue la différence fondamentale entre les pyrocarbones laminaires rugueux et les pyrocarbones laminaires lisses.

Nous avons examiné les échantillons de pyrocarbone de basse température au microscope électronique, d'abord sur des échantillons broyés afin d'en connaître les divers constituants. L'arrangement mutuel de ceux-ci dans l'espace et leur mode de dépôt sur le support ont ensuite été déterminés sur des coupes à l'ultra-microtome. Ce sont les résidus de ces coupes qui nous ont enfin servi d'objet pour examen de vérification au microscope optique ou au microscope électronique à balayage. Les premières observations au microscope électronique en transmission montrent que les pyrocarbones de basse température sont tous des mélanges de deux phases, à l'exclusion de la fibre : une phase constituée par des lamelles et une phase

constituée par des pores. La présence simultanée de ces phases dans un échantillon rend assez difficile la caractérisation de ce dernier, dans la mesure où les moyens mis en oeuvre (rayons X et microscopie optique en particulier) tendent à "moyenner" les résultats obtenus. La microscopie électronique permet de mieux caractériser ces pyrocarbones, principalement par leurs phases majoritaires, qui induisent les propriétés caractéristiques de ces pyrocarbones. Dans la suite de cet exposé, la phase lamellaire sera décrite à partir des pyrocarbones laminaires rugueux, où elle est majoritaire, et la phase poreuse à partir des pyrocarbones isotropes et des pyrocarbones laminaires lisses.

4.1.1 Phase lamellaire

Une section transversale ou une fracture d'un pyrocarbone laminaire rugueux se présente au microscope électronique à balayage sous la forme d'une gaine composée de couches ondulées qui suivent la forme de la fibre (cl. 1, pl. VI).

Les échantillons broyés présentent essentiellement de grandes lamelles déposées à plat sur la membrane support, lamelles dont les plus fines peuvent se plisser. Les diagrammes DEAS des régions plissées montrent des réflexions 00 l dont les arcs sont très peu ouverts (cl. 2, pl. VI). Ceci indique une très faible désorientation mutuelle des couches toutes parallèles au plan de la lamelle. Dans les plis, les régions lamellaires des pyrocarbones de basse température donnent le plus souvent en fond noir 002 des images composées de bandes d'égale épaisseur parcourues par des franges de Bragg équivalentes à celles d'un film de carbone chauffé vers 1900° C. Ceci montre que les empilements γ contiennent un très grand nombre de couches aromatiques. Les franges de réseau 002 (cl. 3, pl. VI) illustrent l'existence de ce grand nombre de couches dans un empilement. Ces images permettent aussi de distinguer deux types de franges : on observe des régions majoritaires où les couches aromatiques sont parfaites sur des distances relativement grandes (~ 100 Å), mais où elles sont cependant très fortement ondulées, et des régions, très minoritaires, où les couches présentent la texture en zig-zag caractéristique des carbones graphitables (encart cl. 3, pl. VI). Ces deux types de région sont en général intimement liés et aléatoirement répartis dans un échantillon. Quelle que soit la région considérée, les lamelles présentent, en fond noir 10 et 11,

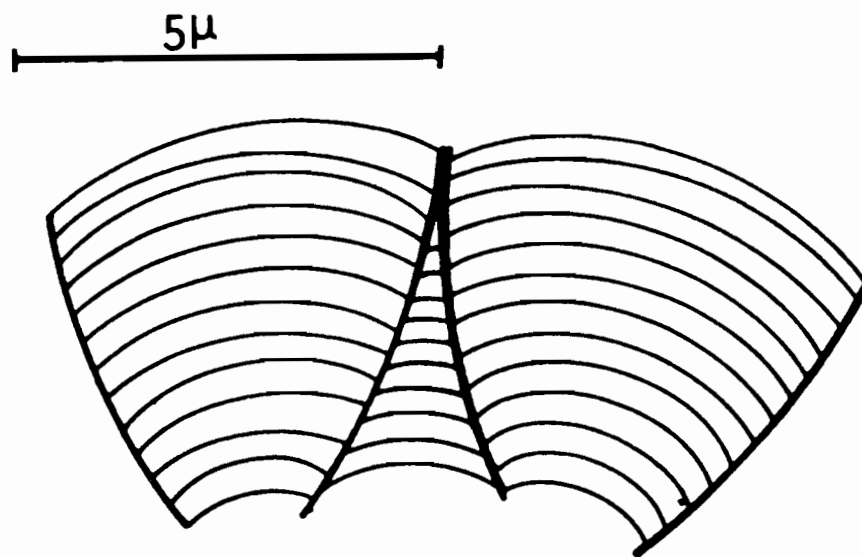


Figure 19 - Croissance en cône d'un pyrocarbone lamellaire (d'après [73]).

de petits domaines d'environ 100 \AA de diamètre. La texture en micro-chou-fleur est observable dans ces échantillons ; elle est cependant moins évidente, en fond noir 10 ou 11, que dans les pyrocarbones de haute température. C'est seulement dans les coupes au microtome qu'on la voit très clairement (flèches sur cl. 4, pl. VI).

En conclusion, les régions lamellaires des pyrocarbones de basse température présentent une texture exceptionnelle pour un carbone obtenu à ces températures de dépôt ($1000 - 1150^\circ \text{ C}$), du fait d'une part de la perfection des couches aromatiques, de leur faible désorientation et du nombre extrêmement élevé des couches dans un empilement ($N \geq 20$) et d'autre part, de l'importance des régions à grand rayon de courbure dépourvues de zig-zag. Cependant elles présentent des caractères propres aux carbones graphitables comme les films minces de carbone : très forte ondulation des couches, présence de quelques régions montrant les zig-zags caractéristiques des carbones graphitables et enfin taille des domaines parfaits relativement petite (100 \AA). En se basant sur ces résultats et sur les observations de microscopie optique, on peut représenter la phase lamellaire des pyrocarbones par le schéma de la figure 19 établi par David et al. (73) pour les pyrocarbones lamellaires de haute température. La croissance en cône se faisant autour d'une fibre dans nos échantillons, nous avons seulement représenté l'enveloppe de fin de densification de la fibre avec quelques-uns des derniers cônes de croissance.

4.1.2 Phase microporeuse

Les pyrocarbones isotropes sont essentiellement formés par cette phase, caractérisée par des pores de très petite taille (micropores d'environ 100 \AA de diamètre). En fond clair, elle présente, sur toute la surface de la particule, de petites bandes sombres représentant les régions de l'objet où les couches aromatiques sont vues sur la tranche (voir par exemple cl. 4, pl. IV). Ces bandes correspondent à une projection à deux dimensions de parois de pores perpendiculaires au plan d'observation. Les franges de réseau 002 permettent de mettre en évidence les couches aromatiques (en projection) qui constituent ces bandes et qui forment les parois des micropores (cl. 5, pl. VI). Ces parois sont fortement ondulées et parfaites sur de très petites longueurs (de 40 à 50 \AA), de sorte que les pores ne sont pas polyédriques comme dans les pyrocarbones isotropes de haute

température (comparer la rectitude des couches du cliché 5 à l'encart correspondant à un pyrocarbone isotrope de haute température). En fond noir 002 (cl. 6, pl. VI) les parois de pores sont à la limite entre l'apparition des bandes d'égale épaisseur présentent des franges de Bragg et les petits domaines des carbones mal organisés (on peut le vérifier en comparant le cliché 6 de la planche VI au cliché 4 de la planche I et à son encart). Rappelons que dans un carbone graphitable tel que le film mince de carbone, une telle texture ne se trouve que dans des échantillons traités au voisinage de 1600° C. Ainsi l'organisation structurale d'un pyrocarbone isotrope de basse température non traité est également en avance et comparable à celle d'un film mince de carbone traité à une température plus élevée (environ 1600° C). Les diagrammes de diffraction électronique à aire sélectionnée obtenus sur ces pyrocarbones (cl. 7, pl. VI) présentent, en plus des bandes hk des carbones turbostratiques, des anneaux 002 continus très intenses, caractéristiques de la désorientation statistique complète de couches aromatiques. En fond noir 10 et 11 les franges de moirés caractérisant la superposition des couches aromatiques ont un diamètre de 50 et 100 Å. Les coupes obtenues au microtome confirment cette texture hautement désordonnée.

Avec une texture en papier très froissé (54, 55), les pyrocarbones microporeux de basse température sont comparables aux carbones non graphitables (74). Ceci confirme les observations effectuées au microscope optique (66 à 72) où ils apparaissent isotropes.

4.1.3 Phase macroporeuse

Cette phase caractérise les pyrocarbones laminaires lisses. Au microscope électronique à balayage, les sections polies longitudinales (cl. 1a, pl. VII) ou transversales (cl. 1b, pl. VII) de cette phase présentent une texture caractérisée par l'absence de granulation et par la présence de pores qui peuvent atteindre jusqu'à 5µm de diamètre.

Les échantillons broyés donnent, au microscope électronique en transmission, des fragments non isométriques qui se déposent à plat sur la membrane support de la grille porte-objet. Ces fragments sont composés d'une majorité de zones planes (ce qui explique la forme généralement lamellaire) et de régions poreuses d'étendue inégale. Les pores qui apparaissent dans ces régions sont eux-mêmes de taille variable (cl. 2, 3 et 4, pl. VII qu'on pourra comparer aux clichés 5, 6 et 7, pl. IV).

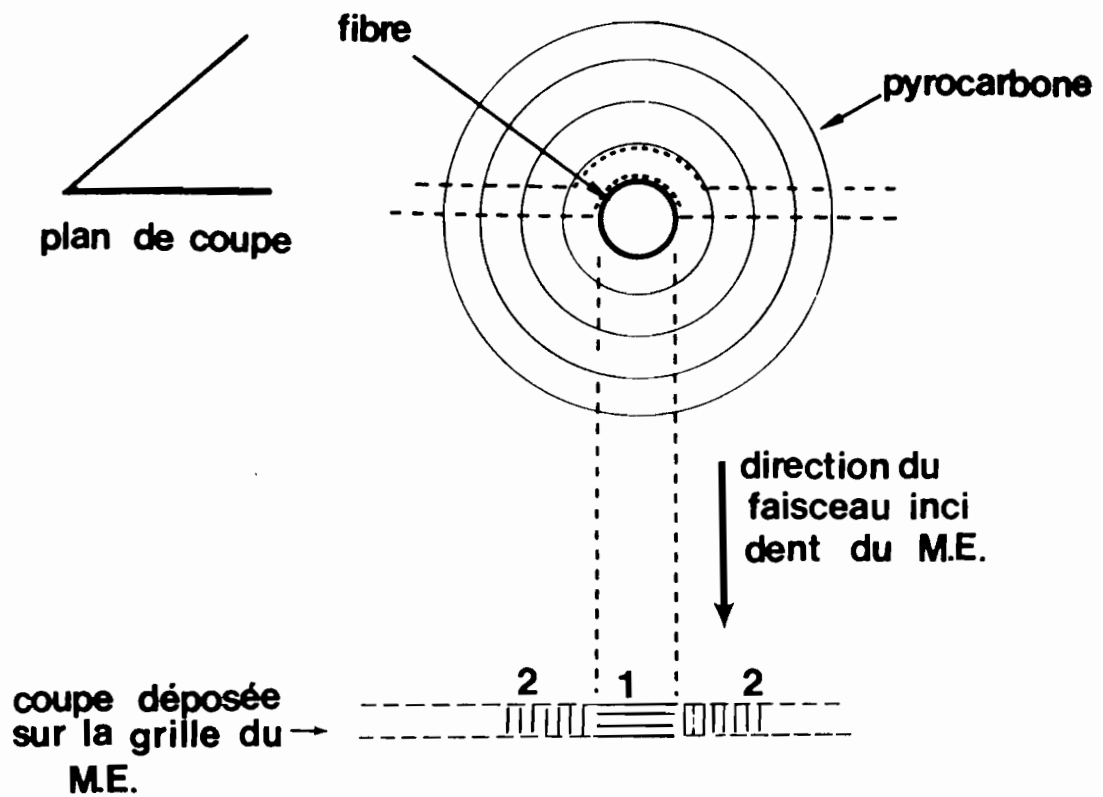


Figure 20 - Schéma de coupe d'un pyrocarbone "laminaire lisse" (à pores orientés).

Comparée aux fragments uniformément poreux des pyrocarbones isotropes, la texture caractéristique des pyrocarbones laminaires lisses présente un déficit global du nombre de couches aromatiques perpendiculaires à la surface du dépôt, ce qui se manifeste par un anneau 002 beaucoup moins intense (cl. 5, pl. VII à comparer au cl. 7, pl. VI).

L'observation des coupes minces longitudinales permet d'interpréter les images données par les échantillons broyés : ces coupes présentent en effet une alternance de bandes (cl. 1 et 2, pl. VIII) composées soit de régions où les couches aromatiques sont en majorité parallèles au plan de coupe soit de régions où une majorité de couches est orientée perpendiculairement à ce plan. Ces deux types de région sont respectivement repérées par les chiffres 1 et 2 sur les clichés 1 et 2 de la planche VIII et sur le schéma de la figure 20. Les régions de type 1 donnent des images identiques à celle obtenues sur les échantillons broyés. Elles sont en effet composées de petites régions planes et de régions poreuses irrégulièrement réparties et d'étendue variable (cl. 3, pl. VIII). Les régions de type 2 montrent de très grands pores aplatis suivant un plan (plan d'orientation du pore) parallèle à la direction de la fibre substrat (cl. 4, pl. VIII). La droite AB représente sur le cliché la trace du plan d'orientation du pore. On voit que dans ce plan le pore mesure plus de 1000 Å (ce qui rappelle la taille des petites zones planes observées dans les échantillons broyés) alors qu'il ne mesure que 500 Å en hauteur. A ces régions correspondent des diagrammes DEAS avec des arcs 002 (encart cl. 4, pl. VIII) matérialisant cette orientation privilégiée des couches aromatiques. Les clichés de fond noir 002 (cl. 5 et 6, pl. VIII) correspondent à deux positions du diaphragme objectif à 90° l'une de l'autre et dont la première est centrée sur l'arc ; ils illustrent clairement l'existence d'une majorité de couches parallèles au plan d'orientation du pore et d'une minorité de couches perpendiculaires à ce plan. Les couches aromatiques qui forment ces parois de pores présentent la même ondulation marquée à grande échelle, que dans les régions lamellaires caractérisant les pyrocarbones laminaires rugueux (cl. 7, pl. VIII). On peut interpréter les données fournies par les coupes en se basant sur le schéma de la figure 20 : on sait qu'il est difficile de réaliser une coupe longitudinale de fibre (75) du fait que celle-ci tend à se déchausser sous l'effet du couteau. Comme l'enrobage est ici essentiellement assuré par le pyrocarbone, l'adhésion est particulièrement mauvaise. On n'observe donc jamais de coupe

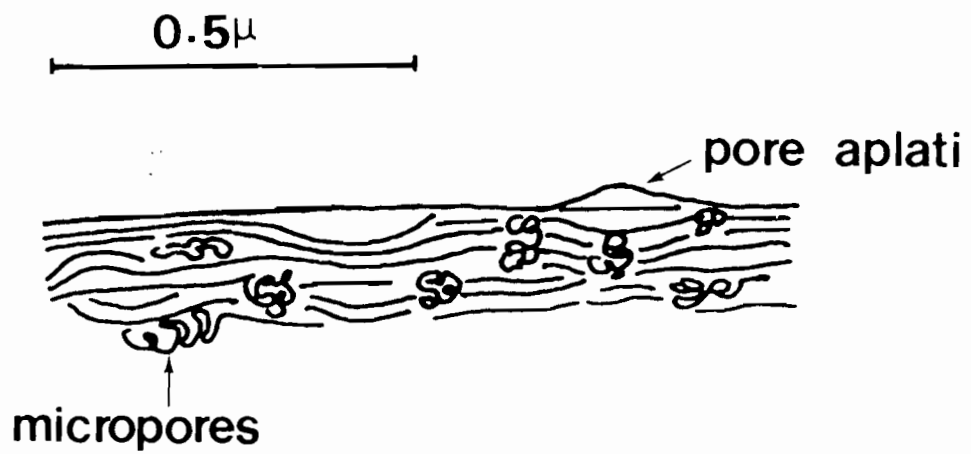


Figure 21 - Représentation de la croissance d'un pyro-carbone "laminaire lisse" (à pores orientés).

longitudinale de fibre mais seulement des fragments identifiables, bien qu'irréguliers. Lorsque l'angle d'attaque du couteau est tangentiel à la fibre, le pyrocarbone présente une forte tendance à l'arrachement. Dans ces conditions, on obtient donc simultanément une réplique de la fibre avec la couche de pyrocarbone qui correspond aux régions de type 1 (indexées 1 sur le schéma de la figure 20) et une coupe transversale du pyrocarbone qui correspond aux régions de type 2. On explique ainsi les régions 1 et 2 des clichés 1 et 2 de la planche VIII. En combinant tous les résultats obtenus au microscope électronique à balayage et au microscope électronique en transmission, on peut représenter la texture caractéristique du pyrocarbone laminaire lisse par la figure 21 ; on justifie ainsi l'existence des zones planes (avec de grands pores aplatis lorsqu'ils sont vus sur la tranche) mélangés à des zones poreuses d'étendue variable.

4.1.4 Texture des pyrocarbones laminaires granuleux

La microscopie optique place cette texture comme intermédiaire entre la texture lamellaire (qui caractérise les pyrocarbones laminaires rugueux) et la texture microporeuse des pyrocarbones isotropes, du fait qu'on y observe une croix noire irrégulière comme dans les pyrocarbones laminaires rugueux d'une part et du fait qu'ils sont constitués de très petits grains qui les rapprochent de la texture microporeuse des pyrocarbones isotropes d'autre part (47, 66).

Au microscope électronique, les échantillons broyés sont très hétérogènes et se présentent généralement sous la forme d'un mélange très aléatoire de fragments entièrement microporeux et des fragments entièrement lamellaires. Ces fragments sont de très grande taille (environ $1\mu\text{m}$). Ils atteignent ainsi le pouvoir séparateur du microscope optique et deviennent visibles. On observe donc une certaine anisotropie due aux régions lamellaires, qui se manifeste par l'apparition de la croix noire et de très petits grains. Les pyrocarbones laminaires granuleux sont un mélange dans lequel des régions voisines ont crû avec des textures différentes.

| 1 Nomenclature des échantillons (1, 2) | 2 Texture au M. O. (1) (1, 2) | 3 Texture au M. E. | 4 Densité (1) | 5 Conductivité $\sigma \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (1) | 6 Anisotro magnét. (1) |
|--|---|--------------------------------------|---------------------|---|---------------------------------|
| n° 2 | LL | $\underline{l} + \underline{pa} + p$ | 1.98 | 550 | 12 |
| D 64 | LL | $\underline{l} + \underline{pa} + p$ | | | |
| PLF | LL + LR | $\underline{l} + \underline{pa} + p$ | 1.98 | | 15 |
| PLG | LL + LR | $\underline{l} + \underline{pa} + p$ | 1.98 | | 16 |
| PLD | LR | $\underline{l} + (p)$ | 2.07 | | 18 |
| PLE | LR | $\underline{l} + (p)$ | 2.07 | | 18 |
| PLL | LR | $\underline{l} + (p)$ | 2.06 | 840 | 20 |
| D 58 | LR | $\underline{l} + \underline{pa} + p$ | | | |
| D 35 | LR + I | $\underline{l} + p$ | | | |
| D 57 | LR + I | $\underline{l} + \underline{pa} + p$ | | | |
| D 61 | LR + I | $\underline{l} + \underline{pa} + p$ | | | |
| PLP | LG | $(\underline{l}) + p$ | 1.52 | | 8 |
| PLR | LG | $\underline{l} + p$ | 1.73 | 180 | 10 |
| PLS | LG | $(\underline{l}) + p$ | 1.51 | 155 | 5 |
| D 47 | I | p | | | |
| PLT | I | p | 1.46 | 100 | 2 |

TABLEAU 1

1 - Résultats obtenus par Loll (66)

2 - " " " " Trinqucoste et Delhaes (67).

4.1.5 Textures mixtes

Lorsqu'on les examine au microscope optique ou au microscope électronique à balayage, les textures mixtes se présentent sous la forme d'une superposition de deux ou plusieurs textures types faciles à différencier (cl. 1, pl. IX). Au microscope électronique en transmission les échantillons broyés sont un mélange de particules individualisées de chacune des phases décrites ci-dessus. Les coupes longitudinales permettent de mettre en évidence l'alternance des phases qui se déposent alors de façon consécutive (cl. 2, pl. IX). Ce cliché représente à petite échelle un fragment de coupe longitudinale (cf schéma de la figure 20 p.). Les régions 1 et 2 sont les régions caractéristiques d'un pyrocarbone laminaire lisse qui ont été décrites précédemment (cf cl. 1 à 7, pl. VIII). La région 3 agrandie dans le cliché 3 (avec en encart le diagramme DEAS qui lui correspond) est une zone lamellaire caractéristique de pyrocarbone laminaire rugueux. Cette région est caractérisée par des couches aromatiques vues sur la tranche, d'où la présence d'arcs 002 extrêmement intenses dans le diagramme DEAS. L'examen du cliché 2 permet de voir que ces bandes sont irrégulières et discontinues. Elles peuvent présenter des micro-régions ("nids") de structure différente qui illustrent l'extrême hétérogénéité de ces échantillons (cl. 2, pl. IX). L'existence de ces "nids" témoigne d'une variation très localisée des conditions de dépôt.

4.1.6 Caractérisation des échantillons composites

Comme nous venons de le voir, les échantillons composites de pyrocarbone que nous avons étudiés sont très hétérogènes et comportent à des degrés divers deux au moins des différentes phases décrites ci-dessus (lamelles, micropores et pores aplatis). Nous rassemblons dans le tableau ci-contre (tableau 1) les résultats obtenus par diverses méthodes dans l'étude de ces échantillons.

La colonne 1 présente la nomenclature des échantillons, telle qu'elle a été établie par Loll (66), Trinquecoste et Delhaes (67) à partir des observations au microscope optique. La texture déduite de ces observations, qui est la base de la classification du tableau 1, est rappelée dans la colonne 2. La texture observée au microscope électronique est résumée dans la colonne 3 : nous avons appelé les lamelles planes l , les

micropores p et les pores aplatis pa. Les morphologies présentes en abondance sont soulignées d'un trait, celles sans indication sont en quantité moyenne tandis que celles entre parenthèses sont rares. Un pyrocarbone laminaire rugueux devrait être composé uniquement de lamelles ℓ , un pyrocarbone isotrope de micropores p et un pyrocarbone laminaire lisse de pores aplatis pa. Les trois dernières colonnes indiquent respectivement la densité, la conductivité électrique et l'anisotropie magnétique de certains de ces échantillons déterminée par Loll (66).

En examinant ce tableau, on observe un désaccord entre le classement de la colonne 2 (microscopie optique) et le classement suggéré par les colonnes suivantes. Rappelons que la microscopie optique place les pyrocarbones laminaires rugueux en intermédiaires entre les pyrocarbones laminaires lisses et les pyrocarbones isotropes. A l'inverse, la microscopie électronique qui montre que le rayon de courbure des couches aromatiques décroît progressivement lorsqu'on passe des pyrocarbones lamellaires (laminaires rugueux) aux pyrocarbones microporeux (isotropes) en passant par les pyrocarbones laminaires lisses (à pores orientés) place ces derniers en intermédiaires entre les deux autres. Le microscope électronique montre ainsi que ces pyrocarbones suivent le modèle du papier froissé (que nous avons rappelé au paragraphe 3.2.7 p. 31). Le classement des échantillons donné par l'examen au microscope optique montre une contradiction apparente avec les résultats obtenus au microscope électronique. Cette contradiction avec la microscopie optique subsiste si l'on compare ces résultats à ceux obtenus dans la détermination de quelques propriétés physiques : on remarque ainsi que la densité des échantillons, la conductivité électrique et l'anisotropie magnétique croissent des pyrocarbones isotropes aux pyrocarbones laminaires rugueux en passant par les pyrocarbones laminaires lisses, suivant ainsi la classification donnée par la microscopie électronique. Ce sont ces contradictions qui font l'objet de la discussion du paragraphe ci-dessous.

4.1.7 Discussion - Conclusion

La limitation du pouvoir séparateur du microscope optique (quelques milliers d'ångströms) explique pourquoi celui-ci ne permet pas de mettre en évidence certaines textures composant les échantillons que nous avons étudiés (cf tableau 1). Le microscope optique ne "voit" en effet

que les régions dont l'étendue dépasse, en taille, son pouvoir séparateur (ceci a permis de définir les textures mixtes : LR + LL, LR + I etc...). De même, ceci explique la contradiction apparente observée, dans l'étude des pyrocarbones laminaires rugueux et lisses, entre les résultats de microscopie optique et les résultats de microscopie électronique. Rappelons qu'au microscope optique les pyrocarbones laminaires rugueux présentent une croix noire irrégulière qui suggère une orientation des couches médiocre, tandis que les pyrocarbones laminaires lisses se caractérisent par une croix noire parfaitement définie suggérant une très bonne orientation des couches. Comme tous les carbones, les pyrocarbones présentent, d'une part, une anisotropie locale qui gouverne l'aptitude à la graphitisation et qui ne peut être étudiée qu'au microscope électronique et, d'autre part, une anisotropie à longue distance observable au microscope optique et qui peut être accidentelle. Du fait de leur texture lamellaire, les pyrocarbones laminaires rugueux se caractérisent par une très bonne anisotropie locale. Par contre l'existence de choux-fleurs de plusieurs micromètres de diamètre provoque une grande désorientation sur leurs bords mise en évidence au microscope optique. A l'inverse, les pyrocarbones laminaires lisses formés de pores irrégulièrement aplatis de quelques centaines d'angströms (et qui ne présentent pas de texture en chou-fleur) se caractérisent par une anisotropie locale beaucoup moins bonne que celle des pyrocarbones laminaires rugueux, mais par une orientation à grande distance homogène. Dans la mesure où le microscope optique ne "voit" que l'anisotropie statistique à grande distance, l'examen des pyrocarbones laminaires se résume à deux aspects : soit à l'observation des désorientations mutuelles des couches introduites par les choux-fleurs qui peuvent être vues individuellement dans les pyrocarbones laminaires rugueux : on obtient alors une croix noire irrégulière ; soit à l'observation d'une texture généralement orientée : on obtient alors la croix noire parfaitement régulière des pyrocarbones laminaires lisses. C'est l'existence d'une orientation homogène à grande distance mais très médiocre qui explique que la biréfractance est bien moindre en section longitudinale pour les pyrocarbones laminaires lisses (comparer les cl. 7 et 8, pl. V). En effet les indices optiques observés sont alors des indices moyens plus petits que n_o et n_e obtenus en faisant la moyenne des projections de n_o et n_e de chaque empilement de couches aromatiques sur le plan de la section polie.

L'existence de trois textures principales (lamellaire, poreuse aplatie et poreuse) que nous avons caractérisées précédemment n'implique pas trois mais seulement deux formes de croissance dont la compétition conduit à toutes les variétés possibles. La première forme de croissance correspond à une extension latérale très rapide de la couche aromatique et aboutit à la formation d'un pyrocarbone lamellaire, la seconde rencontrée également dans tous les carbones (65), se caractérise par une tendance prononcée à la courbure et conduit à un pyrocarbone isotrope. Le pyrocarbone laminaire lisse résulte de la compétition statistiquement aléatoire, au sein d'une même couche de croissance et à très petite échelle, de ces deux formes de croissance. Ceci provoque en effet une association de couches planes assez grandes (1000 à 5000 Å) plus ou moins disjointes (ce qui correspond aux grands pores aplatis) et de nappes très tordues (microporosité locale). Enfin, la compétition par zones beaucoup plus étendues soit dans une même couche de croissance (texture granuleuse), soit d'une couche de croissance à l'autre (textures mixtes), conduit à multiplier indéfiniment les classements basés sur les observations au microscope optique. Cette hypothèse amène à revoir le classement du tableau 1 en considérant comme termes extrêmes les lamelles et les petits pores et à suggérer un nouveau classement donné dans le tableau 2.

L'instabilité de croissance observée de façon générale par microscopie électronique dans tous ces carbones pourrait être liée aux difficultés de maintenir constantes les conditions de dépôt. En effet une variation de la concentration de 5 % environ ou une variation de la température de dépôt de quelques dizaines de degrés (66, 67) suffit à changer la texture au cours du dépôt. On verra plus loin que les mêmes problèmes ont été rencontrés de façon encore plus marquée pour les revêtements en couches minces des substrats R A D.

Au terme de cette étude au microscope électronique, il apparaît intéressant de discuter des diverses microtextures observées, d'abord en fonction des conditions de dépôt, en nous appuyant sur le diagramme d'existence des pyrocarbures de basse température établi par Loll (66), ensuite en tenant compte des modèles de dépôt proposés par d'autres auteurs.

Le modèle de dépôt proposé par Liebermann (68) pour les

pyrocarbones de basse température préparés par densification de substrat poreux admet que ces carbones résultent principalement du dépôt d'espèces aromatiques et acétyléniques. La compétition entre ces deux types d'espèce est représentée par le rapport $R = \frac{C_2 H_2}{C_6 H_6}$.

Ce modèle admet qu'en l'absence de formation de noirs, on obtient un pyrocarbone laminaire lisse pour un dépôt majoritaire d'espèces aromatiques (ceci correspond à un rapport $R \leq 1$) et qu'il se forme un pyrocarbone isotrope pour un dépôt majoritaire d'espèces acétyléniques ($R \geq 10$), le pyrocarbone laminaire rugueux correspondant à un dépôt en quantités pratiquement égales de ces deux espèces. On voit donc que la microtexture laminaire rugueuse est supposée intermédiaire entre la microtexture laminaire lisse et la microtexture isotrope. C'est sur cette base que Loll (66) a établi le diagramme d'existence des pyrocarbones de basse température (figure 18a) dans lequel la microtexture laminaire rugueuse se trouve en position intermédiaire entre les deux autres, avec d'une part, une frontière franche la séparant de la texture laminaire lisse et, d'autre part une frontière mal définie avec la texture microporeuse. Le modèle de Liebermann et le diagramme de Loll prévoient l'obtention dans certaines conditions de microtextures parfaites et pures (sans mélange). Or l'examen au microscope électronique basé sur l'observation à très petite échelle montre qu'il n'en est rien et que tous les pyrocarbones sont un mélange plus ou moins important des deux phases extrêmes lamellaire et à tendance "sphérique". Cette hétérogénéité confirme la présence dans l'enceinte de dépôt de plusieurs espèces chimiques dont les plus importantes pourraient être les espèces acétyléniques et aromatiques évoquées ci-dessus (76) mais elle remet en cause le diagramme d'existence des pyrocarbones de basse température, notamment dans ses frontières, ce qui constitue aussi une remise en cause du modèle de dépôt proposé par Liebermann. Dans la mesure où ces derniers ont été établis et vérifiés par les observations de microscopie optique, on retrouve ici la contradiction des résultats de microscopie optique et les résultats de microscopie électronique. Rappelons que les premiers sont basés sur la régularité de l'image (croix noire) obtenue entre polariseur et analyseur croisés : croix noire lisse et régulière pour les pyrocarbones laminaires lisses, irrégulière pour les pyrocarbones laminaires rugueux et inexistante pour les pyrocarbones isotropes.

On a remarqué que lorsqu'on tient compte des propriétés physiques (anisotropie optique et magnétique, conductibilité électrique, densité etc... (tableau 1)), elles ne s'accordent pas avec la classification obtenue au microscope optique. En revanche, elles suivent parfaitement la classification obtenue à partir de l'examen des microtextures au microscope électronique. Ces résultats confirment encore la parfaite liaison entre les propriétés électroniques et la microtexture des échantillons déjà observée dans les autres travaux du laboratoire.

Dans son modèle, Liebermann propose un dépôt d'espèces aromatiques pures pendant la préparation des pyrocarbones laminaires lisses. Il explique la porosité des pyrocarbones isotropes par le fait qu'ils sont issus d'un dépôt d'espèces acétyléniques. Si ce modèle était juste, on devrait observer une absence totale de porosité dans les pyrocarbones laminaires lisses, ce qui est inexact. On peut donc penser que ce sont eux qui se forment à partir d'un mélange d'espèces aromatiques et acétyléniques, ce qui les placerait comme nous le suggérons en intermédiaires entre les pyrocarbones isotropes et laminaires rugueux.

Le modèle de dépôt de pyrocarbone proposé par Grisdale (77) explique mieux les textures obtenues au microscope électronique : selon ce modèle en effet, il se forme au cours de la pyrolyse, dans l'atmosphère du four, plusieurs espèces chimiques allant des molécules aromatiques aux complexes de haut poids moléculaire avec peu d'hydrogène, espèces difficiles à différencier en pratique du carbone qui se dépose. La pression de vapeur de chaque espèce diminue lorsque sa taille augmente et que son taux d'hydrogène diminue. La pression partielle des différentes espèces augmente avec le temps de réaction et peut atteindre une valeur suffisante pour provoquer leur condensation en "gouttelettes". Le noir de carbone correspond à la pyrolyse de cette gouttelette tandis que le pyrocarbone est lié au dépôt de celle-ci sur une surface (17).

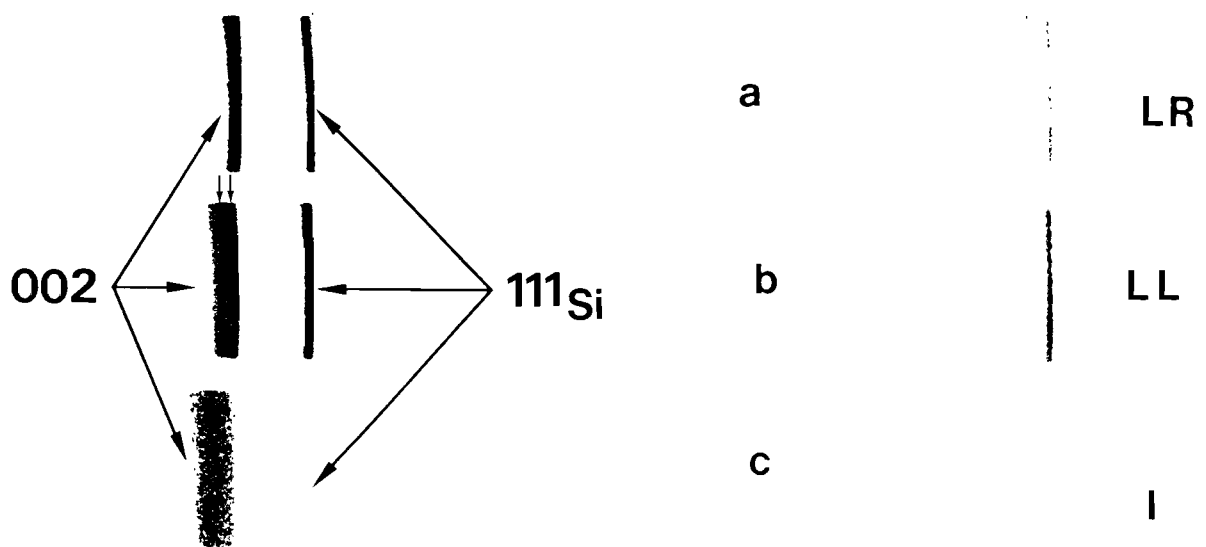


Figure 22 - Aspect de la réflexion 002 des pyrocarbones de basse température aux rayons X, après traitement thermique à 2800°C.

- a . Pyrocarbone "laminaire rugueux".
- b . Pyrocarbone "laminaire lisse".
- c . Pyrocarbone isotrope.

4.2 Evolution thermique

L'évolution thermique des pyrocarbones de basse température a été suivie par la diffraction de rayons X d'une part puis par la diffraction des électrons et par les techniques de microscopie électronique en fond noir d'autre part (voir annexe II, P. 128).

4.2.1 Diffraction des rayons X

Nous avons rassemblé dans le tableau 2 les données du tableau 1 complétées par les résultats obtenus dans l'étude de ces échantillons par diffraction des rayons X (colonnes 4 à 8). Lorsqu'on examine les échantillons non traités thermiquement, on remarque qu'ils sont tous uniformément turbostratiques et homogènes. Après un traitement thermique au-dessus de 2200° C, les pyrocarbones de basse température se subdivisent en trois grandes catégories différenciées par l'aspect de la réflexion 002 du diagramme de rayons X obtenu en utilisant une chambre Guinier-de Wolff monochromatisée. La première catégorie se compose des échantillons qui présentent deux réflexions 002 respectivement large et fine (figure 22b), la deuxième se compose des échantillons qui présentent une seule réflexion 002 fine (figure 22a) et la dernière des échantillons qui ont une seule réflexion 002 large (figure 22c). Dans tous les cas, la raie fine se déplace vers les grands angles lorsque la température de traitement de l'échantillon croît tandis que la raie diffuse reste pratiquement stable. La première est attribuable à un carbone progressivement graphitable et la seconde à une phase non graphitable. Ainsi, en étudiant la réflexion 002 des diagrammes de rayons X, on a pu différencier les phases graphitable et non graphitable, en évaluer l'importance relative et mesurer la distance intercouches aromatiques \bar{d}_{002} (en utilisant le silicium comme étalon interne). Nous avons donc reporté dans les quatre colonnes relatives aux résultats de diffraction des rayons X (tableau 2), les données obtenues après un traitement thermique au-dessus de 2700° C. La colonne 4 indique le nombre de phases distinctes observées (voir éventuellement enregistrement en annexe), la colonne 5 donne l'intensité relative de la raie fine tandis que la colonne 6 donne l'intensité de la raie diffuse. Ces intensités sont soit très fortes (TF), fortes (F), faibles (f), très faibles (tf) soit extrêmement faibles (ttf). La colonne 7 donne la valeur de \bar{d}_{002} minimale atteinte

| 1 Nomenclature | 2 Texture au M. O. | 3 Texture au M. E. | 4 Nombre de Phases | 5 Intensité de la phase graphitable | 6 Intensité de la phase non graphitable | 7 \bar{d}_{002} min | 8 P_{max} |
|-------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|--|--|-----------------------------|----------------|
| D 47 | I | p | 1 | 0 | TF | 3.43 | 0 |
| PLT | I | p | 1 | 0 | TF | 3.43 | 0 |
| PLP | LG | (l) + p | 1 | 0 | TF | 3.43 | 0 |
| PLS | LG | (l) + p | 2 | tff | TF | 3.44 | 0 |
| D 64 | LL | $\underline{l} + \underline{p} + p$ | 2 | f | TF | 3.38 | 0.25 |
| D 57 | LR + I | $\underline{l} + \underline{p} + p$ | 2 | F | F | 3.38 | 0.4 |
| PLR | LG | $l + p$ | 2 | TF | F | 3.37 | 0.5 |
| D 58 | LR | $\underline{l} + \underline{p} + p$ | 2 | TF | f | 3.38 | 0.5 |
| n° 2 | LL | $\underline{l} + \underline{p} + p$ | 2 | TF | F | 3.37 | 0.55 |
| PLG | LL+LR | $\underline{l} + \underline{p} + p$ | 2 | TF | f | 3.38 | 0.65 |
| PLF | LL+LR | $\underline{l} + \underline{p} + p$ | 2 | TF | tf | 3.37 | 0.7 |
| D 35 | LR + I | $\underline{l} + p$ | 2 | TF | tf | 3.38 | 0.7 |
| D 61 | LR + I | $\underline{l} + \underline{p} + p$ | 2 | TF | tff | 3.37 | 0.8 |
| PLD | LR | $\underline{l} + (p)$ | 1 | TF | 0 | 3.37 | 0.8 |
| PLE | LR | $\underline{l} + (p)$ | 1 | TF | 0 | 3.37 | 0.8 |
| PLL | LR | $\underline{l} + (p)$ | 1 | TF | 0 | 3.37 | 0.8 |

TABLEAU 2

8
P_{max}

après un traitement thermique à 2700° C au moins. La dernière colonne enfin donne la valeur de la probabilité P évaluée en utilisant la chambre cylindrique Debye et Scherrer.

