



HAL
open science

**Dépôt chimique de zircone en phase vapeur par réaction
entre $ZrCl_4$ et une post-décharge micro-ondes Ar-O₂-H₂
en écoulement : diagnostic de la phase gazeuse,
modélisation du réacteur et caractérisation des films**

Jérôme Gavillet

► **To cite this version:**

Jérôme Gavillet. Dépôt chimique de zircone en phase vapeur par réaction entre $ZrCl_4$ et une post-décharge micro-ondes Ar-O₂-H₂ en écoulement : diagnostic de la phase gazeuse, modélisation du réacteur et caractérisation des films. Matière Condensée [cond-mat]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996. Français. NNT : 1996INPL004N . tel-01751144

HAL Id: tel-01751144

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751144>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

**DEPOT CHIMIQUE DE ZIRCON EN PHASE VAPEUR PAR REACTION
ENTRE $ZrCl_4$ ET UNE POST-DECHARGE MICRO-ONDES $Ar-O_2-H_2$ EN
ECOULEMENT : DIAGNOSTIC DE LA PHASE GAZEUSE,
MODELISATION DU REACTEUR ET CARACTERISATION DES FILMS**

THESE

Présentée devant
l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'INPL

(Spécialité : Science et Génie des Matériaux)

par

Jérôme GAVILLET

Soutenue publiquement le 10 Janvier 1996 devant la commission d'examen

JURY

Monsieur le Professeur

M. GANTOIS

Président

Monsieur
MonsieurD. HERTZ
M. PONS

Rapporteurs

Monsieur le Professeur
Monsieur le Professeur
Monsieur
Monsieur
MonsieurD. ABLITZER
J. DESMAISON
T. BELMONTE
H. MICHEL
A. RICARD

Examineurs

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

A mes parents

There is a theory which states that if ever anyone discovers exactly what the Universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable.

*There is another theory which states
that this has already happened.*

Douglas Adams

AVANT-PROPOS	1
INTRODUCTION GENERALE	3
<hr/>	
Chapitre I : Présentation des objectifs de l'étude	7
<hr/>	
I-1. INTRODUCTION SUR LES FILMS MINCES DE ZIRCONIUM	8
I-1.1. Applications	8
I-1.2. Revue des différents procédés de synthèse	9
I-2. RAPPEL SUR LES LES PROCEDES DE SYNTHESE CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR DES FILMS DE ZIRCONIUM	10
I-2.1. Les précurseurs gazeux du zirconium	10
I-2.1.1. Le tétrachlorure de zirconium	11
I-2.1.2. Les précurseurs organométalliques	11
I-2.2. Les procédés CVD conventionnels	12
I-2.2.1. Processus de formation et cinétique de croissance des films	12
I-2.2.2. Equilibre gaz-solide	14
I-2.2.3. Activation thermique des réactions chimiques	14
I-2.2.4. Caractéristiques structurales des films	15
I-2.3. Les procédés CVD assistés par un plasma froid (PECVD)	15
I-2.4. Les procédés CVD assistés par des post-décharges (RPECVD)	17
I-3. OBJECTIFS DE L'ETUDE	18
I-3.1. Cahier des charges industriel	18
I-3.2. Proposition d'un procédé d'élaboration des films de zirconium	18
I-4. MISE EN OEUVRE D'UN PROCEDE DE SYNTHESE CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR UNE POST-DECHARGE MICRO-ONDES	19
I-4.1. Approche générale	19
I-4.2. Conditions d'élaboration des films minces de zirconium	19
I-4.2.1. Les post-décharges micro-ondes O₂-Ar et O₂-H₂-Ar	19
I-4.2.2. Le système chimique ZrCl₄-O₂-H₂-Ar	20
I-4.3. Démarche expérimentale - Principales étapes de l'étude	21
<hr/>	
Chapitre II : Présentation du procédé - Etude paramétrique et optimisation cinétique à 460 °C	23
<hr/>	
II-1. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION	24
II-1.1. Conditions de synthèse du tétrachlorure de zirconium (ZrCl₄)	28
II-1.2. Conditions de synthèse des films de zirconium	29
II-2. ETUDE DE LA FAISABILITE DES DEPOTS DE ZIRCONIUM A PARTIR DES POST-DECHARGES O₂-Ar ET O₂-H₂-Ar A 460 °C	29
II-2.1. Utilisation des post-décharges O₂-Ar	29
II-2.2. Utilisation des post-décharges O₂-H₂-Ar	31
II-3. ETUDE PARAMETRIQUE DU PROCEDE ET OPTIMISATION CINETIQUE DE LA REACTION DE DEPOT A PARTIR DE POST-DECHARGES O₂-H₂-Ar à 460 °C	32
II-3.1. Influence de la post-décharge micro-ondes	33

II-3.2.	Influence des débits de O ₂ et H ₂	35
II-3.3.	Influence du débit de ZrCl ₄	38
II-3.4.	Influence de la température de traitement	39
II-3.5.	Influence de la pression	40
II-3.6.	Influence de la vitesse de transport du mélange ZrCl ₄ -Ar	41
II-4.	CONCLUSION	42
<hr/>		
	Chapitre III : Modélisation hydrodynamique, thermique et cinétique du réacteur RPECVD	45
<hr/>		
III-1.	INTRODUCTION	46
III-2.	CARACTERISTIQUES DE L'ECOULEMENT	47
III-3.	EQUATIONS FONDAMENTALES DE LA MODELISATION	48
III-3.1.	Thermique et hydrodynamique - Equations de conservation	48
III-3.2.	Cinétique - Application à la synthèse des films de zircone par RPECVD	49
III-3.2.1.	Equations de conservation des espèces réactives	49
III-3.2.2.	Expression du terme source de consommation chimique des espèces réactives	50
III-3.2.3.	Maillage du réacteur et résolution numérique	51
III-4.	RESULTATS DE LA MODELISATION ET CONFRONTATION AVEC LES EXPERIENCES	52
III-4.1.	Données nécessaires au modèle	52
III-4.1.1.	Conditions aux limites	52
III-4.1.2.	Calcul des constantes cinétiques des réactions chimiques	53
III-4.2.	Résultats de la modélisation du traitement conduit dans les conditions de référence, à une température de four de 480 °C	54
III-4.2.1.	Thermique du réacteur	54
III-4.2.2.	Hydrodynamique du réacteur	56
III-4.2.3.	Cinétique du réacteur	58
III-4.3.	Influence du débit de ZrCl ₄ et de la vitesse de transport du mélange ZrCl ₄ -Ar sur la distribution des réactifs dans le réacteur	59
III-4.3.1.	Influence du débit de ZrCl ₄	59
III-4.3.2.	Influence de la vitesse de transport du mélange ZrCl ₄ -Ar	60
III-4.4.	Influence de la position de l'échantillon sur la distribution des réactifs dans le réacteur	64
III-5.	DETERMINATION DES ETAPES CINETIQUEMENT LIMITANTES	67
III-5.1.	Influence du mécanisme de diffusion des réactifs en phase gazeuse sur la vitesse de croissance du dépôt	67
III-5.2.	Approche analytique des régimes cinétiques de dépôt	70
III-5.3.	Influence des paramètres de traitement sur les régimes cinétiques de dépôt	73
III-5.3.1.	Influence de la température	73
III-5.3.2.	Influence de la vitesse de transport du mélange ZrCl ₄ -Ar	74
III-5.3.3.	Influence de la position de l'échantillon	76
III-6.	SYNTHESE DES RESULTATS DE MODELISATION ET CONCLUSION	76

<hr/>		
	Chapitre IV : Diagnostic de la phase gazeuse	79
<hr/>		
IV-1.	INTRODUCTION	80
IV-2.	PRINCIPES GENERAUX DES DECHARGES MICRO-ONDES	80
IV-2.1.	Type de décharges micro-ondes utilisées pour les traitements RPECVD	80
IV-2.2.	Notions théoriques - Application aux décharges d'argon	81
IV-2.2.1.	Transfert de puissance du champ électrique à la décharge	81
IV-2.2.2.	Influence de la fréquence du champ électrique sur l'efficacité du transfert de puissance	83
IV-3.	LES PLASMAS MICRO-ONDES O₂, Ar-O₂, H₂ ET Ar-H₂	84
IV-3.1.	Les plasmas micro-ondes O₂ et Ar-O₂ - Bilan d'espèces	84
IV-3.2.	Les plasmas micro-ondes H₂ et Ar-H₂ - Bilan d'espèces	89
IV-4.	DIAGNOSTICS DE LA PHASE GAZEUSE O₂-H₂-Ar	91
IV-4.1.	Méthodes d'analyse de la phase gazeuse	91
IV-4.1.1.	Mesures par spectroscopie d'émission optique (SEO)	92
IV-4.1.2.	Mesures par titrage chimique de l'oxygène atomique par NO	94
IV-4.1.3.	Mesures par spectrométrie de masse	95
IV-4.2.	Influence de l'excitation micro-ondes sur la création d'espèces atomiques O et H et des radicaux OH	96
IV-4.2.1.	Caractérisation par SEO des décharges micro-ondes Ar-O₂-H₂	96
IV-4.2.2.	Influence de l'excitation micro-ondes	98
IV-4.3.	Densité d'oxygène atomique dans la décharge et la post-décharge micro-ondes O₂-H₂-Ar	99
IV.4.3.1.	Densité d'oxygène atomique dans la décharge et la proche post-décharge	99
IV.4.3.1.1.	<i>Influence du débit d'oxygène</i>	99
IV.4.3.1.2.	<i>Influence du débit d'hydrogène</i>	100
IV.4.3.2.	Densité d'oxygène atomique dans la lointaine post-décharge	103
IV-4.4.	Densité d'hydrogène atomique et de radicaux OH dans la décharge micro-ondes O₂-H₂-Ar	104
IV-5.	HYPOTHESES SUR LA NATURE DES ESPECES REACTIVES ISSUES DE LA DECHARGE MICRO-ONDES O₂-H₂-Ar ET SUR LE MECANISME D'OXYDATION DE ZrCl₄ EN PHASE HETEROGENE - DISCUSSION	105
IV-5.1.	Bilan des espèces en sortie de la décharge micro-ondes	105
IV-5.2.	Mécanismes d'oxydation de ZrCl₄ en phase hétérogène	106
IV-5.2.1.	Limitation de la réaction de dépôt par la désorption du chlore	106
IV-5.2.2.	Hydrolyse de ZrCl₄	107
IV-6.	SYNTHESE DES RESULTATS ET CONCLUSION	114

<hr/>	
Chapitre V : Caractérisation chimique et structurale des films de zircon	117
<hr/>	
V-1. INTRODUCTION	118
V-2. PREPARATION ET TRAITEMENT DES ECHANTILLONS	118
V-2.1. Composition et structure des échantillons plans de Zircaloy-4	118
V-2.2. Préparation de surface des échantillons	119
V-2.3. Modalités du traitement	119
V-3. ANALYSES DES FILMS DE ZIRCON PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE DE CASTAING ET PAR SNMS (SECONDARY NEUTRAL MASS SPECTROMETRY)	120
V-4. CARACTERISATION STRUCTURALE DES FILMS DE ZIRCON	124
V-4.1. La structure colonnaire	124
V-4.2. Mode de croissance des films de zircon	124
V-4.2.1. Influence de la température	125
V-4.2.1.1. Film de zircon élaboré à 460 °C	125
V-4.2.1.2. Film de zircon élaboré à 300 °C	129
V-4.2.2. Influence du débit d'hydrogène	132
V-4.2.3. Influence de la nature du substrat	134
V-4.2.4. Défauts de croissance	137
V-5. ETUDE DE LA TEXTURE DES FILMS DE ZIRCON ELABORES A 460 °C	139
V-5.1. Structure de la couche d'oxyde issue du pré-traitement d'oxydation du zircaloy-4 en présence d'une post-décharge O ₂ -Ar entre 400 et 600 °C	139
V-5.2. Texture des films de zircon élaborés par RPECVD à 460 °C	142
V-5.2.1. Influence du substrat	142
V-5.2.2. Germination et croissance épitaxiales	145
V-6. EVALUATION DES PROPRIETES MECANIQUES DES FILMS DE ZIRCON	149
V-7. CONCLUSION	154
SYNTHESE ET CONCLUSIONS GENERALES	157
REFERENCES	165
LISTE DES TABLEAUX, FIGURES ET NOTATIONS	173
ANNEXE A.1 Généralités sur le système zirconium-oxygène	183
ANNEXE A.2 Aspects hydrodynamiques généraux	187
ANNEXE A.3 Etude phénoménologique de la germination et de la croissance des dépôts CVD	195

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé, avec la contribution de la société FRAMATOME, au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (U.R.A. C.N.R.S. 1402), dirigé par Monsieur le Professeur M. Gantois. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Que Monsieur D. Hertz trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour l'intérêt scientifique qu'il a manifesté tout au long de cette étude dont il a accepté d'être un des rapporteurs.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur M. Pons pour sa participation au jury, en tant que rapporteur.

Que Messieurs les Professeurs J. Desmaison et D. Ablitzer soient remerciés d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Que Monsieur A. Ricard, directeur du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de l'université de Paris XI, soit assuré de ma profonde reconnaissance pour l'honneur qu'il m'a réservé en acceptant de prendre part au jury.

Monsieur H. Michel a assuré la direction de ma thèse. Je tiens à le remercier tout spécialement pour la qualité du sujet qui m'a été proposé et pour la confiance qu'il a su me témoigner.

Monsieur T. Belmonte a assuré la co-direction de ma thèse. Je tiens à le remercier tout spécialement pour ses précieux conseils, sa disponibilité et sa participation active à la réalisation de cette étude.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur T. Czerwieck pour l'intérêt qu'il a manifesté à cette étude, pour sa participation active et les sages conseils qu'il a su me prodiguer.

Je suis tout particulièrement reconnaissant à Monsieur J.P. Prelot du L.S.G.S., pour avoir supporté avec patience mon inexpérience vis-à-vis des problèmes techniques rencontrés.

Je voudrais aussi remercier mon compagnon de "galère" J.F. Pierson pour la bonne humeur partagée durant ces trois années de travail en commun.

Je ne saurais oublier toutes les personnes du Laboratoire et des services annexes de L'Ecole des Mines qui, par leur aide et leur gentillesse, ont participé au bon déroulement de ce travail : S. Colinet, A. Darbeida, G. Didier, C. Etienne, J.P. Haeusler, M.C. Lehmann, C. Leroi, J. Poirson, A. Redjaïmia, T. Senet, J. von Stebut, T. Umoret, M. Wiervas, M. Zandonna,... Qu'ils ne m'en tiennent pas rigueur, si je ne les nomme pas tous.

Un Grand merci, enfin, à ma famille pour son soutien et à mes amis lorrains (Abdel, Amidou, Anne C, Bede, Bubu, CDB, Céline, Dany, Delphine, Denis, Excelz, Fifi, Fiora, Fred (2 fois), Fredo, Georges, Hardos (1 fois), Irène, Isabelle (2 fois), Jean-Yves, Jeff, JMB, J'mi, Kiki, Laurence, Linda, Malo, Marie, Morgoth, Nam, Nathalie, Patrick, Stephanie (2 fois), Titi, Touff, Vero, Winc + les meilleurs que j'ai oubliés) qui m'ont fait découvrir les nombreux charmes de la vie à Nancy. Une dernière pensée pour Charles III et le bonsoir au boulevard Lobeau et à ses casques bleus.

INTRODUCTION GENERALE

Le Zircaloy-4 est un alliage de zirconium communément employé dans l'assemblage combustible des réacteurs nucléaires à eau pressurisée, en tant que matériau de gainage du combustible.

Dans l'environnement du réacteur et du combustible, les gaines en Zircaloy-4 sont soumises à des sollicitations permanentes, physiques (irradiation neutronique), chimiques (corrosion interne par les produits de fission, corrosion externe par l'eau et fragilisation par l'hydrogène) et mécaniques (frottement, usure et fluage), susceptibles d'affecter leurs propriétés structurales et, par voie de conséquence, d'abrèger la durée de fonctionnement de l'assemblage combustible.

Les frottements entre gaines et grilles d'assemblage sont des contraintes mécaniques sévères. Ils sont induits par la vibration de la structure sous l'effet d'écoulements hydrauliques intenses et peuvent provoquer une usure conduisant au percement des gaines et, par suite, à la contamination du fluide primaire par les produits de fission. Ces contraintes de frottement sont essentiellement localisées dans la partie basse des gaines, sur leur vingt derniers centimètres. On comprend aisément la nécessité de prévenir ce processus de dégradation même si une telle situation ne s'est jamais produite dans les conditions actuelles d'exploitation des réacteurs. Cette prévention est à l'origine d'une proposition d'étude d'élaboration de films minces de zirconium pour la protection mécanique des tubes de gainage en Zircaloy-4, soumise par la Société FRAMATOME au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces.

Parmi les différentes techniques de synthèse de films minces, la technique de dépôt chimique en phase gazeuse ou CVD (Chemical Vapor Deposition) semblait la mieux adaptée à un traitement homogène de la surface des tubes de gainage. Le maintien des propriétés métallurgiques et structurales du Zircaloy-4 nécessitait, en outre, des conditions d'élaboration du film limitées à quelques heures de traitement pour une température maximale de 480 °C.

La mise en oeuvre d'un procédé de dépôt CVD assisté par une post-décharge micro-ondes oxydante en écoulement répondait tout à fait à cette requête et devait permettre de revêtir les gaines à basse température. Elle a été le but de notre étude sur l'oxydation en phase hétérogène du tétrachlorure de zirconium ($ZrCl_4$) gazeux par une post-décharge micro-ondes O_2 - H_2 -Ar en écoulement.

Le cahier des charges précisait que les films de zirconium devaient être adhérents et d'épaisseur comprise entre 5 et 20 micromètres afin d'améliorer la résistance des gaines au frottement, tout en conservant une transparence élevée au flux de neutrons les traversant. Le traitement devait pouvoir être adapté à des charges de plusieurs centaines de tubes.

La première partie de notre recherche a consisté à concevoir une installation expérimentale et à définir des conditions d'utilisation adaptées à l'élaboration de tels films de zircone.

Nous nous sommes ensuite concentrés sur l'étude détaillée des caractéristiques de l'installation de dépôt et de son fonctionnement, puis sur la caractérisation structurale des produits synthétisés.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous exposons brièvement les principes généraux de synthèse des films de zircone par les techniques de dépôt CVD conventionnelles et les techniques CVD assistées par un plasma (radiofréquence ou micro-ondes) ou par des post-décharges (RPECVD : Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Les différents précurseurs du zirconium et de l'oxygène et leurs caractéristiques chimiques respectives, la thermodynamique et les cinétiques de dépôt sont passés en revue, afin d'éclairer le choix des gaz réactifs retenus.

Les objectifs principaux de nos recherches et la démarche expérimentale adoptée sont finalement décrits.

Le second chapitre est consacré à la description détaillée de l'installation de dépôt utilisée et à la compilation des résultats obtenus durant la phase d'optimisation cinétique des traitements. L'objectif principal de cette étape était l'étude systématique de l'influence de la puissance micro-ondes, de la température, de la pression, des débits de gaz et de la position de l'échantillon dans le réacteur, sur la vitesse de formation des films de zircone. Elle a débouché sur la définition d'une configuration de traitement garantissant une vitesse moyenne de croissance du film optimale, dans des conditions reproductibles.

Le troisième chapitre introduit et décrit la modélisation thermique, hydrodynamique et cinétique du réacteur. La modélisation de l'écoulement des gaz et de leur consommation par réaction hétérogène (en surface) et homogène (en volume) a été entreprise afin de mieux comprendre la consommation importante des réactifs dans la phase gazeuse et sur la paroi interne du réacteur, ainsi que l'évolution de l'épaisseur du dépôt le long des échantillons.

Elle a fourni, dans nos conditions de traitement, une prédiction des grandeurs physiques et chimiques du système : cartographies de température, cartographies de la vitesse d'écoulement des gaz, cartographies des concentrations en espèces réactives et cartographies de la vitesse de croissance du dépôt.

Le modèle a été validé sur un ensemble de traitements de référence et son utilisation a pu être étendue à de nouvelles conditions d'expérience et à la caractérisation des régimes cinétiques de formation du dépôt.

Le diagnostic de la phase gazeuse O₂-H₂-Ar dans la décharge et la post-décharge micro-ondes est présenté dans le quatrième chapitre, après une brève revue des plasmas Ar, O₂, Ar-O₂, H₂ et Ar-H₂, indispensable à la bonne compréhension des mécanismes de décharge et de post-décharge.

Nos analyses expérimentales de la phase gazeuse se sont attachées à identifier les espèces susceptibles de participer activement à la réaction d'oxydation du tétrachlorure de zirconium et à étudier l'influence des paramètres de décharge (puissance, pression et débits de gaz) sur l'évolution des densités d'espèces. Ces observations ont permis de mieux expliquer l'effet du plasma sur l'activation du processus chimique de dépôt dans la lointaine post-décharge micro-ondes. Un schéma réactionnel de dépôt RPECVD a ainsi pu être proposé et comparé à un mécanisme conventionnel de dépôt CVD.

La caractérisation structurale des dépôts de zircone synthétisés dans les conditions de traitement de référence à 300 et 460 °C est traitée au chapitre V. La composition chimique, la structure cristallographique et la microstructure des films sont décrites et discutées. Leurs propriétés mécaniques sont finalement caractérisées.

PREMIER CHAPITRE

Présentation des objectifs de l'étude

I-1. INTRODUCTION SUR LES FILMS MINCES DE ZIRCONE

I-1.1. Applications

La zircone (dioxyde de zirconium) présente une structure polymorphe caractérisée par trois variétés allotropiques cristallisant dans les systèmes monoclinique, quadratique et cubique (annexe A.1). Ce composé est particulièrement attrayant par ses propriétés physiques et chimiques (tableau I-1) qui sont à l'origine de son utilisation en couches minces dans de nombreuses applications. Quelques unes de ces applications sont illustrées dans les exemples suivants, dans le but de souligner le caractère pluri-fonctionnel et original de ce matériau.

densité		
α -ZrO ₂	5,56 et 5,68	(a) et (b)
β -ZrO ₂	6,10	(a)
γ -ZrO ₂	6,27	(b)
température de fusion	2690 °C	(b)
coefficient de dilatation thermique (entre 0 et 1400 °C)	5-15.10 ⁻⁶ °C ⁻¹	(b)
conductibilité thermique (entre 100 et 1500 °C)	~ 2 W.m ⁻¹ .°C ⁻¹	(b)
conductivité électrique (300 et 1600 °C)	10 ⁻⁴ et 10 Ω ⁻¹ .m ⁻¹	(b)
coefficient de diffusion de l'oxygène (à 1000 °C) (ZrO ₂ -(13%pds) CaO)	10 ⁻¹¹ m ² .s ⁻¹	(c)
conductivité ionique (à 1000 °C) (ZrO ₂ -(13%pds) CaO)	10 Ω ⁻¹ .m ⁻¹	(c)
module d'Young (25 et 1500 °C)	87 et 185 GN.m ⁻²	(b)
résistance à la traction (25 et 1540 °C)	145 et 12 MN.m ⁻²	(b)
dureté (Vickers - sous charge normale 25g)	1200 Hv	(a)
indice de réfraction	2,1-2,2	(b)
section de capture neutronique	0,18	(b)

Tableau I-1 : Liste de quelques propriétés de la zircone massive.

- (a) Ceramics & Glasses, vol. 4 Engineering Materials Handbook by ASM International (1991).
 (b) The Oxide Handbook, ed. by IFI/PLENUM Data Corporation, New York (1973).
 (c) Sintering Additives for Zirconia Ceramics, Suxing Wu, Research Report in Material Science, ed. by P.E. Evans, Lancashire - England (1986).

La conductibilité thermique relativement faible de la zircone permet de réaliser des revêtements isolant de quelques centaines de micromètres (μm) d'épaisseur constituant une barrière thermique efficace, limitant la température des aubes de turbine (industries aéronautique et aérospatiale).

La zircone est un matériau très réfractaire dont l'excellente résistance chimique aux atmosphères corrosives et aux métaux fondus est mise à contribution dans les échangeurs thermiques, les fours industriels ou les filières de fonderie.

La dureté de la zircone en fait un matériau privilégié dans la protection des surfaces à l'usure et au frottement. C'est le cas des disques d'enregistrement magnétiques.

La protection mécanique et thermique des outils de coupe peut aussi être assurée par un revêtement de zircone.

Les caractéristiques électriques de la zircone ont été mises à profit, en micro-électronique, dans la fabrication de films minces employés comme isolant dans les composants métal-oxyde-semiconducteurs (MOS) ou diélectriques dans les mémoires dynamiques à haute densité (DRAM).

Sa conductibilité ionique élevée et son caractère réfractaire sont appréciés dans les sondes à oxygène servant à contrôler, par exemple, les atmosphères de cémentation.

La synthèse de films multicouches dans la fabrication de miroirs utilisés en optique des lasers fait appel à des matériaux d'indice de réfraction élevé tels la zircone.

Ce matériau peut encore être utilisé comme couche tampon favorisant la croissance épitaxiale de films supraconducteurs à haute température sur du silicium, de l'alumine ou du saphir.

La transparence neutronique du zirconium alliée à l'inertie chimique importante de l'oxyde permet d'envisager l'emploi des films de zircone pour passiver les tubes de gainage constituant l'assemblage combustible d'un réacteur nucléaire et empêcher la fragilisation par l'hydrogène des alliages de zirconium [1]. De tels films auraient également l'avantage de protéger ces tubes contre l'usure. C'est d'ailleurs la recherche d'une protection efficace contre les phénomènes de frottement et d'usure entre les tubes de gainage et les grilles de support, susceptibles d'affecter la durée de vie de l'assemblage combustible, qui est à l'origine de la présente étude.

Notons que chacune des applications qui viennent d'être décrites sont en fait des cas particuliers ayant requis une étude spécifique de la pureté du matériau, de sa structure, de son épaisseur, de sa surface et de l'uniformité du revêtement. On imagine, au nombre de ces applications, la variété des technologies mises en oeuvre dans la réalisation des films minces à base de zircone.

I-1.2. Revue des différents procédés de synthèse

La zircone peut être déposée en film mince, à partir d'une phase gazeuse, au moyen de différents procédés physiques ou chimiques de dépôt.

Parmi les techniques physiques, les dépôts sous vide (pulvérisation cathodique [2] et évaporation [3]) sont bien adaptés à l'élaboration de films minces de zircone. Les dépôts ainsi synthétisés sont denses ; leur vitesse de croissance reste généralement inférieure à 10 micromètres par heure ($\mu\text{m/h}$).

Les procédés de dépôt par torches plasma [4] autorisent des vitesses de dépôt supérieures à 100 $\mu\text{m/h}$ mais induisent souvent une porosité importante inhérente au principe de projection. En outre, ces techniques permettent difficilement de traiter uniformément les pièces de grande surface et/ou de géométrie complexe car le flux de matière réactive est très directionnel.

Les techniques chimiques comprennent essentiellement des procédés sol-gel [5] (transformations liquide \rightarrow solide) et des procédés en phase vapeur (transformations gaz \rightarrow solide) tels que la CVD (Chemical Vapor Deposition) et l'EVD [6] (Electro-chemical Vapor Deposition).

En CVD, les vitesses de croissance des films de zircone sont typiquement comprises entre 0,1 et 100 $\mu\text{m/h}$ et la réaction n'est plus limitée à une zone réduite de la surface du substrat puisque celui-ci peut être complètement immergé dans le milieu réactif.

En général, les procédés CVD requièrent une température de traitement élevée, nécessaire à l'activation des réactions chimiques concourant à la formation du dépôt.

Comme l'objectif de notre étude visait à élaborer des films minces de zircone de 5 à 10 μm d'épaisseur par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur à basse température, nous présentons ci-dessous les principes fondamentaux du dépôt chimique de zircone ainsi qu'une revue bibliographique des différentes techniques mises en oeuvre.

I-2. RAPPEL SUR LES PROCÉDES DE SYNTHÈSE CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR DES FILMS DE ZIRCONIUM

I-2.1. Les précurseurs gazeux du zirconium

Les dépôts CVD de zircone résultent de l'interaction chimique entre le mélange gazeux constitué des composés réactifs du zirconium et de l'oxygène (précurseurs de la réaction) et la surface solide du substrat à revêtir. Il existe plusieurs précurseurs gazeux du zirconium et différentes sources d'oxygène dont la classification peut être établie à partir de la nature des réactions chimiques mises en jeu.

I-2.1.1. Le tétrachlorure de zirconium

Le composé le plus utilisé à ce jour comme support gazeux du zirconium est un halogénure, le tétrachlorure de zirconium ($ZrCl_4$). Les films de zircone sont synthétisés en phase gazeuse par oxydation de ce précurseur en présence d'oxygène [7,8] ou hydrolyse par la vapeur d'eau.

Selon les procédés envisagés, la vapeur d'eau est apportée par une atmosphère neutre et humide [9] (argon enrichi par passage dans un évaporateur) ou créée in situ à partir de mélanges H_2 - CO_2 [9-12]. Le premier de ces procédés souffre cependant du fait que $ZrCl_4$, sous sa forme solide ou gazeuse, est un composé très hygroscopique réagissant avec la vapeur d'eau dès la température ambiante. L'hydrolyse du chlorure en phase hétérogène est alors d'autant plus difficile à contrôler que la température est élevée, ce qui limite son champ d'application pour les procédés de dépôt. Cet obstacle peut néanmoins être contourné en utilisant les mélanges H_2 - CO_2 qui permettent de localiser l'hydrolyse de $ZrCl_4$ à la surface de l'échantillon, grâce au caractère fortement hétérogène de la réaction :



Quel que soit le système chimique envisagé, la synthèse de films de zircone par des procédés CVD conventionnels, à partir de $ZrCl_4$, est réalisée à haute température (600 à 1200 °C). Les vitesses de croissance du dépôt sont de l'ordre de 0,5 $\mu\text{m/h}$ à 600 °C [11] et de 5 à 20 $\mu\text{m/h}$ à 1000 °C [8,9,11].

I-2.1.2. Les précurseurs organo-métalliques

L'utilisation de composés organo-métalliques comme supports gazeux privilégiés du zirconium ouvre le champ à une variété de produits particulièrement intéressants, très volatils et souvent plus réactifs que $ZrCl_4$, qui permettent d'envisager des températures de traitement plus basses.

Les premiers organo-métalliques utilisés pour la synthèse de films d'oxydes métalliques ont principalement été les composés alcoolats et alkyls. Ces précurseurs sont cependant relativement instables à basse température et très réactifs vis à vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Aussi, ont-ils été remplacés par d'autres composés organo-métalliques plus stables et non hygroscopiques : les β -dicétones [13]. La décomposition thermique des β -dicétones est généralement conduite en présence d'oxygène assistant la réaction de pyrolyse par l'oxydation simultanée des précurseurs [13,14]. Ce type de réaction permet de synthétiser des films minces

de zircone à basse température (300 à 600 °C), à des vitesses de croissance de l'ordre de 0,05 $\mu\text{m/h}$ à 300 °C et 0,2 $\mu\text{m/h}$ à 500 °C [14].

Une seconde famille de précurseurs organo-métalliques : les composés alkoxydes furent explorés dès 1959 par D.C. Bradley et al. [15]. Contrairement au cas des β -dicétones, la réaction de synthèse des films de zircone par décomposition thermique des alkoxydes ne nécessite aucune atmosphère oxydante [15,16] et le processus de dépôt peut être conduit dans le même intervalle de température. L'une des particularités remarquables de ces composés est la possibilité de synthétiser différentes phases de la zircone : la phase amorphe au dessous de 300 °C, la phase cubique entre 300 et 400 °C et la phase monoclinique au delà [16].

I-2.2. Les procédés CVD conventionnels

Les traitements CVD peuvent être confinés dans une enceinte étanche (procédés statiques) ou être conduits dans un système ouvert où le mélange gazeux est constamment renouvelé et évacué au moyen d'un groupe de pompage situé en aval de l'installation (procédés dynamiques).

I-2.2.1. Processus de formation et cinétique de croissance des films

La croissance des films dépend principalement de deux mécanismes fondamentaux. Ce sont d'une part, des processus physiques de transport de matière en phase gazeuse dans le volume du réacteur, et d'autre part, des phénomènes réactionnels en phase homogène (réactions gaz-gaz) et hétérogène (réactions gaz-solide), à caractère essentiellement chimique. Notons que les réactions en phase homogène sont mises à profit pour synthétiser de fines poudres de zircone [17] utilisées pour le frittage de pièces massives. Dans l'application CVD, il est nécessaire au contraire de privilégier les réactions en phase hétérogène.

Un ensemble de mécanismes élémentaires concourent successivement, ou simultanément, au processus de croissance des dépôts. Un schéma réactionnel illustrant ces différentes étapes est présenté sur la figure I-1.

La vitesse de croissance des films est fixée par l'étape la plus lente. Plus généralement, la notion de régime cinétique se réfère implicitement à la nature physique ou chimique d'un ensemble de mécanismes imposant sa vitesse propre au processus global de dépôt. En ce sens, la vitesse de dépôt dépendra soit de la vitesse à laquelle les réactifs atteignent l'échantillon (régime diffusionnel) soit de la vitesse de consommation de ceux-ci en phase hétérogène (régime chimique) [11].

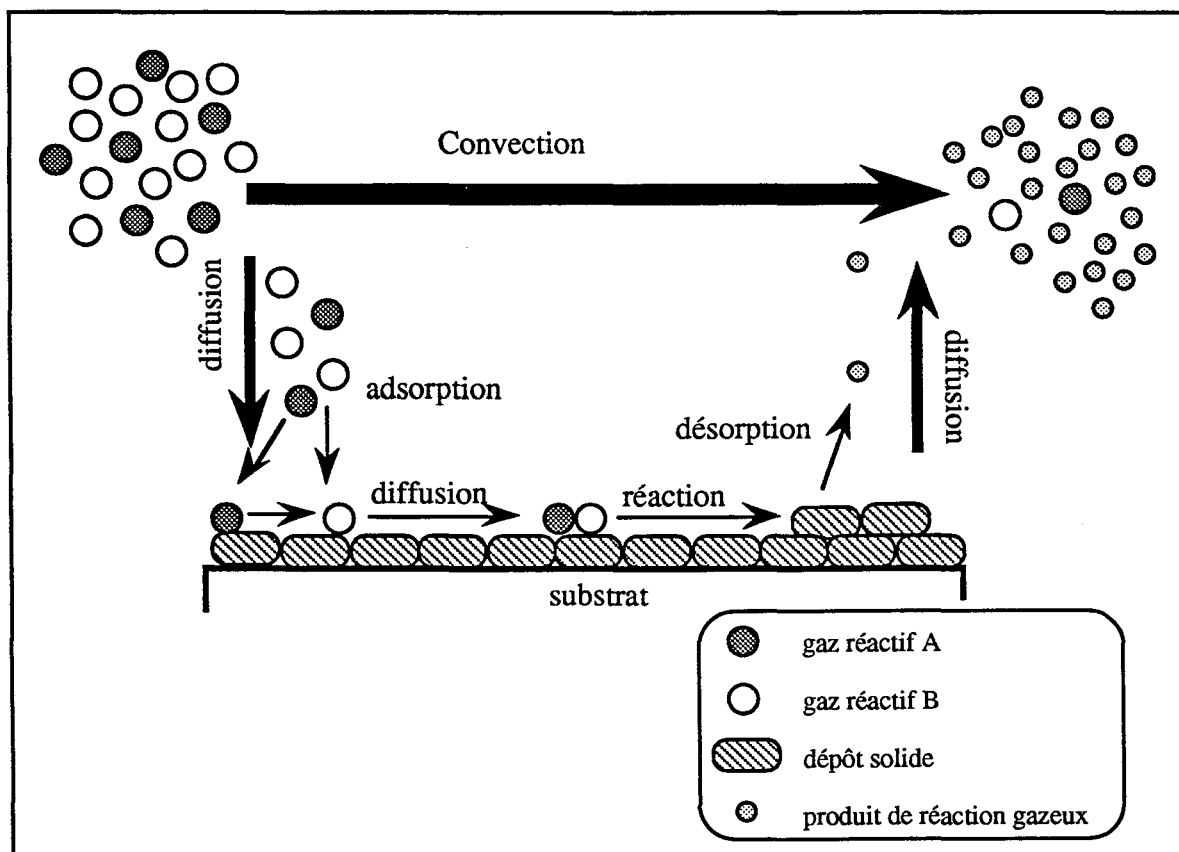


Figure I-1 : Schéma de principe du processus de dépôt CVD.

La vitesse maximale envisageable pour un tel processus (régime chimique) est caractéristique de la cinétique de la réaction hétérogène propre au système chimique considéré et à la température de réaction. L'optimisation cinétique des traitements CVD vise à rendre suffisamment rapide le transport des réactifs, qui dépend des pressions et débits gazeux ainsi que de la géométrie du réacteur. En particulier, une réduction de la pression comporte les avantages suivants :

- augmentation des vitesses d'écoulement,
- réduction des effets de réaction en phase homogène,
- gain sur la quantité de gaz consommé,
- meilleure uniformité du dépôt sur l'ensemble des surfaces traitées.

Un tel traitement est communément appelé CVD basse pression (0,1 à 100 hPa) en opposition aux traitements conduits à pression atmosphérique.

I-2.2.2. Equilibre gaz-solide

A la surface de l'échantillon, le flux de matière réactive provenant de la phase gazeuse s'équilibre avec le flux de matière transféré à la phase solide. La continuité entre ces deux phases est assurée par une pression d'interface supérieure à celle de l'équilibre thermodynamique entre les phases solide et gazeuse. Le rapport de ces deux pressions définit la *sursaturation*, grandeur traduisant l'excès de matière volatile par rapport à la situation d'équilibre thermodynamique. La sursaturation détermine la force motrice du processus de germination et de croissance des cristallites constituant le revêtement et gouverne les transferts de matière entre les phases gazeuse et solide, comme l'indiquent S.W. Choi et al. [18] à propos de dépôts CVD d'alumine.

La distribution des pressions partielles (ou concentrations) des précurseurs du zirconium et de l'oxygène dans l'enceinte de traitement dépend, en partie, des caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement. Le flux de gaz réactifs atteignant la surface de dépôt par diffusion en phase gazeuse est proportionnel et parallèle au gradient de pression partielle de ces réactifs (loi de Fick).

A la surface de l'échantillon, les précurseurs de la zircone réagissent dans des proportions caractéristiques de la stoechiométrie de la réaction et dépendantes de leur nature chimique [19]. Le flux de matière transférée à la phase solide dépend principalement de la température, des sursaturations de chacune des espèces gazeuses et des coefficients de stoechiométrie.

I-2.2.3. Activation thermique des réactions chimiques

Pour que la transformation chimique gaz \rightarrow solide se produise, il est nécessaire d'activer la réaction chimique, ce qui peut être réalisé soit par chauffage soit au moyen d'autres sources énergétiques. Dans les techniques CVD traditionnelles, l'apport d'énergie nécessaire à l'activation du processus de dépôt est généralement fournie par chauffage de l'échantillon.

Le chauffage par radiation présente l'intérêt pratique de s'adapter à des substrats de nature quelconque. En revanche, elle n'est pas sélective : les parois du réacteur, les gaz et l'échantillon sont également exposés au flux thermique ce qui diminue le rendement de la réaction sur le substrat (réacteur à parois chaudes).

Il est toutefois possible, dans le cas des matériaux conducteurs, d'utiliser un chauffage par induction ou chauffage direct, avec passage d'un courant dans le substrat, permettant de

localiser la consommation des réactifs à la surface des pièces à revêtir, seuls éléments chauds du système (réacteur à parois froides).

Dans le cas particulier des dépôts de zircone, ces derniers types de chauffage semblent moins bien adaptés car la faible conductibilité thermique de ZrO_2 est susceptible de réduire la température de surface lors de la croissance du film et de dégrader éventuellement l'interface, si une élévation en température intervient sous la couche thermiquement isolante.

I-2.2.4. Caractéristiques structurales des films

Les conditions expérimentales de synthèse déterminent la nature chimique, le degré de pureté ainsi que la morphologie du dépôt. La température et la sursaturation sont en général, les paramètres les plus influents [11].

L'utilisation de précurseurs organo-métalliques ou du chlorure de zirconium, à des températures comprises entre 300 et 1100 °C, conduit à la formation de dépôts de zircone polycristallins constitués de grains équiaxes [10,12] ou colonnaires [8,11,14], selon le rapport des températures d'élaboration du film et de fusion de la zircone. Dans le cas présent, les structures de dépôt sont exclusivement colonnaires. La taille moyenne des grains et la densité du film augmentent avec la température [11,12].

Selon la température d'élaboration, la sursaturation des gaz et la nature du substrat, la croissance des colonnes suit une ou plusieurs direction(s) cristallographique(s) privilégiée(s), caractéristique(s) de la texture du film [20].

I-2.3. Les procédés CVD assistés par un plasma froid (PECVD)

Dans les conditions d'équilibre thermodynamique habituelles, l'activation des réactions chimiques demande souvent des températures de traitement élevées, parfois incompatibles avec la nature du substrat. Cette limitation peut toutefois être contournée par l'utilisation d'un plasma froid permettant d'assister les réactions chimiques à plus basses températures. Cette technique particulière est désignée sous le sigle PECVD, de l'anglais *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*.

Le substrat à revêtir est immergé dans un plasma qui peut être généré, par exemple, au moyen de sources de puissance radiofréquences (R.F.) ou micro-ondes dont les caractéristiques physiques respectives sont bien décrites dans l'article de J.F. Rochas [21].

Les plasmas R.F. et micro-ondes, milieux hors d'équilibre thermodynamique, sont constitués d'espèces gazeuses neutres et chargées, stables ou excitées, présentant des caractéristiques physico-chimiques intéressantes vis-à-vis des réactions de dépôt CVD.

Afin de situer l'état d'avancement actuel de la technique PECVD appliquée à la synthèse de films minces de zircone, nous présentons ci-dessous les principaux résultats issus de travaux conduits à partir de précurseurs organo-métalliques ou $ZrCl_4$ et basés sur l'utilisation des plasmas R.F. et micro-ondes.

Ainsi, E.-T. Kim et al. [22] sont parvenus à des cinétiques de dépôt de l'ordre de $2 \mu\text{m/h}$ à 235°C à partir de composés organo-métalliques, dans des conditions de décharge R.F.. Ces auteurs ont observé que les phénomènes d'excitation et de dissociation des réactifs dans le plasma confèrent au système une énergie suffisante à activer la réaction chimique de dépôt à basse température. Ils ont aussi synthétisé des revêtements de zircone partiellement stabilisée par de l'yttrine (Y_2O_3) à 400°C et ont montré que l'assistance R.F. est parfaitement adaptée à l'élaboration de films denses et bien cristallisés. De leur côté, C.-B. Cao et al. [23] ont produit le même type de film en présence d'un plasma micro-ondes à 450°C et ont conclu qu'il est ainsi possible d'abaisser de 200°C la température d'un traitement CVD conventionnel, tout en obtenant des cinétiques de dépôt de l'ordre de $5 \mu\text{m/h}$. Ces auteurs soulignent également la forte densité et le degré de cristallinité élevé des films obtenus, propriétés qu'ils attribuent à une mobilité de surface supérieure des espèces réactives excitées.

Par ailleurs, G. Seiberras et al. [24] ont mis au point un procédé de dépôt CVD exploitant les plasmas micro-ondes $ZrCl_4\text{-O}_2\text{-Ar}$ pour élaborer des films de zircone en extrémité de décharge. Les cinétiques de dépôt sont élevées, de l'ordre de $160 \mu\text{m/h}$ à 500°C .

Si l'utilisation de plasmas froids R.F. ou micro-ondes comme source d'énergie d'appoint dans les techniques CVD est aujourd'hui reconnue, elle comporte néanmoins une limitation liée au couplage des échanges thermique et chimique entre le plasma et le substrat : la température du substrat est dépendante du plasma et sa surface est exposée à un bombardement permanent d'ions d'énergie élevée. De plus, les réactions en phase homogène y sont importantes.

Un mode d'utilisation original de ces plasmas consiste à placer l'échantillon en aval d'une décharge en flux (post-décharge) de manière à découpler les aspects thermiques de la réactivité chimique du milieu gazeux, facilitant ainsi le contrôle des réactions de dépôt. Cette approche définit un nouveau concept d'utilisation des plasmas froids désigné sous l'expression de *Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (RPECVD).

I-2.4. Les procédés CVD assistés par des post-décharges (RPECVD)

Pour justifier le choix de ce procédé, les utilisateurs de réacteurs RPECVD s'accordent à souligner l'importance du contrôle de l'énergie transférée du plasma aux substrats afin de préserver l'intégrité de la surface à revêtir. De ce point de vue, la séparation du plasma et du substrat dans un système en écoulement semble être une excellente solution [25]. En effet, dans la post-décharge, les espèces réactives issues du plasma sont quasi-exclusivement neutres mais suffisamment énergétiques pour que la réaction de dépôt soit activée.

La simplification des processus chimiques mis en jeu est un autre avantage du traitement RPECVD.

En PECVD, il est en effet difficile de contrôler et d'identifier l'ensemble des transformations chimiques activées dans un plasma du fait de l'énergie élevée du système. Par ailleurs, toutes les réactions ne sont pas propices à la formation d'un dépôt du fait de la consommation des réactifs en phase homogène [26] ou sur les parois du réacteur. Il existe aussi un risque de contamination des dépôts par des éléments issus des précurseurs (carbone [26], hydrogène, chlore) dont la dissociation n'est pas contrôlable.

La technique RPECVD offre la possibilité de mieux contrôler ces mécanismes réactionnels. En effet, comme le suggère W. Kulisch [27] dans le cas de films semi-conducteurs, la séparation du plasma de la zone de réaction permet d'éviter l'excitation simultanée de l'ensemble des réactifs. Dans cette configuration, un ou plusieurs réactifs sont introduits dans le plasma et les espèces réactives créées lors du transit sont mélangées en aval avec les autres réactifs dans la chambre de dépôt. Le choix judicieux du mélange à exciter et des paramètres du plasma dépend de la nature de la réaction chimique envisagée.

A notre connaissance, la seule étude relative à la synthèse de films de zircone par un procédé RPECVD est celle de J. Lösl et al. [28]. Ces auteurs ont utilisé des précurseurs du zirconium, du type alkoxydes, et différents gaz d'excitation tels que l'argon, l'oxygène et l'azote. Dans la configuration de traitement retenue par ceux-ci, le gaz précurseur du zirconium n'est pas excité dans le plasma R.F. mais est directement injecté dans la proche post-décharge d'argon, d'oxygène ou d'azote, à l'aplomb de l'échantillon. Les cinétiques de dépôt ainsi obtenues sont comprises entre 0,03 et 2,50 $\mu\text{m/h}$ dans un intervalle de températures situées entre 170 et 385 °C.

I-3. OBJECTIFS DE L'ETUDE

I-3.1. Cahier des charges industriel

L'usure des tubes de gainage en Zircaloy-4, utilisés dans l'assemblage combustible des réacteurs nucléaires à eau pressurisée, est provoquée, en partie, par les frottements entre gaines et grilles d'assemblage induits par la vibration permanente de cette structure sous l'effet de l'écoulement forcé de l'eau. Elle peut aussi être accentuée par la présence accidentelle de débris solides en suspension dans ce fluide ou s'accrochant aux grilles.

Les phénomènes de dégradation des tubes de gainage peuvent être évités en recouvrant la surface exposée à l'usure (extrémité basse du tube) d'un film mince de zircone, dont l'épaisseur minimale a été estimée à une dizaine de micromètres pour garantir un bon compromis entre une protection mécanique satisfaisante et une transparence du tube de gainage au flux thermique suffisante.

La réalisation de tels films protecteurs a constitué l'objectif de base de notre étude.

Le traitement thermomécanique final des tubes de gainages impose une température maximale de traitement de surface au delà de laquelle l'effet de l'écrouissage du Zircaloy-4 s'efface, provoquant une diminution de leur tenue mécanique. Formellement, une durée d'élaboration du dépôt limitée à une dizaine d'heures à une température inférieure à 480 °C devrait permettre de préserver l'état écroui, partiellement recristallisé de ce matériau.

Pour garantir une protection convenable du tube de gainage, il fallait également que l'épaisseur du film de zircone soit uniforme sur la portion de tube revêtue (environ 20 cm de longueur). L'adhésion des films devait aussi être maximale.

I-3.2. Proposition d'un procédé d'élaboration des films de zircone

Pour répondre à l'ensemble de ces exigences, les procédés chimiques de dépôt en phase gazeuse (procédés CVD) présentaient des avantages certains comme la possibilité de revêtir uniformément des pièces cylindriques.

L'utilisation de plasma froids permet, en outre, d'espérer atteindre des cinétiques de dépôt de plusieurs $\mu\text{m/h}$ à basse température, avec une configuration de post-décharge convenant bien au traitement de pièces de grandes dimensions.

Les études préliminaires développées au L.S.G.S. sur les traitements thermochimiques en post-décharge nous ont conduit assez naturellement à choisir une technique de dépôt RPECVD

dans la mesure ou la protection initiale créée en post-décharge présentait un caractère impératif : l'oxydation du Zircaloy-4 par une post-décharge micro-ondes O₂-Ar en écoulement suffisait à prévenir sa fragilisation par l'hydrogène (FPH), issu de l'eau pressurisée environnant les tubes de gainage dans l'assemblage combustible. La couche d'oxyde ainsi synthétisée est dense et finement cristallisée et se comporte comme une barrière efficace à la diffusion de l'hydrogène vers le coeur des gaines.

I-4. MISE EN OEUVRE D'UN PROCÉDE DE SYNTHÈSE CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTÉ PAR UNE POST-DECHARGE MICRO-ONDES

I-4.1. Approche générale

Nous disposions, à l'origine de cette étude, de l'installation mise en place par X. Ittis [1] pour le traitement d'oxydation de tubes de gainage en Zircaloy-4 en présence de post-décharge micro-ondes O₂-Ar. Le réacteur utilisé était constitué d'un cylindre de quartz horizontal, équipé en amont, d'un système de distribution des gaz oxygène et argon ainsi que d'un excitateur micro-ondes. L'écoulement des gaz était assuré par une pompe primaire placée à la sortie de la chambre de traitement. Cet équipement a été le point de départ de la réalisation du dispositif expérimental permettant d'effectuer alternativement des traitements thermo-chimiques de diffusion ou de dépôt assistés par des post-décharges micro-ondes.

Les substrats tubulaires en Zircaloy-4 ont été conservés comme substrats de référence car la couche d'oxyde synthétisée par oxydation en post-décharge micro-ondes permettait aussi de disposer d'une protection efficace du matériau contre la corrosion par le chlore et/ou les chlorures et offrait un support privilégié pour la croissance épitaxiale du dépôt.

I-4.2. Conditions d'élaboration des films minces de zircon

I-4.2.1. Les post-décharges micro-ondes O₂-Ar et O₂-H₂-Ar

Les travaux de X. Ittis avaient permis de confirmer que la réactivité des post-décharges micro-ondes O₂-Ar est réellement supérieure à celle d'un même milieu non excité, en montrant que la taille de grain dans la couche superficielle de Zircaloy-4 oxydée était plus petite et plus homogène. Ces mélanges gazeux oxydants et hors d'équilibre présentent une concentration importante en oxygène atomique et autres espèces excitées qui peuvent être mises à profit pour former des couches d'oxyde (par diffusion superficielle de l'oxygène dans le solide) à la surface de substrats en zirconium ou en alliage de zirconium (Zircaloy).

L'idée directrice de notre travail a été d'extrapoler l'utilisation de ce type de post-décharges à la synthèse de films de zircone par une technique de dépôt chimique en phase vapeur.

Cette approche a été étendue à l'emploi des post-décharges O₂-H₂-Ar qui se sont révélées être parfaitement adaptées au critère de réactivité basse température souhaité.

I-4.2.2. Le système chimique ZrCl₄-O₂-H₂-Ar

L'utilisation de post-décharges O₂-Ar et O₂-H₂-Ar implique l'usage de réactifs susceptibles de réagir chimiquement selon un processus d'oxydation et/ou d'hydrolyse. Dans ces conditions, seuls les halogénures de zirconium et les composés β-dicétones sont envisageables pour la synthèse des films de zircone.

Parmi ces produits, les composés organo-métalliques ont souvent été préférés du fait de leur réactivité supérieure à celle des halogénures. Les mécanismes chimiques de dépôt sont néanmoins complexes et mettent en jeu simultanément deux processus simultanés de décomposition thermique et d'oxydation (oxydo-pyrolyse) des précurseurs sans qu'on connaisse exactement la nature du processus limitant. On peut craindre aussi, dans le cas d'un réacteur industriel, un échauffement des gaz provoquant une décomposition incontrôlée des précurseurs en phase homogène.

Dans le cas du tétrachlorure de zirconium, son oxydation par un milieu oxydant excité paraît particulièrement bien adaptée au contrôle du dépôt.

De plus, la synthèse du tétrachlorure de zirconium, par chloruration in situ du zirconium, est relativement aisée et le rendement élevé de cette réaction permet d'ajuster précisément le débit de ZrCl₄ en fonction du débit de chlore introduit dans le réacteur de chloruration. Dans ces conditions, on dispose d'une source stable de précurseur en zirconium.

L'emploi de réactifs chimiques toxiques tel que le chlore, peut apparaître néanmoins comme un facteur défavorable à la mise en oeuvre d'un procédé de synthèse chimique des films de zircone. Une installation et un protocole de sécurité conformes et adaptés aux spécificités d'un tel traitement sont des nécessités de base [29]. L'utilisation d'une armoire à gaz sous atmosphère contrôlée, le piégeage des résidus chlorés dans une pompe à anneau liquide et le contrôle continu de la pression des gaz dans le réacteur nous ont permis de conduire nos expérimentations dans des conditions de sécurité réglementaires.

I-4.3. Démarche expérimentale - Principales étapes de l'étude

Notre programme de recherche a suivi une évolution chronologique dont le point de départ a été la conception du réacteur.

L'analyse des différents phénomènes physiques et chimiques mis en jeu lors du processus de dépôt des films de zircone a constitué l'intérêt principal de notre étude car elle a nécessité une recherche pluridisciplinaire touchant aux domaines de la physique des plasmas, du génie des procédés et de la science des matériaux.

Notre recherche expérimentale s'est organisée selon deux axes principaux :

- le choix de post-décharges micro-ondes capable d'activer l'oxydation du tétrachlorure de zirconium en dessous de 480 °C,
- la définition d'une distribution optimum des réactifs gazeux dans la chambre de dépôt.

Les premiers essais de dépôt ont été effectués au moyen de post-décharges micro-ondes O₂-Ar. Ils supposaient que l'oxygène atomique pouvait oxyder le tétrachlorure de zirconium en phase hétérogène à une température inférieure à 480 °C et conduire aux cinétiques de dépôt escomptées.