0

0

0

0

0.25

0.4

0.5

0.5

0.55

0.65

0.7

0.7

0.8

0.8

0.8

0.8

Dans les résultats de la colonne 7 (valeur de \bar{d}_{002} minimum après traitement thermique à $T \geq 2700^\circ \text{C}$), on n'observe pratiquement pas de variation de \bar{d}_{002} de la raie fine ; par contre, en considérant la colonne 8 (valeur de P_{max}), on remarque que P varie très fortement (entre 0 et 0,8). C'est à partir de cette valeur que les échantillons ont été classés dans le tableau 2. Ce tableau montre que les pyrocarbones laminaires rugueux les plus propres (qui ne comportent pratiquement que des lamelles) correspondent aux valeurs les plus élevées de P ($P \sim 0.8$). Les pyrocarbones isotropes correspondent aux valeurs de P nulles. On trouve entre ces deux textures les laminaires granulées et les textures laminaires lisses auxquelles il faut ajouter les diverses textures mixtes. Les laminaires granulées se rangent soit avec les pyrocarbones isotropes lorsqu'elles comportent une majorité de zones à très petits pores, soit avec certains laminaires rugueux lorsque la quantité de lamelles qu'elles contiennent devient notable. Cette texture est donc bien un mélange simple des phases lamellaire et poreuse. Les pyrocarbones laminaires lisses s'étagent entre $P = 0.25$ et $P = 0.7$, probablement en fonction de l'importance relative de diverses phases composant ces échantillons .

Les résultats de diffraction des rayons X s'accordent assez bien avec les résultats de microscopie électronique, dont ils représentent une moyenne quantitative, et avec la valeur croissante de l'anisotropie optique. Avec ces résultats, on retrouve la contradiction de classement déjà observée entre la microscopie électronique et la microscopie optique dont les résultats, basés sur la forme de la croix noire observée en lumière polarisée, présentaient les pyrocarbones laminaires rugueux comme intermédiaires entre les pyrocarbones laminaires lisses (à croix noire parfaite et régulière) et les pyrocarbones isotropes (sans croix noire).

4.2.2 Microscopie et diffraction électroniques

On peut suivre indépendamment l'évolution thermique de chaque phase présente dans un échantillon pourvu qu'elle s'étende de façon homogène sur toute la zone délimitée par le diaphragme de sélection utilisé pour la diffraction électronique, soit environ sur une région de 1 μm

de diamètre (voir annexe p 123). Pour toutes les températures de traitement thermique, nous avons ainsi examiné tous les échantillons en séparant du mieux possible les lamelles des pores de toutes tailles.

Pour les régions lamellaires, lorsque la température de traitement croît, les réflexions $00l$ s'affinent et font apparaître des orages de plus en plus élevés. On voit ensuite l'apparition des ponctuations sur les anneaux hk , ponctuations reliées à l'augmentation du diamètre des couches aromatiques. Et, comme dans les films de carbone, les diagrammes DEAS montrent aussi l'apparition progressive des modulations hkl des bandes hk . En fond noir 002 les rares régions de plis donnent des bandes d'égale épaisseur parfaites et les couches aromatiques deviennent totalement raides. En fond noir 10 et 11 les images montrent le passage d'une structure bipériodique (2D) à une structure tripériodique (3D) : les petites franges de moirés qui étaient, au départ, dues à la superposition de couches individuelles et qui forment des paquets très courts de direction uniforme dans toute la zone d'observation occupent ensuite des domaines bien délimités pour la direction et la période de franges. Ils correspondent à la superposition de cristallites. Comme dans tous les carbones graphitables, la croissance des microcristaux s'accélère particulièrement après 2000°C et, dans certaines régions, après un traitement thermique à 2900°C , on obtient des cristaux individuels de graphite de grande taille avec des moirés visibles en fond clair (flèches sur le cl. 6, pl. IX).

Les diagrammes DEAS des zones à très petits pores présentent des réflexions $00l$ larges et intenses, associées à des bandes hk très peu intenses et extrêmement diffuses. Ces diagrammes ne se modifient pratiquement pas au cours du traitement thermique. Jusqu'à 2900°C ils restent turbostratiques et si on remarque l'apparition des ponctuations sur les réflexions $00l$ (conséquence du renforcement de la forme polyédrique des pores), les bandes hk ne montrent aucune modulation. La forme polyédrique des pores est mise en évidence en fond clair et en franges de réseau 002. En fond noir 10 et 11, on obtient le plus souvent des franges de moirés dues à la superposition de très petits domaines, dont la taille varie très peu avec le traitement thermique (de 50 à 100 Å à 1000°C à environ 300 Å après un traitement thermique à 2800°C). Lorsque le rayon de courbure des couches aromatiques croît, c'est-à-dire lorsque les pores deviennent de plus en plus grands, les zones correspondantes graphitisent partiellement après un traitement thermique aux environs de 2800°C .

En diffraction électronique à aire sélectionnée, on voit alors apparaître des modulations hkl sur les bandes hk. Ces modulations sont d'autant plus marquées que les pores sont plus grands. Ainsi, le degré de graphitisation maximum atteint par les régions poreuses croît avec la taille des pores. Les pyrocarbones laminaires lisses étant les seuls qui contiennent les différentes sortes de faciès que nous avons rencontrés, nous les avons choisis pour illustrer le lien entre les faciès et le degré de graphitisation maximum atteint. Les clichés 4 à 7 de la planche IX montrent quelques-uns de ces différents faciès après un traitement thermique à 2800° C. On observe ainsi des micropores qui restent tarsostratigiques (cl. 4, pl. IX), des pores de taille moyenne (cl. 5, pl. IX) qui présentent des modulations extrêmement faibles des anneaux 10 et 11 aux emplacements des réflexions 101 et 112, des régions à pores plus grands qui ont une graphitisation partielle meilleure (cl. 6, pl. IX) et des nappes lamellaires (cl. 7, pl. IX) dont la graphitisation est pratiquement celle des pyrocarbones laminaires rugueux. L'existence de différents taux de graphitisation dans un même échantillon montre que les résultats de la dernière colonne du tableau 2 sont des résultats globaux qui ne peuvent être détaillés qu'à l'aide du microscope électronique : P est en effet une valeur moyenne qui reflète simplement les proportions du mélange dont la phase dite graphitable est constituée. L'examen des raies 002 ne constituant qu'une première approximation, nous ne pouvons que très difficilement distinguer les phases plus ou moins partiellement graphitables dues aux régions à pores aplatis ou plus ou moins étendus. Mais après que la microscopie et la diffraction électronique à aire sélectionnée aient permis de mettre en évidence les différentes graphitabilités, nous avons pu établir que les zones poreuses sont responsables de la raie diffuse, que la phase à pores aplatis peut présenter différents taux de graphitisation (voir aussi les enregistrements photométriques de l'annexe II, p. 12) et que la phase lamellaire correspond au taux de graphitisation maximum. On voit cependant, que dans l'étude des pyrocarbones de basse température en diffraction des rayons X, on peut utiliser P comme critère moyen de classement textural. Notre étude vient en effet de montrer qu'un classement basé sur ce critère pourrait être modérément adopté.

4.2.3 Discussion - Conclusion

L'évolution thermique des pyrocarbones de basse température, suivie par les techniques de diffraction des rayons X et de microscopie électronique, confirme l'extrême hétérogénéité des échantillons qui rappelle celle des pyrocarbones de haute température. Cette similitude montre aussi qu'il est possible de les faire logiquement dériver les uns des autres pour expliquer leur comportement. Malgré l'hétérogénéité de tous les échantillons, il est intéressant de noter qu'à chaque type de pyrocarbone de basse température (caractérisé au microscope optique), correspond une phase majoritaire qu'on a pu caractériser au microscope électronique: une phase lamellaire (avec des couches carbonées pratiquement planes dans des régions étendues) progressivement graphitable pour les pyrocarbones laminaires rugueux, une phase poreuse à pores aplatis, où les couches aromatiques ont un rayon de courbure fini, grand, (de l'ordre de 900 Å sur le cliché 4 de la planche VIII), associée à des pores plus petits et plus isométriques pour les pyrocarbones laminaires lisses. Cette phase est partiellement graphitable. Enfin une phase microporeuse à très petit rayon de courbure de couches (50 à 100 Å) non graphitable pour les pyrocarbones isotropes. Comme dans tous les carbones (65, 78), on voit que l'aptitude à la graphitation des pyrocarbones suit la variation du rayon de courbure des couches aromatiques qui composent l'échantillon. La réduction progressive du rayon de courbure des couches lorsqu'on passe de la texture lamellaire à la texture microporeuse est la cause de la diminution de l'aptitude à la graphitation de ces pyrocarbones.

Il peut être intéressant de revenir ici sur la discussion que nous avons amorcée dans l'étude de la graphitation des pyrocarbones lamellaires de haute température (paragraphe 3.1.4. p.24). Dans cette discussion, nous avons d'une part rappelé les conditions de la graphitation progressive et d'autre part expliqué la graphitation soudaine et tardive des pyrocarbones lamellaires de haute température par la rectitude de leurs couches aromatiques.

Lorsqu'on suit la graphitation des pyrocarbones de basse température au microscope électronique, on remarque qu'ils sont pratiquement identiques à tous les autres carbones étudiés au laboratoire (65, 78). Leurs unités structurales de base sont relativement plus grandes

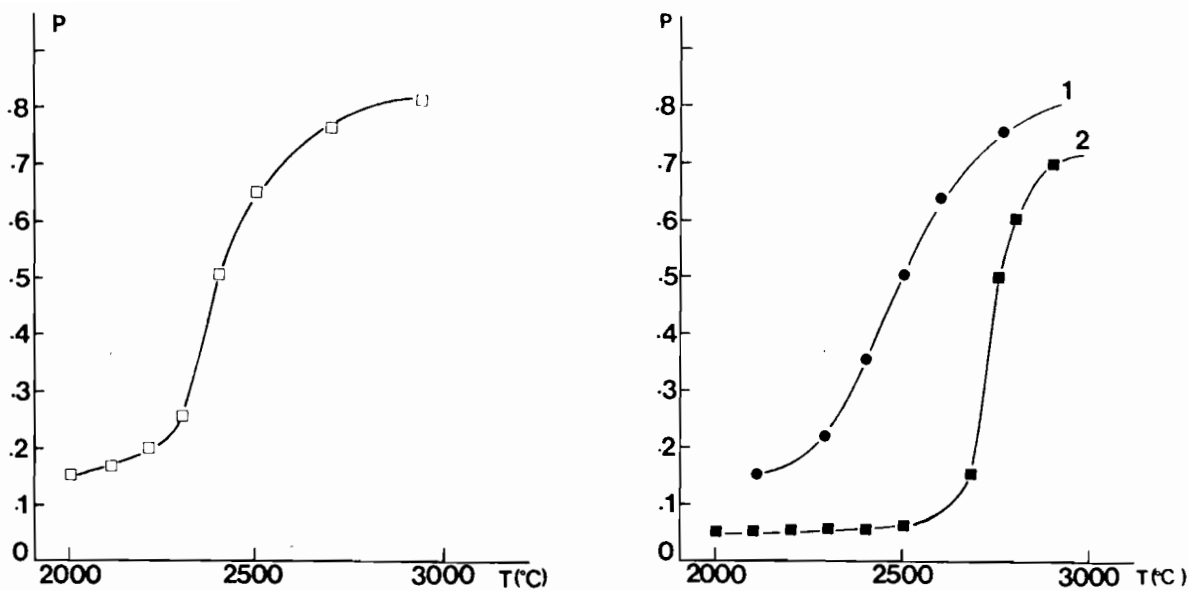


Figure 23a - Variation de P au cours du traitement thermique.

à gauche : dans un pyrocarbone lamellaire de basse température.

à droite : pour comparaison, rappel de la figure 15.

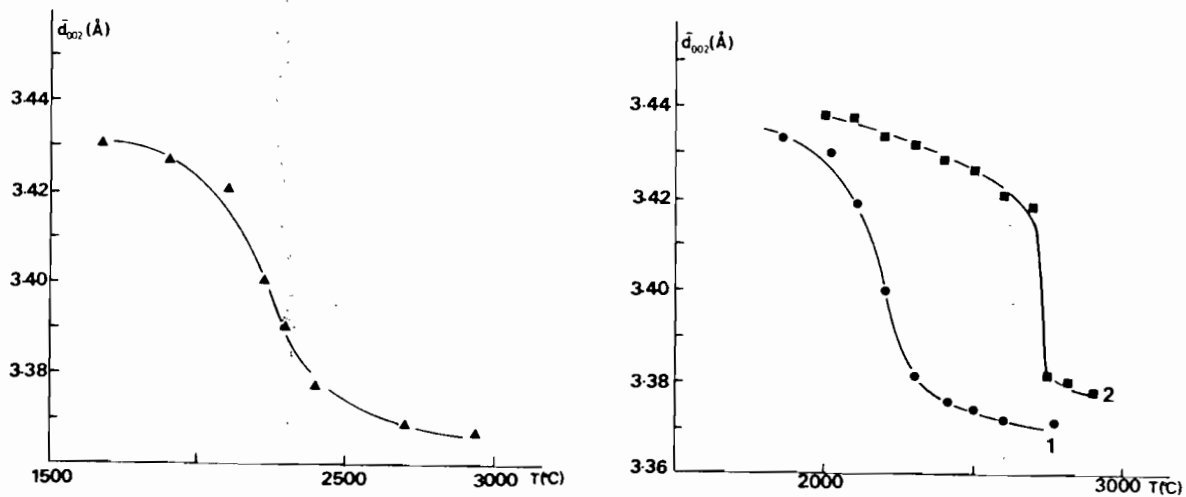


Figure 23b - Variation de \bar{d}_{002} au cours du traitement thermique.

à gauche : dans un pyrocarbone lamellaire de basse température.

à droite : pour comparaison, rappel de la figure 16.

1. GFEC-1 chauffé au laboratoire.

2. Pyrocarbone massif de haute température.

que celles de ces derniers, probablement à cause des conditions de préparation (phase gazeuse, substrat de dépôt) et notamment de la température de dépôt. Cependant les pyrocarbones lamellaires sont entièrement graphitables (figure 23, a et b à comparer aux figures 15 et 16), tandis que les pyrocarbones poreux sont plus ou moins graphitables. Comme pour tous les autres carbones, leur degré de graphitisation décroît avec le rayon de courbure des couches (et par conséquent avec la taille des pores). Il est nul pour les pyrocarbones isotropes.

Malgré des USB relativement grandes, les pyrocarbones lamellaires de basse température ne présentent pas la graphitisation tardive et brusque des pyrocarbones lamellaires de haute température. Une telle différence de comportement montre que jusqu'à 100 Å environ, les USB sont suffisamment petites pour permettre le respect de la première condition de la graphitisation (relative à la petite taille des USB, voir p. 25). De plus, on peut penser qu'elle est due à la nature des couches qui composent chacun des deux pyrocarbones lamellaires. Nous avons en effet remarqué que le pyrocarbone de haute température est formé de couches raides et parfaites sur de très grands diamètres tandis que les couches aromatiques des pyrocarbones de basse température présentent des ondulations très marquées, parfois mélangées avec une texture en zig-zag des carbones graphitables. La texture des pyrocarbones lamellaires de haute température entraîne le blocage, dans le réseau du pyrocarbone, des atomes interstitiels dont le départ au cours du traitement thermique précède toujours la croissance cristalline. Ce blocage a pour effet de maintenir la distance intercouches à 3.44 Å environ à 2100° C, alors que tout autre carbone graphitable traité à cette température présente une distance intercouches aromatiques bien inférieure à 3.42 Å. On explique ainsi la graphitisation tardive des pyrocarbones de haute température mais aussi la différence de comportement au traitement thermique entre ceux-ci et les pyrocarbones lamellaires de basse température.

5 - TEXTURE DES PYROCARBONES DE BASSE TEMPERATURE EN COUCHES MINCES

De même que pour les pyrocarbones de haute température, une partie de cette étude a été consacrée à la recherche de conditions optimales d'obtention des pyrocarbones lamellaires de basse température en couches minces. Les échantillons étudiés dans ce cadre ont été préparés, soit dans un four à écoulement isotherme par LCL, soit par la technique de densification de corps poreux par la SEP (42).

Dans les deux cas, les couches minces obtenues apparaissent extrêmement hétérogènes au microscope électronique en transmission : quelle qu'en soit la nature indiquée par le fabricant, les pyrocarbones se présentent tous sous la forme d'un mélange, dans des proportions variables de lamelles et de régions poreuses de toutes tailles, avec des pores plus ou moins aplatis rappelant ainsi les pyrocarbones de haute température en couches minces.

Ces échantillons se caractérisent aussi par la présence de nombreuses scoques catalytiques qui témoignent de la présence, dans l'enceinte, de dépôt d'impuretés métalliques susceptibles d'engendrer cet effet. Il est enfin intéressant de noter que la plupart de ces échantillons contiennent de très grandes densités de noirs de carbone, qui laissent penser que les conditions de dépôt ne sont pas parfaitement maîtrisées.

Dans les rares échantillons que nous avons observés, nous avons pu remarquer que les variations de température (entre 1200 et 1600° C) et les variations de pression (entre 5 et 150 torr) ne montrent aucune influence sur la texture du pyrocarbone obtenu. Seule la composition du flux gazeux semble avoir une influence sur la structure des pyrocarbones de basse température ; les régions lamellaires des pyrocarbones de basse température préparés avec le gaz de ville (méthane : 97 %, éthane : 2,2 %, butane-propane : 0,1 %, azote : 0,3 %) donnent en diffraction électronique des anneaux hk très fins, qui témoignent d'une très bonne organisation bidimensionnelle.

6 - REVETEMENTS DE CARBURE DE SILICIUM EN COUCHES MINCES

Les couches minces de carbure de silicium n'ont pas fait l'objet d'une étude très détaillée du fait que leur utilisation en tant que revêtement du substrat RAD a très vite été abandonnée. (Cet abandon se justifie essentiellement par leur manque de souplesse et par la pollution qu'ils introduisent au niveau des couches minces de silicium). Cependant, nous faisons dans ce paragraphe un bref rappel des caractéristiques de ce revêtement dans la mesure où nous utilisons quelques-uns de ces échantillons dans l'étude des interfaces silicium-carbone.

6.1 Généralités

Le carbure de silicium obtenu par dépôt chimique en phase vapeur (D C P V) a fait l'objet de plusieurs études tant du point de vue des conditions de dépôt que du point de vue de sa structure (79, 80, 81). Les dépôts sont en général effectués à partir du méthylchlorosilane (CH_3SiCl_3) à des températures voisines de 1400°C dans un four à parois froides (80). Le méthylchlorosilane permet, dans ce domaine de température, d'obtenir un carbure de silicium stoechiométrique puisqu'il contient un atome de carbone et un atome de silicium (82). Les dépôts massifs de carbure de silicium présentent soit une croissance en cristaux columnaires pour des faibles vitesses de dépôt, soit une croissance en cônes (texture en chou-fleur) similaire à celle des pyrocarbones massifs, pour des vitesses de dépôt relativement rapides (82). Plusieurs études ont montré que ces dépôts sont essentiellement du carbure de silicium β (cubique) parfois mélangé à quelques cristaux du polytype 2H. Rappelons qu'il existe de nombreuses formes de carbure de silicium : une forme cubique, le carbure de silicium β de paramètre $a = 4.38 \text{ \AA}$, et différentes formes hexagonales et cubiques, les polytypes. La forme cubique β est composée d'une alternance de couches de carbone et de silicium parallèles à (111), empilées avec la séquence ABCABC. Les formes hexagonales dérivent de cette structure par la formation des fautes d'empilement répétées de façon ordonnée (83) en nombre croissant. Il en résulte donc une grande quantité de valeurs possibles du paramètre c . Toutes les formes hexagonales ont pour plan (001) le plan (111) du carbure de silicium β et pour axe \vec{c} la rangée [111] du $\text{SiC}\beta$. La limite est le polytype 2H dont le paramètre $|\vec{c}|$ est 5.028 \AA soit $2 d_{111}$ du carbure de silicium β . Aux polytypes

hexagonaux s'ajoutent des polytypes cubiques qui se caractérisent par des fautes d'empilement aléatoires (83). Les dépôts massifs de carbure de silicium (essentiellement $\text{SiC}\beta$) croissent suivant la direction [111] et le plan (111) comme plan d'orientation préférentielle (82). On peut penser que les dépôts en couches minces effectués dans les mêmes circonstances suivent la même loi, que par conséquent ils sont essentiellement de type β , qu'ils croissent avec un des plans (111) parallèle à la couche aromatique moyenne du papyex. Dans ces conditions, suivant que l'on observe ce dépôt parallèlement au plan du ruban de papyex (échantillons dits perpendiculaires dans cet exposé) ou perpendiculairement à ce plan (échantillon parallèle voir p. 12), les microcristaux de carbure de silicium seront déposés soit sur leur plan (111) soit sur un plan en zone avec [111].

6.2 Résultats

Les revêtements en couches minces ont été essentiellement étudiés à partir des composites papyex - carbure de silicium - silicium préparés au LEP. Au microscope électronique à balayage le revêtement en carbure de silicium présente une surface mamelonnée qui rappelle les choux-fleurs des pyrocarbones lamellaires (cl. 1, pl. X). Il s'y superpose de très grands cristaux dont on verra l'origine et l'interprétation dans un prochain chapitre.

Au microscope électronique en transmission, les échantillons parallèles montrent que ce revêtement est constitué d'une couche assez mince dont l'adhésion sur le papyex est relativement médiocre. On observe en effet de nombreuses décohésions en plusieurs points de l'interface papyex - carbure de silicium (cl. 2, pl. X). Cette couche présente une certaine ondulation due à la texture en chou-fleur et également à son dépôt sur le papyex, dans lequel la direction des couches aromatiques est très perturbée. Enfin, on y observe par endroits des fautes d'empilement (flèche sur cl. 2, pl. X) probablement dues à des cristaux de polytypes.

Les diagrammes de diffraction qu'on obtient sur cette couche sont monocristallins, polycristallins ou un mélange des deux. Les premiers montrent des réflexions compatibles avec la forme β du carbure de silicium ou avec le polytype 2H. Nous avons par exemple observé les réflexions $\bar{1}\bar{1}1$, 220 et 311 du carbure de silicium β posé sur $(\bar{1}12)$, qui correspondent aux réflexions 002, 110 et 112 du polytype hexagonal 2H posé sur $(\bar{1}10)$.

Les diagrammes de poudre et les mélanges sont produits par la désorientation qu'imposent la texture en chou-fleur et la structure du papyx (voir figure 8 et Cl. 2, pl. I). Il est assez intéressant de remarquer que la perturbation des couches aromatiques du papyx peut conduire à l'observation de la couche de carbure de silicium sous une orientation différente de celle des échantillons parallèles, à savoir que la direction [111] du $\text{SiC}\beta$ est perpendiculaire au faisceau incident ; les diagrammes de diffraction obtenus dans ces conditions sont en général des mélanges dans lesquels on voit souvent apparaître soit la réflexion à 2.17 Å attribuable à $\text{SiC}\beta$ ou à des polytypes autres que $\text{SiC} 2\text{H}$, soit dans les régions les plus perturbées des réflexions 220 et 422 qui correspondent à $\text{SiC}\beta$ posé sur son plan (111) ou à $\text{SiC} 2\text{H}$ posé sur son plan (00.1).

6.3 Discussion

On sait que lorsqu'un cristal de carbure de silicium β est posé sur son plan (111), son diagramme DEAS ne contient que les réflexions 220 et 422, qui sont aussi les réflexions 110 et 300 du polytype hexagonal 2H. Dans cette position d'observation, il est cependant possible de distinguer entre ces deux formes de carbure dans la mesure où le diagramme du polytype 2H contient en plus les deux premiers ordres de 300 (100 et 200 respectivement à 2.67 et 1.33 Å, qui n'existent pas dans la forme cubique). Dans les rares régions de notre échantillon où l'on observe les réflexions 220 et 422, on n'observe pas les réflexions à 2.67 et à 1.33 Å, ce qui montre que ces régions sont essentiellement constituées de carbure de silicium β (cubique).

De même, lorsqu'on observe le carbure de silicium β suivant sa rangée [111] (il peut être posé sur n'importe quel plan en zone avec [111], par exemple $(\bar{1}\bar{1}2)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(3\bar{2}\bar{1})$ etc.), son diagramme DEAS contient outre la réflexion 111 c'est-à-dire 00l des polytypes, des réflexions communes à $\text{SiC}\beta$ et à $\text{SiC} 2\text{H}$. Dans cette position (dominante dans nos échantillons), on ne peut pas différencier ces deux formes de carbure, excepté lorsque la désorientation due à la texture en chou-fleur et au papyx permet l'apparition des réflexions caractéristiques de l'une des formes. C'est ce qu'on observe avec l'apparition de la réflexion à 2.17 Å. Celle-ci exclut toute indexation de nos diagrammes à partir du

polytype 2H puisqu'elle n'existe pas dans celui-ci. D'autre part, le nombre retreint de réflexions qu'on observe sur ces diagrammes exclut leur indexation par les autres polytypes hexagonaux ou du carbure de silicium α . Ces observations permettent donc de conclure que la couche de carbure de silicium qui sert de revêtement au papyex est essentiellement formée de carbure de silicium β présentant dans certaines régions (relativement rares) des fautes d'empilement.

INTERFACES SILICIUM - CARBONE

- 1 - RAPPELS
- 2 - PREPARATION DES ECHANTILLONS
- 3 - ECHANTILLONS DE REFERENCE (*non réactifs*)
- 4 - ECHANTILLONS REVETUS DE CARBURE DE SILICIUM
- 5 - ETUDE DES SUBSTRATS REACTIFS
- 6 - SYNTHESE DES RESULTATS OBTENUS SUR LES
ECHANTILLONS RAD
- 7 - ECHANTILLONS PREPARES A PARTIR D'UN FILM
MINCE DE CARBONE
- 8 - DISCUSSION
- 9 - APPLICATIONS

1 - RAPPELS

On sait que la mise en contact de deux phases de compositions différentes peut entraîner la formation de deux types de discontinuité : une discontinuité géométrique due à la différence de structure et/ou à la différence de paramètre de réseau, lorsque les deux phases en présence ont la même structure, et une discontinuité chimique qui apparaît lorsque les phases associées présentent des différences de composition chimique. En tenant compte du gradient de concentration entre les deux phases, de l'apparition des énergies correspondant au manque d'égalisation des liaisons et de l'apparition de dislocations au niveau de l'interface, Hilliard et Cahn (84) ont montré qu'on obtient toujours, dans ce cas, une interface épaisse. Du fait de l'apparition à leur niveau de défauts liés à la structure, les interfaces peuvent être étudiées à l'aide des techniques de microscopie électronique. On peut ainsi distinguer trois types de particules : des particules dites cohérentes, c'est-à-dire des particules qui ont la même structure cristalline que la matrice dans laquelle elles sont engagées et qui, de ce fait, présentent un réseau en continuité avec celui de la matrice, des particules semi-cohérentes qui présentent une interface non cohérente avec la matrice, et enfin des particules non cohérentes dont la structure cristalline est complètement différente de celle de la matrice. Dans ce dernier cas, il n'y a aucune relation cristallographique entre les deux réseaux.

2 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Pour l'essentiel, les échantillons utilisés pour l'étude des interfaces Si/SiC/C sont des échantillons massifs obtenus en préparant le silicium en couches minces par la méthode du léchage (RAD : échantillons CF, A, L), par trempage (échantillons T) ou par "goutte posée" (échantillons M). Toutes ces techniques de dépôt ont été décrites précédemment (14). Pour étudier leur comportement chimique et thermomécanique en présence du carbone, les couches minces de silicium ont été préparées sur plusieurs types de substrats de carbone. C'est pourquoi nous avons, dans cette étude, successivement observé des échantillons préparés sur des substrats en graphite, en carbone vitreux, en pyrographite (PGCCL et pyrocarbone n fois 2800° C), des substrats en pyrocarbone (de haute et de basse température

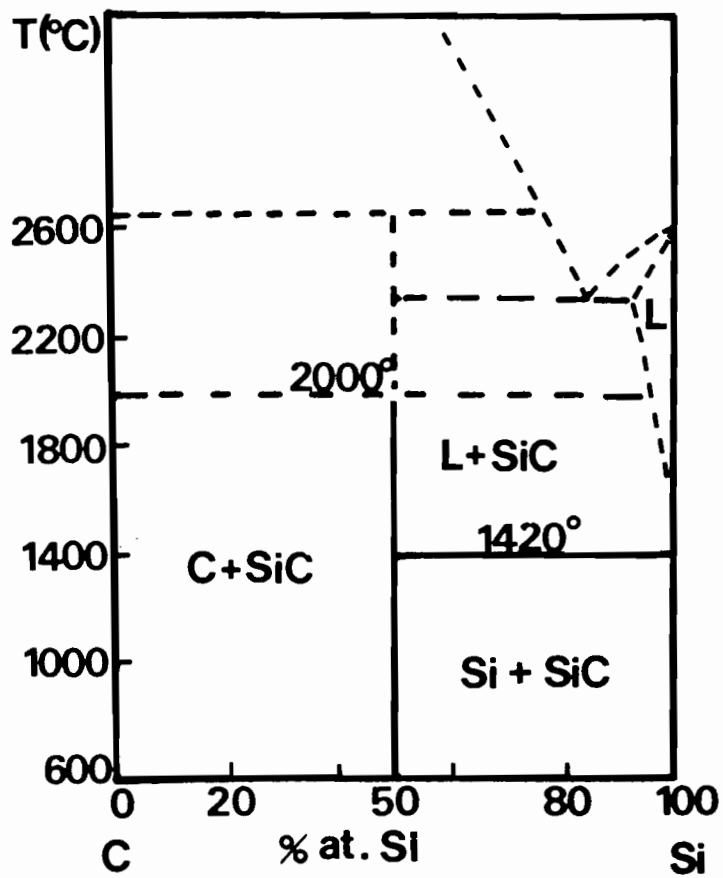


Figure 24 - Diagramme de phase silicium-carbone (d'après [110]).

porés ou non), et même des substrats en carbure de silicium SiC. De même, nous avons préparé des échantillons à partir de couches minces de carbone, mettant à profit leur aptitude à changer leur état de surface en fonction du traitement thermique (34). Ces échantillons ont été préparés soit en utilisant du silicium polycristallin en poudre (par broyage), soit en condensant sous vide, à des pressions de l'ordre de 10^{-6} torr, une couche mince de silicium amorphe. Parfois, pour éviter toute contamination de la couche de silicium amorphe, on a évaporé sur cet ensemble une couche de carbone. Les deux évaporations sont faites consécutivement sans rompre le vide de l'enceinte. On obtient ainsi un "sandwich" carbone - silicium - carbone dans lequel une des couches de carbone au moins est amorphe. Tous les échantillons préparés à partir des couches minces de carbone ont été traités à 1420° C (température de fusion du silicium), avec des vitesses de chauffe de l'ordre de 10° C mn^{-1} . Certains d'entre eux ont été traités à 1000 et 1200° C, températures quelconques du diagramme de phase silicium - carbone (figure 24). Pour leur examen au microscope électronique en transmission, les échantillons massifs issus des rubans RAD ont été préparés par amincissement ionique. Rappelons que, compte tenu des conditions de croissance cristalline du silicium, la zone observable sur les bords du trou correspond à un monocristal de silicium dont une famille de plans (111) est approximativement perpendiculaire à la direction moyenne du ruban carboné. Cette relation d'orientation ne provient pas de celle des couches graphitiques, dont la désorientation est trop importante mais plus vraisemblablement de la surface des nappes isothermes lors de la cristallisation du silicium.

Dans la suite de notre exposé, nous étudierons les interfaces silicium - carbure de silicium en fonction de la réactivité du substrat utilisé vis-à-vis du silicium fondu. Nous nous baserons donc sur les revêtements en pyrocarbone lamellaire de haute température, sur l'interprétation des résultats obtenus avec ce substrat pour l'étude des autres revêtements. Nous étudierons enfin la réactivité du silicium avec le film mince de carbone dans la mesure où celui-ci a été prévu comme substrat de dépôt.

3 - ECHANTILLONS DE REFERENCE NON REACTIFS

(revêtus de pyrocarbone lamellaire de haute température)

3.1 Echantillons perpendiculaires

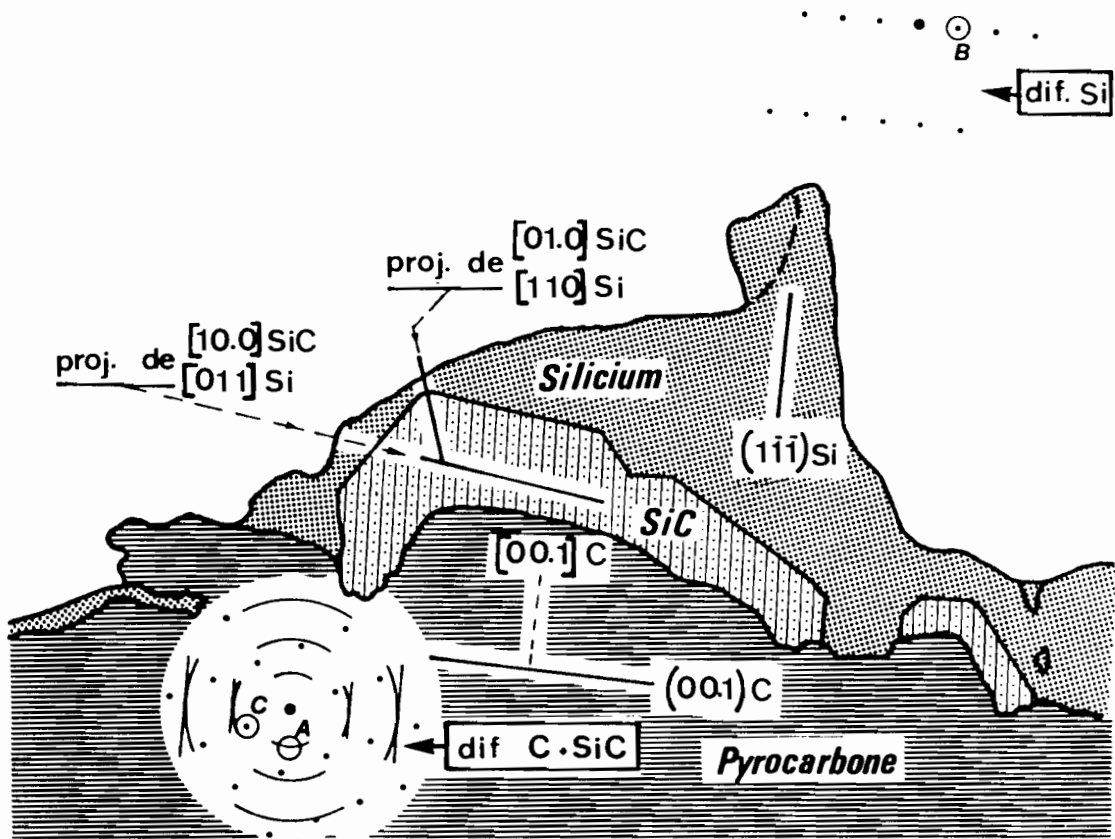
Les premières études de l'interface silicium - carbone formée après dépôt de silicium liquide sur un substrat en carbone ont été effectuées sur des échantillons "perpendiculaires" à l'aide du microscope électronique à balayage. Mais étant donnés les techniques de préparation des échantillons et le mode d'observation utilisés, l'examen de l'interface se résumait à la caractérisation morphologique de la surface de chacun des composants du ruban RAD (silicium - carbure de silicium - carbone) et ne pouvait généralement pas permettre d'étudier les interactions existant entre ces différentes phases. En étudiant ces échantillons en transmission, on pouvait espérer établir ces relations, grâce aux techniques de diffraction électronique à aire sélectionnée et aux techniques de microscopie électronique en fond noir. (voir annexe II, p. 128)

Au microscope électronique à balayage, la couche de carbure de silicium formée à l'interface silicium - carbone apparaît formée de cristaux hexagonaux suggérant la présence de polytypes (cl. 3, pl. X). Ces cristaux sont relativement grands (jusqu'à 2µm environ), et ont parfois une forme très complexe. En général, ils apparaissent sous la forme d'une association de prismes et de bipyramides hexagonales rappelant la morphologie en barillet du corindon (Al_2O_3). Ils présentent par endroits de nombreux défauts (probablement de croissance) et des macles.

Le microscope électronique en transmission confirme les caractères généraux de ces cristaux, observés au microscope à balayage (cl. 4, pl. X, à comparer avec l'encart du cl. 3, pl. X). Le diagramme DEAS du cliché 5 de la planche X correspond à la région de l'objet où l'on observe le cristal du cliché 4. Ce diagramme fait apparaître deux anneaux Debye et Scherrer, de très faible intensité, qui sont les anneaux 10 et 11 du pyrocarbone. On y observe ensuite quelques réflexions de faible intensité, associées à des lignes de Kikuchi, qui proviennent du silicium. Enfin les réflexions dues au carbure de silicium y apparaissent sur une série de lignes de diffusion.

Le diagramme associé au silicium n'a qu'une réflexion sous l'angle de Bragg : la réflexion $5\bar{3}\bar{1}$. Toutes les autres réflexions sont en erreur d'interférence, plus ou moins importante, soit négative ($42\bar{2}$, $31\bar{3}$), soit positive ($55\bar{3}$ et 640). En utilisant quelques-unes de ces réflexions, on a pu déterminer comme plan approximatif de dépôt du silicium un plan ($1\bar{1}\bar{2}$). A l'aide des lignes de Kikuchi, on a déterminé l'orientation précise du silicium dans la région observée : le silicium y est posé sur un plan ($1\bar{3}\bar{3}$). Cette dernière orientation est celle que nous avons généralement rencontrée dans cet échantillon, en particulier dans les régions où le silicium est directement en contact avec le pyrocarbone. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Belouet et al. (35) par diffraction des rayons X et par Rocher et al. (20) en microscopie électronique dans l'étude de des couches minces de silicium RAD. Ces auteurs ont en effet montré que le plan de dépôt du silicium sur le pyrocarbone n'était pas bien défini mais voisin de ($0\bar{1}\bar{1}$), ($1\bar{1}\bar{2}$), ($1\bar{1}\bar{4}$) etc... . En comparant ces orientations à celle que nous avons déterminée, on remarque que le plan de dépôt du silicium dans la région étudiée ($1\bar{3}\bar{3}$) fait un petit angle ($\leq 20^\circ$) avec l'un quelconque de ces plans ($13^\circ 26'$ avec ($0\bar{1}\bar{1}$) par exemple).

Dans le diagramme associé au carbure de silicium, les lignes de désordre unidimensionnel que l'on observe indiquent la direction de la projection de l'axe \vec{c} du polytype et permettent alors de matérialiser la direction de la projection de l'axe $[00.1]$ du cristal du cliché 4. L'indexation du diagramme montre que celui-ci est dû au polytype hexagonal (H) appartenant au groupe $P 6_3 mc$ et caractérisé par les paramètres $a_0 = 3.073 \text{ \AA}$ et $c = 15.08 \text{ \AA}$ (86). Les déterminations effectuées sur différentes régions de cet échantillon ont d'une part systématiquement conduit à ce polytype, d'autre part montré que la projection de l'axe $[00.1]$ du carbure de silicium fait un angle constant ($\neq 90^\circ$) avec la paire de lignes de Kikuchi relative à la réflexion $42\bar{2}$ (flèche sur cl. 5, pl. X). Ceci suggère une orientation épitaxiale de $[00.1]$ du carbure de silicium avec une des rangées $[111]$ du silicium. Toutefois, comme il existe trois rangées $[111]$ dans le silicium les possibilités d'épitaxie sont trop nombreuses pour être facilement identifiables en projection au microscope à balayage ou au microscope en transmission sur les échantillons perpendiculaires. C'est pourquoi nous avons étudié des échantillons parallèles, dans la mesure où ceux-ci pouvaient nous permettre de préciser cette loi d'orientation. Ceci fera l'objet du prochain paragraphe.



Plan d'observation: (321) Si

Figure 25 - Schéma d'une préparation parallèle (LPP 73 D) après amincissement ionique : orientation et diagramme de diffraction de phases en présence (d'après [87]).

Il peut être intéressant de remarquer ici que la couche de carbure de silicium qui se forme à l'interface silicium - carbone n'est pas continue et qu'on trouve très souvent des régions où le silicium est simplement superposé au carbone. Dans ces régions, il n'y a pas de réaction entre le carbone et le silicium. L'examen des échantillons suffisamment amincis pour n'observer que le carbone montre alors que celui-ci n'est pas corrodé (cl. 6, pl. X). En effet, il présente une surface lisse sur laquelle on n'observe aucune attaque par le silicium. De plus, on peut y mettre en évidence les limites de micro-choux-fleurs (flèches sur cl. 6, pl. X), caractéristiques de ces pyrocarbones et décrits au paragraphe 3.1.1. p.21.

3.2 Echantillons parallèles (87)

Contrairement aux échantillons perpendiculaires, ces échantillons permettent une très bonne observation simultanée des phases qui constituent l'ensemble de l'échantillon (silicium - carbure, pyrocarbone et papyex) et des interfaces communes à ces phases.

Différentes zones du cratère creusé par l'abrasion ionique ont d'abord été observées en fond clair (morphologie). Chaque région a été étudiée ensuite en diffraction électronique à aire sélectionnée. Enfin chacune des réflexions du diagramme a été utilisée pour obtenir une image en fond noir (voir annexe p.128). Ces observations ont ainsi permis d'établir le schéma de la figure 25 qui représente un des aspects de la préparation où l'on distingue les phases en présence : silicium - carbure de silicium - pyrocarbone et papyex. On a représenté en encart les diagrammes de diffraction correspondant à deux régions voisines : le pyrocarbone et un monocristal de carbure de silicium (SiC) d'une part et le silicium d'autre part. Les clichés 1, 2, 3 de la planche XI correspondent respectivement aux fonds noirs réalisés sur les réflexions encerclées A B et C de la figure 25 : soit un fond noir 002 du carbone, un fond noir $1\bar{1}\bar{1}$ du silicium et un fond noir du carbure de silicium.

En fond noir 002, le pyrocarbone apparaît sous forme d'une bande lumineuse car les couches aromatiques y sont vues sur la tranche c'est-à-dire sous l'angle de Bragg 002 (cl. 1, pl. XI). Avec ses couches aromatiques orientées parallèlement au plan du ruban (plan de dépôt), le pyrocarbone observé ici a une texture compacte qui est bien celle des pyrocarbones lamellaires de haute température, à laquelle il faut ajouter

les décohésions (flèches sur cl. 1, pl. XI) propres aux pyrocarbones de haute température en couches minces.

L'examen de la face du pyrocarbone en contact avec le silicium montre comme dans les échantillons perpendiculaires qu'elle est absolument lisse (sans rugosité ni corrosion). Elle paraît intacte et ne semble pas être entrée en réaction avec le silicium, bien que le carbure de silicium (SiC) apparaisse.

Lorsqu'on utilise la réflexion encerclée B ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ du silicium figure 24), c'est le silicium qui s'éclaire, montrant un réseau de franges d'égale épaisseur dues au biseau formé par l'attaque ionique (cl. 2, pl. XI). Enfin le cliché 3 correspond à un fond noir effectué sur la réflexion C de la figure 24, c'est-à-dire une réflexion du carbure de silicium. On voit ici encore que le carbure de silicium ne forme pas une couche continue et on vérifie que le silicium peut être directement en contact avec le pyrocarbone sans réagir.

En indexant le diagramme de diffraction électronique du silicium, on voit que le plan d'observation en microscopie électronique est (321) du silicium, ce qui permet d'indiquer sur la figure 24 la direction de ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) du silicium. Ce plan de dépôt est orthogonal au plan d'observation des échantillons perpendiculaires que nous avons étudiés au paragraphe précédent. Il confirme ainsi l'orientation générale du silicium par rapport à son substrat de dépôt. Cette orientation correspond bien à ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_{Si} parallèle à [00.1]_C. Elle a pour conséquence d'orienter la face (111)_{Si} obliquement par rapport à (00.1)_C et au plan d'observation.

Le carbure se présente en plaquettes hexagonales d'environ un demi-micromètre dont le diagramme de diffraction n'est interprétable que :

- si on admet qu'il s'agit de SiC α , c'est-à-dire d'un polytype,
- si on admet que le plan (00.1) de ce polytype est confondu avec (111)_{Si}.

Dans ce cas (voir figure 24), la rangée [10.0] du polytype est parallèle à [011]_{Si} tandis que [01.0] du polytype est parallèle à [$\bar{1}\bar{1}0$]_{Si}. En même temps, on vérifie que [01.0]_{SiC} fait 10°49' avec [00.1]_C. En fond noir le cliché 3 de la planche XI où le cristal de SiC est lumineux montre que [10.0]_{SiC} est parallèle aux côtés des plaquettes hexagonales.

Comme la plaquette est oblique par rapport au plan d'observation $(321)_{\text{Si}}$, on observe une déformation du diagramme de SiC en hexagone irrégulier où les réflexions visibles sont toutes des réflexions hkl au carbure de silicium α .

Dans tout l'échantillon étudié, on voit qu'il existe une relation d'orientation rigoureuse entre le cristal de silicium et les cristaux de carbure. Cette relation est très simple : le plan (00.1) de SiC est parallèle au plan (111) de Si. Autrement dit, les feuillettes de silicium existant dans le carbure sont parallèles aux plans (111) du Si. On se souvient que le carbure de silicium a une structure comparable à celle de la blende, c'est-à-dire une alternance de plans carbonés situés au quart de la distance entre plans silicium, l'existence de polytypes n'introduisant que des fautes d'empilement périodiques dans cet ensemble. Comme les trois rangées $[111]$ du silicium jouent un rôle équivalent, on obtient trois directions possibles pour les axes $[00.1]$ des cristaux de carbure de silicium. Et comme l'orientation du silicium varie elle-même autour des plans $(0\bar{1}1)$, $(1\bar{3}3)$, $(1\bar{1}2)$ etc..., il est très difficile de déterminer les directions d'épitaxie par l'observation au microscope à balayage, en particulier lorsque les cristaux de carbure de silicium sont aussi nombreux que sur le cliché 3 de la planche X. L'étude des échantillons parallèles qui permet de déterminer parfaitement les relations entre le silicium et le carbure de silicium amène à la conclusion logique suivante : si le carbure s'était formé au détriment du pyrocarbone, on devrait trouver $(00.1)_{\text{SiC}}$ parallèle à $(00.1)_{\text{C}}$. Ceci n'a pas été rencontré dans l'échantillon étudié. Par contre, l'orientation entre $(111)_{\text{Si}}$ et $(00.1)_{\text{SiC}}$ tend à montrer que SiC s'est formé à partir de carbone en solution dans le silicium. L'apparence non altérée du pyrocarbone et l'existence d'interfaces pyrocarbone - silicium sans couche de carbure tend à suggérer la même conclusion.

3.3 Discussion

L'étude des échantillons à base de pyrocarbone lamellaire de haute température permet de montrer que celui-ci présente une réactivité pratiquement nulle en présence de silicium fondu. C'est ce qui explique d'une part l'absence de relation d'orientation relative entre le carbure de silicium et le carbone, et d'autre part, le fait qu'on observe des endroits où le silicium est directement en contact avec le carbone sans

avoir réagi. Ces observations suggèrent aussi que la réactivité du carbone vis à vis du silicium fondu dépend de sa microtexture : si le carbone offre au silicium fondu une enveloppe de couches graphitiques où émergent très peu de bords - comme c'est le cas dans les pyrocarbones lamellaires de haute température - la réactivité sera nulle ; et inversement un carbone offrant plusieurs bords libres au silicium sera très réactif. Dans le cas des pyrocarbones lamellaires de haute température, on remarque que le carbure de silicium qui se trouve à l'interface silicium - carbone se trouve toujours en orientation cristallographique rigoureuse avec le silicium : les feuilletts de silicium du carbure sont parallèles aux plans (111) du silicium. Il est vraisemblable que dans ce cas le carbure de silicium provient d'une saturation du silicium par le carbone, peut-être due à la réaction de l'oxyde de carbone CO avec le silicium. L'oxyde de carbone est en effet toujours présent dans un four où sont chauffées des pièces en graphite. Le papyex dont la surface spécifique est de l'ordre de plusieurs mètres carrés par gramme est un réservoir à oxygène et à ce titre une source abondante d'oxyde de carbone CO.

4. ECHANTILLONS REVETUS DE CARBURE DE SILICIUM

L'hypothèse d'une formation de carbure de silicium en l'absence d'une réaction directe du substrat de carbone avec le silicium liquide est confirmée par l'observation des échantillons où le revêtement du papyex est du carbure de silicium, ce qui évite tout contact direct entre le carbone (papyex) et le silicium liquide. Après amincissement ionique, les échantillons parallèles montrent une couche de carbure de silicium relativement épaisse caractérisée par la superposition du revêtement de carbure de silicium (formé de microcristaux voir p. 52) et d'une seconde couche de cristaux de carbure de silicium située au contact du silicium. Cette couche est formée de très grands cristaux ($\sim 2500 \text{ \AA}$) présentant des diagrammes DEAS monocristallins (par suite de la très grande taille des cristaux). Ces cristaux sont ceux que l'on observe déposés sur les choux-fleurs du revêtement de carbure de silicium dans le cliché 1 de la planche X. Ils sont formés de polytypes de carbure de silicium qui présentent les mêmes relations d'orientation que dans le cas des pyrocarbones lamellaires de haute température : les feuilletts de

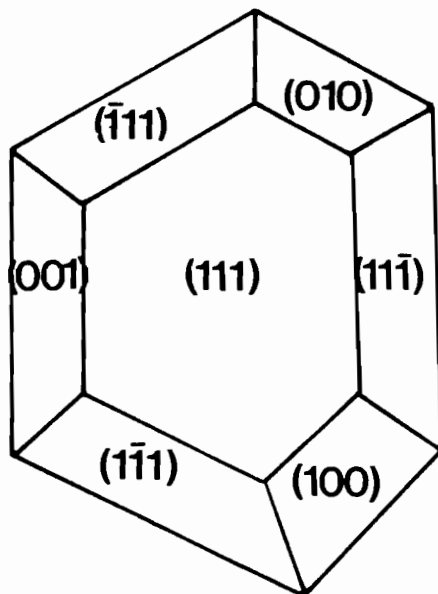


Figure 26 - Schéma d'un cuboctaèdre du cl. 3, pl. X.

de silicium du carbure sont parallèles aux plans (111) du silicium. La formation d'une quantité aussi importante de carbure de silicium en l'absence de tout contact direct entre le silicium liquide et le carbone du substrat (papyex) permet de confirmer le rôle extrêmement important joué par l'oxyde de carbone CO dans sa formation.

Après avoir ainsi mis en évidence le rôle de l'oxyde de carbone, dans la préparation des couches minces de silicium en particulier et dans la métallurgie du silicium en général, il était intéressant d'examiner la réactivité du substrat en carbone en fonction de sa microtexture. Cette étude s'imposait d'autant plus que nous savions que les pyrocarbones de haute (ou de basse) température ne sont jamais homogènes dans leurs microtextures (voir p. 28 et p. 33).

5. ETUDE DE SUBSTRATS REACTIFS

5.1 Substrat en papyex

La réaction de ce substrat avec le silicium est très importante et conduit à la formation d'une épaisse couche de carbure de silicium. Lorsqu'on examine cette couche au microscope électronique à balayage on remarque qu'elle est formée de cuboctaèdres dans lesquels l'octaèdre est dominant (figure 26), posés sur une face (111). Le carbure de silicium β y présente une épitaxie systématique avec le substrat de papyex. Les plans (111) du carbure de silicium sont parallèles aux couches aromatiques du carbone, de sorte que les plans carbonés du SiC β sont parallèles aux couches aromatiques du graphite qu'elles tendent donc à continuer.

5.2 Substrat en graphite polycristallin

Un tel substrat est formé de cristaux orientés au hasard, ce qui produit deux types de régions dans les échantillons perpendiculaires au voisinage de l'interface avec le silicium : des régions où les lamelles graphitiques sont parallèles à la couche de silicium et des régions où les couches aromatiques sont "vues" sur la tranche par le silicium fondu. Dans ces échantillons, on observe toujours la formation du carbure de silicium. Il est formé de cristaux de très grande taille dans les zones où les lamelles de carbone sont parallèles

à la couche de silicium. A ceux-ci s'ajoutent des microcristaux d'environ 500 Å incrustés dans la "matrice" de carbone, joints à des cristaux de silicium encore intacts dans les régions où les lamelles sont perpendiculaires. Dans le premier cas, les diagrammes DEAS correspondent à différents polytypes de carbure de silicium. En les indexant, on retrouve la relation d'orientation relative du carbure de silicium par rapport au silicium précédemment observée (les feuillets de silicium du carbure de silicium SiC sont parallèles aux plans (111) du silicium). Le carbure de silicium est cohérent avec le silicium. Au contraire, dans les régions où les couches aromatiques sont sur la tranche, les diagrammes de diffraction sont des anneaux Debye et Scherrer d'un mélange de carbone et de carbure de silicium. Cette différence de caractéristique avec les cristaux de carbure de silicium obtenus dans le cas des revêtements précédemment décrits et leur position par rapport à la surface du carbone sont des arguments en faveur d'une réaction directe du silicium avec le carbone. Il a été en effet montré (88) qu'il est possible de préparer du carbure de silicium β à 1400°C environ par une réaction du type

$$\text{Si}_{\text{liq}} + \text{C}_{\text{sol}} = \text{SiC}\beta.$$

Le cliché 5 de la planche XI représente une résolution de plans dans une des régions où les couches aromatiques du graphite sont vues sur la tranche. Dans ce cliché, les couches aromatiques et les plans (111) du carbure de silicium sont en contraste en même temps. On voit que les plans (111) du carbure de silicium sont parallèles aux couches aromatiques et qu'une seconde famille de plans (111) du carbure apparaît à 70° (flèche sur le cliché 5). Ceci démontre la seconde loi d'orientation observée sur le papyex et qu'on a formation de carbure de silicium β . L'encart du cliché 5 représente le diagramme de diffraction optique du cliché 5 et matérialise la perfection de cette orientation. Ceci permet de mettre en évidence des régions à réaction directe entre le silicium et le carbone. On voit donc que le carbure de silicium est cohérent avec le carbone.

En étudiant le substrat en graphite polycristallin, on met en évidence la réactivité du silicium fondu en présence de deux orientations de couches aromatiques susceptibles d'exister dans un revêtement en carbone: les bords de couches accessibles et les régions essentiellement lamellaires. Des résultats de cette étude, on déduit que lorsque le carbone offre au silicium une surface où émergent

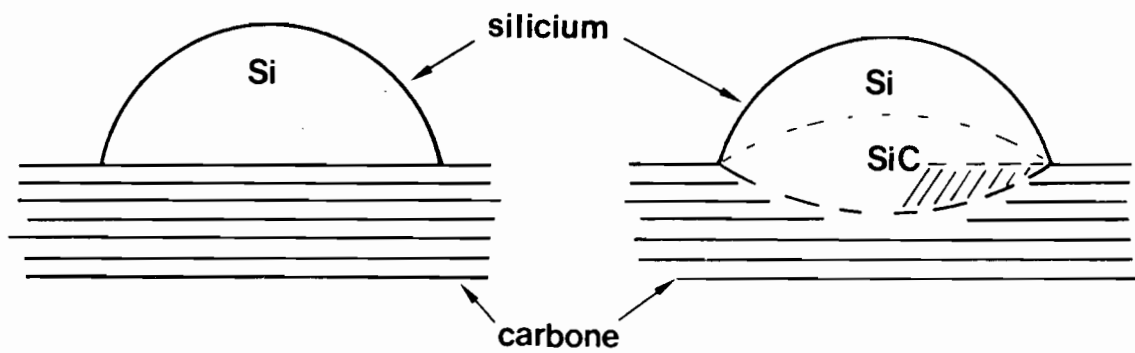


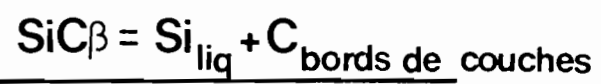
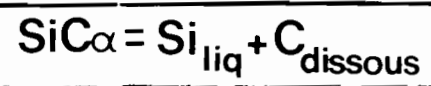
Figure 27 - Schéma de la technique de la goutte posée.

beaucoup de bords de couches libres, le silicium réagit très vivement avec le carbone, formant du carbure de silicium β dont la caractéristique est d'avoir ses plans carbonés parallèles aux couches aromatiques du substrat. Dans ce cas, le carbure de silicium est cohérent avec le carbone. Lorsque le silicium ne rencontre pas de bords de couches libres, la réactivité chimique est nulle. C'est ce qui se produit soit dans les pyrocarbones lamellaires de haute température, soit dans les régions lamellaires du graphite polycristallin. Le carbure de silicium qui se forme à l'interface silicium - carbone se forme alors à partir du silicium. C'est un polytype dont les plans (00.1) sont parallèles à (111) du silicium. Il est cohérent avec le silicium. En outre, l'observation dans tous ces échantillons, en l'absence de bords libres, d'un contact direct entre le silicium et le carbone qui n'a pas abouti à une réaction des deux éléments prouve l'inertie d'une couche aromatique vis-à-vis du silicium fondu.

5.3 Substrat microporeux

La réactivité du silicium fondu en présence de régions à bords libres est très bien illustrée par l'étude d'un substrat microporeux. Ce substrat est ici un carbone microporeux (du type de celui représenté sur le cliché 4 de la planche IV) dans lequel les paquets de couches aromatiques se présentent comme des feuilles de papier très finement froissées, ménageant ainsi dans l'échantillon des pores irréguliers extrêmement petits ($\ll 50 \text{ \AA}$). En préparant l'interface silicium - carbone par la technique de la goutte posée (figure 27), on remarque que la surface du substrat, quasi-plane au départ, présente par la suite une concavité qui peut, dans certains cas, devenir extrêmement importante. Le schéma de la figure 27 (dont la partie hachurée correspond au cliché 6 de la planche XI) représente la concavité obtenue dans le cas d'un échantillon dont le substrat est du carbone vitreux. L'interface silicium - carbone ainsi obtenue se caractérise en général par une très grande perturbation du carbone. Le carbure de silicium et le silicium s'y présentent en général sous la forme de microcristaux d'environ 500 \AA de diamètre, incrustés dans le carbone (cl. 6, pl. XI). Le carbure de silicium ainsi formé est du carbure de silicium β . En effet les diagrammes de diffraction électronique à aire sélectionnée

Silicium



Carbone

Figure 28 - Interface silicium-carbone dans le cas d'un substrat réactif.

qui correspondent à ces microcristaux montrent toutes les réflexions caractéristiques du $\text{SiC}\beta$, du fait de la désorientation mutuelle totale de ces cristaux. On sait que la réaction directe du silicium avec le carbone (donnant du carbure de silicium β cubique) est d'autant plus importante que la température est élevée (22, 88). C'est en partie ce qui explique la forte concavité observée au centre de la goutte : le refroidissement de celle-ci à partir de l'interface silicium - gaz a pour conséquence une plus grande activité au centre de la goutte lent à refroidir. Plus près de la couche de silicium, on retrouve de très grands cristaux de carbure de silicium qui sont des polytypes en provenance du silicium. Il est intéressant de remarquer que dans certains cas les diagrammes de diffraction de ces monocristaux sont extrêmement déformés, du fait d'une forte inclinaison de la préparation par rapport au faisceau électronique. Une telle désorientation s'explique parfaitement bien si l'on tient compte des directions de croissance (épitaxie avec les trois directions [111] du silicium) introduites par les cristaux de silicium.

5.4. Conclusion

Nos observations ont permis de montrer qu'en présence de silicium fondu, un carbone microporeux (ici le carbone vitreux) conduit à une interface silicium - carbone extrêmement épaisse où se retrouvent à deux niveaux différents deux types de cristaux de carbure de silicium (figure 28) : des microcristaux de $\text{SiC}\beta$ formés par réaction du silicium avec le carbone et des cristaux de polytypes de très grande taille qui proviennent d'une saturation du silicium par le carbone.

La réactivité du silicium en présence des régions lamellaires et des régions poreuses que nous venons de souligner ci-dessus explique en partie le choix des pyrocarbones lamellaires comme revêtement du papier. Mais comme nous l'avons vu précédemment (p. 38), les dépôts sont rarement parfaitement lamellaires, ils présentent par endroits des textures micro ou macroporeuses, susceptibles de réagir fortement avec le silicium. Cette texture hétérogène explique l'hétérogénéité des résultats obtenus dans l'étude des caractéristiques électriques telles que le facteur de forme FF (83). Des études ont en effet montré que celui-ci

| Nomenclature | Nature du revêtement du papyex | Origine du revêtement | Texture M E C T | Réacti |
|---|---------------------------------------|-----------------------|--|--------------|
| LPP 73 D LPP 102 G | pyrocarbone de haute température | LCL PFA | <u>l</u> pa | (O) F |
| TPP B7 TPP B8 TPP B22 | pyrocarbone boré de haute température | LCL | <u>l</u> | tf * |
| CF 32 CF 35 CF 36 | pyrocarbone boré de haute température | LCL | <u>l</u> | het. |
| CF124 à CF127 (bande n° 1) | pyrocarbone de haute température | LCL | <u>l</u> +pa+p | F très he |
| CF 128 - CF132 (bande n° 2) | " | " | <u>l</u> + p impuretés métalliques | F très he |
| CF 141 bande continue n° 3 (1783) | " | " | <u>l</u> + p | f * het. |
| CF M 1 bande continue n° 4 (1824) | " | " | <u>l</u> + (p) | tf * |
| bande continue n° 5 (1922) | " | " | <u>l</u> + (p) | tf ** |

TABLEAU 3

Synthèse des résultats obtenus sur la réactivité des échantillons RA

* Présence de cristaux de $B_{11}C$.

** bandes de papyex traitées au chlore avant dépôt de pyrocarbone.

pouvait varier de façon extrêmement importante pour un même ruban. Dans la mesure où ce facteur est lié à l'effet redresseur de la photopile et par conséquent à l'épaisseur de la couche de carbure de silicium formée à l'interface silicium - carbone, ses très fortes variations traduisaient l'hétérogénéité du revêtement. C'est pourquoi nous avons envisagé d'utiliser un revêtement en film mince. Avant de passer à l'étude de celui-ci, nous donnons dans le tableau ci-contre les résultats (tableau 3) obtenus dans l'étude des échantillons préparés par la technique RAD.

6 - SYNTHESE DES RESULTATS OBTENUS SUR LES ECHANTILLONS RAD

Tous ces échantillons ont été préparés sur un substrat de papyex revêtu de différents pyrocarbones. La colonne 1 en donne la liste, avec les nomenclatures LEP ou LDM, la colonne 2 indique la nature du revêtement, la colonne 3 son origine industrielle. La colonne 4 indique la texture déterminée par microscopie électronique : comme dans les tableaux 1 et 2 les phases sont respectivement désignées par les lettres *l* (lamellaire), *p* (poreux) et *pa* (pour les pores aplatis). De même, la phase majoritaire est soulignée, la phase minoritaire est entre parenthèses, enfin les autres phases présentes de façon non négligeable ne comportent aucune indication. La colonne 5 indique la réactivité assimilée à la formation exclusive de carbure de silicium β . Celle-ci est exprimée par la séquence : nulle (0), très faible (tf), faible (f), forte (F) et très forte (TF). Les réactivités auxquelles sont associées les mentions hétérogènes (het) ou très hétérogène (très het) proviennent essentiellement de l'hétérogénéité du substrat (pyrocarbone laminaire lisse par exemple). On remarquera que ces échantillons contiennent tous des polytypes de carbure de silicium que nous avons supposés dus à l'oxyde de carbone CO issu du papyex.

7. ECHANTILLONS PREPARES A PARTIR D'UN FILM DE CARBONE

Les échantillons étudiés dans ce cadre ont été préparés à partir d'un film de carbone non traité puis chauffé à 1000, à 2300 et à 2700° C. Ainsi, le film de carbone sur lequel a été déposé du silicium cristallisé ou amorphe était lui même soit amorphe, soit turbostratique, soit partiellement graphité, soit enfin polycristallin.

7.1 Texture du silicium

Le silicium a été obtenu soit en poudre par broyage de silicium à 99,9 % de silicium, soit en couche mince directement condensée sur le film de carbone à partir de silicium pur pour semi-conducteurs utilisé dans les dépôts RAD. Dans le premier cas, il se présente sous la forme de fines particules individuelles tandis que dans le second, il ne montre aucune texture particulière pouvant permettre de le différencier du substrat en carbone ; sa présence est alors seulement révélée par l'aspect métallisé qu'acquiert la grille support de l'échantillon lorsque le dépôt du silicium n'est pas suivi d'un dépôt de carbone. Suivant les cas, les diagrammes DEAS qu'on obtient sont soit des diagrammes de monocristaux, soit des diagrammes de produits amorphes (35, 36, 90, 91, 92) formés de deux halos relativement intenses situés à l'emplacement des réflexions 111 et 220 du silicium polycristallin (cl. 1, pl. VII). Ces diagrammes se superposent aux diagrammes du carbone.

7.2 Réactivité du silicium cristallisé

Après un traitement thermique à 1000° C, le silicium préparé par broyage ne présente aucune réaction avec le carbone décelable au microscope électronique. Un traitement thermique à cette température permet simplement au carbone du substrat d'améliorer son état de cristallinité lorsqu'il est amorphe au départ. Par contre, après un traitement thermique à 1200° C, alors que le film de carbone est intact, les cristaux de silicium sont corrodés dans certaines régions : dans les "trous" de corrosion apparaît du carbure de silicium. Les diagrammes DEAS obtenus dans ces régions présentent un anneau (situé à l'emplacement de l'anneau 111 du carbure de silicium β) qui comporte un renforcement dans la direction de la

réflexion 111 du silicium (cl. 2, pl. XII). On voit donc que dans cette réaction en phase solide, le carbure de silicium qui se forme s'oriente en fonction du silicium qui se trouve à l'origine de sa formation. En tenant compte des résultats précédemment acquis, on peut affirmer que le carbure de silicium ainsi formé est un polytype hexagonal, de sorte que l'anneau observé est un anneau 00 ℓ . La réaction en phase solide du silicium peut très bien s'expliquer puisque à 1300° C environ, la solubilité du carbone dans le silicium solide est d'environ 1,4 % atomique (93, 94) et que le silicium utilisé n'est pas très pur (99,9 % Si). Après un traitement thermique à 1420° C (température de fusion du silicium), la transformation du silicium en carbure est totale tandis que le film de carbone reste intact. Cette évolution s'observe encore lorsque les échantillons sont recouverts d'une couche de carbone amorphe.

Lorsque le film mince de carbone qui sert de substrat n'est pas amorphe et que le silicium n'est pas protégé par une couche de carbone, on obtient une croissance dendritique du carbure de silicium (cl. 3, pl. XII). Le diagramme DEAS d'une de ces dendrites (cl. 4, pl. XII) correspond au polytype SiC (2H) (posé sur (010)) auquel se superposent des traînées de désordre parallèle à [00.1] (cl. 4 et encart du cl. 5, pl. XII). Ces traînées sont dues à des fautes d'empilement particulièrement visibles en franges de réseau (cl. 5, pl. XII). On y observe en effet les franges contrastées caractéristiques de ces fautes. La croissance de ces dendrites se produit probablement par le mécanisme VLS (Vapor - Liquid - Solid), déjà observé par plusieurs auteurs pour le silicium (95, 96) et pour le carbure de silicium (97, 98). Telle qu'elle a été décrite (95, 99), la croissance par le mécanisme VLS suppose la présence d'une impureté qui permet la formation d'un alliage liquide à partir duquel le solide filamentaire se forme. Cette impureté peut-être soit métallique, soit une sur-saturation de l'un des éléments qui forment le composé que l'on veut faire croître. Dans le cas présent, l'impureté qui se trouve à l'origine de cette croissance est probablement du carbone dissous dans le silicium et dont on sait qu'il représente une pollution fréquente (94).

Ainsi, le silicium cristallisé déposé sur un film mince de carbone se transforme dès 1200° C en carbure de silicium par une réaction à l'état solide qui s'effectue sans corrosion du carbone. Le silicium (déposé sur une couche relativement mince de carbone d'environ 100 Å d'épaisseur) est soit pseudomorphosé (le carbure de silicium le remplace

sans changement de forme), soit remplacé par du carbure de silicium par croissance dendritique de celui-ci. Comme dans les échantillons RAD, on retrouve ici le rôle primordial du carbone dissous dans le silicium. On peut remarquer que dans les réactions en phase solide, le carbure de silicium qui se forme est toujours un polytype confirmant les hypothèses d'Addamiano (100).

7.3 Réactivité du silicium amorphe

7.3.1 *Substrat amorphe*

Le silicium amorphe déposé sur un substrat en carbone amorphe sans couche de carbone de protection réagit très fortement avec ce substrat, entraînant une destruction de celui-ci. Admettant à priori que cette réaction était la conséquence de la pollution du silicium par l'oxygène de l'atmosphère ambiante, nous avons préparé des "sandwiches" entièrement amorphes (carbone amorphe - silicium amorphe - carbone amorphe).

Lorsqu'on chauffe un tel "sandwich", on observe d'abord une certaine évolution du silicium, en même temps que le carbone devient turbostratique (92, 101). Un tel échantillon chauffé à 1200° C présente ensuite deux types de région lorsqu'on suit le comportement du silicium en présence du carbone : on observe des régions caractérisées par un mouillage presque parfait du carbone par le silicium (cl. 6, pl. XII) et des régions essentiellement constituées de coques de carbone creuses (cl. 7, pl. XII). Dans les premières, on observe une couche pratiquement continue de silicium. Celle-ci présente cependant un mauvais mouillage en certains endroits. Au voisinage de ces zones de mauvais mouillage apparaissent soit des surépaisseurs, soit des globules, en majorité constitués de silicium et qui ont entre 500 et 1000 Å de diamètre (flèche sur cl. 6, pl. XII). Les diagrammes DEAS obtenus dans ces régions ne montrent pas d'anneaux de carbure de silicium. Ils sont essentiellement constitués d'anneaux du carbone superposés aux halos du silicium. Celui-ci reste pour l'essentiel amorphe partout, confirmant ainsi les observations de Moss et Graczyk (101). Lorsqu'on explore la région du diagramme correspondant à l'anneau 111 du carbure de silicium pour former des images en fond noir (102), on voit s'illuminer dans les zones de surépaisseur

(cl. 1, pl. XIII) et dans les globules (cl. 2, pl. XIII) de très petits cristaux de carbure de silicium dont le diamètre est de l'ordre de 100 Å. Ceux-ci sont en général très peu nombreux, témoignant ainsi d'une très faible réaction du silicium avec le carbone. C'est probablement cette formation de carbure de silicium qui diminue la mouillabilité du carbone par le silicium.

Le deuxième type de région (cl. 7, pl. XII) présente une structure très perturbée où apparaissent de nombreuses coques de carbone creuses et quelques microcristaux de carbure de silicium (double flèche sur cl. 7, pl. XII). Les parois de ces coques sont parfaitement rectilignes (flèche sur cl. 7, pl. XII) et riches en franges de Bragg en fond noir 002. Lorsqu'on observe ces régions en fond noir 10 (cl. 4, pl. XIII), on voit que le diamètre des couches parfaites est égal à la taille d'une région limitée par une paroi rectiligne. On peut vérifier ceci en comparant les régions fléchées des clichés 3 et 4 de la planche XIII. Les parois de coques sont donc formées de couches aromatiques raides et parfaites. En comparant les diagrammes DEAS des régions du premier type (cl. 5, pl. XIII) à ceux de ces dernières régions (cl. 6, pl. XIII), on remarque d'une part dans ces derniers les réflexions du carbure de silicium β , et d'autre part une amélioration de l'organisation cristalline du carbone, illustrée ici par l'affinement des bandes 10 et 11 du diagramme DEAS du carbone. Celui-ci reste cependant turbostratique (comparer cl. 5 et 6, pl. XIII).

L'apparition des réflexions aussi intenses de carbure, alors que les cristaux ont sensiblement la même taille que dans les surépaisseurs et les globules précédemment décrits, traduit une répartition beaucoup plus homogène des cristaux de carbure de silicium et on remarque que la réaction du silicium avec le carbone est d'un autre type.

L'examen d'un "sandwich" amorphe traité à 1200° C tend à montrer qu'on diminue de façon importante la réactivité du silicium amorphe vis-à-vis du carbone amorphe, en le recouvrant d'une couche protectrice de carbone amorphe. Il fait aussi apparaître deux types de réactivité du silicium avec le carbone : une très faible réactivité ponctuelle et localisée qu'on obtient dans les régions de surépaisseur et de globules et une réactivité d'un autre type dans les régions à coques.

7.3.2 Substrat de carbone chauffé

Avec des substrats préalablement traités à 2300° C (partiellement graphité) et à 2700° C (totalement graphité), nous avons examiné deux types d'échantillon : des échantillons sans couche protectrice de carbone puis des "sandwiches", tous traités à 1420° C, température de fusion du silicium.

Les échantillons préparés sans couche de carbone de protection sur un substrat préalablement traité à 2300° C montrent d'abord quelques régions (peu nombreuses) où l'on observe une amélioration de la cristallinité du carbone. En effet on passe dans ces régions d'un carbone partiellement graphité (auquel correspond le diagramme DEAS du cliché 7 de la planche XIII) à un graphite polycristallin dont le diagramme DEAS est représenté sur le cliché 8 de la planche XIII, riche en franges de moirés (cl. 9, pl. XIII). Ces échantillons montrent aussi quelques rares microcristaux de carbure de silicium (flèche sur cl. 9, pl. XIII) et des "canaux" creusés au sein de la membrane de carbone. Ce dernier effet est particulièrement mis en évidence à 2700° C où il n'est pratiquement plus superposé ni à l'amélioration de la cristallinité, ni à la formation de cristaux de SiC. Dans les échantillons dont le film substrat a été préalablement traité à 2700° C, on observe en effet des canaux linéaires ou formés de segments linéaires, orientés au hasard, au bout desquels se trouve généralement un petit globule de silicium. Les globules de silicium percent des tunnels dans le carbone sans en modifier la cristallinité. C'est ce que montre le cliché 10 de la planche XIII. Ce phénomène est du "channeling", particulièrement bien connu dans l'oxydation catalytique du graphite (103, 104). Il se produit en général en présence d'oxygène ou de dioxyde de carbone (CO₂).

On peut noter qu'en protégeant le dépôt du silicium par une couche de carbone amorphe (sandwiches carbone - silicium - carbone dans lequel la couche supérieure de carbone est amorphe), le channeling ne se produit plus. Mais l'adjonction d'une couche de carbone amorphe rétablit instantanément, au cours du traitement thermique du sandwich, tous les phénomènes de formation des coques de carbone creuses précédemment décrites. Celles-ci se forment exclusivement à partir de la couche de protection (amorphe), sans affecter le support chauffé, comme le montre le cliché 11 de la planche XIII où les régions lumineuses en fond noir 110 du graphite ne sont pas altérées par les coques et par les cristaux de SiC qui se forment à sa surface.

7.4 Conclusion

Lorsque du silicium cristallisé est mis au contact d'un film mince de carbone, leur traitement thermique entre 1200 et 1420° C ne conduit à aucune réaction du silicium avec le carbone.

On obtient cependant du carbure de silicium qui est un polytype hexagonal qui se forme à partir du silicium et du carbone probablement dissous d'une phase gazeuse. Au contraire un film mince de silicium amorphe peut être plus réactif en présence de carbone. Avec le carbone amorphe, il réagit très fortement lorsqu'il n'est pas protégé par une couche supérieure de carbone. Dans un sandwich amorphe (carbone - silicium amorphe - carbone amorphe), il réagit relativement faiblement, par endroits, formant quelques microcristaux de carbure de silicium ou du carbone catalytique. La forte réactivité obtenue avec les échantillons sans couche de carbone protectrice montre l'importance du rôle joué par l'interface silicium - vide.

Lorsque le substrat de dépôt a préalablement été traité vers 2000° C, le silicium amorphe réagit très peu avec le carbone ; il s'agit principalement d'une très faible réaction catalytique (observée sur des substrats de carbone partiellement graphité) et d'un "channeling" relativement plus important et particulièrement dense pour un substrat entièrement graphité. Bien que très étudié, le mécanisme de la catalyse par les métaux est encore mal connu (voir p. 29). Néanmoins, toutes les études s'accordent à considérer qu'au cours de ce phénomène, la forme carbonée de potentiel chimique le plus élevé se dissout ou se combine avec le métal à l'état solide ou à l'état vapeur. Puis le composé formé rejette immédiatement (du fait de son instabilité) un carbone de potentiel chimique inférieur, mieux organisé (10%). C'est ce qu'on observe ici : à l'état amorphe, le silicium est suffisamment réactif et le carbone amorphe de potentiel chimique suffisamment élevé pour que la catalyse se produise en même temps que se forment quelques microcristaux de carbure de silicium β , stable. On peut remarquer que la catalyse du carbone par le silicium diminue lorsque le degré de cristallinité du substrat augmente. Elle disparaît complètement lorsque le substrat utilisé est un film de carbone chauffé à 2700° C.

Contrairement à la catalyse, le "channeling" observé dans nos échantillons est d'autant plus important que le substrat est bien cristallisé.

De plus il ne se produit que lorsque les échantillons ont une interface libre silicium - vide. Dans ces conditions le silicium amorphe se comporte comme un catalyseur d'oxydation du film de carbone. On peut interpréter l'oxydation du film mince de carbone en présence du silicium amorphe en tenant compte d'abord de la relative facilité de contamination du silicium par l'oxygène (106). La structure amorphe (ou microcristallisée) permet au silicium d'absorber de grandes quantités d'oxygène du fait de surfaces spécifiques extrêmement importantes mises en jeu (107). On sait d'autre part qu'il se dégage de l'oxyde de carbone pendant le traitement thermique de nos échantillons. On peut donc imaginer le processus réactionnel suivant pour l'oxydation du film de carbone : le silicium amorphe catalyse d'abord l'oxydation de l'oxyde de carbone par un mécanisme réactionnel décrit par Th. Wolkenstein (108) ; puis le dioxyde de carbone formé attaque le film de carbone permettant en particulier aux petites particules de silicium de creuser des canaux dans le film de carbone.

En protégeant le film de silicium par un autre film de carbone amorphe, on empêche le développement à la surface du semi-conducteur (silicium amorphe) de la réaction d'oxydation de CO. La catalyse et l'oxydation du film mince de carbone (channeling) que nous observons sur nos échantillons restent deux phénomènes parasites liés à la structure amorphe (ou microcristallisée) du film mince de silicium. Ces deux phénomènes ont donc de très faibles chances d'être observés dans un dépôt massif RAD, comme le montrent les études effectuées avec du silicium cristallisé déposé sur un film (amorphe ou cristallisé) de carbone.

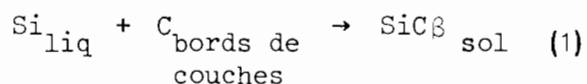
Dans cette étude du film mince de carbone comme substrat, on a une fois de plus mis en relief le rôle important joué par les bords de couches dans la très grande réactivité du carbone vis-à-vis du silicium, de même qu'on a remarqué l'inertie de la lamelle en présence du silicium. Il est intéressant de noter que le silicium ne réagit même pas aux joints de grains des cristallites du carbone. Toutes ces données permettent de montrer que le film mince de carbone peut constituer un très bon revêtement pour le papyex substrat du dépôt RAD.

8 - DISCUSSION

Les résultats obtenus sur tous les types de substrats montrent de façon évidente que la réactivité des carbones avec le silicium fondu ne dépend que de la texture de ces carbones. Les pyrocarbones lamellaires de haute ou de basse température ainsi que les graphites ne réagissent avec le silicium que dans les régions de défauts qui rendent accessibles les couches aromatiques sur la tranche. Les pyrocarbones lamellaires de haute température en particulier ne présentent pratiquement jamais de bords libres au silicium fondu. De ce fait, ils ne réagissent pratiquement jamais avec celui-ci. Il arrive que quelques défauts de fabrication (impuretés métalliques, noirs de carbone etc...) ou fissurations produisent des bords libres, rendant ainsi possible une réaction avec le silicium fondu. Dans ces conditions, on obtient une attaque qui peut parfois être très importante. Elle est caractérisée de plus par une très grande anisotropie. Le cliché 12 de la planche XIII montre la réactivité d'un substrat en papyex (3) dont la couche protectrice en pyrocarbone (h) présentait une fissuration en (a) avant le dépôt du silicium. Les couches aromatiques du pyrocarbone y sont notamment attaquées par le silicium (2) à partir des bords libres créés par la fracture (a), et complètement transformées en SiC sur une assez grande distance (régions (a), (c)). Les régions de type (4) qui ne présentent aucune fissuration ne montrent aucune attaque par le silicium, même lorsque celui-ci est entré en contact avec la face inférieure du pyrocarbone qui correspond aux "germes" et a réagi avec le papyex pour former SiC₃ (1). L'anisotropie de l'attaque du carbone par le silicium est encore plus marquée dans le cas d'un échantillon préparé à partir de PGCCCL (pyrographite comprimé Carbone - Lorraine). Le PGCCCL est un monocristal de graphite obtenu par traitement thermique sous pression d'un pyrocarbone lamellaire de haute température (109). Ce matériau se caractérise par une densité très proche de celle d'un monocristal de graphite, des couches aromatiques parfaites et très droites présentant une très faible désorientation (les axes \vec{c} des cristallites du PGCCCL sont orientés dans la même direction, avec une dispersion inférieure au degré). On a préparé les échantillons par trempage du PGCCCL tangentiellement aux couches aromatiques, comme toutes présentent alors au silicium fondu un bord libre, le carbone se recouvre d'une très épaisse couche de carbure de silicium (cl. 13, pl. XIII). L'attaque se fait en outre sur toute la

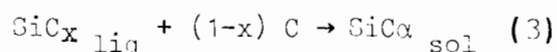
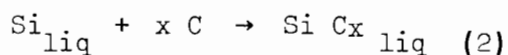
longueur de la couche aromatique, tandis qu'on n'observe pratiquement pas de réactivité perpendiculairement aux plans des couches.