En l'absence de résultats satisfaisants, nous avons opté pour l'utilisation de mélanges O₂-H₂-Ar. L'hydrogène devait permettre de désorber le chlore à la surface du substrat, réaction cinétiquement limitante selon notre hypothèse initiale. Ces traitements ont effectivement permis d'atteindre des cinétiques de dépôt satisfaisantes, dans un domaine de température compris entre 300 et 460 °C.

Nous avons réalisé une première série d'expériences à partir des post-décharges O₂-H₂-Ar afin de déterminer une position d'échantillon et un mode de traitement garantissant un dépôt uniforme sur la surface du substrat et d'épaisseur voulue.

Dans un premier temps, le tétrachlorure de zirconium a été introduit dans la post-décharge à une distance de 20 cm en amont du réacteur. Dans cette configuration, une fraction importante des réactifs était consommée en amont du substrat, limitant l'épaisseur des films déposés. L'utilisation d'un tube interne destiné à séparer les voies d'injection des deux mélanges réactifs jusqu'au substrat, a suffi à garantir un meilleur contrôle des réactions et une vitesse moyenne de formation du film conforme aux critères cinétiques fixés dans le cahier des charges. Il a cependant été nécessaire d'assurer aux échantillons un mouvement de rotation continu (autour de leur axe central) afin d'obtenir un revêtement radialement uniforme.

L'optimisation des conditions d'élaboration des dépôts a été atteinte par l'étude systématique de l'influence des paramètres de traitement sur la distribution de l'épaisseur du dépôt le long d'échantillons cylindriques de 20 cm de longueur. Elle a permis de définir des conditions de traitement de référence pour lesquelles la vitesse moyenne de croissance du dépôt est maximale.

Les premiers résultats obtenus dans le cadre du programme d'optimisation cinétique du dépôt ont montré qu'il était difficile de caractériser explicitement les processus réactionnels chimiques si les aspects physiques liés au transport de masse, de quantité de mouvement et de chaleur dans la phase gazeuse n'étaient pas pris en compte. Afin de mieux comprendre les liens entre ces divers phénomènes, une modélisation thermique, hydrodynamique et cinétique du réacteur de dépôt a été développée au L.S.G.S. [30], à partir du progiciel *flow simulation* - PHOENICS. Diverses expériences de référence ont permis de valider ce modèle. On a pu alors l'étendre à la simulation de situations nouvelles pour caractériser notamment les régimes cinétiques de dépôt dans le réacteur.

Afin d'identifier les mécanismes chimiques à l'origine du dépôt, il a été nécessaire de déterminer la nature physico-chimique des espèces réactives et d'évaluer leur concentration respective dans des conditions variables de décharge. Les techniques utilisées pour ces mesures ont été la spectroscopie d'émission optique (SEO) dans la décharge micro-ondes, la spectrométrie de masse et le titrage chimique de l'oxygène atomique par le monoxyde d'azote (NO) dans la proche et dans la lointaine post-décharge.

L'analyse structurale des revêtements de zircone élaborés sur différents substrats (Zircaloy-4 et verre), dans les conditions de traitement de référence, a constitué la phase finale de notre étude. Outre la caractérisation générale du matériau, ce travail a notamment permis de montrer l'influence de la nature du substrat ainsi que celle de la température d'élaboration sur la croissance des films de zircone sur substrats en Zircaloy-4. Les propriétés mécaniques des films ont finalement été étudiées.

SECOND CHAPITRE

Présentation du procédé - Etude paramétrique et optimisation cinétique à 460 °C

II-1. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION

L'installation de dépôt a été réalisée à partir du montage utilisé pour la mise au point de l'oxydation à basse température du zirconium et de ses alliages [1]. Elle permet d'enchaîner sans interruption des traitements thermochimiques et CVD assistés par des post-décharges micro-ondes en écoulement.

Le montage expérimental est composé de quatre parties distinctes (figure II-1) : le dispositif de synthèse du tétrachlorure de zirconium, celui d'excitation micro-ondes des mélanges O₂-Ar et O₂-H₂-Ar, le réacteur de synthèse des dépôts de zircone et le système d'écoulement régulé des gaz.

MONTAGE EXPERIMENTAL (page suivante)

Générateur micro-ondes et dispositif de transfert des ondes et de couplage avec le gaz à ioniser.

GM Générateur micro-ondes (P=200 W ou 1200 W - SAIREM GMP 03KE)

Système d'écoulement régulé des mélanges gazeux.

P1 Pompe primaire à palettes (40 m³/h - vide limite 0.01 hPa)
P2 Pompe primaire à anneau liquide (60 m³/h - Une extension d'éjection des gaz permet d'obtenir un vide limite de 3 hPa)
C1 Manomètre - Jauge Pirani
C2 Manomètre - Jauge à membrane - Diavac DV 1000
C3 Manomètre - Jauge à membrane- Membranovac MV 110S2 - contrôle de la surpression
V Tube à décharge
TR Tube réacteur
TS Tube de séparation
C Chlorureur
A1 Armoire ventilée de distribution des gaz Ar, Cl₂ - Air Liquide
A2 Distributeur de gaz Ar, O₂, H₂
VA Voie annexe Ar
D Détendeurs
RDM Régulateurs de débit massique - acier 316 L
M Mélangeur
V0 Vannes d'alimentation
V1 Vannes pneumatiques
V2 Electrovanne
V3 Vannes d'isolement des pompes

Systèmes de chauffage du chlorureur et de l'ensemble réacteur-substrat

F Four électrique mobile (P= 2,8 KW - régulateur/programmeur digital type "Thermicon T")
BC Bande chauffante (P= 500W, L=2 m - Prolabo)
IS Isolant thermique

T1,T2
PS
S

Thermocouples coaxiaux gainés Inconel
Porte substrat en alumine
Substrat tubulaire

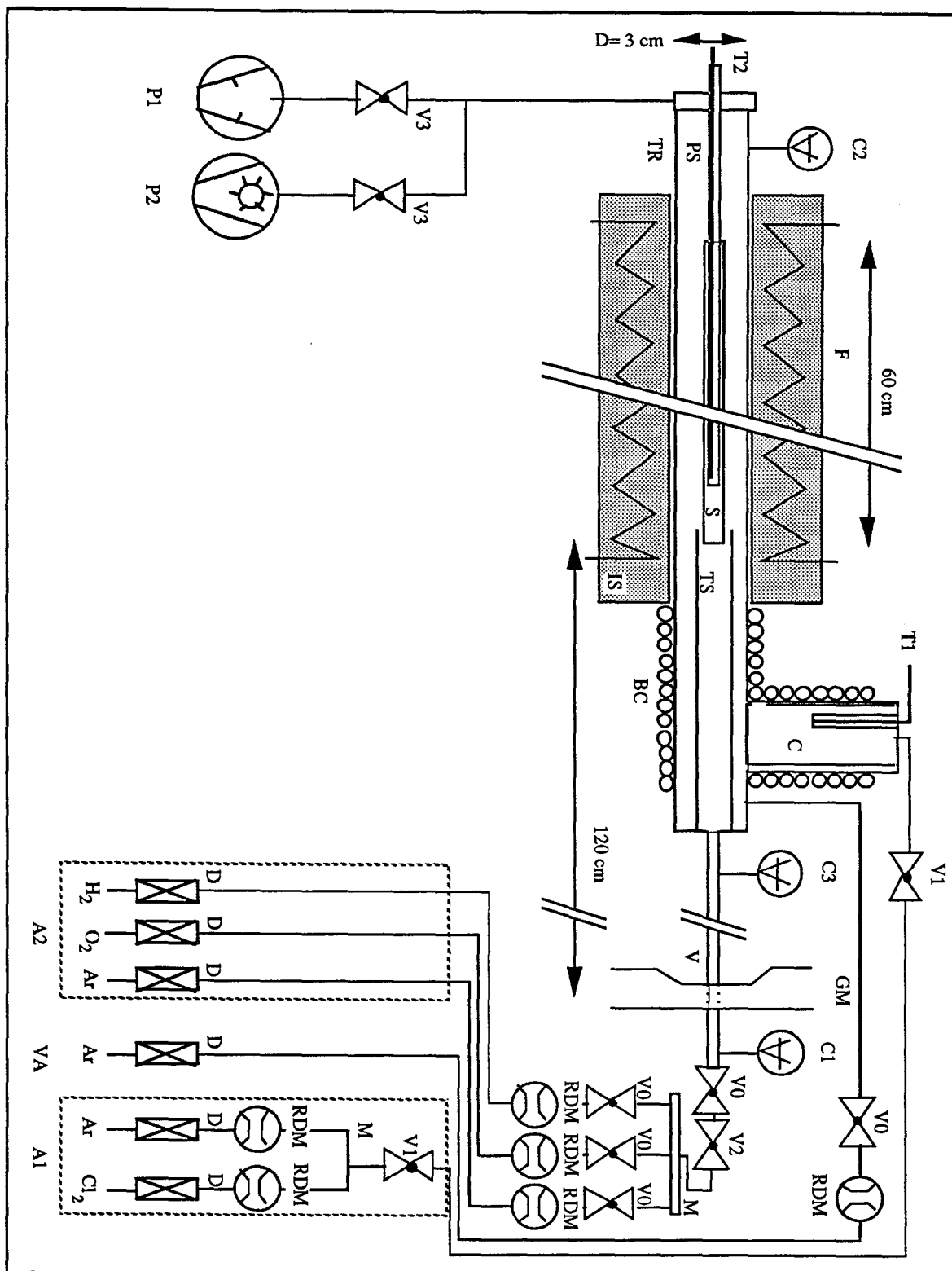


Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental.

- Le dispositif de synthèse du tétrachlorure de zirconium

Le chlorureur (C), constitué d'un tube cylindrique vertical en quartz d'un diamètre intérieur de 19 mm, est placé en amont du réacteur de dépôt. L'éponge de zirconium (environ 50 g), supportée par de la laine de quartz, est chargée à l'intérieur de celui-ci (figure II-2).

Le mélange des gaz pénétrant dans le chlorureur est composé de chlore dilué dans de l'argon à environ 75 %. La chaleur nécessaire à dépassiver l'éponge pour la rendre attaquable par le chlore est fournie par une bande chauffante (BC) délivrant une puissance de 500 W, enroulée autour du réacteur (la réaction de synthèse du tétrachlorure de zirconium étant très exothermique, sa vaporisation est activée à basse température). La température est vérifiée en permanence au moyen d'un thermocouple gainé Inconel (T1) situé dans un tube en quartz en contact lui même avec l'éponge de zirconium.

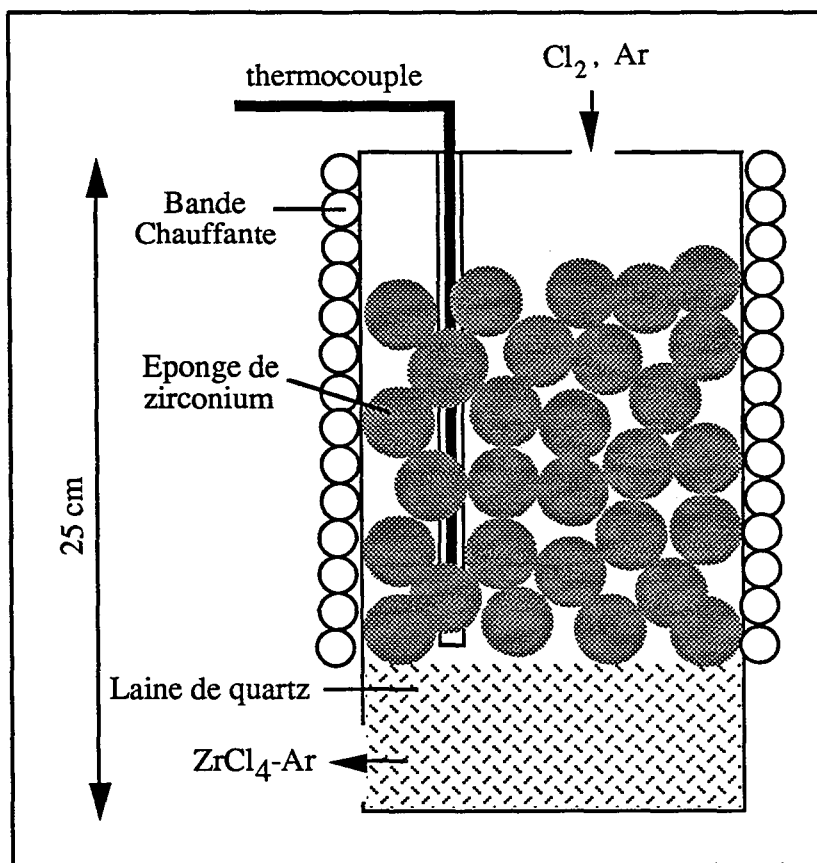


Figure II-2 : Réacteur de chloruration.

- Le dispositif d'excitation micro-ondes des mélanges gazeux oxydants

La source de micro-ondes est constituée d'un magnétron et de son alimentation (GM). Ce dispositif fonctionne à la fréquence micro-ondes légale de 2450 MHz et délivre une puissance de sortie ajustable de façon continue de 0 à 150 W.

L'énergie est transportée par des ondes électromagnétiques de mode bien défini, se propageant à l'intérieur d'un guide d'onde rigide en laiton, par réflexions successives sur sa paroi.

Le magnétron est protégé des retours énergétiques vers la source par un isolateur à charge à eau.

La puissance de sortie fournie par la source et la puissance réfléchie sont mesurées à l'aide d'une sonde coaxiale à thermocouple couplée à un milliwattmètre hyperfréquence.

Le transfert d'énergie entre l'onde et le gaz est assuré par un surfaguide monté sur le guide d'onde et couplé à des adaptateurs d'impédance [31]. Ce dispositif permet de créer un plasma dans la veine gazeuse (V), à 1,2 m en amont du substrat.

- Le réacteur de synthèse des films de zircon

Le réacteur (TR) est formé d'un tube cylindrique horizontal en quartz de 2,8 cm de diamètre intérieur et de 2,5 m de long, adapté au traitement de substrats tubulaires (S) de 2,5 cm de diamètre maximum et dont la longueur peut atteindre plusieurs dizaines de centimètres.

Un second tube horizontal de 1,4 cm de diamètre intérieur est centré dans le réacteur. Ce tube de séparation (TS) permet d'éviter la consommation des réactifs gazeux en les séparant jusqu'au niveau du substrat où ils sont mélangés.

La partie active de ce dispositif est placée dans un four électrique mobile (F) de 60 cm de long, délivrant une puissance de 2800 W et régulé en température. Celle-ci est mesurée à l'aide d'un thermocouple du type chromel-alumel (T2) qui traverse le porte substrat (PS) cylindrique en alumine.

La bande chauffante et le four électrique assurent une température suffisamment élevée le long de la ligne de transport du tétrachlorure de zirconium pour éviter sa condensation sur les parois de l'installation, en amont de la zone de dépôt.

- Le système d'écoulement régulé des gaz

La distribution des gaz est basée sur deux armoires à gaz : l'une ventilée contenant les réactifs nécessaires à la chloruration (chlore et argon) (A1), la seconde renfermant les gaz utilisés dans les décharges micro-ondes (oxygène, hydrogène et argon) (A2).

Une voie annexe d'argon (VA) est disposée en amont du réacteur de chloruration. Cette ligne supplémentaire permet de modifier la vitesse d'écoulement du mélange gazeux $ZrCl_4$ -Ar sans affecter les conditions cinétiques de la chloruration.

Chaque bouteille est reliée à un détendeur (D) et à un régulateur de débit massique (RDM) étalonné aux conditions de température et de pression normales.

En l'absence de chlore, l'écoulement des mélanges gazeux est assuré par une pompe primaire à palettes (débit maximal $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, vide limite 0,1 hPa) (P1). Dans le cas contraire, une pompe à anneau liquide munie d'un éjecteur à gaz est utilisée (débit maximal $60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, vide limite 3 hPa) (P2).

En amont de chaque pompe, une vanne en acier inoxydable (V3) sert à fixer la pression dans l'installation.

II-1.1. Conditions de synthèse du tétrachlorure de zirconium ($ZrCl_4$)

Il existe quatre chlorures de zirconium $ZrCl$, $ZrCl_2$, $ZrCl_3$ et $ZrCl_4$. Le tétrachlorure de zirconium est thermodynamiquement le chlorure le plus stable aux températures inférieures à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [32]. A titre d'indication, la température de sublimation de ce composé est de l'ordre de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ à une pression de 1,9 hPa (valeur représentative de la pression partielle de $ZrCl_4$ dans nos conditions de chloruration si l'on considère un rendement de réaction de 100 %).

La réaction de synthèse du tétrachlorure de zirconium est réalisée en faisant réagir du chlore sur du zirconium divisé.

La réaction de chloruration est très exothermique, ce qui peut conduire à une élévation de température irréversible pouvant provoquer la fusion du zirconium. On utilise généralement un gaz neutre (argon) pour diluer le chlore de façon à mieux contrôler cette réaction.

L'énergie d'activation de la réaction de chloruration est suffisamment faible pour permettre la synthèse du tétrachlorure de zirconium gazeux à basse température [33]. Les températures de chloruration du zirconium sont comprises entre $150 \text{ }^\circ\text{C}$ et $350 \text{ }^\circ\text{C}$ [8,10,11]. Nous avons choisi une température de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ qui devait permettre d'assurer, sous une pression de travail comprise entre 1 et 50 hPa, un rendement de chloruration optimum en $ZrCl_4$. Le

contrôle du volume de chlore introduit dans le chlorureur et de la quantité de zirconium consommée au cours de chaque traitement a montré que ce rendement est dans tous les cas supérieur à 95 %. Les sous-chlorures de zirconium (solides) formés sur la surface du zirconium laissent supposer que la réaction de chloruration est quasi-complète et que la quantité de chlore sortant du chlorureur est par conséquent très faible.

II-1.2. Conditions de synthèse des films de zircone

Le traitement des échantillons de Zircaloy-4 est conduit en deux étapes successives au cours desquelles le substrat est préalablement oxydé en présence d'une post-décharge O₂-Ar, puis revêtu d'un film de zircone à partir de vapeur de tétrachlorure de zirconium.

La séquence de traitement est l'enchaînement de plusieurs opérations :

- obtention du vide limite dans l'installation (0,1 hPa).
- chauffage du réacteur et de l'échantillon sous atmosphère réactive (post-décharge O₂-Ar) et chauffage du réacteur de chloruration sous atmosphère d'argon (1 heure).
- traitement isotherme de pré-oxydation assisté par une post-décharge O₂-Ar (1 heure).
- traitement isotherme de dépôt assisté par une post-décharge O₂-H₂-Ar en présence de ZrCl₄ (durée variable).
- refroidissement des réacteurs de chloruration et de dépôt sous argon (respectivement 1 et 4 heures).

II-2. ETUDE DE LA FAISABILITE DES DEPOTS DE ZIRCONE A PARTIR DES POST-DECHARGES O₂-Ar ET O₂-H₂-Ar A 460 °C

II-2.1. Utilisation des post-décharges O₂-Ar

Une première série de traitements a été réalisée à 460 °C sans modifier les caractéristiques de la post-décharge O₂-Ar entre les phases de pré-oxydation et de dépôt (tableau II-1).

Les substrats tubulaires en Zircaloy-4 sont centrés dans le réacteur à 1,2 m du point d'origine de la décharge micro-ondes. Leur extrémité amont pénètre de 3 cm à l'intérieur du tube de séparation (figure II-3).

Ces conditions de traitement ne permettent pas de synthétiser des films de zircone observables par microscopie optique ou microscopie électronique à balayage (M.E.B.).

On constate également l'apparition de tétrachlorure de zirconium condensé sur la paroi froide de l'installation en sortie de four (condensât de couleur blanche), ce qui prouve bien l'absence de réactivité des post-décharges micro-ondes O₂-Ar vis-à-vis de ZrCl₄, à 460 °C, dans notre configuration de traitement.

Paramètres	Pré-oxydation	Dépôt
<i>Chlorureur</i>		
débit Cl ₂ (Ncm ³ /mn)	-	5
débit Ar (Ncm ³ /mn)	-	17
<i>Décharge micro-ondes</i>		
débit O ₂ (Ncm ³ /mn)		10
débit Ar (Ncm ³ /mn)		990
pression (hPa)		15
température (°C)		460
puissance (W)		100
durée (heure)	1	1 à 4

Tableau II-1 : Conditions de traitement utilisées pour les essais de dépôt RPECVD assistés par une post-décharge O₂-Ar.

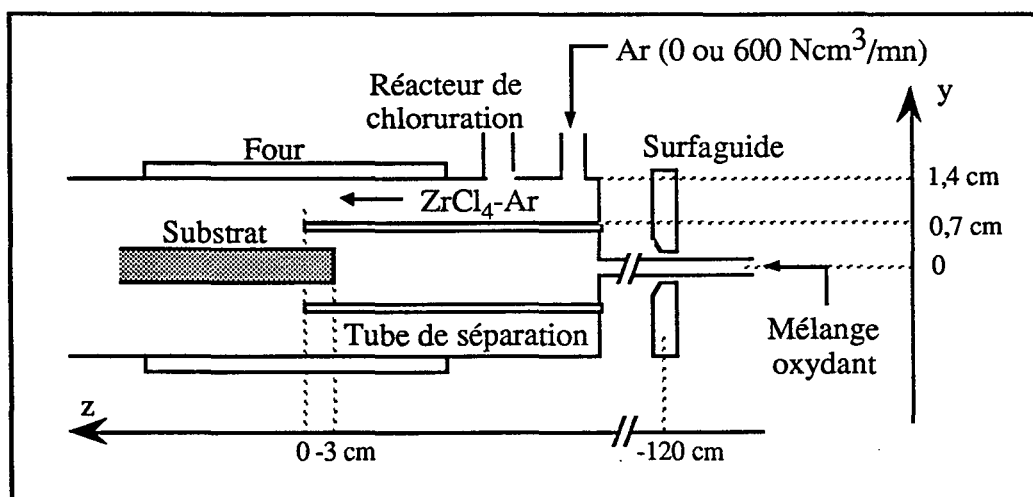


Figure II-3 : Dispositif de synthèse des films de zircone RPECVD. Substrat centré dans le réacteur de dépôt et pénétrant de 3 cm à l'intérieur du tube de séparation.

Par ailleurs, la couche d'oxyde thermique formée au cours de la phase de pré-oxydation se décolle durant la phase de dépôt, découvrant ainsi la surface métallique du substrat. L'oxydation du métal, ainsi mis à nu, engendre un processus de décohésion-oxydation répété dégradant la surface de l'échantillon sur quelques μm de profondeur. Les expériences ont par ailleurs montré que seuls les chlorures de zirconium étaient à l'origine de ce processus car :

- le Zircaloy-4 n'est pas attaqué par le chlore en présence de post-décharges micro-ondes O₂-Ar, dans les conditions de température envisagées, ce qui est vérifié en ôtant l'éponge de

zirconium du chlorure. Cette expérience montre que la couche de pré-oxyde est neutre vis-à-vis du chlore à 460 °C et interdit sa diffusion vers le Zircaloy-4.

- le phénomène de "breakaway" (décohésion de la couche d'oxyde au delà d'une épaisseur critique) n'est pas observé pour des durées et des températures d'oxydation du Zircaloy-4 dans une post-décharge O₂-Ar équivalentes à celles des traitements de dépôt.

II-2.2. Utilisation des post-décharges O₂-H₂-Ar

L'adjonction d'hydrogène conduit à la formation d'un dépôt de zircone dont l'épaisseur peut atteindre localement 30 µm après une heure de traitement à 460 °C, tout en évitant la dégradation superficielle du Zircaloy-4.

Cependant, l'écoulement asymétrique du précurseur ZrCl₄ dans l'installation ne permettent pas d'obtenir un recouvrement radial uniforme de la surface des échantillons. La mise en rotation de ceux-ci (~ 6 tours/mn) garantit une distribution homogène des épaisseurs dont la dispersion radiale devient inférieure à 5 %. Dans ces conditions, la vitesse moyenne de croissance du film est d'environ 8 µm/h.

Deux expériences supplémentaires ont été réalisées dans des conditions de traitement identiques, mais avec différentes positions de l'échantillon dans le réacteur (figure II-4). Nous avons ainsi montré que le rendement de dépôt est maximum lorsque l'échantillon pénètre de 3 cm dans le tube de séparation et se trouve à son contact (l'influence de la position de l'échantillon sur la croissance du dépôt sera discuté plus en détail au chapitre III). Cette dernière configuration a été conservée pour l'ensemble des traitements réalisés sur les échantillons tubulaires, dans le cadre de l'étude paramétrique présentée ci-dessous.

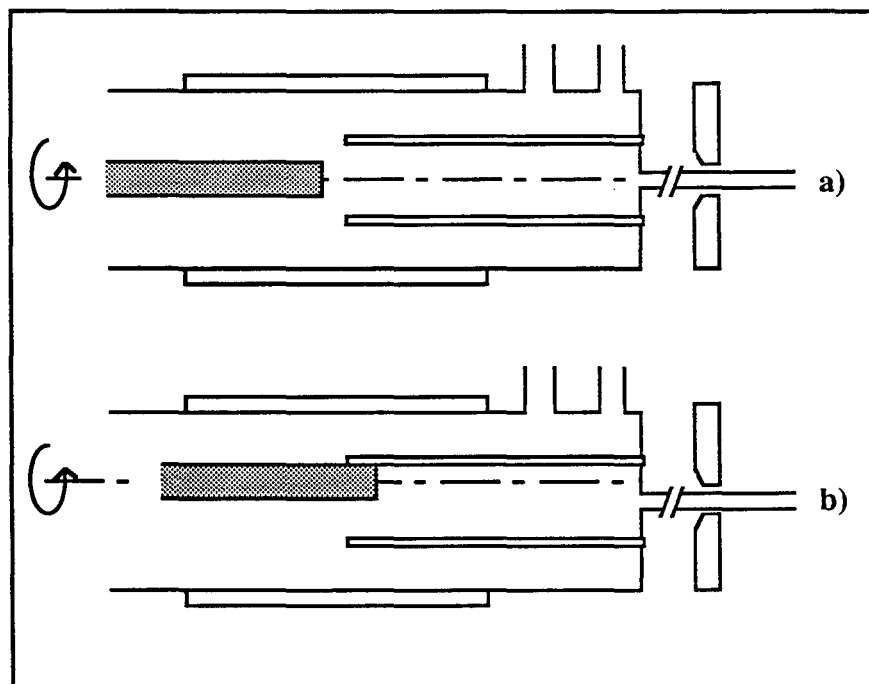


Figure II-4 : Différentes configurations de traitement envisagées : a) substrat centré et placé 3 cm en retrait du tube de séparation b) substrat décentré et pénétrant de 3 cm à l'intérieur du tube de séparation.

II-3. ETUDE PARAMETRIQUE DU PROCEDE ET OPTIMISATION CINETIQUE DE LA REACTION DE DEPOT A PARTIR DE POST-DECHARGES O₂-H₂-Ar à 460 °C

L'étude préliminaire réalisée à partir des post-décharges O₂-Ar et O₂-H₂-Ar a permis d'orienter nos recherches vers l'utilisation exclusive des mélanges O₂-H₂-Ar aux potentialités très attrayantes.

Nous avons effectué une étude systématique de l'influence des paramètres de traitement (pression, débits des gaz, température et puissance micro-ondes) sur la vitesse de croissance du film de zircone.

Nous en avons tiré, pour le réacteur utilisé, les paramètres caractéristiques d'un traitement optimum (conditions de référence) à vitesse moyenne de dépôt maximale sur le substrat et avons ainsi établi une technique expérimentale d'élaboration reproductible de films de zircone adhérents.

Les domaines paramétriques explorés sont donnés dans le tableau II-2.

Les résultats présentés ci-dessous sont issus de traitements réalisés sur des échantillons cylindriques de Zircaloy-4 de 9,5 mm de diamètre et 20 cm de longueur.

Paramètres	Pré-oxydation	Dépôt	
	Conditions d'oxydation de référence	Conditions paramétriques	Conditions de dépôt de référence
<i>Chlorureur</i>			
débit ZrCl ₄ (Ncm ³ /mn)	-	1 → 2,5	2,5
débit Ar (Ncm ³ /mn)	-	17	17
<i>Décharge micro-ondes</i>			
débit O ₂ (Ncm ³ /mn)	10	0 → 40	12
débit H ₂ (Ncm ³ /mn)	-	0 → 60	25
débit Ar (Ncm ³ /mn)	990	1000	1000
<i>Voie annexe</i>			
débit Ar (Ncm ³ /mn)	0	0 et 600	600
pression (hPa)	15	3 → 50	15
température (°C)	300 → 460	300 → 460	variable
puissance micro-ondes (W)	100	0 → 130	130
durée (heure)	1	variable	-

Tableau II-2 : Paramètres de synthèse des dépôts de zircone RPECVD et conditions de référence (*décharge* : 1,2%O₂-2,4%H₂-Ar - *chlorureur* : 14%ZrCl₄-Ar).

II-3.1. Influence de la post-décharge micro-ondes

D'un point de vue thermodynamique, la synthèse de films minces de zircone à partir du système ZrCl₄-O₂-H₂-Ar est possible quelle que soit la température de traitement [32]. Il existe cependant un frein cinétique empêchant l'activation thermique de la réaction d'oxydation hétérogène du tétrachlorure de zirconium en deçà de 600 °C. L'utilisation d'un plasma micro-ondes permet de contourner cet obstacle en assistant la réaction de dépôt par des post-décharges O₂-H₂-Ar.

Les traitements réalisés à 460 °C dans les conditions de dépôt de référence avec et sans l'assistance d'une décharge micro-ondes, mettent clairement en évidence le rôle majeur joué par la post-décharge :

- en l'absence d'excitation micro-ondes des gaz, aucun film de zircone sur l'échantillon ne peut être détecté par microscopie optique ou par M.E.B.,

- en présence d'une excitation des gaz, nous observons un film de zircone dont la vitesse moyenne de croissance augmente avec la puissance injectée dans le plasma sur l'intervalle [0 ; 130 W] (figure II-5). Ce résultat montre bien que le plasma est à l'origine de la création d'espèces réactives capables de réagir avec le tétrachlorure de zirconium pour former un dépôt de zircone dans la lointaine post-décharge O₂-H₂-Ar.

Le rendement de dépôt sur l'échantillon varie de 9 à 13 % entre 40 et 130 W. Ces rendements relativement faibles sont dus à la consommation des réactifs sur la paroi du réacteur où s'est également formé un dépôt et à la création simultanée de poudres par réaction en phase homogène, dont une faible quantité s'incorpore aux films (§ V-4.2.4.).

La distribution de l'épaisseur des films le long de l'échantillon évolue, de l'amont vers l'aval, d'un profil quasi-uniforme à 40 W vers des profils décroissants aux puissances supérieures car la vitesse de consommation des réactifs (en phases hétérogène et homogène) augmente avec leur pression partielle :

- à 40 W, la pression partielle de l'espèce réactive est probablement faible ce qui permet de limiter la consommation de ZrCl₄ et de maintenir des pressions partielles en réactifs pratiquement constantes le long de l'écoulement,

- au delà de 40 W, la pression partielle de l'espèce réactive est supérieure, entraînant une consommation rapide de ZrCl₄ le long de l'écoulement.

Il est également envisageable que les mécanismes d'activation de la réaction de dépôt soient modifiés entre 40 et 130 W, de sorte que les profils uniforme et décroissant traduisent deux comportements différents de la post-décharge. Nous verrons ultérieurement (§ IV-5.2.2.) qu'une telle éventualité ne saurait représenter les variations de profil observées.

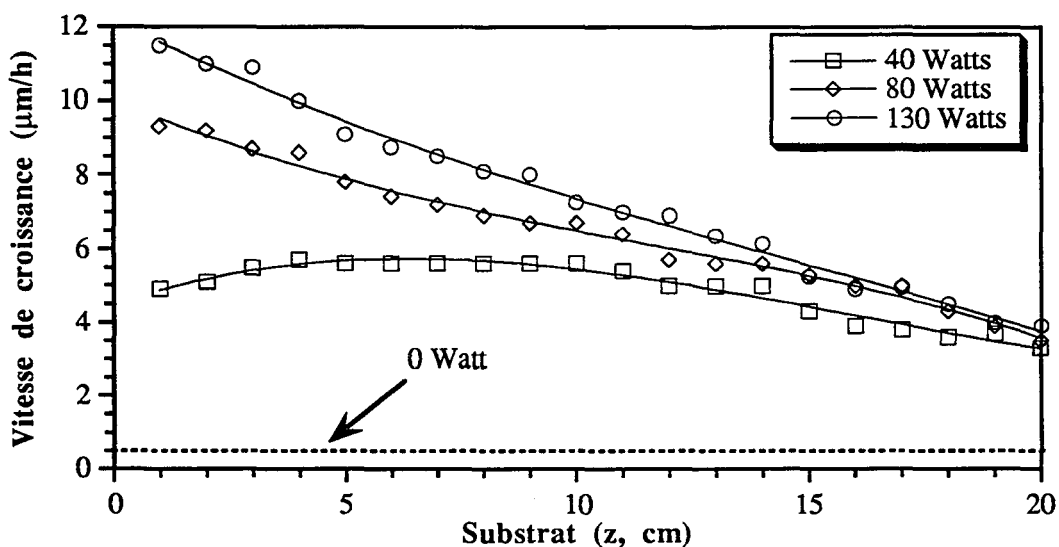


Figure II-5 : Influence de la puissance micro-ondes sur la vitesse de croissance du dépôt de zircon sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence à 460 °C (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 µm) - précision vitesse : +/- 0,25 µm/h).

II-3.2. Influence des débits de O₂ et H₂

Nous avons montré que la réaction de dépôt n'est envisageable que si l'oxygène et l'hydrogène sont introduits simultanément dans la décharge micro-ondes.

La vitesse moyenne de dépôt augmente avec les débits d'oxygène et d'hydrogène introduits dans la décharge (figures II-6 et II-7), puis diminue au delà de valeurs singulières (environ 12 Ncm³/mn pour l'oxygène et 25 Ncm³/mn pour l'hydrogène).

En l'absence d'hydrogène, ou si l'un des deux gaz O₂ et H₂ ne transite pas par le plasma, une quantité importante de tétrachlorure de zirconium se condense sur les parois du réacteur en sortie de four, et aucun dépôt n'est alors observable par microscopie optique ou par M.E.B..

La présence d'hydrogène suffit donc à synthétiser des films de zircon, sans nécessiter l'introduction directe du tétrachlorure de zirconium dans la décharge [24], évitant ainsi la consommation excessive de ce composé dans la décharge, ce qui améliore le rendement de dépôt et réduit la pollution de l'installation.

Nous pouvons ainsi envisager une action individuelle ou combinée d'espèces réactives oxydantes et réductrices telle que :

- il existe, dans la post-décharge, une espèce réactive oxydante participant à l'oxydation du tétrachlorure de zirconium ainsi qu'un composé réactif réducteur susceptible d'éliminer le chlore produit par la réaction de dépôt. La présence de chlore à la surface de l'échantillon serait

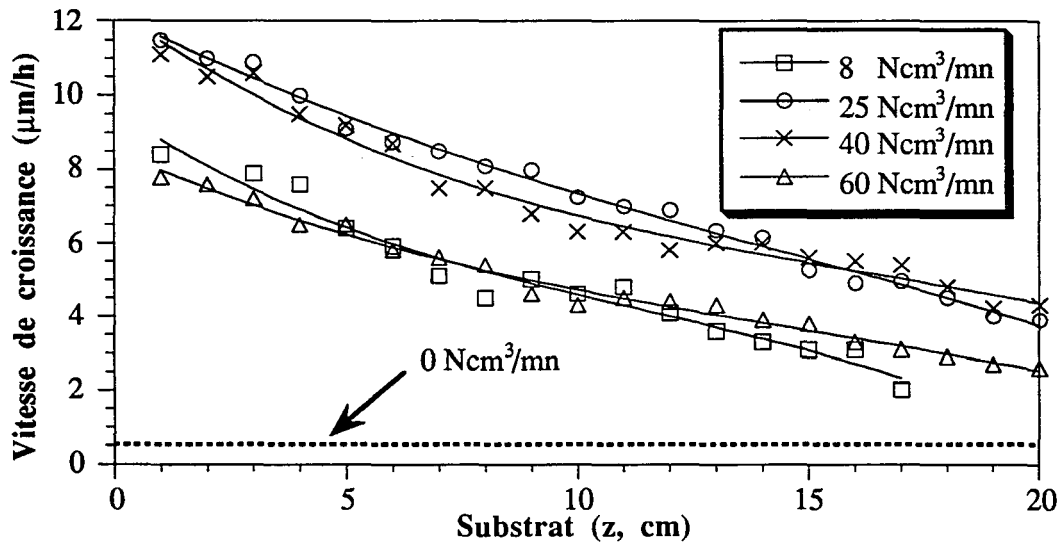


Figure II-6 : Influence du débit d'hydrogène sur la vitesse de croissance du dépôt de zircon sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence à 460 °C (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 µm) - précision vitesse : +/- 0,25 µm/h).

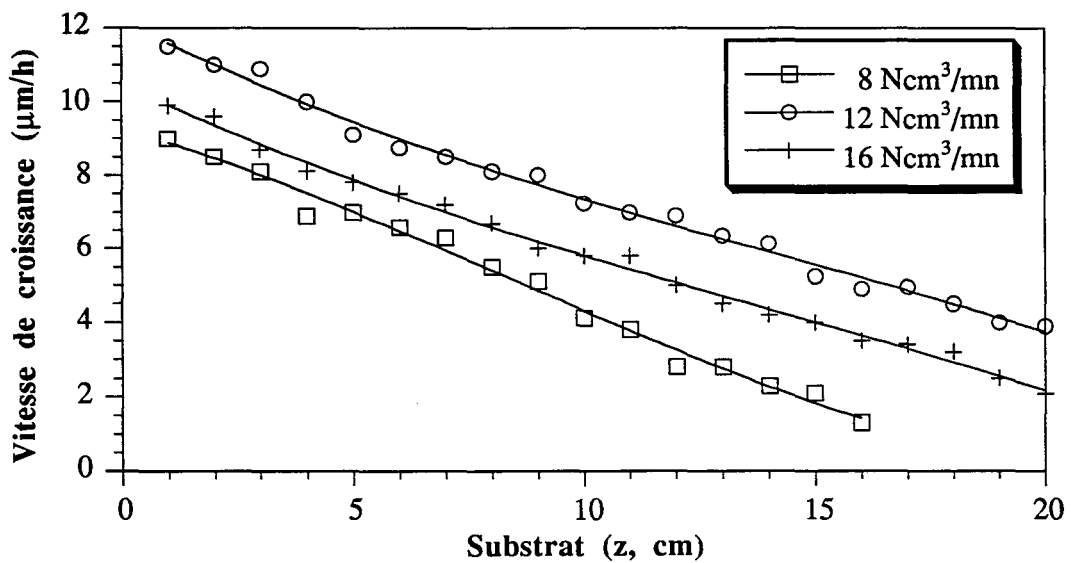


Figure II-7 : Influence du débit d'oxygène sur la vitesse de croissance du dépôt de zircon sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence à 460 °C (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 µm) - précision vitesse : +/- 0,25 µm/h).

alors responsable de la limitation cinétique observée, expliquant les insuffisances des post-décharges O₂-Ar. A. Ortiz et al. [34] ont ainsi réalisé des films minces de silice par PECVD, en deçà de 200 °C, à partir du système SiCl₄-H₂-CO₂-Ar. Ils suggèrent que l'hydrogène favorise la désorption du chlore sous forme d'acide chlorhydrique, après avoir remarqué que les traces résiduelles de chlore dans les dépôts diminuent quand l'hydrogène est introduit dans la décharge R.F..

Nous avons cependant observé une réduction de la vitesse de dépôt à débits d'hydrogène croissants et supérieurs à 40 Ncm³/mn. Ce résultat semble infirmer l'action éventuelle d'une espèce réductrice sur le chlore, à moins qu'il ne s'agisse d'un effet de décharge : des teneurs en hydrogène excessives dans le mélange O₂-H₂-Ar limiteraient la création d'espèces oxydantes réactives dans la décharge micro-ondes,

- il se forme un composé oxydant intermédiaire, créé dans la décharge et/ou la post-décharge micro-ondes, supportant conjointement l'oxygène et l'hydrogène et susceptible de réagir chimiquement avec le tétrachlorure de zirconium. L'évolution similaire de la vitesse moyenne de dépôt en fonction des débits d'oxygène et d'hydrogène peut alors être interprétée selon deux hypothèses :

a) la pression partielle de ce composé oxydant diminue dans la post-décharge quand la teneur en oxygène (ou hydrogène) du mélange O₂-H₂-Ar devient importante, en raison d'un changement de comportement de la décharge micro-ondes.

b) ce composé est formé en phase hétérogène selon un processus de coadsorption compétitive (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood) d'espèces réactives telles que O, H, H₂, O₂ et OH. Dans ce cas, la cinétique de la réaction hétérogène est optimale pour une valeur précise de chacun des débits de réactifs s'adsorbant. Ces valeurs caractérisent un équilibre réactionnel et il suffit alors qu'une seule espèce sature la surface pour que la réaction globale soit cinétiquement pénalisée [35].

Des valeurs des débits d'oxygène et d'hydrogène optimisés, on peut supposer que la vapeur d'eau est un candidat potentiel à l'oxydation du tétrachlorure de zirconium.

Cette observation est confortée par les travaux de K. Brennfleck et al. [9] et K.S. Yeung et Y.W. Lam [36], qui ont montré que les chlorures de zirconium et de titane sont très réactifs vis-à-vis de la vapeur d'eau et permettent de synthétiser des films de zircone et de dioxyde de titane (TiO₂) à basse température (jusqu'à 300 °C). En revanche, K. Brennfleck indique que l'hydrolyse de ZrCl₄ est très réactive et conduit irréversiblement à la formation de poudres.

L'hydrolyse de ZrCl₄ en phase hétérogène par RPECVD supposerait donc :

- un meilleur contrôle de la pression partielle de vapeur d'eau dans la post-décharge O₂-H₂-Ar,

- (ou) une formation en phase hétérogène de la vapeur d'eau sur la surface de l'échantillon, dans la post-décharge. Un tel processus chimique s'apparenterait à celui décrit pour les mélanges CO₂-H₂-Ar [9-12].

Le diagnostic de la décharge et de la post-décharge micro-ondes O₂-H₂-Ar (chapitre IV) a permis de trancher entre les différentes hypothèses d'oxydation du tétrachlorure de zirconium en proposant un processus de dépôt en accord avec les résultats cinétiques présentés dans ce chapitre.

II-3.3. Influence du débit de ZrCl₄

Ne disposant pas d'une débitmétrie adaptée à l'utilisation de quantités de chlore importantes, nous n'avons pu étudier l'influence du débit de tétrachlorure de zirconium qu'entre 1 et 2,5 Ncm³/mn.

Les expériences réalisées dans cet intervalle, montrent néanmoins que la vitesse de dépôt augmente avec le débit de tétrachlorure de zirconium introduit dans le réacteur (figure II-8) du fait de sa pression partielle accrue.

La vitesse maximale de croissance du film augmente proportionnellement avec le débit de tétrachlorure de zirconium. Cette relation de proportionnalité a également été signalée par d'autres auteurs dans le cas de dépôts CVD de zircone et de TiO₂ élaborés à partir des systèmes ZrCl₄-CO₂-H₂ [19] et TiCl₄-O₂ [37]. Ces études ont mis en évidence le rôle du tétrachlorure qui réagit après collision avec les espèces oxydantes adsorbées, sans s'adsorber lui-même (mécanisme de Rideal-Eley). Ce type de réaction se caractérise par une évolution croissante et monotone de la cinétique de dépôt en fonction du débit de chlorure introduit dans le réacteur.

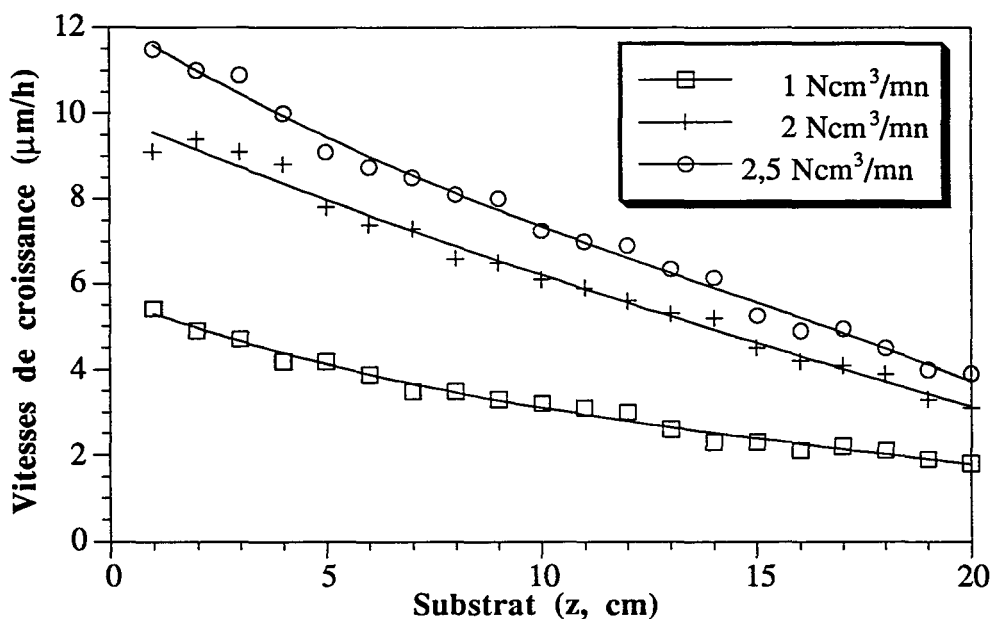


Figure II-8 : Influence du débit de tétrachlorure de zirconium sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence à 460 °C (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 µm) - précision vitesse : +/- 0,25 µm/h).

II-3.4. Influence de la température de traitement

L'influence de la température sur la vitesse de croissance des films de zircone est présentée sur la figure II-9.

La vitesse moyenne de croissance des films de zircone augmente avec la température de traitement (nous verrons dans le chapitre III comment la position de l'échantillon, dans des conditions de traitement identiques, peut conduire à un résultat différent).

La distribution de l'épaisseur du film le long de l'échantillon est dépendante de la température de traitement :

- à 300 °C, le profil des épaisseurs est uniforme car le dépôt n'est probablement pas limité par le transport des réactifs en phase gazeuse, dans la zone du substrat,

- à 460 °C, le profil des épaisseurs est décroissant car la consommation des réactifs en phases hétérogène et homogène est supérieure. La décroissance du profil ne permet cependant pas de conclure à une limitation due au transport des réactifs en phase gazeuse (§ III-5).

A basse température (< 300 °C), la synthèse de films de zircone RPECVD semble possible, pour autant que le tétrachlorure de zirconium reste gazeux, c'est à dire à une

température supérieure à 130 °C pour une pression partielle de 0,02 hPa (valeur représentative de la pression partielle de $ZrCl_4$ dans l'enceinte de réaction, dans les conditions de traitement de référence).

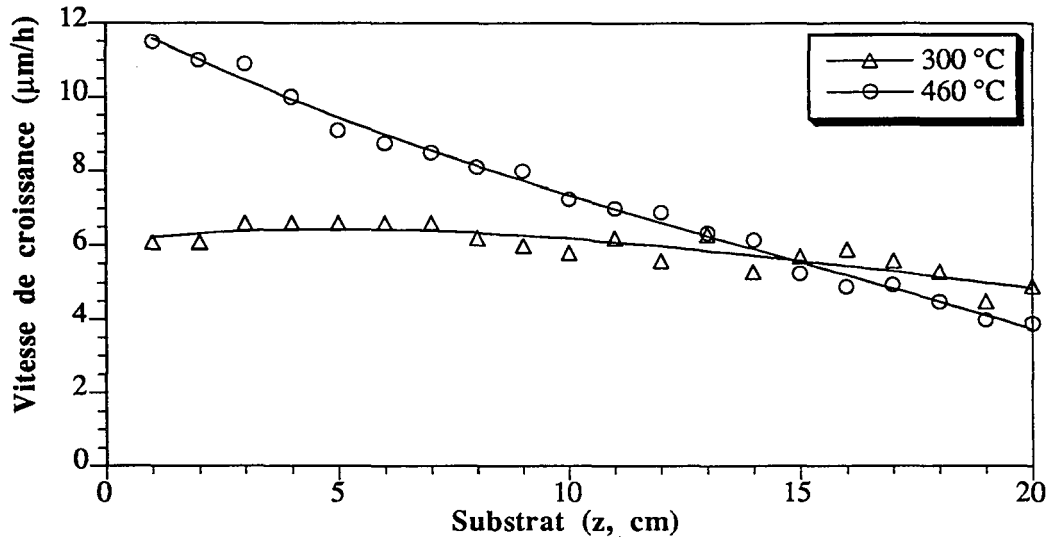


Figure II-9 : Influence de la température d'élaboration sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 µm) - précision vitesse : +/- 0,25 µm/h).

II-3.5. Influence de la pression

La pression totale est l'un des paramètres majeurs de traitement : elle détermine d'une part les conditions de création d'espèces réactives dans le plasma et dans le chlorureur et d'autre part le transport et la consommation des réactifs en phase homogène et hétérogène. Il est par conséquent difficile d'étudier l'influence de la pression sur la cinétique de dépôt, sans considérer son action individuelle dans chacun des mécanismes mis en jeu.

Nous avons mesuré une vitesse moyenne de dépôt maximale pour une pression de travail voisine de 15 hPa (figure II-10). E. Sipp et al. [19] observent une cinétique optimale à 60 hPa, lors de l'élaboration CVD de films de zircone à partir du système $ZrCl_4-H_2-CO_2-Ar$. D'après ces auteurs, la production de zircone pulvérulente est favorisée quand la pression est supérieure à cette valeur. Cet optimum se déplace vers les hautes pressions quand l'écoulement des gaz est accéléré par injection d'un débit supplémentaire d'argon car le taux de dilution des réactifs est accru.

Dans le cas présent, la diminution de la vitesse moyenne de croissance du dépôt, à des pressions inférieures ou supérieures à 15 hPa, pourrait s'expliquer par :

- une moindre création d'espèces réactives dans la décharge micro-ondes. En effet, les densités d'espèces dans le plasma dépendent du taux d'ionisation des gaz, des pertes aux parois et en volume,... Ces caractéristiques sont particulièrement sensibles aux variations de pression dans l'enceinte à décharge,

- le temps de séjour des gaz dans la décharge et la post-décharge (plus faible à haute pression),

- une consommation accrue des espèces réactives dans la post-décharge, sur les paroi de l'enceinte ou dans la phase gazeuse.

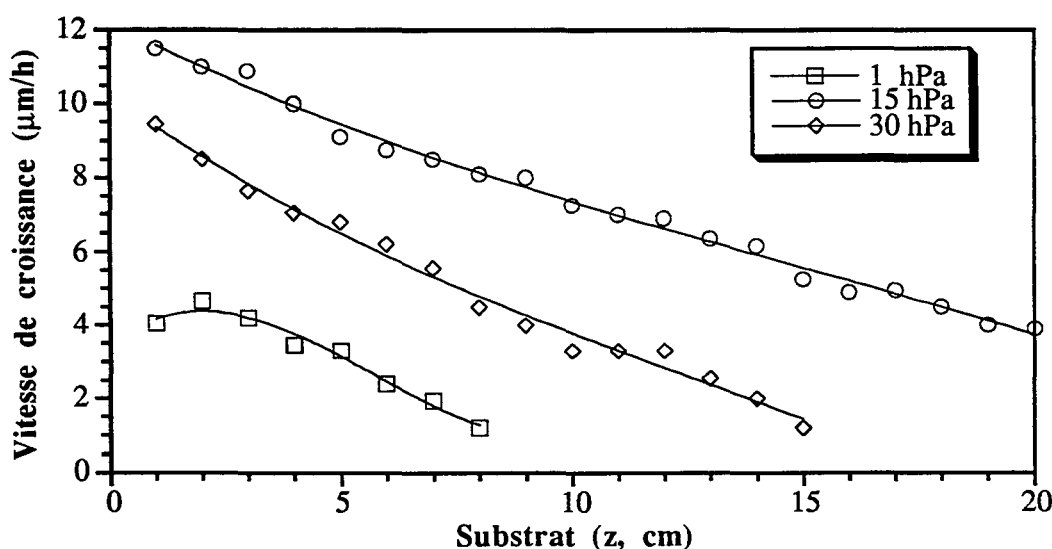


Figure II-10 : Influence de la pression sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence à 460 °C (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 µm) - précision vitesse : +/- 0,25 µm/h).

II-3.6. Influence de la vitesse de transport du mélange $ZrCl_4$ -Ar

Le débit total d'entraînement des gaz dans le réacteur peut être modifié en jouant sur le débit d'argon. Mais comme les caractéristiques du plasma dépendent, entre autres, de la vitesse de transport du mélange O_2 - H_2 -Ar, il est difficile d'établir un lien direct de cause à effet entre ce débit et la cinétique de dépôt, sans considérer les changements intervenant au sein de la phase gazeuse.

La voie annexe d'argon installée entre l'excitateur micro-ondes et le réacteur de dépôt permet cependant d'augmenter la vitesse des gaz, sans modifier la nature de la décharge micro-ondes ni les conditions de synthèse de $ZrCl_4$. Le débit d'argon introduit par cette voie influe

simultanément sur la vitesse d'écoulement des espèces réactives dans le réacteur de dépôt et sur les taux de dilution.

Les expériences montrent, qu'à vitesse d'entraînement des gaz croissante, la distribution des épaisseurs le long de l'échantillon évolue vers un profil uniforme (figure II-11), caractéristique d'une situation où le transport des réactifs en phase gazeuse n'est plus limitant. La cinétique globale du processus de dépôt est alors régie par la vitesse de consommation des réactifs en phase hétérogène.

La dilution accrue des espèces réactives dans l'argon a pour conséquence une diminution de la vitesse moyenne de dépôt car les pressions partielles de ces espèces sont réduites.