A l'inverse des pyrocarbones lamellaires, les carbones micro ou macroporeux (carbone vitreux, pyrocarbones laminaires lisses etc...) réagissent très fortement avec le silicium fondu. De même lorsque les carbones sont hétérogènes ce sont les régions poreuses qui réagissent. On peut comparer la réaction du silicium avec le carbone aux réactions d'oxydation du carbone. Elles se font prioritairement par les bords de couches aromatiques. Dans le cas de nos échantillons, on peut résumer la réactivité du silicium avec le carbone dans les équations suivantes :



réaction dans laquelle les plans carbonés de $\text{SiC}\beta$ sont parallèles aux couches aromatiques du substrat.

Lorsque se produisent des polytypes (qui, comme nous l'avons vu sont une combinaison du silicium avec le carbone dissous dans celui-ci) on peut admettre les réactions de SMILTENS (110) qui donnent :



La première réaction résume l'attaque du substrat par le silicium liquide tandis que les deux dernières décrivent le processus qui se fait en phase liquide.

9 - APPLICATION AUX PHOTOPILES SOLAIRES

Le substrat en papyex, son revêtement et les couches de silicium forment une structure multicouche (composite) dans laquelle la différence des coefficients de dilatation thermique des divers composants et le profil de température qui se crée au refroidissement ($\sim 2000^{\circ} \text{C cm}^{-1}$) dans le solide à l'interface de cristallisation produisent des contraintes thermomécaniques et thermiques qui peuvent entraîner la fissuration des couches de silicium. La préparation du substrat RAD nécessitait donc la recherche des conditions évitant toute formation de carbure de silicium et le développement d'importantes contraintes thermomécaniques dans le film de silicium.

Le présent travail a montré que la formation de carbure de silicium s'effectue par deux mécanismes : d'une part une réaction avec le carbone du substrat et d'autre part une réaction parasite du silicium avec le carbone dissous provenant essentiellement de l'oxyde de carbone présent dans l'enceinte de préparation. Dans le premier cas, on obtient du carbure de silicium β dont les plans (111) sont parallèles à (00.1) du carbone. Cette réaction n'est possible qu'à partir de bords de couches aromatiques (les joints de cristallites ou de chou-fleurs qui sont des centres d'accumulation de défauts ne présentent aucune réactivité avec le silicium). Elle ne dépend donc que de la microtexture du carbone. Les films minces de carbone et tous les autres carbones orientés dans lesquels le carbone ne présente pas de bords de couches libres au silicium sont inactifs vis à vis de celui-ci. Les substrats les plus inertes sont les films minces de carbone chauffés au-dessus de 2000°C et les pyrocarbones lamellaires de haute température. Comme nous l'avons montré dans cette étude, les pyrocarbones lamellaires sont relativement difficiles à obtenir en couches minces homogènes. Ainsi, il peut être très avantageux d'utiliser un revêtement en film mince de carbone. La migration du carbone qui est possible pendant la condensation de la vapeur de carbone permet d'obtenir avec un film mince de carbone un revêtement aussi étanche qu'un bon pyrocarbone lamellaire de haute température. Tous les autres substrats présentent une réactivité qui est la conséquence de leur hétérogénéité. Les pyrocarbones laminaires rugueux pourraient être un bon revêtement, à condition de les obtenir homogènes. Malheureusement,

comme nous l'avons vu au cours de cette étude, les paramètres de préparation de ces pyrocarbones sont mal connus ce qui explique cette hétérogénéité. Les pyrocarbones laminaires lisses et isotropes, plus ou moins poreux, réagissent fortement et ne peuvent pas constituer un bon revêtement.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour but essentiel la croissance des mécanismes réactionnels qui se trouvent à l'origine de la formation de carbure de silicium à l'interface silicium - carbone lorsqu'on prépare du silicium polycristallin pour photopiles solaires par technique RAD.

Pour ce faire, nous avons d'abord étudié la structure et la microtexture du substrat et des différents revêtements en carbone puis étudié les relations d'orientation entre différentes phases aux interfaces silicium - carbure de silicium - carbone. La caractérisation du substrat RAD a principalement abouti à une étude par les techniques de microscopie électronique en transmission des pyrocarbones massifs et en couches minces. Celle-ci a d'abord permis de confirmer la division des pyrocarbones en deux grands catégories, suivant la température de dépôt : les pyrocarbones dits de haute température déposés à des températures supérieures à 1800° C se caractérisent par des couches aromatiques raides et parfaites sur de très grandes distances et par une texture en chou-fleur observable à très petite échelle.

Ces pyrocarbones graphitisent partiellement, brusquement et très tardivement au cours de leur traitement thermique. Ce comportement a été attribué à la perfection des couches qui les composent. Cette perfection empêche la mobilité des défauts accumulés aux joints de choux-fleurs.

L'examen des pyrocarbones de basse température au microscope électronique confirme les trois grandes catégories observées au microscope optique : les pyrocarbones lamellaires (à rayon de courbure infini), les pyrocarbones macroporeux à pores orientés et les microporeux à très petit rayon de courbure. Cependant, contrairement à la classification donnée par l'examen au microscope optique, celle obtenue au microscope électronique en transmission permet d'expliquer les propriétés des pyrocarbones de basse température et celle de composites carbone - carbone.

L'examen des interfaces silicium - carbone obtenu soit par la technique RAD, soit en déposant du silicium en couches minces sur un film mince de carbone amorphe ou polycristallin a permis de relier la réactivité du substrat en carbone à sa texture : nous avons ainsi mis en évidence que la réactivité chimique est nulle lorsque le carbone du substrat offre au silicium fondu une enveloppe de couches graphitiques (00.1)

ayant très peu de bords qui émergent. Dans ce cas, le carbure de silicium qui se forme à l'interface silicium - carbone est un polytype qui provient d'une saturation du silicium par du carbone dissous et qui se trouve en orientation cristallographique rigoureuse avec le silicium : $(00.1)_{SiC}$ est parallèle à $(111)_{Si}$. Lorsque le carbone offre des bords de couches en silicium, on observe une réaction directe de silicium avec le substrat qui aboutit à la formation de carbure de silicium β (cubique). Celui-ci est alors cohérent avec le carbone : $(111)_{SiC}$ est parallèle à $(00.1)_C$.

Enfin, cette étude illustre les qualités mécaniques du film mince de carbone et montre que celui-ci, très peu réactif en présence de silicium fondu, peut constituer un bon substrat de dépôt RAD.

L'examen des pyrocarbones et des interfaces silicium - carbone permet de confirmer l'importance des techniques de microscopie électronique : FC, FN et diffraction à aire sélectionnée dans la détermination de la microtexture et de la structure d'un objet ; la possibilité d'observer de petits domaines plus ou moins bien organisés, et plus ou moins hétérogènes, de déterminer leur taille, leur orientation les uns par rapport aux autres, pratiquement à l'échelle de la maille élémentaire illustre, l'efficacité de ces techniques.

Les résultats de cette étude devront être complétés en reliant les textures et microtextures observées aux conditions de dépôt de ces pyrocarbones. Comme nous l'avons vu, celles-ci sont très mal connues dans l'ensemble, particulièrement dans la mesure où elles varient au cours du dépôt.

Notre étude suggère donc d'une part une étude plus approfondie des conditions de préparation des pyrocarbones et aussi une étude des conditions de dépôt de films minces de carbone en tant que revêtement des substrats RAD.

BIBLIOGRAPHIE

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - MAIRE, J., (1976), Stage de Formation Continue.
"Graphite et Matériaux Carbonés", 9 - 11 Mars, Bordeaux.
- 2 - LE CARBONE LORRAINE, (1975).
Fiche Technique, PSP, 11 (2) F. Ed. 4-75.
- 3 - GUILLERAY, J., LEFEVRE, R.L.R. and PRICE, M.S.T., (1979).
In : *Chemistry and Physics of Carbon*, 15, 1, (Ed. P.L. Walker, Jr and P.A. Thrower) Marcel Dekker, New York.
- 4 - BEAVAN, L.A. and ENGLE, G.B., (1980).
In : Proceedings of 3rd *International Carbon Conference, Carbon'80*, 579, Deutschen Keramischen Gesellschaft E.V., 30 Juni - 4 Juli, Baden Baden.
- 5 - BRISSOT, J.J., (1977).
Acta Electronica, 20, 101.
- 6 - FABRE, E. and BELOUET, C., (1980).
In : Proceedings of the 3rd *Photovoltaic Solar Energy Conference*, 244, Cannes.
- 7 - BELOUET, C., BELIN, C., SCHNEIDER, J. and PAULIN, J., (1980).
In : Proceedings of the 3rd *Photovoltaic Solar Energy Conference*, 558, Cannes.
- 8 - OBERLIN, A., (1977).
J. Microsc. Spectrosc. Electron., 2, 529.
- 9 - OBERLIN, A., (1979).
Carbon, 17, 7.
- 10 - OBERLIN, A., (1982).
J. Microsc. Spectrosc. Electron., 1, 327.

- 11 - KITTEL, C., (1971).
Introduction à la Physique du Solide, Dunod, Paris.
- 12 - DESVIGNES, F., (1961).
Acta Electronica, 5, 275.
- 13 - FABRE, E., (1977).
Acta Electronica, 20, 117.
- 14 - TEXIER, C., (1980).
Thèse 3ème cycle Paris VII.

TEXIER, C., MAUTREF, M., MAKRAM-EBEID, S. and BELOUET, C., (1980).
In : Proceedings of the 3rd Photovoltaic Solar Energy Conference, 563,
Cannes.
- 15 - CHARI, A., (1980).
Thèse 3ème cycle Paris VII.
- 16 - SOPORI, B.L. and LEGGE, R.N., (1980).
In : Proceedings of *The Symposia on Electronic and Optical Properties of
Polycrystalline or Impure Semi-conductors and Novel Silicon Growth Methods*,
80-5, 67, (Ed. K.V. Ravi and O'Mara), St Louis, Mo.
- 17 - SOPORI, B.L., (1980).
In : Proceedings of *The Symposia on Electronic and Optical Properties of
Polycrystalline or Impure Semi-conductors and Novel Silicon Growth Methods*,
80-5, 70, (Ed. K.V. Ravi and B. O'Mara), St Louis, Mo.
- 18 - BELOUET, C., BRISSOT, J.J., MARTRES, R. and NGO TICH PHUOC, (1977).
In : Proceedings of the 1st Photovoltaic Solar Energy Conference, 164,
Luxembourg.
- 19 - FABRE, E., BAUDET, Y. and MAKRAM-EBEID, S., (1978).
In : Proceedings of the XIIth I.E.E.E. Photovoltaic Specialists Conference,
1102, Washington, D.C.

- 20 - ROCHER, A., FONTAINE, C., OBERLIN, M., GOMA, J., BURGGRAF, C.,
DEVILLE, J.P., AUCOUTURIER, M., CHARI, A., (1980).
In : Proceedings of the XIVth I.E.E.E. Photovoltaic Specialists
Conference, 1192, San Diego, CA.
- 21 - BELOUET, C., (1977).
Rapport Final Contrat CCE, n° 11076, ESF.
- 22 - BELOUET, C., SCHNEIDER, J., BELIN, C. and MARTRES, R., (1980).
In Proceedings of the XIVth I.E.E.E. Photovoltaic Specialists Conference.
49, San Diego, CA.
- 23 - BELOUET, C., (1980).
Rapport Final Contrat CCE, n° 749787, ESF.
- 24 - BELOUET, C., FABRE, E., MAKRAM-EBEID, S., NGO TICH PHUOC and
TEXIER, C., (1979).
In : Proceedings of the 9nd Photovoltaic Solar Energy Conference,
114, BERLIN West.
- 25 - MAISSEL, L.I., (1966).
Physics of Thin Films, 3, 61, (Ed. G. Hass and R.E. Thun), Academic
Press, New York.
- 26 - PELISSIER, J. et LOMBARD, L., (1975).
Carbon, 13, 205.
- 27 - GULDEN, T.D., (1968).
J. Am. Ceram. Soc., 51, 424.
- 28 - MAIRE, J., (1972).
Chimie et Industrie Genie Chimique, 105, 23.
- 29 - GOMA, J., OBERLIN, M. and OBERLIN, A., (1980).
In : Proceedings of the *Symposia on Electronic and Optical Properties
of Polycrystalline or Impure Semi conductors and Novel Silicon Growth
Methods*, 80-5, 137, (Ed. K.V. Ravi and B. O'Mara), St Louis, Mo.

- 30 - BRADLEY, D.E., (1954).
Brit. J. Appl. Phys., 5, 65.
- 31 - GOMA, J., (1978).
Thèse 3ème cycle Orléans.
- 32 - KAKINOKI, J., KATADA, K., HANAWA, T. and INO, T., (1960).
Acta Cryst., 13, 171.
- 33 - OBERLIN, A., OBERLIN, M. and MAUBOIS, M., (1975).
Philos. Mag., 32, 833.
- 34 - OBERLIN, M., GOMA, J. and BUJOR, M., (1977).
High Temperatures - High Pressures, 9, 407.
- 35 - POLK, D.E., (1971).
J. Non Crystalline Solids, 5, 365.
- 36 - TURNBULL, D. and POLK, D.E., (1972).
J. Non Crystalline Solids, 8-10, 19.
- 37 - COSSLET, A. and COSSLET, V.E., (1957).
Brist. J. Appl. Phys., 3, 374.
- 38 - BOIKO, B.T., PALATNIK, L.S., DEREVIYANCHENKO, A.S. and NECHITAILO, A.A.,
(1970).
Sov. Phys. Solid State, 12, 381.
- 39 - JENKINS, G.M., TURNBULL, J.A. and WILLIAMSON, G.K., (1962).
J. Nucl. Mater., 1, 215.
- 40 - GRIGOROVICI, R., DEVENYI, A., GHEORGHIU, A. and BELU, A., (1972).
J. Non Crystalline Solids, 8-10, 793.
- 41 - ROUZAUD, J.N. and OBERLIN, A..
Thin Solid Films, sous presse.

- 42 - KOTLENSKY, W.V., (1973).
In: *Chemistry and Physics of Carbon*, 2, 173, (Ed. P.L. Walker, Jr),
Marcel Dekker, New York.
- 43 - KLEIN, A.C., (1966).
In *Chemistry and Physics of Carbon*, 2, 225, (Ed. P.L. Walker Jr),
Marcel Dekker, New York.
- 44 - TOMBREL, F., (1966).
Rev. Hautes Temper. et Refract., 3, 79.
- 45 - GASPAROUX, H., PACAULT, A., et POQUET, E., (1965).
Carbon, 3, 65.
- 46 - KOTLENSKY, W.V., (1967).
Carbon, 5, 409.
- 47 - BOKROS, J.C., (1969).
In: *Chemistry and Physics of Carbon*, 5, 1, (Ed. P.L. Walker Jr),
Marcel Dekker, New York.
- 48 - TOMBREL, F. et RAPPENEAU, J., (1965).
In : *Les Carbones*, Tome II, 779, (Ed. A. Pacault), Masson et Cie, Paris.
- 49 - GOMA, J. and OBERLIN, M., (1980).
Thin Solid Films, 65, 221.
- 50 - FRANKLIN, R.E., (1951).
Acta Cryst., 4, 253.
- 51 - FISCHBACH, D.B., (1971).
In : *Chemistry and Physics of Carbon*, 7, 1, (Ed. P.L. Walker, Jr),
Marcel Dekker, New York.
- 52 - HONIG, R.E., (1962).
RCA Review, 23, 574.

- 53 - OBERLIN, A. et TERRIERE, G., (1973).
J. Microscopie, 13, 247.
- 54 - BONIJOLY, M., OBERLIN, M. and OBERLIN, A., (1982).
Int. J. Coal Geol., 1, 283.
- 55 - DE FONTON, S., OBERLIN, A. and INAGAKI, M., (1980).
J. Mater. Sci., 15, 909.
- 56 - TESNER, P.A., (1959).
In : Proceedings of the 7th *Symposium on Combustion*, 1958, London, Oxford, 546, Academic Press, New York.
- 57 - Fiche Technique E.D.F., (1980).
- 58 - DONNET, J.B., (1965).
In : *Les Carbones*, Tome II, 685, (Ed. A. Pacault), Masson et Cie, Paris.
- 59 - LAHAYE, J. and PRADO, G., (1978).
In : *Chemistry and Physics of Carbon*, 14, 167, (Ed. P.L. Walker, Jr), Marcel Dekker, New York.
- 60 - AUDIER, M., (1980).
Thèse d'Etat Grenoble.
- 61 - ISHIKAWA, T. and YOSHIKAWA, S., (1963).
J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., 66, 933.
- 62 - WEISWEILER, W., SUBRAMANIAN, N. and TERWIESCH, B., (1971).
Carbon, 9, 755.
- 63 - CURTIS, B.J., (1966).
Carbon, 4, 483.
HANDBOOK of Chemistry and Physics, (1966), B 161, 47th Edition,
(Ed. R.C. Weast), The Chemical RUBBER Co, Cleveland, OHIO.

- 64 - MAIRE, J., SLONINA, J.P. and GELLON, J., (1980).
In : Proceedings of 5th International Carbon Conference, Carbon'80,
667, Deutschen Keramischen Gesellschaft E.V., 30 Juni - 4 Juli,
Baden Baden.
- 65 - OBERLIN, A., BOULMIER, J.L. and VILLEY, M., (1979).
In : *Kerogens*, (Ed. B. Durand), Technip. Paris.
- 66 - LOLL, P., (1976).
Thèse Docteur Ingénieur, Bordeaux.
LOLL, P., DELHAES, P., PACAULT, A. and PIERRE, A., (1977).
Carbon, 15, 383.
- 67 - TRINQUECOSTE, M. et DELHAES, P.,
En préparation.
- 68 - GRANOFF, B., PIERSON, H.O. and SCHUSTER, D.M., (1973).
Carbon, 11, 177.
- 69 - LIEBERMAN, M.L. and PIERSON, H.O., (1974).
Carbon, 12, 233.
- 70 - GRANOFF, B., (1974).
Carbon, 12, 405.
- 71 - GRANOFF, B., (1974).
Carbon, 12, 681.
- 72 - PIERSON, H.O. and LIEBERMAN, M.L., (1975).
Carbon, 13, 159.
- 73 - DAVID, C., SUBLET, P., AURIOL, A. et RAPPENEAU, J., (1963).
In : Proceedings of the 6th Carbon Conference, Pittsburg, PA.
- 74 - MERING, J. et MAIRE, J., (1965).
In : *Les Carbones*, Tome I, 129, (Ed. A. Pacault), Masson et Cie, Paris.

- 75 - GUIGON, M. et OBERLIN, A.
En préparation.
- 76 - DIEFENDORF, R.J., (1970).
In : *Carbon Composite Technology Symposium*, 127, New Mexico.
- 77 - GRISDALE, R.O., (1953).
J. Appl. Phys., 24, 1082.
- 78 - OBERLIN, A. and OBERLIN, M..
J. Microscopy, sous presse.
- 79 - GULDEN, T.D., (1969).
J. Am. Ceram. Soc., 52, 585.
- 80 - KAAE, J.L. and GULDEN, T.D., (1971).
J. Am. Ceram. Soc., 54, 605.
- 81 - SHINOZAKI, S.S. and SATO, H., (1978).
J. Am. Ceram. Soc., 61, 425.
- 82 - WEISS, J.R. and DIEFENDORF, R.J., (1974).
In : "*Silicon Carbide 1973*", 80, (Ed. R.C. Marshall, J.W. Faust, Jr. and C.E. Ryan), South Carolina Press, Columbia, S.C.
- 83 - SHAFER, P.T.B., (1969).
Acta Cryst., B 25, 477.
- 84 - CAHN, J.W. and HILLIARD, J.E., (1958).
J. Chem. Phys., 28, 258.
- 85 - BELOUET, C., (1980).
In : *Proceedings of the Symposia on Electronic and Optical Properties of Polycrystalline or Impure Semi conductors and Novel Silicon Growth Methods*, 80-5, 195, (Ed. K.V. Ravi and B. O'Mara), St Louis, Mo.

- 86 - THIBAUT, N.W., (1944).
Amer. Min., 29, 249, 327.
- 87 - GOMA, J., OBERLIN, M. et OBERLIN, A., (1980).
Rev. Phys. Appl., 15, 229.
- 88 - D'ENTREMONT, J.C. and CHIPMAN, J., (1963).
J. Phys. Chem., 67, 499.
- 89 - KERRAND, E., (1982).
Thèse 3ème cycle.
- 90 - HOWIE, A., KRIVANEK, O.L. and RUDEE, M.L., (1973).
Philos. Mag. 27, 235.
- 91 - BAHL, S.K. and BHAGAT, S.M., (1975).
J. non Crystalline Solids, 17, 400.
- 92 - GRACZYK, J.F., (1979).
Phys. Stat. Sol., a 55, 231.
- 93 - BROKHIN, I.S. and FUNKE, V.P., (1958).
Zhur. Neorg-Khim., 3, 847.
- 94 - PAPA ZIAN, H. and WOLSKY, S., (1956).
J. Appl. Phys., 29, 1561.
- JOYCE, B.A., (1973).
In : "The solid - vacuum interface". Proceedings of the 2nd Symposium
on Surface Physics, 21-23 June 1972, Twente, the Netherlands, 1,
(Ed. M.J. Sparnay and E. Meyer). North Holland Publishing Company,
Amsterdam.
- 95 - WAGNER, R.S. and ELLIS, W.C., (1964).
Appl. Phys. Letters., 4, 89.

96 - WAGNER, R.S., ELLIS, W.C., JACKSON, K.A. and ARNOLD, S.M., (1964).
J. Appl. Phys., 35, 2993.

97 - KRISHNA, P., MARSHALL, R.C. and RYAN, C.E., (1971).
J. Crystal. Growth, 8, 129.

98 - RYAN, C.E., BERMAN, I., MARSHALL, R.C., CONSIDINE, D.P. and
HAWLEY, J.J., (1967).
J. Crystal. Growth, 1, 255.

99 - BERMAN, I. and RYAN, C.E., (1971).
J. Crystal. Growth, 9, 314.

100 - ADDAMIANO, A., (1974).
In : "*Silicon Carbide 1973*" 179, (Ed. R.C. Marshall, J.W. Faust, Jr.
and C.E. Ryan), South Carolina Press, Columbia, S.C.

101 - MOSS, S.C. and GRACZYK, J.C., (1969).
Phys. Rev. Letters, 23, 1167.

GRACZYK, J.F. and MOSS, S.C., (1970).
In : *Proceedings of the International Conference on the Physics of
semi-conductors*, 658, (Ed. US AEC), Cambridge Mass.

102 - OBERLIN, A., TERRIERE, G. et BOULMIER, J.L., (1974).
J. Microscopie, 21, 301.

103 - HENNIG, G.R., (1966).
In : *Chemistry and Physics of Carbon*, 2, 1, (Ed. P.L. Walker, Jr),
Marcel Dekker, New York.

104 - THOMAS, J.M. and HUGHES, E.E.G., (1964).
Carbon, 1, 209.

THOMAS, J.M., WILLIAMS, B.R. and HUGHES, E.E.G., (1963).
Philos. Mag., 8, 1513.

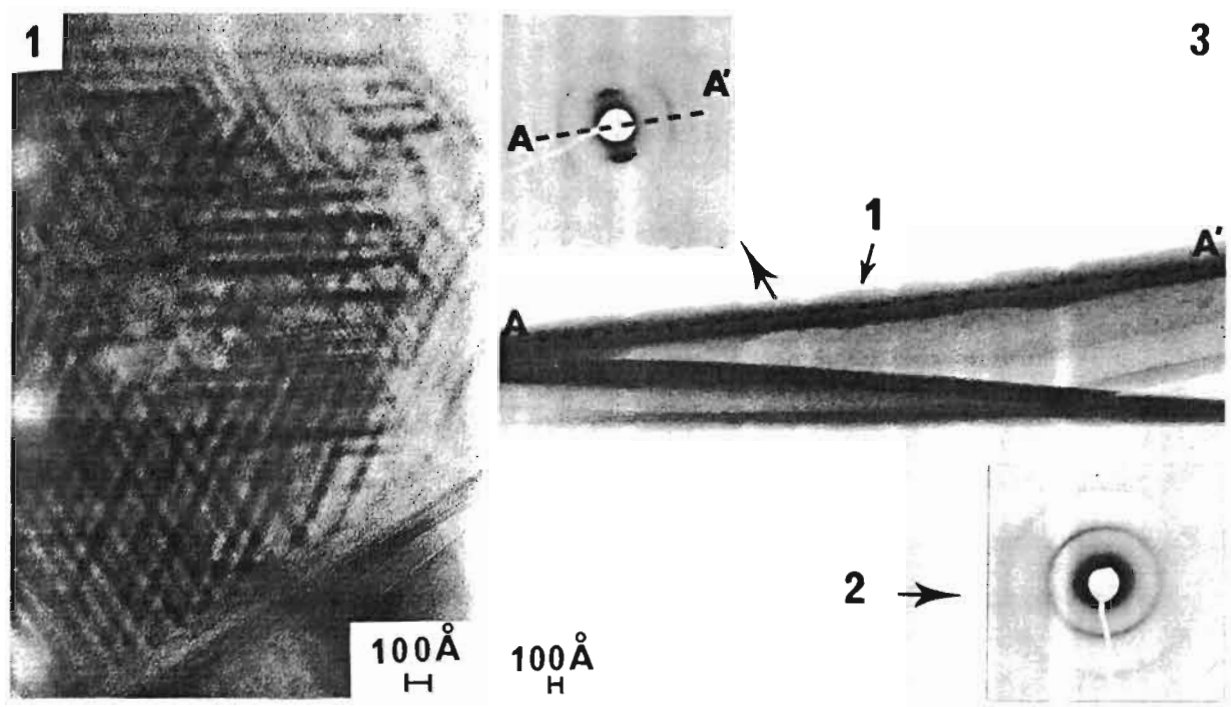
- 105 - GILLOT, J., LUX, B., CORNUAULT, P. et DUCHAFFAUT, F., (1968).
Ber. Deut. Keram. Ges., 45, 224.
- 106 - JOYCE, B.A. and NEAVE, J.H., (1971).
Surface Sci., 27, 499.
- 107 - EHRENREICH, H. and TURNBULL, D., (1970).
Comments Solid State Phys., 3, 75.
- 108 - WOLKENSTEIN, TH., (1977).
Physico-chimie de la surface des semi-conducteurs, Mir, Moscou.
- WOLKENSTEIN, TH., (1961).
Théorie Electronique de la catalyse sur les semi-conducteurs,
Masson et Cie, Paris.
- 109 - MAIRE, J., GREMION, R., MOREAU, M., RAPPENEAU, J., YVARS, M. et
FILLATRE, A., (1967).
Carbon, 5, 575.
- 110 - SMILTENS, J., (1960).
In : *Proceedings of the Conference on Silicon Carbide*, Boston, Mass
1959, 3, (Ed. J. O'Connor and J. Smiltens), Pergamon Press., New York.

PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

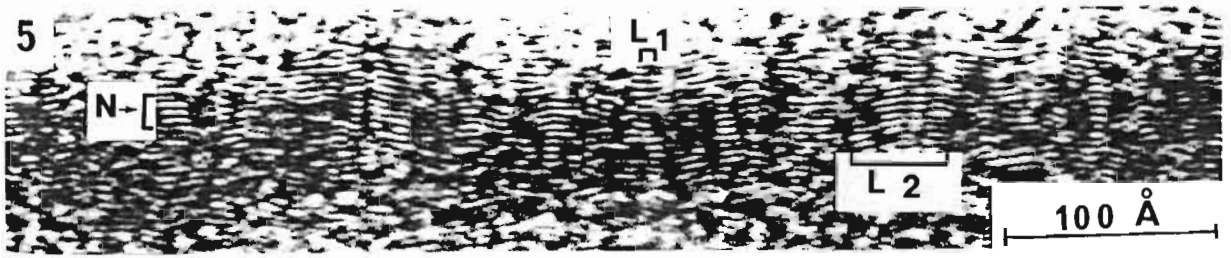
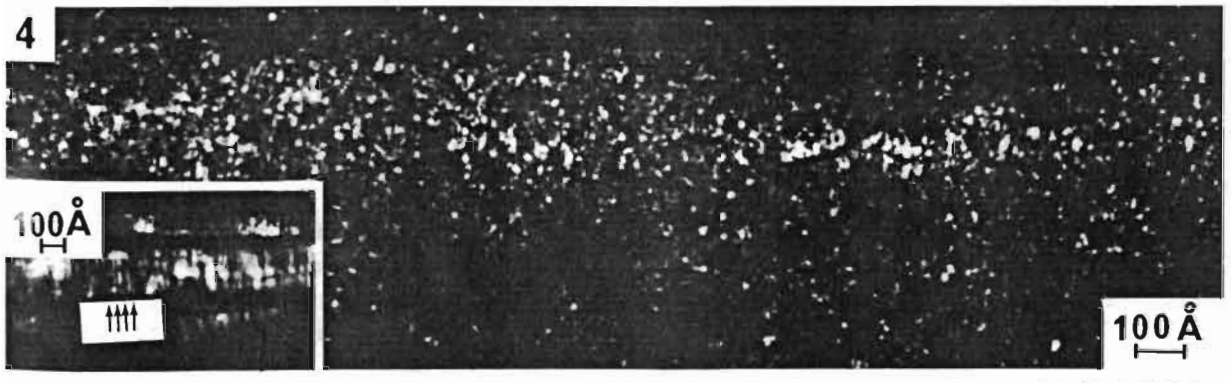
P L A N C H E I

PAPYEX ET FILM MINCE DE CARBONE

- 1 - FC de lamelles de papyex broyé avec franges de moirés.
- 2 - FC texture du papyex : mise en évidence de la macroporosité (illustration de la figure 8).
- 3 - Montage réalisé sur un film mince de carbone traité à 1050° C
1 région de pli
2 région plane
AA' direction autour de laquelle le film cassé s'est enroulé.
- 4 - FN 002 dans un pli de film mince traité à 1050° C.
Encart : film traité à 2490° C.
- 5 - Franges de réseau 002 dans un film traité à 1050° C
N : nombre de couches dans un empilement parfait
L₁ : longueur d'une couche parfaite
L₂ : longueur d'une couche qui traverse plusieurs empilements.



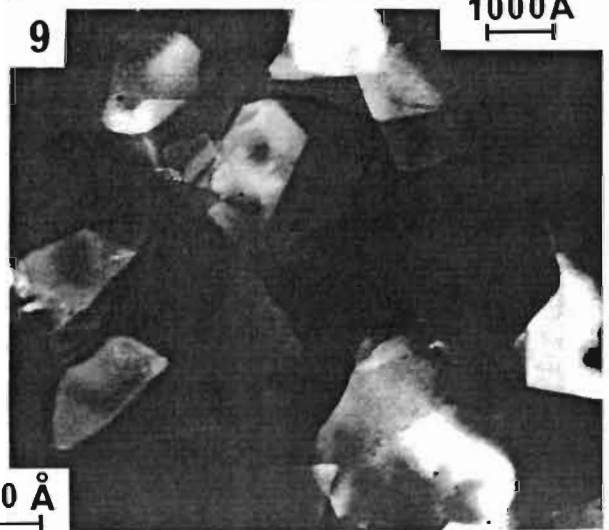
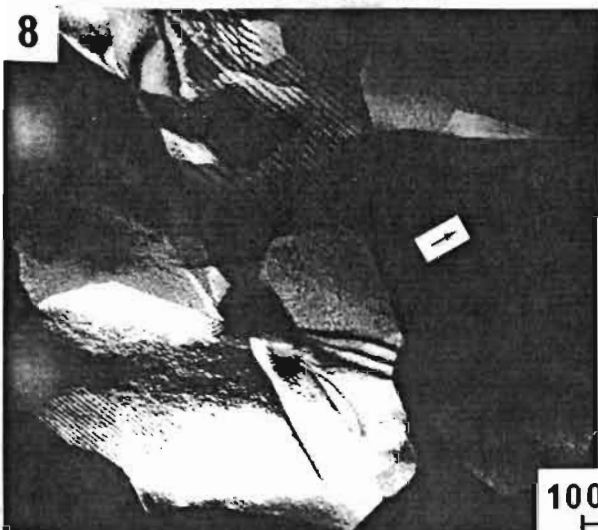
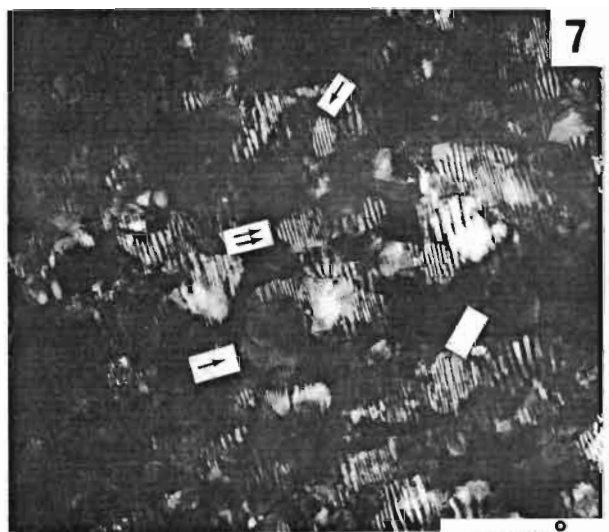
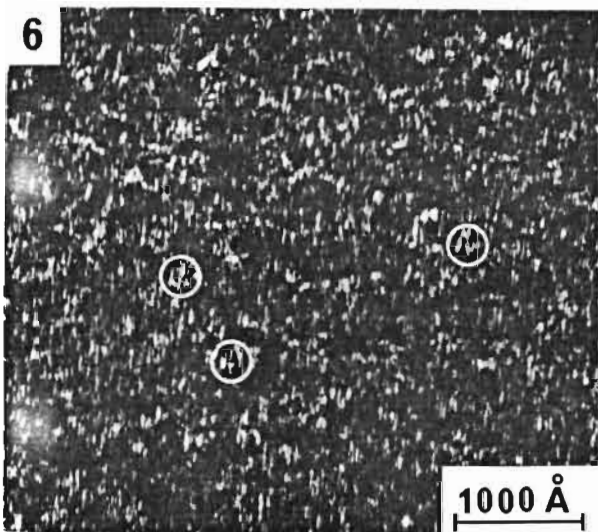
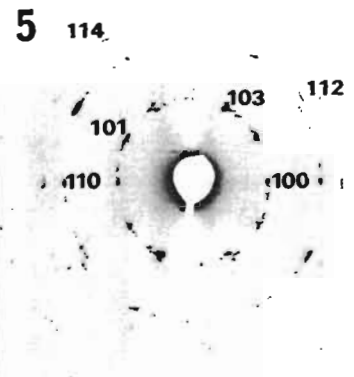
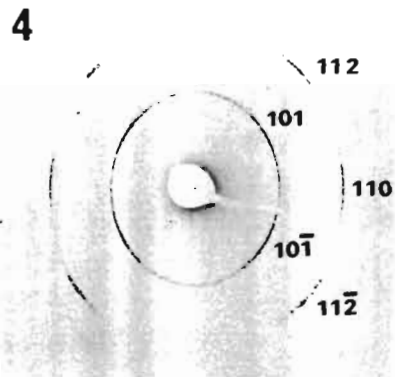
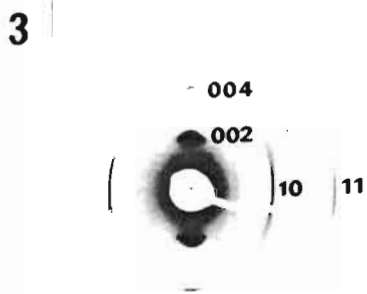
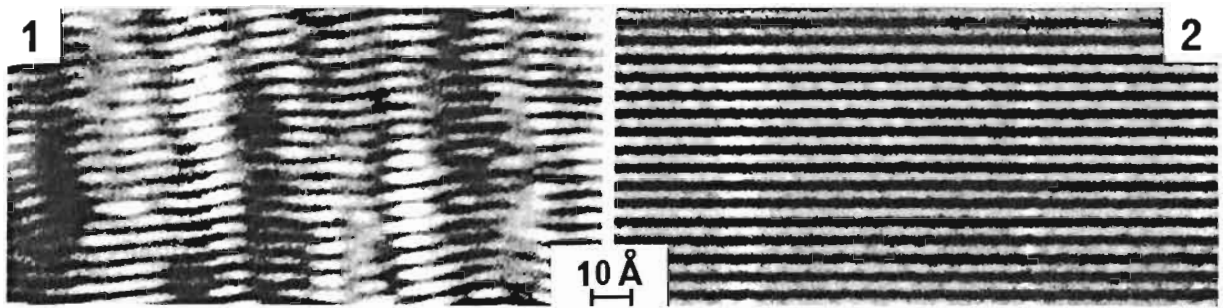
2



P L A N C H E II

EVOLUTION THERMIQUE DES FILMS DE CARBONE

- 1 - Franges de réseau 002 d'un film traité à 1980° C.
- 2 - Franges de réseau 002 d'un film traité à 2700° C.
- 3 - Diagramme DEAS d'un film traité à 2020° C.
- 4 - Diagramme DEAS d'un film traité à 2340° C.
- 5 - Diagramme DEAS d'un film traité à 3000° C.
- 6 - FN 11 d'un film mince traité à 2020° C. Les cercles indiquent les limites de franges de moirés dues à la superposition de couches aromatiques en désordre turbostratique.
- 7 - FN 11 d'un film mince traité à 2340° C. Les flèches simples indiquent les franges de moirés simples (superposition de 2 cristallites en désordre azimutal), les flèches doubles indiquent les franges de moirés complexes (superposition de 3 ou plusieurs cristallites).
- 8 - FN 11 d'un film traité à 2490° C. La flèche indique un cristallite seul.
- 9 - FN 11 d'un film mince traité à 2490° C montrant des cristallites qui ont pratiquement l'épaisseur du film mince (absence quasi totale de franges de moirés).