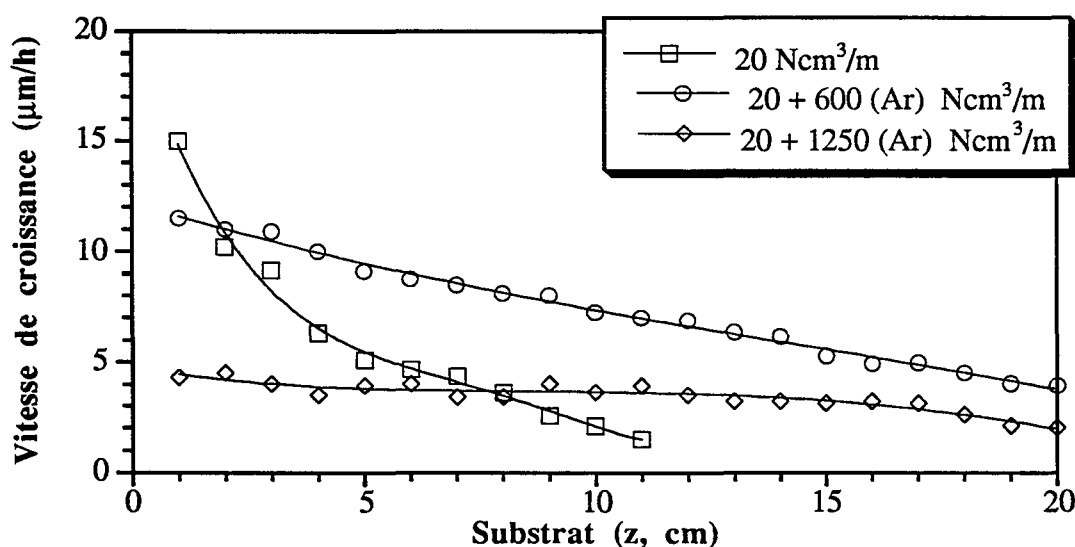


Figure II-11 : Influence de la vitesse de transport du mélange $ZrCl_4$ -Ar sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence à $460\text{ }^\circ\text{C}$ (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- $0,50\text{ }\mu\text{m}$) - précision vitesse : +/- $0,25\text{ }\mu\text{m/h}$).

II-4. CONCLUSION

A ce stade de notre étude, nous avons défini un procédé d'élaboration de films minces de zircone à basse température et en avons caractérisé les éléments fondamentaux. Nous résumons ci-dessous l'ensemble de nos observations.

L'utilisation des post-décharges micro-ondes O_2 -Ar n'est pas appropriée à la synthèse de films minces de zircone, dans les conditions de traitement explorées, car les espèces oxydantes issues du plasma sont, soit insuffisantes, soit trop peu réactives pour oxyder le tétrachlorure de zirconium avec des vitesses de dépôt acceptables, à $1,2\text{ m}$ de l'origine d'excitation des gaz. G. Seiberras et al. [24] ont néanmoins montré que les plasmas micro-ondes d'oxygène peuvent

être très réactifs vis-à-vis de $ZrCl_4$, à condition d'exciter conjointement le tétrachlorure de zirconium et l'oxygène et de placer l'échantillon dans la proche post-décharge.

L'introduction d'hydrogène dans le plasma a pallié ces insuffisances et a permis d'obtenir des vitesses de dépôt comprises entre 5 et 10 $\mu\text{m/h}$ entre 300 °C et 460 °C. L'activation de la réaction de dépôt par les plasmas O_2-H_2-Ar paraît due à la présence d'espèces oxydantes et réactives vis-à-vis de $ZrCl_4$ dans la lointaine post-décharge, comme nous le montrerons au chapitre IV.

Les principales conclusions de cette étude préliminaire sont :

- la quantité moyenne de zircone déposée sur le tube de gainage en Zircaloy-4 :
 - . augmente avec la puissance micro-ondes transmise au plasma,
 - . augmente avec la température de traitement,
 - . est maximale pour des débits respectifs d'oxygène et d'hydrogène de 12 et 25 Ncm^3/mn (à la condition où ces gaz sont simultanément introduits dans le plasma),
 - . est maximale pour une pression totale des gaz d'environ 15 hPa,
- la distribution des épaisseurs du film le long du tube de gainage :
 - . est uniforme à basse température ($T = 300\text{ °C}$),
 - . est décroissante à température supérieure ($T = 460\text{ °C}$),
 - . est uniforme quand la puissance est limitée ($P = 40\text{ W}$),
 - . est décroissante à puissance élevée ($40\text{ W} < P < 130\text{ W}$),
- les conditions d'écoulement des gaz permettent de modifier ces profils de distribution qui évoluent vers un profil uniforme lorsque la vitesse d'écoulement des gaz est accrue.

Cette approche paramétrique initiale nous a donc permis de définir des conditions de décharge adaptée à l'oxydation du tétrachlorure de zirconium en phase hétérogène et conduisant à un rendement de dépôt maximal, dans les conditions de référence retenues. Ce rendement a pu être atteint dans une configuration de traitement particulière où l'échantillon tubulaire est excentré dans le réacteur (le tube de gainage étant placé au contact de la paroi interne du tube de séparation des deux mélanges gazeux réactifs) et mis en rotation autour de son axe de révolution.

L'étude de la distribution spatiale des vitesses de croissance du film de zircone en fonction des paramètres étudiés a montré qu'il est important de contrôler précisément l'écoulement des gaz afin de maîtriser les dépôts sur des échantillons de longueur importante.

Une simulation de l'écoulement des gaz et du régime cinétique de fonctionnement du réacteur, à partir d'une modélisation de la thermique et de l'hydrodynamique des gaz ainsi que des réactions chimiques en phases homogène et hétérogène est la meilleure façon d'acquérir

cette maîtrise. Elle a pu être réalisée à partir d'une approche bidimensionnelle des écoulements, basée sur des expériences de dépôts RPECVD effectuées, dans des conditions paramétriques identiques à celles présentées dans ce chapitre, sur des tubes de gainage en rotation et centrés dans le réacteur.

TROISIEME CHAPITRE

**Modélisation hydrodynamique, thermique et cinétique
du réacteur RPECVD**

III-1. INTRODUCTION

La compréhension de l'ensemble des mécanismes mis en jeu dans l'élaboration de films minces par un procédé de dépôt en phase gazeuse est indispensable pour contrôler et améliorer les conditions de synthèse du produit désiré.

Le fonctionnement d'un réacteur CVD, PECVD ou RPECVD est le plus souvent défini à partir d'une démarche expérimentale visant à déterminer l'évolution de la vitesse de croissance et les composition et structure des films, en fonction des divers paramètres de traitement [19,24] : pressions partielles, pression totale, débits d'espèces réactives, température,...

En terme de cinétique, la vitesse de réaction chimique dépend de la température et des pressions partielles de réactifs dans l'enceinte de dépôt.

Dans le cas d'un réacteur agité, les pressions partielles des réactifs tendent à s'homogénéiser et la vitesse de réaction chimique devient uniforme dans l'enceinte de traitement.

Les propriétés physiques et chimiques des gaz ne sont cependant pas toujours homogènes dans le volume du réacteur, comme dans le cas présent. Cela provient, en partie, du transport forcé des gaz dont la viscosité impose un écoulement non-uniforme dans les sections droites transverses à l'écoulement.

Le comportement hydrodynamique des gaz est régi par la conservation des grandeurs *quantité de mouvement, énergie et masse* et dépendent des paramètres macroscopiques : *vitesse* de chaque espèce, *température, pression et masse volumique* du mélange gazeux. Dans les conditions où le réacteur n'est pas parfaitement agité, la vitesse de croissance du film peut ainsi varier avec la position et l'orientation de l'élément de surface considéré, en fonction de la densité du flux de matière réactive l'atteignant.

Les résultats cinétiques présentés au chapitre II laissaient présager de l'importance des mécanismes de transport des réactifs en phase gazeuse sur le mode de formation de la zircone (en films minces ou sous forme de poudre) et sur sa distribution spatiale dans le réacteur de dépôt.

Ils motivaient donc une recherche plus théorique, visant à qualifier et à quantifier les grandeurs physiques et chimiques qui n'étaient pas directement appréciables par l'expérience, en particulier pour pouvoir extrapoler nos conditions de traitement à un réacteur de géométrie et de dimensions différentes.

Le développement d'un programme de modélisation des écoulements et des cinétiques de réactions chimiques a permis, en ce sens, de prédire les cartographies :

- de températures,

- de vitesses,
- de concentrations en espèces réactives,
- de vitesses de croissance du dépôt.

Cette modélisation a été réalisée par T. Belmonte [30], à partir du logiciel *Flow Simulation* PHOENICS, selon une approche numérique par volumes finis du comportement hydrodynamique, thermique et cinétique du réacteur.

Les premières modélisations, appliquées à nos travaux de synthèse de films minces de zircone, ont été validées sur un ensemble de résultats expérimentaux de référence et ont permis en particulier de déterminer les régimes cinétiques de croissance du dépôt. Le comportement cinétique de notre réacteur a ainsi pu être décrit par la modélisation qui offre désormais la possibilité d'extrapoler nos traitements à d'autres configurations de réacteur.

III-2. CARACTERISTIQUES DE L'ÉCOULEMENT

Nous décrivons, dans ce paragraphe, les principales caractéristiques des écoulements mis en jeu dans notre installation de dépôt, nécessaires à la compréhension des mécanismes de transport en phase gazeuse. Une présentation plus complète des mécanismes hydrodynamiques d'écoulement des gaz est donnée en fin de mémoire (annexe A.2).

Dans nos conditions de pression, le nombre de Knudsen (annexe A.2) calculé est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$. Le système gazeux $ZrCl_4-O_2-H_2-Ar$ peut donc être assimilé à un milieu continu.

Les différents gaz peuvent ainsi être caractérisés par les paramètres macroscopiques de densité, viscosité, conductibilité thermique, chaleur spécifique et diffusivité.

La viscosité des gaz et les gradients de pression agissant sur ceux-ci conditionnent le mouvement du fluide. Ces gradients peuvent avoir une origine naturelle telle que la pesanteur, un gradient de température ou de masse, ou forcée telle que le pompage. Dans le cas présent, le rapport des nombres de Grashoff et de Reynolds (annexe A.2) est suffisamment faible ($Gr/Re^2 = 10^{-3}$) pour qu'on puisse négliger la convection naturelle résultant des gradients de température et de masse dans le réacteur. Le mouvement du fluide est essentiellement assuré par le pompage des gaz dans l'installation et s'effectue donc par convection forcée.

Le nombre de Reynolds, caractéristique de notre écoulement, est suffisamment faible ($Re = 20$) pour garantir un régime d'écoulement laminaire. Ce nombre augmente avec le

rapport des flux de quantité de mouvement induits respectivement sous l'effet des forces de pression (convection) et des forces visqueuses (diffusion).

La distribution des réactifs n'est pas uniforme tout au long de l'écoulement. Le rapport des flux de réactifs déplacés par convection et diffusion (nombre de Peclet (Pe) : annexe A.2) est néanmoins suffisamment important ($Pe > 10$) pour qu'on puisse négliger le phénomène de diffusion dans la direction principale de l'écoulement. Ce qui signifie, en particulier, que les gaz traversent l'installation sous l'action prédominante des forces de convection induites par le pompage. La rétro-diffusion des réactifs et des produits de réaction est négligeable.

III-3. EQUATIONS FONDAMENTALES DE LA MODELISATION

III-3.1. Thermique et hydrodynamique - Equations de conservation

Dans l'hypothèse d'un fluide assimilable à un milieu continu, la vitesse, la température, la pression et la masse volumique des gaz peuvent être déterminées à partir des lois de conservation des grandeurs *quantité de mouvement*, *énergie* et *masse* et la loi des gaz parfaits. Les lois de conservation s'expriment mathématiquement par un système d'équations différentielles couplées décrivant l'évolution de ces trois grandeurs. Nous avons supposé un régime permanent d'écoulement des gaz.

Dans ces conditions, la conservation des trois grandeurs du système s'exprime par (annexe A.2) :

- l'équation de continuité

$$\underbrace{\frac{\partial \rho}{\partial t}}_{=0} + \nabla \rho \bar{v} = 0 \quad (\text{kg/m}^3/\text{s}) \quad (\text{III-1})$$

- l'équation de conservation de la quantité de mouvement

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho \bar{v})}{\partial t}}_{=0} + \nabla \cdot \rho \bar{v} \cdot \bar{v} - \nabla \cdot \bar{\tau} = -\bar{\nabla} P + \rho \bar{g} \quad (\text{kg/m}^2/\text{s}^2) \quad (\text{III-2})$$

où ρ représente la masse volumique du mélange gazeux, \bar{v} la vitesse du fluide, $\bar{\tau}$ le tenseur des contraintes visqueuses, P la pression du gaz et \bar{g} la pesanteur.

- l'équation de conservation de l'énergie

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho H)}{\partial t}}_{=0} + \nabla(\rho H \cdot \bar{v} - k_T \bar{\nabla} T) = S_T \quad (\text{J/m}^3/\text{s}) \quad (\text{III-3})$$

$$\text{avec } H - H_0 = \int C_p dT \quad (\text{J/kg})$$

où C_p représente la chaleur spécifique du mélange gazeux, k_T sa conductibilité thermique, H l'enthalpie et S_T les termes sources de la chaleur.

Ce système de trois équations fait intervenir quatre variables : la vitesse (\vec{v}), la température (T), la pression (P) et la masse volumique (ρ) du mélange gazeux. La loi des gaz parfaits permet de fermer le système d'équations précédent :

$$P = \frac{\rho}{M} RT \quad (\text{III-4})$$

III-3.2. Cinétique - Application à la synthèse des films de zircone par RPECVD

III-3.2.1. Equations de conservation des espèces réactives

Si l'on néglige la diffusion de Soret, le transport des réactifs est déterminé à partir de l'équation de conservation de chaque espèce :

$$(\text{III-3}) \Rightarrow \nabla \cdot (C_i \vec{v} - D_i \nabla C_i) = S_i \quad (\text{mol/m}^3/\text{s}) \quad (\text{III-5})$$

où C_i représente la concentration molaire de l'espèce réactive i , D_i son coefficient de diffusion en phase gazeuse et S_i le terme de consommation des réactifs.

Les propriétés physiques des gaz (viscosité dynamique, coefficient de conductibilité thermique, coefficient de diffusion dans l'argon et chaleur spécifique) et leur dépendance avec la température sont tirées des tables thermochimiques [32].

L'absence de données précises sur le tétrachlorure de zirconium a nécessité un calcul préliminaire des propriétés du gaz, basé sur le modèle des sphères dures, dans l'hypothèse d'un gaz non polaire et d'interactions élastiques entre molécules (Lennard-Jones) [38].

Les propriétés physiques de l'oxygène moléculaire ont été attribuées à l'espèce oxydante issue de la post-décharge micro-ondes.

III-3.2.2. Expression du terme source de consommation chimique des espèces réactives

Notre modélisation cinétique suppose un mécanisme réactionnel analogue à celui de l'oxydation thermique du tétrachlorure de zirconium sous atmosphère neutre d'argon :



$$\text{avec } k = k^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{m}^3/\text{mol/s}) \quad (\text{III-7})$$

où k représente la constante cinétique de la réaction et E (J/mol) son énergie d'activation.

L'oxydation du tétrachlorure de zirconium par une espèce oxydante issue de la post-décharge micro-ondes a été prise en compte en supposant :

- une stoechiométrie de réaction identique à celle de l'oxydation thermique de ZrCl_4 :



où $[\text{O}]$ représente l'espèce oxydante issue de la post-décharge et PR, le produit volatil de réaction.

- une énergie d'activation caractéristique de la réactivité de la post-décharge et un mécanisme réactionnel identique pour les deux réactions en phase hétérogène et homogène, dont les constantes cinétiques associées sont :

$$\begin{cases} k_s^* = k_s^{*0} \exp\left(-\frac{E_s^*}{RT}\right) & \text{en phase hétérogène} \\ k_v^* = k_v^{*0} \exp\left(-\frac{E_v^*}{RT}\right) & \text{en phase homogène} \end{cases} \quad (\text{m}^3/\text{mol/s}) \quad (\text{III-9})$$

Le terme de consommation des réactifs (III-5) peut alors s'exprimer par :

$$S = -\frac{dC_{\text{ZrO}_2}}{dt} = -k_{s,v}^* C_{\text{ZrCl}_4} C_{[\text{O}]} \quad (\text{mol}/\text{m}^3/\text{s}) \quad (\text{III-10})$$

- l'absence de mécanismes additionnels de consommation (ou création) des espèces réactives dans la post-décharge (désexcitation, recombinaison, excitation, dissociation,...).

L'influence des produits de réaction sur les cinétiques est négligée puisqu'on suppose que la désorption du chlore est très rapide (§ II-3.2.). On peut alors définir la vitesse de croissance du dépôt à partir de l'expression :

$$V_s = \frac{de}{dt} = \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} L_y \frac{dC_{ZrO_2}}{dt} = k_s^* \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} L_y C_{ZrCl_4} C_{[O]} \quad (\text{m/s}) \quad (\text{III-11})$$

où e représente l'épaisseur du film de zircone, M_{ZrO_2} la masse molaire de la zircone, ρ_{ZrO_2} sa masse volumique et L_y la longueur de la maille élémentaire suivant l'axe (Oy).

III-3.2.3. Maillage du réacteur et résolution numérique

Le calcul est réalisé à partir d'un maillage 2D de l'installation (56x250 mailles). Ce maillage représente la demi-section longitudinale de l'installation supposée être de révolution (figure III-1).

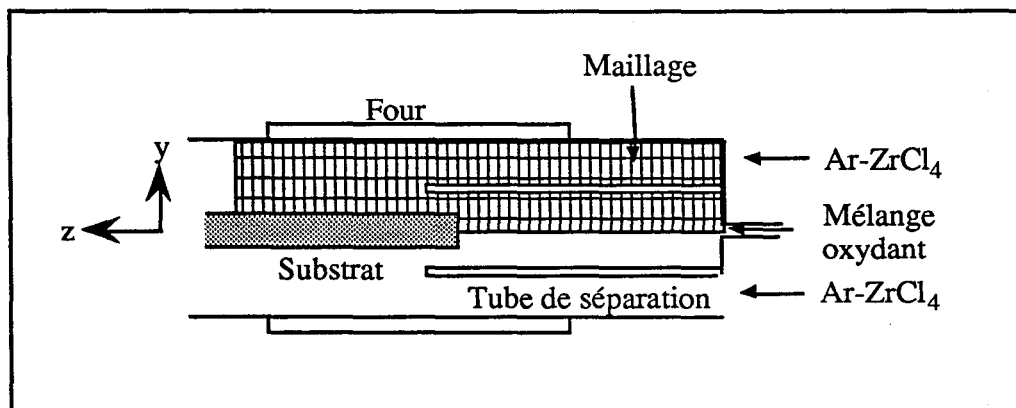


Figure III-1 : Maillage 2D de l'installation RPECVD utilisé pour la modélisation numérique par volumes finis du comportement thermique, hydrodynamique et cinétique du réacteur RPECVD.

La distribution asymétrique du mélange $ZrCl_4$ -Ar dans le tube réacteur ne peut pas être prise en compte dans le calcul et l'échantillon doit alors être centré dans le réacteur (figure II-3). La rotation d'échantillon est également nécessaire car elle permet d'uniformiser le dépôt suivant la cote radiale du substrat.

Remarquons que cette configuration de traitement est équivalente à celle où :

- l'échantillon est immobile,
- la distribution du mélange $ZrCl_4$ -Ar est en rotation et le flux moyen de gaz est uniforme au travers de la section annulaire d'éjection de ce mélange,
- la paroi cylindrique du réacteur est en rotation.

Notre approche théorique du réacteur suppose également que l'échantillon est immobile et que l'écoulement du mélange $ZrCl_4$ -Ar est uniforme dans la section annulaire transverse et parallèle à l'écoulement du mélange oxydant. La rotation de la paroi n'est cependant pas prise en compte et la modélisation ne permettra donc pas de confronter, en toute rigueur, les profils d'épaisseurs sur la paroi du réacteur issus du calcul et de l'expérience.

La diffusion radiale forcée des gaz sous l'effet du mouvement de rotation est négligée car la vitesse de rotation est faible (~ 6 tours/mn).

La résolution des équations de conservation, couplée à celle des équations de consommation chimique des réactifs, fournit les valeurs des grandeurs cinétiques du système : vitesses de consommation des réactifs et formation du dépôt. Ces équations n'ont de solution analytique que dans des cas simples ne correspondant pas à la complexité de notre réacteur. On a donc recours à l'approche numérique.

Dans le cas présent, l'approximation par méthode des volumes finis permet de déterminer, avec une très bonne précision, les cartographies de vitesses, températures, pressions, masses volumiques du mélange et les concentrations de réactifs dans le réacteur.

III-4. RESULTATS DE LA MODELISATION ET CONFRONTATION AVEC LES EXPERIENCES

III-4.1. Données nécessaires au modèle

III-4.1.1. Conditions aux limites

La distribution axiale des températures sur l'échantillon a été préalablement relevée pour des températures de four de 350 et 480 °C. Elle est intégrée aux calculs pour fixer les conditions aux limites sur les surfaces cylindriques de l'échantillon et du réacteur.

La température d'entrée du mélange gazeux $ZrCl_4$ -Ar a été obtenue par mesure de la température de chloruration de l'éponge de zirconium (350 °C).

La température d'entrée de la post-décharge O_2 - H_2 -Ar n'a pu être mesurée dans notre installation. Nous avons utilisé une valeur de 127 °C, température relevée dans une post-décharge micro-ondes Ar-(11%) N_2 par H. Malvos [39], sous une pression de 58 hPa. Nous supposons que cette température est caractéristique d'une post-décharge riche en argon.

Les températures des parois du tube de séparation sont calculées à partir du transfert de chaleur par conduction entre les deux mélanges réactifs au travers de la paroi en quartz [30]. Le quartz étant transparent aux radiations thermiques (son coefficient de transmission est de l'ordre de 95 % dans l'infrarouge), nous n'avons pas pris en compte une éventuelle élévation en

température du tube séparateur sous l'action du rayonnement thermique du four, ce qui constitue, somme toute, une hypothèse peu sévère comme nous le verrons au § III-4.2.1..

La vitesse des gaz a été fixée nulle aux parois.

Les conditions de pression et débits des espèces gazeuses utilisées dans le calcul sont présentées dans le tableau III-1. Ne connaissant pas, a priori, le taux de création de l'espèce oxydante réactive dans le plasma micro-ondes, nous avons choisi un débit de gaz identique au débit d'oxygène de référence (taux de création de l'espèce oxydante réactive de 100 %).

<i>Chlorureur</i>	
débit Cl ₂ (Ncm ³ /mn)	5
débit Ar (Ncm ³ /mn)	17
<i>Décharge micro-ondes</i>	
débit [O]* (Ncm ³ /mn)	12
débit Ar (Ncm ³ /mn)	1000
pression (hPa)	15

Tableau III-1 : Conditions paramétriques utilisées pour les calculs de modélisation des traitements RPECVD (tableau II.1).

* espèce oxydante issue de la post-décharge et prise en compte dans la réaction d'oxydation du tétrachlorure de zirconium.

III-4.1.2. Calcul des constantes cinétiques des réactions chimiques

Les constantes cinétiques des réactions de surface et de volume ont été calculées par ajustement sur deux traitements réalisés à différentes températures (350 et 480 °C - conditions de référence - mélange ZrCl₄-Ar non accéléré : D_{Ar}(voie annexe) = 0 Ncm³/mn), démarche analogue à celle suivie par Y. Akiyama et al. [20]. Cette démarche nécessite une validation obtenue en changeant les conditions expérimentales et en comparant modèle et expérience (§ III-4.2. à III-4.4.).

Les valeurs de constantes, obtenues par ajustement (figure III-2), sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{ll} k_s^* = 5.10^7 \exp\left(-\frac{2.10^4}{RT}\right) & \text{en phase hétérogène} \\ k_v^* = 2.10^8 \exp\left(-\frac{5.8.10^4}{RT}\right) & \text{en phase homogène} \end{array} \right. \quad (\text{m}^3/\text{mol/s}) \quad (\text{III-12})$$

où les énergies d'activation sont exprimées en J/mol.

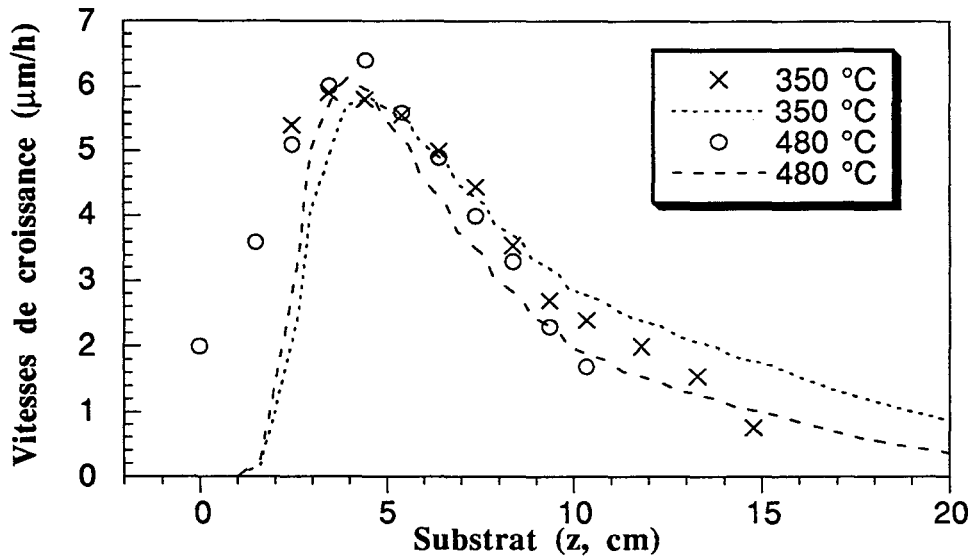


Figure III-2 : Influence de la température sur la vitesse de croissance du dépôt de zircon sur le substrat, mesurée (valeurs discrètes) et calculée (valeurs continues) dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$).

Ces énergies d'activation sont relativement faibles et traduisent une forte propension du tétrachlorure de zirconium à s'oxyder dans la post-décharge $\text{O}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$.

Notons que les épaisseurs moyennes de dépôt sont sensiblement équivalentes à 350 et 480 °C car la vitesse de croissance du film est limitée par la consommation des réactifs en phase gazeuse. En l'absence de réaction en phase homogène, les gains cinétiques résultant d'une élévation de la température du four de 350 à 480 °C seraient respectivement égaux à 1,4 et 2, selon que le transport (évolution en $T^{1,75}$) ou la réaction de dépôt est limitant(e) (Eq. III-12).

Les constantes cinétiques ainsi ajustées ont été conservées pour l'ensemble des calculs présentés dans la suite de cette étude.

III-4.2. Résultats de la modélisation du traitement conduit dans les conditions de référence, à une température de four de 480 °C

III-4.2.1. Thermique du réacteur

La cartographie des températures du réacteur, pour une température de four de 480 °C, est présentée sur la figure III-3.

Les gradients de température en amont du four indiquent que le transfert de chaleur entre le mélange $\text{ZrCl}_4\text{-Ar}$ et la post-décharge, à travers la paroi du tube séparateur, tend à équilibrer la température des gaz.

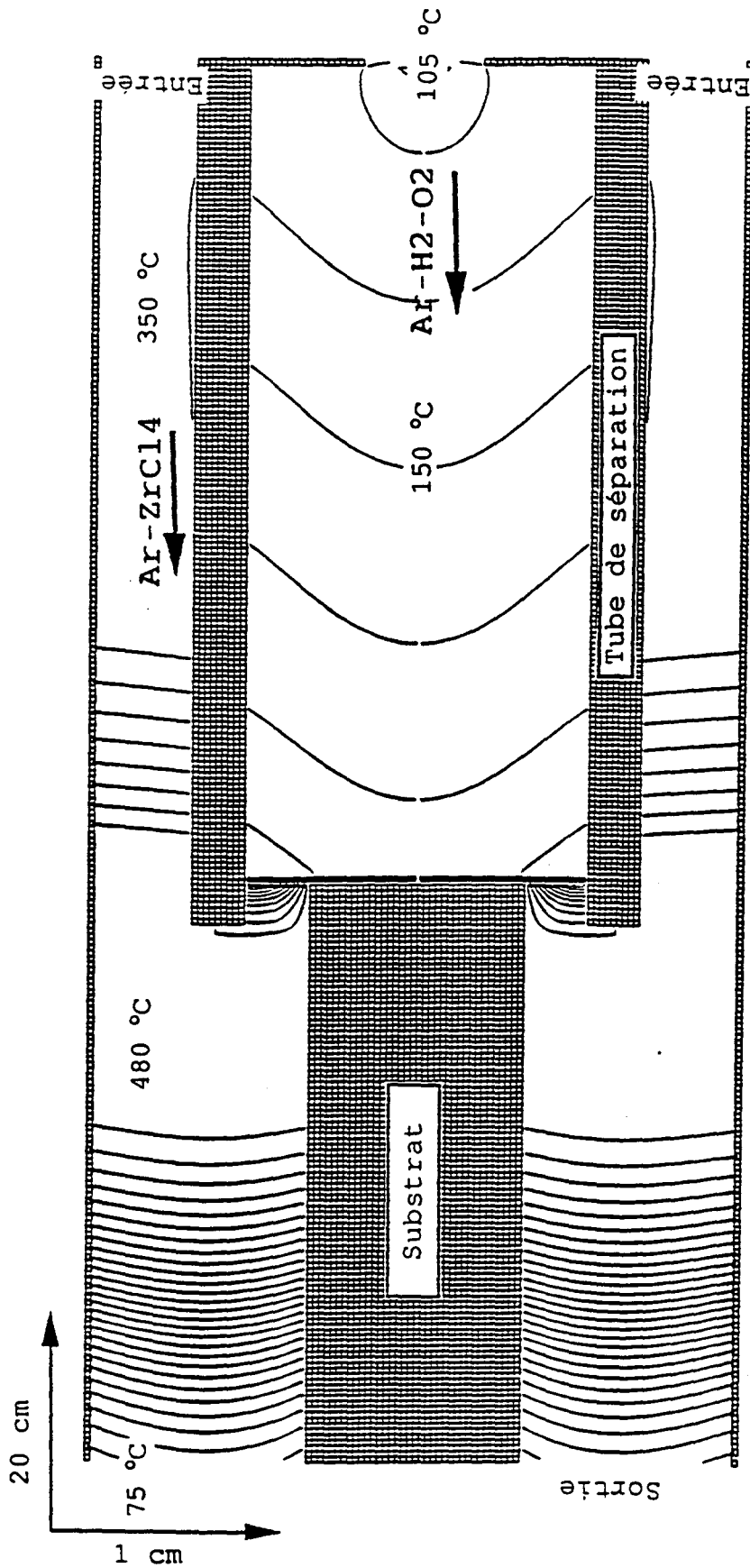


Figure III-3 : Champ de température dans l'installation calculé dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mm}$) pour une température de four de 480 °C.

La distance de transport est cependant trop courte pour assurer l'équilibre isotherme en sortie du tube de séparation. L'écart de température calculé est en effet de 260 °C, à cet endroit. Cet écart s'annule à environ 3 cm en aval, distance caractérisant la zone de mélange des gaz. Le chauffage des gaz est rapide et peu dépendant de leur température respective en amont du four.

La température des gaz est uniforme dans la zone de réacteur chauffée par le four, montrant alors que le fait de négliger l'échauffement radiatif du tube de séparation n'est pas une hypothèse pénalisante.

La cartographie des températures suggère donc que le mode de chauffage résistif de l'échantillon et les conditions d'écoulement des gaz (pression, débits des gaz et géométrie de réacteur) sont adaptés au traitement isotherme de substrats tubulaires de 20 cm de longueur.

Dans de telles conditions, les variations d'épaisseurs observées le long des tubes de Zircaloy-4 ne peuvent être attribuées qu'à la distribution hétérogène des réactifs dans l'enceinte de dépôt.

III-4.2.2. Hydrodynamique du réacteur

La cartographie des vitesses d'écoulement du gaz dans l'enceinte de réaction (figure III-4) montre que le mélange issu de la décharge micro-ondes atteint une vitesse maximale dans le volume délimité par l'échantillon et le tube de séparation. Cette vitesse est de l'ordre de 30 m/s. Le nombre de Reynolds, maximum dans cette région, a pu être calculé ; sa faible valeur ($Re = 20$) indique que le régime d'écoulement des gaz est laminaire.

En sortie du tube séparateur, ce mélange possède une vitesse supérieure à celle du mélange $ZrCl_4$ -Ar, ce qui provoque le transport forcé des réactifs vers la paroi du réacteur.

En aval de la zone de mélange, les gaz s'écoulent parallèlement à la surface de l'échantillon. Dans cette région, le profil radial des vitesses s'est établi et présente une distribution parabolique, caractéristique d'un transport visqueux et stable des gaz, la vitesse moyenne du fluide étant de 7,5 m/s.

Figure III-4 : Détail du champ de vitesse des gaz et des isofractions en $ZrCl_4$ dans la zone de mélange des réactifs, calculés dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) pour un température de four de $480 \text{ }^\circ\text{C}$.

III-4.2.3. Cinétique du réacteur

A partir des profils d'épaisseurs mesurés et reproduits par la simulation (figure III-2), nous observons une rapide augmentation de la vitesse de croissance du dépôt le long de l'échantillon, jusqu'à environ $z = 4$ cm, puis une décroissance caractéristique discutée au chapitre II. Cette variation est due à la position centrée de l'échantillon dans le tube séparateur.

A l'inverse, quand l'échantillon est placé au contact de ce tube, sa surface est directement exposée au flux de tétrachlorure de zirconium minimisant ainsi la zone de mélange des réactifs. L'épaisseur du film de zircone décroît alors de manière monotone le long du tube de Zircaloy-4, dès l'abscisse $z = 0$ cm.

Quand l'échantillon est centré dans le réacteur, le tétrachlorure de zirconium transite par diffusion vers la surface de celui-ci, ce qui expliquerait que la variation de l'épaisseur du dépôt n'est plus monotone suivant l'axe z . Notons que cette situation est analogue au cas où l'un des réactifs se forme en phase gazeuse au cours d'une réaction chimique intermédiaire [20] : la concentration en cette espèce réactive augmente progressivement le long de l'écoulement, lors de sa synthèse, puis décroît par suite de sa consommation.

Cette configuration conduit à un rendement de dépôt sur l'échantillon d'environ 3 %. Cette valeur est inférieure à celle relevée (13 %) dans la configuration de traitement initiale (§ II-3.1.) en raison d'une consommation supérieure des réactifs en phase homogène, dans la zone de mélange des gaz.

Le calcul a permis en outre de prédire l'évolution de la vitesse de dépôt sur la paroi du réacteur (figure III-5).

Les vitesses de croissance du dépôt calculées le long de cette paroi sont élevées et atteignent environ $40 \mu\text{m/h}$ dans la zone de mélange des gaz. La vitesse d'écoulement supérieure du mélange gazeux issu de la décharge tend à convecter les réactifs vers la paroi du réacteur (§ III-4.2.) ce qui se traduit par des épaisseurs de dépôt plus importantes que sur l'échantillon.

Dans l'expérience, la présence d'un film blanc et opaque sur la paroi du réacteur en quartz, dans cette même région, indiquait la présence d'un dépôt de zircone d'épaisseur moyenne supérieure à celle relevée sur l'échantillon (l'aspect translucide du film déposé sur l'échantillon étant plutôt caractéristique de faibles épaisseurs de zircone), la distribution radiale du dépôt n'étant cependant pas uniforme.

Le rendement de dépôt calculé sur la paroi est de 6 %. La consommation complète de ZrCl_4 dans l'enceinte de traitement montre que la consommation des réactifs en phase homogène est dominante, dans la présente configuration.

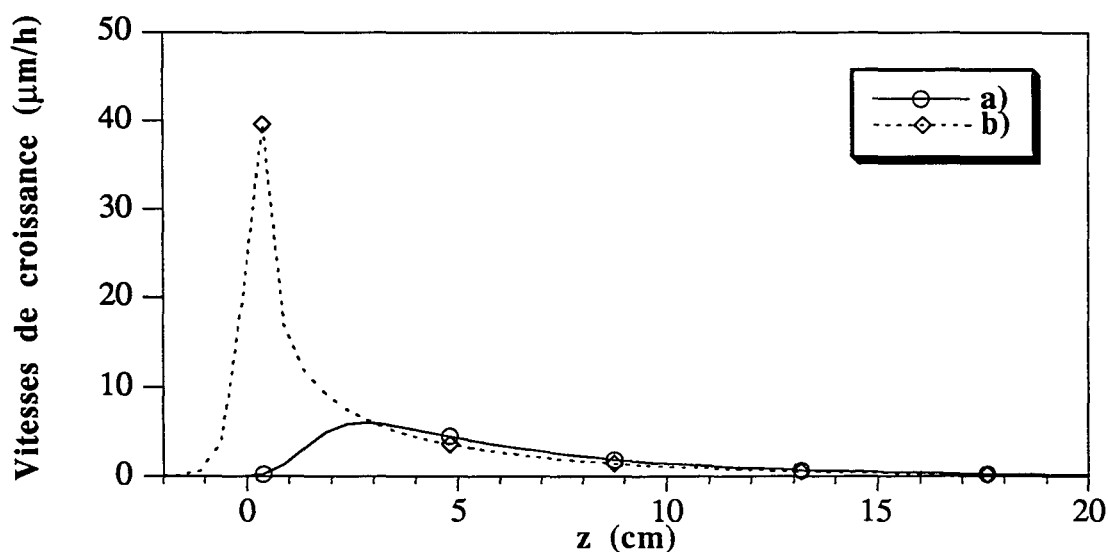


Figure III-5 : Vitesse de croissance du dépôt de zirconium calculée dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à $480 \text{ }^\circ\text{C}$ a) sur le substrat b) sur la paroi du réacteur.

Les résultats de ce premier calcul indiquent donc que les vitesses respectives d'écoulement du mélange $\text{ZrCl}_4\text{-Ar}$ et de la post-décharge conditionnent la répartition du dépôt entre l'échantillon et la paroi du réacteur.

De plus, nous avons remarqué que les dimensions de l'échantillon sont suffisamment importantes, dans nos conditions de traitement, pour modifier l'écoulement des gaz. La position de l'échantillon dans le réacteur joue, par conséquent, un rôle majeur sur la distribution des réactifs dans l'enceinte de dépôt. Nous allons à présent aborder ces deux points.

III-4.3. Influence du débit de ZrCl_4 et de la vitesse de transport du mélange $\text{ZrCl}_4\text{-Ar}$ sur la distribution des réactifs dans le réacteur

III-4.3.1. Influence du débit de ZrCl_4

Trois traitements ont été réalisés dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$), à débit variable de tétrachlorure de zirconium. Les profils d'épaisseurs mesurés et calculés le long de l'échantillon sont présentés sur la figure III-6.

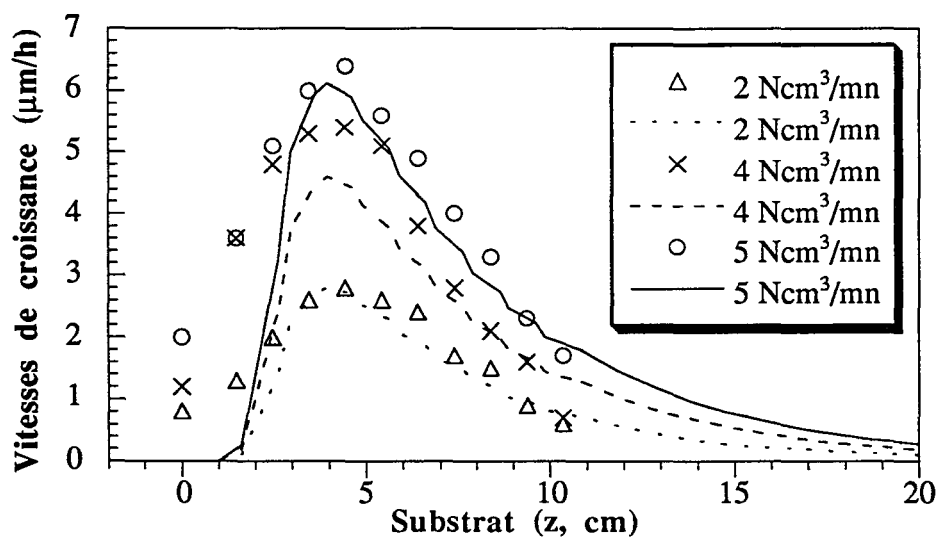


Figure III-6 : Influence du débit massique de tétrachlorure de zirconium sur la vitesse de croissance du dépôt de zircon sur le substrat, mesurée (valeurs discrètes) et calculée (valeurs continues), dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à $480 \text{ }^\circ\text{C}$.

La vitesse moyenne de croissance du dépôt augmente avec le débit de ZrCl_4 car la pression partielle de ce composé est accrue.

L'allure des profils d'épaisseurs évolue peu dans l'intervalle de débit considéré et la cote axiale, pour laquelle l'épaisseur du film est maximale, est la même ($z \sim 4\text{-}5 \text{ cm}$) car les variations de débit sont trop faibles pour modifier les caractéristiques de l'écoulement.

Dans ce même domaine de débit, ZrCl_4 est entièrement consommé dans le réacteur de dépôt car aucune trace de condensât n'est observée en sortie de four. Des débits de tétrachlorure de zirconium supérieurs devraient accroître la vitesse de dépôt de ZrO_2 sur l'échantillon, sans toutefois générer des profils d'épaisseurs uniformes.

III-4.3.2. Influence de la vitesse de transport du mélange $\text{ZrCl}_4\text{-Ar}$

Un traitement a été réalisé dans les conditions de référence, en introduisant un débit supplémentaire de $600 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$ d'argon en amont du chlorureur (figure II.2). L'accélération du mélange $\text{ZrCl}_4\text{-Ar}$ été également prise en compte dans la simulation.

D'après la cartographie des vitesses calculée dans ces nouvelles conditions (figure III-7) :

- la vitesse moyenne des gaz est de $9,5 \text{ m/s}$ dans le four,
- le profil radial des vitesses est également parabolique et uniforme au delà d'une distance de mélange des gaz d'environ 3 cm ,

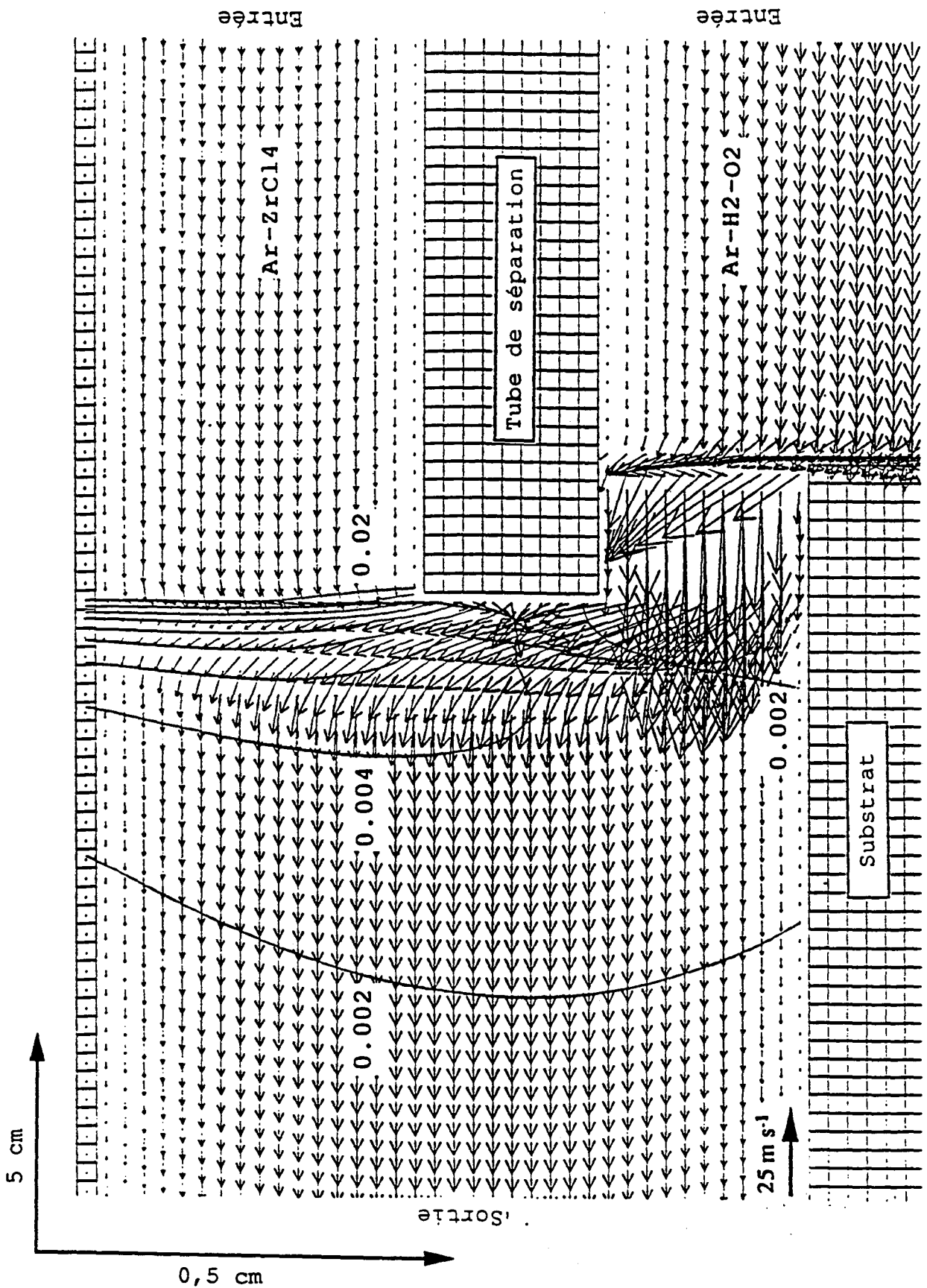


Figure III-7 : Détail du champ de vitesse et des iso fractions en $ZrCl_4$ dans la zone de mélange des réactifs, calculés dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 600 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) pour un température de four de 480°C .

- le nouveau nombre de Reynolds ($Re = 30$) indique que le régime de transport des gaz reste laminaire dans toute l'installation.

L'augmentation de la vitesse d'écoulement du mélange $ZrCl_4$ -Ar ne modifie pas sensiblement les caractéristiques de l'écoulement. En revanche, elle favorise un écoulement axial des gaz dans la zone de mélange, qui tend à réduire la convection des réactifs vers la paroi, comme l'indiquent explicitement les profils d'épaisseur calculés et ceux mesurés sur l'échantillon (figures III-8 et 9).

La simulation, bien vérifiée par l'expérience, montre qu'une augmentation de la vitesse de transport du mélange $ZrCl_4$ -Ar a pour effet d'augmenter l'épaisseur du dépôt sur la surface de l'échantillon et de la réduire sur la paroi du réacteur. Les rendements de dépôt calculés sont respectivement de 5 et 3 % sur l'échantillon et la paroi.

Dans l'expérience, le "blanchiment" du tube réacteur en quartz dans la zone de mélange des gaz est effectivement plus faible.

Par ailleurs, la dilution des réactifs, dans un volume total d'argon supérieur, n'a pas pour résultat de réduire la vitesse moyenne de croissance du film sur l'échantillon (Eq. III-11), l'effet de dilution étant compensé par le gain de réactifs non consommés sur la paroi du réacteur.

L'introduction d'un débit d'argon supplémentaire permet donc d'ajuster la vitesse d'écoulement du mélange $ZrCl_4$ -Ar à celle de la post-décharge de manière à limiter la dispersion des réactifs vers la paroi du réacteur.

Il est donc possible de modifier la distribution des épaisseurs de film le long de l'échantillon, en agissant directement sur l'écoulement des gaz, sans altérer les conditions de synthèse des espèces réactives dans la décharge micro-ondes et dans le chlorureur.

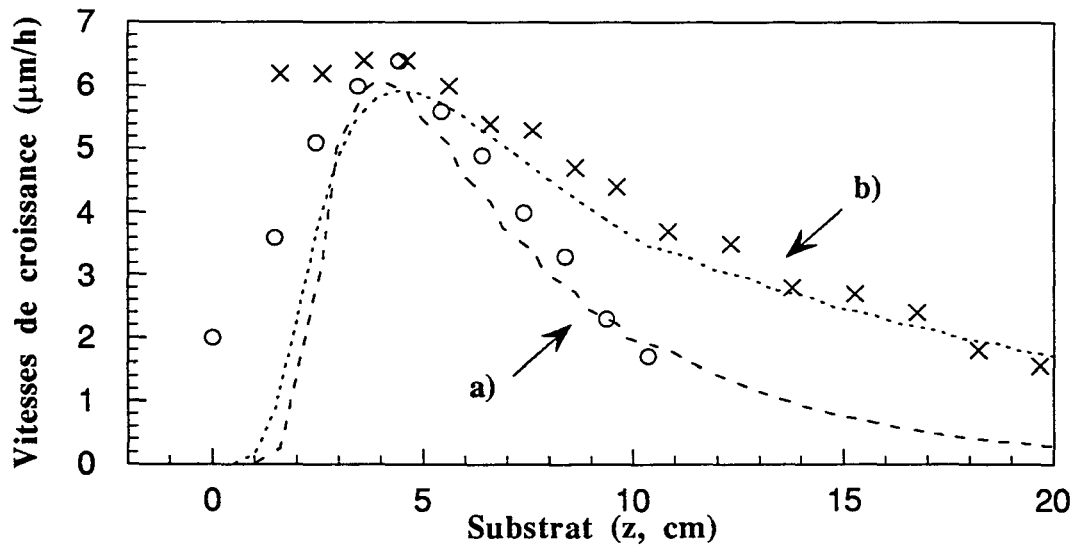


Figure III-8 : Influence du débit du mélange $ZrCl_4$ -Ar sur la vitesse de croissance du dépôt de zircon sur le substrat, mesurée (valeurs discrètes) et calculée (valeurs continues), dans les conditions de référence à $480\text{ }^\circ\text{C}$ a) $D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0\text{ Ncm}^3/\text{mn}$ b) $D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 600\text{ Ncm}^3/\text{mn}$.

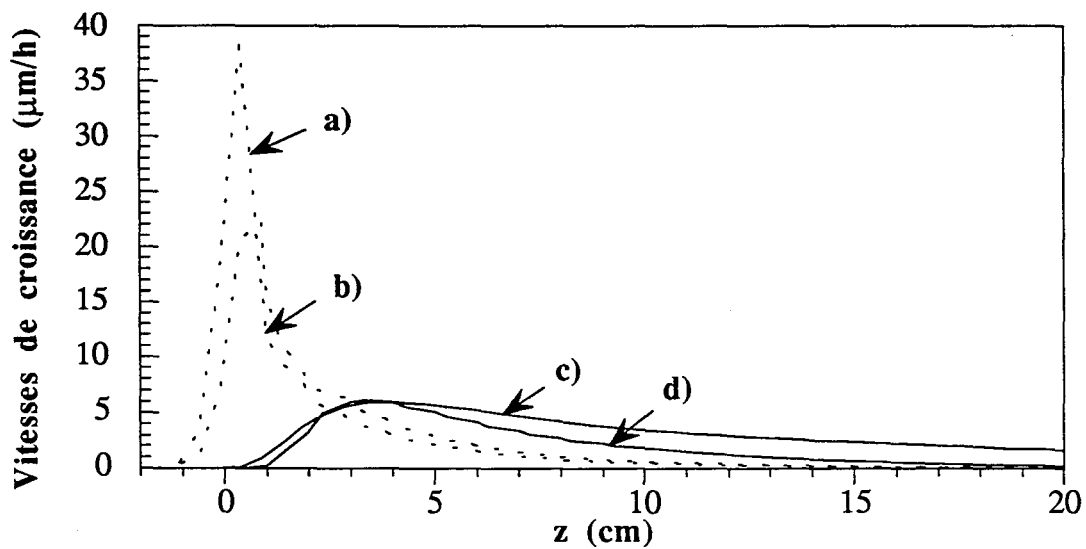


Figure III-9 : Vitesse de croissance du dépôt de zircon calculée dans les conditions de référence à $480\text{ }^\circ\text{C}$ a) sur la paroi du réacteur ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0\text{ Ncm}^3/\text{mn}$) b) sur la paroi du réacteur ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 600\text{ Ncm}^3/\text{mn}$) c) sur le substrat ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0\text{ Ncm}^3/\text{mn}$) d) sur le substrat ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 600\text{ Ncm}^3/\text{mn}$).

III-4.4. Influence de la position de l'échantillon sur la distribution des réactifs dans le réacteur

Un traitement a été réalisé dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) en plaçant l'échantillon 3 cm en retrait du tube de séparation (figure II-4.a).

La position de l'échantillon a été prise en compte dans la simulation, après modification du maillage du réacteur.

Les résultats de l'expérience et des calculs montrent que la distribution des épaisseurs de film le long des tubes de Zircaloy-4 est peu dépendante de la position de l'échantillon, dans les deux situations envisagées (figure III-10).

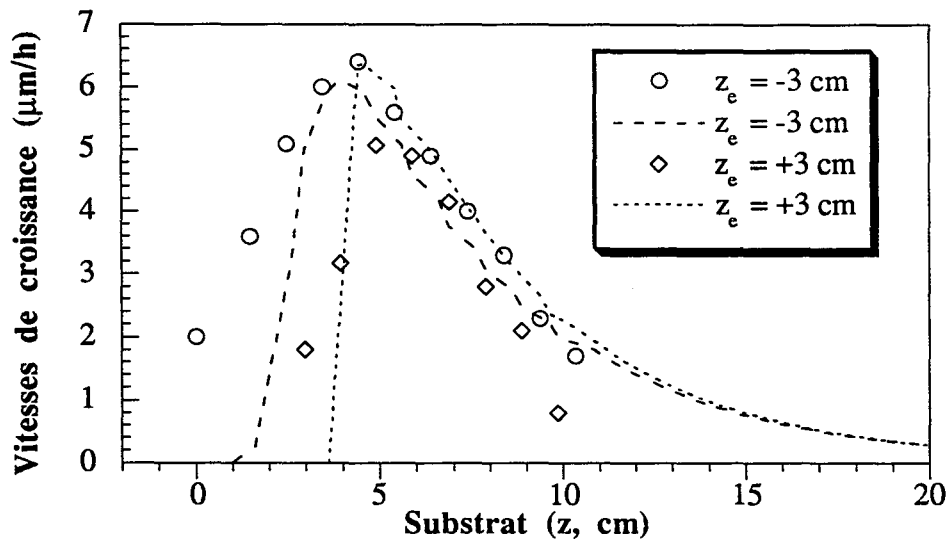


Figure III-10 : Influence de la position du substrat sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur celui-ci, mesurée (valeurs discrètes) et calculée (valeurs continues), dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à 480 °C.

D'après la simulation, la quantité de zircone déposée sur la paroi de quartz est inférieure à celle relevée dans le cas d'un échantillon pénétrant de 3 cm à l'intérieur du tube séparateur (figure III-11), ce qui a été confirmé expérimentalement.

Le tube séparateur n'étant plus partiellement obturé par l'échantillon, la vitesse d'éjection de la post-décharge, au sortir de celui-ci, est plus faible et la dispersion des réactifs vers la paroi du réacteur est par conséquent réduite dans la zone de mélange des gaz (figure III-12).

Un dépôt est néanmoins observé sur la paroi en quartz en aval de la zone de mélange, dans une région où l'écoulement des gaz est perturbé par l'extrémité frontale de l'échantillon.

Dans les deux configurations envisagées, la position de l'échantillon joue un rôle manifeste sur la distribution des réactifs sur la paroi du tube réacteur, sans affecter notablement le profil d'épaisseur du film de zirconium sur l'échantillon.