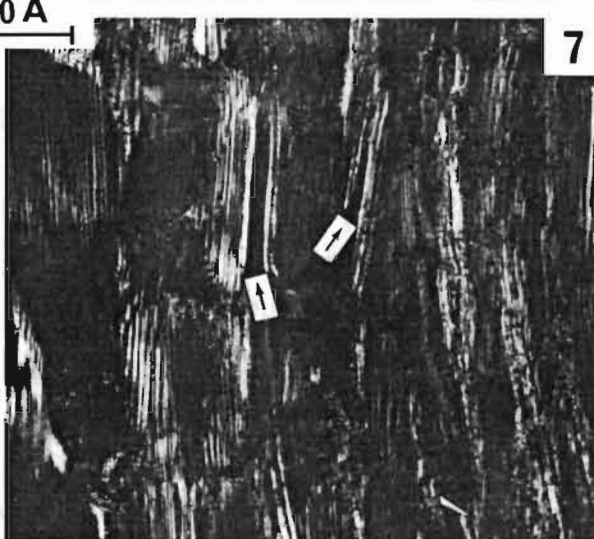
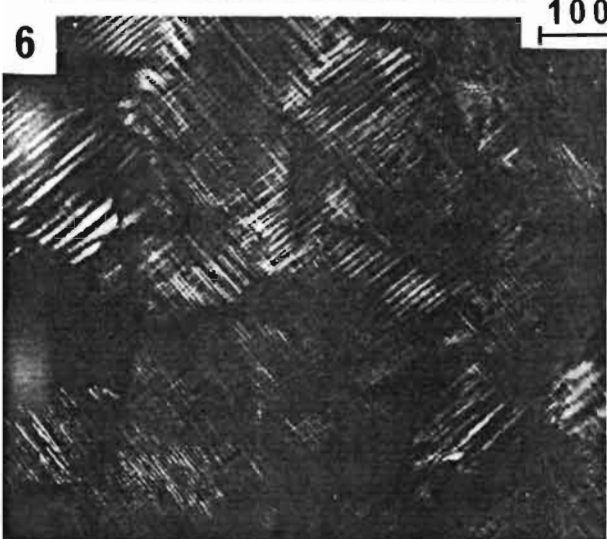
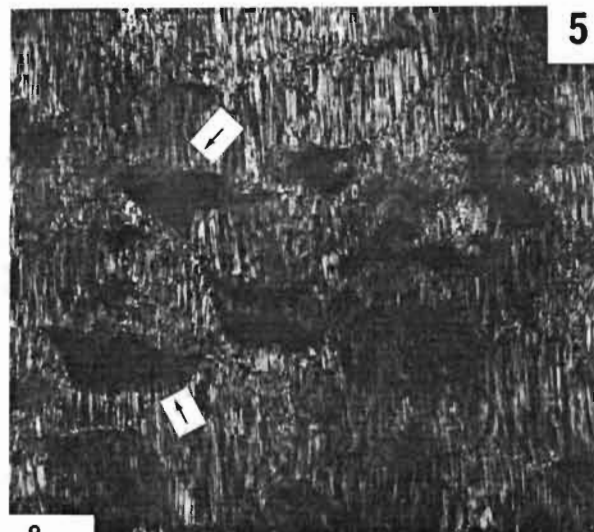
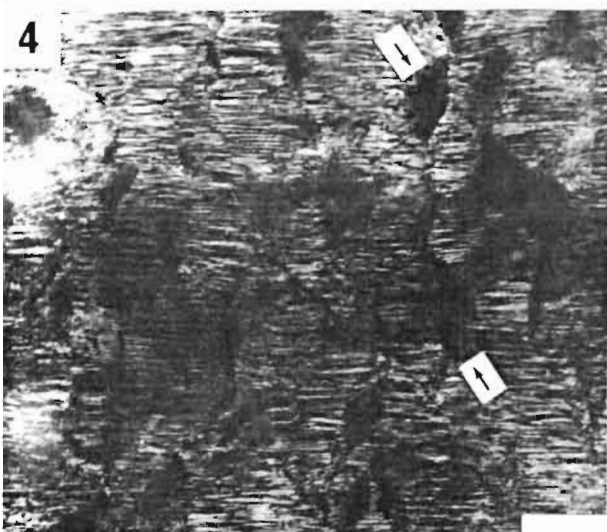
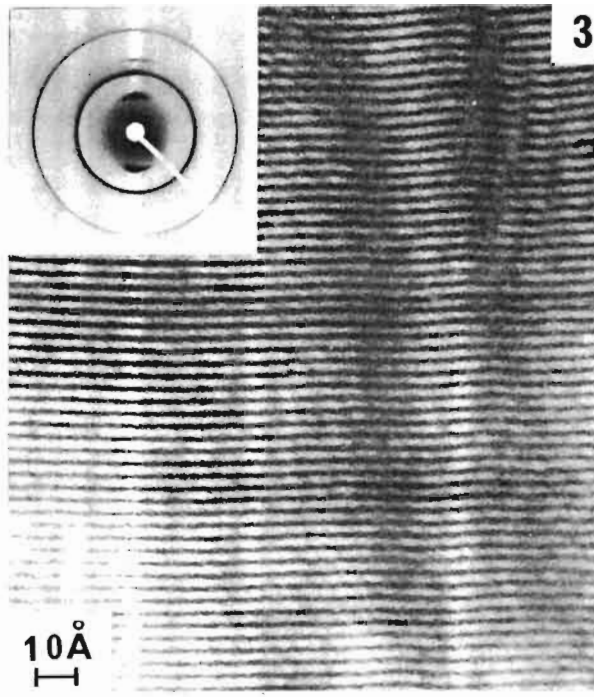
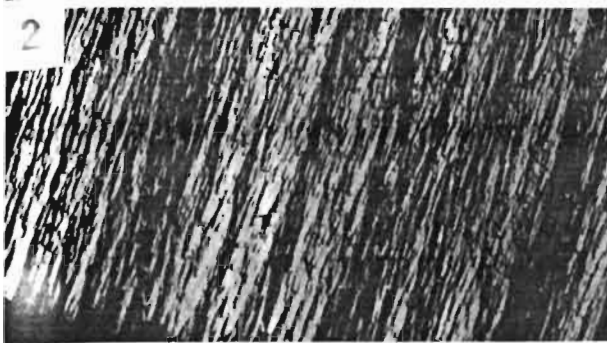
P L A N C H E III

TEXTURE DES PYROCARBONES MASSIFS
DE HAUTE TEMPERATURE

- 1 - Texture mononucléée d'un pyrocarbone massif au M.O. (d'après Bokros (47)).
- Texture polynucléée d'un pyrocarbone massif au M.O. (d'après Bokros (47)).
- Franges de réseau dans un pyrocarbone 2100° C LCL; l'encart correspond au diagramme DEAS d'une région de plis de ce pyrocarbone.
- FN 11 d'un pyrocarbone 2100° C LCL. Les flèches indiquent les régions de manques (régions sombres).
- FN 11 à 90° du précédent.
- Montage réalisé par superposition de deux FN 11 (à 90° l'un de l'autre) qui permet de mettre en évidence les limites de régions planes de micro-chou-fleur .
- FN 11 dans une région de plis du pyrocarbone 2100° C LCL. La flèche indique les régions de type m et n (figure 14) où les couches aromatiques sont pratiquement sur la tranche.

4

6



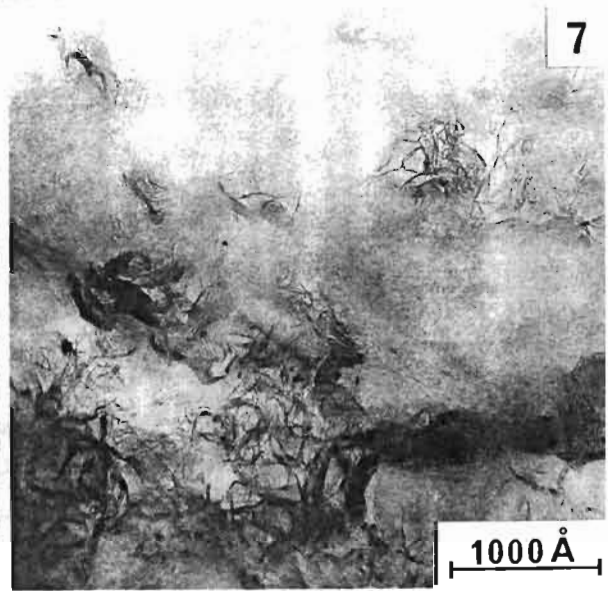
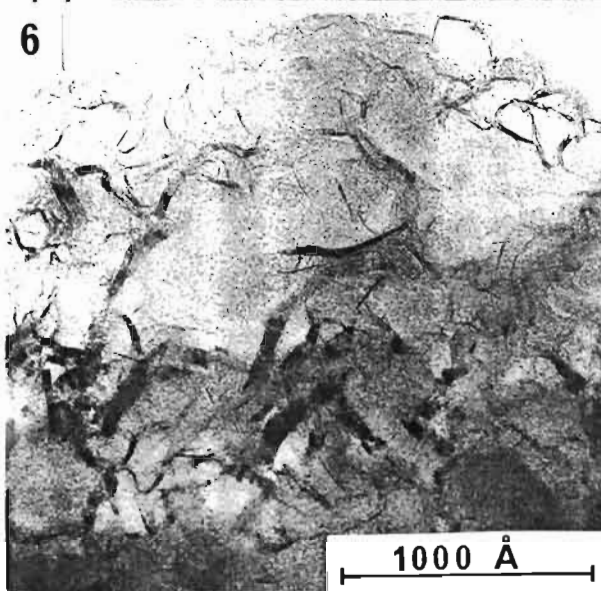
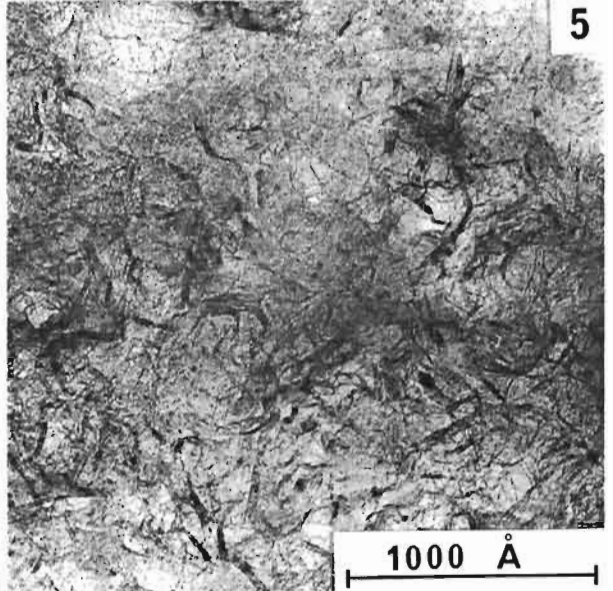
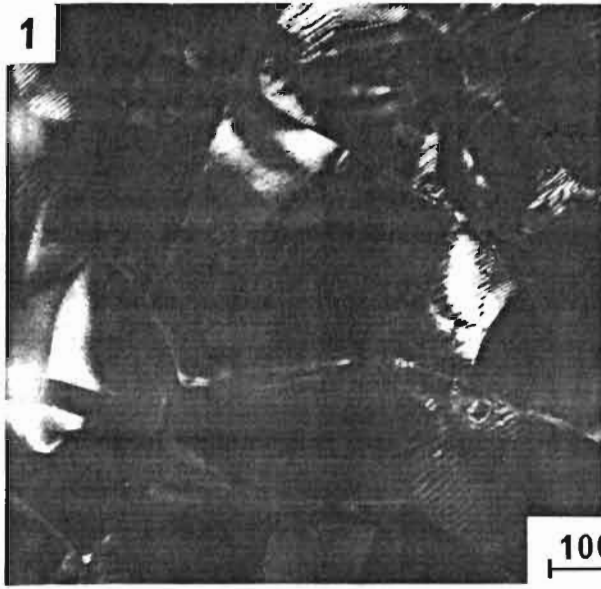
1000 Å

P L A N C H E IV

PYROCARBONES DE HAUTE TEMPERATURE

MASSIFS ET EN COUCHES MINCES

- 1 - FN 11 d'un pyrocarbone massif de haute température traité à 2800° C.
- 2 - FN 11 d'un pyrocarbone massif de haute température traité à 2680° C. Illustration de la coexistence des régions planes (bas du cliché) et des régions de micro-chou-fleur (haut du cliché).
- 3 - Franges de réseau 002 d'un pyrocarbone de haute température en couches minces qui permet la mise en évidence des décohésions dans le pyrocarbone.
- 4 - FC d'une texture microporeuse.
- 5, 6 et 7 - FC de textures intermédiaires (entre la texture lamellaire et la texture microporeuse). Entre les clichés 5 et 6, on observe une augmentation de la taille des pores. Entre les clichés 6 et 7, on observe une augmentation de la taille de régions lamellaires.

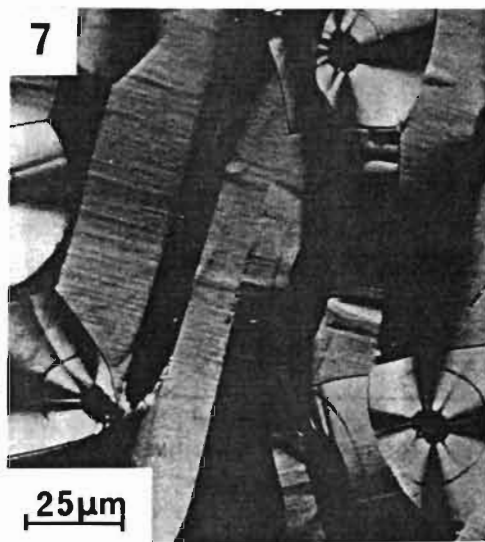
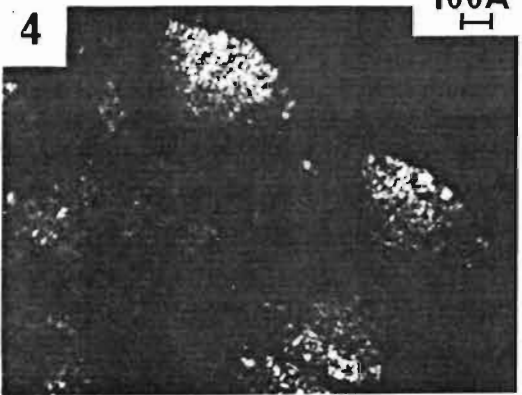
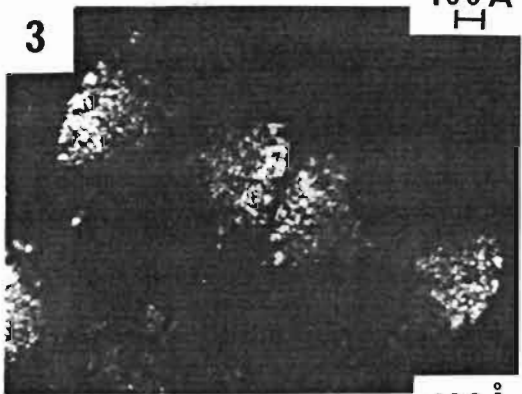
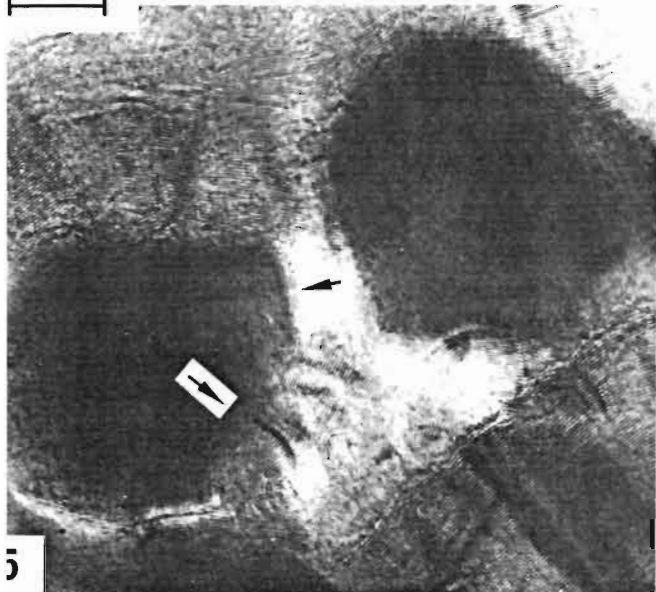
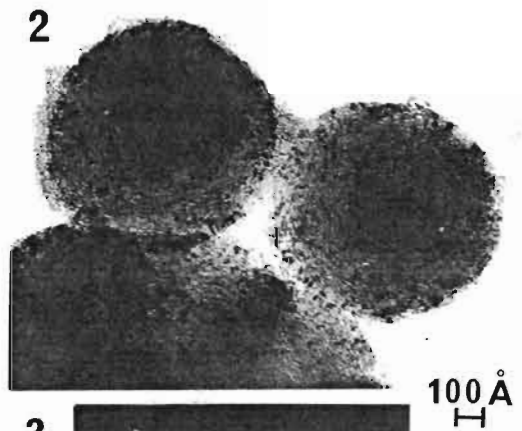
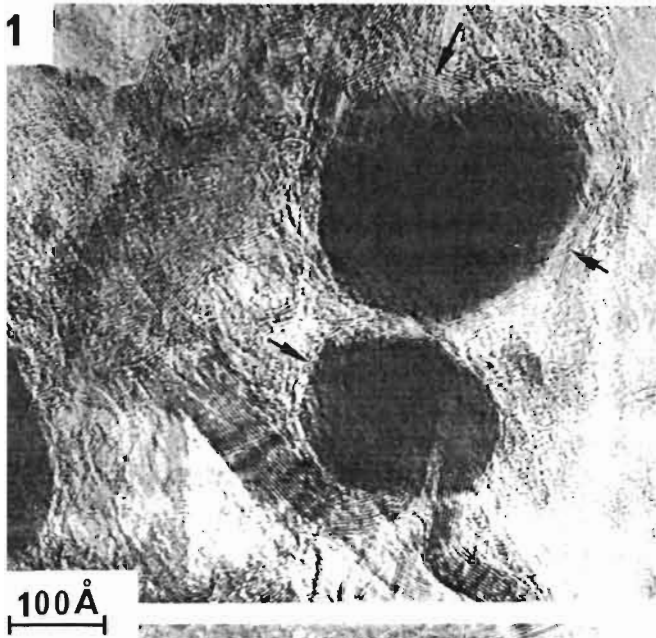


P L A N C H E V

ROLE DES IMPURETES DANS LES PYROCARBONES

CARACTERISTIQUES OPTIQUES DES PYROCARBONES DE BASSE TEMPERATURE

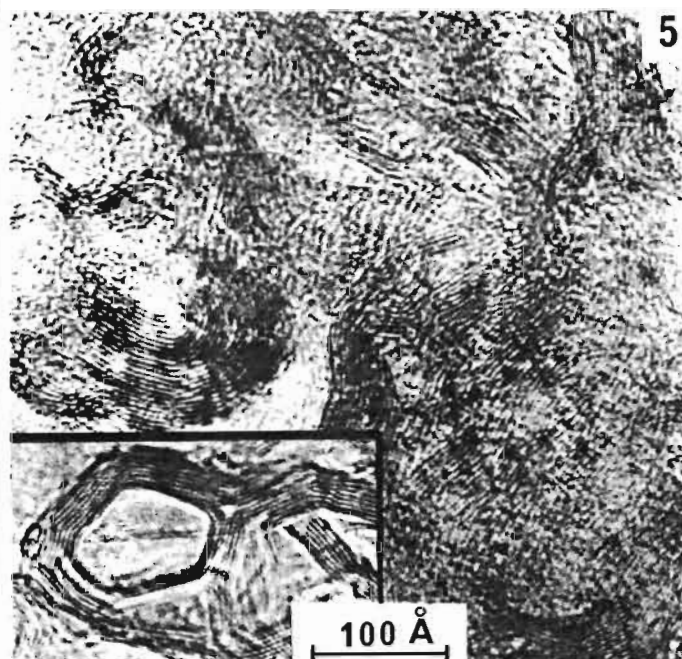
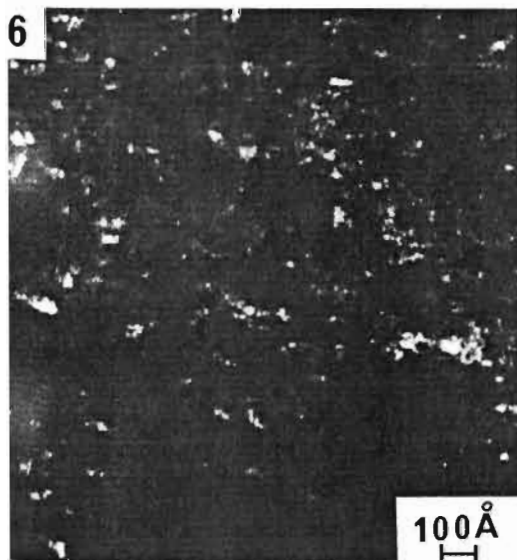
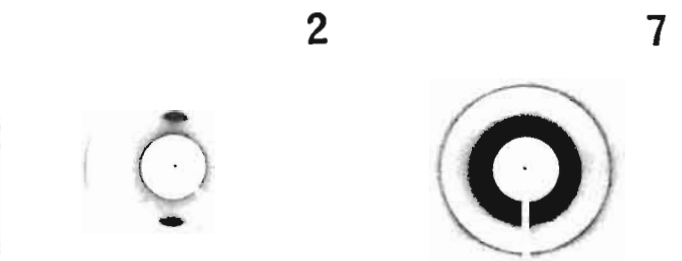
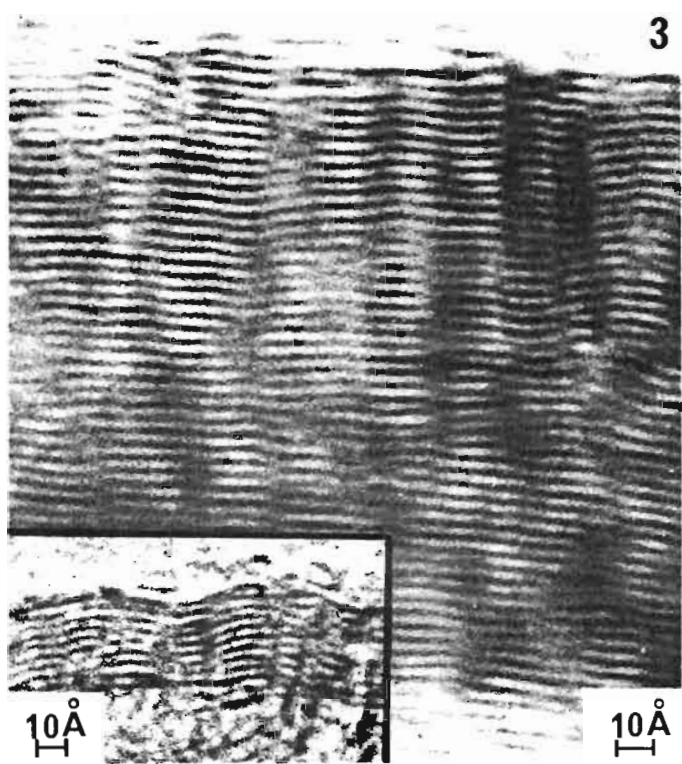
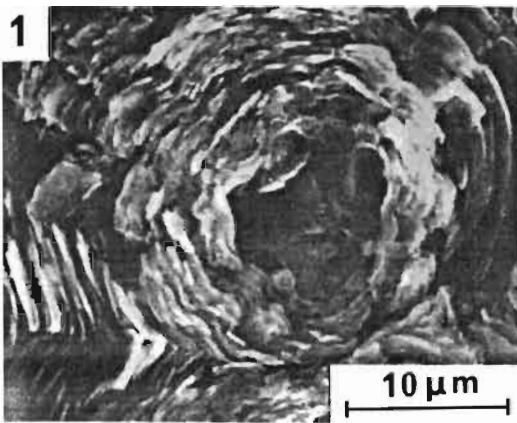
- 1 - Franges de réseau 002 : mise en évidence de coques catalytiques (flèches).
- 2 - FC microtexture des noirs de carbone
- 3 et 4 - FN 002 pour deux positions à 90° du diaphragme objectif sur l'anneau 002. Illumination de secteurs à 90° des noirs.
- 5 - Franges de réseau 002 : mise en évidence de coques de décomposition de CB_4 (flèche).
- 6 - Microtexture d'une coupe transversale d'un pyrocarbone laminaire rugueux (d'après Granoff (71)).
- 7 - Microtexture de coupe longitudinale et transversale de pyrocarbone laminaire lisse (d'après Granoff (71)).
- 8 - Microtexture d'une coupe longitudinale de pyrocarbone laminaire rugueux, mise en évidence de la croissance en cônes.



P L A N C H E VI

PHASE LAMELLAIRE ET MICROPOREUSE
D'UN PYROCARBONE DE BASSE TEMPERATURE

- 1 - M E B : coupe transversale d'un pyrocarbone "laminaire rugueux" (d'après Loll (66)) ; mise en évidence de la texture en chou-fleur.
- 2 - Diagramme DEAS d'une région de plis dans une lamelle.
- 3 - Franges de réseau 002 d'un pyrocarbone lamellaire ; l'encart correspond à une région à zig-zag.
- 4 - Coupe au microtome : mise en évidence de la texture en microchou-fleurs (les flèches limitent les ondulations du chou-fleur).
- 5 - Franges de réseau d'un pyrocarbone microporeux ; l'encart illustre un micropore d'un pyrocarbone de haute température. (Comparez la raideur des couches et la forme des pores).
- 6 - FN 002 dans un pyrocarbone microporeux.
- 7 - Diagramme DEAS d'un pyrocarbone microporeux.

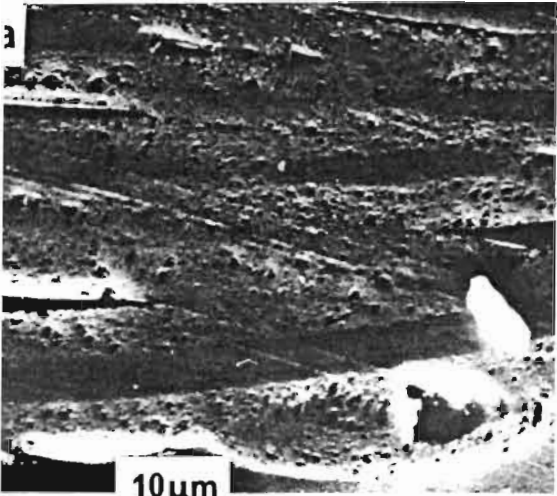


P L A N C H E VII

CARACTERISATION D'UN PYROCARBONE "LAMINAIRE LISSE"

- 1 - M E B : 1a coupe longitudinale
1b coupe transversale
- 2, 3 et 4 - MECT : FC d'un échantillon broyé. Les clichés montrent, de 2 à 4, une progression de la taille des régions lamellaires.
- 5 - Diagramme DEAS d'un pyrocarbone "laminaire lisse".

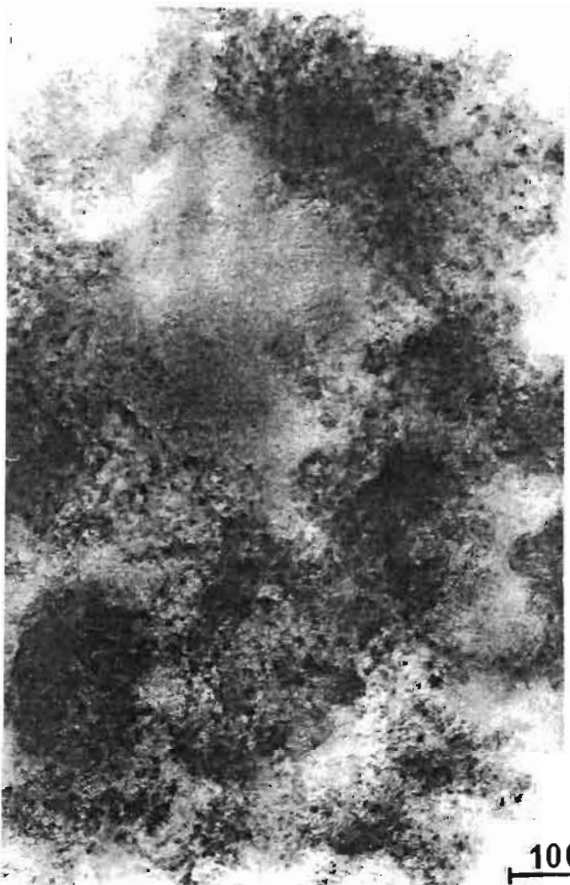
2



1000 Å



5



1000 Å



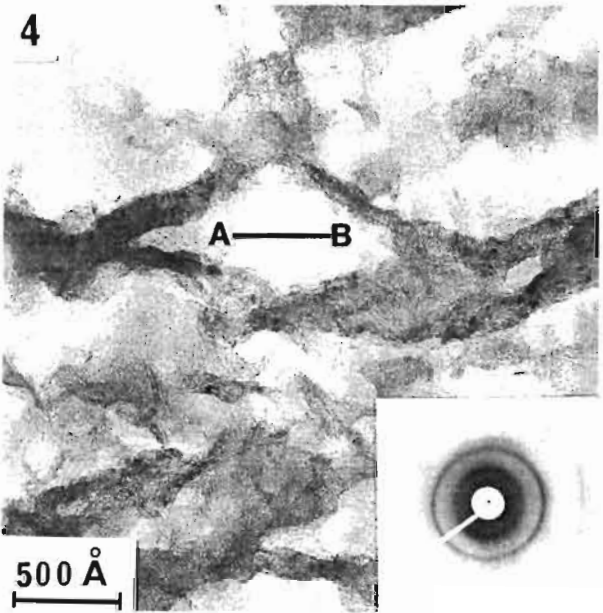
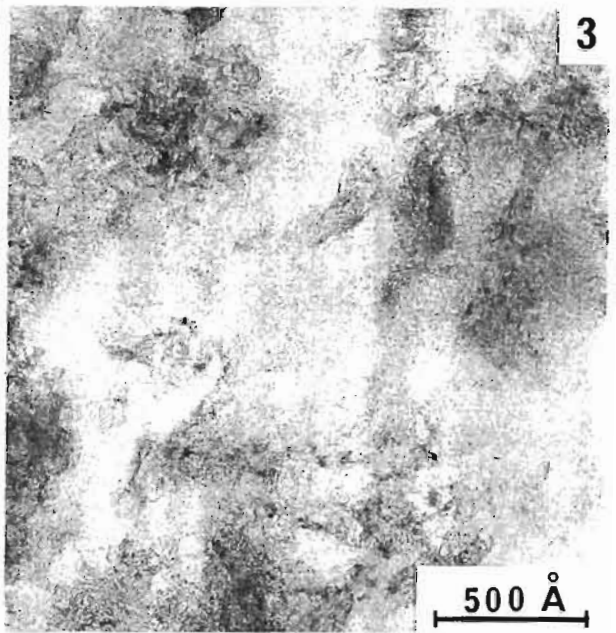
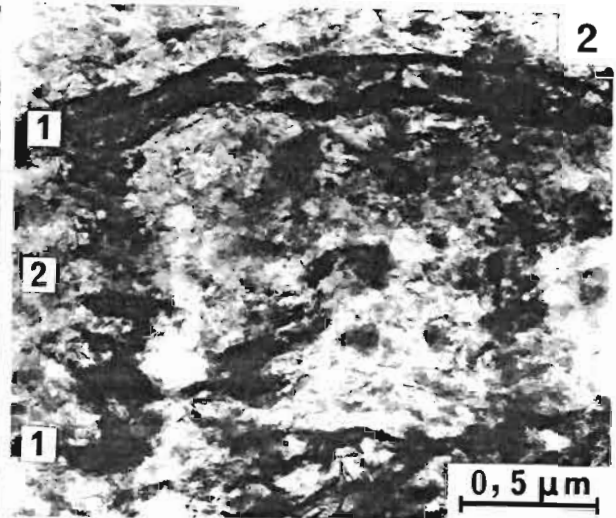
4

P L A N C H E VIII

CARACTERISATION D'UN "PYROCARBONE LAMINAIRE LISSE"

- 1 et 2 - Coupes au microtome : très faible et faible grandissement
Mise en évidence de séquences de bandes de dépôt. *
- 3 - FC à fort grandissement d'une région de type 1 (cf cl.
- 4 - FC à fort grandissement d'une région de type 2, AB représente le plan d'orientation du pore. Le diagramme DEAS qui correspond à la région est en encart.
- 5 et 6 - FN à 90° l'un de l'autre de la région centrale du cliché
- 7 - Franges de réseau dans les parois d'un macropore.

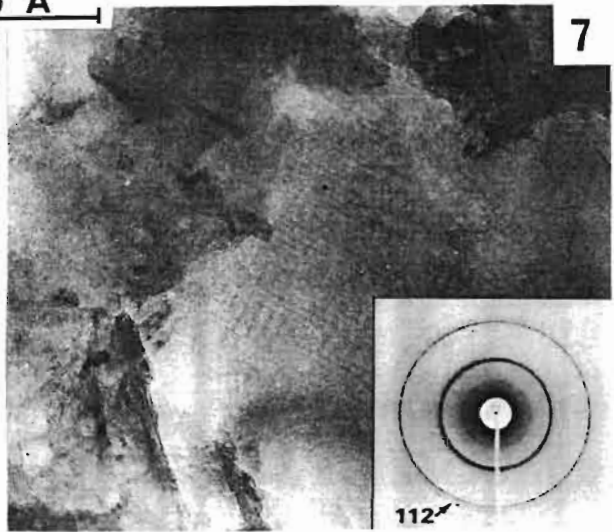
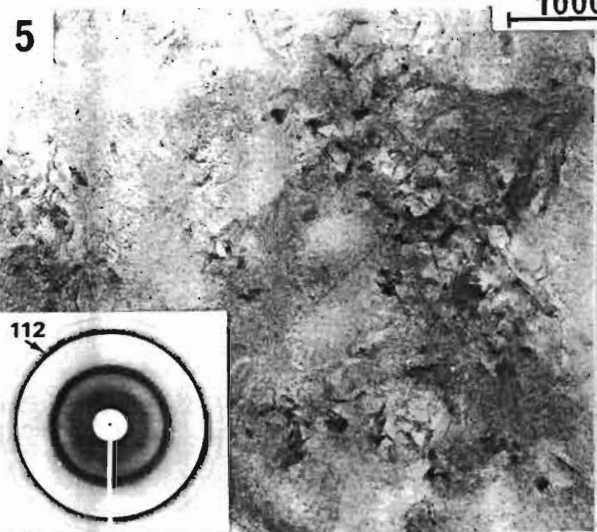
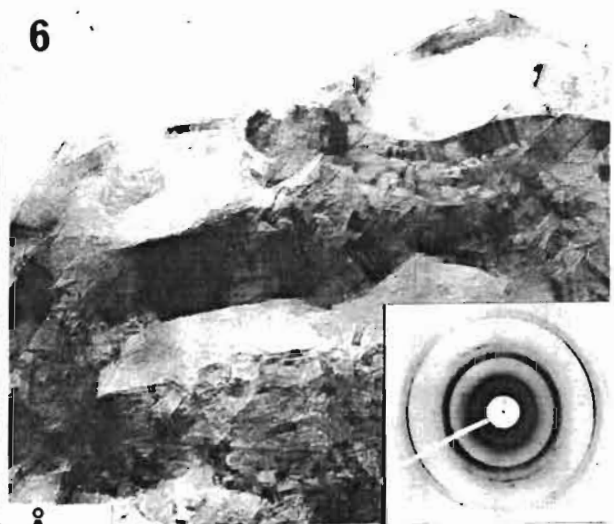
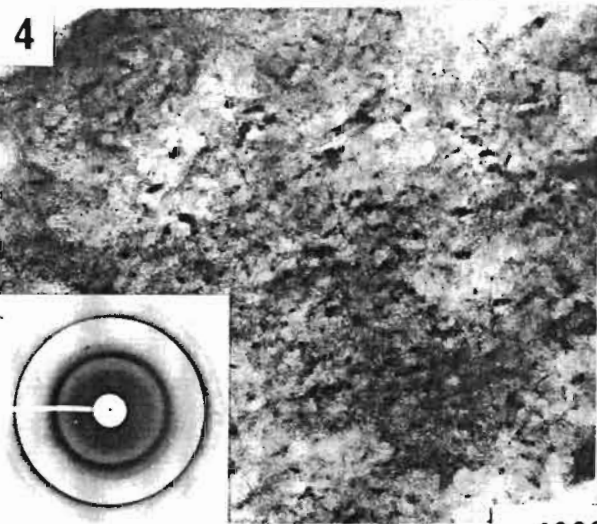
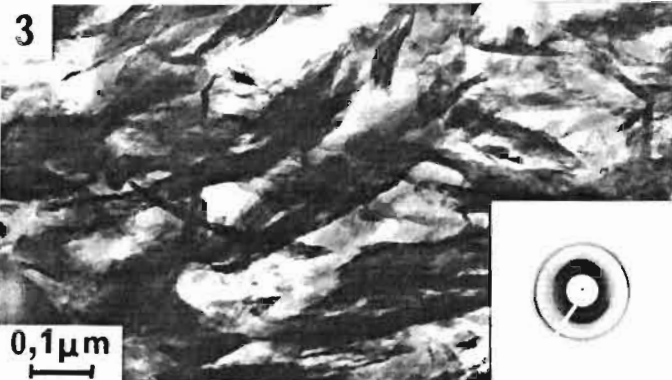
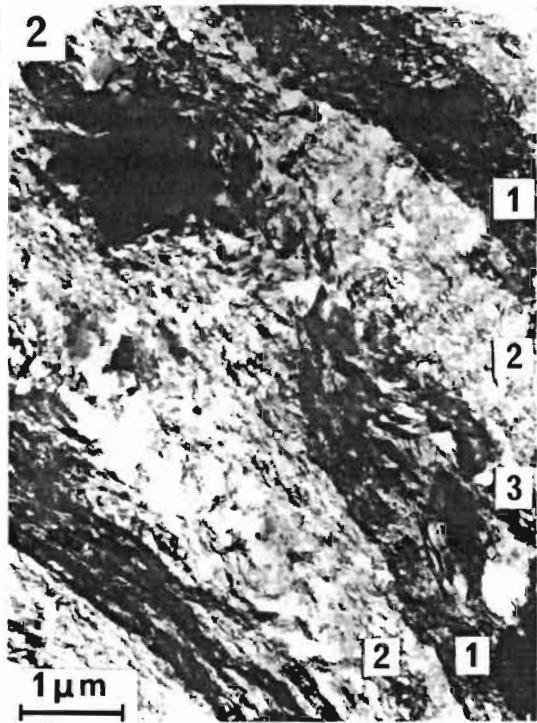
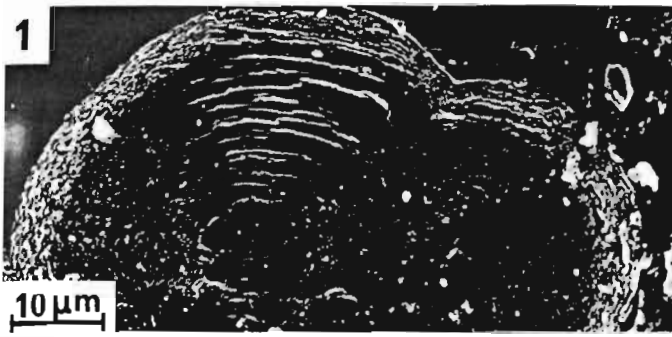
* Erratum : L'ordre des régions 1 et 2 sur le cliché 2 est l'inverse de l'ordre adopté dans le cliché 1 et dans le texte.



P L A N C H E IX

TEXTURES MIXTES - GRAPHITATION DES PYROCARBONES

- 1 - M E B : coupe transversale d'une "texture mixte" ; la séquence de couches dans la coupe est "laminaire lisse" - "laminaire rugueux".
- 2 - Illustration de la séquence de dépôt dans une couche longitudinale à faible grandissement.
1 et 2 : sont relatifs au pyrocarbone à pores orientés.
3 : est relatif au pyrocarbone lamellaire.
- 3 - FC à fort grandissement de la région 3 du cliché 2 lamellaire. Le diagramme DEAS est donné en encart.
- 4 à 7 - Illustration de l'aptitude à la graphitisation de différentes régions d'un pyrocarbone de basse température après traitement thermique à 2800° C.
4 : région microporeuse
5 : région à pores relativement plus grands ; le diagramme DEAS fait apparaître une faible modulation à l'emplacement de réflexion 112 (flèche sur diagramme)
6 : région macroporeuse à pores aplatis ; le diagramme DEAS montre clairement la réflexion 112
7 : région à grandes lamelles, faisant apparaître des franges de moirés de graphite polycristallin.