Remarquons aussi que la masse totale de zirconium formée par réaction en phase hétérogène est sensiblement inférieure quand l'échantillon est placé en retrait du tube séparateur. Une quantité supérieure de réactifs gazeux serait donc consommée en phase gazeuse, avant d'atteindre l'échantillon.

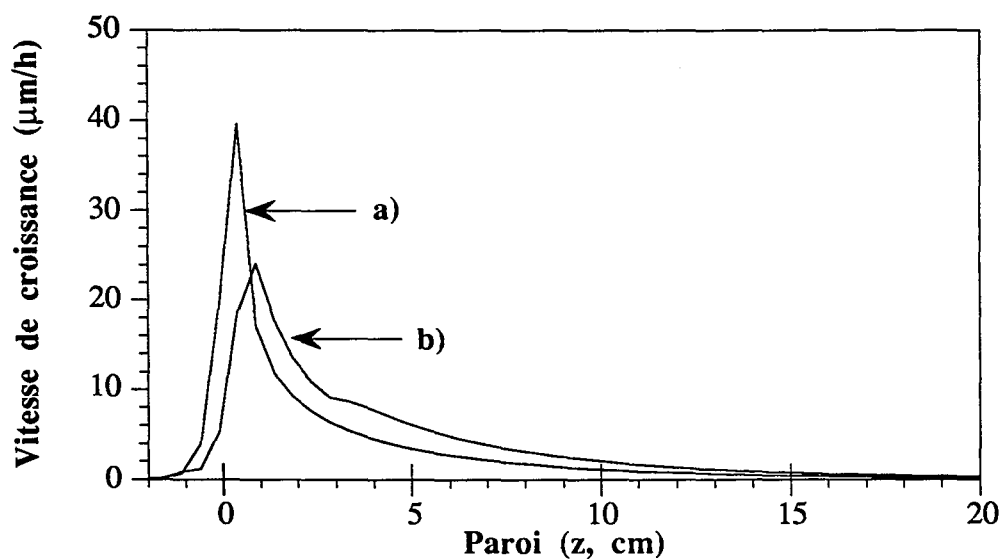


Figure III-11 : Vitesse de croissance du dépôt de zirconium sur la paroi du réacteur, calculée dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à $480 \text{ }^\circ\text{C}$ a) substrat centré et pénétrant de 3 cm dans le tube de séparation b) substrat centré et placé à 3 cm en retrait du tube de séparation.

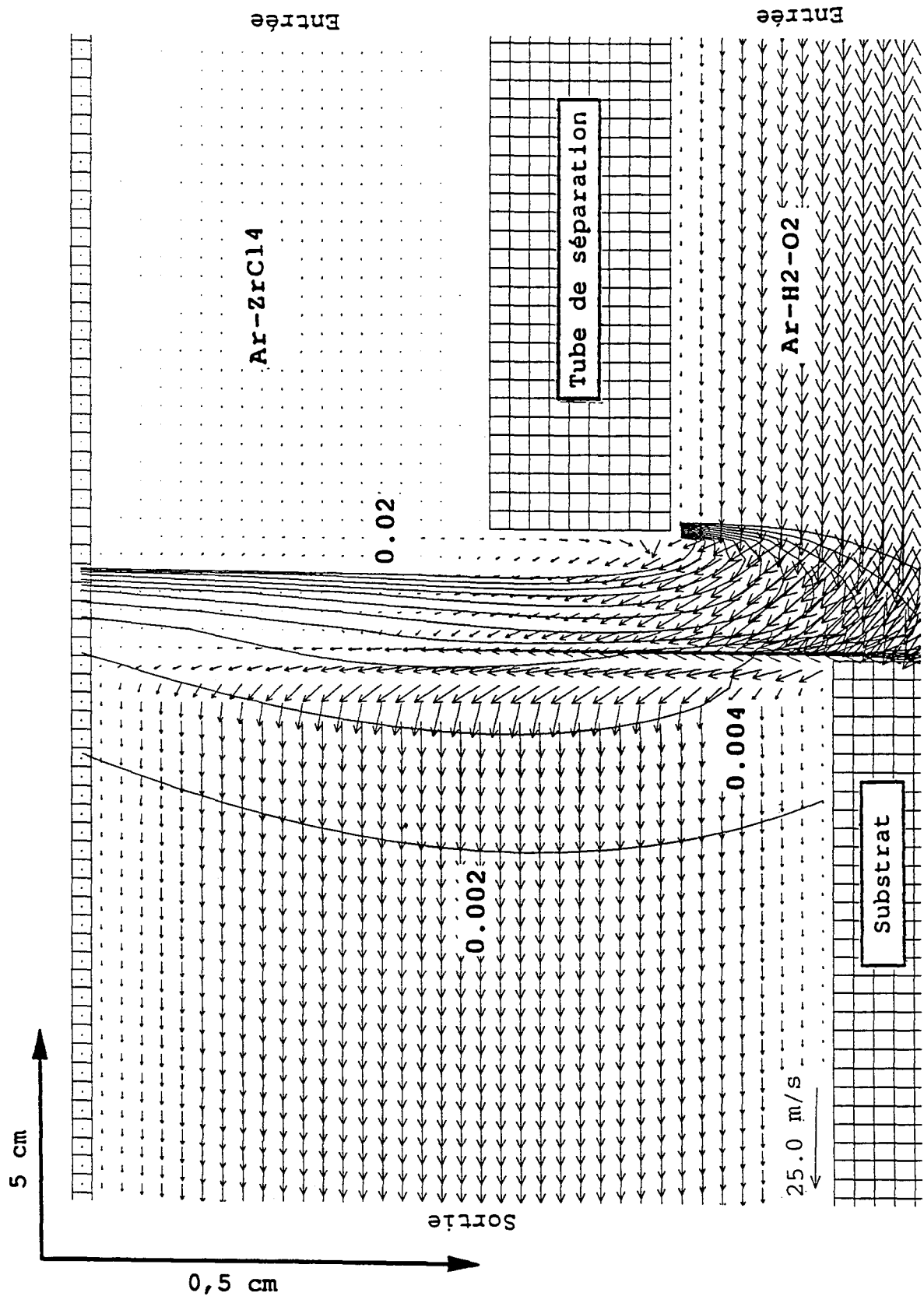


Figure III-12 : Détail du champ de vitesse des gaz et des isofractions en $ZrCl_4$ dans la zone de mélange des réactifs, calculés dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) pour un température de four de $480 \text{ }^\circ\text{C}$. Substrat placé 3 cm en retrait du tube de séparation.

III-5. DETERMINATION DES ETAPES CINETIQUEMENT LIMITANTES

L'étude du régime cinétique d'un enchaînement complexe de plusieurs mécanismes de transport de masse et de réactions chimiques vise à déterminer la nature du processus élémentaire imposant sa cinétique à celle de la croissance du dépôt.

Les conditions cinétiques de dépôt déterminent, entre autres, la pression partielle des réactifs à l'interface solide-gaz dont dépendent la vitesse de croissance du film et ses caractéristiques microstructurales (§ V-4.2.1.1.). L'étude de l'évolution de la vitesse de croissance du film en fonction de la température permet de qualifier la nature du régime cinétique de dépôt. Dans notre cas, la vitesse de croissance du film dépend de l'élément de substrat considéré, même si la température est uniforme dans l'enceinte de traitement, ce qui rend difficile une telle étude.

Les régimes cinétiques de dépôt ont néanmoins pu être qualifiés par la simulation en modifiant, dans les calculs, les conditions cinétiques de transport des gaz.

Des calculs ont été réalisés pour différentes valeurs des coefficients de diffusion du tétrachlorure de zirconium et de l'espèce oxydante (valeurs n'ayant aucune signification physique précise), qui ont permis d'évaluer l'influence de la mobilité des précurseurs sur la vitesse de croissance calculée du dépôt de zircone. L'avantage de cette approche est que les conditions de température et de pression dans l'enceinte de traitement ne sont pas affectées par ces modifications.

Par ailleurs, une telle étude n'était pas envisageable par l'expérience étant donnée l'impossibilité pratique de modifier les paramètres physiques que sont les coefficients de diffusion.

III-5.1. Influence de la vitesse de diffusion des réactifs en phase gazeuse sur la vitesse de croissance du dépôt

Les profils des vitesses de croissance du dépôt ont été calculés sur l'échantillon et sur la paroi du réacteur dans les conditions de traitement de référence (480 °C - D_{Ar} (voie annexe) = 0 Ncm³/mn), d'après les valeurs de coefficients de diffusion du tableau III-2.

La simulation montre que la réduction du coefficient de diffusion de l'espèce oxydante a pour effet d'augmenter l'épaisseur du dépôt sur l'échantillon (figures III-13), du fait d'une consommation moindre des réactifs dans la zone de mélange des gaz, où la vitesse maximale de dépôt chute de 40 à 30 µm/h sur la paroi du réacteur (figure III-14).

Coefficients de diffusion (m ² /s)	Coefficients modifiés n°1	Coefficients modifiés n°2
$D_{[O]_{réf.}} = 8,8 \cdot 10^{-5} \frac{T^{1,75}}{P}$	$D_{[O]} = 1/2 D_{[O]_{réf.}}$	$D_{[O]} = D_{[O]_{réf.}}$
$D_{[ZrCl_4]_{réf.}} = 6,0 \cdot 10^{-5} \frac{T^{1,75}}{P}$	$D_{[ZrCl_4]} = D_{[ZrCl_4]_{réf.}}$	$D_{[ZrCl_4]} = 1/2 D_{[ZrCl_4]_{réf.}}$

Tableau III-2 : Coefficients de diffusion dans l'argon du tétrachlorure de zirconium et de l'espèce oxydante issue de la décharge micro-ondes pour différentes conditions de simulation.

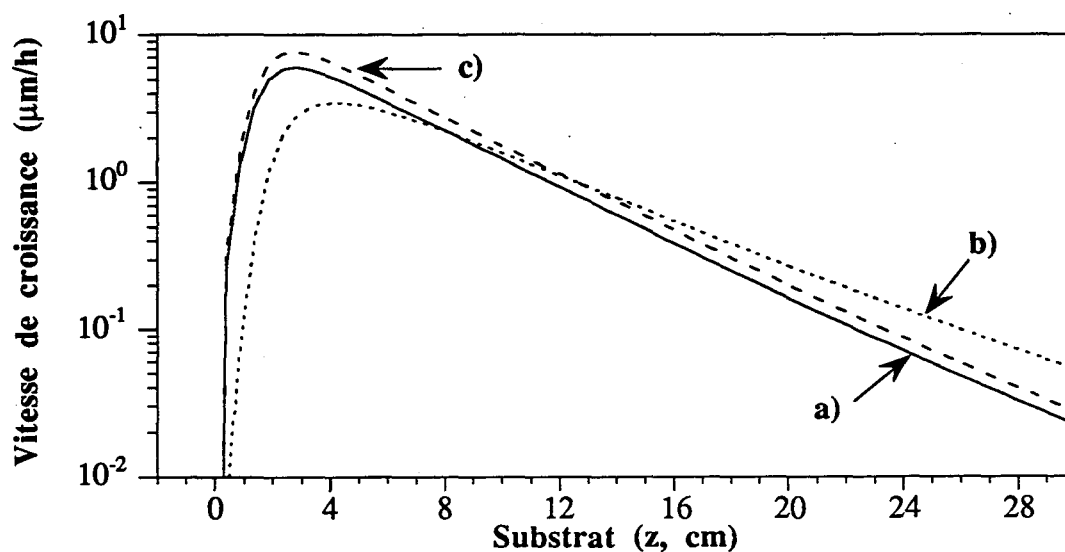


Figure III-13 : Vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, calculée dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à 480 °C, avec les valeurs de coefficients de diffusion suivants :

a) $D_{[O]_{réf.}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{réf.}}$. b) $D_{[O]_{réf.}}$ et $1/2 D_{[ZrCl_4]_{réf.}}$. c) $1/2 D_{[O]_{réf.}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{réf.}}$.

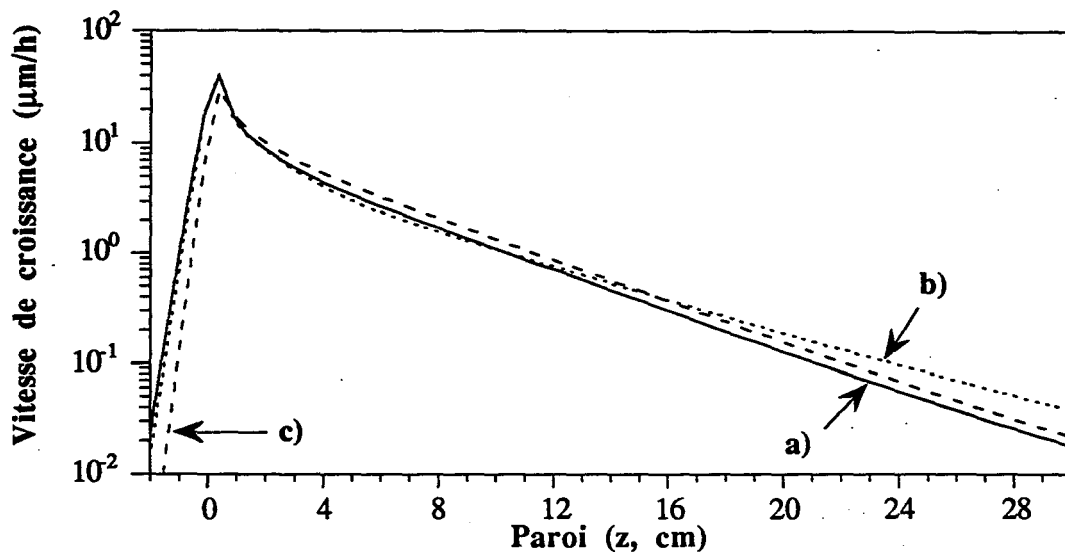


Figure III-14 : Vitesse de croissance du dépôt de zirconium sur la paroi, calculée dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à $480 \text{ }^\circ\text{C}$, avec les valeurs de coefficients de diffusion suivants :

a) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. b) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $1/2D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. c) $1/2D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$.

La réduction du coefficient de diffusion de $ZrCl_4$ abaisse la vitesse de croissance calculée du dépôt sur la partie amont de l'échantillon car la diminution de la vitesse de diffusion de cette espèce pénalise son transport, de la section annulaire d'éjection du mélange $ZrCl_4$ -Ar vers la zone centrale du réacteur. En revanche, la quantité de réactifs ainsi économisée est transportée par convection vers l'aval du réacteur où les vitesses de croissance augmentent sur l'échantillon et sur la paroi du réacteur.

Le transport des réactifs en phase gazeuse est affecté par la modification des coefficients de diffusion (lois de Fick) et la nature du régime cinétique de dépôt déterminera donc l'influence limitante ou non de ce transport sur la vitesse de croissance du film. De manière générale, le transport des gaz sera limitant (régime diffusionnel) si la variation, de l'un au moins, des coefficients de diffusion des espèces réactives affecte le gradient axial des épaisseurs de film. La réaction chimique de dépôt sera limitante le cas échéant (régime chimique).

III-5.2. Approche analytique des régimes cinétiques de dépôt

Si nous exceptons la zone de mélange des gaz où la croissance du dépôt est globalement régie par la diffusion des réactifs gazeux injectés séparément dans le réacteur, nous remarquons que les profils de vitesses précédents présentent en commun une queue de distribution quasi-linéaire en coordonnées semi-logarithmiques. Cette particularité traduit une décroissance de la vitesse de dépôt le long du réacteur de type exponentielle, caractéristique de la consommation progressive des réactifs le long du réacteur. Un tel comportement nous a incités à développer un calcul analytique de croissance du film pour interpréter plus aisément les résultats du modèle numérique en terme de régimes cinétiques. Cette approche nous a permis de déterminer l'influence des cinétiques de transport et de réactions chimiques sur la pente de ces droites (en coordonnées semi-logarithmiques) et de qualifier, par la même occasion, la nature des régimes cinétiques de dépôt.

Pour ce calcul, nous avons fait les hypothèses, suggérées par la simulation, que dans la région aval du réacteur ($8 \text{ cm} < z < 30 \text{ cm}$) :

- la température des gaz et leurs vitesses sont uniformes le long de l'écoulement (§ III-4.2.1. et III-4.2.2.), ce qui implique que la constante cinétique k_s^* et la vitesse moyenne de transport des gaz v_z demeurent constantes

- la réaction en phase homogène devient négligeable car les taux de dilution des réactifs sont importants du fait des faibles concentrations moyennes en espèces réactives (vitesses de dépôt faibles sur l'échantillon et sur la paroi).

Dans ces conditions, nous avons pu déterminer une loi analytique de distribution des vitesses de croissance du film le long de l'échantillon, en réduisant l'écoulement des gaz à un écoulement uniforme et unidirectionnel.

Ainsi, en posant
$$\begin{cases} v_z = dz / dt \\ \Delta C = (C_{[O]}^0 - C_{ZCl_4}^0) > 0 \end{cases}$$

et compte tenu de l'équation III-11, le profil des vitesses est donné par :

$$V_s = \frac{de}{dt} = A \Delta C^2 \left[\frac{\left(\frac{C_{ZCl_4}^0}{C_{[O]}^0} \right) \exp\left(-\frac{k_s^*}{v_z} \Delta C \cdot z\right)}{\left(1 - \left(\frac{C_{ZCl_4}^0}{C_{[O]}^0} \right) \exp\left(-\frac{k_s^*}{v_z} \Delta C \cdot z\right) \right)^2} \right] \quad (m) \quad (III-13)$$

$$\text{avec } A = k_s^* \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} L \quad (\text{m}^7/\text{mol}^2) \quad (\text{III-14})$$

où L représente le diamètre hydraulique, $C_{ZrCl_4}^0$, $C_{[O]}^0$ les concentrations en espèces réactives à l'origine ($z = 0$) de l'écoulement et ΔC l'écart de concentration[†].

Les profils de vitesses calculés pour $C_{[O]}^0 = 1$ et deux valeurs arbitraires différentes de l'écart de concentration ΔC (0,20 et 0,25) montrent que (figure III-15) :

- la queue de distribution des profils est linéaire en représentation semi-logarithmique :

$$\text{Quand } \frac{k_s^* z}{v_z} \gg 1, \quad V_s \approx A \Delta C^2 \left(\frac{C_{ZrCl_4}^0}{C_{[O]}^0} \right) \exp \left(- \frac{k_s^* \Delta C \cdot z}{v_z} \right) \quad (\text{III-15})$$

$$\Rightarrow \ln(V_s) \approx \ln \left(A \Delta C^2 \left(\frac{C_{ZrCl_4}^0}{C_{[O]}^0} \right) \right) - \frac{k_s^* \Delta C \cdot z}{v_z} \quad (\text{III-16})$$

- la pente de ces droites diminue quand v_z augmente ou k_s^* et ΔC diminuent.

Ce dernier résultat est particulièrement intéressant car il montre explicitement que les concentrations en réactifs à l'interface déterminent l'inclinaison des profils de vitesses. Il met directement en évidence l'influence d'une réduction des coefficients de diffusion de l'espèce oxydante ou de $ZrCl_4$ sur les concentrations d'espèces à l'interface.

La simulation, elle, montrait que la réduction du coefficient de diffusion de l'espèce oxydante n'affecte pas l'inclinaison des profils de vitesses le long de l'échantillon et de la paroi du réacteur, bien qu'elle influence le transport en phase gazeuse (§ III-5.2.). L'écart de concentration ΔC n'est donc pas modifié (III-16) et la concentration en espèce oxydante est alors à sa valeur de saturation à la surface de l'échantillon et de la paroi ; cette valeur ne dépend que de la cinétique de dépôt.

La réduction du coefficient de diffusion de $ZrCl_4$ a un effet analogue sur la partie centrale de la paroi du réacteur ($8 \text{ cm} < z < 15 \text{ cm}$). En revanche, nous observons que la pente des profils de vitesses est affectée le long de l'échantillon et de la partie aval de la paroi. L'inclinaison plus faible des profils traduit une diminution de l'écart de concentration ΔC (III-16), résultant de l'augmentation de la concentration en $ZrCl_4$ sur les surfaces concernées (§ III-5.1.). La concentration en $ZrCl_4$ n'a donc pas atteint sa valeur de saturation sur ces surfaces puisqu'elle dépend du transport de l'espèce en phase gazeuse.

[†] L'écart des concentrations entre l'espèce oxydante et le tétrachlorure de zirconium demeure constant le long de l'écoulement car ces réactifs sont consommés en proportions identiques (III-8).

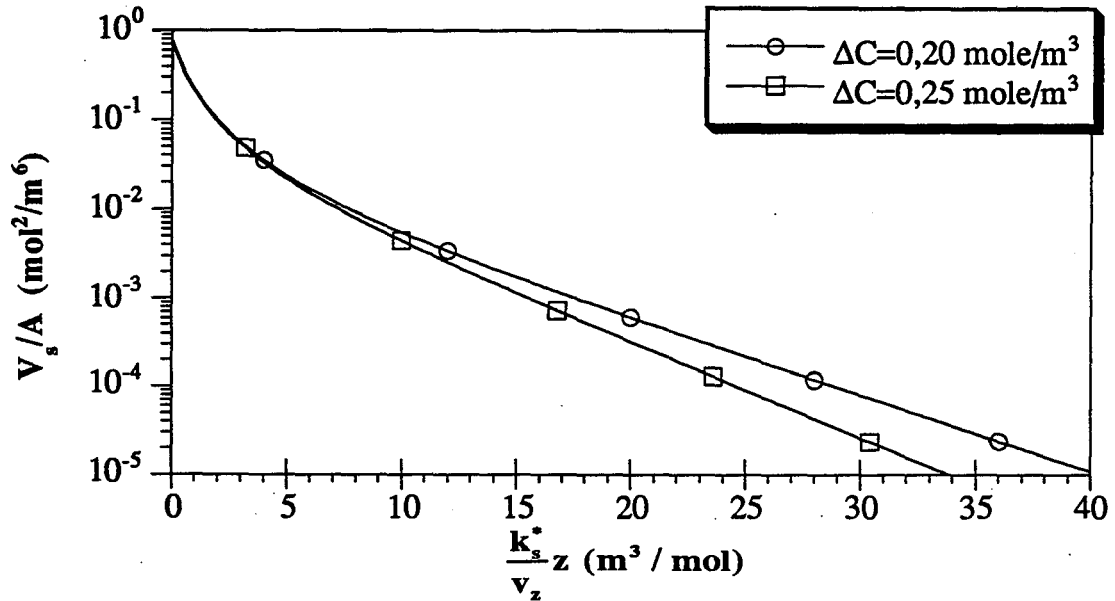


Figure III-15 : Vitesse de croissance du dépôt de zircon sur le substrat ou la paroi, calculée analytiquement d'après l'équation (III-14) pour $C_{[O]}^0 = 1 \text{ mol/m}^3$ et deux valeurs différentes de l'écart de concentration $\Delta C = (C_{[O]}^0 - C_{ZrCl_4}^0)$.

Le régime cinétique de dépôt peut ainsi être qualifié de diffusionnel sur l'ensemble de la surface de l'échantillon car le transport de l'une au moins des espèces réactives est limitant.

Le régime cinétique de dépôt est chimique le long de la partie centrale de la paroi du réacteur car la vitesse de croissance du film n'est pas limitée par le transport des deux espèces réactives.

La présentation semi-logarithmique des profils de vitesses calculés pour différents coefficients de diffusion des espèces réactives offre donc la possibilité de qualifier le régime cinétique de dépôt d'après l'évolution de la pente du tracé des vitesses de dépôt (côtes 8 à 30 cm).

Toutefois, l'approche analytique est inadaptée à l'interprétation des résultats expérimentaux pour des côtes inférieures à 8 cm, c'est à dire dans la zone où l'essentiel du revêtement est obtenu. En ce sens, le modèle numérique a l'avantage de fournir une description beaucoup plus complète mais également plus complexe du réacteur, tenant compte du mélange des gaz et de la réaction en phase homogène.

III-5.3. Influence des paramètres de traitement sur les régimes cinétiques de dépôt

Une série supplémentaire de simulations, basées sur l'influence des conditions paramétriques précédemment explorées (§ III-4.), a été effectuée.

Un résumé synthétique des principaux résultats est présenté ci-dessous, leur analyse détaillée étant exposée dans la référence [40].

III-5.3.1. Influence de la température

La comparaison des profils d'épaisseurs calculés pour des températures de four de 350 °C (figure III-16) et 480 °C (figure III-13) montre que l'inclinaison du profil diminue en queue de distribution, quand la constante cinétique k_1^* est réduite (Eq. III-9 et III-16).

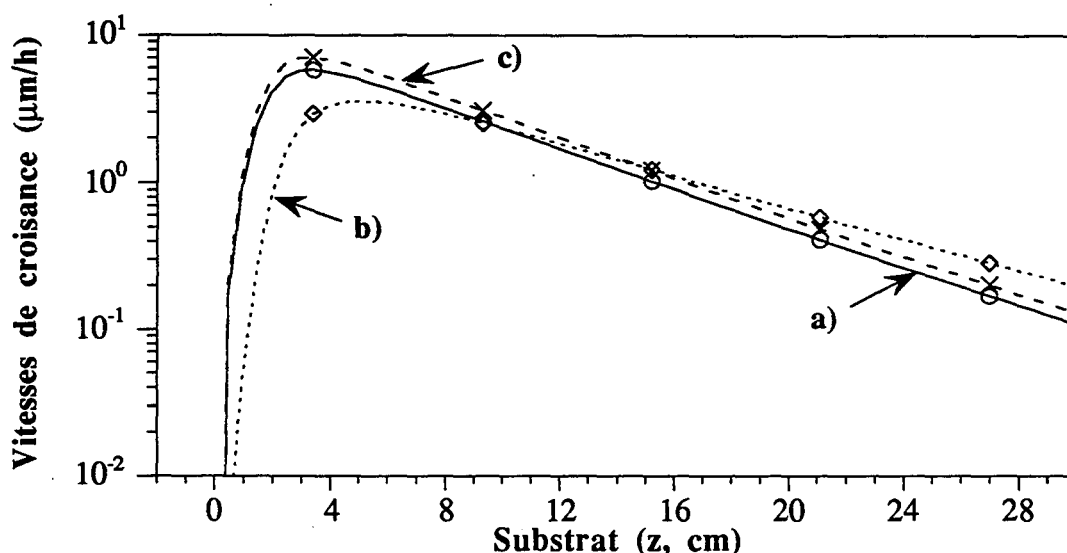


Figure III-16 : Vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, calculée dans les conditions de référence (D_{Ar} (voie annexe) = 0 Ncm³/mn) à 350 °C, avec les valeurs de coefficients de diffusion suivants :

a) $D_{[O]_{réf.}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{réf.}}$. b) $D_{[O]_{réf.}}$ et $1/2D_{[ZrCl_4]_{réf.}}$. c) $1/2D_{[O]_{réf.}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{réf.}}$.

La réduction successive des coefficients de diffusion n'a pas mis en évidence de différence entre les limitations cinétiques à 350 et 480 °C. Il semble néanmoins qu'un abaissement de la température du four de 130 °C permette effectivement d'approcher le régime chimique sur la portion aval de l'échantillon, sans toutefois l'atteindre. En effet, la réactivité des gaz demeure suffisamment élevée à 350 °C pour que la cinétique de dépôt soit toujours

supérieure à celle du transport en phase gazeuse, dans la configuration où l'échantillon est centré dans le réacteur.

III-5.3.2. Influence de la vitesse de transport du mélange $ZrCl_4$ -Ar

La simulation tenant compte de l'injection d'un débit supplémentaire de $600 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$ d'argon en amont du chlorureur (figures III-17 et III-18) a montré que :

- sur la partie amont de l'échantillon ($z = 0$ à environ 8 cm), le régime cinétique de dépôt reste diffusionnel à cause de la diffusion limitée de $ZrCl_4$ depuis sa section annulaire d'éjection. La réduction du coefficient de diffusion de $ZrCl_4$ révèle que cet effet est sensiblement accentué par l'injection de $600 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$ d'argon supplémentaire dans le réacteur,

- sur la partie aval de l'échantillon ($z > 8 \text{ cm}$), l'inclinaison du profil des vitesses diminue fortement quand le mélange $ZrCl_4$ -Ar est accéléré. Cet effet provient de l'augmentation de la vitesse moyenne d'écoulement des gaz v_z dans le réacteur (III-16). En revanche, la réduction successive des coefficients de diffusion affecte peu l'inclinaison du profil des vitesses, signifiant que le régime cinétique de dépôt est chimique sur la portion aval de l'échantillon.

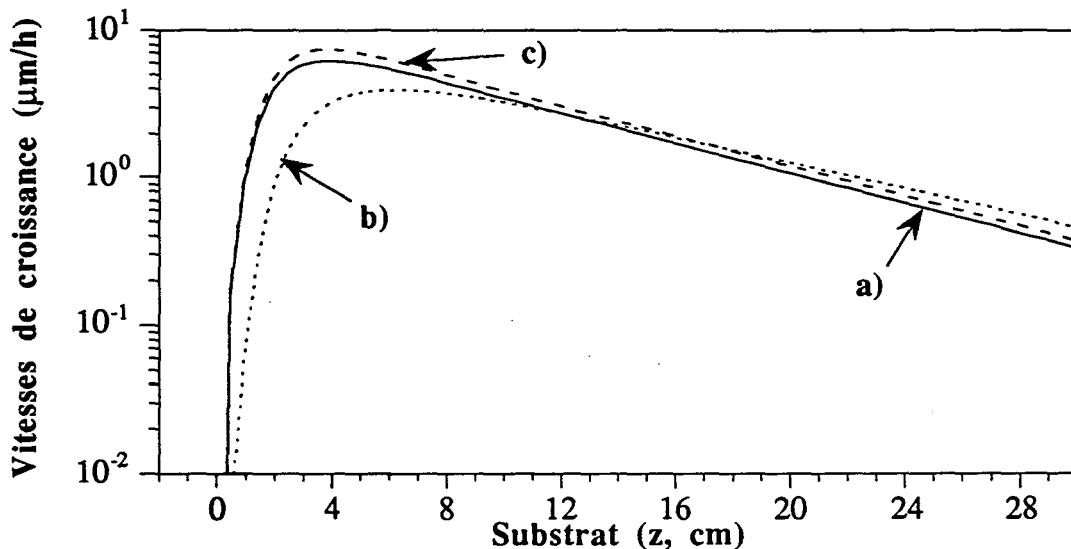


Figure III-17 : Vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, calculée dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 600 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à $480 \text{ }^\circ\text{C}$, avec les valeurs de coefficients de diffusion suivants :

a) $D_{[O]}_{\text{réf.}}$ et $D_{[ZrCl_4]}_{\text{réf.}}$ b) $D_{[O]}_{\text{réf.}}$ et $1/2D_{[ZrCl_4]}_{\text{réf.}}$ c) $1/2D_{[O]}_{\text{réf.}}$ et $D_{[ZrCl_4]}_{\text{réf.}}$.

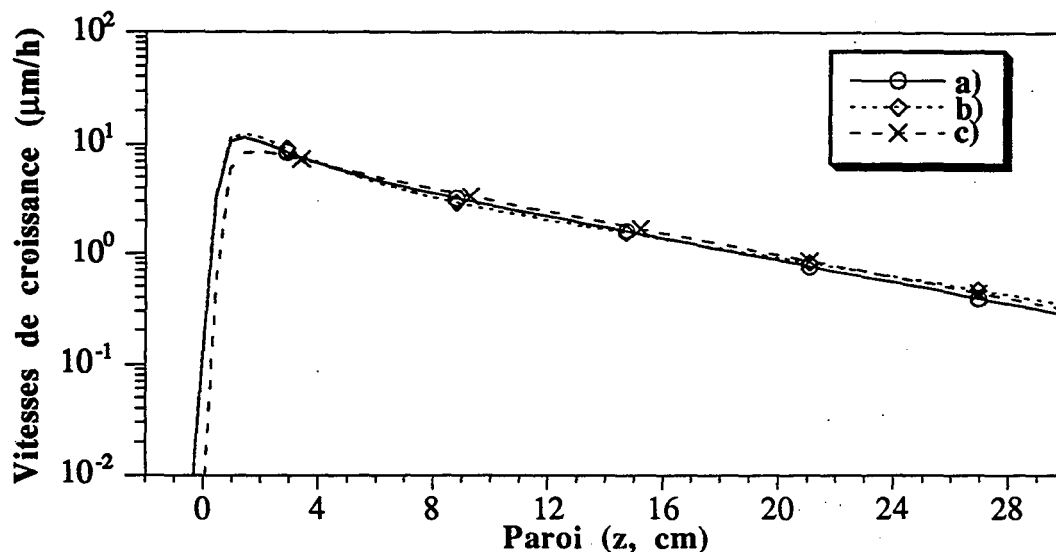


Figure III-18 : Vitesse de croissance du film de zircon sur la paroi du réacteur, calculée dans les conditions de référence (D_{Ar} (voie annexe) = $600 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à $480 \text{ }^\circ\text{C}$, avec les valeurs de coefficients de diffusion suivants :

a) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. b) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $1/2D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. c) $1/2D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$.

- sur la paroi du réacteur, le régime chimique de dépôt est instauré sur la longueur totale de l'écoulement car la réduction successive des coefficients de diffusion n'affecte pas l'inclinaison du profil des vitesses.

L'apparition successive des deux régimes cinétiques de dépôt le long du substrat (respectivement diffusionnel et chimique le long des parties amont et aval du substrat) est un résultat surprenant si l'on considère que le transport des réactifs en phase gazeuse ne peut pas être alternativement limitant puis non limitant vis-à-vis des cinétiques de réactions chimiques, le long d'un écoulement de gaz uniforme. Une telle situation n'est cependant pas représentative de la zone de mélange des gaz : l'accélération du mélange $ZrCl_4$ -Ar tend à favoriser le transport forcé du tétrachlorure de zirconium (réactif limitant d'après § III-5.2.) vers la région aval de l'échantillon et empêche, de ce fait, sa diffusion vers la région amont. Les conditions de distribution des gaz réactifs diffèrent ainsi le long de la surface de l'échantillon.

Le transport forcé des gaz dans l'installation a donc une action précise sur les régimes cinétiques de dépôt et permet, dans le cas présent, d'étendre le régime chimique à la partie aval de l'échantillon ($z > 8 \text{ cm}$).

III-5.3.3. Influence de la position de l'échantillon

Une simulation a été réalisée à partir du maillage de réacteur adapté au traitement d'un échantillon positionné à 3 cm en aval du tube de séparation.

Elle a montré que la position de l'échantillon n'avait pas d'influence remarquable sur la limitation cinétique du réacteur.

III-6. SYNTHÈSE DES RESULTATS DE MODELISATION ET CONCLUSION

Le développement d'une modélisation thermique, hydrodynamique et cinétique de notre réacteur s'est justifié, à son origine, par le fait que l'inhomogénéité des réactifs dans l'enceinte de dépôt engendrait une distribution hétérogène de l'épaisseur des films élaborés à la surface des échantillons. En ce sens, la simulation cinétique de la réaction chimique de dépôt devait permettre de reproduire, localement, les conditions variables de croissance du film, à l'origine des profils d'épaisseurs non uniformes le long des échantillons.

La connaissance imparfaite des caractéristiques physico-chimiques des post-décharges micro-ondes O₂-H₂-Ar, nous a conduits à formuler quelques hypothèses simplificatrices.

Une modélisation de ces processus physico-chimiques est actuellement en cours de développement au laboratoire. Elle prend en compte certains des résultats du diagnostic de la phase gazeuse réactive effectué dans la décharge et la post-décharge micro-ondes O₂-H₂-Ar et présentés au chapitre IV. A terme, ces calculs seront intégrés au modèle actuel, de manière à mieux décrire l'effet de la post-décharge sur la cinétique de formation des films de zircone.

L'ajustement paramétrique de la simulation sur des résultats de traitements de référence, et son utilisation dans des conditions d'expérience modifiées ont permis de valider le modèle.

Nous avons ainsi acquis les informations nécessaires à une description macroscopique détaillée des mécanismes de transport des grandeurs de *masse*, d'*énergie* et de *quantité de mouvement*, ainsi que de la distribution des gaz réactifs sur la surface de l'échantillon et sur la paroi du réacteur. En résumé, nous retiendrons que, dans les conditions de traitement explorées :

- la température des gaz est homogène dans la région du réacteur où est placé l'échantillon,

- l'écoulement forcé des gaz dans l'installation est uniforme le long de la zone isotherme du four, en aval de la zone de mélange. Le régime d'écoulement des gaz est laminaire,

- les réactifs chimiques se distribuent préférentiellement sur la paroi du tube réacteur, dans la zone de mélange des gaz, en raison de la différence de vitesse d'écoulement entre le mélange $ZrCl_4$ -Ar et la post-décharge O_2 - H_2 -Ar,

L'influence de la mobilité des espèces réactives (diffusion en phase gazeuse) sur la vitesse apparente de croissance du film de zircone, inaccessible à l'expérience, a néanmoins pu être étudiée par le calcul. Cela a permis de décrire les régimes cinétiques limitants dans notre installation et de montrer que deux phénomènes, a priori antinomiques, pouvaient simultanément apparaître dans le réacteur :

- un régime diffusionnel de dépôt sur la surface de l'échantillon,
- un régime chimique de dépôt sur la partie amont de la paroi du réacteur et diffusionnel sur sa partie aval.

La simulation montre ainsi que la distribution hétérogène des réactifs dans le réacteur induit deux régimes cinétiques de dépôt différents et spatialement bien localisés.

Nous avons aussi vu qu'un débit supérieur d'écoulement du mélange $ZrCl_4$ -Ar permettait d'étendre le domaine du régime chimique à la partie aval de l'échantillon.

On en conclut que pour réduire au maximum le dépôt sur la paroi du réacteur et pour parvenir à un régime chimique sur l'échantillon, il est simultanément nécessaire :

- de maintenir l'extrémité amont de l'échantillon à l'intérieur du tube de séparation,
- de déterminer une vitesse optimale de transport du mélange $ZrCl_4$ -Ar.

Cette optimisation peut être fournie par la simulation et sera prochainement réalisée.

Rappelons que la position de l'échantillon au contact du tube de séparation n'a pas pu être simulée en l'état d'avancement actuel du modèle. Nous avons remarqué au chapitre II que cette configuration procurait un meilleur rendement de dépôt, probablement en réduisant la zone de mélange, ce qui atténue la consommation des réactifs en phase homogène. Il est par ailleurs probable que le régime cinétique de dépôt soit chimique sur la surface de l'échantillon car le "chemin" de diffusion de l'espèce $ZrCl_4$ est minimisé dans cette configuration.

Notons finalement que l'utilisation d'un réacteur à parois froides suffirait à limiter les pertes de réactifs sur les parois et dans la phase gazeuse. Une simulation pourrait être envisagée pour prédire les potentialités d'un tel montage, qui pose néanmoins certains problèmes liés à la condensation possible du tétrachlorure de zirconium sur les parois du réacteur et peut également affecter l'interface film-substrat (§ I-2.2.3.).

QUATRIEME CHAPITRE

Diagnostic de la phase gazeuse

IV-1. INTRODUCTION

L'emploi des plasmas froids dans les techniques de traitement des surfaces s'étend aujourd'hui à de nombreuses applications de transformation [41], de gravure [42], de décapage [43] ou d'activation [44] de surfaces de matériaux minéraux ou organiques, massifs ou déposés en couche mince. Ces procédés reposent sur l'interaction entre certaines espèces réactives (atomes, molécules, radicaux ou ions) provenant du plasma et les surfaces à traiter.

Les connaissances actuelles en matière de science des plasmas aident à la compréhension des phénomènes d'interactions entre plasma et corps solide et devraient permettre d'améliorer les techniques de dépôt CVD, en proposant de nouveaux précurseurs gazeux (composés organo-métalliques) ou des mécanismes réactionnels particulièrement favorables.

En elle-même, l'étude physico-chimique des plasmas et de leurs interactions avec la matière solide est particulièrement vaste, du fait de la variété des précurseurs gazeux et de la complexité des mécanismes physiques et chimiques mis en jeu.

Nous avons dirigé notre recherche à la fois sur l'étude des plasmas micro-ondes Ar-O₂-H₂ et sur l'étude de l'interaction des post-décharges issues de ces plasmas avec le tétrachlorure de zirconium en phase hétérogène. En l'absence de référence précise sur ces milieux hors d'équilibre, nous avons orienté notre étude bibliographique initiale vers les plasmas micro-ondes Ar, O₂, Ar-O₂, H₂ et Ar-H₂.

Nous verrons comment cette étude expérimentale de la phase gazeuse dans la décharge et la post-décharge a fourni un ensemble d'informations permettant de proposer des schémas réactionnels de formation du dépôt de zircone.

IV-2. PRINCIPES GENERAUX DES DECHARGES MICRO-ONDES

IV-2.1. Type de décharges micro-ondes utilisées pour les traitements RPECVD

Les décharges micro-ondes employées dans notre étude sont principalement du type Ar-O₂, Ar-H₂ et Ar-O₂-H₂.

De telles décharges, entretenues à pression réduite (1 à 30 hPa), sont constituées d'espèces (neutres, excitées ou ionisées) issues de la dissociation des molécules constituant le mélange d'origine et d'associations nouvelles d'atomes.

Elles peuvent être générées par différents moyens et notamment à partir d'un champ électrique alternatif de haute fréquence (HF). La haute fréquence comprend ici les domaines des fréquences radio (1 à 300 MHz) et des micro-ondes (0,3 à 300 GHz).

Le générateur micro-ondes utilisé dans notre étude délivre un champ électrique oscillant à la fréquence de 2,45 GHz. La structure micro-ondes est du type propagative [31]. Dans cette configuration, le plasma est confiné dans une canalisation en quartz et constitue la structure de support de l'onde électromagnétique qui se propage le long de la gaine, entre la paroi de quartz et la décharge. L'énergie transportée par l'onde est transférée au gaz au cours de sa propagation et le plasma s'entretient tant que l'énergie disponible est supérieure à une valeur critique.

Les dimensions du plasma dépendent de la géométrie de l'enceinte à décharge, de la puissance micro-ondes injectée, de la fréquence des ondes et des propriétés diélectriques définies par la nature et la pression du mélange gazeux.

L'intérêt de ce type de structure est la stabilité et la bonne reproductibilité du plasma ainsi que le transfert élevé d'énergie entre les micro-ondes et le plasma (supérieure à 95 %). De plus, cette structure ne limite pas l'étendue spatiale de la décharge comme cela est le cas notamment dans les circuits HF (décharges capacitatives et inductives). Elle permet également de travailler dans une large gamme de pression, typiquement comprises entre 10^{-2} et 10^2 hPa, à des puissances de 50 à quelques milliers de Watts.

IV-2.2. Notions théoriques - Application aux décharges d'argon

IV-2.2.1. Transfert de puissance du champ électrique à la décharge

L'amorçage du plasma est provoqué par l'excitation externe du gaz (inducteur HF) qui conduit à l'accélération des électrons *libres* initialement présents dans le gaz et à l'ionisation d'un nombre suffisant d'atomes et de molécules pour que le phénomène s'auto-entretienne sous l'action des micro-ondes.

Les particules chargées ainsi créées disparaissent rapidement par recombinaison en volume ou en surface après diffusion en phase gazeuse vers les parois de l'installation. La recombinaison sur les parois est d'autant plus importante que le paramètre p_0R^\dagger est faible [45]. Dans notre cas, les phénomènes de recombinaisons en volume et en surface doivent simultanément être pris en compte ($p_0R \sim 1,9$ torr.cm).

[†] p_0 représente la pression du gaz ramenée à une température de 0 °C et R le rayon de l'enceinte à décharge cylindrique.

En l'absence de collision, le champ alternatif confère aux électrons un mouvement d'oscillation permanent tel que le travail moyen de la force électrique s'annule sur une période. En réalité, les collisions entre électrons et atomes (molécules) transfèrent de l'énergie au gaz en interrompant ce mouvement harmonique. On définit la puissance moyenne nécessaire au maintien d'une paire électron-ion (ou puissance absorbée par interaction électron-particule) en fonction de la fréquence de collision effective électron-particule (dépendante de la pression du gaz et de la vitesse des électrons) par :

$$\theta = \frac{e^2}{m_e} \frac{v}{v^2 + \omega^2} \langle E^2 \rangle \quad (\text{IV-1})$$

où v représente la fréquence de collision effective électron-particule, ω la fréquence du champ électrique et $\langle E^2 \rangle$ sa valeur quadratique moyenne.

Les collisions élastiques et inélastiques au sein de la décharge conduisent à une répartition de l'énergie des électrons caractérisée par la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). Si le taux d'ionisation du gaz est suffisamment important (de l'ordre de 10^{-4} pour l'argon), les collisions électron-électron deviennent majoritaires et la forme de la FDEE est alors maxwellienne :

$$f(E) = 2 \sqrt{\frac{E}{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad \text{avec} \quad \int_0^{\infty} f(E) dE = 1 \quad (\text{FDEE normalisée}) \quad (\text{IV-2})$$

La FDEE est indépendante du temps si la fréquence du champ électrique $\omega/2\pi$ est supérieure à quelques dizaines de MHz, pour une pression de gaz inférieure à quelques torrs, conditions extrapolables à notre cas.

L'énergie moyenne des électrons est bien plus importante que celle des ions plus lourds qui sont peu sollicités par le champ électrique HF [46]. Les ions et les neutres conservent donc une énergie faible, propre à l'agitation thermique du gaz.

Les décharges maintenues sous pression réduite sont caractéristiques de milieux hors d'équilibre thermodynamique et sont dénommées *plasmas froids* ou *plasmas hors d'équilibre*. Ce sont essentiellement les collisions électroniques qui provoquent l'excitation et l'ionisation des atomes (molécules) et la forme de la FDEE détermine la répartition en densité des différents niveaux excités présents dans la décharge.

IV-2.2.2. Influence de la fréquence du champ électrique sur l'efficacité du transfert de puissance

Le transfert de puissance entre le champ électrique HF et le gaz dépend de la fréquence d'excitation et de la pression de décharge [46]. La forme de la FDEE varie en fonction du rapport v/ω . Dans le cas limite où ce rapport est faible, on parle de décharge micro-ondes. Dans celui où il est important, on parle de décharge en courant continu.

La FDEE d'une décharge d'argon a été calculée par M. Moisan et al. [47], dans les trois cas de distribution maxwellienne (M), d'excitation micro-ondes (H) et en courant continu (A) (figure IV-1). Les hypothèses de ces auteurs sont, d'une part, l'absence de collision électron-électron dans les décharges micro-ondes (H) et en courant continu (A) et d'autre part, l'excitation directe de l'atome d'argon à partir de son niveau fondamental (cas M, H et A). Les énergies eV_1 et eV_i représentent respectivement les seuils du premier niveau excité de l'argon et d'ionisation de l'atome. Chacune des FDEE est caractérisée par une décroissance rapide en fonction de l'énergie de l'électron.

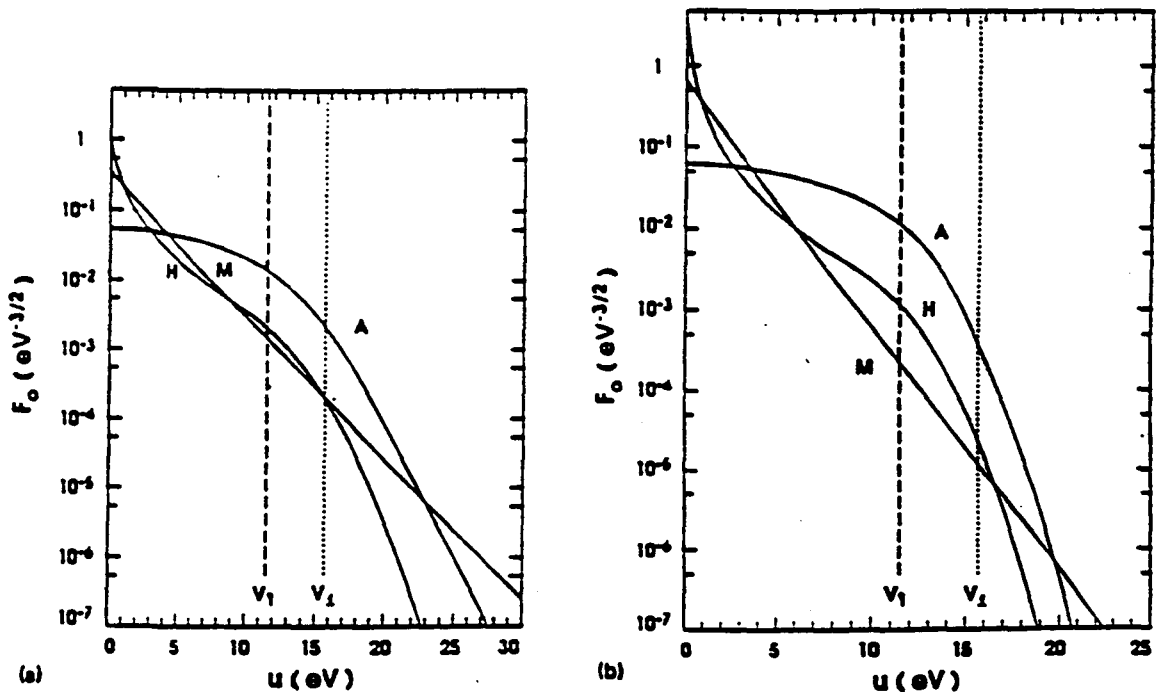


Figure IV-1 : Fonction de distribution en énergie des électrons $F_0(E) = f(E) / \sqrt{E}$ dans une décharge d'argon ($f(E)$ est donnée par l'équation IV-2). (M) distribution maxwellienne (A) décharge en courant continu (H) décharge micro-ondes. a) $p_0R=0,1$ b) $p_0R=1$ [47].

Ces calculs montrent que l'énergie électronique moyenne, à densité d'électrons constante, est supérieure dans le cas d'une décharge en courant continu (A).

Le taux de production d'atomes excités ($eV_1 \leq E_e \leq eV_i$) et ionisés ($E_e \geq eV_i$) est comparativement plus faible dans une décharge micro-ondes et diminue quand le paramètre p_0R croît.

Dans nos conditions de décharges micro-ondes Ar-O₂-H₂, les taux de dilution de l'oxygène et de l'hydrogène sont faibles et nous pouvons supposer, en première approximation, que ces décharges présentent des FDEE proches de celles calculées par M. Moisan et al. [47], pour les décharges d'argon.

La puissance moyenne absorbée par les électrons (θ) dépend de la pression et de la nature du gaz, des dimensions de l'enceinte mais aussi de la fréquence du champ électrique.

Dans le cas d'une décharge d'argon, on montre qu'elle diminue quand la fréquence du champ augmente et devient minimum dans le cas d'une FDEE maxwellienne, si le paramètre p_0R est supérieur à 0,1 torr.cm [47]. Il apparaît donc qu'à densité constante de puissance absorbée dans le plasma, le nombre de paires électron-ion formées est supérieur dans le cas d'une décharge micro-ondes, comparé à une décharge radiofréquence ou en courant continu. Par conséquent, la densité d'atomes (molécules) excités est également supérieure dans une décharge micro-ondes, à densité constante de puissance absorbée dans le plasma.

Il est donc plus avantageux, en terme de transfert de la puissance électrique, d'utiliser une source micro-ondes pour exciter efficacement l'argon.

IV-3. LES PLASMAS MICRO-ONDES O₂, Ar-O₂, H₂ ET Ar-H₂

IV-3.1. Les plasmas micro-ondes O₂ et Ar-O₂ - Bilan d'espèces

Les décharges micro-ondes d'oxygène sont des milieux complexes contenant de nombreuses espèces neutres et ioniques [48] : oxygène atomique O, oxygène moléculaire O₂, ozone O₃, ions négatifs O⁻, O₂⁻, O₃⁻ et O₄⁻ et ions positifs O⁺, O₂⁺, O₃⁺ et O₄⁺. Il existe pour chacune de ces espèces plusieurs états d'excitation électronique. L'excédent d'énergie emmagasiné lors de l'excitation peut être rétrocedé au milieu extérieur sous forme radiative ou stocké puis transféré au gaz par mécanismes collisionnels. Ce transfert différé de l'énergie concerne en particulier les espèces excitées dites métastables dont les durées de vie peuvent atteindre plusieurs dizaines de minutes. (Notation : X* désigne l'espèce X excitée et X^m l'espèce excitée dans une configuration électronique métastable.)

Les interactions oxygène-oxygène et électron-oxygène sont nombreuses et il est alors extrêmement difficile d'établir un bilan exhaustif de l'ensemble des mécanismes physiques et chimiques activés dans ces plasmas.

Dans les plasmas micro-ondes d'oxygène, les principales espèces impliquées dans les divers processus collisionnels sont (tableau IV-1) :

- l'oxygène moléculaire à l'état fondamental $O_2(^3\Sigma^-_g)$,
- l'oxygène moléculaire métastable O_2^m , qui présente différentes configurations électroniques métastables dont les deux principales correspondent à l'espèce $O_2(^1\Sigma^+_g)$ et à l'oxygène singulet $O_2(^1\Delta_g)$. Ces deux états métastables ont une durée de vie de 12 et 3900 s et présentent des énergies de 1,63 et 0,98 eV par rapport au niveau fondamental de la molécule d'oxygène [49] (figure IV-2). L'oxygène singulet est créé en phase gazeuse par excitation électronique de l'oxygène {R1} (les réactions {Ri} sont présentées dans le tableau IV-1) et consommé par collision super-élastique {R2} ou par désexcitation sur les parois de l'enceinte à décharge {R3}. Sa densité d'équilibre dépend des cinétiques respectives de ces réactions. D'après A. Granier et al. [50], elle est indépendante de la pression du gaz et de la puissance micro-ondes et représente environ un dixième de la densité d'oxygène dans un plasma micro-ondes d'oxygène ($0,05 < P < 2$ hPa, $40 < P_W < 160$ W, 390 ou 210 MHz),

- l'ozone O_3 , qui est formé en phase gazeuse par réactions secondaires, soit entre l'oxygène atomique, l'oxygène moléculaire et un troisième corps qui peut être de l'oxygène ou de l'argon {R4}, soit entre l'ion négatif de l'atome d'oxygène O^- et l'oxygène singulet {R5}. Il est consommé par collisions électroniques {R6} ou par collisions avec l'oxygène métastable {R7}. La proportion d'ozone dans les décharges micro-ondes d'oxygène est mal connue et cette espèce est généralement négligée. G. Gousset et al. [51] ont toutefois mesuré des concentrations inférieures à 1 % dans une décharge électrique D.C. d'oxygène ($0,2$ à 5 hPa et $I < 80$ mA), taux comparable à celui de $2 \cdot 10^{-2}$ % calculé par H. Sabadil et S. Pfau [52] dans une décharge d'oxygène analogue (3 à 100 hPa et $I = 10$ mA).

- l'ion O_2^+ , qui est produit par ionisation directe de l'oxygène {R8}. Le principal mécanisme de disparition de cette espèce est la recombinaison dissociative {R9}. Le taux d'ionisation dans les plasmas micro-ondes étant inférieur à 10^{-4} , la densité d'espèce O_2^+ est très faible devant celles des espèces neutres.

- l'oxygène atomique O ($2p^3P$) à l'état fondamental et l'ion O^- , qui d'après A. Granier et al. [50] sont essentiellement créés par dissociation électronique de l'oxygène moléculaire (à l'état fondamental ou métastable) {R10,R11}. Ces auteurs montrent aussi que 90 % de la puissance micro-ondes transférée au plasma d'oxygène est absorbée par ces réactions, dont un quart par l'oxygène singulet qui se dissocie plus facilement que l'oxygène moléculaire à l'état fondamental (figure IV-2).

{R1}	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^* + e^-$	excitation électronique
{R2}	$O_2^* + e^- \rightarrow O_2 + e^-$	collision super-élastique
{R3}	$O_2^* + \text{parois} \rightarrow O_2$	désexcitation sur les parois
{R4}	$O + O_2 + O_2 \text{ (ou Ar)} \rightarrow O_3 + O_2 \text{ (ou Ar)}$	-
{R5}	$O^- + O_2^* \rightarrow O_3 + e^-$	-
{R6}	$O_3 + e^- \rightarrow O + O_2 + e^-$	-
{R7}	$O_3 + O_2^* \rightarrow O + 2O_2 \text{ (ou } 2O_2^*)$	-
{R8}	$O_2 \text{ (ou } O_2^*) + e^- \rightarrow O_2^+ + 2e^-$	ionisation directe
{R9}	$O_2^+ + e^- \rightarrow O + O^*$	recombinaison dissociative
{R10}	$O_2 \text{ (ou } O_2^*) + e^- \rightarrow 2O \text{ (ou } 2O^*) + e^-$	excitation dissociative
{R11}	$O_2 \text{ (ou } O_2^*) + e^- \rightarrow O + O^-$	attachement dissociatif
{R12}	$O^- + e^- \rightarrow O + 2e^-$	-
{R13}	$O_{ad} + O \rightarrow O_2$	recombinaison en surface
{R14}	$O + O + O_2 \text{ (ou Ar)} \rightarrow O_2 + O_2 \text{ (ou Ar)}$	recombinaison en volume
{R15}	$O + O + O \rightarrow O_2 + O$	recombinaison en volume
{R16}	$Ar^* + O_2 \rightarrow Ar + O + O$	excitation dissociative
{R17}	$H_2 + e^- \rightarrow H_2^-$	-
{R18}	$H_2 + e^- \rightarrow H^- + H$	attachement dissociatif
{R19}	$H_2 + e^- \rightarrow H + H + e^-$	dissociation électronique
{R20}	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$	-
{R21}	$H_3^+ + e^- \rightarrow H + H_2$	recombinaison dissociative
{R22}	$H_2^+ + e^- \rightarrow 2H$	recombinaison dissociative
{R23}	$H_{ad} + H \rightarrow H_2$	recombinaison en surface
{R24}	$H + H + Ar \rightarrow H_2 + Ar$	recombinaison en volume
{R25}	$H + H + H_2 \rightarrow 2H_2$	recombinaison en volume
{R26}	$H_2 + e^- \rightarrow H_2^+ + 2e^-$	ionisation directe
{R27}	$O_2 \text{ (ou } O_2^*) + e^- \rightarrow O + O^* + e^-$	excitation dissociative
{R28}	$O + e^- \rightarrow O^* + e^-$	excitation directe
{R29}	$H_2 + e^- \rightarrow H + H^* + e^-$	excitation dissociative
{R30}	$H + e^- \rightarrow H^* + e^-$	excitation directe

Tableau IV-1 : Principales réactions caractérisant les plasmas d'oxygène et d'hydrogène.

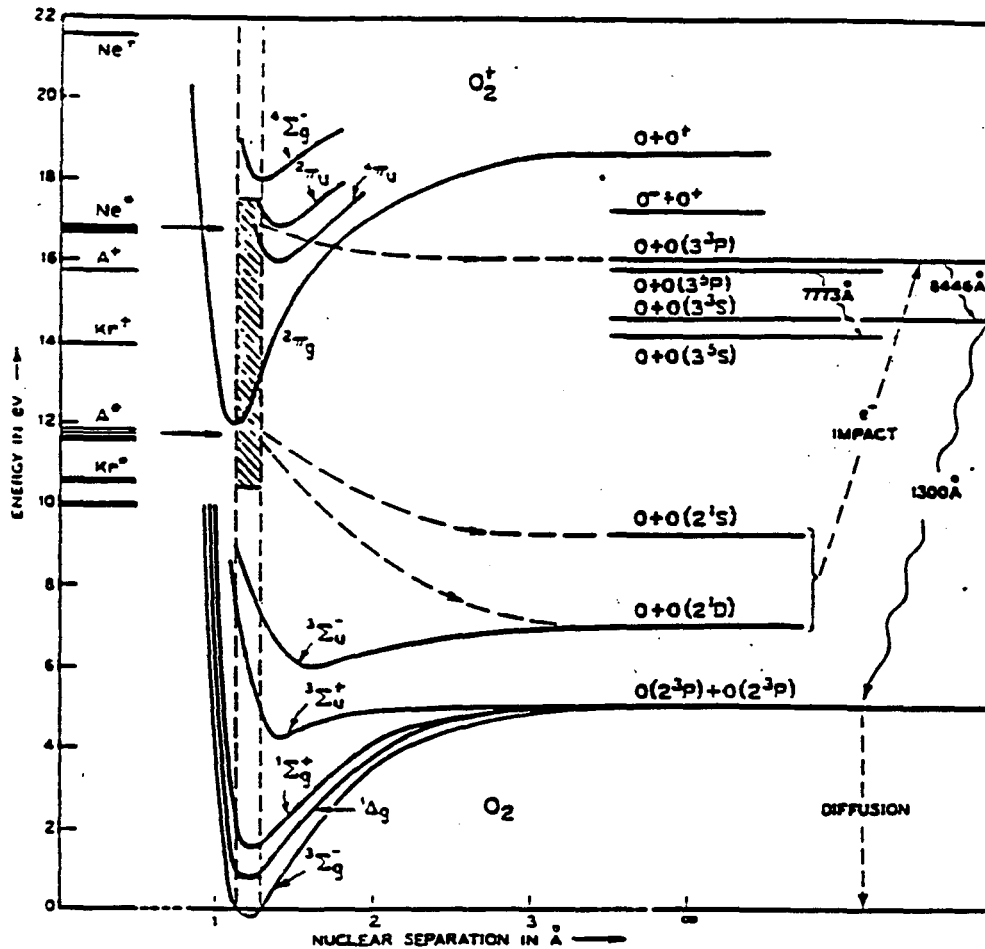


Figure IV-2 : Diagramme d'énergie de l'oxygène (la dissociation de l'oxygène moléculaire par transfert quasi-résonant avec l'argon ou le néon métastables est indiquée par des flèches) [55].

L'ion O^+ est détruit par collision électronique {R12}. Sa densité d'équilibre est négligeable devant celles des espèces neutres majoritaires.

L'oxygène atomique se recombine sur les parois de l'enceinte à décharge {R13} ou en volume {R4,R14,R15}, ces derniers mécanismes étant privilégiés à des pressions élevées.

L'oxygène atomique présente par ailleurs deux états métastables O^m importants $O(^1S)$ et $O(^1D)$ situés respectivement à 4,17 et 1,96 eV de l'état fondamental de l'oxygène atomique (figure IV-3). Ces états métastables, qui ont des durées de vie respectives de 0,74 et 147 s, se trouvent en concentrations très faibles dans les décharges électriques D.C. d'oxygène (0,002 % pour $O(^1S)$ et 0,02 % pour $O(^1D)$) [53]).

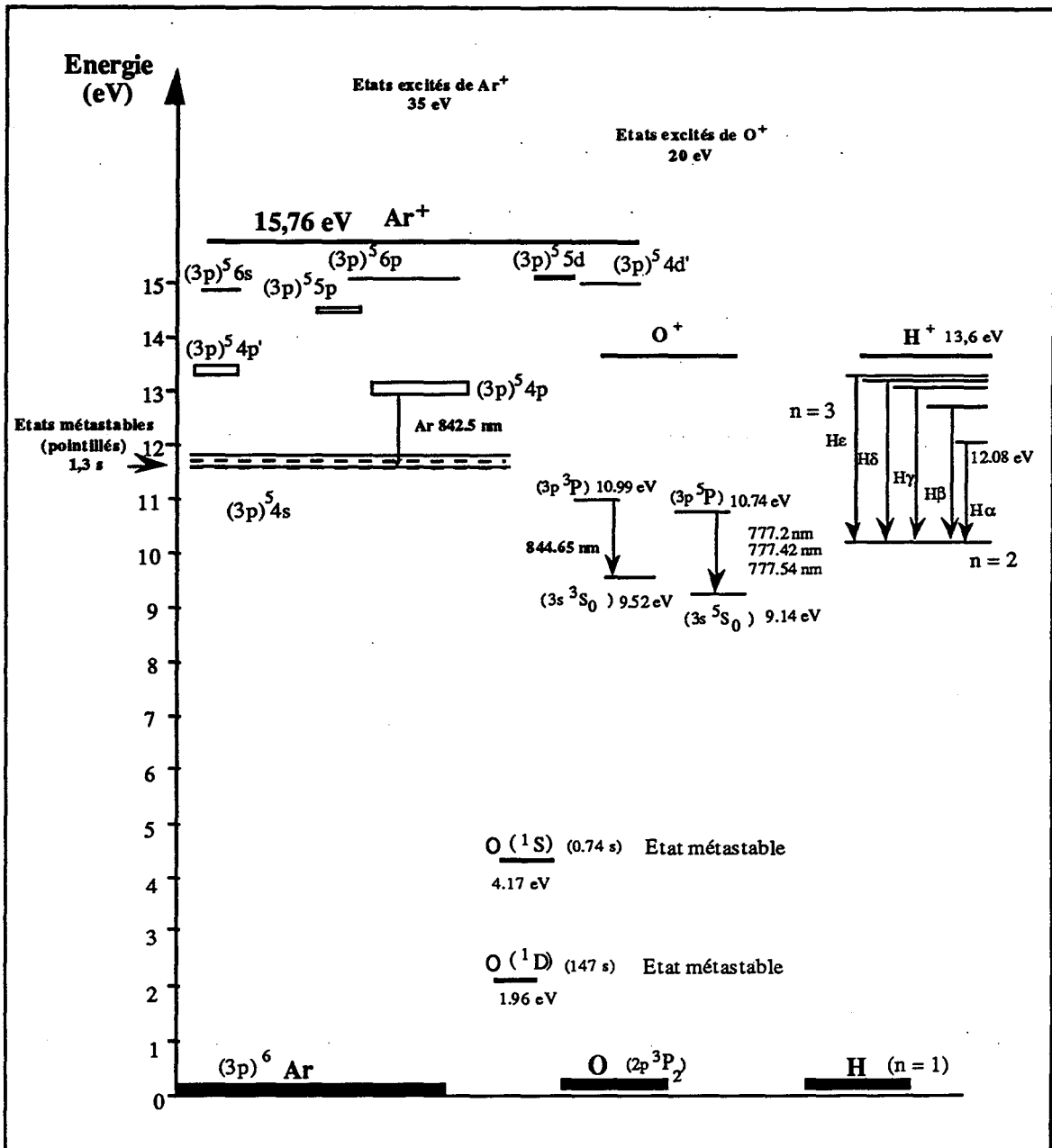


Figure IV-3 : Diagramme simplifié des niveaux excités de l'argon, de l'oxygène et de l'hydrogène avec les transitions mises en évidence dans les décharges micro-ondes O₂-H₂-Ar.

Dans les plasmas Ar-O₂, les collisions entre électrons et atomes d'argon sont à l'origine de la formation de l'ion positif Ar⁺ et d'atomes d'argon métastables Ar(3P₂) et Ar(3P₀) dont les durées de vie sont supérieures à 1,2 secondes [54]. Ces espèces ont des énergies respectives de 15,76 eV, 11,72 eV et 11,55 eV supérieures à celle du niveau fondamental de l'argon (figure IV-3). Les atomes métastables d'argon sont capables d'emmagasiner une quantité importante d'énergie électronique qui peut être transférée à l'oxygène par collisions en phase gazeuse.

D'après W.R. Bennet et al. [55], le transfert d'excitation entre Ar^m et O_2 {R16} est quasi-résonnant et peut produire de l'oxygène atomique à l'état fondamental ou métastable $\text{O} (^1\text{S})$ ou $\text{O} (^1\text{D})$ (figure IV-2).

IV-3.2. Les plasmas micro-ondes H_2 et Ar-H_2 - Bilan d'espèces

Les plasmas d'hydrogène sont composés d'une grande variété d'espèces moléculaires et atomiques, neutres ou chargées à différents niveaux d'excitation [56] : H_2 , H , H^+ , H_2^+ , H_3^+ , H^- et H_2^- (tableau IV-1). Le diagramme des niveaux d'énergie de la molécule d'hydrogène est donné sur la figure IV-4.

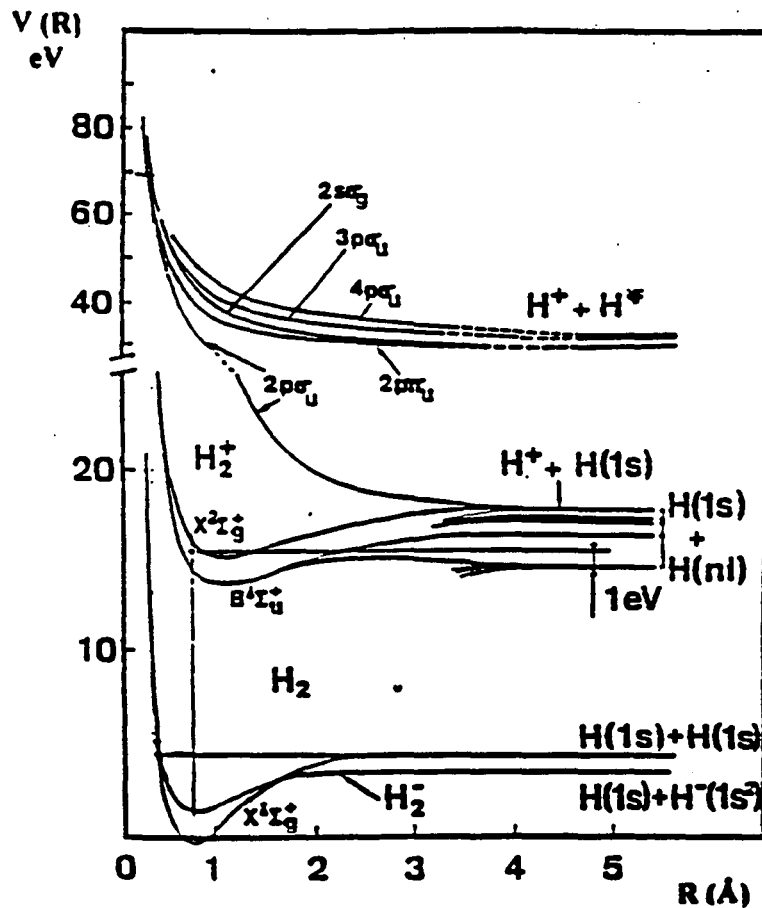


Figure IV-4 : Diagramme d'énergie simplifié de l'hydrogène moléculaire [56].

Les phénomènes d'ionisation, d'excitation et de dissociation sont induits par les collisions entre électrons et atomes (molécules).

D'après L. St-Onze et M. Moisan [57], les ions négatifs sont rares dans les décharges micro-ondes d'hydrogène car les réactions de production de H_2^- et H^- {R17,R18} requièrent des énergies électroniques supérieures à celles disponibles (≈ 40 eV). Par conséquent, seules les espèces neutres et chargées positivement sont présentes dans ce type de décharge, pour des pressions de gaz de 0,1 à 10 hPa.

Dans les plasmas micro-ondes d'hydrogène, les principales espèces présentes dans des proportions appréciables sont [57] :

- l'hydrogène moléculaire à l'état fondamental $H_2(X^1\Sigma_g^+)$,

- l'hydrogène atomique, dont la formation, d'après A. Rousseau et al. [58], provient à 90 % du phénomène de dissociation électronique de l'hydrogène moléculaire {R19} dans une décharge micro-ondes d'hydrogène ($0,5 < P < 1,5$ hPa, $45 < P_W < 1100$ W à 2,45 GHz). Les ions H_2^+ et H_3^+ participent également à cette production {R20,R21,R22} à concurrence des 10 % restant. Les mécanismes de perte de l'hydrogène atomique dans des post-décharges micro-ondes d'hydrogène ont été étudiés par J. Deson et al. [59]. Ces auteurs indiquent que la recombinaison de l'atome d'hydrogène s'effectue sur les parois de l'enceinte {R23} ou en volume {R24,R25}. Pour des puissances micro-ondes inférieures à 100 W, l'équilibre résultant de ces différentes réactions est caractérisé par des densités d'espèces atomiques élevées (jusqu'à 75 % de la densité totale des espèces neutres [58]). Ces densités sont comparativement plus importantes que celles de l'oxygène atomique dans les plasmas d'oxygène. Dans les plasmas Ar- H_2 , la situation est encore plus complexe [60]. Cependant, le transfert d'excitation entre l'argon métastable et l'hydrogène moléculaire ne conduit pas à la dissociation de l'hydrogène contrairement à la réaction avec l'oxygène. L'hydrogène moléculaire "détruit" les états métastables de l'argon (Ar^m) dans une réaction dont le coefficient cinétique est environ 3 fois plus faible que celle mettant en jeu l'oxygène moléculaire [61],

- l'ion H_3^+ , qui se forme par collision entre l'hydrogène et l'ion H_2^+ {R20}, lequel est produit principalement par ionisation de la molécule d'hydrogène {R26}. L'ion H_3^+ est éliminé en phase gazeuse par recombinaison dissociative {R21}. A l'équilibre, il représente l'espèce ionique majoritaire des plasmas d'hydrogène [57].

IV-4. DIAGNOSTICS DE LA PHASE GAZEUSE O₂-H₂-Ar

IV-4.1. Méthodes d'analyse de la phase gazeuse

Les techniques de diagnostic mises en oeuvre pour caractériser les décharges et post-décharges O₂-H₂-Ar sont la spectroscopie d'émission optique (SEO), la spectrométrie de masse et le titrage chimique de l'oxygène atomique par le dioxyde d'azote (NO) (figure IV-5).

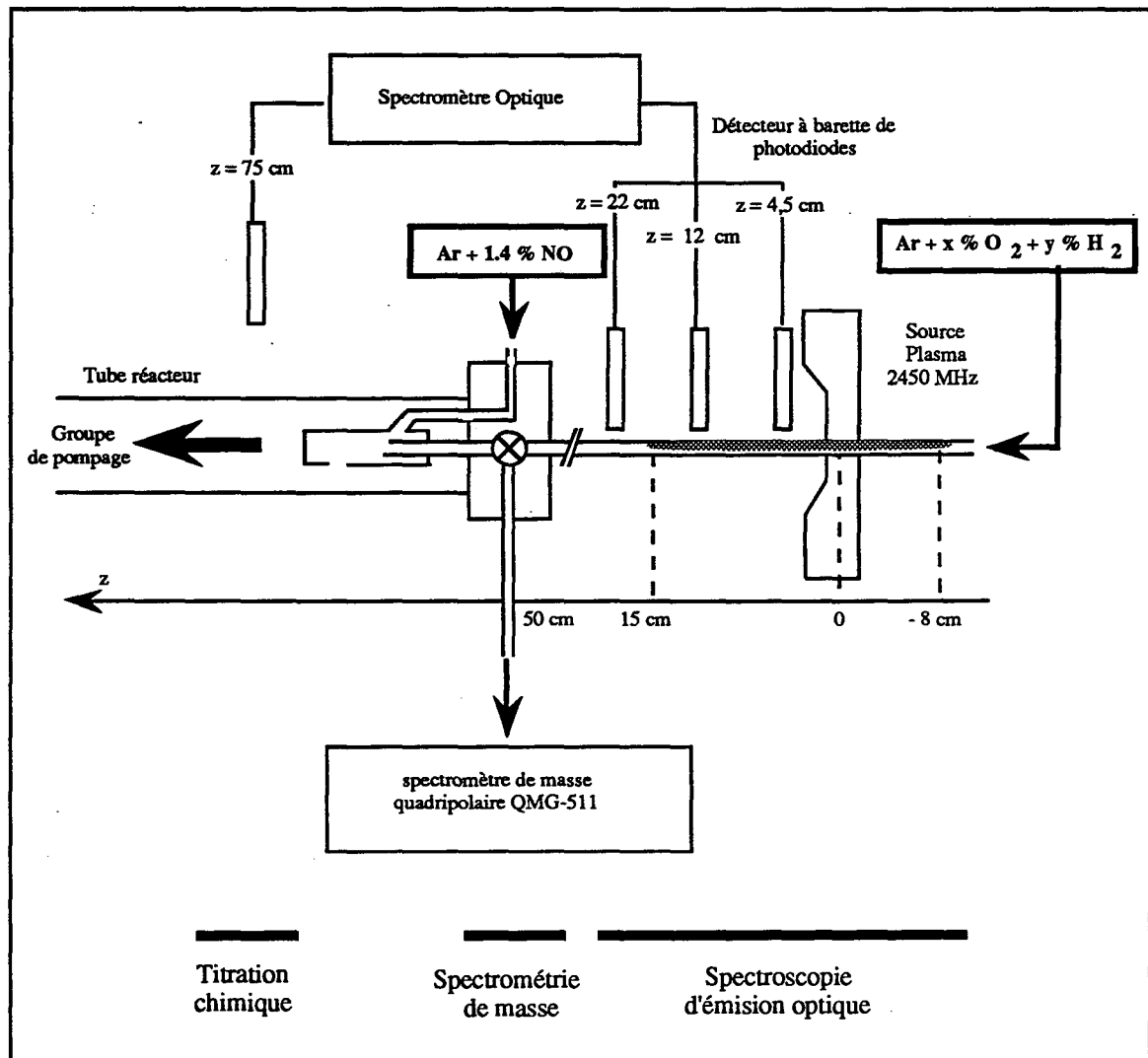


Figure IV-5 : Schéma des dispositifs de spectroscopie d'émission optique, de spectrométrie de masse et de titrage de l'oxygène atomique par NO utilisés pour la caractérisation de la phase gazeuse.

IV-4.1.1. Mesures par spectroscopie d'émission optique (SEO)

La spectroscopie d'émission optique est une méthode d'analyse in situ basée sur la mesure de l'émission lumineuse du plasma provenant de la désexcitation radiative des atomes et molécules excités [62]. Les transitions électroniques mises en jeu lors de la désexcitation se caractérisent par une longueur d'onde propre, dont l'intensité d'émission est directement mesurable.

Dans la gamme de longueurs d'onde explorées ($300 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$), nous avons relevé le spectre d'émission caractéristique de la décharge micro-ondes $\text{O}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$ de référence (figure IV-6). Celui-ci révèle la présence d'espèces excitées de l'argon neutre, de l'oxygène atomique, de l'hydrogène atomique et du radical OH (spectre rotationnel étendu sur l'intervalle de longueurs d'onde [306 ; 350 nm]). La raie OH considérée par la suite sera celle correspondant à l'émission de plus forte intensité (309,3 nm).

L'émission lumineuse provenant de l'oxygène et de l'hydrogène moléculaires excités est trop faible pour être décelée dans nos conditions de mesures où les spectres atomiques dominent les spectres moléculaires.

L'intensité I_{ij} , d'une raie de longueur d'onde λ correspondant à l'émission d'un niveau d'énergie i vers un niveau d'énergie j d'une espèce X , est proportionnelle à la densité du niveau excité (n_i^*). Cette densité n'est pas forcément représentative de la densité de l'espèce X à l'état fondamental. Il est cependant possible d'obtenir des informations sur la densité d'une espèce X dans le cas où les deux hypothèses suivantes sont vérifiées :

- le peuplement de l'état excité X^* est assuré par collisions électroniques à partir de l'état fondamental de l'espèce X ,
- le dépeuplement se fait par émission spontanée de photons.

Dans ces conditions, l'intensité I_{ij} est donnée par :

$$I_{ij} = K_{ij} h \nu_{ij} \tau_i A_{ij} [X] n_e \int_{E_s}^{\infty} \sigma(E) f(E) \sqrt{E} dE \quad \text{avec } X = \text{O, H et OH} \quad (\text{IV-3})$$

K_{ij}	constante dépendant du volume gazeux détecté, de la réponse du système de mesure et de l'angle solide de prélèvement de la lumière,
A_{ij}	probabilité d'émission spontanée de la transition $i \rightarrow j$,
h	constante de Planck,
ν_{ij}	fréquence de transition,
τ_i	durée de vie de l'état excité X^* ,
n_e	densité d'électrons,
E_s	seuil d'excitation de l'espèce X^* ,
$\sigma(E)$	section efficace d'excitation de l'espèce X^* ,

f(E) fonction de distribution en énergie des électrons (voir relation IV-2).

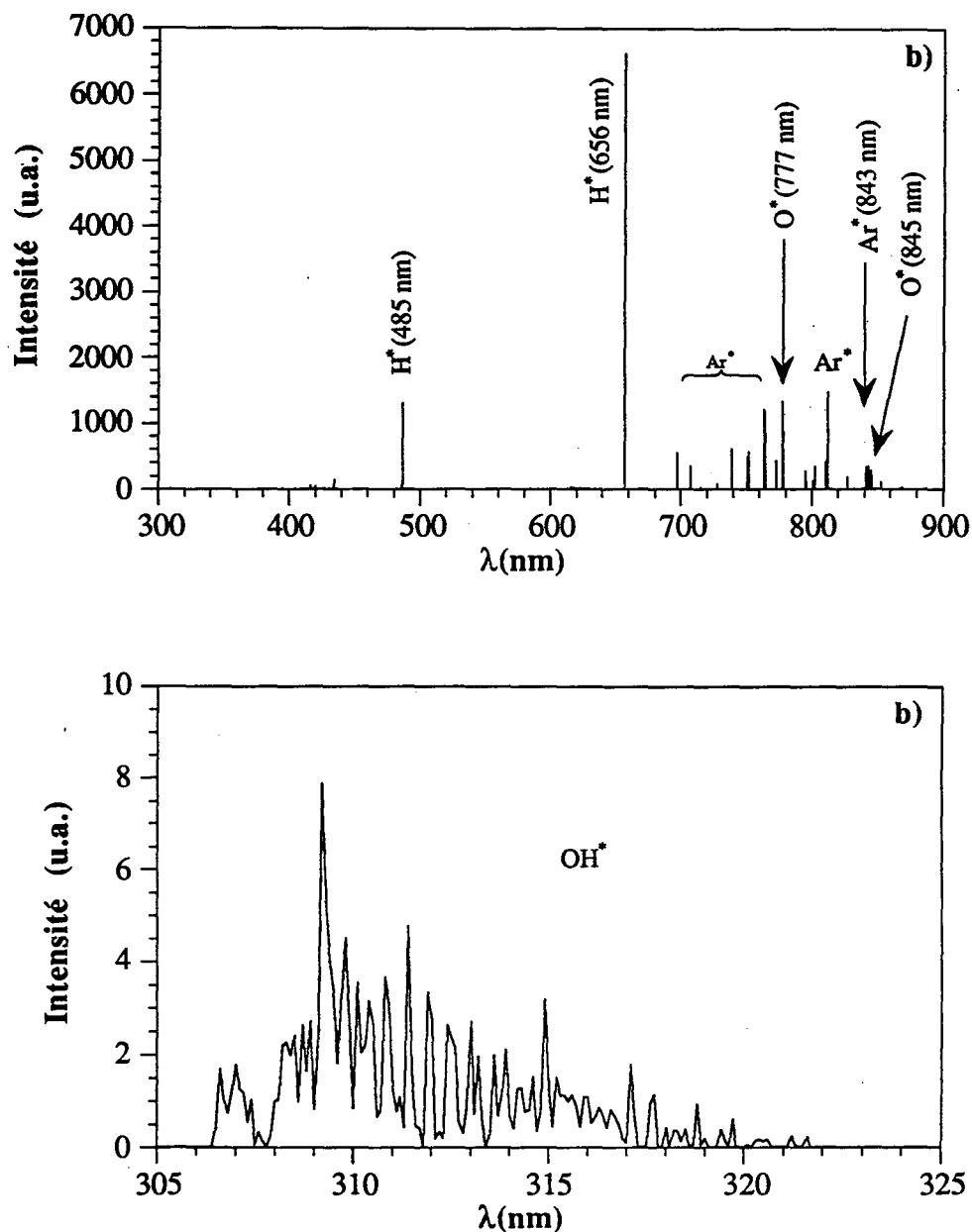


Figure IV-6 : Spectre d'émission d'une décharge micro-ondes O_2-H_2-Ar mesuré par SEO à 4,5 cm en aval du point de couplage dans les conditions de décharge de référence : a) spectre acquis sur la plage de longueur d'ondes [300 ; 900 nm] b) spectre rotationnel du radical OH.

Il est alors possible de déterminer la densité relative de l'espèce X à partir du gaz argon pris comme référence, comme on procède en actinométrie [63]. Il est cependant nécessaire que les sections efficaces d'excitation de X^* et Ar^* soient comparables, auquel cas le rapport des

intensités d'émission est proportionnel au rapport des densités d'espèces, quelles que soient les variations de la FDEE :

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} \propto \frac{[X]}{[Ar]} \quad (IV-4)$$

Nous avons estimé les densités en oxygène atomique, en hydrogène atomique et en radicaux OH, en supposant les hypothèses initiales de l'actinométrie vérifiées (§ IV-4.2.1.).

Ces mesures ont été effectuées en différents endroits de la décharge et à son extrémité, dans la zone dite de proche post-décharge (figure IV-5), dans les conditions de mélange et d'excitation des gaz définies au chapitre II.

IV-4.1.2. Mesures par titrage chimique de l'oxygène atomique par NO

La densité d'oxygène atomique dans la lointaine post-décharge ($z = 75$ cm) peut être déterminée par titrage chimique de cette espèce par NO. Le dispositif d'introduction de NO et le mélangeur de gaz utilisés pour ces mesures sont présentés sur la figure IV-5.

Le principe de ce titrage est basé sur la réaction chimique entre les deux espèces O et NO conduisant à la formation de dioxyde d'azote excité NO_2^* :



On montre qu'il existe une relation de proportionnalité entre l'intensité du rayonnement émis et le produit des densités d'espèces O et NO [64] :

$$I = K(\lambda)k_\lambda [O][NO] \quad (IV-7)$$

La constante de proportionnalité $K(\lambda)k_\lambda$ peut être déterminée à partir du titrage chimique de l'azote atomique N par NO, dans une post-décharge micro-ondes de référence du type Ar-(x%)N₂ ou Ar-(y%)N₂-(z%)H₂ (nous avons choisi $x = 4,0$ %, $y = 3,8$ % et $z = 0,2$ %) [64].

Dans notre cas, l'oxyde d'azote NO est dilué dans l'argon (1,4 %) puis introduit, à débit croissant, dans la zone de titrage. L'émission lumineuse résultant de la réaction IV-6 est mesurée par spectrométrie d'émission optique. La densité d'oxygène atomique est ensuite calculée à partir de la relation IV-7.

IV-4.1.3. Mesures par spectrométrie de masse

L'analyse des gaz issus de la décharge micro-ondes a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse du type quadrupolaire (QMG-511 de la Société BALZERS). Les diverses caractéristiques de l'appareillage et de ses unités fonctionnelles ont été précédemment décrites par C.A.G. Ibarra [65]. La zone de prélèvement des gaz est située entre l'excitateur micro-ondes et la chambre de dépôt, dans la post-décharge, à une distance de 50 centimètres de la région d'excitation des gaz (figure IV-5).

Un groupe de pompage annexe permet de prélever un échantillon du mélange gazeux et de le transporter via un conduit tubulaire métallique ($L = 100$ cm et $R = 1$ mm) vers la chambre d'ionisation du spectromètre de masse où le vide limite est d'environ 10^{-7} Pa. Une vanne micrométrique permet de contrôler la pression dans l'enceinte de mesure ; celle-ci est fixée à 10^{-4} Pa.

En spectrométrie de masse, la détermination des pressions partielles des espèces constitutives d'un mélange gazeux est effectuée par différentes méthodes exigeant une connaissance préalable des caractéristiques de l'appareillage et des conditions de mesure [66] (pression, coefficients de sensibilité des manomètres, nature de la source d'ions, filtrage et transmission des ions, sensibilité du collecteur, ...) et des particularités de chaque espèce gazeuse étudiée (section efficace d'ionisation, degré de pureté, recouvrement éventuel de son signal par celui d'une autre espèce,...). Il est alors possible de mesurer précisément la composition d'un mélange et d'établir un bilan quantitatif des espèces gazeuses en présence.

Dans le cas présent, les espèces atomiques (O, H), moléculaires (H_2O , O_2 , H_2) ou radicalaire (OH), présentes dans la post-décharge, sont susceptibles de se former ou d'être consommées durant leur transit vers la chambre d'ionisation. Remarquons aussi que ces espèces peuvent s'adsorber sur les conduites métalliques de gaz reliant le tube réacteur au spectromètre de masse [66] et réagir entre elles pour former, par exemple, de la vapeur d'eau par réaction aux parois entre l'oxygène moléculaire et l'hydrogène moléculaire ou atomique [67]. Dans ces conditions, les analyses effectuées ne peuvent fournir la composition précise du gaz échantillonné dans le réacteur.

Par contre, l'examen de l'intensité relative des signaux de masse permet d'identifier les espèces qui parviennent jusqu'au spectromètre et d'analyser leur évolution en fonction des différents paramètres de décharge. Les intensités des pics de chacun des spectres de masse sont ainsi exprimées en valeur relative par rapport à celles du mélange de référence O_2 - H_2 -Ar non-excité : H/H_r , H_2/H_{2r} , O/O_r , OH/OH_r , H_2O/H_{2O_r} , O_2/O_{2r} .

IV-4.2. Influence de l'excitation micro-ondes sur la création d'espèces atomiques O et H et des radicaux OH

IV-4.2.1. Caractérisation par SEO des décharges micro-ondes Ar-O₂-H₂

Les nombreuses raies de l'argon neutre observées par spectroscopie d'émission optique possèdent des sections efficaces d'excitation électroniques parfois très différentes [68]. Comme nous n'avons pas observé de différences de comportement en fonction des divers paramètres de décharge, pour les raies principales de l'argon, nous n'en avons retenu qu'une seule dans la suite de notre étude, qui est présentée dans le tableau IV-2 avec les autres raies choisies pour les espèces O, H et OH.

λ (nm)	configuration électronique de l'état d'énergie inférieur	configuration électronique de l'état d'énergie supérieur	Energie de l'état inférieur (eV)	Energie de l'état supérieur (eV)
Ar 842,5	4s[3/2] ⁰	4p'[5/2] (*)	11,62	13,09
O 844,7	3s ³ S ⁰	3p ³ P	9,52	10,99
H 656,3	n = 2	n = 3	10,21	12,08
OH 309,3	X ² Σ^+	A ² Π		

Tableau IV-2 : Principales caractéristiques des transitions étudiées par spectroscopie optique d'émission. (W.L. Wiese, M.W. Smith and B.M. Glennon, "Atomic Transition probabilities", vol. 1, National Standard Reference Data Series (1966).)

(*) notation en couplage J.L.

Dans les décharges Ar-O₂, Ar-H₂ et Ar-O₂-H₂ étudiées, l'état excité de l'ion Ar⁺* n'a jamais été mis en évidence. Cet état excité est à 35 eV du niveau fondamental de l'atome et à 19,2 eV de celui de l'ion Ar⁺ (figure IV-3). On en conclut que la densité d'électrons d'énergie supérieure à 20 eV est négligeable dans les décharges étudiées, en accord avec les calculs de M. Moisan et al. [47] sur les décharges d'argon avec $p_0R = 1$ (figure IV-1).

Dans les décharges Ar-O₂ et Ar-O₂-H₂, plusieurs transitions radiatives dues à l'oxygène atomique sont observées. Les transitions associées aux états excités 3p⁵P ($\lambda = 777,3$ nm) et 3p³P ($\lambda = 844,7$ nm) sont de loin les plus intenses. Seule la transition associée à l'état 3p³P sera considérée dans la suite de ce travail.

Dans ces décharges, l'excitation des niveaux 3p⁵P et 3p³P de l'oxygène atomique provient de l'excitation dissociative de l'oxygène moléculaire {R27} ou de l'excitation directe à partir du niveau fondamental de l'atome O (2p³P) {R28}. Les sections efficaces d'excitation de la figure IV-7 montrent que l'excitation directe prédomine pour les énergies électroniques inférieures à 30 eV, ce qui correspond à nos conditions expérimentales.

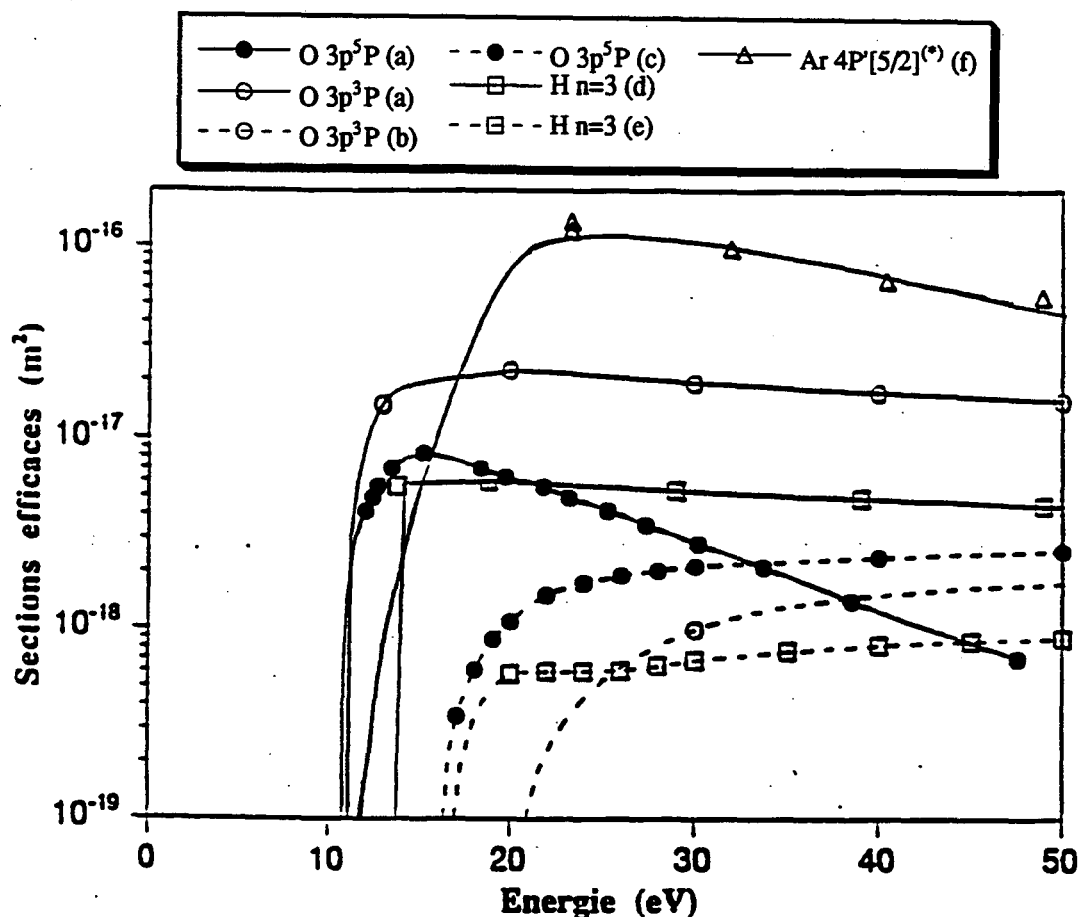


Figure IV-7 : Sections efficaces d'excitation des atomes d'oxygène et d'hydrogène pour les processus direct (traits continus) et dissociatif (traits pointillés) et sections efficaces d'excitation de l'atomes d'argon pour les transitions considérées dans le tableau IV-2.

- (a) P.S. Julienne, J. Davis, "Cascade and radiation trapping effects on atmospheric atomic oxygen emission excited by electron impact", *J. Geophys. Res.* 81 (1976), 1397-1403.
 (b) G.M. Lawrence, "Dissociative excitation of some oxygen-containing molecules : lifetimes and electron-impact cross-sections", *Phys. Rev. A*, 2 (1970), 397-407.
 (c) P.W. Erdman, E.C. Zipf, "Excitation of the OI ($3s^5S^0-3p^5P$; $\lambda = 777,4$ nm) multiplet by electron impact on O_2 ", *J. Chem. Phys.*, 87 (1987), 4540-4545.
 (d) A.H. Mahan, A. Gallagher, S.J. Smith, "Electron impact excitation of the 3S , 3P and 3D states of H", *Phys. Rev. A*, 13 (1976), 156-166.
 (e) G.A. Khayrallah, "Electron impact dissociation of molecular hydrogen and deuterium : production of atomic hydrogen and deuterium α , β and γ Balmer lines", *Phys. Rev. A*, 13 (1976), 1989-2003.
 (f) J.K. Ballou, C.C. Lin, F.E. Fajen, "Electron impact excitation of the argon atom", *Phys. Rev. A*, 8 (1973), 1797-1807.

Les sections efficaces d'excitation directe pour l'oxygène sont obtenues de façon indirecte d'après les calculs de P.S. Julienne et J. Davis (a). Une présentation détaillée de ces calculs est donnée par R.E. Walkup, K.L. Saenger, G.S. Selwyn, "Studies of atomic oxygen in $O_2 + CF_4$ R.F. discharges by two-photon laser-induced fluorescence and optical emission spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, 84 (1986), 2668-2674.

Les sections efficaces de (a), (b), (c) et (f) incluent les contributions dues aux cascades radiatives à partir des états excités supérieurs.

Dans les décharges Ar-H₂ et Ar-O₂-H₂, on observe les transitions de l'hydrogène atomique associées à la série de Balmer. La raie H_α sera étudiée par la suite (Tableau IV-2). Deux types de processus de production de H*, par excitation dissociative {R29} et excitation directe {R30}, peuvent être envisagés. L'examen de la figure IV-7 montre que l'excitation directe prédomine dans nos conditions expérimentales. Nous n'avons pas trouvé de section efficace d'excitation directe du radical OH dans la littérature. La relation IV-4 permettant d'évaluer les variations de densité de ce radical doit donc être utilisée avec précaution.

IV-4.2.2. Influence de l'excitation micro-ondes

Une série de mesures par spectroscopie d'émission optique a été effectuée dans la décharge O₂-H₂-Ar de référence, à une distance de 4,5 cm du point de décharge (figure IV-5), pour différentes valeurs de la puissance micro-ondes ($0 < P_w < 130$ W), dans les conditions de référence.

Quand la puissance micro-ondes transférée au plasma est accrue (figure IV-8), l'émission lumineuse associée aux espèces atomiques de l'oxygène, de l'hydrogène et au radical OH augmente. Cet effet est important sur l'intervalle de puissance [0 ; 40 W] et s'atténue au delà de 40 W. Ce comportement est analogue à celui de la vitesse moyenne de croissance du film sur l'échantillon (§ II-3.1.).

Il semble donc y avoir corrélation entre, d'un côté, la création d'espèces atomiques et de radicaux dans la décharge et de l'autre, l'activation des mécanismes de formation du film de zirconium dans la lointaine post-décharge micro-ondes.

Ce résultat a stimulé une analyse plus approfondie de la phase gazeuse, tenant compte de l'influence des débits respectifs d'oxygène et d'hydrogène sur l'évolution des densités d'espèces réactives synthétisées dans la décharge micro-ondes.

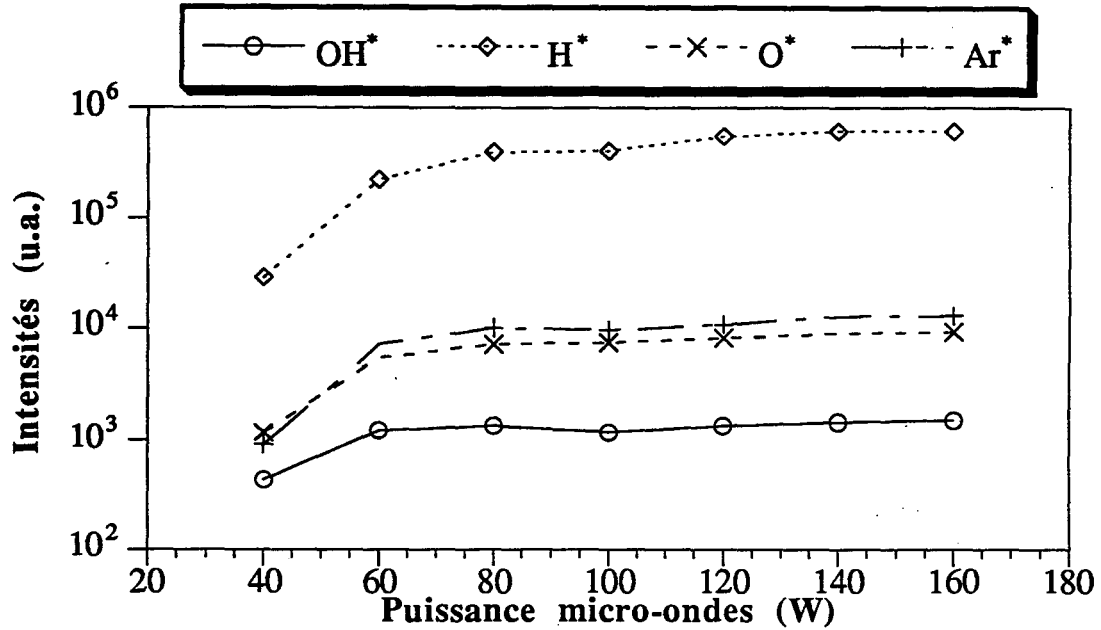


Figure IV-8 : Influence de la puissance micro-ondes absorbée par la décharge O₂-H₂-Ar de référence sur les intensités lumineuses associées aux désexcitations radiatives de OH* (309,3 nm), de H* (656,3 nm), de O* (844,7 nm) et Ar* (842,5 nm).

IV-4.3. Densité d'oxygène atomique dans la décharge et la post-décharge micro-ondes O₂-H₂-Ar

IV.4.3.1. Densité d'oxygène atomique dans la décharge et la proche post-décharge

IV.4.3.1.1. Influence du débit d'oxygène

Nous avons étudié les variations de la densité d'oxygène atomique par spectroscopie d'émission optique, dans la décharge (à $z = 4,5$ et 10 cm du point de décharge) et dans la proche post-décharge micro-ondes (à $z = 22$ cm du point de décharge), à débit variable d'oxygène ($D_{H_2} = 25 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$, $D_{Ar} = 1000 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$, $P_T = 15 \text{ hPa}$ et $P_W = 130 \text{ W}$). L'analyse de la proche post-décharge par spectroscopie d'émission est moins précise car cette région est peu lumineuse et mal définie spatialement.

Nous constatons que la densité d'oxygène atomique dans la décharge et la proche post-décharge micro-ondes augmente régulièrement avec le débit d'oxygène (figure IV-9). Ce résultat traduit une dissociation croissante de l'oxygène moléculaire par collisions électroniques {R10,R11} ou par collisions avec les espèces métastables de l'argon {R16}. Cette dernière réaction est d'ailleurs considérée comme importante par C.R. Aita et al [69].

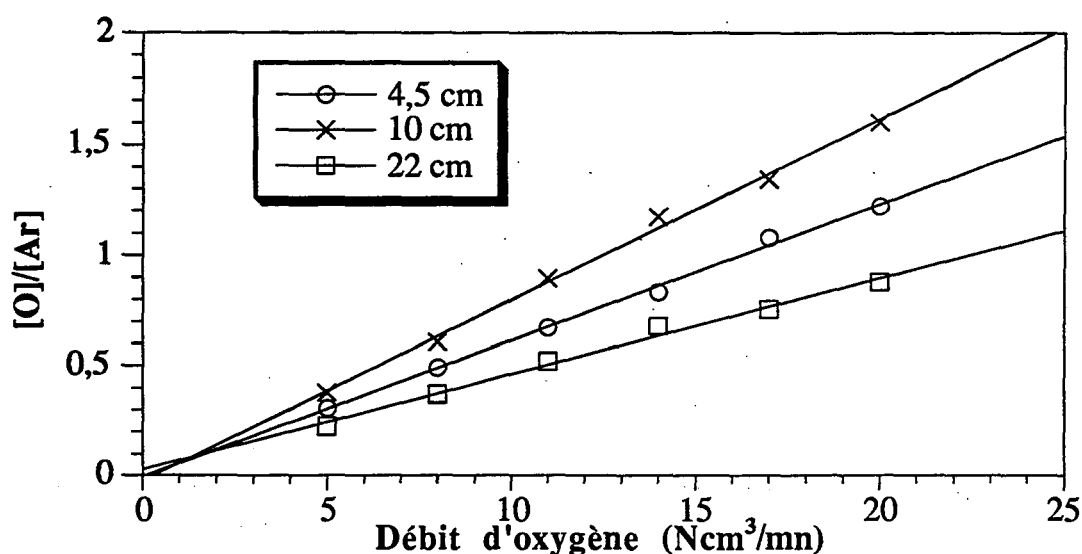


Figure IV-9 : Influence du débit d'oxygène introduit dans la décharge micro-ondes O_2-H_2-Ar sur la densité d'oxygène atomique à 4,5 ; 10 et 22 cm en aval du point de décharge.

Nous constatons également que la densité d'oxygène atomique est plus élevée à 10 cm de la zone de couplage qu'à 4,5 cm. Un tel comportement a été également observé par A. Granier et al [70], par actinométrie, dans une décharge micro-ondes d'oxygène. Il montre que la production d'oxygène atomique est entretenue sur une dizaine de centimètre de longueur, au moins, et que les mécanismes de perte ne sont pas dominants dans cette région.

IV.4.3.1.2. Influence du débit d'hydrogène

Des mesures similaires ont été effectuées dans la décharge et la proche post-décharge micro-ondes, à débit variable d'hydrogène ($D_{O_2} = 12 Ncm^3/mn$, $D_{Ar} = 1000 Ncm^3/mn$, $P_T = 15 hPa$ et $P_W = 130 W$).

Nous constatons de façon analogue que la densité d'oxygène atomique dans la décharge micro-ondes augmente régulièrement avec le débit d'hydrogène (figure IV-10), cet effet étant plus prononcé dans la région aval de la décharge ($z = 10 cm$).

La présence d'hydrogène dans le mélange gazeux favorise donc la création d'oxygène atomique dans la décharge. Cet effet de l'hydrogène sur le taux de dissociation de l'oxygène est connu depuis longtemps sous le nom d'effet catalytique [71- 73].

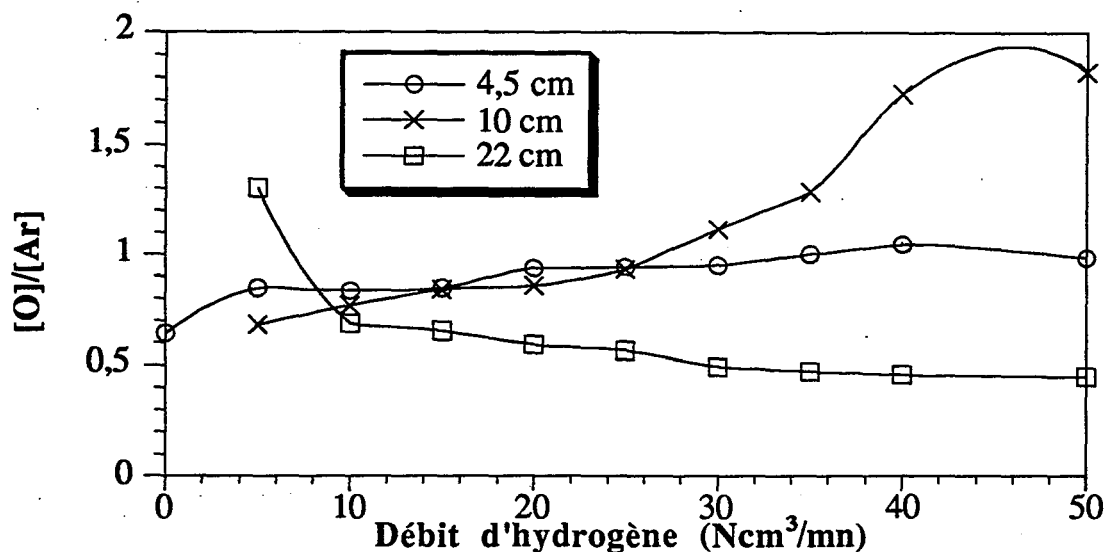


Figure IV-10 : Influence du débit d'hydrogène introduit dans la décharge micro-ondes O₂-H₂-Ar sur la densité d'oxygène atomique à 4,5 ; 10 et 22 cm en aval du point de décharge.

Comme nous l'avons vu au paragraphe IV-3.1., la recombinaison de l'oxygène atomique sur les parois du tube à décharge est l'un des mécanismes de perte de cette espèce. Celle-ci fait intervenir la notion de "sites actifs" sur lesquels les atomes s'adsorbent de manière irréversible. La recombinaison se produit quand un atome atteint un site actif occupé, soit par diffusion en phase gazeuse (mécanisme de Rideal-Eley) soit par diffusion de surface (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood). Ces mécanismes permettent d'expliquer la dépendance complexe de la probabilité de recombinaison γ en fonction de la température. Y.C. Kim et M. Boudart [74] ont mesuré γ pour les espèces O et H sur de la silice à différentes températures ($200 < T < 2000$ K). Pour des températures inférieures à 600 K, le coefficient de recombinaison de l'oxygène est plus élevé que celui de l'hydrogène. Pour des températures supérieures à 600 K, la situation s'inverse. Il est alors possible d'expliquer l'augmentation de la densité d'atomes d'oxygène en présence d'hydrogène en considérant que les atomes d'hydrogène occupent préférentiellement les sites actifs de recombinaison. Cette explication n'est valide que si la température des parois, dans la zone de décharge, est relativement élevée. L'évolution de la densité d'atomes d'oxygène à débit d'hydrogène variable, à 4.5, 10 et 22 cm de la source d'excitation, paraît alors tout à fait consistante :

Dans la proche post-décharge ($z = 22$ cm), la densité d'oxygène atomique diminue quand le débit d'hydrogène est accru, signifiant que :

- l'effet catalytique de l'hydrogène n'est plus activé dans les conditions de température inférieure de la post-décharge (environ 300 K),

- un mécanisme de consommation de l'oxygène atomique par l'hydrogène est activé dans la post-décharge, comme nous le montrerons ultérieurement.