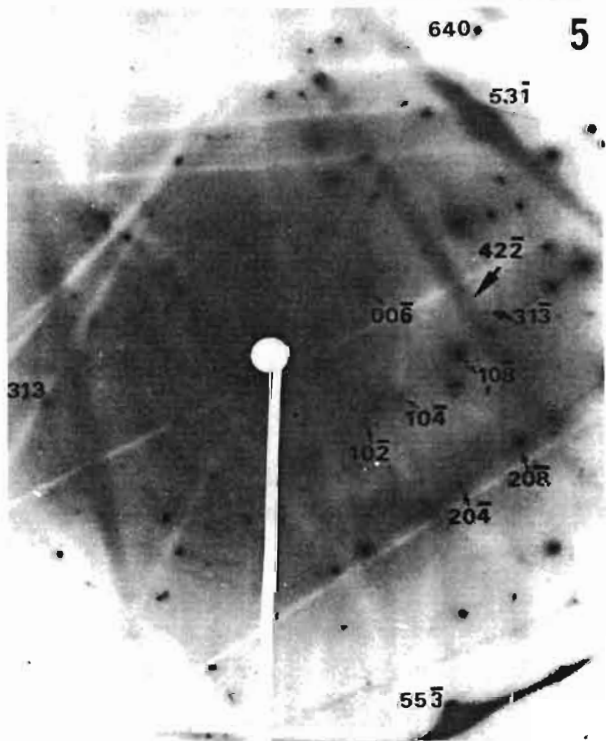
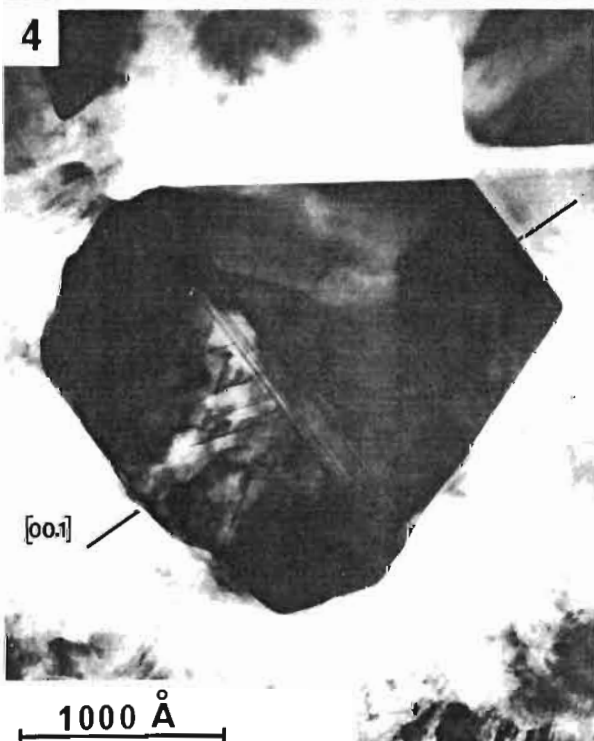
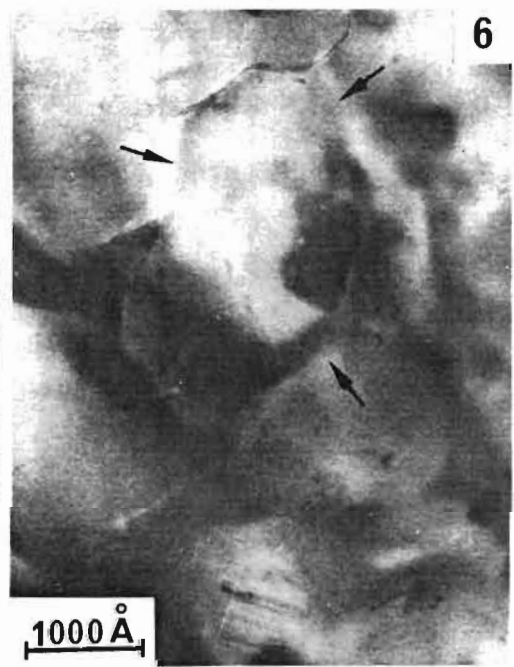
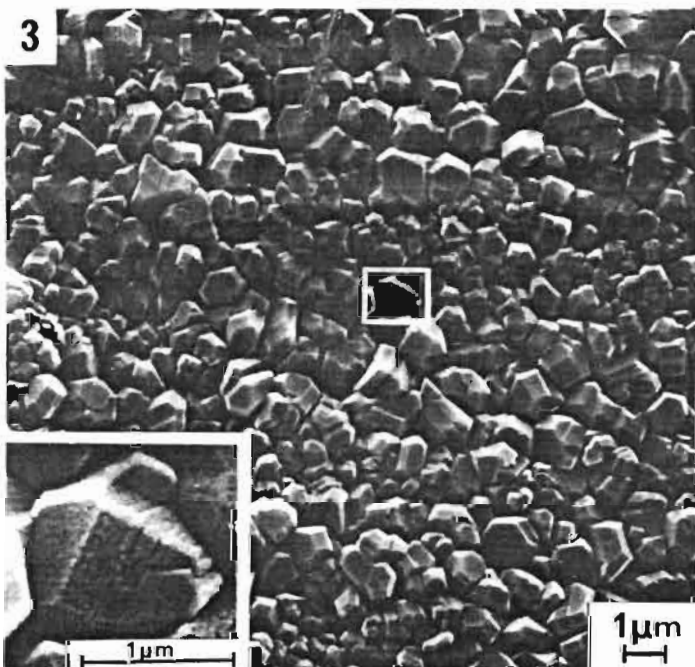
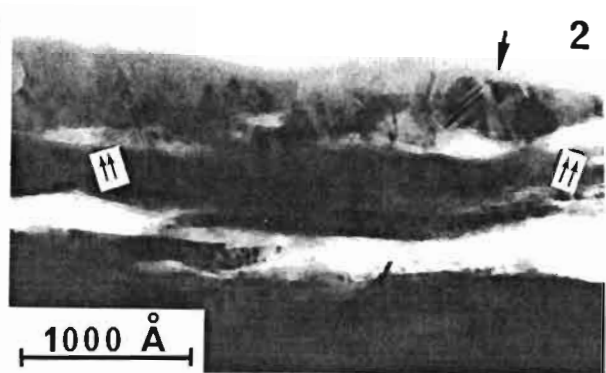
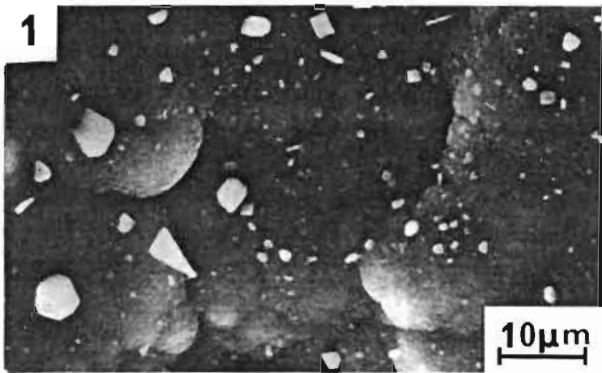
P L A N C H E X

INTERFACE SILICIUM - CARBONE

ECHANTILLON R A D

- 1 - M E B ; surface d'un dépôt chimique en phase vapeur de carbure de silicium. Les cristaux qu'on y observe sont formés par réaction du silicium avec C dissous.
- 2 - MECT : FC d'un échantillon parallèle interface papyex-carbure de silicium, la flèche simple indique des fautes d'empilements, les flèches doubles indiquent des décohésions à l'interface carbure de silicium/papyex.
- 3 - M E B ; dépôt de carbure de silicium à l'interface silicium - pyrocarbure (+ papyex) ; l'encart correspond un agrandissement de la région centrale.
- 4 - MECT : FC échantillon perpendiculaire ; cristal de SiC à comparer à l'encart du cliché 3.
- 5 - Diagramme DEAS de la région où l'on observe le cristal du cliché 4.
- 6 - FC sur une lamelle de pyrocarbure de haute température. Mise en évidence de micro-chou-fleur (limites fléchées).

PL . X

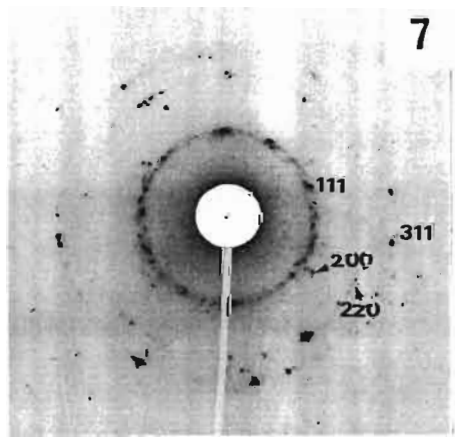
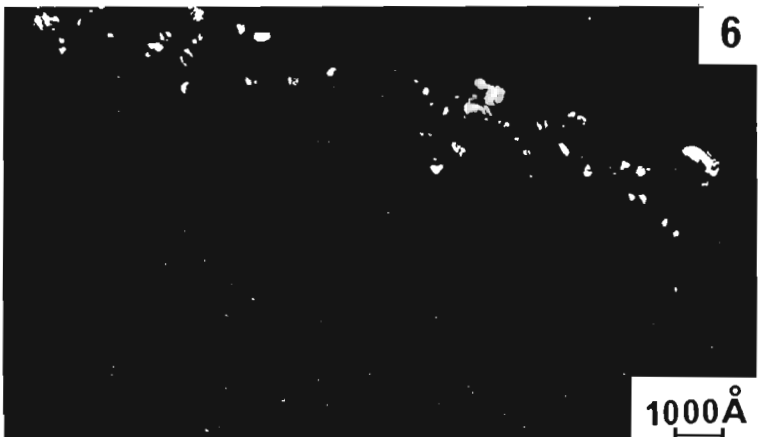
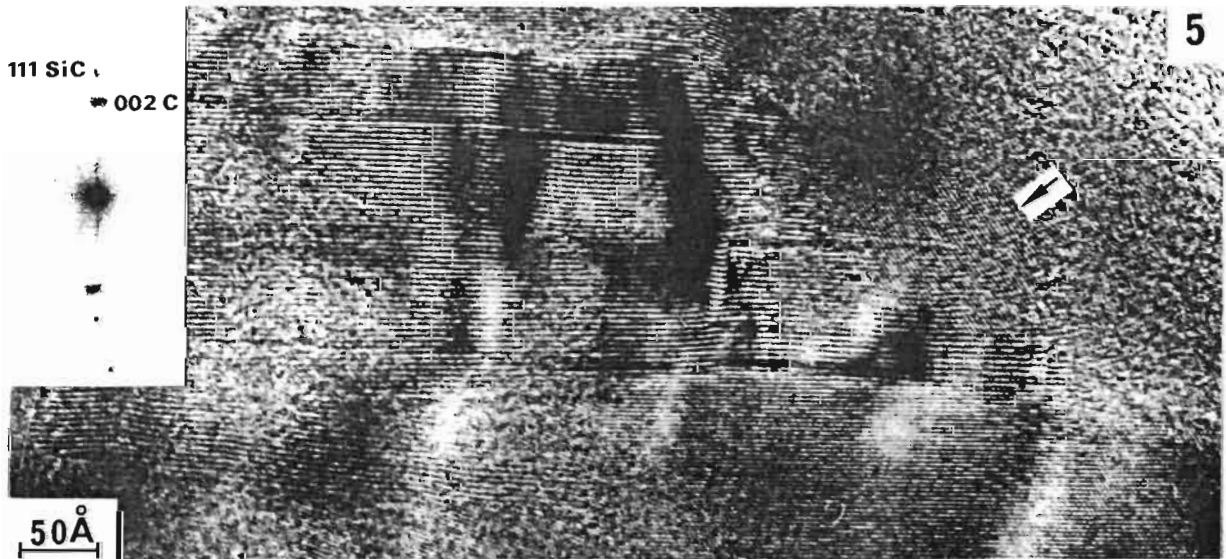
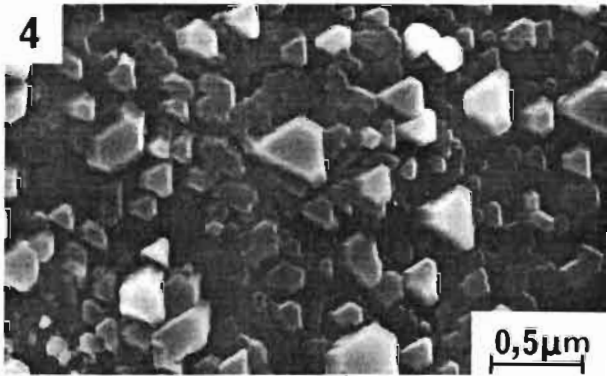
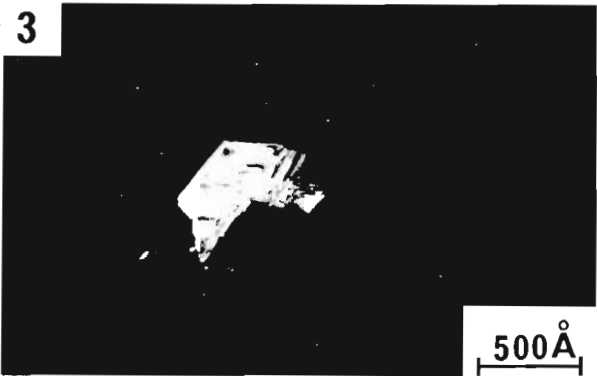
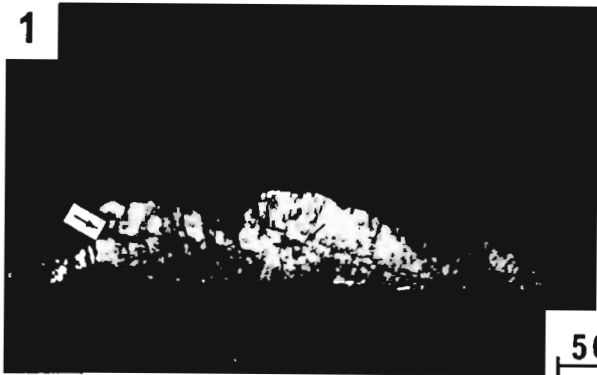


P L A N C H E X I

INTERFACE SILICIUM - CARBONE

ECHANTILLONS R A D

- 1 - FN 002 du pyrocarbone (interface silicium - pyrocarbone lamelle papyex). Les flèches indiquent les décohésions dans la couche pyrocarbone.
- 2 - FN $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ du silicium.
- 3 - FN hkl de carbure de silicium (polytype α).
- 4 - M E B échantillon perpendiculaire : interface silicium - pyrocarbone. Les cristaux tous parallèles sont des cuboctaèdres de $\text{SiC}\beta$ posés sur leur plan (111) (voir figure 26).
- 5 - Franges de réseau 002 du carbone et 111 du carbure de silicium. L'encart correspond au diagramme de diffraction optique de 5. Il montre que $(111)_{\text{SiC}}$ est parallèle $(00.1)_{\text{C}}$.
- 6 - FN 111 de SiC . Microcristaux de carbure de silicium obtenu par réaction du silicium avec le carbone vitreux.
- 7 - Diagramme DEAS des microcristaux de $\text{SiC}\beta$.

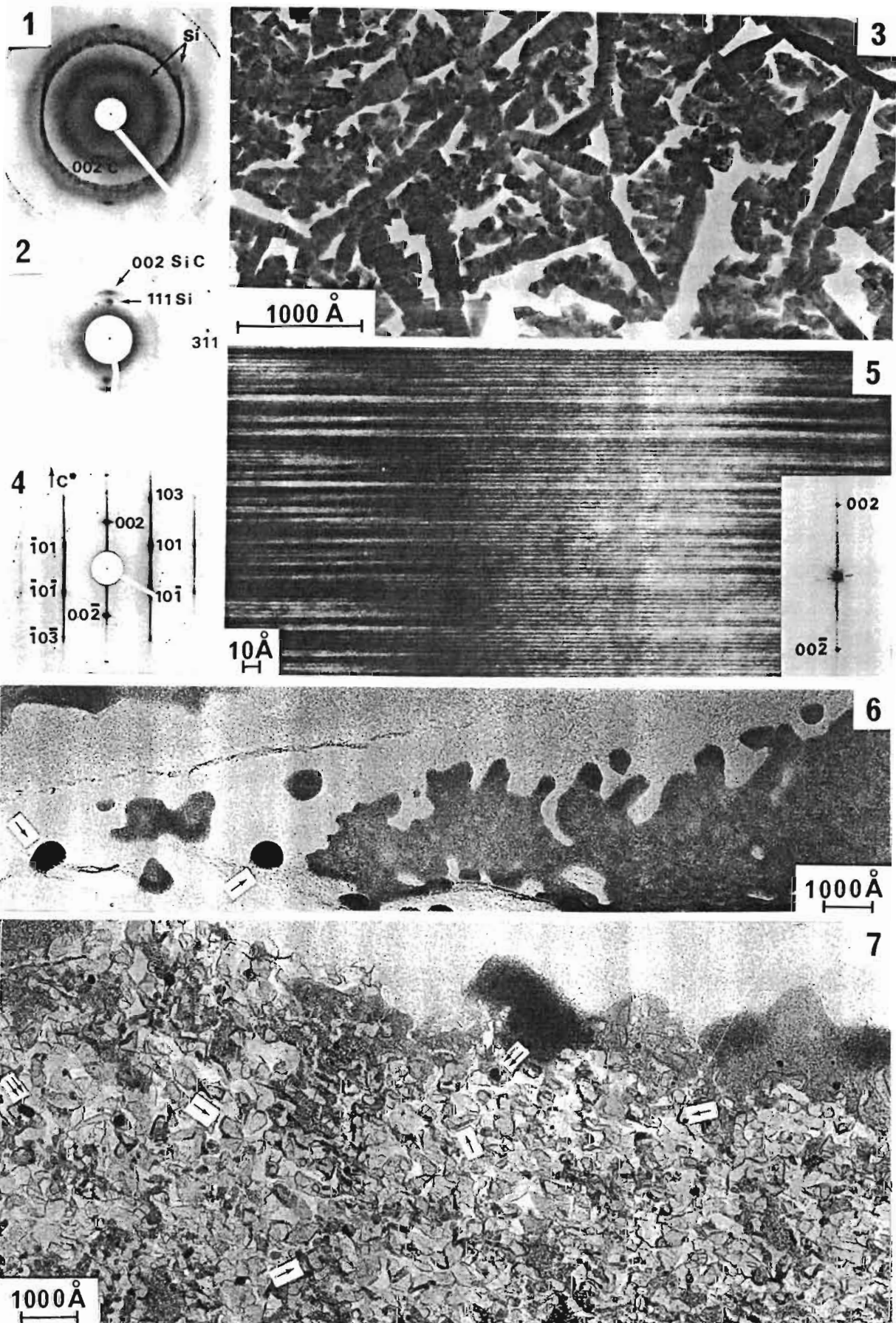


P L A N C H E XII

INTERFACE SILICIUM - CARBONE

SUBSTRAT EN COUCHE MINCE DE CARBONE

- 1 - Diagramme DEAS de silicium amorphe sur film mince de cart partiellement graphité.
- 2 - Diagramme DEAS de silicium polycristallin sur film mince carbone après traitement thermique à 1200° C.
- 3 - FC : croissance dendritique de carbure de silicium sur fi mince de carbone.
- 4 - Diagramme DEAS d'une dendrite du cliché 3.
- 5 - Franges de réseau 002 d'une dendrite du cliché 3. L'encar correspond à la diffraction optique obtenue sur le cliché
- 6 - FC d'une région où le silicium mouille relativement bien substrat en carbone. Les flèches indiquent la région de n lage médiocre (globulation du silicium).
- 7 - FC d'une région à coques catalytiques. Les flèches simple indiquent les parois raides des coques ; les flèches doub indiquent les microcristaux de $\text{SiC}\beta$.



P L A N C H E XIII

INTERFACE SILICIUM - CARBONE
SUBSTRAT EN COUCHE MINCE DE CARBONE

1 et 2 - FN 111 de SiC β .

Mise en évidence de microcristaux de carbure de silicium dans les régions de surépaisseur (cl. 1) et de globules (cl. 2).

3 à 6 - Echantillons préparés à partir du silicium amorphe et de carbone amorphe. Croissance par catalyse du diamètre des couches d'un carbone turbostratique.

3 et 4 : FC et FN 10 dans une région de coques vides ; les flèches indiquent la région délimitée par les parois raides des coques.

5 et 6 : comparaison entre diagrammes DEAS d'une région sans catalyse (globule, surépaisseur) et d'une région à catalyse (coques vides).

7 à 9 - Amélioration de la cristallinité d'un carbone partiellement graphité par catalyse.

7 et 8 : comparaison entre diagramme DEAS d'une région sans catalyse (cl. 7) et d'une région à catalyse (cl. 8).

9 : FC : franges de moirés d'un graphite polycristallin obtenu après catalyse dans un carbone partiellement graphité, la flèche indique un microcristal de SiC β .

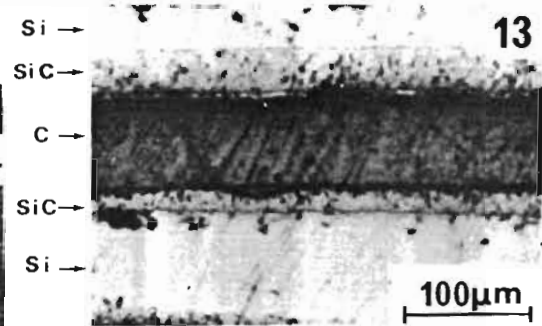
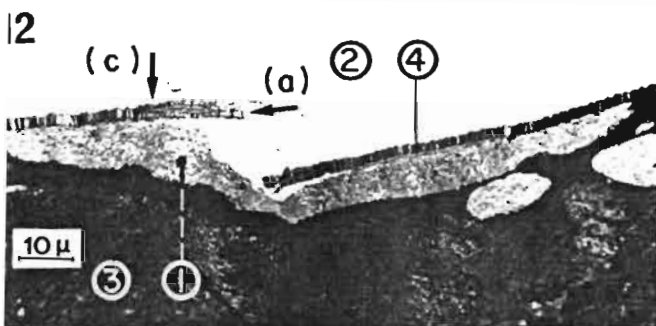
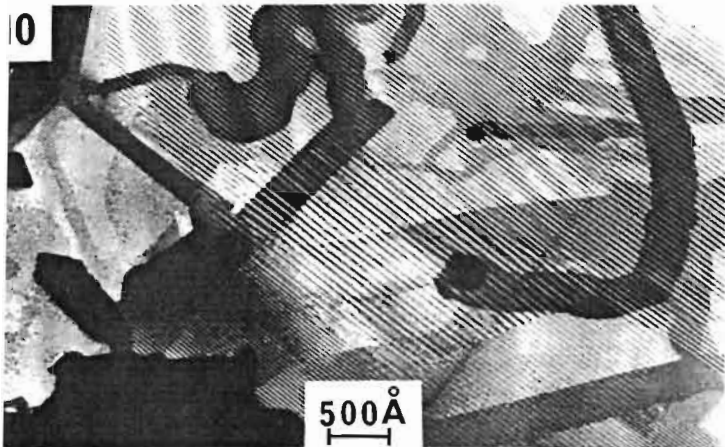
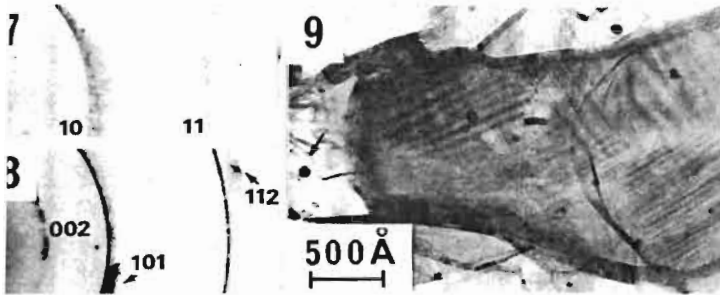
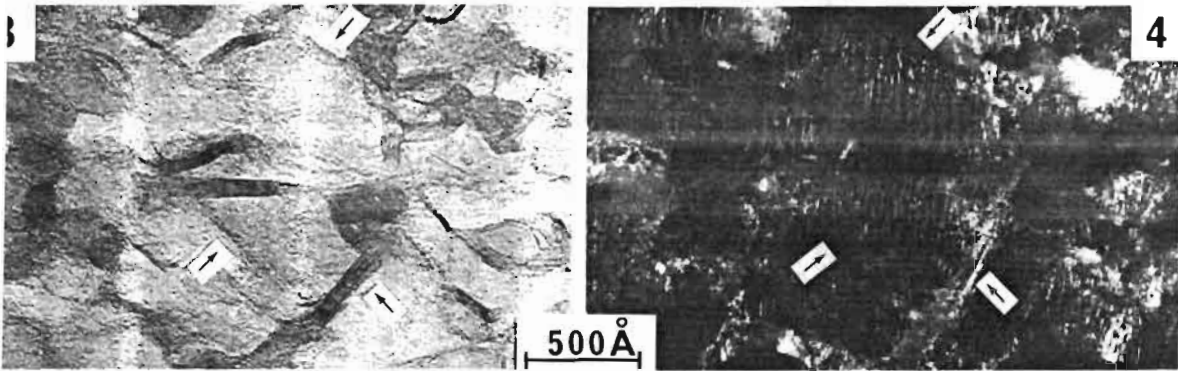
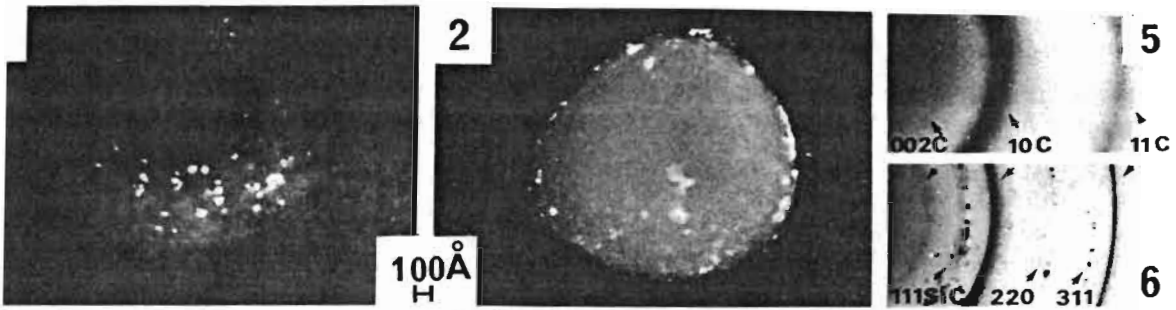
10 - FN 11 du carbone.

Mise en évidence de l'effet channeling dans un film mince de carbone.

11 - FN 11 : illustration de la réactivité du silicium amorphe avec la couche de carbone protectrice (amorphe).

12 - M. O. d'un échantillon parallèle : illustration de l'attaque du papyex et du pyrocarbone par le silicium fondu dans une région où le pyrocarbone protecteur était préalablement fondu.

13 - M. O. d'un échantillon parallèle préparé par trempage. Le substrat en carbone est du PGCL.



ANNEXE I

ECHANTILLONS ETUDIÉS

| Nomenclature | Nature | Origine | Texture MECT | Graphitisation | Réactivité | Observation |
|-------------------------------|-----------------------------------|---------|--|-----------------------|-------------|---|
| MP1 | papyex | LCL | <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">SUBSTRATS MASSIFS</div> graphite poly- cristallin | | TF | |
| MCV1 | carbone vitreux | " | carbone micro- poreux p | | TF | |
| TG 133 TG 136 | graphite | " | graphite poly- cristallin | | TF | |
| TPP 311 | PGCCL pyrographite | " | graphite mono- cristallin <u>l</u> | | TF | par bords de couche du fait du trempage |
| pyrocarbone n fois 2800° C | pyrographite | " | lamellaire <u>l</u> | | tf | faible mouilla- bilité |
| pyrocarbone 2100° LCL | pyrocarbone de hte température | " | <u>l</u> | brusque et tardive | non étudiée | |

| Nomenclature | Nature | Origine | Texture MECT | Graphitisation | Réactivité | Observation |
|---|-------------------------------------|------------------|---------------------------------|-----------------------|-------------|-------------|
| pyrocarbone 2100° boré LCL 50 100 400 1500 6600 ppm | pyrocarbone de hte température | LCL CRPP | <u>l</u> | brusque et tardive | non étudiée | hétérogènes |
| D 47 | pyrocarbone de basse température | CRPP Bordeaux | <u>p</u> | non | non étudiée | |
| PLT | " | " | p | " | " | |
| PLP | " | " | (<u>l</u>)+ <u>p</u> | " | " | |
| PLS | " | " | (<u>l</u>)+ <u>p</u> | " | " | |
| D 64 | " | " | <u>l</u> + <u>pa</u> + <u>p</u> | partielle | " | |
| D 57 | " | " | <u>l</u> + <u>pa</u> + <u>p</u> | " | " | |
| PLR | " | " | <u>l</u> + <u>p</u> | " | " | |
| D 58 | " | " | <u>l</u> + <u>pa</u> + <u>p</u> | " | " | |
| n° 2 | " | " | <u>l</u> + <u>pa</u> + <u>p</u> | " | " | |
| PLG | " | " | <u>l</u> + <u>pa</u> + <u>p</u> | " | " | |

| Nomenclature | Nature | Origine | Texture MECT | Graphitisation | Réactivité | Observation |
|------------------------------------|-------------------------------------|---------------|---|------------------------|-------------|----------------------|
| PLF | pyrocarbone de basse température | CRPP Bordeaux | $\underline{\ell} + p$ | partielle | non étudiée | |
| D 35 | " | " | $\underline{\ell} + pa + p$ | " | " | |
| D 61 | " | " | $\underline{\ell} + pa + p$ | " | " | |
| PLD | " | " | $\underline{\ell} + (p)$ | progressive et entière | " | |
| PLE | " | " | $\underline{\ell} + (p)$ | " | " | |
| PLL | " | " | $\underline{\ell} + (p)$ | " | " | |
| SUBSTRATS EN COUCHES MINCES | | | | | | |
| LPP 73 D | pyrocarbone de hte température | LCL-LEP | $\underline{\ell}$ | non étudiée | (0) | |
| LPP 102 G | " | PFA-LEP | (p) $\underline{pa} + (\underline{\ell})$ | " | F | |
| TPP B 7 TPP B 8 TPP B22 | pyrocarbone de hte température boré | LCL-LEP | $\underline{\ell}$ | " | tf | présence de $B_{4}C$ |
| TPP 229 | SiC | LEP | microcristaux $Si\beta$ | | (0) | |
| CF 32 CF 35 CF 36 CF 65 | pyrocarbone de hte température | LCC | $\underline{\ell}$ | " | het | |

| Nomenclature | Nature | Origine | Texture MECT | Graphitisation | Réactivité | Observation |
|-------------------------------|-----------------------------------|---------|---|----------------|---------------|---|
| bande continue LCL | pyrocarbone de hte température | LCL-LEP | $\underline{l}+pa$ | non étudiée | het | présence de nombreux noirs |
| CF 124 à CF 127 bande n° 1 | " | " | $\underline{l}+pa+p$ | " | F très het | |
| CF 128 - CF 132 bande n° 2 | " | " | $\underline{l} + p$ impuretés métal. | " | F très het | |
| CF 141 bande n° 3 | " | " | $\underline{l} + p$ | " | f het | papyex traité au chlore avant dépôt pyro |
| CF M1 bande n° 4 | " | " | $\underline{l} + (p)$ | | tf | " |
| bande n° 5 | " | " | $\underline{l} + (p)$ | | tf | " |
| série 3 6 échantillons | " | " | $l + (p)$ | non étudiée | non étudiée | étude de l'influ- ence du débit ga- zeux sur la texture |
| série 9 6 échantillons | " | " | $l + (p)$ | " | " | |
| série 10 5 échantillons | " | " | $(l)+pa+p$ | " | " | étude de l'influ- ence de la pression |
| série 22C 5 échantillons | " | " | $l + (p)$ | " | " | variation de la température de dé- pôt 1600 à 2200 |

| Nomenclature | Nature | Origine | Texture MECT | Graphitisation | Réactivité | Observation |
|---------------------------------------|-------------------------------------|---|--|----------------|---------------|---|
| série 25B 3 échantillons | pyrocarbone de hte température | LCL-LEP | l | non étudiée | non étudiée | variation de T de 1800 à 2100 |
| TPP 387 TPP 390 TPP 393 | pyrocarbone de basse température | LEP-SEP | l + p | " | TF | |
| | | ECHANTILLONS EN COUCHES MINCES PREPARES SUR UN SUBSTRAT EN FILM MINCE DE CARBONE | | | | |
| Si polycrist sur C amorphe | | Laboratoire M. Mathieu | cristaux + C amorphe | | F | pas de réaction de Si avec carbone réaction de Si avec CO après trai- tement à T > 1200°C |
| Si polycrist sur C traité à 1000°C | | " | cristaux + C microcrist | | F | |
| Si polycrist sur C traité à 2200°C | | " | cristaux + C microcrist | | F | |
| C Si C amorphe | | " | amorphe | | F très het | après traitement thermique à 1200°C |
| C Si C am am 2300/ 2700°C | | " | C amorphe Si amorphe C partiellement/ entièrement gra- phité | | F | Si avec C amorphe après traitement à 1400° C |
| Si C 2300/ 2700°C | | " | idem | | f | globulation cata- lyse et oxydation de C |

A N N E X E _ I I

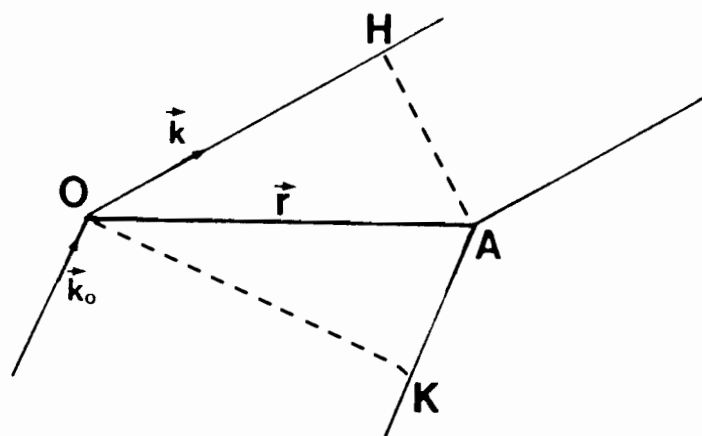


Fig. 1 : Différence de marche dans la diffraction par deux atomes consécutifs d'une rangée.

TECHNIQUES D'OBSERVATION : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

DIFFRACTION OPTIQUE ET DIFFRACTION DES RAYONS X

Nous présentons dans cette annexe, les méthodes d'observation utilisées dans cette étude. Il s'agit essentiellement des techniques de diffraction -diffraction de photons (rayons X et diffraction optique) et diffraction d'électrons (microscopie électronique en transmission et accessoirement à balayage)-essentielles dans l'étude de la structure et de la microtexture des objets. L'interaction avec ces radiations fournit, en effet, une meilleure information, soit sur la texture soit sur la structure d'un corps (Fig. 1).

1 - GENERALITES : FORMATION DE L'IMAGE

Lorsqu'une onde plane (λ, \vec{k}_0) monochromatique rencontre un objet défini par ses paramètres de réseau $(\vec{a} \vec{b} \vec{c} ; \alpha \beta \gamma)$, elle peut être diffusée de façon sélective dans plusieurs directions de l'espace. La diffraction n'est possible que si la longueur d'onde et les paramètres de réseau sont du même ordre de grandeur. Chaque atome du réseau devient alors la source d'une ondelette diffusée et toutes ces ondelettes cohérentes sont susceptibles de réinterférer. Dans une direction donnée, l'onde diffractée est la résultante de ces ondelettes issues de chacun des atomes de l'objet. Son amplitude et sa phase dépendent de la direction considérée. La différence de phase entre l'onde diffractée par un atome A (situé à la distance r de l'origine) et l'onde diffractée par l'origine s'écrit : (Fig. 1)

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)$$

\vec{k}_0 est la direction de l'onde incidente

\vec{k} est la direction de l'onde diffractée

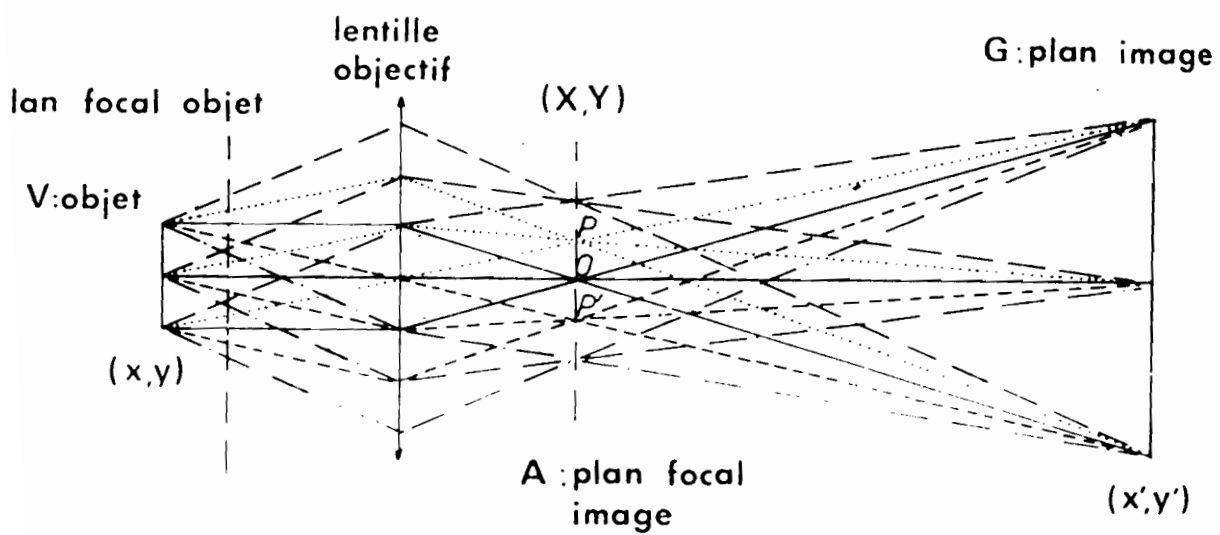


Fig. 2 : Trajet de rayons dans une lentille convergente. Formation d'une image en fond clair dans la lentille objectif du microscope électronique.

et l'amplitude diffractée résultante s'écrit donc :

$$\psi = \int_{-\alpha}^{+\alpha} f(\vec{r}) \exp - \frac{2i\pi}{\lambda} \vec{r} (\vec{k} - \vec{k}_0) d\vec{r}$$

en posant $\frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda} = \frac{\vec{s}}{\lambda} = \vec{s}$, on peut écrire cette amplitude sous la forme $\psi(\vec{s}) = \int_{-\alpha}^{+\alpha} f(\vec{r}) \exp - 2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r} d\vec{r}$

$f(\vec{r})$ représente l'objet diffractant

$\psi(\vec{s})$, l'amplitude diffractée est la transformée de Fourier de la fonction $f(\vec{r})$ qui représente l'objet diffractant. En pratique, on n'observe que les intensités diffractées soient les fonctions $\psi \psi^* \equiv |\psi(\vec{s})|^2$. L'existence de faisceaux diffractés est liée à l'existence d'un réseau réciproque dont les noeuds (extrémités des vecteurs \vec{s}) interceptent la sphère de réflexion (ou sphère d'Ewald) de rayon $\frac{1}{\lambda}$ où λ est la longueur d'onde utilisée.

L'interaction entre la radiation utilisée et l'objet qui se produit dans l'espace direct se traduit par une interaction entre le réseau réciproque de l'objet et la sphère d'Ewald. Les diagrammes de diffraction observés représentent l'intersection de ces deux ensembles. Aussi, pour plus de commodité de raisonnement dans l'explication des diagrammes de diffraction, on utilise l'espace réciproque et la construction d'Ewald. Les diagrammes de diffraction représentent une section du réseau réciproque de l'objet par la sphère d'Ewald. On passe donc de l'objet (espace direct) à son diagramme de diffraction (espace réciproque) par une transformée de Fourier.

Pour former l'image de l'objet, il suffit de recombinaison les faisceaux diffractés issus d'un même point de l'objet en un seul point ; chaque point de l'objet a un correspondant unique dans l'image. Cette recombinaison est réalisable à l'aide d'une lentille convergente (Fig. 2). On obtient une image fidèle de l'objet à condition que toutes les ondes qui se recombinent arrivent avec la même phase qu'à la sortie de l'objet, c'est-à-dire que les chemins optiques entre l'objet et l'image soient rigoureusement identiques. Lorsqu'on utilise le montage, de la figure 2 le diagramme de diffraction qui correspond à la focalisation de chaque faisceau diffracté se forme au plan focal image de la lentille (on observe dans ce plan les intensités $|\psi|^2$). Puisque les phases relatives entre les différents points de l'objet et les différents points de l'image doivent être identiques, le déphasage entre l'objet et son diagramme

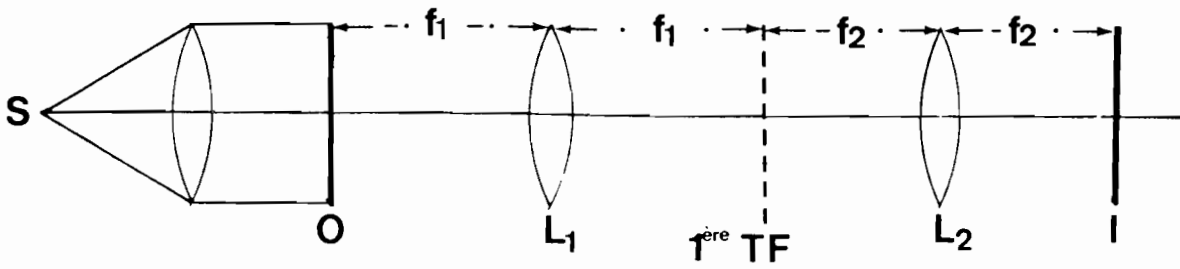


Fig. 3 : Schéma d'un montage à double diffraction.

de diffraction doit être égal et opposé au déphasage entre le diagramme de diffraction et l'image. Autrement dit,

la relation qui permet de passer de l'amplitude diffractée à l'image doit être l'inverse de celle qui permet de calculer l'amplitude diffractée à partir de la fonction (diffractante) qui représente l'objet. Cela revient à dire qu'on passe de l'amplitude diffractée à l'image par une transformée de Fourier, soit :

$$f'(r) = \int_{-\alpha}^{+\alpha} \psi(\vec{s}) \exp 2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r} \, d\vec{s}$$

On passe ainsi de l'objet à son image par une double transformée de Fourier, la première permet d'obtenir l'espace réciproque (diagramme de diffraction) et la deuxième transformée de Fourier permet d'obtenir l'espace direct (image de l'objet). On peut réaliser cette "double diffraction" en utilisant un montage à deux lentilles (Fig. 3).