Les densités d'oxygène atomique et d'hydrogène atomique ont également été mesurées sur un domaine de décharge et de proche post-décharge plus étendu, dans les conditions de mélange de référence (figure IV-11). Ces mesures révèlent une discontinuité des profils de densité à environ 16 cm en aval de l'excitation des gaz, qui n'avait pas été mise en évidence auparavant. A ce propos, les calculs effectués par C.H. Chou et al. [75] dans des post-décharges micro-ondes d'oxygène montrent que la densité d'oxygène atomique augmente en extrémité aval de décharge car la température des gaz diminue brutalement dans cette région : la compression des gaz qui en résulte provoque l'augmentation des densités d'espèces présentes dans la phase gazeuse. Ainsi, la densité d'hydrogène atomique devrait augmenter elle-aussi, ce qui n'est apparemment pas le cas (figure IV-11), à moins de considérer un mécanisme simultané de consommation de cette espèce : la destruction rapide de l'hydrogène atomique en extrémité de décharge serait compensée par l'effet de compression des gaz.

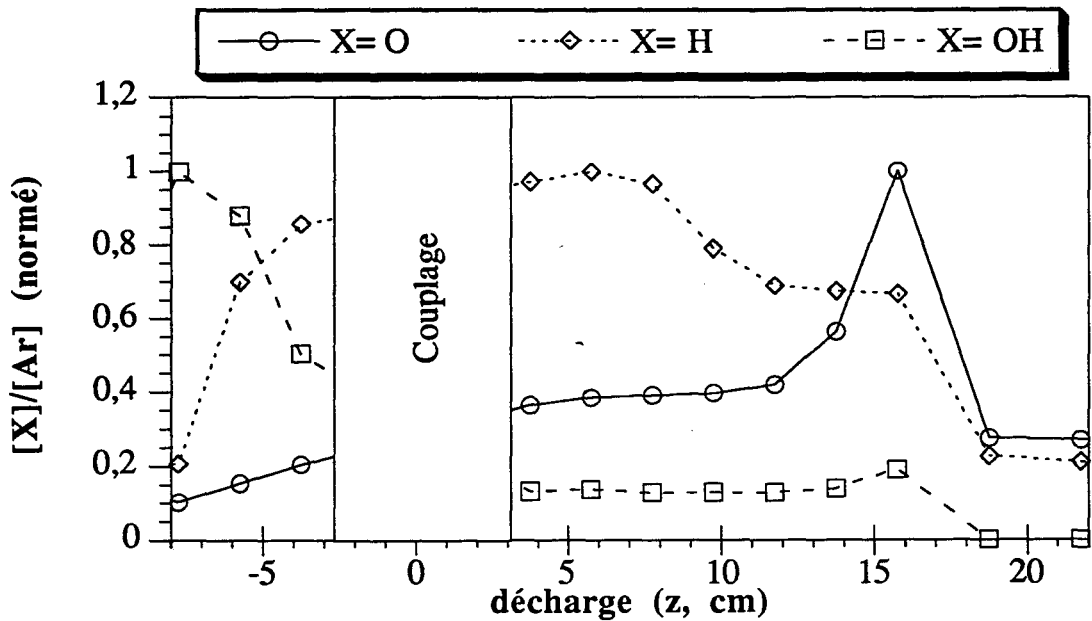


Figure IV-11 : Distributions des densités d'atomes d'oxygène, d'atomes d'hydrogène et de radicaux OH le long de la décharge micro-ondes O₂-H₂-Ar de référence.

IV.4.3.2. Densité d'oxygène atomique dans la lointaine post-décharge

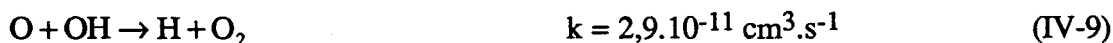
Les mesures de densités d'oxygène atomique dans la lointaine post-décharge (figure IV-5) ont été effectuées par titrage chimique de O par NO, à débit croissant d'hydrogène ($D_{O_2} = 12 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$, $D_{Ar} = 1000 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$, $P_T = 15 \text{ hPa}$ et $P_W = 130 \text{ W}$).

En l'absence d'hydrogène, la densité d'oxygène atomique est de $(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dans la lointaine post-décharge ($z = 75 \text{ cm}$), valeur correspondant à un rapport de densité $[O]/[O_2]_i$ ($[O_2]_i$ est la densité d'oxygène moléculaire en l'absence de décharge) de 48 % (figure IV-12).

Ce taux de dissociation témoigne d'une création importante d'oxygène atomique dans la décharge micro-ondes Ar-1,2%O₂, couplée à un faible taux de destruction de l'oxygène atomique. Ceci peut s'expliquer par le taux de dilution élevé de l'oxygène dans l'argon et par l'utilisation d'un débit total de gaz élevé ($\sim 1000 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$). A titre de comparaison, A. Granier et al. [50] n'ont mesuré qu'un taux de dissociation de 2 à 5 % dans une post-décharge micro-ondes d'oxygène avec des débits plus faibles.

A débit d'hydrogène croissant, nous constatons que la densité d'oxygène atomique diminue régulièrement, comme dans la région de la proche post-décharge. Le taux de dissociation de l'oxygène chute à 3 % dans le cas du mélange de référence Ar-1,2%O₂-2,4%H₂.

L'oxygène atomique est donc consommé dans la post-décharge micro-ondes par réaction en phase gazeuse avec l'espèce atomique de l'hydrogène :



$$(T = 300 \text{ K})$$

Seules ces deux réactions sont données à titre indicatif car elles ont des cinétiques élevées pour une température proche de celle de notre post-décharge. Pour expliquer précisément la diminution de la densité d'oxygène atomique à débit croissant d'hydrogène introduit dans la décharge O₂-Ar, il faut avoir recours à une modélisation de la post-décharge. Ce travail, en cours de développement au laboratoire, est basé sur le modèle hydrodynamique présenté au chapitre III et prend en compte les processus physico-chimiques de la post-décharge.

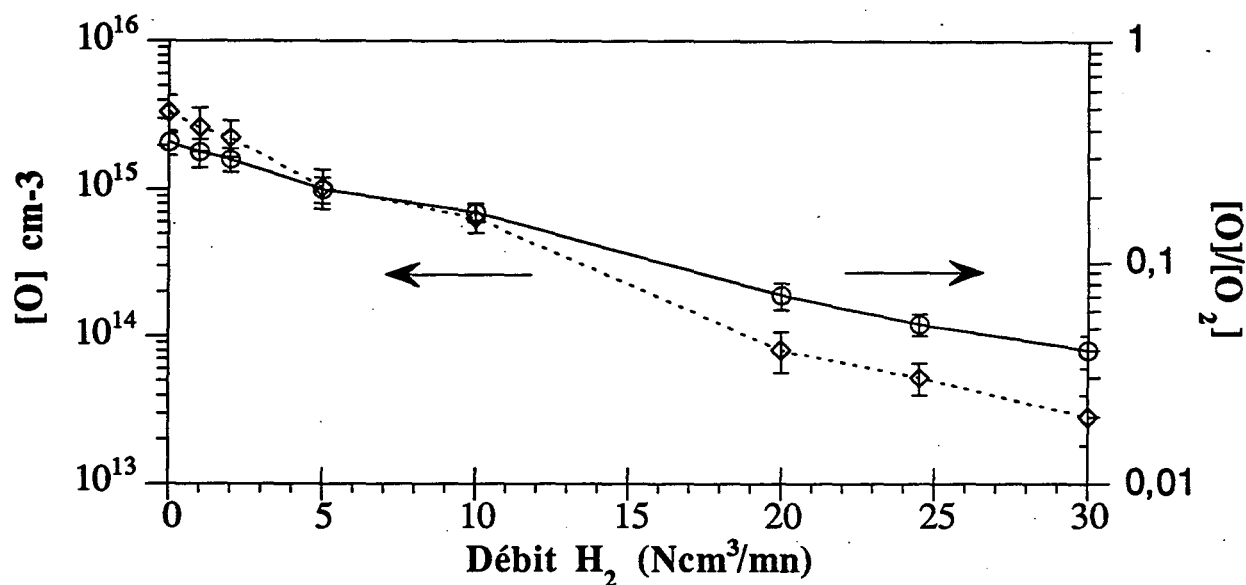


Figure IV-12 : Influence du débit d'hydrogène introduit dans la décharge micro-ondes O₂-H₂-Ar sur la quantité d'oxygène atomique mesurée par titrage chimique par NO dans la post-décharge (à z = 70 cm en aval du point de décharge). Densité absolue d'oxygène atomique et rapport de densités [O]/[O₂]_i ([O₂]_i est la densité d'oxygène moléculaire en l'absence de décharge).

IV-4.4. Densité d'hydrogène atomique et de radicaux OH dans la décharge micro-ondes O₂-H₂-Ar

La densité d'hydrogène atomique dans la décharge (à z = 4,5 et 10 cm) et la proche post-décharge micro-ondes (à z = 20 cm) varie proportionnellement avec le débit d'hydrogène injecté dans le plasma, traduisant une dissociation croissante de l'hydrogène moléculaire par collisions électroniques [R19].

Le taux moyen de dissociation de l'hydrogène n'a pas été mesuré dans nos conditions d'expérience. Nous rappelons néanmoins les résultats de A. Rousseau et al. [58], qui ont mesuré un taux maximal de 75 % dans une décharge micro-ondes d'hydrogène. Ce taux est obtenu pour une puissance micro-ondes de 90 W et diminue, d'après ces auteurs, à des puissances supérieures.

Le profil spatial de la densité d'hydrogène atomique est nettement dissymétrique par rapport à la zone de couplage (figure IV-11). En effet, la densité maximale d'hydrogène atomique est beaucoup plus étendue spatialement dans la partie aval de la décharge que dans la partie amont. Ce profil est différent du profil symétrique obtenu par A. Rousseau et al [58] où la densité maximale d'hydrogène atomique correspond à la zone de couplage. Les débits utilisés

par ces auteurs (~ 5 à $10 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) étant très inférieurs aux nôtres, l'effet du transport convectif des gaz sur la distribution de l'hydrogène atomique dans la décharge est moindre.

Il est très difficile d'expliquer le profil spatial des radicaux OH (figure IV-11) et ce d'autant plus que les hypothèses du paragraphe IV-4.1.1. ne sont sûrement plus valables ici. En d'autres termes, nous ne pouvons pas tirer d'informations précises sur la densité de radicaux OH présents dans la décharge, de l'observation des espèces OH*. Seule la modélisation du plasma devrait permettre de mieux comprendre le comportement de cette espèce.

Notons cependant que l'augmentation de la densité de radicaux OH, à environ 16 cm en aval de l'origine du plasma, semble conforter notre hypothèse sur l'effet localisé de compression des gaz en extrémité aval de décharge (§ IV-4.3.1.2.).

IV-5. HYPOTHESES SUR LA NATURE DES ESPECES REACTIVES ISSUES DE LA DECHARGE MICRO-ONDES $\text{O}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$ ET SUR LE MECANISME D'OXYDATION DE ZrCl_4 EN PHASE HETEROGENE - DISCUSSION

IV-5.1. Bilan des espèces en sortie de la décharge micro-ondes

Les densités d'ions et d'électrons diminuent brutalement aux extrémités de la décharge et seules certaines espèces neutres, qui ont des durées de vie suffisantes pour pouvoir être transportées hors de la zone d'excitation, subsistent au delà du plasma [43]. Nous nous sommes intéressés à ces espèces, susceptibles d'apparaître en quantités suffisantes dans la post-décharge pour participer activement à la réaction chimique de dépôt.

Parmi les composés neutres de l'oxygène, L. Magne et al [76] ont montré que les espèces O_2 , O_2^* , O_3 et O sont principalement présentes dans les post-décharges d'oxygène.

Nous négligerons cependant l'ozone pratiquement absent dans les décharges d'oxygène, comme l'indiquent G. Gousset et al. [51] et H. Sabadil et S. Pfau [52].

Parmi les composés neutres de l'hydrogène, nous retenons l'hydrogène atomique H et moléculaire H_2 , caractéristiques des décharges micro-ondes d'hydrogène [58].

Les radicaux OH et la vapeur d'eau sont les seules espèces composées d'oxygène et d'hydrogène considérées, l'espèce HO_2 n'étant pas prise en compte.

Certaines de ces espèces interviennent activement lors du processus de dépôt, par réaction directe avec le tétrachlorure de zirconium ou par réactions intermédiaires produisant l'espèce

oxydant celui-ci dans la post-décharge micro-ondes. Nous discutons ci-dessous de l'action possible de ces espèces sur le tétrachlorure de zirconium, selon nos deux hypothèses initiales (§ II-3.2.).

IV-5.2. Mécanismes d'oxydation de $ZrCl_4$ en phase hétérogène

IV-5.2.1. Limitation de la réaction de dépôt par la désorption du chlore

Nous avons suggéré l'action combinée d'espèces réactives oxydantes et d'espèces réactives réductrices sur l'oxydation en phase hétérogène de $ZrCl_4$ et sur la désorption simultanée du chlore produit par cette réaction.

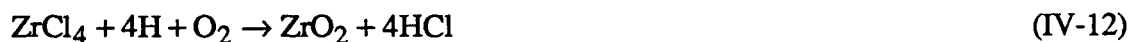
D'après cette hypothèse, la désorption du chlore serait limitante vis-à-vis de la réaction de dépôt car l'adjonction d'hydrogène dans la décharge a permis de s'affranchir des insuffisances des post-décharges O_2 -Ar.

Nous avons également montré que l'hydrogène devait nécessairement transiter par la décharge ce qui semble suggérer que seul l'hydrogène atomique serait capable de neutraliser le chlore sur la surface de l'échantillon aux températures considérées, en dépit des critères thermodynamiques.

Par ailleurs, le diagnostic de la phase gazeuse O_2 - H_2 -Ar a montré que l'hydrogène atomique est produit dans le plasma et pourrait subsister dans la lointaine post-décharge du fait de la consommation de l'oxygène atomique dans la post-décharge (IV-8 et IV-9).

De plus, le faible taux de dissociation de l'oxygène moléculaire (environ 3 % dans le mélange de référence) mesuré à 75 cm en aval de la zone d'excitation des gaz (§ IV-4.3.2.) indique que la densité d'oxygène atomique est insuffisante pour promouvoir la consommation complète du tétrachlorure de zirconium introduit dans le réacteur. L'oxygène moléculaire serait alors le seul candidat envisageable pour l'oxydation de $ZrCl_4$.

Dans ces conditions, la réaction globale serait du type :



Les forts rendements de formation de poudre implique cependant que cette réaction, qui fait intervenir trois corps gazeux, soit également activée dans la phase gazeuse, ce qui semble peu probable étant donné le taux élevé de dilution des réactifs. Cela nous conduit à envisager un autre mécanisme de formation de la zircone par hydrolyse du tétrachlorure de zirconium.

Le second chemin réactionnel envisagé ci-dessous suppose l'intervention de radicaux OH ou même de vapeur d'eau, la synthèse de l'eau à partir des espèces excitées créées dans une post-décharge O₂-H₂-Ar étant parfaitement concevable.

IV-5.2.2. Hydrolyse de ZrCl₄

La seconde hypothèse de réaction supposait l'intervention d'un composé réactif supportant conjointement les éléments oxygène et hydrogène. D'après les valeurs des débits optimisés d'oxygène et d'hydrogène dont le rapport donne 2 hydrogènes pour 1 oxygène, l'eau est un composé réactif envisageable (§ II-3.2.).

Nous avons vu que le taux de dissociation de l'oxygène n'est que de 3 % dans la post-décharge O₂-H₂-Ar de référence, à 75 cm en aval du plasma (§ IV-4.3.2.). Cela est quantitativement insuffisant pour expliquer le dépôt de quelques µm de zircone sur 20 cm de longueur et prétendre que l'oxydation de ZrCl₄ n'est due qu'à l'oxygène atomique dans la lointaine post-décharge.

L'oxygène restant (97 %) est présent soit sous la forme d'oxygène moléculaire, dont on sait qu'il est inerte vis-à-vis de ZrCl₄, soit sous la forme H₂O, OH ou HO₂. Cette dernière espèce n'a pas été prise en compte dans le bilan d'espèces réactives établi en sortie de décharge (§ IV-5.1.) et ne sera pas considérée dans cette discussion.

Parmi les composés d'oxygène, il ne reste donc à considérer que les participations éventuelles de l'eau et du radical OH à la réaction de dépôt.

L'analyse de la post-décharge O₂-H₂-Ar réalisée par spectrométrie de masse à 50 cm en aval du surfaguide (figure IV-5) a permis de détecter la présence d'eau et de radicaux OH au niveau de la chambre d'ionisation du spectromètre de masse (figure IV-13). La densité de ces espèces augmente avec la puissance micro-ondes transférée au plasma. Comme la vitesse moyenne de croissance des films d'oxyde croît aussi avec ce paramètre (§ II-3.1.), on peut logiquement supposer que la vapeur d'eau et/ou le radical OH participent à la formation du dépôt de zircone.

La présence d'eau et de radicaux OH dans la post-décharge ne peut néanmoins pas être certifiée par les mesures de spectrométrie de masse. OH peut provenir de la dissociation de l'eau dans la chambre d'ionisation du spectromètre ; sa présence dans la post-décharge et sa participation éventuelle à la réaction de dépôt ne peuvent donc être établies sur la base de ces mesures. Quand à H₂O, elle peut être formée lors du transport des gaz vers la chambre d'analyse et n'exister qu'en très faible quantité au point de prélèvement.

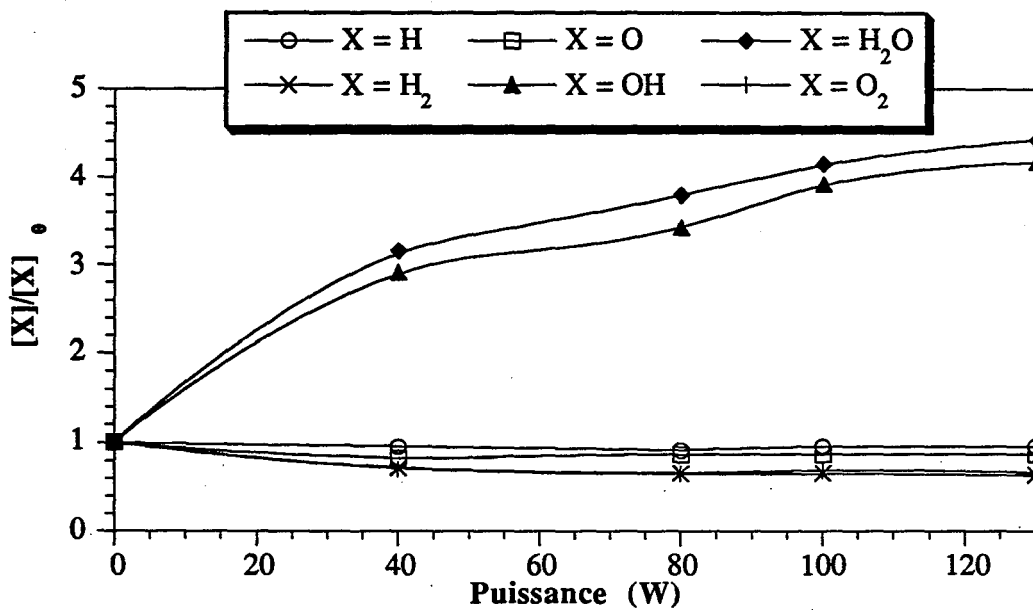


Figure IV-13 : Influence de la puissance micro-ondes absorbée par la décharge micro-ondes O₂-H₂-Ar sur les concentrations relatives en oxygène, hydrogène et vapeur d'eau mesurées par spectrométrie de masse dans la post-décharge, à une distance de 50 cm de l'origine du plasma.

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'antécédent à la réaction d'oxydation de ZrCl₄ gazeux par OH. En revanche, il a été montré que l'hydrolyse du tétrachlorure de zirconium est activée dès les basses températures [9]. Pour vérifier cette hypothèse, dans des conditions comparables à celles de nos traitements RPECVD, nous avons réalisé une série de traitements CVD en utilisant une source de vapeur d'eau avec :

- des écoulements de gaz (pression et débit totaux) identiques,
- un débit de vapeur d'eau ajusté (à l'aide de deux flux indépendants d'argon (figure IV-14)) de manière à obtenir, par spectrométrie de masse, un signal égal à celui mesuré pour la post-décharge micro-ondes de référence. Ces conditions permettent de supposer que les densités de vapeur d'eau, dans le mélange H₂O-Ar et dans la post-décharge O₂-H₂-Ar, sont identiques à l'endroit de prélèvement de l'échantillon de gaz ($z = 50$ cm), hypothèse sur laquelle nous reviendrons.

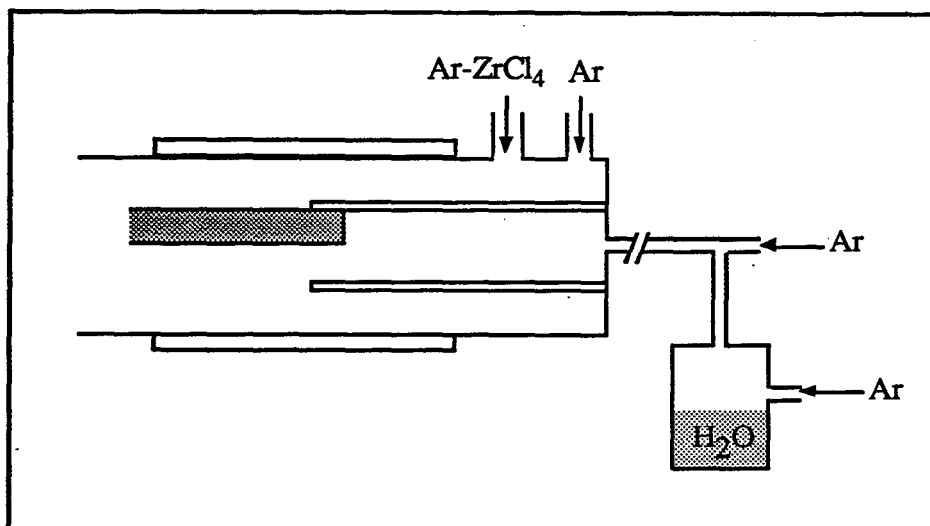


Figure IV-14 : Montage mis en oeuvre pour l'hydrolyse thermique du tétrachlorure de zirconium en phase gazeuse.

Les traitements ont été réalisées à 300 et 460 °C, comme les traitements RPECVD, et les caractéristiques morphologiques et cinétiques des dépôts obtenus ont été analysées. On observe que :

- des films de zircone d'épaisseur importante ont pu être synthétisés à 300 et 460 °C, ce qui prouve la forte réactivité de H₂O vis-à-vis de ZrCl₄ et suggère un mécanisme réactionnel du type :



Un tel mécanisme est évoqué dans la littérature à propos de l'hydrolyse directe [9] ou indirecte (mélanges CO₂-H₂) [10-12] du tétrachlorure de zirconium, sans toutefois que l'énergie d'activation de la réaction soit précisée,

- la structure colonnaire de ces dépôts (figures IV-15 et IV-16) est analogue à celle des films de zircone RPECVD (chapitre V). On observe néanmoins, après synthèse à 300 °C, un film peu adhérent, de faible densité et présentant une structure granulaire, localisée sur l'extrémité amont du substrat (figure IV-17). Ce film constitue la partie la plus externe du dépôt, sa partie interne se caractérisant par une structure colonnaire de densité supérieure. Cette structure singulière peut résulter :

- . soit de la formation de poudres dans le réacteur, ce qui suppose une pression partielle (sursaturation) de vapeur d'eau élevée dans la zone de mélange des gaz. D'après J.M. Blocher (réf. [10] de l'annexe A.3), l'apparition de produits pulvérulents peut provenir soit d'une sursaturation importante des espèces réactives dans la phase gazeuse, soit d'un effet de

température qui dépend du caractère endo- ou exothermique de la réaction chimique de formation des poudres,

. soit de la croissance, en phase hétérogène, d'un film de zircone, dont la morphologie et la faible densité seraient liées à la basse température du traitement. Cette interprétation n'explique cependant pas la présence simultanée de deux couches de zircone superposées, de structure alternativement colonnaire et granulaire, à partir d'un mécanisme continu de croissance du dépôt,

- les profils d'épaisseurs des dépôts témoignent d'une consommation rapide des réactifs dans la zone de mélange des gaz, à 300 et 460 °C (figure IV-18).

(Note : l'épaisseur du dépôt synthétisé à 300 °C n'a pu être mesurée précisément sur les premiers centimètres du substrat car le profil de fracture du film est mal défini dans sa région externe où la structure est granulaire. Par conséquent, le profil des vitesses de croissance de ce film se réfère uniquement à la partie inférieure de la couche qui est de structure colonnaire).

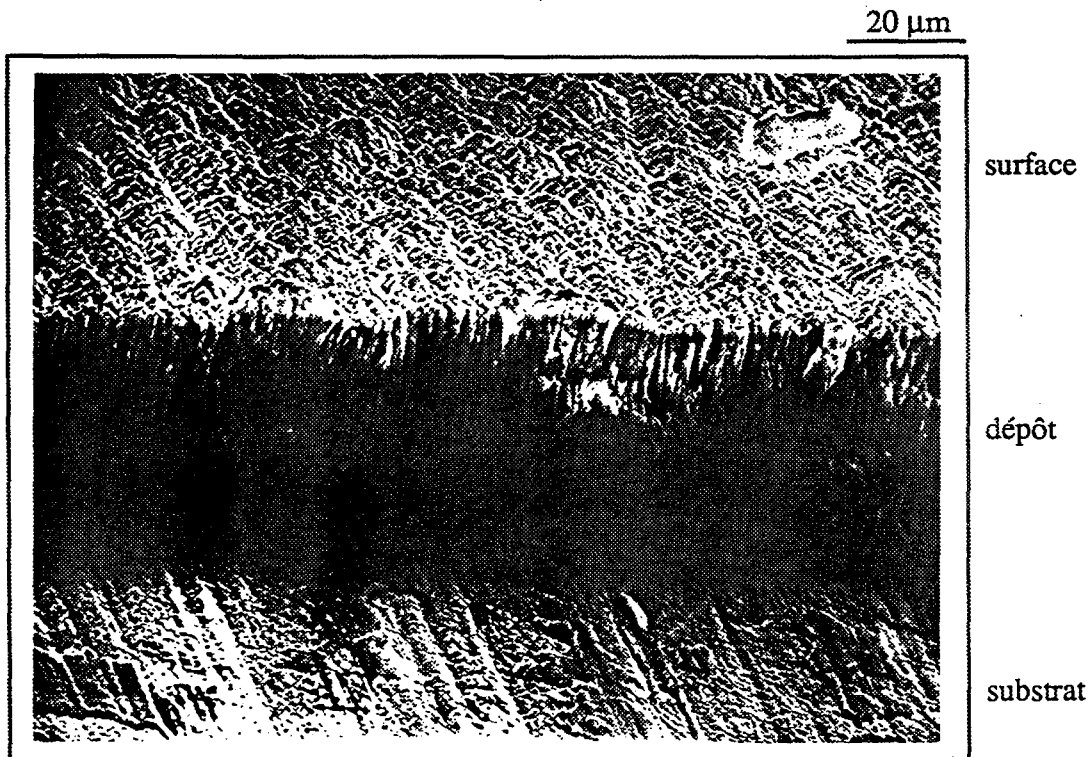


Figure IV-15 : Morphologie du dépôt CVD de zircone (section transversale) synthétisé à 460 °C par hydrolyse de $ZrCl_4$ (M.E.B.). (côte z = 3 cm).

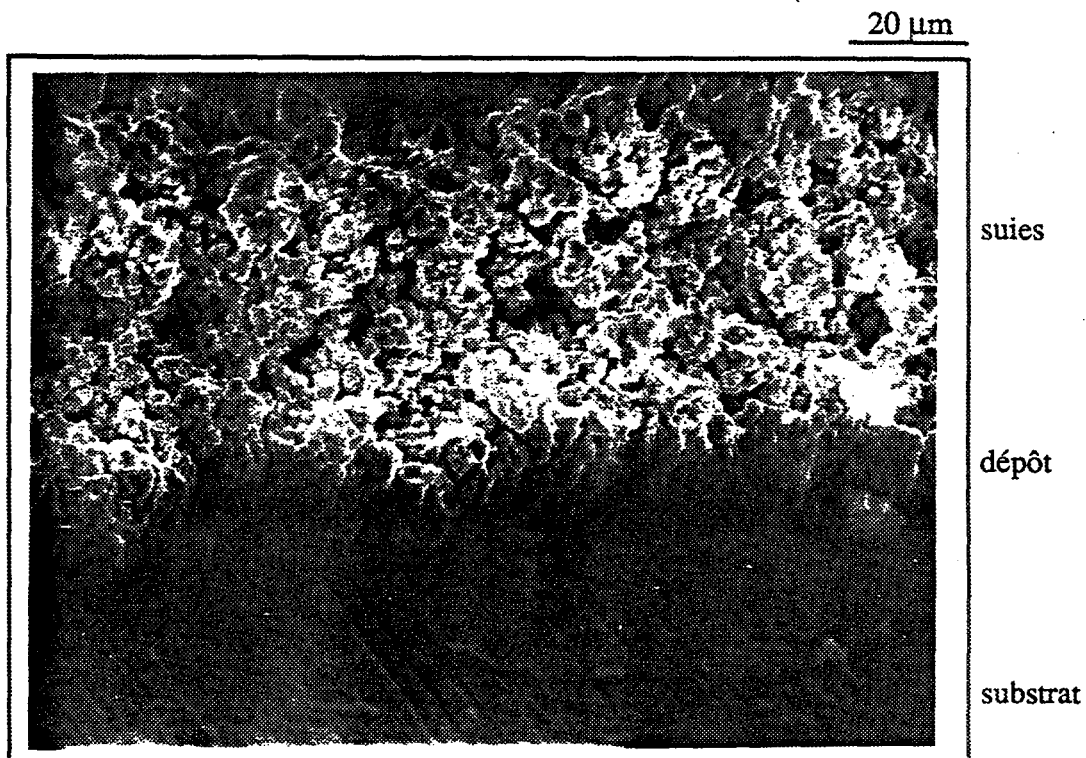


Figure IV-16 : Morphologie du dépôt CVD de zircone (section transversale) synthétisé à 300 °C par hydrolyse de ZrCl_4 (M.E.B.). (côte z = 3 cm).

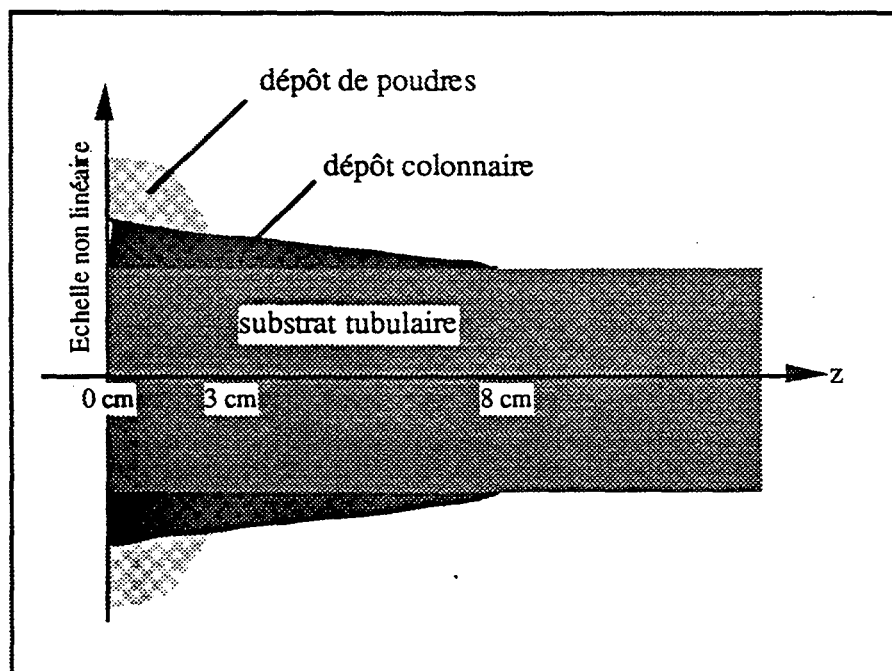


Figure IV-17 : Morphologie et distribution du dépôt de zircone synthétisé à 300 °C par hydrolyse de ZrCl_4 .

L'ensemble de ces observations montre bien qu'il existe des différences significatives entre les deux modes de traitement. Examinons plus en détail les interprétations possibles :

Remarquons d'abord que le mélange H_2O -Ar paraît plus réactif vis-à-vis du tétrachlorure de zirconium que la post-décharge O_2 - H_2 -Ar, en particulier à 460 °C, car la vitesse moyenne de croissance du dépôt CVD est supérieure et les densités des films de zircone comparables.

Nous pouvons émettre une première hypothèse, selon laquelle la densité de vapeur d'eau dans le mélange H_2O -Ar est différente de celle estimée dans la post-décharge O_2 - H_2 -Ar, dont la composition est susceptible d'évoluer lors de son transport de la zone de prélèvement vers le spectromètre de masse (§ IV-4.1.3.). En effet, certaines espèces présentes dans la post-décharge (O, H, OH, O_2 , H_2 ,...) peuvent s'adsorber, se dissocier ou se recombinaison sur la paroi des conduites métalliques reliant le réacteur au spectromètre de masse.

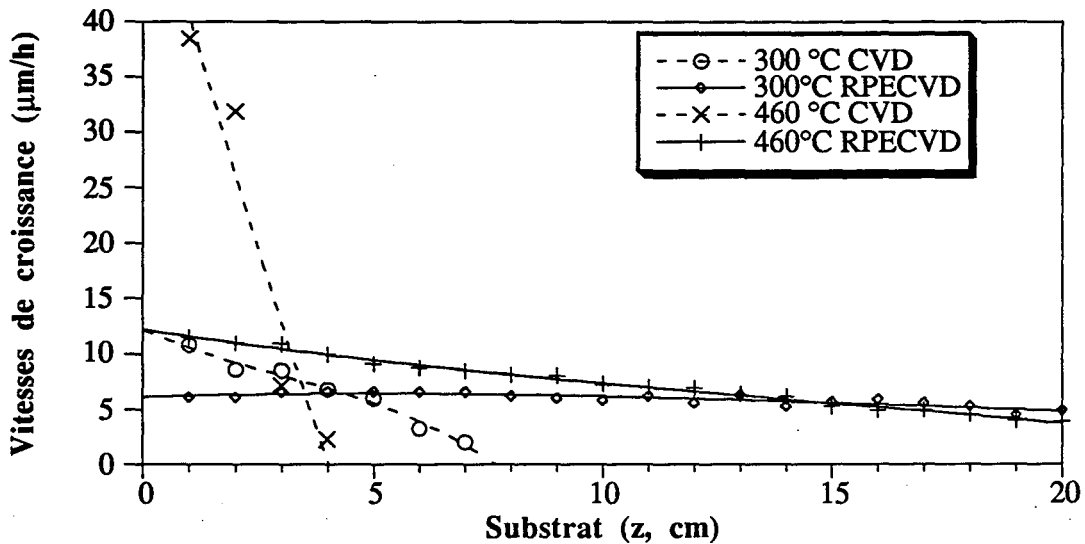


Figure IV-18 : Influence du mode de traitement CVD ou RPECVD sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone dans les conditions de traitement de référence (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 μm) - précision vitesse : +/- 0,25 $\mu\text{m/h}$).

Dans cette éventualité, une pression supérieure de vapeur d'eau dans la phase gazeuse expliquerait bien la consommation rapide de $ZrCl_4$ dans la zone de mélange des gaz et la présence d'un dépôt de poudres sur le substrat revêtu à 300 °C. Par contre, l'absence de poudres sur le substrat revêtu à 460 °C n'est pas clairement interprétable : on peut supposer que la densité de vapeur d'eau dans le mélange H_2O -Ar était différente dans les deux traitements à 300 et 460 °C (inférieure à 460 °C).

Dans une telle hypothèse, la question se pose de savoir si l'utilisation du plasma O₂-H₂-Ar ne remplacerait pas avantageusement tout dispositif expérimental permettant de fixer une pression partielle de vapeur d'eau dans une enceinte de grande dimension.

L'hypothèse alternative est de considérer que la densité de vapeur d'eau est identique, au point de la mesure. La vapeur d'eau présente dans la post-décharge participerait à la consommation de ZrCl₄ dans le réacteur et serait notamment responsable de la formation de fines poudres de zirconium dans le réacteur (§ III-4.2.3. et V-4.2.4.).

Les différences observées proviendraient alors de mécanismes chimiques additionnels activés dans la post-décharge, par la présence d'espèces réactives telles OH et éventuellement l'hydrogène atomique qui peut subsister en concentration appréciable dans la lointaine post-décharge (§ IV-4.3.2.), selon les schémas réactionnels suivants :

- le radical OH contribue seul à l'oxydation du tétrachlorure de zirconium aux températures de traitement explorées, ce qui serait la première évidence dans la réaction de dépôt :



- le radical OH et l'hydrogène atomique participent conjointement à la réaction de dépôt :



Dans ce cas, ces espèces réactives pourraient conduire à la formation de vapeur d'eau directement sur le substrat, processus analogue à celui décrit pour les mélange CO₂-H₂ [9-12] :



On imagine alors tout l'intérêt d'un tel processus réactionnel, permettant de contrôler la forte réactivité de la vapeur d'eau vis-à-vis de ZrCl₄ en localisant sa synthèse sur la surface du substrat à revêtir.

D'après cette hypothèse, la vapeur d'eau serait synthétisée au fur et à mesure du transport des gaz dans le réacteur et distribuée plus uniformément que par flux direct, conduisant ainsi à une meilleure répartition du dépôt le long des substrats, dans des conditions d'écoulement identiques.

Une étude plus systématique du système $ZrCl_4-H_2O$ devrait permettre de distinguer l'un ou l'autre des mécanismes de dépôt suggérés. La modélisation de la post-décharge devrait fournir des éléments de réponse supplémentaires tels que la distribution des différentes espèces réactives O, H, OH, H_2O ,... dans le réacteur de dépôt, aidant à mieux identifier les mécanismes réactionnels.

IV-6. SYNTHÈSE DES RESULTATS ET CONCLUSION

Nous avons montré que les plasmas micro-ondes O_2-H_2-Ar , dans nos conditions de puissance et d'écoulement, sont faiblement énergétiques car la densité d'électrons d'énergie supérieure à 20 eV est négligeable. Ils sont néanmoins assez réactifs pour promouvoir l'oxydation du tétrachlorure de zirconium dans la post-décharge.

Le diagnostic de la décharge micro-ondes a mis en évidence les principaux états d'excitation électronique de l'argon, de l'oxygène atomique, de l'hydrogène atomique et du radical OH, et a permis d'étudier leur comportement en fonction des différents paramètres de décharge. Nous avons ainsi montré que :

- la densité de ces espèces augmente avec la puissance transférée au plasma,
- la densité d'oxygène atomique augmente avec la quantité d'hydrogène introduite dans le mélange gazeux.

La mesure de la densité d'oxygène atomique dans la lointaine post-décharge micro-ondes, réalisée à 75 cm en aval de l'origine d'excitation des gaz, indique que le taux de dissociation de l'oxygène n'est que de 3 % dans les conditions de décharge de référence. Par ailleurs, l'introduction d'une quantité croissante d'hydrogène dans le plasma tend à réduire fortement la densité d'oxygène atomique dans la post-décharge micro-ondes. Ce phénomène serait à l'origine de la création de l'espèce oxydante.

L'analyse par spectrométrie de masse, à 50 cm en aval de l'origine du plasma, a montré que la vapeur d'eau est un composé final des post-décharges micro-ondes O_2-H_2-Ar . Elle n'a cependant pas permis de déterminer précisément la densité de cette espèce dans l'échantillon de gaz analysé. Le radical OH a également été détecté, sans qu'on puisse affirmer sa présence dans l'échantillon de gaz car il a pu être produit dans la chambre d'ionisation même du spectromètre.

La synthèse de films de zircone CVD par hydrolyse de $ZrCl_4$ a été effectuée pour comparaison avec les traitements RPECVD à 300 et 460 °C, dans des conditions d'écoulement et de pression de vapeur d'eau analogues.

La confrontation entre ces expériences a montré que :

- la vapeur d'eau est très réactive vis-à-vis du tétrachlorure de zirconium et permet de synthétiser des films de zircone à basse température,

- la vapeur d'eau est à l'origine du processus de croissance des dépôts RPECVD, bien que la participation active du radical OH et de l'hydrogène atomique ne soit pas exclue. Dans cette éventualité, on peut envisager soit que l'espèce OH active seule la réaction de dépôt, soit que les espèces OH et H interviennent conjointement pour former de la vapeur d'eau selon un processus de réaction hétérogène similaire à celui caractérisant la réaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2$. Dans ce cas, et dans nos conditions d'écoulement, l'utilisation de post-décharges $\text{O}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$ est préférable à celle de mélange $\text{H}_2\text{O-Ar}$ non excités car elle permet de contrôler la forte réactivité de l'espèce oxydante ainsi que sa pression partielle dans le réacteur, facilitant ainsi le revêtement uniforme de substrats de grande longueur.

- dans le procédé RPECVD, l'oxydation de ZrCl_4 en volume ne conduit pas à un dépôt de poudres de zircone sur le substrat, comme dans le procédé CVD.

CINQUIEME CHAPITRE

**Caractérisation chimique et structurale des films de
zircone**

V-1. INTRODUCTION

Les films de zircone élaborés par RPECVD à 300 et 460 °C ont été analysés par microsonde électronique de Castaing et par SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry) afin de déterminer leur composition chimique.

Leurs structures a fait l'objet d'une étude fine par microscopie électronique à balayage (M.E.B.) et microscopie électronique en transmission (M.E.T.) qui a pris en compte l'influence des paramètres de traitement *température* et *débit d'hydrogène*. Cette étude s'est étendue à l'observation de la texture des films et des relations d'orientation cristallographiques existant entre le substrat en Zircaloy-4 pré-oxydé et le dépôt de zircone.

La dureté des films et leur adhésion ont été finalement caractérisées et comparées à celles de différents films protecteurs pour tubes de gainage, élaborés par CVD, torche plasma et pistolet à détonation.

V-2. PREPARATION ET TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

V-2.1. Composition et structure des échantillons plans de Zircaloy-4

Les films de zircone présentés dans ce chapitre sont issus de traitements réalisés sur des échantillons plans de feuillard en Zircaloy-4, dans les conditions de traitement de référence. Cette géométrie de substrat a été retenue car elle permettait de s'affranchir des problèmes de préparation et de manipulation d'échantillons tubulaires.

La composition chimique du Zircaloy-4, mis à notre disposition par FRAMATOME, est précisée dans le tableau V-1. Les échantillons se présentent sous la forme de feuillets rectangulaires de 0,4 mm d'épaisseur, ayant subi un écrouissage de l'ordre de 50 %, puis un recuit de quelques heures à 610 °C (taux de recristallisation compris entre 20 et 40 %).

Sn	Fe	Cr	O	Zr
1,47	0,21	0,11	0,124	complément à 100

Tableau V-1 : Composition chimique moyenne des feuillets de Zircaloy-4 (% pondéraux).

L'état métallurgique du feillard se caractérise par une microstructure polycristalline équiaxe et par la présence de microprécipités d'une phase intermétallique du type $Zr(Fe,Cr)_2$ [77]. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 0,5 à 1 μm ; celle des précipités est comprise entre 5 et 30 nm (figure V-1).

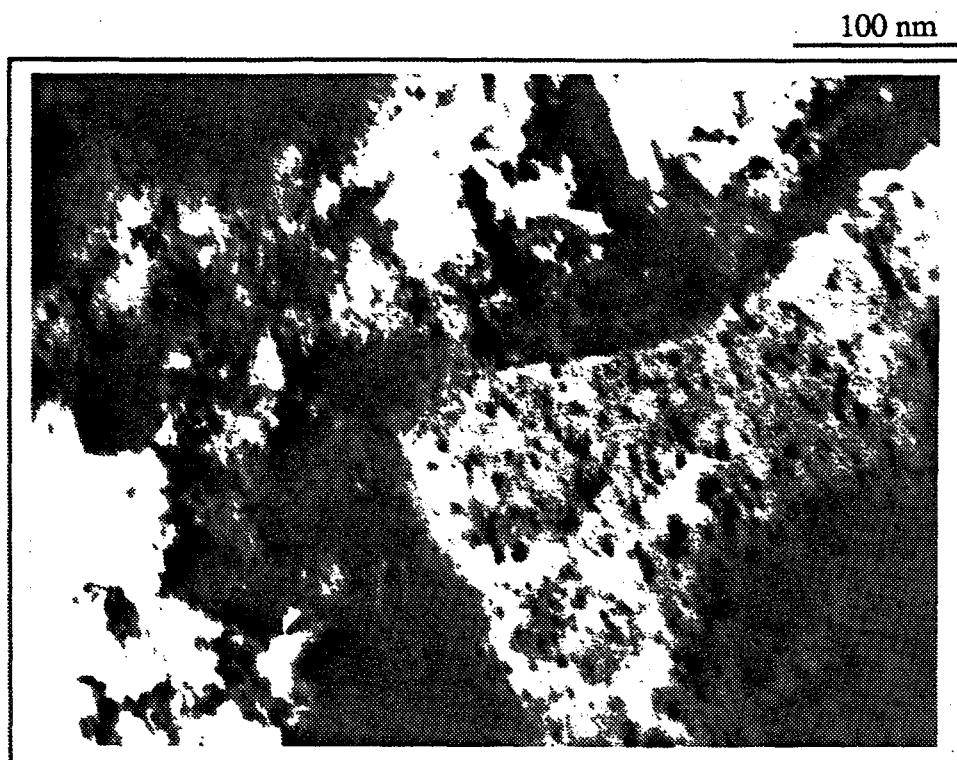


Figure V-1 : Observation du feillard de Zircaloy-4 par microscopie électronique en transmission (T.E.M.) en fond clair.

V-2.2. Préparation de surface des échantillons

Les substrats à revêtir sont des rectangles de $3 \times 1 \text{ cm}^2$ prélevés dans le feillard de Zircaloy-4.

Ils subissent un premier polissage sur papier abrasif. Afin d'éliminer les contraintes résiduelles issues de ce pré-polissage et pour obtenir une surface polie miroir, leur surface est ensuite polie au moyen d'une solution colloïdale de silice (le pH de cette solution est de 9,8 et la taille moyenne des grains de silice est d'environ 0,04 μm).

V-2.3. Modalités du traitement

Les échantillons sont positionnés dans la zone de mélange des réactifs à 3 cm en aval de l'extrémité du tube de séparation, parallèlement à l'écoulement des gaz. Ils sont soudés (micro-

soudure) sur un tube support en Zircaloy-4, mis en rotation durant l'étape de traitement (figure V-2).

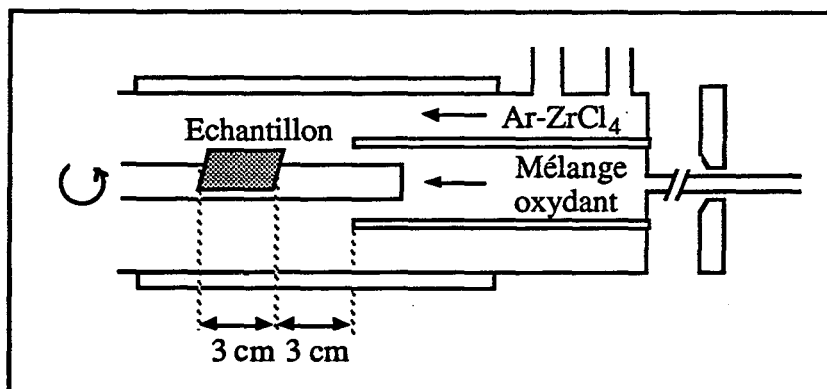


Figure V-2 : Schéma de montage des substrats plans de Zircaloy-4 dans le réacteur.

Dans une première phase, les échantillons sont oxydés dans une post-décharge O₂-Ar (1 heure), dans les conditions d'oxydation de référence (tableau II-2), à la température choisie pour la phase de dépôt.

L'épaisseur de la couche d'oxyde thermique élaborée à 300 °C est inférieure à 50 nm [1]. Elle est de l'ordre de 0,5 µm à 460 °C.

Le film de zircone est ensuite réalisé dans les conditions de dépôt de référence, le traitement étant limité à 1 heure.

V-3. ANALYSES DES FILMS DE ZIRCONNE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE DE CASTAING ET PAR SNMS (SECONDARY NEUTRAL MASS SPECTROMETRY)

Les échantillons plans revêtus de zircone sont préalablement découpés et polis de manière à permettre la mesure des profils de concentrations en zirconium, chlore, oxygène et étain dans l'épaisseur du revêtement (les teneurs en fer et chrome sont trop faibles pour être prise en compte).

Nous présentons, ci-dessous, les résultats obtenus sur deux échantillons revêtus dans les conditions de traitement de référence, à 300 et 460 °C :

Les profils de concentration en chlore (figure V-3) montrent que cet élément n'est présent dans la masse du film de zircone qu'à l'état de trace et que sa teneur moyenne est plus

importante à basse température d'élaboration (<0,1 at.% (<0,1 pds%) à 460 °C contre 0,3 at.% (0,2 pds%) à 300 °C). Ce résultat confirme nombre d'observations sur les éléments *contaminants* (chlore, carbone, hydrogène,...), selon lesquelles ces produits de réaction s'éliminent préférentiellement à haute température [78,79]. Ce phénomène est lié à l'activation thermique de la réaction de désorption des atomes ou molécules produits par la réaction de dépôt.

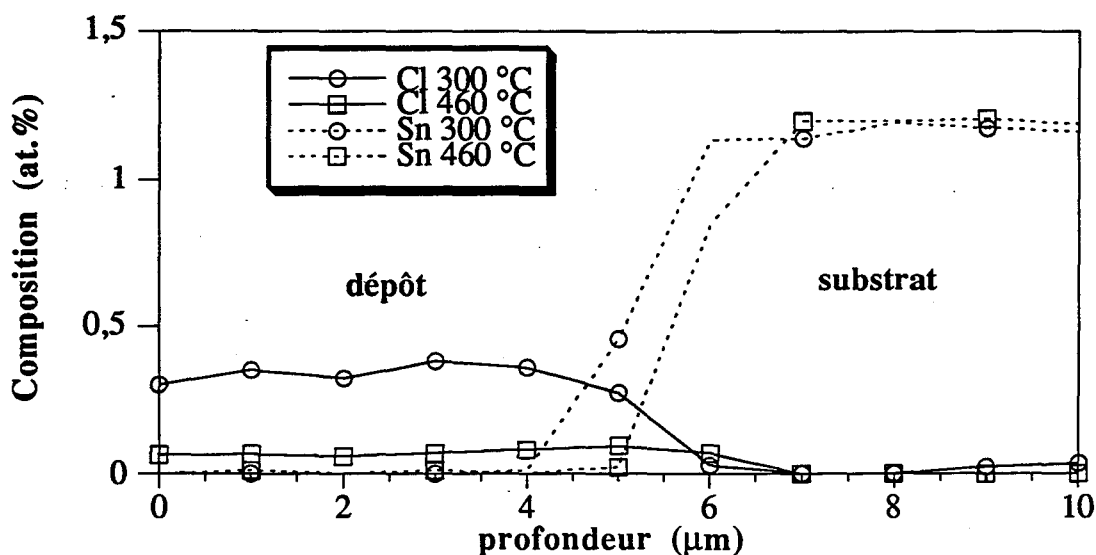


Figure V-3 : Profils de concentration en étain et en chlore dans le substrat en Zircaloy-4 et dans le dépôt de zircone réalisés par microsonde électronique de Castaing à partir d'échantillons revêtus à 300 et 460 °C.

Les faibles teneurs mesurées indiquent que la désorption du chlore est effective à 300 et 460 °C et que ce mécanisme n'est probablement pas limitant d'un point de vue de la cinétique de dépôt.

A titre de comparaison, les teneurs en chlore mesurées dans nos films sont inférieures à celles relevées dans des dépôts PECVD de TiN élaborés à partir du système gazeux $\text{TiCl}_4\text{-N}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$ [78,80] (1 à 3 pds% minimum à 700 et 500 °C).

Notons aussi l'absence de ségrégation localisée du chlore dans le dépôt ou à l'interface dépôt-substrat.

Le volume relativement important de matière excitée par le faisceau d'électrons (environ $1 \mu\text{m}^3$) ne permet pas de mettre en évidence la solution Zr-O.

Les profils de concentration en zirconium, en oxygène (figure V-4) et en étain montrent que :

- la composition du feuillard est proche de la composition type de l'alliage de zirconium Zircaloy-4. La teneur en oxygène paraît, toutefois, excessive (environ 1,5 at.%) et serait due à la précision insuffisante des mesures ou à la présence d'autres éléments (C, Hf,...) n'ayant pas été pris en compte.

- les films de zircone présentent un écart à la stoechiométrie ($O_{at.}:Zr_{at.} = (2-x):1$ avec $x \approx 0,2$) que nous avons attribué à la contamination superficielle de l'échantillon témoin de zirconium par l'oxygène.

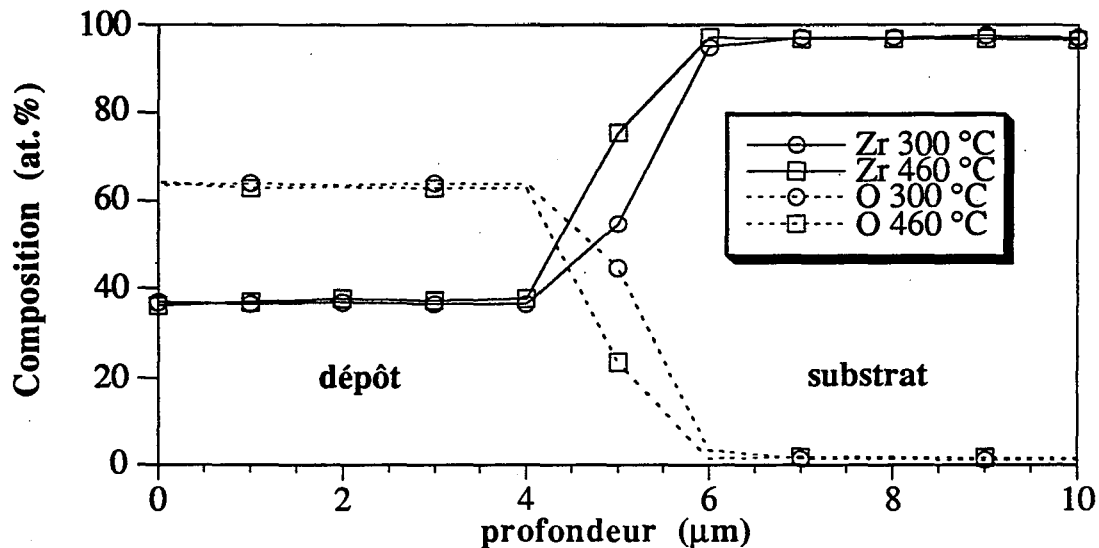


Figure V-4 : Profils de concentration en zirconium et en oxygène dans le substrat en Zircaloy-4 et dans le dépôt de zircone réalisés par microsonde électronique de Castaing à partir d'échantillons revêtus à 300 et 460 °C.