L'objet étant placé légèrement en avant du plan focal objet de la lentille L_1 , on obtient son diagramme de diffraction (1ère transformée de Fourier dans le plan focal image de cette lentille. Ce diagramme sert d'objet à la deuxième lentille qui en donne la transformée de Fourier, c'est-à-dire l'image de l'objet dans son plan focal image. Il y a une parfaite réciprocité entre l'objet (ou son image) et la figure de diffraction, en fonction de leur position par rapport à la lentille objectif. A partir de ces éléments, nous avons utilisé les techniques de diffraction des rayons X, des électrons et de la lumière d'un faisceau laser.

Diffraction des rayons X

Dans l'étude de nos échantillons aux rayons X, nous avons essentiellement utilisé une chambre cylindrique (Debye et Scherrer) et une chambre de Guinier-de Wolff équipée d'un monochromateur. Dans les deux cas, l'anticathode est en cuivre, la longueur d'onde utilisée de 1.542 Å (2) et les diagrammes ont été enregistrés sur plaques photographiques.

L'avantage de la chambre cylindrique réside dans le fait qu'elle permet d'enregistrer toutes les réflexions pour lesquelles l'angle de Bragg est compris entre 0 et 180°, ce qui, dans le cas du carbone, par exemple, permet de visualiser toutes les réflexions du

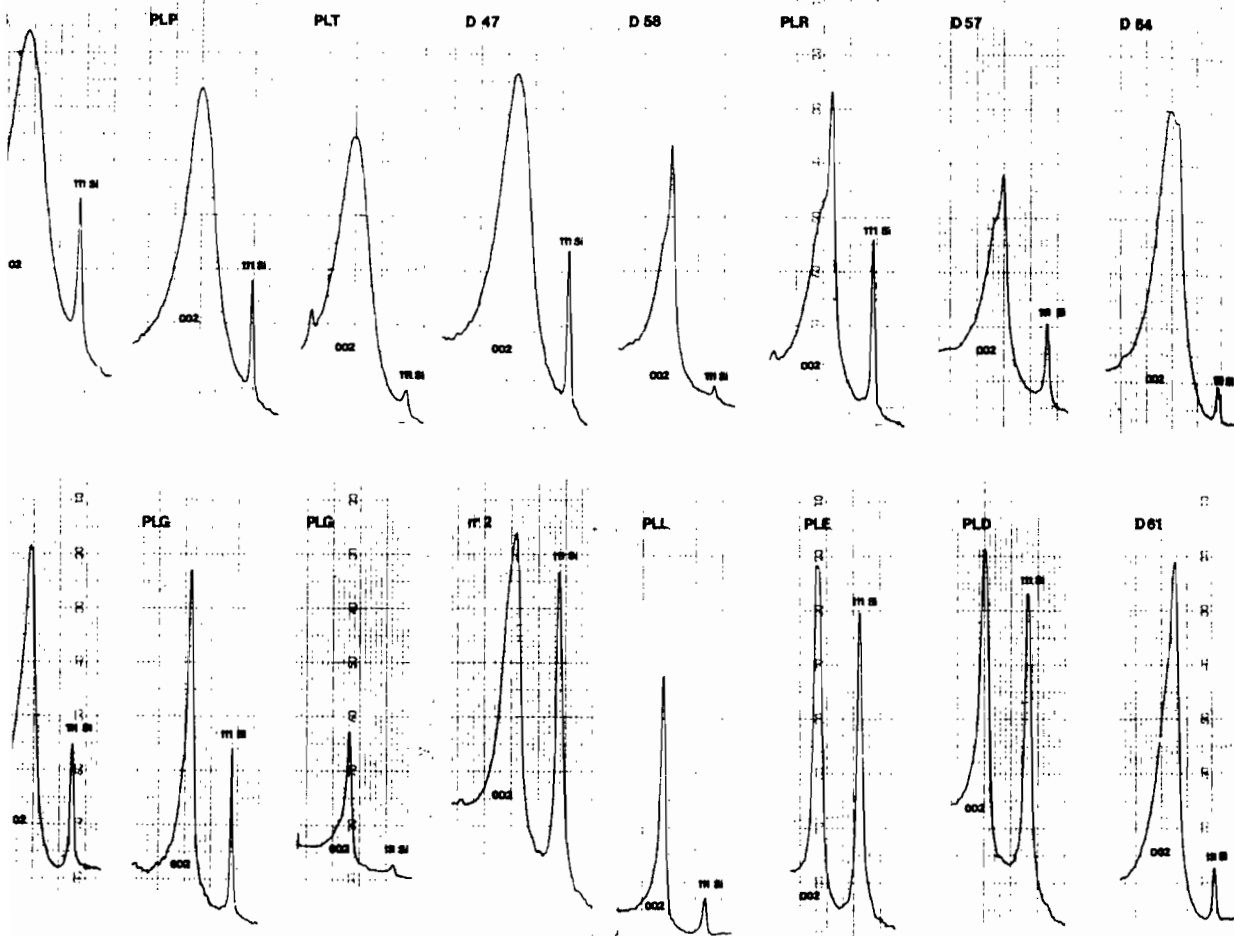


Fig. 4 : Enregistrements photométriques de réflexions 002 des diagrammes de Guinier de Wolff.

graphite (lorsque leur intensité le permet). Mais dans la mesure où la précision de la mesure n'y est bonne que pour les réflexions aux grandes valeurs de Q (2), nous nous sommes contentés de l'utiliser pour suivre la modulation des bandes hk au cours de l'évolution thermique des pyrocarbones. C'est à partir de ces observations que nous avons déterminé P qui est la probabilité de trouver deux couches aromatiques consécutives dans l'ordre du graphite.

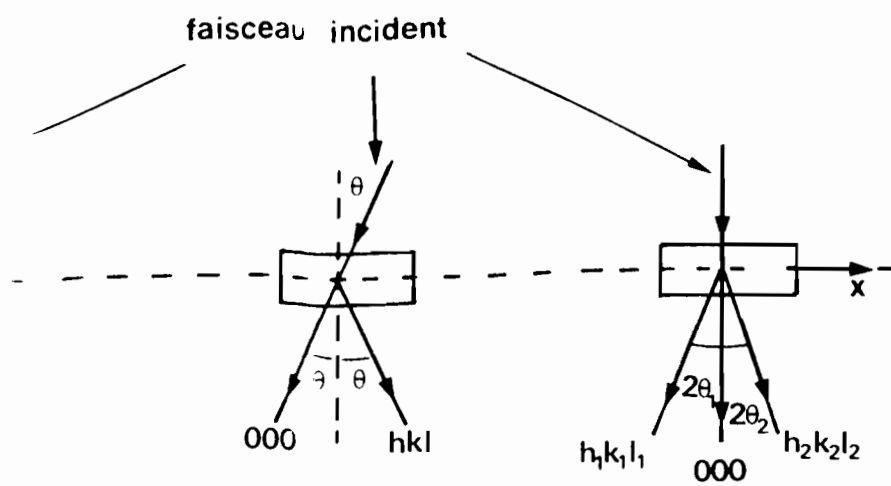
Parallèlement, nous avons utilisé une chambre avec monochromateur pour mesurer \bar{d}_{002} . En effet, le monochromateur permet d'améliorer la résolution et, en introduisant un étalon interne (111_{Si} à $3,138 \text{ \AA}$), on mesure avec une assez bonne précision la distance entre couches aromatiques, \bar{d}_{002} (3). L'erreur de détermination sur \bar{d}_{002} se trouve essentiellement au niveau de la mesure, sur la plaque photographique, de la distance qui sépare les pics 002 du carbone et 111 du silicium. Cette erreur est d'autant plus importante que le bruit de fond est important et variable, et que les réflexions sont larges. Ceci conduit en général à une mauvaise appréciation des maximums d'intensité correspondants à 002_C et 111_{Si}.

On peut cependant, améliorer la précision de la mesure photométrant les enregistrements photographiques, ce qui permet une meilleure appréciation des maximums d'intensité et par conséquent, de la distance entre les pics 002 du carbone et 111 du silicium. Les courbes de la figure 4 correspondent à des enregistrements de ce type effectués sur les échantillons des tableaux 1 et 2 après traitement thermique à 2700° C . La précision de la mesure obtenue ici est $\Delta d \sim 0,002 \text{ \AA}$.

Microscopie électronique

Le principal moyen d'investigation utilisé dans notre étude est la microscopie électronique par transmission dont les principales techniques ont été décrites et développées ailleurs (4). La formation de l'image est celle décrite au début de cette annexe.

Comme nous l'avons déjà vu, l'avantage de la microscopie électronique par rapport aux rayons X réside essentiellement dans le fait que sa lentille objectif effectue automatiquement une double transformée de Fourier et restitue dans le plan de l'image optique l'espace direct, à condition que sa fonction de transfert n'introduise pas de



Types de montages utilisés pour la résolution
des plans réticulaires (d'après [6]).

déphasage variable avec l'angle de Bragg et que l'objet soit suffisamment mince pour être considéré comme un objet de phase. Dès lors, la microscopie électronique permet de pallier au plus important inconvénient des rayons X qui décrivent un cristallite "moyen" dont les caractéristiques sont, le plus souvent très éloignées des caractéristiques propres des cristallites individuels composant l'échantillon. Les microscopes électroniques actuels permettent des grossissements de l'ordre de 10^6 . Etant donnée la valeur de la longueur d'onde associée aux électrons ($\lambda = 3.37 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ pour 100 kV et $3.35 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ pour 120 kV), on pourrait penser atteindre un pouvoir séparateur permettant de voir la structure atomique de l'objet. Pour obtenir de telles images, il faudrait une lentille objectif qui permette de conserver le maximum d'informations portées par les faisceaux incidents et diffractés. Malheureusement, l'aberration de sphéricité introduit entre les différents faisceaux diffractés d'une part et le faisceau incident, un déphasage

$$\chi = \frac{\pi}{2} - \frac{2\pi}{\lambda} C_s \frac{(2\theta)^4}{4} + \frac{2\pi}{\lambda} \Delta f_0 \frac{(2\theta)^2}{2} \quad (5)$$

qui ne permet pas la conservation optimale de l'information entre l'objet et l'image. En général, la lentille objectif n'introduit pas de déphasage parasite entre les faisceaux diffractés dans un espace de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ rad correspondant à une tranche de distances réticulaires allant d'environ 10 \AA à 3.7 \AA . Ceci n'est évidemment possible que pour des cristaux à très grands paramètres.

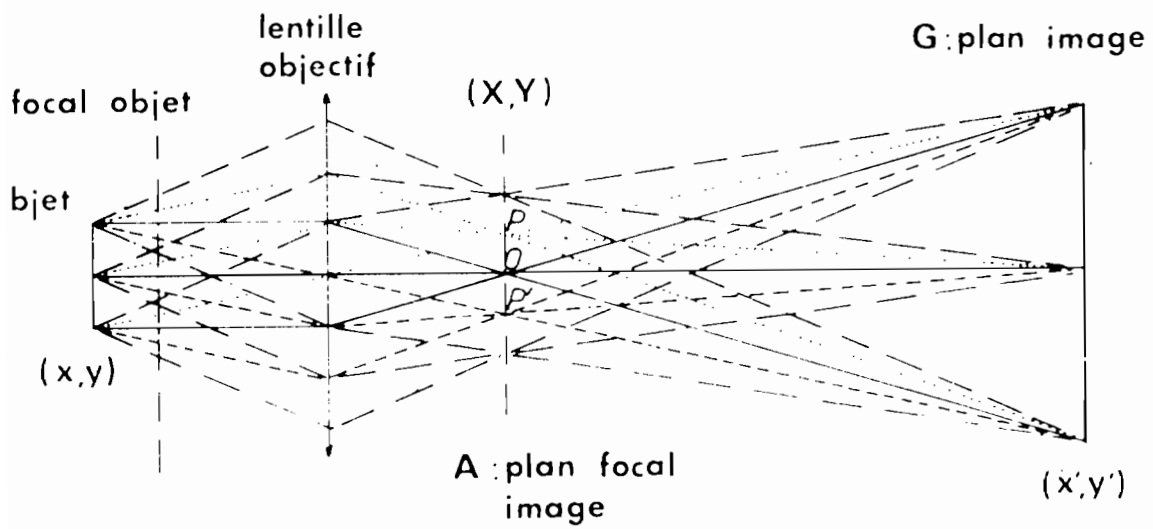
Pour les matériaux comme le carbone qui ne donnent aucun faisceau diffracté dans ce domaine, on effectue une synthèse de Fourier unidimensionnelle, c'est-à-dire qu'on résout individuellement les familles de plans réticulaires dont la distance interplan est supérieure à la limite de résolution du microscope, en faisant se recombiner, grâce à une défocalisation convenable le faisceau direct (000) et un faisceau diffracté hkl suffisamment intense. On observe alors un système de franges qui reproduit en projection l'orientation, l'espacement et la longueur des plans réticulaires qui leur ont donné naissance. On augmente le contraste des franges obtenues en introduisant un diaphragme objectif ou diaphragme de contraste dans le plan d'Abbe qui supprime les faisceaux parasites incapables d'interférer. Le choix de ce diaphragme peut avoir beaucoup d'importance dans la résolution de certains types de plans (6). En pratique, notre choix (entre 05 et $0,20 \text{ \AA}^{-1}$ à 120 kV) s'est basé d'une part, sur le type de plans à résoudre (002 et 10 des carbonés,

111 du silicium - carbone de silicium qu'on devait résoudre, soit séparément, soit simultanément) et d'autre part sur le type de montage utilisé pour cette résolution. Les trois montages possibles (Fig. 5) pour cette opération ont été étudiés par Komoda (6) qui a établi qu'une illumination oblique permet de diminuer l'importance de l'aberration chromatique et, par conséquent, d'améliorer le pouvoir de résolution de l'appareil (à environ 1 \AA). Aussi, en dehors de plans 002 des carbones pour lesquels il était parfois nécessaire d'avoir la contribution entière de l'anneau (illumination axiale), nous avons systématiquement utilisé une illumination inclinée et un diaphragme de 40 \mu m ($0,5 \text{ \AA}^{-1}$) ce qui a permis de résoudre jusqu'à 220 du silicium.

De même que pour l'illumination de l'échantillon, on a montré l'importance de l'épaisseur (5), de la géométrie et de la position du cristal par rapport au faisceau incident (7) sur l'espacement et l'orientation des franges. La correspondance entre l'image et l'objet est d'autant plus difficile que ce dernier est épais. La méthode de résolution de plans ne peut permettre à elle seule la description univoque d'un échantillon. Elle ne donne aucun renseignement sur la troisième dimension puisqu'il est impossible de former l'image de plans réticulaires situés à des côtes différentes, avec un contraste optimum et surtout que la disparition des franges n'implique pas une limitation dans l'espace. En général, on obtient du fait de la projection quasi orthogonale des effets de superposition qui peuvent parfois être très gênants pour l'interprétation. La visualisation des seuls plans qui sont sous l'angle de Bragg et le nombre très restreint des projections possibles (002 et 10 seuls pour le carbone par exemple) sont autant des facteurs limitatifs. D'où l'intérêt d'associer à cette technique, les techniques de diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS) et les techniques de microscopie électronique en fond noir, développées au laboratoire en particulier.

Diffraction électronique à aire sélectionnée DEAS

La figure 2 montre que si l'on focalise les lentilles de projection du microscope électronique sur le plan d'Abbe (A), on obtient sur l'écran d'observation, le diagramme de l'objet. On peut limiter la région de l'objet dont on désire obtenir le diagramme, en



Rappel Fig. 2

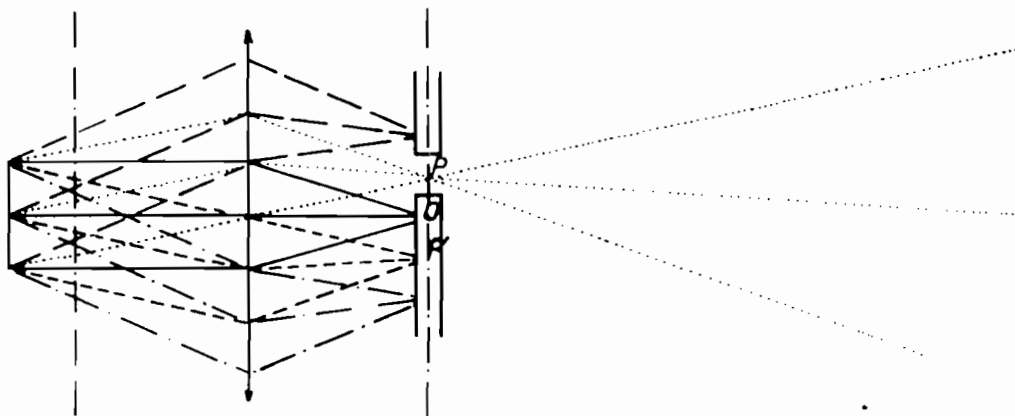


Fig. 6 : Formation de l'image en fond noir.

interposant un diaphragme dit de sélection dans le plan de Gauss (G). Ceci revient à insérer un diaphragme de plus petite taille dans le plan de l'objet (principe de Huygens, Fresnel). On peut ainsi enregistrer des diagrammes de régions limitées à 1 μm de diamètre.

Microscopie électronique en fond noir

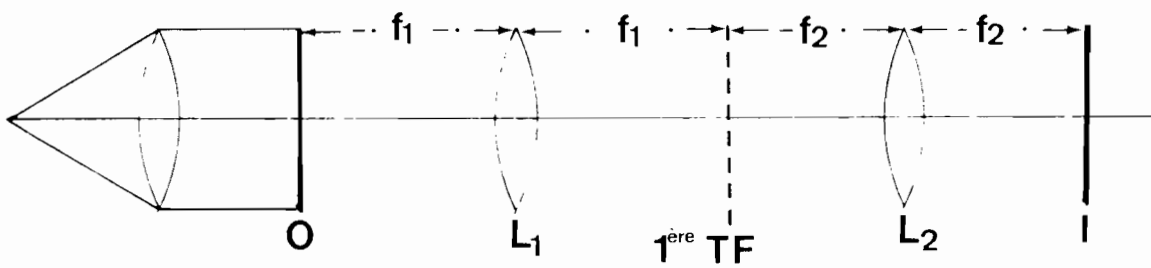
En plaçant dans le plan d'Abbe (A) un diaphragme objectif suffisamment petit pour ne laisser passer qu'un (ou une partie d'un) faisceau diffracté, en obturant donc tous les autres faisceaux y compris le faisceau incident, on obtient en G une image brillante sur fond noir qui représente les régions de l'objet qui ont émis le faisceau diffracté choisi. Il faut remarquer que si le diaphragme objectif n'intercepte aucun faisceau, l'image sera entièrement sombre figure 6.

En pratique, pour former une image avec un faisceau diffracté hkl , on laisse le diaphragme objectif paraxial et on incline progressivement le faisceau incident de façon à amener la réflexion hkl à être paraxiale. Ceci permet de conserver le pouvoir séparateur du fond clair.

Les interfaces silicium-carbure de silicium-carbone sont en général composés de particules parfaitement cristallisées (silicium-carbure de silicium-papyex). Dans ces conditions, pour former une image en fond noir, on doit amener d'abord (hkl) sous l'angle de Bragg. On utilise alors une platine goniométrique et on procède ensuite à l'inclinaison du faisceau incident pour amener le faisceau $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ à être paraxial. Cette technique a permis d'obtenir une bonne "texture" des interfaces silicium-carbure de silicium-carbone.

Dans le cas particulier, des matériaux mal cristallisés ou très minces (films minces, silicium et carbone amorphes), l'allongement des noeuds de réseau réciproque est tel qu'une exploration progressive de tout l'espace réciproque est possible sans incliner l'objet.

On sait que dans ces conditions, la taille de petits domaines obtenus en fond noir est limitée par l'aberration de diffraction du diaphragme objectif.



Rappel Fig. 3

Le pouvoir séparateur δ est donné par :

$$\delta = \frac{0,77 \lambda}{\alpha} \quad (8)$$

où λ est la longueur d'onde et α la demi ouverture du diaphragme. Dans nos conditions expérimentales δ est voisin de $\overset{\circ}{\text{A}}$.

Diffraction optique

La technique des franges de réseau est intéressante dans la mesure où elle peut aider à une microanalyse des échantillons. Une analyse viable n'est possible que si on peut supprimer un certain nombre de défauts parasites, notamment dus aux superpositions obtenus en microscopie électronique. Ceci est possible en diffraction optique. Les avantages de l'utilisation de la technique de résolution de plans réticulaires hkl complétée par la diffraction optique ont été développés par plusieurs auteurs (9). La diffraction optique peut en effet permettre de mesurer avec précision et parfois plus commodément les paramètres de réseau, de mettre en évidence certains éléments de symétrie, etc... Elle peut aussi être utilisée pour mettre en évidence des détails périodiques des images de microscopie électronique en augmentant leur contraste par la diminution du bruit de fond. On peut ainsi utiliser cette technique pour séparer des structures périodiques y compris lorsqu'elles se chevauchent, d'où son utilisation au laboratoire.

Le montage du banc optique que nous avons utilisé est un montage à double transformée de Fourier représenté sur la figure 3. La première lentille permet d'obtenir dans son plan focal image, l'image de diffraction de Fraunhofer d'un objet éclairé avec la lumière (cohérente) d'une source laser. L'amplitude diffractée, nous l'avons vu, est la transformée de Fourier exacte de la transmittance de l'objet. Ceci permet d'obtenir une analyse de Fourier d'un objet dans ses périodicités. La deuxième lentille transforme cette distribution en image, comme au microscope électronique en transmission.

1 - RECHERCHE DE PERIODICITES

Du fait de la longueur d'onde utilisée ($\lambda = 6328 \overset{\circ}{\text{A}}$ raie rouge d'un laser CO_2 fonctionnant en mode TEM₀₀), les périodicités mises à contribution par cette technique sont très grandes, comparées à celles que

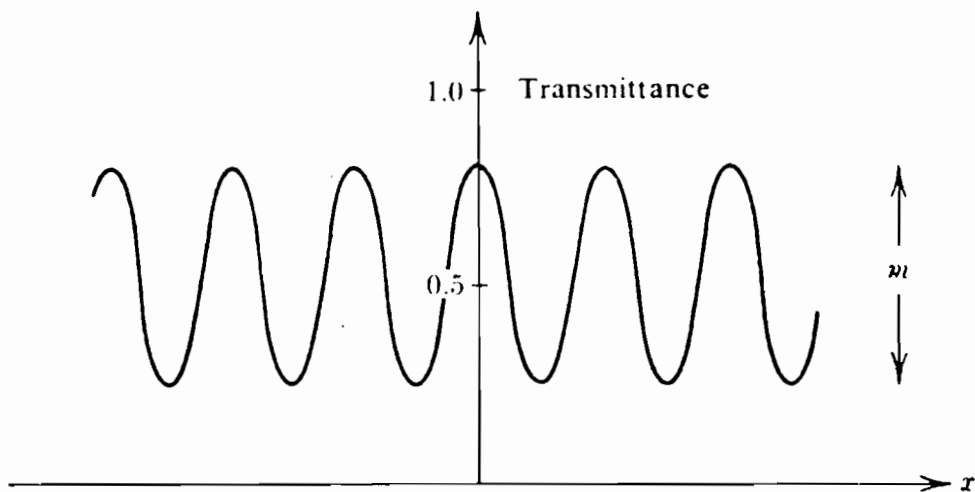


Fig. 7 : Fonction transmittance d'un réseau d'amplitude sinusoidal (franges de réseau).

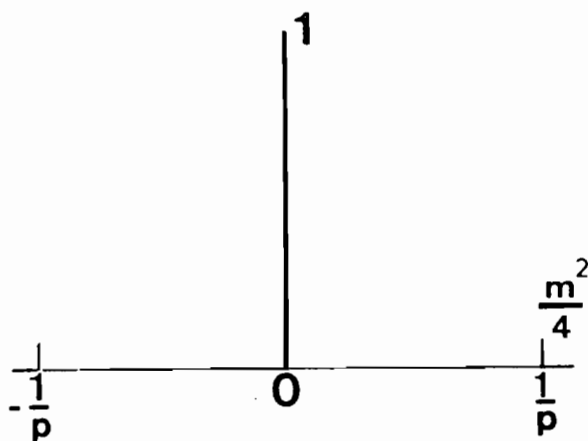


Fig. 8 : Variation de l'intensité diffractée (normalisée) par un réseau d'amplitude sinusoidal (franges de réseau).

l'on observe au microscope électronique qui sont de l'ordre de $1,4 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Il s'agit cependant des distances interfranges des franges de réseau obtenues en visualisation de plans réticulaires hkl qui, du fait de très forts grossissements utilisés donnent des périodicités "compatibles" avec cette grande longueur d'onde, pour donner des faisceaux diffractés. Un cliché de microscopie électronique, comportant de telles franges est pour la diffraction optique, un objet d'amplitude que nous représentons pour des commodités de calcul par une fonction périodique :

$$f(xy) = \frac{1}{2} + \frac{m}{2} \cos \frac{2\pi x}{p} \quad (\text{Fig. 7})$$

Dans cette expression, on considère que la direction de propagation de la lumière est z, x est la direction perpendiculaire aux franges et y leur est parallèle. Rappelons que cette fonction représente la variation de l'intensité résultant de la réinterférence des faisceaux 000 et hkl. m est un terme qui désigne l'amplitude de la fonction sinusoïdale. C'est un facteur de proportionnalité qui varie entre zéro et un et qui est lié à la visibilité des franges (au degré de cohérence).

Dans le plan focal image de la lentille objectif, l'amplitude diffractée s'écrit :

$$\begin{aligned} F(uv) &= \int_{-\alpha}^{\alpha} f(xy) \exp 2i\pi (ux + vy) dx dy \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\alpha}^{\alpha} \exp 2i\pi (ux + vy) dx dy + \frac{m}{4} \int_{-\alpha}^{\alpha} \exp 2i\pi \left[\left(u + \frac{1}{p}\right) x + vy \right] dx dy \\ &\quad + \frac{m}{4} \int_{-\alpha}^{\alpha} \exp 2i\pi \left[\left(u - \frac{1}{p}\right) x + vy \right] dx dy \\ &= \frac{1}{2} \delta(uv) + \frac{m}{4} \delta \left(u + \frac{1}{p}, v\right) + \frac{m}{4} \delta \left(u - \frac{1}{p}, v\right) \end{aligned}$$

Cette expression montre que la transformée de Fourier du réseau bidimensionnel constitué par les franges de réseau du cliché de microscopie électronique est un réseau périodique de fonctions de Dirac δ dont la période en u est égale à $\frac{1}{p}$ (p étant la période du réseau direct). Ce réseau est constitué d'un pic central (u = v = 0) et de pics symétriques par rapport à celui-ci situés en (v = 0 et u = $\pm 1/p$). Les intensités respectives des pics sont 1/4 et $\frac{m^2}{16}$, soit en normalisant :

$$\begin{aligned} I_0 &= 1 \quad \text{intensité du pic central} \\ I_1 &= \frac{m^2}{4} \quad \text{intensité des deux premiers pics} \end{aligned}$$

et par le plus petit diaphragme que nous avons utilisés ($\rho_0 = 2,5 \text{ mm}$) sont respectivement de 20 et 30 μm . Ce qui reste assez insensible à nos techniques de mesures.

2 - MESURE DES DISTANCES INTERRETICULAIRES

La mesure des distances intercouches au diffractomètre optique se fait en général en deux étapes : d'abord par la détermination de $L\lambda$ à partir d'un réseau de pas connu puis par la mesure du rayon de la tache considérée sur le négatif, soient R et ℓ_1 respectivement les distances entre maximums principaux du diagramme donné par le réseau et le pas du réseau, la constante du banc optique s'écrit :

$$L\lambda = R \ell_1$$

Si γ désigne le grandissement du microscope électronique et r le rayon de la tache hkl , on aura

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{\gamma r} = \frac{R \ell_1}{\gamma r}$$

soit une erreur de mesure $\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta \ell_1}{\ell_1} + \frac{\Delta \gamma}{\gamma} + \frac{\Delta r}{r}$

$\frac{\Delta \ell_1}{\ell_1}$ peut être considérée comme négligeable. Par contre $\frac{\Delta \gamma}{\gamma}$ n'est négligeable que lorsqu'on considère un échantillon dans lequel est incorporé un étalon interne. Sinon, les erreurs de mesure sont très importantes et dépassent 10 %. Malgré les différences de focalisation et de l'incertitude sur γ , la diffraction optique permet, par exemple, de suivre de façon qualitative, l'évolution thermique de carbones par exemple (10).

Défauts dans les pyrocarbones et dans le carbure de silicium

Rappelons que les pyrocarbones de haute température ont une structure lamellaire compacte. Une lamelle isolée se caractérise par un espace réciproque formé de noeuds allongés, perpendiculairement à la lamelle. L'empilement de plusieurs lamelles parallèlement les unes aux autres tend à raccourcir le noeud réciproque. Lors que les couches aromatiques ne sont pas correctement empilées (c'est-à-dire lorsqu'il y a des fautes d'empilement) les noeuds du réseau réciproque présentent

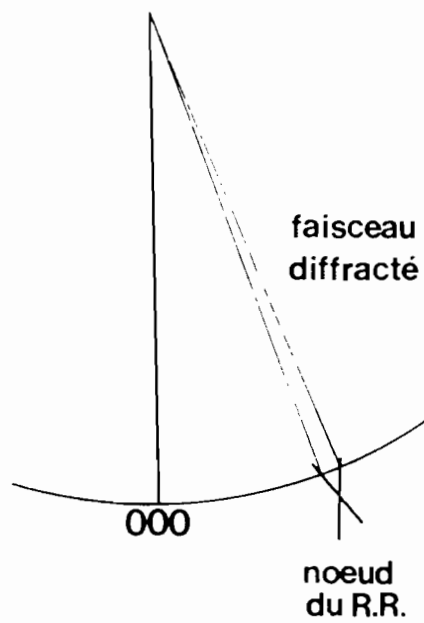
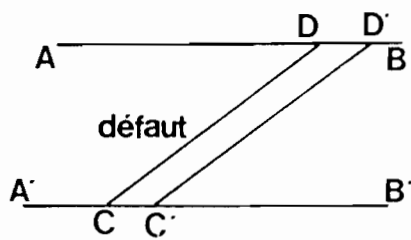


Fig. 9 : Dédoublément de taches de diffraction dues à des défauts dans le cristal.

représentant un réseau parfait avec une fonction représentant l'erreur introduit par le défaut. Soit $f(xy)$ la fonction représentant le réseau parfait et $g(xy)$ la fonction représentant l'erreur, on aura :

$$T(xy) = f(xy) \times g(xy) \text{ et l'amplitude diffractée}$$
$$\tau(XY) = F(XY) \otimes G(XY)$$

Nous avons vu que $F(XY)$ était une série de fonctions de Dirac (pour un réseau sinusoïdal représentant par exemple une famille de plans réticulaires hkl), dont on n'observait essentiellement que l'ordre 0 et les ordres ± 1 . La présence du défaut périodique entraîne l'apparition au niveau de chacune des taches de diffraction du réseau des ordres fantômes plus ou moins intenses autour d'elles (voir encart cl. 5, pl. XII).

- 1 - GUINIER, A., (1978), in : Diffraction and Imaging Techniques in Materials Science, 3, (Ed. S. Amelinckx, R. Gevers, J. Van Landuyt), North Holland Publishing Company, Amsterdam.
- 2 - GUINIER, A., (1964), Théorie de la Radiocristallographie, Dunod, Paris.
- 3 - MONTHIOUX, M., (1980), Thèse 3ème Cycle, Université d'Orléans.

MONTHIOUX, M., OBERLIN, M., OBERLIN, A., BOJRRAT, X. and BOULETT, R., (1982), Carbon, 20, 167.
- 4 - OBERLIN, A., TERRIERE, G. et BOULMIER, J.L., (1974), J. Microscopie, 21, 301.

OBERLIN, A., TERRIERE, G. et BOULMIER, J.L., (1975), Tanso, 80, 29
Tanso, 83, 153.
- 5 - UYEDA, N., KOBAYASHI, K., SUITO, E., HARADA, Y. and WATANABE, M., (1972), J. Appl. Phys., 43, 5181.
- 6 - KOMODA, T., (1964), Optik, 21, 93.
- 7 - HIRSCH, P.B., HOWIE, A., NICHOLSON, R.B., PASHLEY, D.W., WHELAN, M.J., (1965), Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, New York.
- 8 - SCHERZER, O., (1949), J. Appl. Phys., 20, 20.

HAINE, M.E., (1961), The Electron Microscope, Ed. E. & F.N. SPON Limited, London.
- 9 - BAN, L.L., VEGVARI, P.C. and HESS, W.M., (1973), Norelco Reporter, 20, 1.

10 - GUIGON, M., OBERLIN, A. and DESARMOT, G., en préparation.

ROUZAUD, J.N. and OBERLIN, A., Thin Solid Films, sous presse.

11 - SHAFFER, R.T.B., (1969), Acta Cryst., B 25, 477.

ANNEXE_II

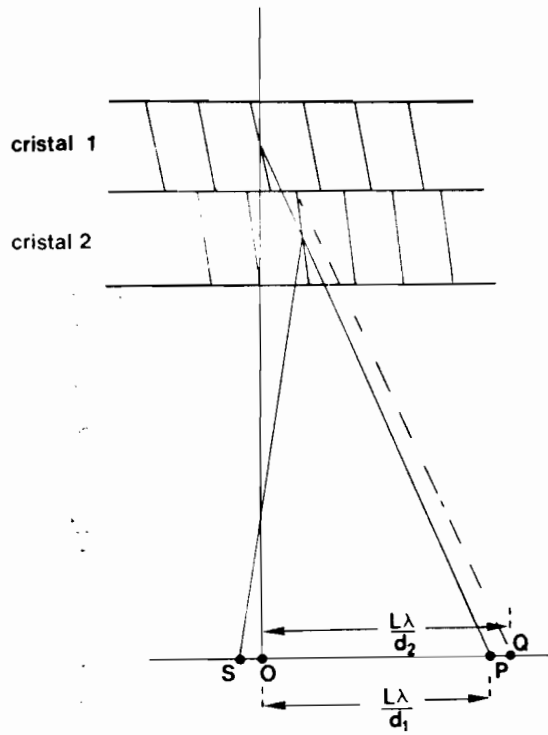


Fig. 1 : Formation de tache de diffraction irrationnelle par double diffraction.

M O I R E S

Les franges de moirés résultent de la superposition de deux ou plusieurs cristaux (appartenant à une même phase ou à plusieurs phases différentes) présentant entre eux une légère différence d'orientation ou/et une différence de période. Lorsque des cristaux sont superposés, un faisceau diffracté intense du premier cristal peut servir de faisceau incident au second cristal (Fig. 1) et donner naissance à un faisceau irrationnel S (Fig. 1) très proche du faisceau incident. La réinterférence de ce faisceau avec le faisceau incident 000 donne des franges de moirés en fond clair, de même que la réinterférence des faisceaux P et Q respectivement diffractés par le premier et le deuxième cristal donne des franges de moirés en fond noir. Dans le cas le plus général, la période D des franges est donnée par l'expression (1)

$$D = \frac{d_1 d_2}{(d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cos \gamma)^{1/2}}$$

d_1 et d_2 sont les distances interplan des plans diffractants des cristaux 1 et 2 et γ l'angle de rotation des cristaux 1 et 2 l'un par rapport à l'autre.

Les moirés de rotation sont ceux qu'on rencontre le plus souvent dans les échantillons carbonés et les seuls qui donnent d'intéressants renseignements sur la taille des cristaux. Ils sont dûs à la rotation aléatoire des petits cristaux superposés qui composent l'échantillon. Ceux-ci sont posés à plat et ont la même distance interplan d .

La période des franges est donnée par $D = \frac{d}{\gamma}$ (Fig. 2)

Les moirés dits parallèles résultent de la superposition de cristaux qui ne présentent qu'une différence de paramètre de réseau. Ils ont une période donnée par la formule

$$D = \frac{d_1 d_2}{d_1 - d_2}$$

Le dernier cas est celui des cristaux de même période, formant un angle d'inclinaison φ . La période de ces franges de moirés est alors

$$D_{\text{incl}} = \frac{2d}{\varphi^2} \quad (\text{Fig. 3})$$

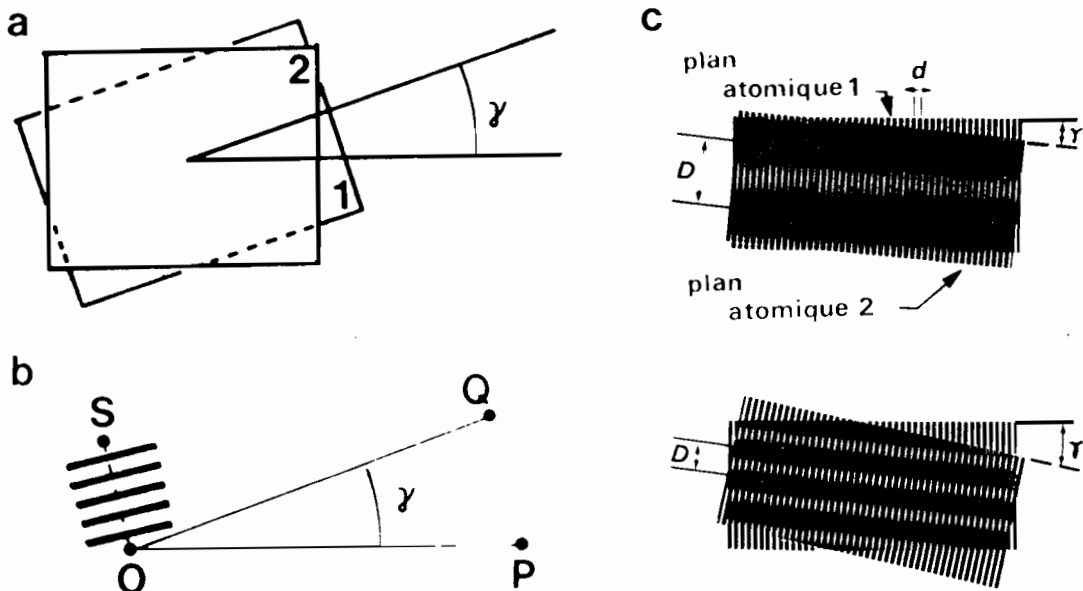


Fig. 2 : Moiré de rotation

- a. Schéma de cristaux tournés
- b. Formation d'une tache de double diffraction, représentation de la direction de franges de moiré
- c. Moirés de rotation obtenus à partir de rangées atomiques, variation de la période de franges avec l'angle de rotation.

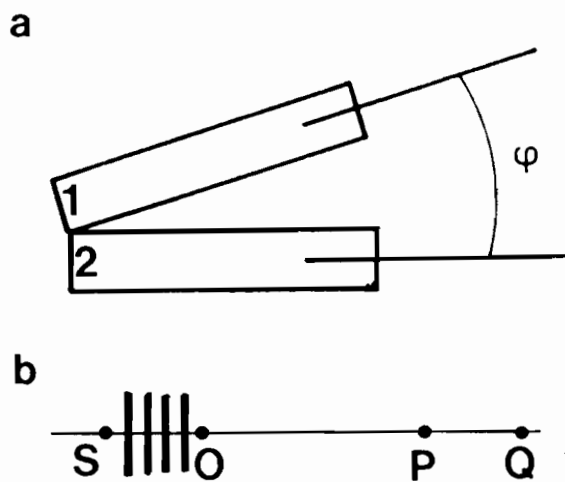


Fig. 3 : Moiré d'inclinaison

- a. Schéma des cristaux inclinés
- b. Formation d'une tache de double diffraction, représentation de la direction de franges de moiré.

Quelque soit le cas, les franges de moirés sont perpendiculaire à la droite qui joint les taches O et S (ou P et Q).

Dans le cas des moirés parallèles ou d'inclinaison, elles sont donc parallèles aux familles de plans hkl qui les engendrent. Dans le cas de moirés de rotation, elle sont perpendiculaires à la bissectrice de l'angle de rotation γ . γ étant petit elles sont donc approximativement perpendiculaire à la famille de plans qui diffractent.

Application aux carbonés

Dans un empilement turbostratique les couches aromatiques sont tournées d'un petit angle elles forment donc entre elles des moirés de rotation. Lorsqu'une coupe ou une préparation amincie présente ces couches perpendiculairement au faisceau d'électrons, ou dans un fragment lamellaire qui se pose en général à plat sur le support on trouve en tout point de l'objet une situation favorable aux moirés de rotation. Comme le diaphragme objectif utilisé pour former l'image en fond noir 10 et 11 sélectionne un domaine angulaire relativement petit il impose aux franges de moiré une direction qui fluctue peu. Par exemple en fond noir 11 l'ouverture de $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ sélectionne des franges comprises dans un angle 14° (2). Comme, en outre, dans l'épaisseur de l'objet les empilements turbostratiques sont petits et se superposent de façon absolument aléatoire on observe (voir cl. 6, pl. II) une image formée de franges interrompues et de période mal définie étendue de façon homogène dans tout le fragment.

Dès que des cristallites se forment comportant un certain nombre de paires de couches dans l'ordre AB du graphite, ils conservent évidemment le souvenir de la répartition turbostratique et sont superposés avec des rotations aléatoires. Dès lors les franges de moiré de rotation s'y individualisent. La direction et leur période ne change que lorsqu'on passe d'un ensemble de cristallites superposés au système voisin (cl. 7, pl. II). La superposition de deux cristallites donne un moiré simple, trois cristallites ou plus donnent des moirés complexes. Si un seul cristallite occupe toute l'épaisseur du fragment le moiré disparaît. Selon que ce cristallite est de plus en plus proche de l'angle de Bragg il apparaît de plus en plus brillant. A la limite s'il est seul hors de l'angle de Bragg sa place apparaît sombre et il est décelé par son contour "négatif" (cl. 9, pl. II).

1 - HIRSCH, P.B., HOWIE, A., NICHOLSON, R.B., PASHLEY, D.W., WHELAN, M.J., (1965), Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, New York.

THOMAS, G., (1975), in : Electron Microscopy in Materials Science, 179, (Ed. U. Waldre and E. Ruedl). Commission of The European Communauties.

2 - GOMA, J. and OBERLIN, M., (1980), Thin Solid Films, 65, 221.

A N N E X E _ I V

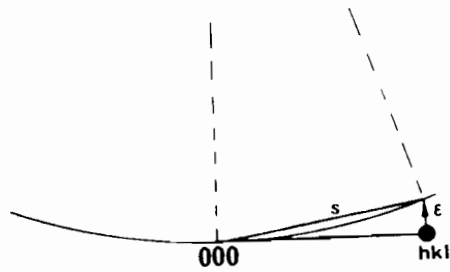


Fig. 1 : Erreur d'interférence.

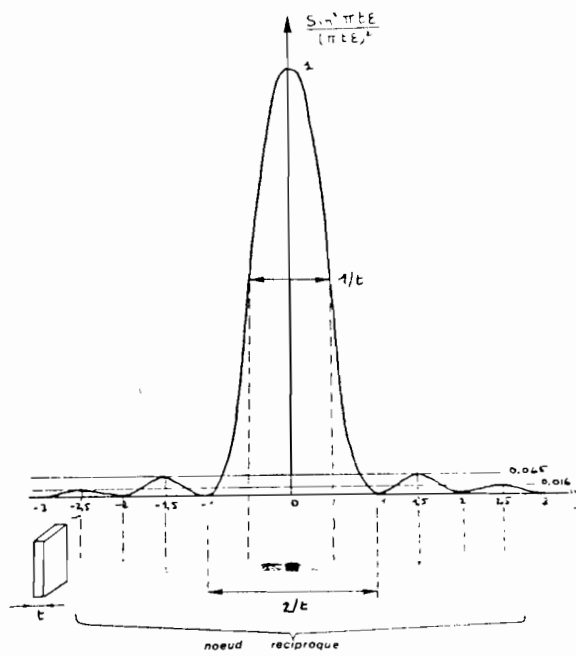


Fig. 2 : Intensité diffractée par une rangée atomique.

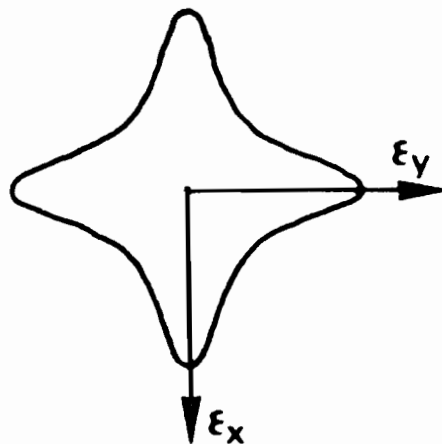


Fig. 3 : Forme du noeud de RR pour un échantillon cubique.

STRUCTURE DE L'ESPACE RECIPROQUE DES CARBONES

EVOLUTION EN FONCTION DU TRAITEMENT THERMIQUE

Comme on l'a vu précédemment (annexe II p.) les défauts des lentilles (aberration de sphéricité de la lentille objectif en particulier) ne permettent en général pas - sauf dans certaines conditions (1) - d'observer la structure atomique d'un corps et par conséquent d'en suivre l'évolution structurale en fonction du traitement thermique. C'est pourquoi on est amené à combiner plusieurs techniques en microscopie (fond clair - fond noir - diffraction électronique à aire sélectionnée) pour permettre une description univoque de la structure et de la texture d'un corps. Les diagrammes de diffraction électronique (qui représentent la projection d'une coupe du réseau réciproque), directement liés à la structure même du corps à étudier peuvent cependant donner une assez bonne idée de l'évolution structurale de chaque particule. Dans cette annexe, nous présentons, dans un premier temps des généralités sur le réseau réciproque et dans un deuxième temps l'évolution du réseau réciproque des carbones avec le traitement thermique et enfin les relations entre la structure des composants à l'interface et la forme de leurs noeuds réciproques.

Quelques rappels sur la forme du noeud du réseau réciproque

L'existence d'un faisceau diffracté est liée à la condition qu'un noeud du réseau réciproque intercepte la sphère de réflexion (sphère d'Ewald) du rayon $1/\lambda$ où λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée. Cette intersection est aussi liée à l'orientation du cristal et à la forme du noeud du réseau réciproque. Cette dernière est, elle même, liée aux dimensions du cristal. L'amplitude diffractée par un objet $f(\vec{r})$ s'écrit $\psi(\vec{s}) = \int f(\vec{r}) \exp 2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r} d\vec{r}$ (voir annexe précédente).

Cette expression peut aussi se mettre sous la forme

$$\psi(\vec{s}) = \frac{F_{hkl}}{V_m} \frac{\sin \pi t_1 \epsilon_1}{\pi \epsilon_1} \frac{\sin \pi t_2 \epsilon_2}{\pi \epsilon_2} \frac{\sin \pi t_3 \epsilon_3}{\pi \epsilon_3} \quad (2)$$

expression dans laquelle F_{hkl} est le facteur de structure lié au noeud du

réseau réciproque hkl.

V_m est le volume de la maille élémentaire

$$\vec{r} = t_1 \vec{a}^* + t_2 \vec{b}^* + t_3 \vec{c}^* \quad (\text{Fig. 1})$$

un vecteur qui traduit l'écart du noeud du réseau réciproque à la sphère d'Ewald

t_1 , et t_2 et t_3 sont respectivement les dimensions du cristal suivant les axes ox , oy , oz .

L'intensité diffractée s'écrit

$$\psi_{hkl}^* = \frac{(F_{hkl})^2}{V_m^2} \frac{t_1^2 t_2^2 t_3^2}{\pi^2 t_1^2 \varepsilon_1^2} \frac{\sin^2 \pi t_1 \varepsilon_1}{\pi^2 t_2^2 \varepsilon_2^2} \frac{\sin^2 \pi t_2 \varepsilon_2}{\pi^2 t_3^2 \varepsilon_3^2}$$

Les trois facteurs en sinus dont la variation est représentée ci-contre (Fig. 2) suivant l'une quelconque des directions (a^* b^* ou c^*) permet de déterminer la forme du noeud du réseau réciproque.

La figure de diffraction présente un maximum principal et des maximums secondaires. La variation de l'intensité diffractée suit l'inverse de la dimension du cristal dans la direction considérée. En pratique, on considère que la dimension du noeud est égale à la largeur à mi-hauteur du pic central de diffraction. Ainsi, lorsque les dimensions du cristal augmente indéfiniment ($t_1 t_2 t_3 \rightarrow \infty$), les facteurs en sinus se réduisent à des pics de Dirac dont l'intersection est un point. Le noeud du réseau réciproque est dans ce cas, un point. Pour des échantillons de dimensions finies, le noeud du réseau réciproque présente des formes très variées suivant la forme du cristal et suivant son orientation. Nous rappelons ici quelques formes de noeuds du réseau réciproque. Nous considérons pour la suite que la direction de propagation des électrons est la direction oz (perpendiculaire à oxy).

Cristal cubique

Lorsqu'on s'en tient aux maximums principaux de sa figure de diffraction (1ère approximation). Le noeud de diffraction correspondant à un cristal cubique ($t_1 t_2 t_3$) est un cube dont les sommets sont arrondis (en projection, le noeud réciproque est un carré à sommets arrondis). Lorsqu'on fait intervenir les maximums secondaires, le noeud du réseau réciproque est une étoile à six branches (à 4 branches en projection dans le plan xoy voir Fig. 3).

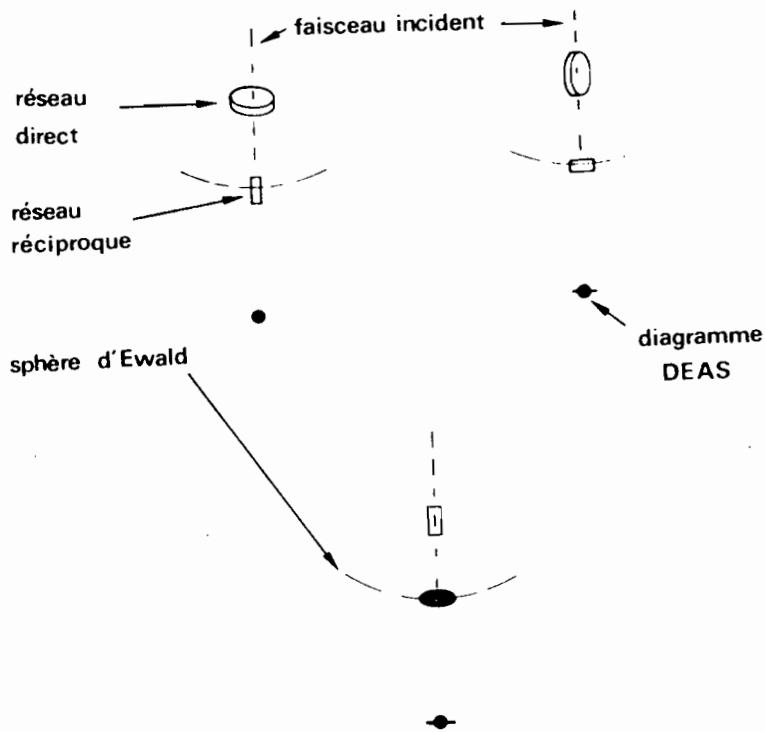


Fig. 4 : Forme du noeud de RR pour un échantillon cylindrique.

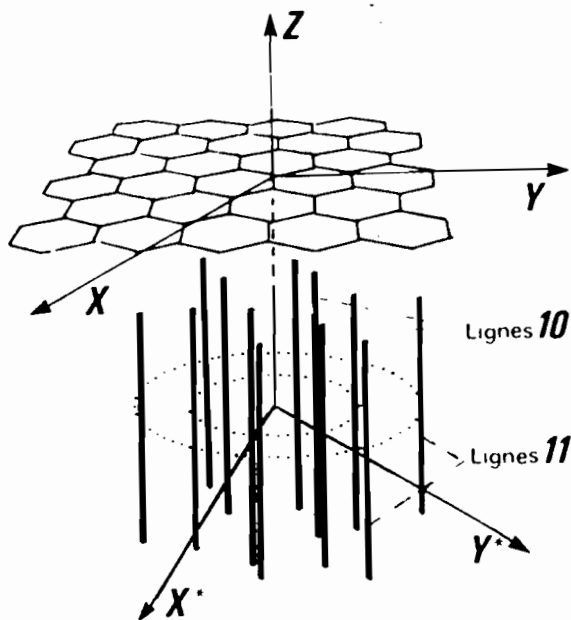


Fig. 5 : Réseau réciproque d'une couche aromatique isolée.

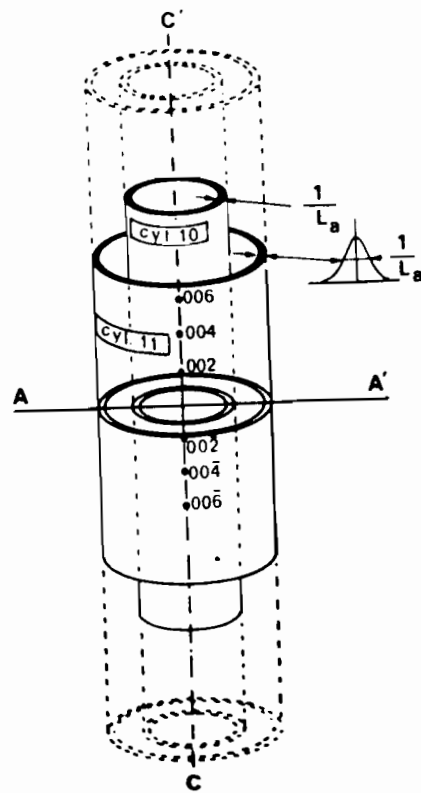


Fig. 6 : Cylindres réciproques d'un ensemble d'empilements turbostratiques.

Cristal cylindrique et cristal en disque (aplatis)

En première approximation, un cylindre allongé suivant la direction de propagation des électrons ou donne, dans le réseau réciproque, un disque aplati suivant OZ (soit en projection, un cercle de rayon $1/t$). Inversement, un disque aplati suivant ou donne un noeud en aiguille allongé suivant OZ.

Rappelons que la forme du noeud observée dans le diagramme de diffraction est la projection de l'intersection des noeuds ci-dessus décrits avec la sphère d'Ewald. Nous représentons ci-contre quelques exemples des diagrammes de diffraction obtenus dans le cas d'un cristal cylindrique ou d'un cristal en disque (Fig. 4).

Rappelons que ces noeuds (et ces diagrammes de diffraction) ne sont observables que dans les échantillons parfaitement cristallisés et formés de cristaux de très grande taille (comme le silicium ou le carbure de silicium), lorsqu'ils sont suffisamment minces. Lorsque leur épaisseur est relativement importante, ces échantillons présentent des diagrammes où apparaît un mélange de taches de diffraction et de lignes de Kikuchi (cl. 5, pl. X). Lorsque les échantillons sont encore plus épais, on n'observe que des lignes de Kikuchi. Celles-ci se forment dans le cas de cristaux uniques et sont dues aux réflexions sélectives sous l'angle de Bragg des électrons diffusés de façon inélastique pendant leur passage dans l'échantillon.

Comme pour les taches simples de diffraction (2), on peut utiliser les lignes de Kikuchi pour déterminer l'orientation du cristal, son plan de dépôt, etc... et ceci avec une précision qui peut atteindre $0,5^\circ$ (3).

Forme du noeud du réseau réciproque des carbonés

Elle a fait l'objet de plusieurs études qui ont été publiées par ailleurs (4). Rappelons que le réseau réciproque d'une couche aromatique isolée se compose de lignes droites infinies, perpendiculaires au plan de la couche et passant respectivement par les six noeuds 10 et 11 du réseau réciproque hexagonal (Fig. 5). Ces lignes ont un diamètre d'autant plus grand que le diamètre de la couche est petit. Leur intensité maximale dans

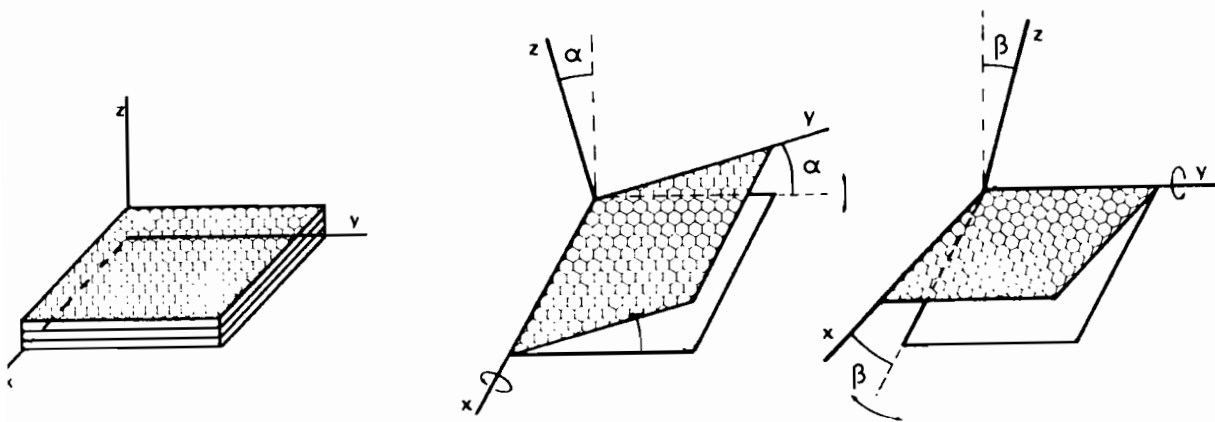


Fig. 7 : Fluctuation des couches aromatiques, torsion et inclinaison.

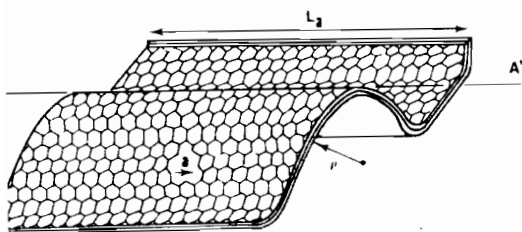


Fig. 8 : Enroulement de lamelles autour de la direction AA'.

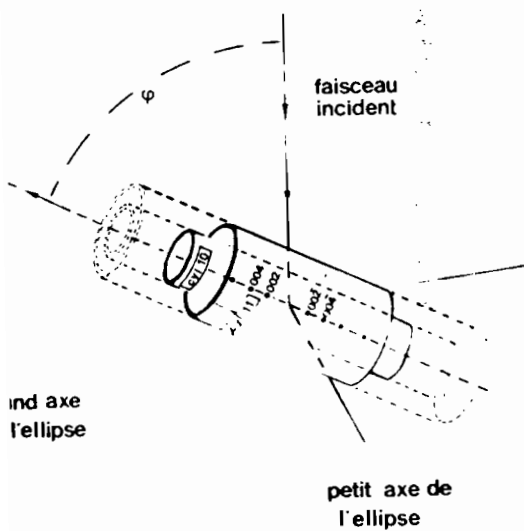


Fig. 10 : Diagramme oblique.

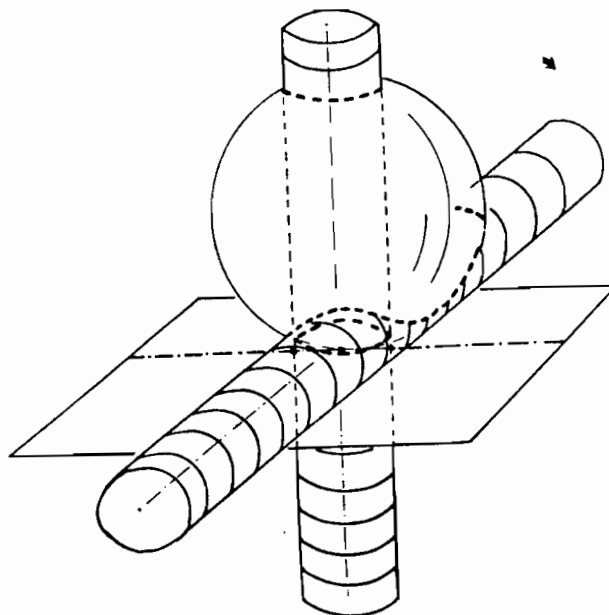


Fig. 9 : Positions extrêmes de cylindres hk par rapport à la sphère d'Ewald.

positions extrêmes existent en même temps. La section d'un tel espace par un plan (projection de l'intersection avec la sphère d'Ewald) est représenté par le diagramme DEAS du cliché 3 de la planche II.

Un cas simple qui dérive du précédent est celui des diagrammes obliques. Dans ce cas, l'espace réciproque ne tourne plus autour de AA' mais se présente simplement obliquement par rapport au faisceau d'électrons, sous un angle φ (Fig. 10). La section par un plan donne alors des ellipses (cl. 3, pl. II) dans lesquelles le rapport du grand axe sur le petit axe est égal à $1/\cos\varphi$. Lorsque l'inclinaison φ est assez grande, on peut observer une portion d'espace réciproque suffisante pour suivre l'apparition des modulations hkl (cl. 4 et 5, pl. II).

Graphitisation et réseau réciproque

En partant d'un matériau complètement désordonné (film mince de carbone non traité) on passe avec le traitement thermique progressif par la structure turbostratique puis par la structure tripériodique (graphite). Rappelons que du fait de sa structure amorphe, le film de carbone non traité présente un réseau réciproque en forme de sphères concentriques "jointives" centrées sur l'origine du réseau réciproque. C'est pourquoi les diagrammes de diffraction obtenus sur ces échantillons montrent un fond continu où apparaissent tout au plus de très faibles halos. Entre la température ambiante et 1000°C , le traitement thermique permet le passage à la structure bipériodique des carbones turbostratiques (voir paragraphe précédent). Après 2000° les couches aromatiques d'un carbone graphitable sont raides et parfaites. Deux phénomènes importants se superposent alors : d'une part l'établissement d'un ordre tripériodique et d'autre part la croissance très rapide du diamètre des cristallites. Cette dernière a pour conséquence l'apparition de ponctuation sur les anneaux hk des diagrammes DEAS car les lignes réciproques deviennent plus fines (augmentation de L_a). En même temps, l'apparition de l'ordre tridimensionnel se manifeste par la modulation des bandes hk aux emplacements de réflexions hkl (cl. 3, 4, 5, pl. II). Après un traitement thermique à très haute température, on obtient un diagramme de monocristal.

- 1 - UYEDA, N., KOBAYASHI, K., SUITO, E., HARADA, Y. and WATANABE, M., (1972), J. Appl. Phys., 43, 5181.
- 2 - HIRSCH, P.B., HOWIE, A., NICHOLSON, R.B., PASHLEY, D.W., WHELAN M.J., (1965), Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths New York.
- 3 - Von HEIMENDAHL, M., BELL, W. and THOMAS, G., (1964), J. Appl. Phys., 35, 3614.

Von HEIMENDAHL, M., (1971), Phys. Stat. Sol., (a) 5, 137.
- 4 - GOMA, J. and OBERLIN, M., (1980), Thin Solid Films, 65, 221.

A N N E X E V

QUELQUES RAPPELS SUR LA GRAPHITATION

Plusieurs travaux (1,2) parmi lesquels ceux du laboratoire ont montré que sous l'effet d'un traitement thermique poursuivi jusqu'à 3000° C tous les matériaux carbonés subissent des transformations texturales. Jusqu'à 2000° C, ces matériaux sont composés de petites structures polyaromatiques de diamètre L_1 empilées par deux ou par trois (appelées unités structurales de base USB), et séparées les unes des autres par des points de torsion et d'inclinaison où sont rassemblés et figés tous les défauts. Elles forment ainsi des couches distordues plus grandes de diamètre L_2 ayant une structure en zig-zag caractéristique. Les couches au sein de chaque unité structurale et chaque USB elle-même par rapport aux autres sont en désordre rotationnel complet.

A 2000° C apparaît un ordre bidimensionnel parfait (qui est celui des pyrocarbones de haute température et qui a été caractérisé au paragraphe 3.1.1. p. 20. Cet ordre est la conséquence d'un balayage soudain de défauts aux frontières des unités structurales de base, ce qui fait que les couches distordues deviennent raides et parfaites, permettant ainsi le développement ultérieur de l'ordre tridimensionnel. La diffraction des rayons X permet de suivre le passage du désordre turbostratique initial à l'ordre tridimensionnel (au-dessus de 2000° C). De façon générale, au début du traitement thermique, les carbonisats ne sont jamais cristallisés. Les N petites couches aromatiques de diamètre L_1 formant une unité structurale de base sont parallèles mais tournées les unes par rapport aux autres (turbostratique). Il apparaît, dans le diagramme de rayon X des réflexions $00l$ relativement larges, matérialisant le parallélisme des couches et des bandes hk diffuses et dissymétriques auxquelles on n'attribue que deux indices du fait de l'absence d'ordre tridimensionnel. Dans ces carbonés turbostratiques, deux couches successives ne se trouvent pas dans la succession AB du graphite ; elles sont alors plus écartées ($3.44 \overset{\circ}{\text{Å}}$ au lieu de $3.35 \overset{\circ}{\text{Å}}$). Aussi, la probabilité de trouver deux couches aromatiques dans l'ordre du graphite y est nulle ($P=0$). Le graphite par contre présente cet ordre tridimensionnel généralisé ($P=1$) dont la manifestation aux rayons X est la présence de réflexion hkl extrêmement fines.

La graphitisation progressive consiste à amener un nombre progressivement croissant de paires de couches dans l'ordre du graphite. Cette

transformation est statistiquement homogène c'est-à-dire que les paires de couches qui acquièrent cet ordre sont distribuées au hasard dans la masse de l'échantillon. Ceci se traduit par l'apparition progressive d'une série de modulations de bandes hk situées aux emplacements des réflexions hkl. Corrélativement chaque paire de couches prend la distance inter couche de 3.354 \AA de sorte que la valeur moyenne \bar{d}_{002} mesurée au rayon X se rapproche progressivement de la valeur du graphite. De même la croissance du nombre de couches ayant l'ordre du graphite dans la masse de l'échantillon se traduit par une croissance très progressive de la probabilité P de 0 à 1. Ce phénomène est absolument général mais n'est jamais mené expérimentalement à son terme. La plupart des produits carbonés s'arrêtent à des niveaux divers de graphitisation. Le taux de graphitisation le plus élevé ($d < 3,36$ et $P > 0,81$) correspond aux carbones tendres ou graphitables, la graphitisation nulle ($d > 3.44 \text{ \AA}$ et $P = 0$) correspond aux carbones durs ou non graphitables. Les pyrocarbones de basse température comme certains autres matériaux carbonés donnent plusieurs exemples de matériaux à divers niveaux de graphitisation maximum (3).

Lorsqu'on suit la graphitisation progressive des carbones au microscope électronique, on observe d'abord une décroissance de la distorsion des couches qui se manifeste en diffraction électronique à aire sélectionnée par l'apparition d'ordres élevés des réflexions ool, par une amélioration de l'orientation préférentielle puis par l'apparition des réflexions hkl. Ensuite, on observe en fond noir 10 et 11 une croissance de cristallites, assez faible jusqu'à 2000° C puis très accélérée au-delà de cette température (4). Lorsque le carbone est graphitable la taille de cristallites peut atteindre des valeurs de l'ordre du micron.

- 1 - MERING, J. et MAIRE, J., (1965), in : Les Carbones, Tome I, 149,
Ed. A. Pacault, Masson et Cie, Paris.
- 2 - FRANKLIN, R.E., (1951), Acta Cryst., 4, 253.
- 3 - MONTHIOUX, M., OBERLIN, M., OBERLIN, A., BOURRAT, Y. and BOULET,
R., (1982), Carbon, 20, 167
- 4 - OBERLIN, A. and TERRIERE, G., (1973), J. Microscopie, 18, 247.

OBERLIN, A. and TERRIERE, G., (1975), Carbon, 13, 367.

GOMA, J. and OBERLIN, M., (1980), Thin Solid Films, 65, 221.

ABREVIATIONS ET SIGLES

| | |
|------------|---|
| AM | : Air-Masse AM ₁ : conditions standard d'ensoleillement |
| CENG | : Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble |
| CF | : Creuset fendu |
| CRPP | : Centre de Recherche Paul Pascal (C.N.R.S. Bordeaux) |
| DCPV (CVD) | : Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor deposition) |
| DEAS | : Diffraction électronique à aire sélectionnée |
| DS | : Debye-Scherrer |
| 2D, 3D | : Deux, trois dimensions (bi/tri périodique) |
| f | : Faible |
| F | : Forte |
| FC | : Fond clair (microscopie en...) |
| FF | : Facteur de forme (Fill - Factor) |
| FN | : Fond noir (microscopie en...) |
| GFEC-1 | : Echantillon standard du Groupe Français des Etudes du Carbone |
| het | : Hétérogène |
| HTR | : High Temperature Reactor |
| I | : Isotrope (pyrocarbone) |
| ℓ | : Lamelles |
| LCL | : Le Carbone Lorraine |

LDM : Laboratoires de Marcoussis

LEP : Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquée

LG : Laminaire Granuleux (pyrocarbone)

LL : Laminaire Lisse (pyrocarbone)

LPP : Léchage-Pyrocarbone-Papyex

LR : Laminaire Rugueux

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MECT
(CTEM, MET) : Microscope Electronique Conventionnel en Transmission

MO : Microscope Optique

MCV : Mouillage Carbone Vitreux

MP : Mouillage Papyex

p : Pores (micropores)

pa : Pores Aplatis

PAN : Polyacrylonitrile

PFA : Philips Forschung Laboratorium Aachen

PGCCL : Pyrographite Comprimé Carbone Lorraine

RAD : Ribbon Against Drop

RD, RR : Réseau direct, Réseau réciproque

SEP : Société Européenne de Propulsion

tf : Très faible

TF : Très forte

très het : Très hétérogène

TPP : Trempé-Pyrocarbone-Papyex
ttf : Très très faible (extrêmement faible)
UC : Union Carbide
USB : Unité Structurale de Base
VLS : Vapor Liquid Solid

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|------|
| Fig. 1 - Schéma du principe de dépôt RAD | p. 3 |
| Fig. 2 - Schéma d'une photopile au silicium monocristallin | p. 6 |
| Fig. 3 - Schéma équivalent d'une photopile au silicium monocristallin | p. 6 |
| Fig. 4 - Schéma d'une photopile au silicium polycristallin RAD | p. 7 |
| Fig. 5 - Schéma équivalent d'une photopile au silicium polycristallin RAD | p. 7 |
| Fig. 6 - Schéma de découpe de bande | p.11 |
| Fig. 7 - Assemblage de bandelettes dans les moules et formation de grille de microscopie électronique | p.12 |
| Fig. 8 - Processus de la préparation du papyex | p.13 |
| Fig. 9 - Modèle de Polk pour un semi-conducteur et modèle de Kakinoki pour le carbone | p.16 |
| Fig.10 - Schéma d'un diagramme DEAS de fibre | p.17 |
| Fig.11 - Variation de L_a en fonction du traitement thermique | p.20 |
| Fig.12 - Forme des franges de moirés des pyrocarbones de haute température | p.21 |
| Fig.13 - Schéma des couches aromatiques dans un micro-chou-fleur | p.21 |
| Fig.14 - Pyrocarbone fortement plissé | p.22 |
| Fig.15 - Variation de P en fonction de la température de traitement T | p.23 |
| Fig.16 - Variation de \bar{d}_{002} en fonction de la température de traitement thermique T | p.23 |
| Fig.17 - Représentation d'un micropore | |
| Fig.18 - Diagramme d'existence des pyrocarbones de basse température | p.33 |
| Fig.19 - Croissance en cône d'un pyrocarbone lamellaire | p.35 |
| Fig.20 - Schéma de coupe d'un pyrocarbone laminaire lisse | p.37 |
| Fig.21 - Représentation de la croissance d'un pyrocarbone laminaire lisse | p.38 |
| Fig.22 - Aspect de la réflexion 002 des pyrocarbones de basse température aux rayons X (HTT = 2800° C) | p.45 |
| Fig.23 - Variation de P et de \bar{d}_{002} dans un pyrocarbone lamellaire de basse température | p.50 |
| Fig.24 - Diagramme de phase silicium-carbone | p.58 |
| Fig.25 - Schéma d'une préparation parallèle après amincissement ionique | p.61 |
| Fig.26 - Schéma d'un cuboctaèdre | p.65 |
| Fig.27 - Schéma de la technique de la goutte posée | p.67 |
| Fig.28 - Interface silicium-carbone dans le cas d'un substrat réactif | p.68 |

T A B L E D E S M A T I E R E S

| | <u>Pages</u> |
|--|--------------|
| I - <u>INTRODUCTION</u> | 1 |
| II - <u>QUELQUES RAPPELS SUR LES PHOTOPILES RAD</u> | 5 |
| 1. Généralités..... | 6 |
| 2. Caractéristiques d'une photopile solaire au silicium mono- cristallin..... | 6 |
| 3. Caractéristiques d'une photopile RAD..... | 7 |
| III - <u>PREPARATION ET TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS</u> | 9 |
| 1. Broyage..... | 10 |
| 2. Coupe au microtome..... | 10 |
| 3. Amincissement ionique..... | 11 |
| 4. Traitement thermique..... | 12 |
| IV - <u>ETUDE DU SUPPORT ET DES REVETEMENTS</u> | 13 |
| 1. Etude du substrat en papyex..... | 14 |
| 1.1 Echantillons broyés..... | 14 |
| 1.2 Amincissement ionique..... | 14 |
| 2. Films minces de carbone..... | 15 |
| 2.1 Préparation des films minces..... | 16 |
| 2.2 Structure des films non chauffés..... | 16 |
| 2.3 Evolution thermique..... | 17 |
| 3. Pyrocarbones de haute température..... | 19 |
| 3.1 Pyrocarbone massif..... | 20 |
| 3.1.1 Dépôts non recuits..... | 20 |
| 3.1.2 Evolution thermique..... | 22 |
| 3.1.3 Traitements thermiques répétés à 2800° C..... | 24 |

| | <u>Pages</u> |
|---|--------------|
| 3.1.4 Discussion..... | 24 |
| 3.1.5 Remarque sur les pyrocarbones borés massifs..... | 26 |
| 3.2 Pyrocarbones de haute température en couches minces..... | 27 |
| 3.2.1 Microtexture lamellaire..... | 28 |
| 3.2.2 Microtexture microporeuse..... | 28 |
| 3.2.3 Autres microtextures..... | 28 |
| 3.2.4 Impuretés..... | 29 |
| 3.2.5 Remarques sur les pyrocarbones borés en couches minces | 30 |
| 3.2.6 Discussion sur les dépôts en couches minces..... | 30 |
| 3.2.7 Conclusion..... | 31 |
| 4. Pyrocarbones de basse température..... | 32 |
| 4.1 Echantillons composites..... | 32 |
| 4.1.1 Phase lamellaire..... | 34 |
| 4.1.2 Phase microporeuse..... | 35 |
| 4.1.3 Phase macroporeuse..... | 36 |
| 4.1.4 Texture des pyrocarbones laminaires granuleux..... | 38 |
| 4.1.5 Textures mixtes..... | 39 |
| 4.1.6 Caractérisation des échantillons composites..... | 39 |
| 4.1.7 Discussion - conclusion..... | 40 |
| 4.2 Evolution thermique des échantillons composites..... | 45 |
| 4.2.1 Diffraction des rayons X..... | 45 |
| 4.2.2 Microscopie et diffraction électroniques..... | 46 |
| 4.2.3 Discussion - conclusion..... | 49 |
| 5. Texture des pyrocarbones de basse température en couches minces. | 51 |
| 6. Revêtements de carbure de silicium en couches minces..... | 52 |
| 6.1 Généralités..... | 52 |
| 6.2 Résultats..... | 53 |
| 6.3 Discussion..... | 54 |
| V - <u>INTERFACES SILICIUM - CARBONE</u> | 56 |
| 1. Rappels..... | 57 |
| 2. Préparation des échantillons..... | 57 |

| | <u>Pages</u> |
|---|--------------|
| 3. Echantillons de référence non réactifs..... | 59 |
| 3.1 Echantillons perpendiculaires..... | 59 |
| 3.2 Echantillons parallèles..... | 61 |
| 3.3 Discussion..... | 63 |
| 4. Echantillons revêtus de carbure de silicium..... | 64 |
| 5. Etude des substrats réactifs..... | 65 |
| 5.1 Substrat en papyex..... | 65 |
| 5.2 Substrat en graphite polycristallin..... | 65 |
| 5.3 Substrat microporeux..... | 67 |
| 5.4 Conclusion..... | 68 |
| 6. Synthèse des résultats obtenus sur les échantillons RAD..... | 69 |
| 7. Echantillons préparés à partir d'un film de carbone..... | 70 |
| 7.1 Texture du silicium..... | 70 |
| 7.2 Réactivité du silicium cristallisé..... | 70 |
| 7.3 Réactivité du silicium amorphe..... | 72 |
| 7.3.1 Substrat amorphe..... | 72 |
| 7.3.2 Substrat de carbone chauffé..... | 74 |
| 7.4 Conclusion..... | 75 |
| 8. Conclusion..... | 77 |
| 9. Application aux photopiles solaires..... | 79 |
| VI - <u>CONCLUSION</u> | 81 |
| VII - <u>BIBLIOGRAPHIE</u> | 84 |
| VIII - <u>PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES</u> | 96 |
| IX - <u>ANNEXES</u> | 122 |
| Annexe I : Echantillons étudiés..... | 122 |
| Annexe II : Techniques d'observation..... | 129 |
| Annexe III : Moirés..... | 145 |
| Annexe IV : Structure de l'espace réciproque..... | 149 |
| Annexe V : Quelques rappels sur la graphitisation..... | 157 |

LISTE DES FIGURES

ABREVIATIONS ET SIGLES

TABLE DES MATIERES.

MOTS CLES

DIFFRACTION, MICROSCOPIE OPTIQUE, MICROSCOPIE ELECTRONIQUE, COUCHE MINCE AMORPHE, TEXTURE, MICROSTRUCTURE, TRAITEMENT THERMIQUE, GRAPHITATION, SILICIUM, PYROCARBONE, INTERFACE, CARBURE DE SILICIUM, REACTIVITE, PHOTOPILE, RAD.

RESUME

Pour contribuer à la réduction des coûts de l'énergie solaire le LEP a mis au point un procédé de préparation de silicium polycristallin en couches minces, qui consiste à déposer du silicium fondu sur un substrat souple en carbone. Au cours de cette préparation, il se forme, à l'interface silicium-carbone, une couche de carbure de silicium qui introduit une diode en opposition dans le circuit électrique de la photopile et qui en réduit le rendement. Cette étude a pour but de connaître les mécanismes de croissance de carbure de silicium afin d'en éviter la formation.

Pour ce faire, on a d'abord étudié la structure et la microtexture des différents substrats : carbone amorphe en couches minces, carbone vitreux, graphite polycristallin et principalement pyrocarbones de haute et de basse température. On montre que les pyrocarbones massifs de haute température sont lamellaires, avec une texture en chou-fleur à très petite échelle ; les pyrocarbones de haute température en couches minces, comme les pyrocarbones de basse température, sont un mélange en proportions variables de lamelles, de pores aplatis et de micropores.

Les substrats étudiés se différencient, en présence du silicium fondu, par un nombre croissant de bords de couches aromatiques accessibles correspondant à une réactivité directe croissante.

L'examen des interfaces silicium-carbone de silicium-carbone permet d'établir que le carbure de silicium qui se forme à l'interface silicium-carbone peut avoir deux origines :

- il peut provenir de la réactivité directe du silicium avec le substrat (il se forme du $\text{SiC}\beta$) et il est alors cohérent avec le carbone : $(111)_{\text{SiC}}$ est parallèle à $(00.1)_{\text{C}}$,

- il peut aussi provenir d'une réaction du silicium avec du carbone qu'il a dissous à partir d'une phase gazeuse. On obtient alors un polytype ($\text{SiC}\alpha$) cohérent avec le silicium : $(00.1)_{\text{SiC}\alpha}$ est parallèle à $(111)_{\text{Si}}$.

On montre enfin que le film mince de carbone, très peu réactif en présence de silicium fondu peut constituer un bon revêtement du substrat de dépôt RAD.