Pour vérifier par une autre technique d'analyse la composition de ces films, nous avons effectué une série de mesures par SNMS (Second Neutral Mass Spectrometry).

Cette technique offre la possibilité de doser simultanément plusieurs éléments de l'échantillon en s'affranchissant des contaminations superficielles. Elle consiste à pulvériser la surface de l'échantillon par des ions positifs d'argon. Du comptage des éléments neutres pulvérisés puis ionisés, on peut déduire par comparaison avec des échantillons témoins, les concentrations caractéristiques de la composition du matériau [81].

Le tracé des profils de zirconium et d'oxygène a été effectué sur deux échantillons revêtus à 300 et 460 °C (chaque échantillon est analysé en trois zones différentes de sa surface).

Nous avons mesuré des rapports de concentrations O:Zr identiques à 300 et 460 °C, dans le dépôt de zircone et le substrat de Zircaloy-4 (figure V-5). Ces concentrations sont de 34 at.%

pour le zirconium et 66 at.% pour l'oxygène (figure V-6). Ces valeurs confirment bien que les films sont constitués de zircone stoechiométrique.

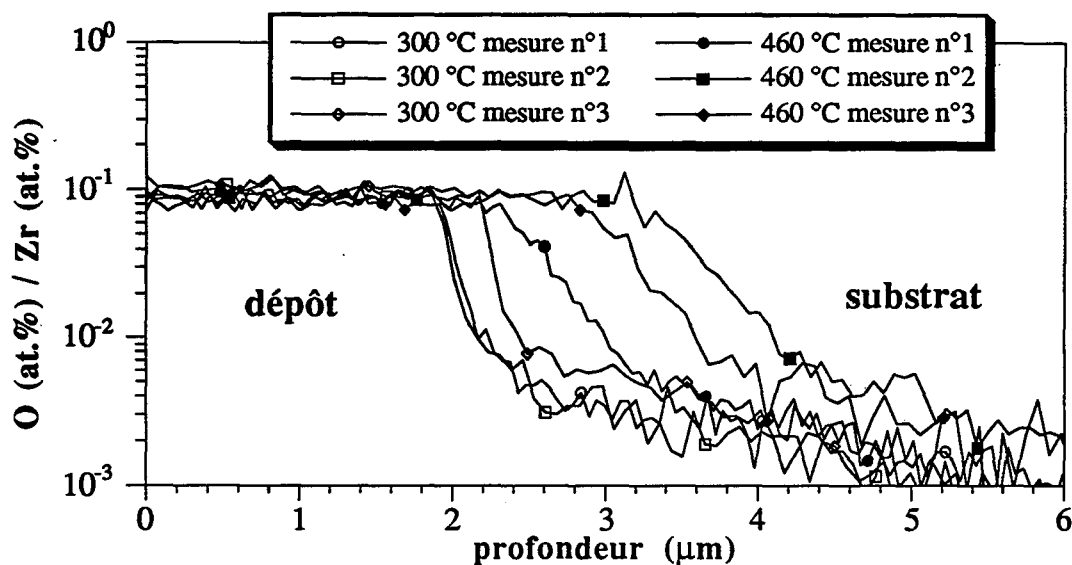


Figure V-5 : Rapports des signaux d'oxygène et de zirconium obtenus par SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry) dans le substrat en Zircaloy-4 et le dépôt de zircone, sur des échantillons revêtus à 300 et 460 °C.

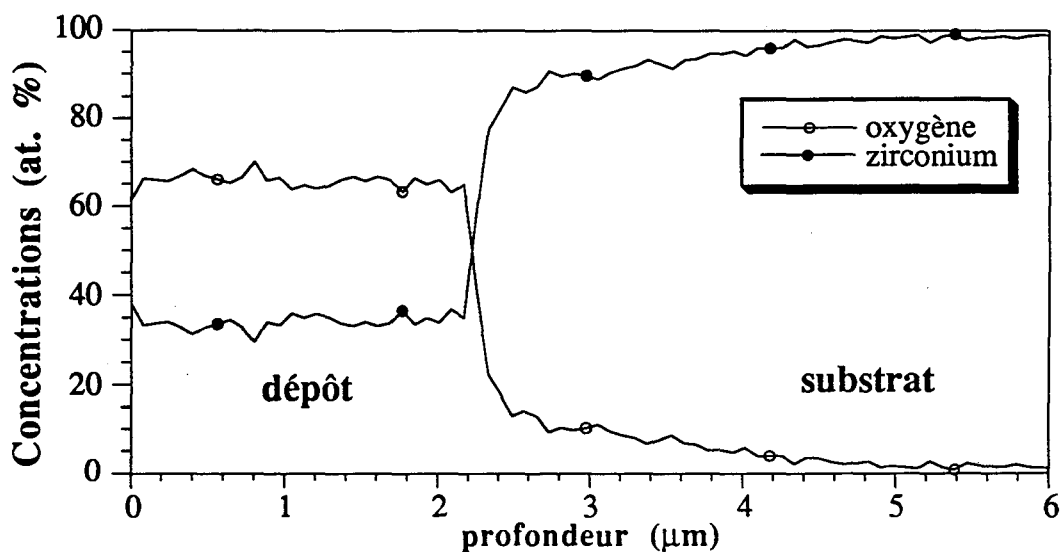


Figure V-6 : Profils de concentration en zirconium et oxygène obtenus par SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry) dans le substrat en Zircaloy-4 et le dépôt de zircone, sur un échantillon revêtu à 300 °C.

V-4. CARACTERISATION STRUCTURALE DES FILMS DE ZIRCONÉ

V-4.1. La structure colonnaire

Les films de zircone RPECVD sont systématiquement constitués de colonnes, mono- ou polycristallines, orientées perpendiculairement à la surface des substrats (voir figures V-8 à V-15).

Cette structure colonnaire est caractéristique de nombreux films CVD [82] ; elle résulte de la croissance unidirectionnelle et continue des germes en direction de la source gazeuse réactive. Ce mode de croissance est particulièrement bien décrit par A. van der Drift [83]. Les colonnes présentent une géométrie conique s'évasant de l'interface vers la surface libre du dépôt ; leur étendue couvre la totalité de l'épaisseur du film [84].

Les conditions de synthèse de la structure colonnaire ont été discutées pour la première fois par B.A. Movchan et A.V. Demchishin [85] dans le cas des dépôts PVD. D'après ces auteurs, la structure des films est déterminée par le rapport des températures de traitement et de fusion du matériau à déposer. Pour la zircone, la structure est colonnaire si le rapport des températures T/T_f est inférieur à une valeur critique comprise entre 0,45 et 0,50 et équiaxe pour des valeurs supérieures. Dans nos expériences, ce rapport n'excède jamais la valeur de 0,3.

Rappelons que les films de zircone CVD élaborés à basse température à partir de précurseurs organo-métalliques présentent aussi une structure colonnaire [14,20], tout comme les films produits à partir des mélanges réactifs $ZrCl_4-CO_2-H_2-Ar$ [11], entre 600 et 900 °C. Par ailleurs, K.T. Rie et al. [86] ont observé que la formation de structures colonnaires dans les films CVD de TiN est indépendante de la nature des précurseurs gazeux ($TiCl_4$ ou composés organo-métalliques). Cela semble être aussi le cas des films de zircone.

V-4.2. Mode de croissance des films de zircone

L'évolution de la microstructure de nos films avec la température peut s'interpréter à partir du diagramme de structures proposé par J.A. Thornton [87] et être discutée à partir des principes fondamentaux de la germination/croissance (annexe A.3).

Issu des travaux de B.A. Movchan, le diagramme de structures discerne, selon le rapport des températures T/T_f , quatre zones dont l'étendue dépend de la pression des gaz dans l'enceinte de traitement (figure V-7). Dans notre étude, la pression de traitement est supérieure à celles considérées par J.A. Thornton. Nous remarquons néanmoins certaines analogies structurales entre nos films de zircone et les zones 1 et 2 de la figure V-7, que nous discutons ci-dessous.

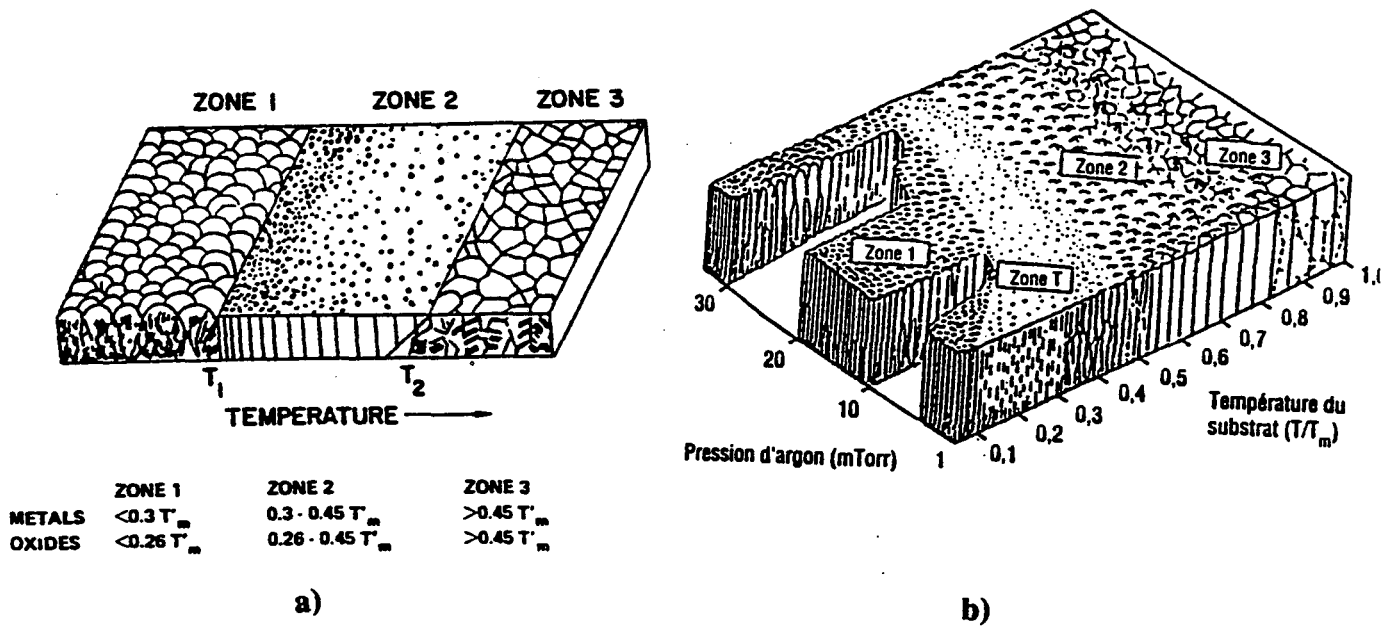


Figure V-7 : Modèles de croissance de films proposés par a) B.A. Movchan et A.V. Demchishin b) J.A. Thornton.

V-4.2.1. Influence de la température

V-4.2.1.1. Film de zircone élaboré à 460 °C

Le film de zircone se compose d'un assemblage compact de colonnes monocristallines dont la taille moyenne atteint, en surface, quelques dixièmes de μm de diamètre (figure V-8). Notons que l'épaisseur du film est variable sur la largeur de l'échantillon car la configuration de traitement utilisée (figure V-2) ne permet pas de revêtir uniformément des échantillons non tubulaires : l'épaisseur est maximale à proximité des arêtes de l'échantillon car celles-ci sont proches de la paroi du réacteur où le dépôt est plus important (chapitre IV).

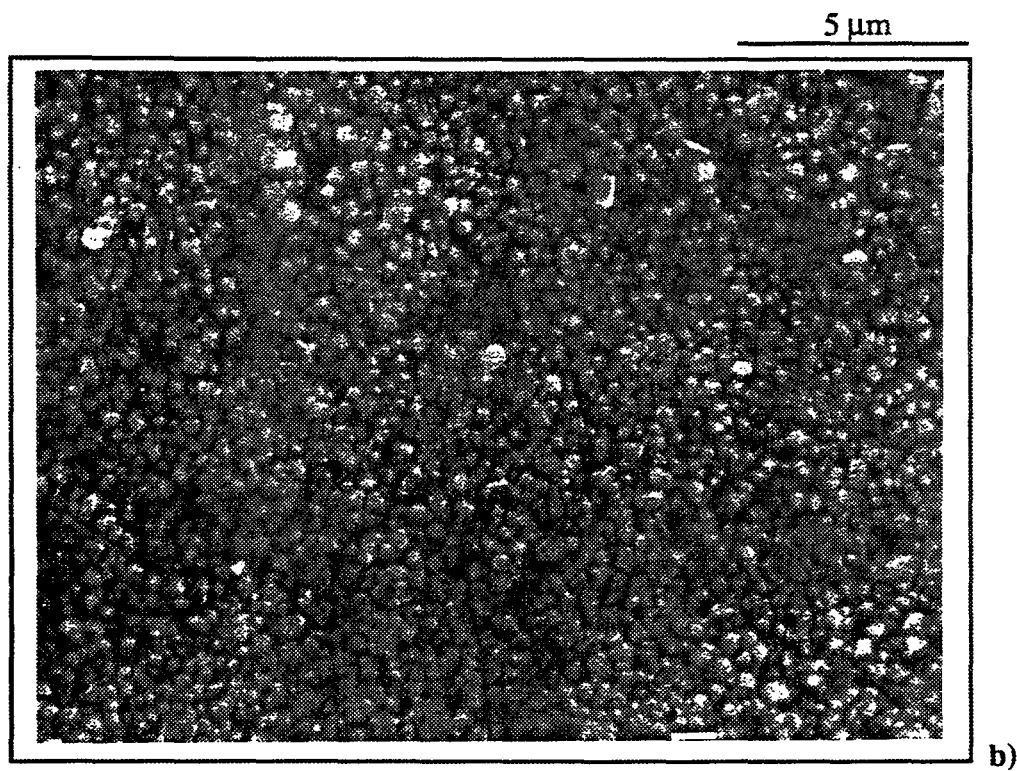
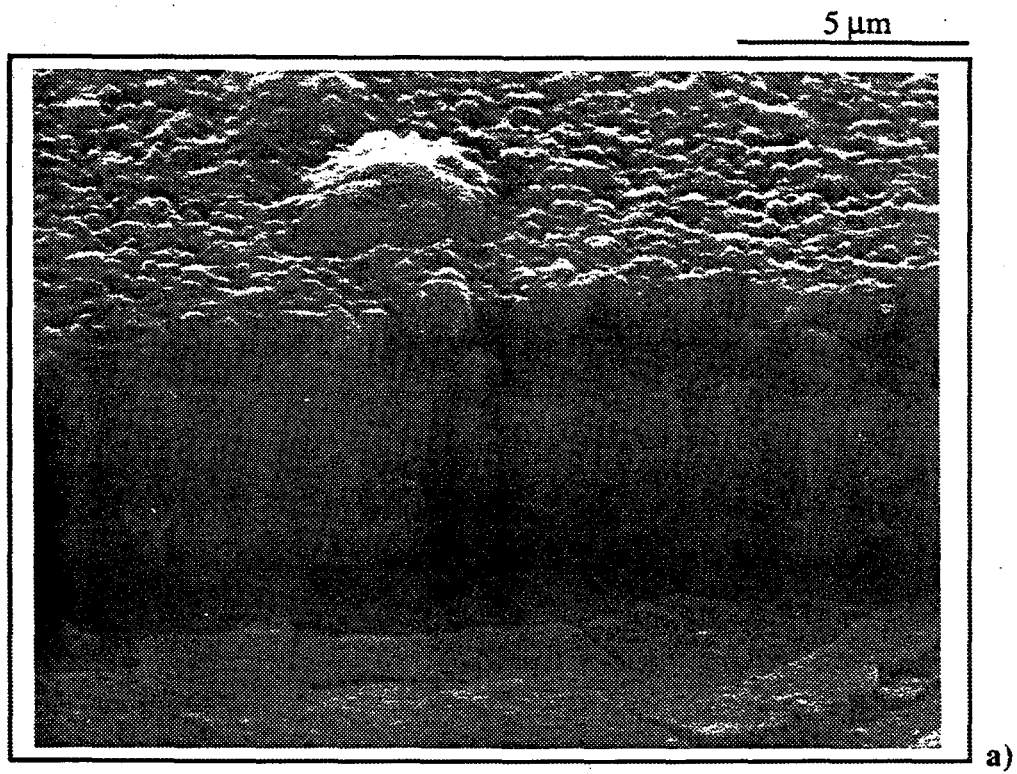


Figure V-8 : Morphologie d'un revêtement de zirconium réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence (M.E.B.) : a) section transversale b) surface du dépôt de zirconium.

L'observation, par microscopie électronique en transmission, d'une lame mince prélevée perpendiculairement au front de croissance du dépôt révèle que la taille de ces colonnes à l'interface substrat/dépôt est de l'ordre de 15 à 30 nm (figure V-9).

Nous remarquons aussi que la structure du dépôt est dense à proximité de l'interface, ce qui n'est plus le cas lorsque l'on s'en éloigne, comme le montre la micrographie présentée sur la figure V-10, réalisée à partir d'une lame mince prélevée parallèlement au front de croissance du dépôt, dans sa partie la plus externe. Nous observons, en effet, la présence de microporosités entre les colonnes pouvant s'expliquer par un changement de régime de croissance du film survenant dès que ces colonnes ont atteint une taille critique :

D'après W.R. Holman et F.J. Huegel [88], la formation d'une structure colonnaire implique 3 phases successives au cours desquelles :

1) les germes se forment.

2) certains d'entre eux se développent préférentiellement et leur croissance est stable et coordonnée : la direction de croissance des colonnes est proche de la normale à la surface du substrat et les joints de colonne demeurent verticaux. Les cristallites sont alors peu fautées et le dépôt présente une grande densité.

3) les dimensions latérales des colonnes augmentent progressivement jusqu'à une épaisseur de film critique : la mobilité des réactifs devient limitante vis-à-vis de la vitesse de la réaction hétérogène et le gaz n'est plus en équilibre avec le solide. Des défauts cristallins et des porosités apparaissent respectivement dans les cristallites et aux joints de grains et la croissance des colonnes n'est plus coordonnée. Les colonnes développent rapidement une géométrie conique. Cette phase de croissance instable n'est cependant pas systématique mais est généralement activée si la température de traitement est faible (mobilité de surface réduite des gaz réactifs) ou si le flux de gaz réactifs atteignant la surface est limitant vis-à-vis de la cinétique des réactions hétérogènes (régime diffusionnel) [88].

Il semble donc que l'évolution de la structure du film de zirconie subisse un changement de régime de croissance, qui dépend des conditions de traitement et notamment de la température.

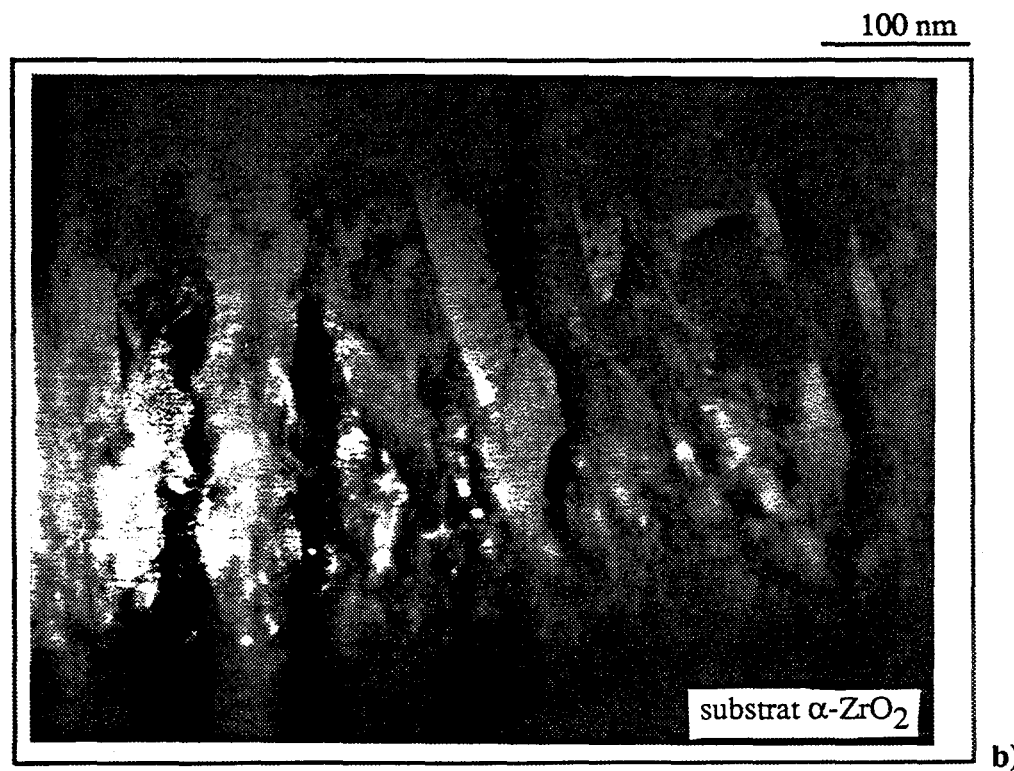
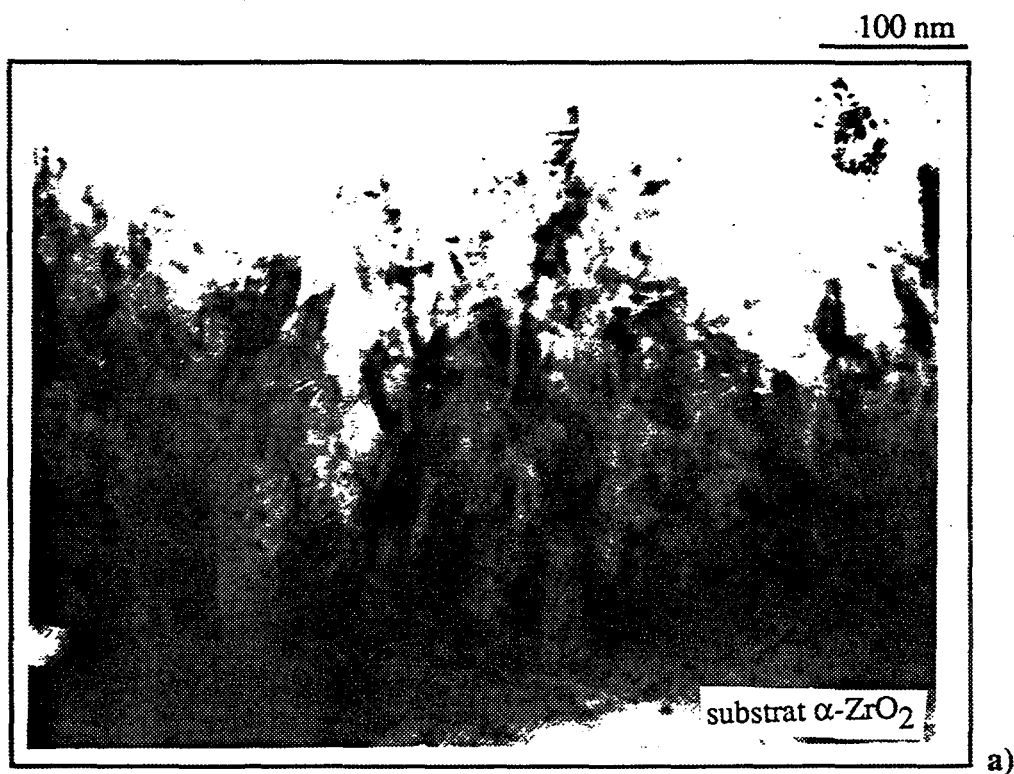


Figure V-9 : Observation de l'interface pré-oxyde/dépôt à partir de deux zones différentes d'un même échantillon (T.E.M.). Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence. a) fond clair b) fond noir.

100 nm

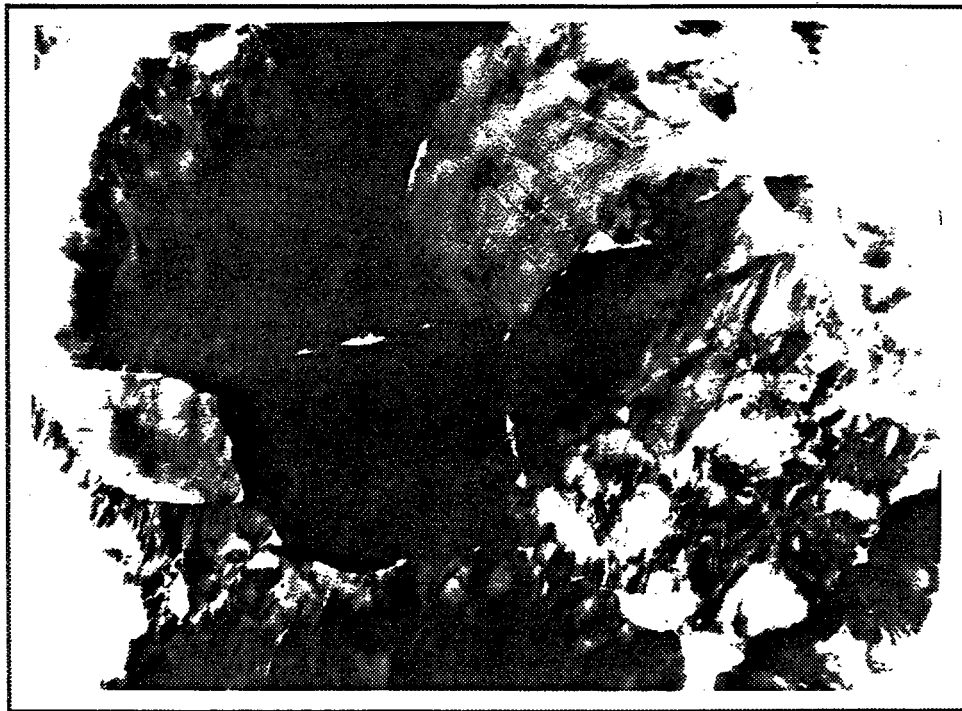


Figure V-10 : Observation en sens parallèle de la partie la plus externe du dépôt de zircone (T.E.M., fond clair). Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.

V-4.2.1.2. Film de zircone élaboré à 300 °C

Le film de zircone se compose d'un assemblage de colonnes polycristallines dont la taille peut atteindre 1 μm de diamètre, en surface (figure V-11). Les extrémités de colonnes présentent une géométrie sphéroïdale et irrégulière, caractéristique de la zone 1 du diagramme de Thornton.

La taille moyenne des colonnes augmente aussi de l'interface jusqu'à la surface libre du film ; le contraste de lignes qui apparaît sur la micrographie de la figure V-12 n'a pas pu être clairement interprété.

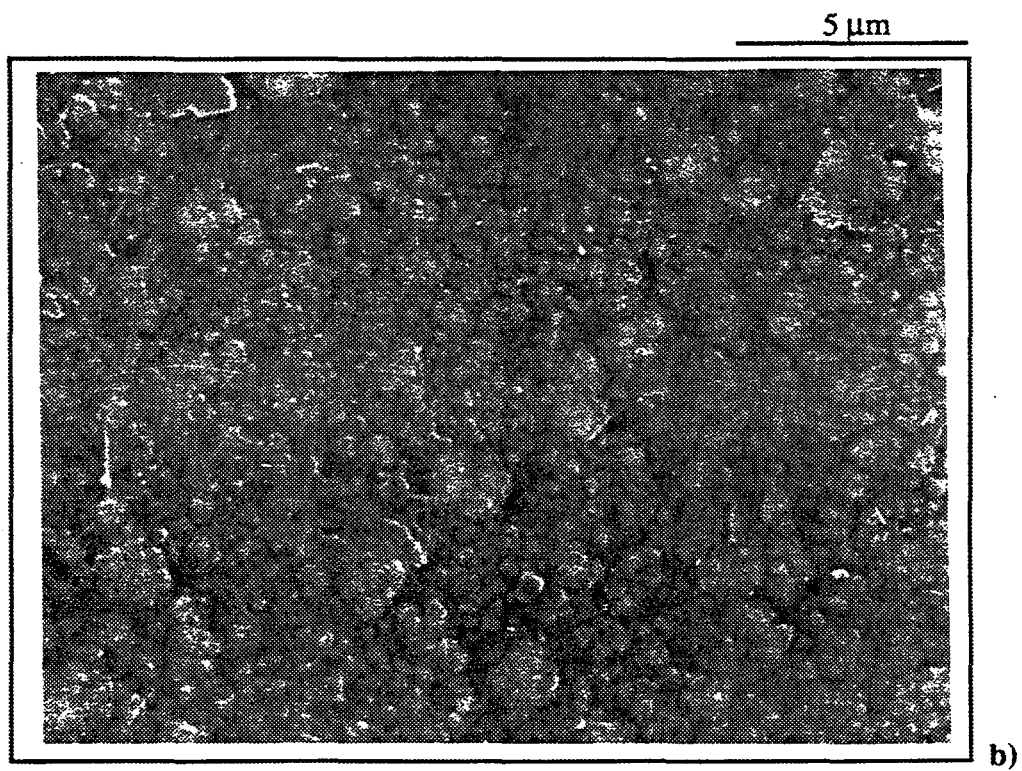
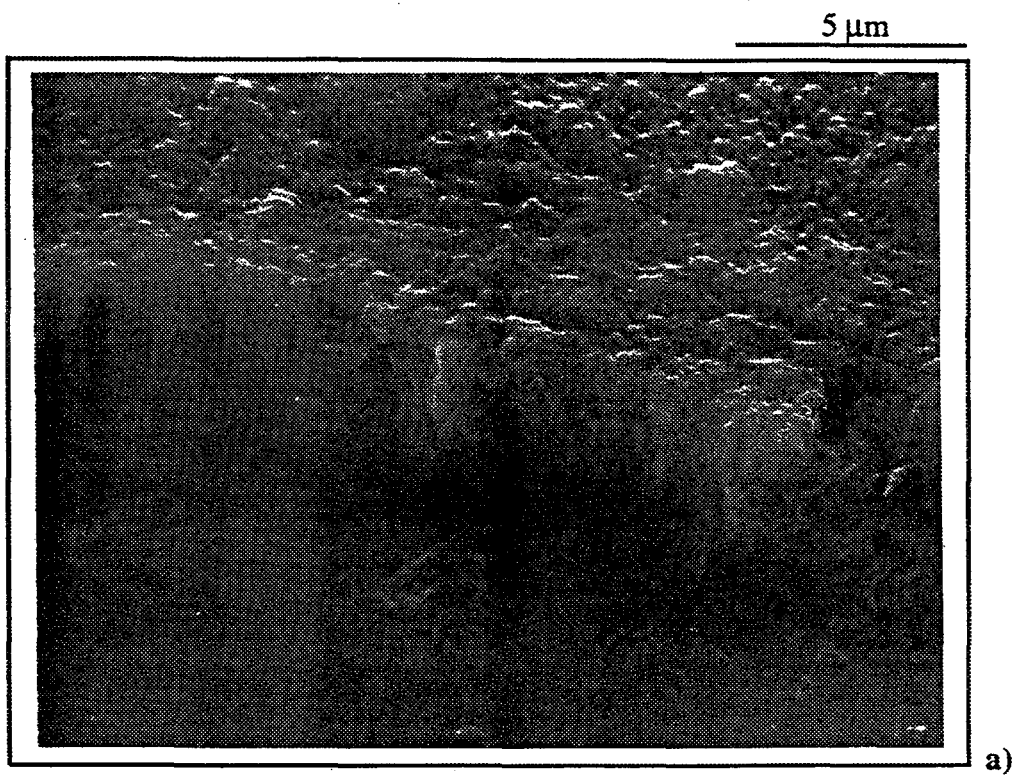
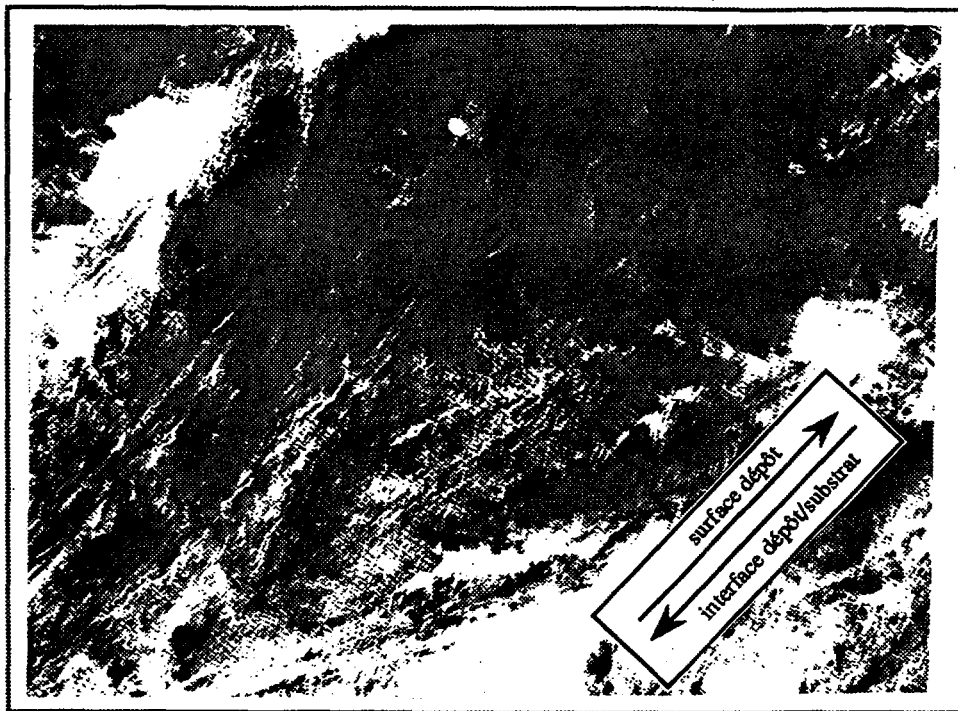


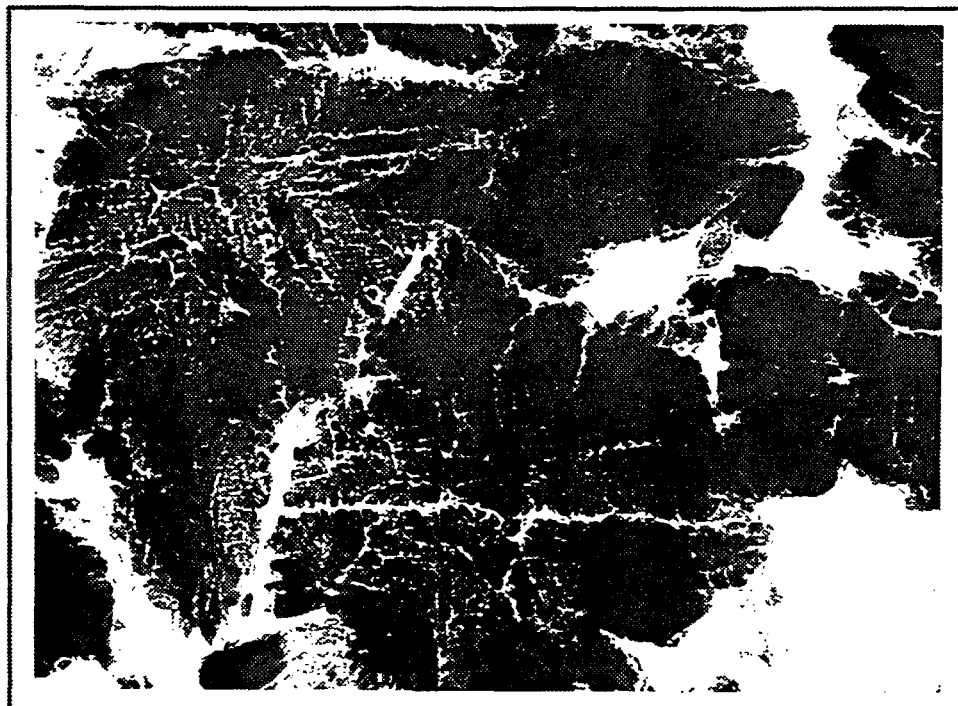
Figure V-11 : Morphologie d'un revêtement de zircone réalisé à 300 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence (M.E.B.) : a) section transversale b) surface du dépôt de zircone.

100 nm



a)

100 nm



b)

Figure V-12 : a) Observation en sens travers d'une colonne de zircone b) observation en sens parallèle de deux colonnes voisines (T.E.M., fond clair). Lamme prélevée dans la partie la plus externe du dépôt. Traitement réalisé à 300 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.

Ces résultats confirment les observations de B.A. Movchan et J.A. Thornton, selon lesquelles les structures de basse température sont finement cristallisées et possèdent un faible degré de cohésion. La cause en est une cinétique de réaction hétérogène (germination) comparativement plus rapide que la vitesse moyenne de diffusion (mobilité) des réactifs sur le front de croissance du dépôt, de sorte que l'équilibre entre le gaz et le solide n'est jamais atteint (§ V-4.2.1.1.). Cela se traduit, à basse température, par un taux de germination très élevé (annexe A.3) perdurant lors de la phase de croissance du film.

V-4.2.2. Influence du débit d'hydrogène

Nous avons réalisé un traitement supplémentaire à la température limite de traitement des tubes de gainage (480 °C) avec un débit d'hydrogène inférieur ($D_{H_2} = 8 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$).

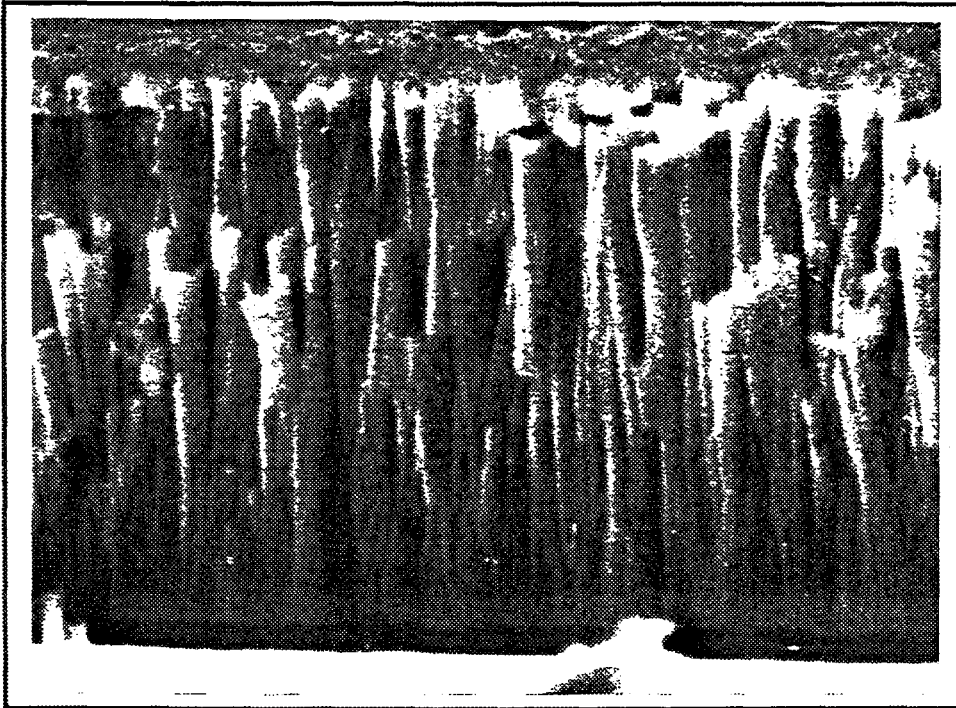
Le film de zircone correspondant présente une structure colonnaire très compacte, avec des extrémités de colonnes facettées, parfaitement observables au microscope électronique à balayage (figure V-13).

L'analyse d'une lame mince prélevée en sens parallèle (figure V-14), dans la partie externe de ce nouveau film, révèle une structure colonnaire dense. Les grains colonnaires sont monocristallins et peu fautés (ils sont néanmoins fréquemment maclés). Ce résultat est caractéristique d'une croissance stable et coordonnée des colonnes (§ V-4.2.1.1.) et est associé à une structure de film colonnaire typique de la zone 2 du diagramme de J.A. Thornton.

L'ensemble de ces caractéristiques, confrontées à celles des précédents dépôts, indique une évolution de la structure du film similaire à celle résultant de l'augmentation de la température de traitement :

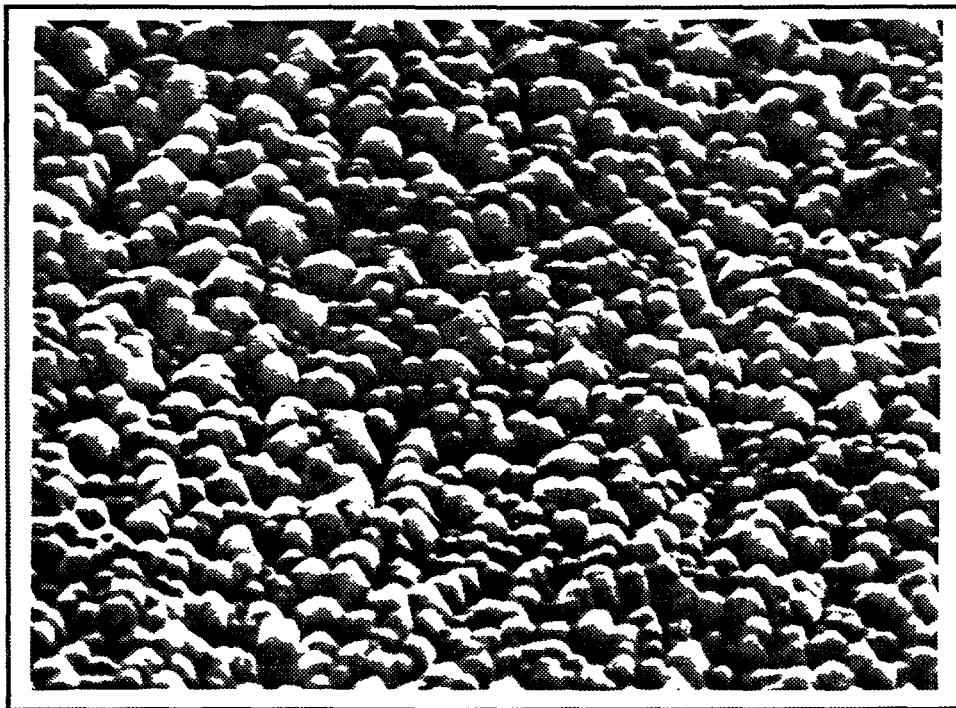
Les structures des films de zircone élaborés à 460 °C ($D_{H_2} = 25 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) et 480 °C ($D_{H_2} = 8 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) montrent que le débit d'hydrogène est un paramètre influant, en supposant que le faible écart des températures de traitement n'a pas d'effet notable sur la croissance des colonnes. Ne connaissant pas précisément les mécanismes chimiques activés dans la post-décharge, il est difficile de déterminer l'influence exacte du débit d'hydrogène sur la nature et la composition de la phase gazeuse réactive. Nous pouvons néanmoins penser, d'après les résultats de l'étude cinétique du dépôt (figure II-6), que la pression partielle en espèce oxydante diminue quand le débit d'hydrogène est réduit de 25 à 8 Ncm^3/mn . Une réduction de la pression partielle de cette espèce se traduit alors par une moindre sursaturation, expliquant ainsi l'évolution de structure observée.

5 μ m



a)

5 μ m



b)

Figure V-13 : Morphologie d'un revêtement de zircone réalisé à 480 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence modifiées ($DH_2=8 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) (M.E.B.) : a) section transversale b) surface du dépôt de zircone.



Figure V-14 : Observation en sens parallèle de la partie externe du dépôt (T.E.M., fond clair). Traitement réalisé à 480 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans des conditions de référence modifiées ($DH_2=8 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$).

En effet, la sursaturation a une action inverse de celle de la température sur le mode de formation et la structure des films CVD (annexe A.3) et est effectivement un paramètre de traitement très influant, conditionnant le flux d'échange de matière entre les phases solide et gazeuse.

Il se confirme par cette dernière expérience, que les paramètres température et sursaturation agissent de manière déterminante sur la microstructure des films de zircone RPECVD.

V-4.2.3. Influence de la nature du substrat

Un échantillon de silice amorphe a été revêtu d'un film mince de zircone à 460 °C, dans les conditions de traitement de référence (figure V-15). Le dépôt présente une structure colonnaire dont les dimensions caractéristiques diffèrent de celles des films précédents.

La taille moyenne des colonnes est supérieure à celle observée pour le film élaboré à 460 °C sur Zircaloy-4 pré-oxydé. L'écart d'énergie de surface entre le Zircaloy-4 et la silice,

dont dépend l'énergie d'activation du processus de germination (annexe A.3), ainsi que l'état de surface initial du substrat, peuvent expliquer ces différences :

- le nombre de germes de taille critique est plus faible et leur taille plus grande dans le cas du substrat en silice. Dans cette hypothèse la nature du matériau support aurait une influence sur la formation et la croissance des germes et donc sur la structure du revêtement,

- l'échantillon de silice présente une surface rugueuse, observable sur la figure V-15. Les aspérités micrométriques du relief peuvent servir de sites de germination préférentiels et favoriser ainsi la formation de grains de tailles importantes. Facteur complémentaire : à basse température, la moindre mobilité de surface des réactifs peut induire un élargissement de taille des colonnes (§ V-4.2.1.1.), d'autant plus important que la rugosité de surface du substrat est prononcée.

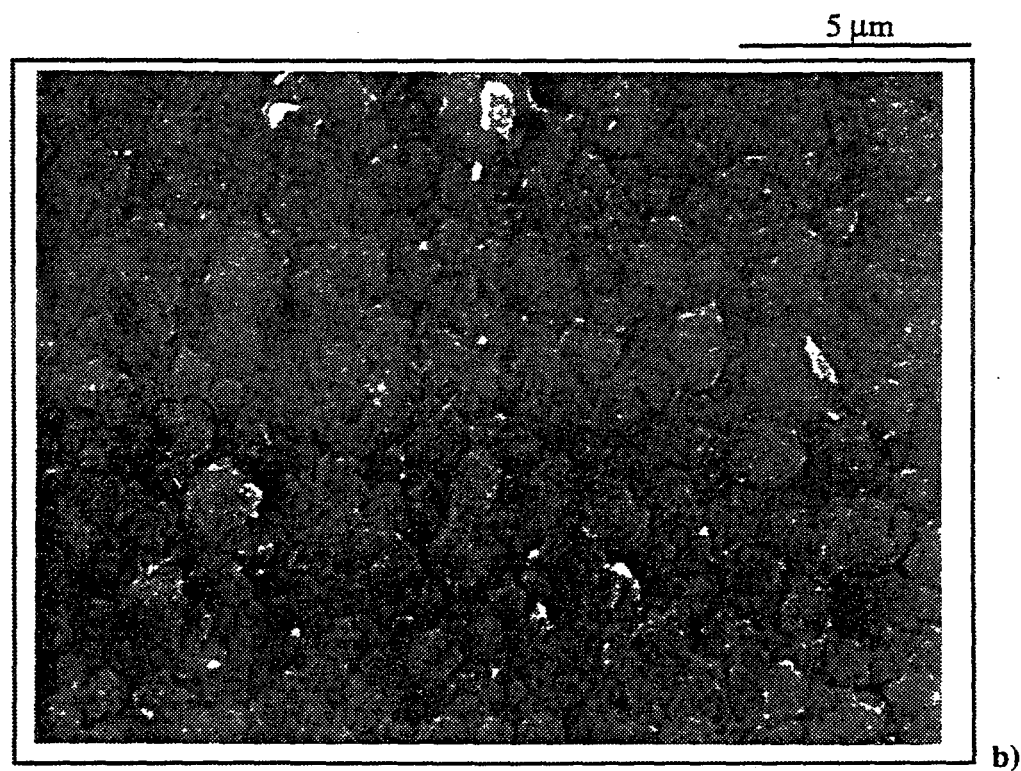
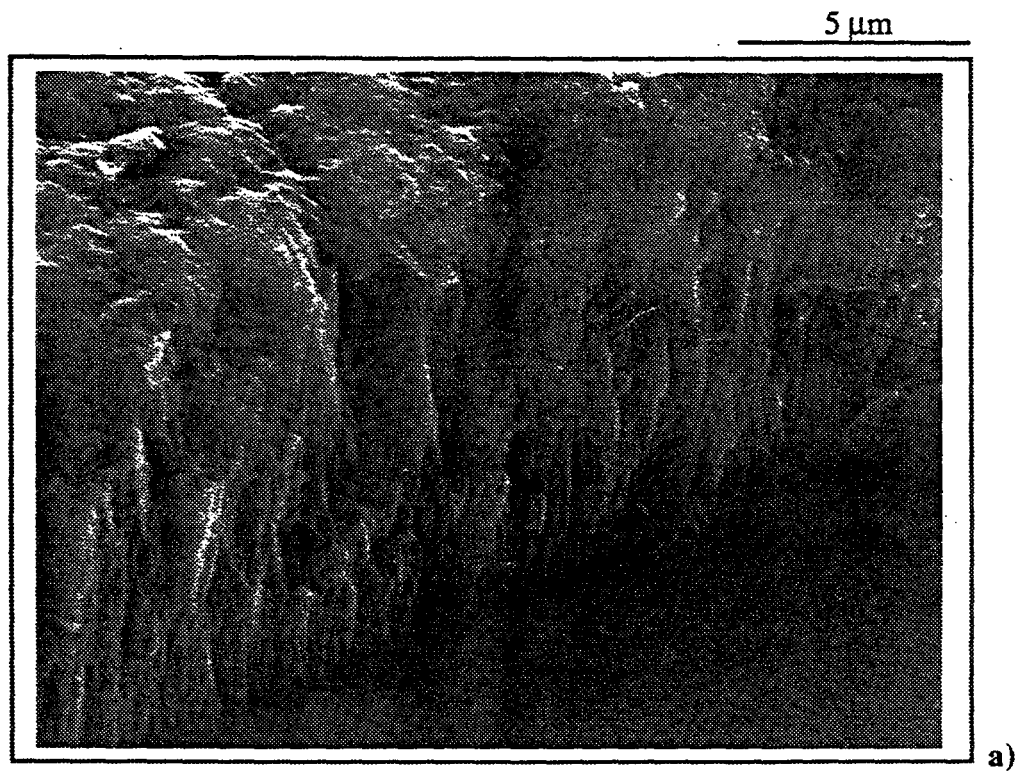


Figure V-15 : Morphologie d'un revêtement de zircone réalisé à 460 °C sur un substrat en silice amorphe, dans les conditions de référence (M.E.B.) : a) section transversale b) surface du dépôt de zircone.

V-4.2.4. Défauts de croissance

La présence de nodules à la surface des films de zircone est l'indice d'une croissance localisée et anormale du dépôt. Ce type de défaut est fréquemment rencontré en CVD et peut avoir plusieurs origines :

- dans le cas d'une rugosité importante du substrat et si le transport des gaz est limitant (régime diffusionnel), les espèces réactives sont d'abord consommées sur les parties hautes de sa surface (aspérités) et se développent ainsi des sites de croissance privilégiés jusqu'à formation d'excroissances [88],

- il existe de fines particules solides dans le réacteur formées par réactions chimiques en phase gazeuse ; elles se déposent sur la surface du substrat durant la phase de dépôt. Ces germes *artificiels* se développent très rapidement aux dépens des germes avoisinants.

Le nombre et la taille moyenne de ces nodules augmentent avec la température de traitement entre 300 et 460 °C (figure V-16), confirmant que ces défauts proviennent de l'inclusion, dans les films, de fines particules de zircone formées en phase gazeuse (§ II-3.4.). Dans ce cas, ces poudres présenteraient des tailles moyennes respectivement inférieures à 0,2 et 0,3 µm pour des température de traitement de 300 et 460 °C.

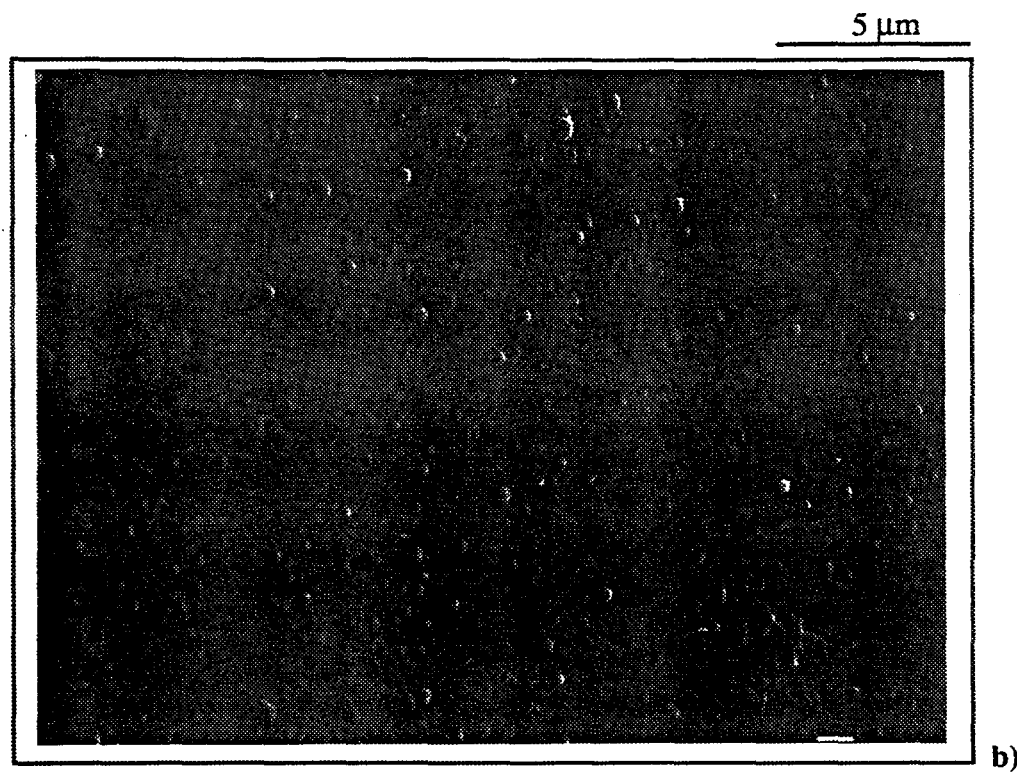
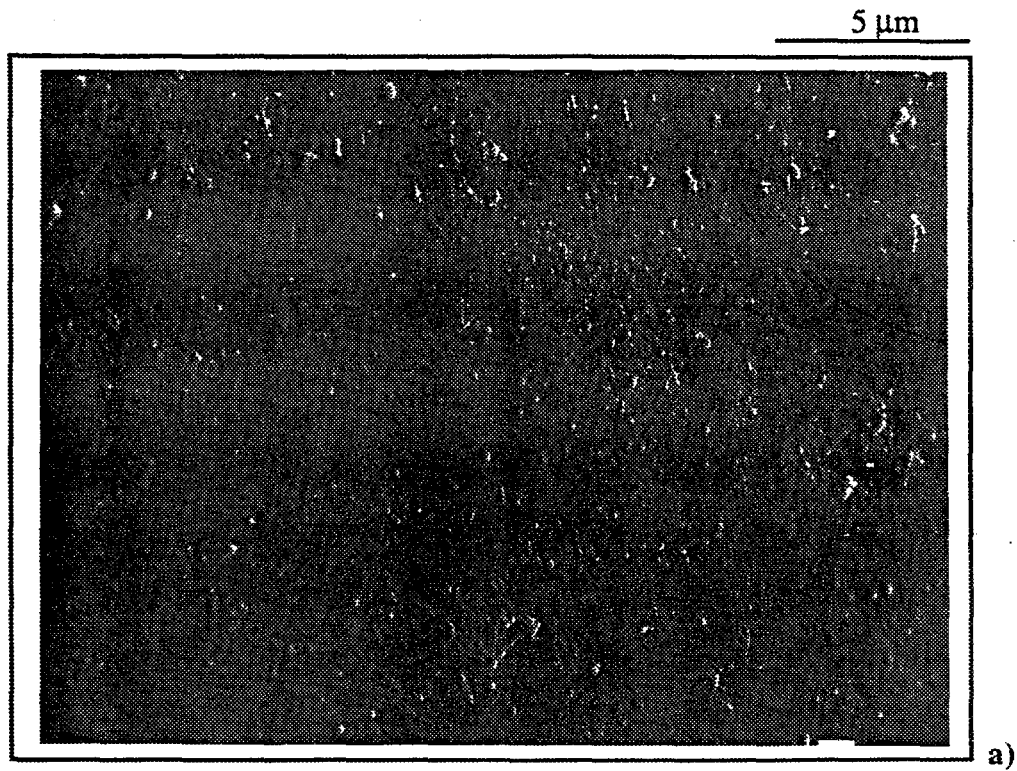


Figure V-16 : Observation des défauts de croissance à la surface de deux dépôts de zircone réalisés sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence, à différentes températures (M.E.B.) : a) 300 °C b) 460 °C.

V-5. ETUDE DE LA TEXTURE DES FILMS DE ZIRCONÉ ELABORES A 460 °C

V-5.1. Structure de la couche d'oxyde issue du pré-traitement d'oxydation du Zircaloy-4 en présence d'une post-décharge O₂-Ar entre 400 et 600 °C

La détermination de l'orientation des colonnes exige la connaissance préalable de la structure du matériau support et plus particulièrement de sa surface. L'emploi d'échantillons plans en Zircaloy-4, pré-oxydés dans les conditions préconisées par X. Ittis [1], nous a permis de disposer d'une structure de référence. Nous présentons ci-dessous les caractéristiques des couches d'oxydes analysées par X. Ittis, nécessaires à l'interprétation de nos résultats :

Les couches d'oxyde ont été élaborées entre 400 et 600 °C par oxydation superficielle d'échantillons en Zircaloy-4 en présence d'une post-décharge micro-ondes O₂-Ar. Ces couches se caractérisent par une morphologie globalement colonnaire constituée d'au moins deux sous couches et présenteraient, en surface, une structure de type "dallage" composée de plaquettes micrométriques de zircone agencées parallèlement à la surface du substrat (figure V-17).

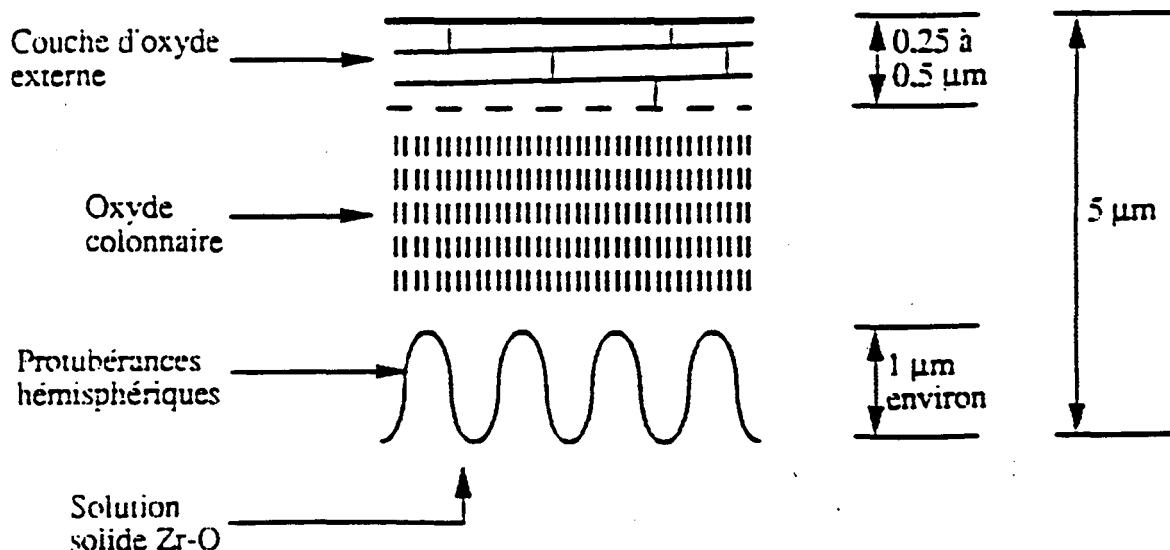


Figure V-17 : Schéma de synthèse des observations réalisées par microscopie électronique à balayage sur un échantillon de Zircaloy-4 pré-oxydé (8 h à 600 °C). (D'après X. Ittis [1]).

X. Iltis a également observé, par microscopie électronique en transmission sur des lames minces prélevées parallèlement au front de croissance de la couche d'oxyde, que les dimensions latérales des plaquettes, de l'ordre de 0,5 à 1 μm (à 600 °C) dans la partie la plus externe de la couche, diminuent brutalement jusqu'à une dizaine de nm, quelques μm seulement sous la surface libre de la couche. Les cristallites sont en outre fréquemment maclées.

Des expériences de diffraction électronique en faisceau convergent ont montré que les plaquettes de zirconium appartiennent à la variété allotropique $\alpha\text{-ZrO}_2$.

La diffraction des rayons X, en incidence rasante et dans la configuration $\theta/2\theta$, révèle une texture de couche où les plans (002) des cristaux s'orientent, en majorité, parallèlement à la surface du substrat.

Dans notre cas, l'oxydation d'échantillons en feuillard de Zircaloy-4 et le dépôt consécutif de zirconium par RPECVD (à 460 °C) ont permis de confectionner des lames minces en sens travers et d'observer transversalement la couche superficielle du pré-oxyde. D'après nos observations, cette couche est effectivement constituée d'un empilement compact de plaquettes de zirconium (figure V-18), comme le suggérait X. Iltis. L'épaisseur moyenne des plaquettes est de l'ordre de 60 nm, leurs dimensions latérales étant inférieures à 1 μm .

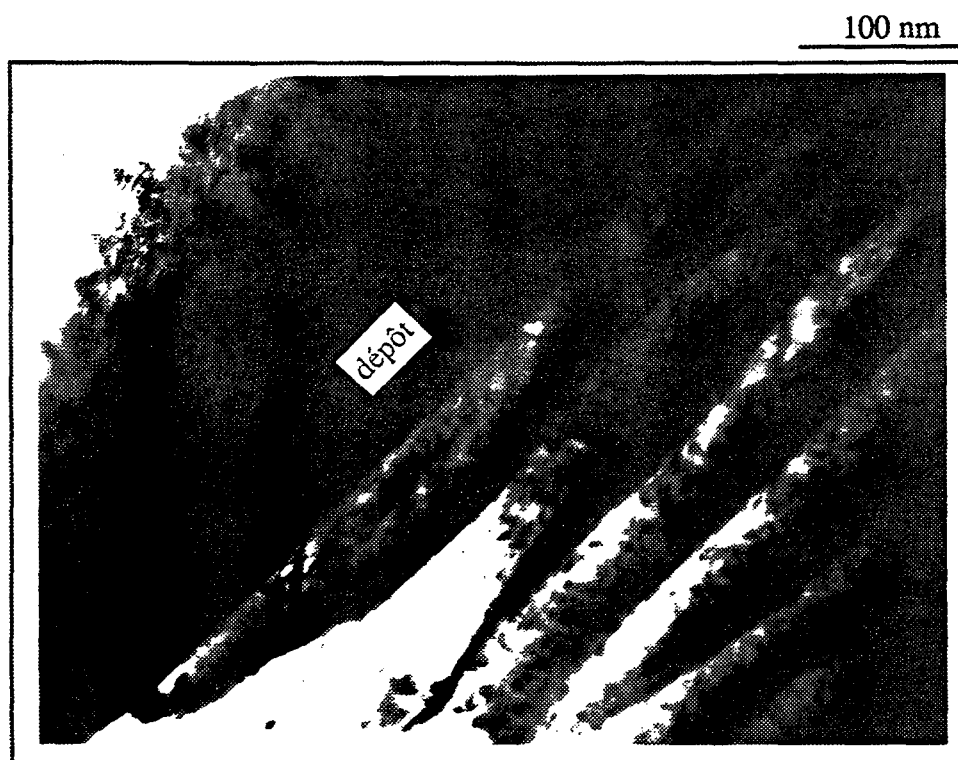


Figure V-18 : Observation en sens travers des plaquettes de zirconium situées sous l'interface pré-oxyde/dépôt (M.E.T., fond clair). Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.

Les clichés de microdiffraction électronique effectués sur différentes plaquettes montrent qu'il existe une direction cristallographique commune entre celles-ci, l'axe c des cristallites α - ZrO_2 étant normal au front de croissance de la couche d'oxyde (figure V-19). (la mesure rigoureuse de l'orientation des plaquettes nécessiterait cependant de réaliser deux clichés minimum sur chacune d'elles, à différentes inclinaisons, car le plan d'observation de la lame n'est pas nécessairement perpendiculaire au plan interfacial.)

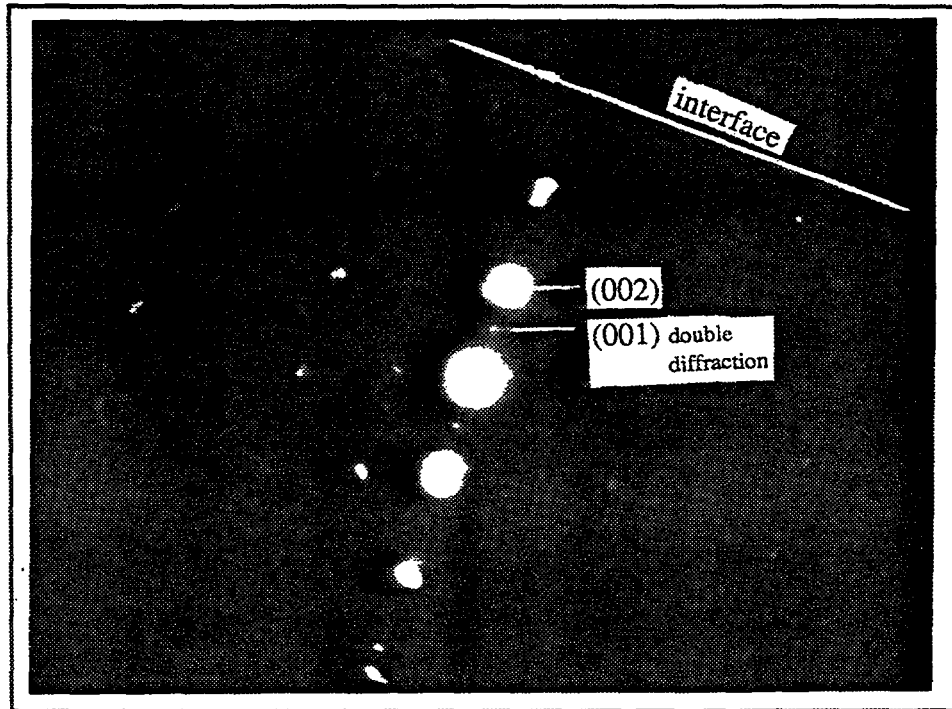


Figure V-19 : Diagramme de microdiffraction des électrons obtenu sur une plaquette de zircon à l'interface pré-oxyde/dépôt. Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.

Il existe plusieurs orientations des cristallites autour de cet axe particulier, probablement issues de relations cristallographiques avec les grains du Zircaloy-4 dans lesquels elles se sont formées [89]. Nous ne disposons, cependant, d'aucune information précise sur les conditions d'orientation entre plaquettes voisines.

Les plaquettes de zircon monocliniques présentent ainsi une texture de fibre [001], caractéristique de la partie la plus externe de la couche d'oxyde sur laquelle croît le dépôt.

V-5.2. Texture des films de zircone élaborés par RPECVD à 460 °C

V-5.2.1. Influence du substrat

Le dépouillement du diffractogramme des rayons X établi, en condition $\theta/2\theta$, à partir du film déposé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, révèle la présence exclusive de la variété allotropique monoclinique de la zircone (figure V-20).

La confrontation entre ce diffractogramme et le diffractogramme théorique de zircone α -ZrO₂ polycristalline et isotrope, indique une texture de film très prononcée qui se caractérise par une orientation préférentielle de la famille de plans {002}, parallèlement à la surface de l'échantillon.

Notons qu'à 300 °C, la texture est analogue mais moins prononcée. La croissance de films texturés semble donc favorisée à haute température, condition où la croissance de chaque colonne est stable et coordonnée (§ V-4.2.1.1.).

Les figures de pôle, réalisées en conditions de Bragg pour les familles de plan $\{\bar{1}11\}$ et {002}, sont aussi caractéristiques d'une texture de fibre, dont la direction principale est parallèle à l'axe [001] du cristal (figure V-21).

L'évasement du pic (002), autour de la normale à la surface, est suffisamment large ($\Delta\theta \sim 15-16^\circ$ à mi-hauteur) pour expliquer la présence du pic $(\bar{1}04)$ sur la figure V-20 car ces deux plans présentent, entre eux, un angle de $14,8^\circ$. L'apparition d'une telle famille de plans orientée parallèlement à la surface peut s'expliquer par la géométrie conique des colonnes résultant de leur croissance instable (§ V-4.2.1.1.).

Les mêmes mesures effectuées sur un substrat en silice amorphe à 460 °C, montrent que le film de zircone ne développe pas une texture aussi remarquable (figure V-22), mais présente toutefois une tendance à une orientation préférentielle des familles de plan {002}, parallèlement à la surface de l'échantillon.

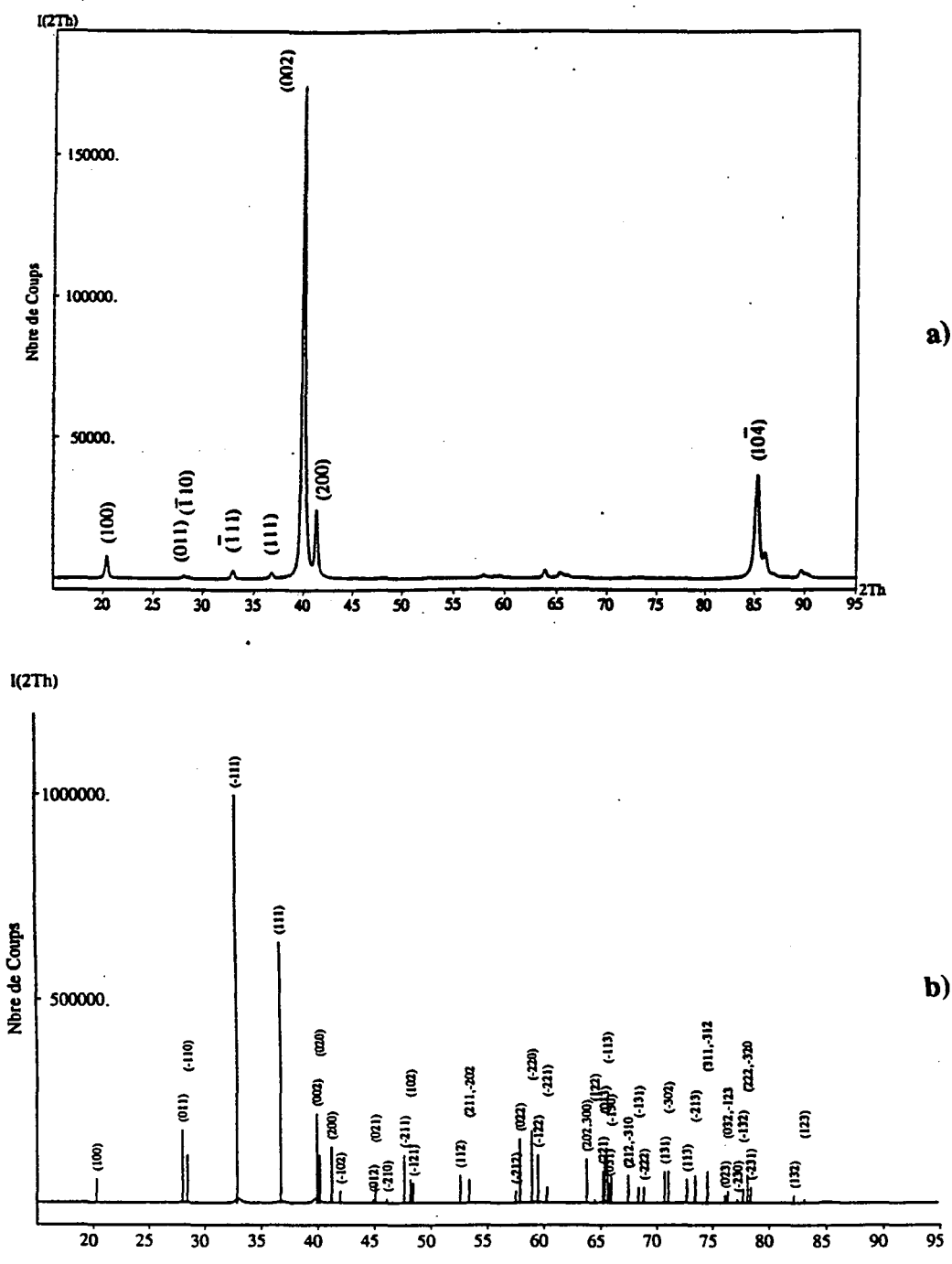


Figure V-20 : a) Diffractogramme des rayons X, en configuration $\theta/2\theta$, obtenu à partir d'un dépôt de zirconie réalisé à 460 °C, sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence b) diffractogramme théorique de zirconie $\alpha\text{-ZrO}_2$ polycristalline et isotrope.

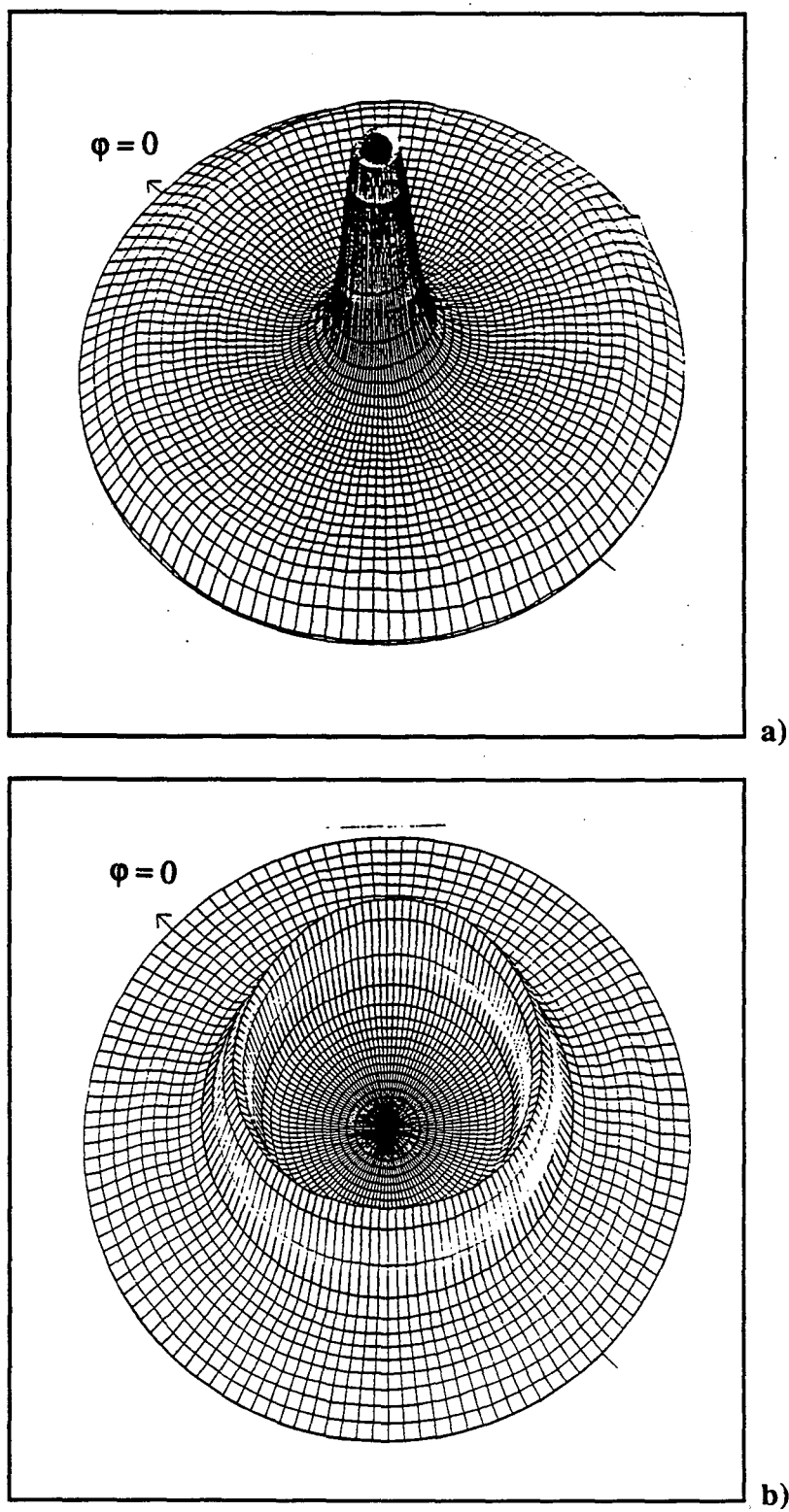


Figure V-21 : Figures de pôle réalisées à partir d'un dépôt de zircone synthétisé à 460 °C, sur substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence. Familles de plans diffractants :
a) {001} b) $\{\bar{1}11\}$.

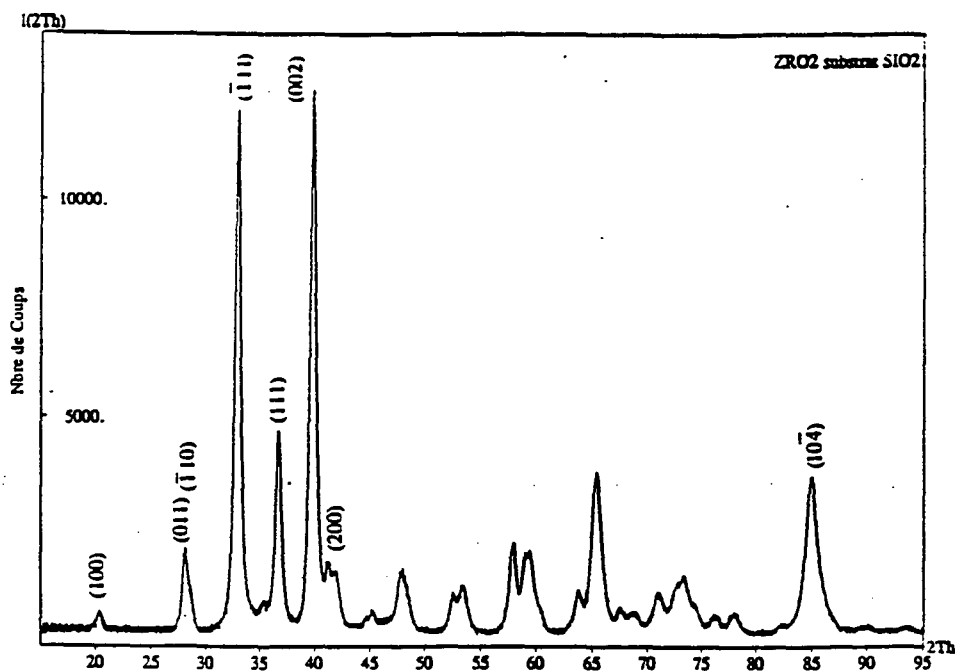


Figure V-22 : Diffractogramme des rayons X, en configuration $\theta/2\theta$, obtenu à partir d'un dépôt de zirconie réalisé à 460 °C, sur substrat en silice amorphe, dans les conditions de référence.

V-5.2.2. Germination et croissance épitaxiales

Nous avons effectué une série d'analyses indépendantes par diffraction des électrons sur des lames minces prélevées en sens parallèle dans le film de zirconie texturé.

Les clichés d'anneaux, obtenus par diffraction d'un ensemble de plusieurs grains, confirment, à l'échelle microscopique, les observations précédentes. Ils sont caractéristiques d'une texture de fibre [001], dont l'axe de fibre est orienté parallèlement au faisceau d'électrons (figure V-23), c'est à dire perpendiculairement à la surface de l'échantillon (celui-ci n'ayant pas été basculé).

Notons aussi que le cliché de microdiffraction réalisé sur un grain individuel illustre parfaitement la coupe caractéristique du réseau réciproque de $\alpha\text{-ZrO}_2$, selon l'axe de zone [001] (figure V-24).

Un cliché de microdiffraction, réalisé sur deux grains voisins, indique qu'il existerait une relation d'orientation entre eux (figure V-25). Les intensités respectives des différentes tâches

de diffraction ne permettent cependant pas, d'après ce cliché, de départager les deux configurations suivantes :

- les plans (120) et $(2\bar{1}0)$ du premier grain sont respectivement parallèles aux plans (210) et $(1\bar{2}0)$ du second,

- les plans (120) et $(2\bar{1}0)$ du premier grain sont respectivement parallèles aux plans $(2\bar{1}0)$ et (120) du second.

Ces relations d'orientation singulières entre grains suggèrent un mode de croissance épitaxiale des germes, selon trois hypothèses :

- les deux grains sont issus d'une même plaquette, auquel cas les germes conservent la direction [001] de la plaquette mais présentent différentes orientations spécifiques autour de celle-ci (épitaxie du type I-0, suivant la notation de Bayer (d'après [83]), correspondant à un degré de liberté d'orientation des germes),

- les deux germes se forment sur une même plaquette, de part et d'autre d'un joint de macle. Leur orientation reflète alors celles des deux zones contiguës. Dans ce cas, le dépôt croît en parfaite relation d'épitaxie avec la couche sous-jacente de pré-oxyde (épitaxie du type II-0 correspondant à zéro degré de liberté d'orientation des germes),

- ils sont issus de plaquettes différentes, spécifiquement orientées entre elles, situation analogue à la précédente.

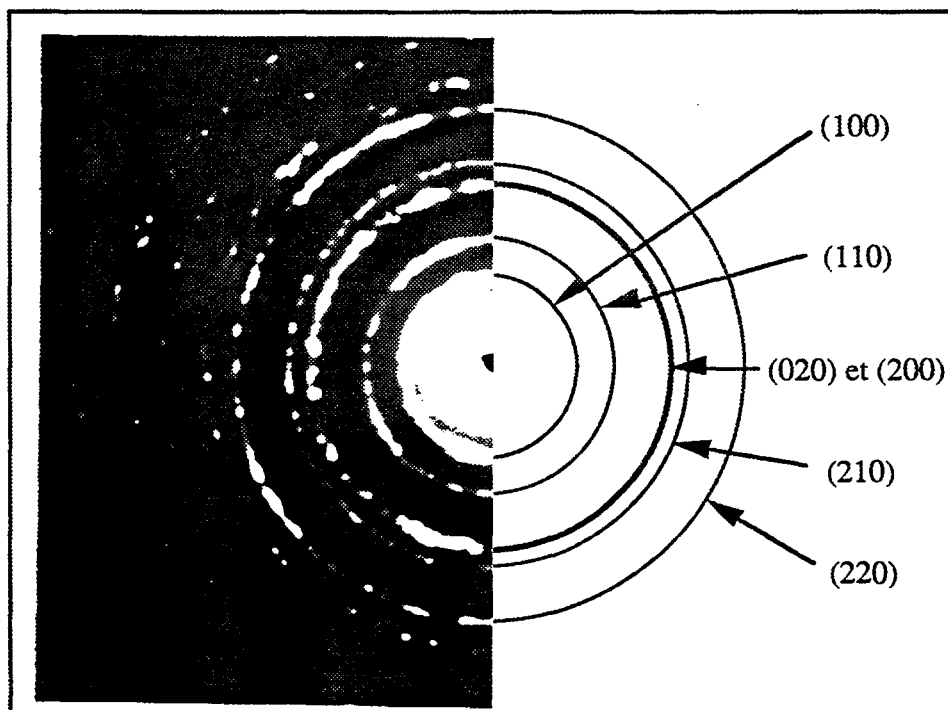
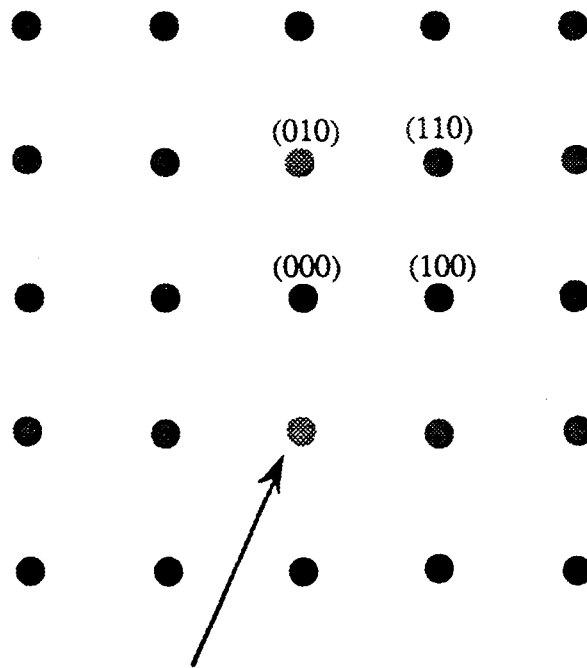
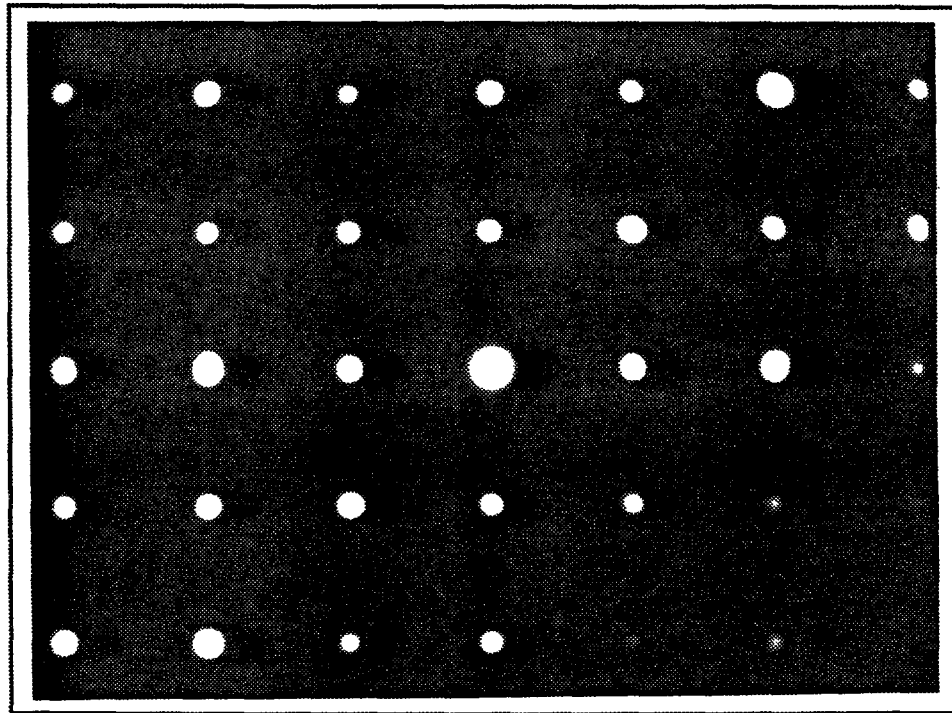


Figure V-23 : Cliché d'anneaux de diffraction, réalisé à partir d'une lame prélevée dans le sens parallèle du dépôt, caractéristique d'une texture d'axe de fibre [001]. Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.



double diffraction

Figure V-24 : Cliché de microdiffraction des électrons réalisé sur un grain colonnaire constituant le dépôt (lame en sens parallèle). Axe de zone [001]. Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.

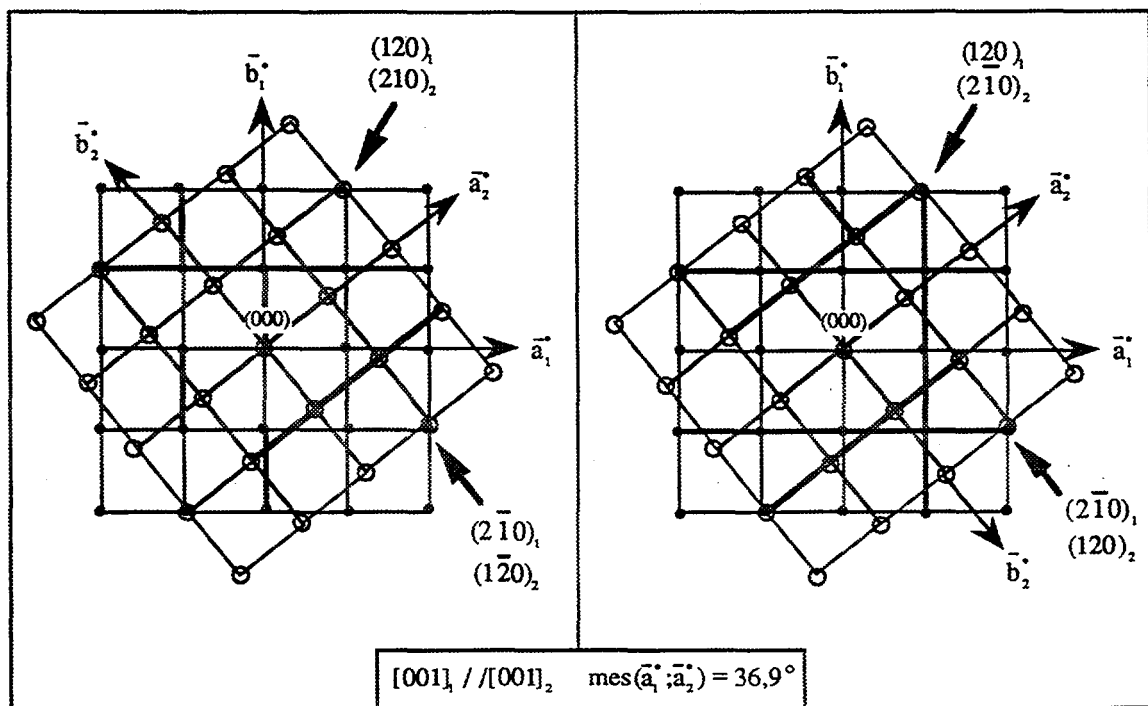
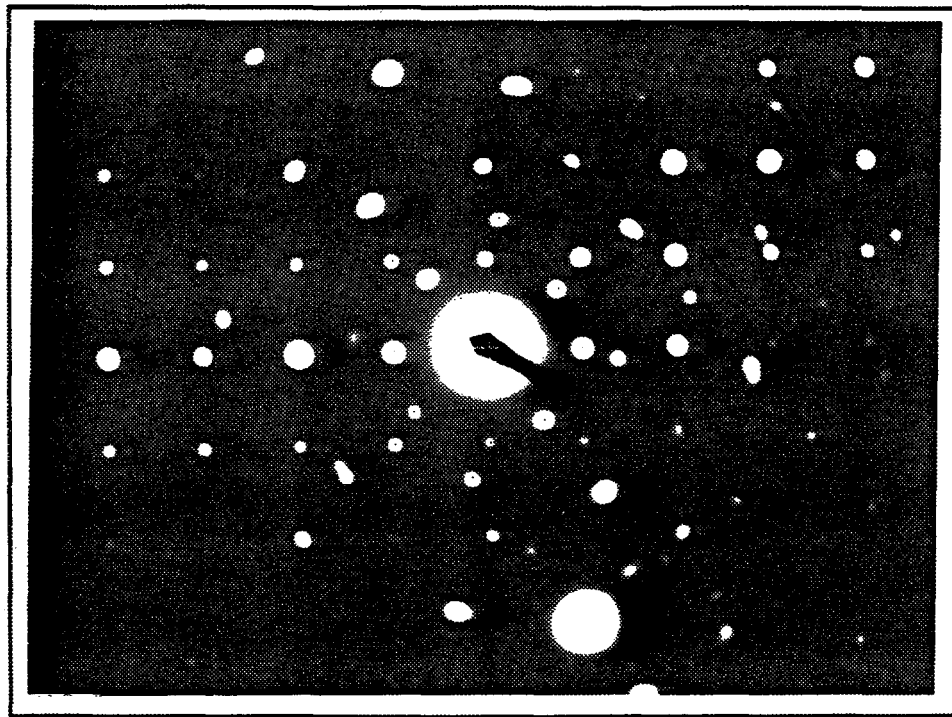


Figure V-25 : Cliché de microdiffraction des électrons obtenu sur deux grains colonnaires voisins (lame en sens parallèle) et indexations proposées. Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.

Par ailleurs, il semblerait que la croissance anisotrope des germes favorise, mais dans une moindre mesure, l'apparition de la texture de fibre [001]. D'après A. van der Drift, ce phénomène est lié à la croissance préférentielle d'une population de germes dont l'orientation initiale coïncide avec la direction de plus forte croissance du cristal.

Nous avons effectivement observé une telle tendance dans le cas du substrat en silice amorphe, en l'absence d'épitaxie.

Y. Akiyama et al. [20] observent eux aussi une texture de fibre [001] dans des films CVD de zircone colonnaires synthétisés, entre 500 et 600 °C, sous une pression de 10 hPa, à partir d'un précurseur organo-métallique du zirconium (β -dicétone). Ces auteurs ont utilisé des substrats en silicium et en quartz sans toutefois préciser à quel type d'échantillon se réfère la texture de leurs dépôts. Ces résultats confirmeraient ainsi que la croissance des colonnes de zircone s'effectue préférentiellement suivant un axe particulier du cristal, qui ne dépend pas de la nature des précurseurs gazeux ni de celle du substrat, mais des conditions de température et de pression.

En conclusion, nous retiendrons que :

- la vitesse de croissance des colonnes de zircone est supérieure suivant la direction [001] du cristal,

- la texture de fibre [001] du substrat étudié (Zircaloy-4 pré-oxydé à 460 °C) génère un mode de croissance épitaxique des germes, tel que ceux-ci conservent cette texture et présentent une ou plusieurs orientations spécifiques autour de l'axe commun de fibre. L'origine de ces orientations pourrait être déterminée de façon plus précise d'après la connaissance des axes de macle caractéristiques de α -ZrO₂ et par une étude statistique des orientations entre grains voisins par microdiffraction électronique et par l'analyse complémentaire des orientations de grains à l'interface par diffraction électronique en faisceau convergent.

V-6. EVALUATION DES PROPRIETES MECANIQUES DES FILMS DE ZIRCON

Nous avons effectué une série d'essais mécaniques (test de rayure et dureté Vickers) sur les premiers tubes de gainage revêtus par RPECVD, avec la participation de J. von Stebut, afin d'évaluer l'influence de la température sur les propriétés d'adhésion et de dureté du revêtement de zircone [90,91].

Les tests de rayure ont été réalisés à l'aide d'un indenteur sphérique en diamant de 200 μ m de rayon de courbure, à charge croissante (0 \rightarrow 30 ou 50 N). Ils ont montré que :

- le revêtement adhère au tube de gainage et n'est pas fissuré sous l'effet de charges appliquées inférieures à une charge critique F_f (figure V-26), dépendant de la température d'élaboration et de l'épaisseur du revêtement. Cette charge critique définit la charge minimale au dessus de laquelle apparaissent les premières microfissures dans la trace de la rayure et sur ses bords latéraux. Ces fissures, de type intercolonnaire, apparaissent à l'arrière de l'indentateur et leur courbure annonce une rupture en traction du revêtement,

- l'écaillage du revêtement s'initie pour des charges appliquées supérieures à la charge critique de décohésion F_d (figure V-26), dépendant, elle aussi, de la température d'élaboration et de l'épaisseur du revêtement (F_d est, dans notre cas, sensiblement supérieure à F_f).

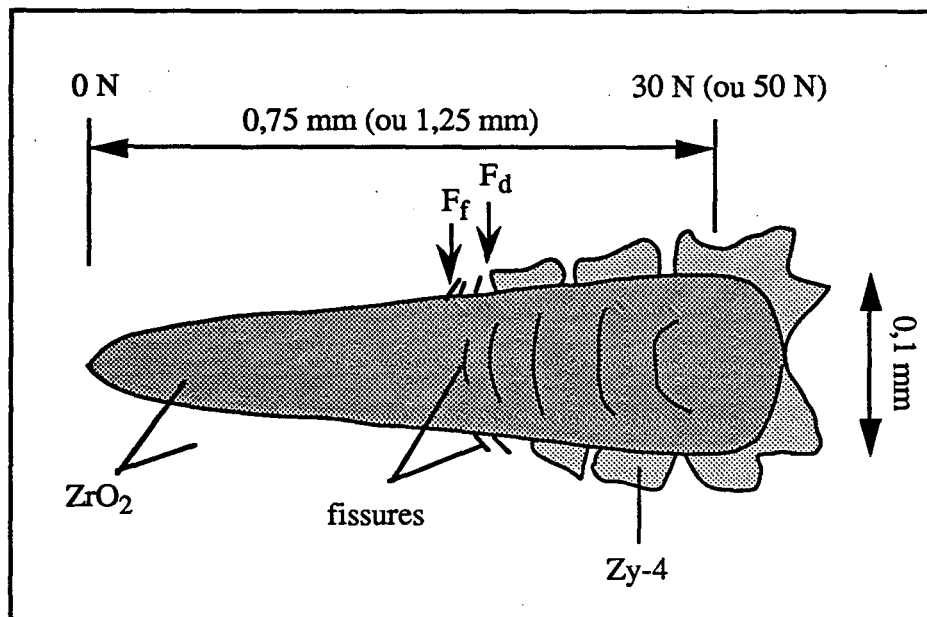


Figure V-26 : Rayure type effectuée sur un tube de gainage en Zy-4 revêtu d'un film de zircon RPECVD.

La décohésion ne survient pas à l'interface pré-oxyde/dépôt mais au dessous de celle-ci. En ce sens, les relations d'épitaxie mises en évidence entre le dépôt et la couche de pré-oxyde (§ V-5.2.2.) renforcent probablement la cohésion interfaciale de cette structure bicouche et la décohésion du revêtement s'initierait ainsi :

a) dans la couche de pré-oxyde (ZrO_2) :

. la structure en plaquettes qui caractérise sa région la plus externe (figure V-17) présenterait une faible tenue mécanique,

. la structure colonnaire sous-jacente étant plus finement cristallisée que la structure en plaquettes [1], l'interface qui sépare ces deux domaines présenterait une tenue mécanique d'autant plus faible qu'il peut s'y associer des contraintes internes de cisaillement,

b) entre la couche de pré-oxyde et la solution solide Zr-O. Cette interface est particulièrement contrainte [1] et représente une région de prédilection pour la propagation des fissures.

La charge critique de décohesion a été mesurée le long de tubes de gainage revêtus par RPECVD, à différentes températures (figure V-27). Nous remarquons que la charge moyenne augmente avec la température d'élaboration du revêtement ; sa valeur vaut respectivement 11 N à 350 °C et 20 N à 480 °C. Dans l'hypothèse d'une décohesion à l'interface pré-oxyde/solution solide, cet effet s'expliquerait par le fait que la couche de diffusion de l'oxygène dans le zirconium est d'épaisseur supérieure à haute température. En effet, dans les applications de dépôts CVD (et PVD), la diffusion de l'un des réactifs dans le substrat peut favoriser la tenue mécanique des films [92,93].

L'influence de l'épaisseur sur la charge critique de décohesion n'a pas pu être clairement interprétée.

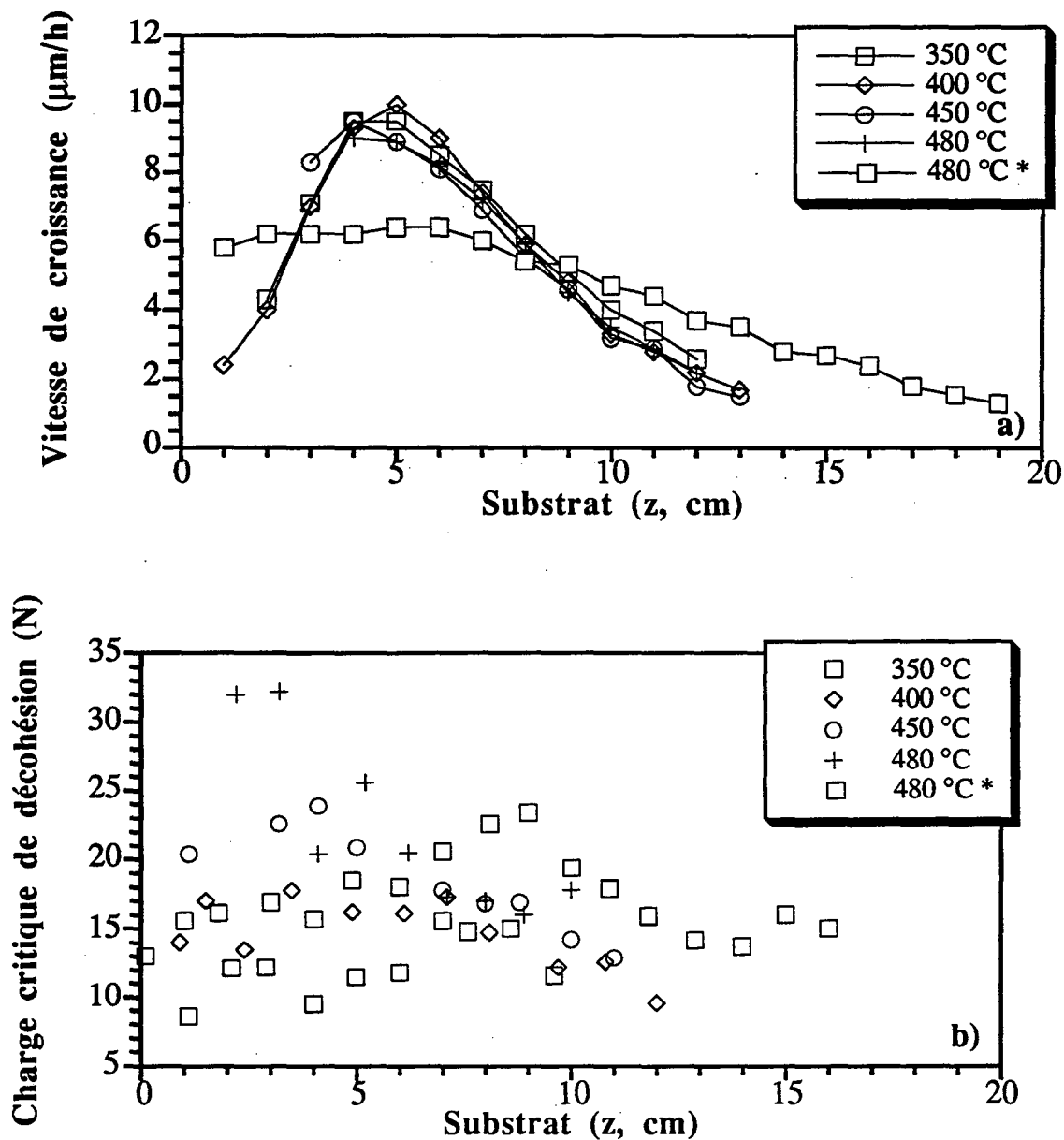


Figure V-27 : a) Vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat (*décharge* : 1,4%O₂-2,8%H₂-Ar, D = 880 Ncm³/mn et P_W = 130 W ; *chlorureur* : 14%ZrCl₄-Ar et D_{Ar}(voie annexe) = 0 Ncm³/mn ; P_T = 15 hPa). * (D_{Ar}(voie annexe) = 600 Ncm³/mn). b) Charges critiques de décohésion du revêtement.

Les coefficients de frottement (rapport de la force tangentielle sur la force normale au point de contact indenteur-revêtement), calculés sous une charge normale de 10 N, sont systématiquement inférieures à 0,15.

Nous donnons dans le tableaux V-2 les propriétés d'adhésion et de frottement de différents revêtements de protection pour tube de gainage, réalisés par torche plasma, pistolet à détonation et CVD [94]. La tenue mécanique des revêtements CVD est inférieure à celle du dépôt de zircone RPECVD car la charge critique à leur rupture est, dans les trois cas, inférieure aux charges mesurées entre 350 et 480 °C (figure V-27). En revanche, les revêtements élaborés par projection (torche plasma et pistolet à détonation) ont une adhésion supérieure à celle des films CVD et RPECVD. L'adhésion mécanique du revêtement est effectivement favorisée dans le cas d'un processus de projection de particules d'énergies cinétiques élevées.

Revêtement	Procédé d'élaboration	Coefficient de friction (sous 10 N)	Charge critique de décohésion (N)
Cr-C	torche plasma	0,11	> 200
Al ₂ O ₃ 98,5%	torche plasma	0,14 à 0,15	> 200
ZrO ₂ 8%Y	torche plasma	0,15	170
ZrO ₂ 8%Y	pistolet à détonation	0,14	80
CrC/NiCr	pistolet à détonation	0,11 à 0,13	65 à 70
CrC/625	pistolet à détonation	0,13 à 0,15	35 à 60
ZrN (H.T.)	CVD	0,14	10
ZrN (M.T.)	CVD	0,14	10
ZrN (B.T.)	CVD	0,14	10

Tableau V-2 : Résultats des tests de rayure monopasse à charge croissante sur des revêtements de protection des tubes de gainage en Zy-4.

Les duretés Vickers du revêtement, mesurées sous une charge de 25 g, sont de l'ordre de 190 ± 20 Hv à 350 °C et de 620 ± 30 Hv à 480 °C. Ces valeurs sont faibles comparées à celle de la zircone massive (1200 Hv) ; elles résultent de la structure colonnaire des films qui leur confère un comportement ductile apparent.

A titre de comparaison, B. Stauder [2] a mesuré des duretés de 1160 à 1330 Hv, sous une charge de 10 g, sur des revêtements de zircone de 2 µm d'épaisseurs, élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Ces valeurs de dureté élevées sont associées à des structures de films équiaxes très fines et de forte densité ainsi qu'à la présence de contraintes internes de compression.

Du point de vue de la protection des tubes de gainage contre l'usure et le frottement, les dépôts de zircon RPECVD présentent une faible dureté pouvant néanmoins être compensée par un faible coefficient de frottement et un comportement ductile original (figure V-28). En effet, les structures de type colonnaire sont suffisamment "ouvertes" pour accommoder les contraintes et limiter la fissuration du revêtement, ce qui ne saurait être le cas de revêtements denses de zircon, matériau intrinsèquement fragile.

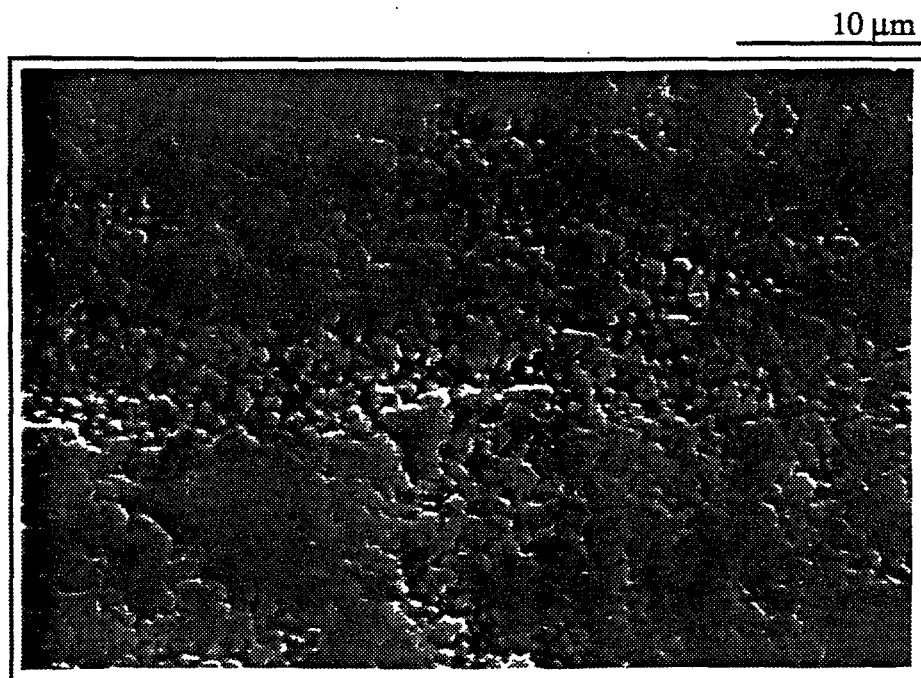


Figure V-28 : Morphologie du revêtement de zircon réalisé à 480 °C sur un tube de gainage en Zircaloy-4 (M.E.B.), après passage de l'indenteur ($F = 10 \text{ N}$).

V-7. CONCLUSION

L'analyse des films de zircon a montré qu'ils étaient stoechiométriques.

Les teneurs en chlore mesurées à l'interface et dans la masse du dépôt sont faibles (valeurs moyennes respectivement inférieures à 0,1 pds% à 460 °C et 0,2 pds% à 300 °C). Ce résultat semble indiquer que le phénomène de désorption des produits de réaction, durant la phase de traitement, n'est pas limitant vis-à-vis de la cinétique de dépôt.

La caractérisation structurale a montré que les films de zircon présentaient une structure colonnaire dans l'intervalle de température considéré (300 à 480 °C) et qu'ils appartenaient exclusivement à la variété monoclinique de la zircon ($\alpha\text{-ZrO}_2$).

La densité de ces films et la densité de défauts cristallins augmente et diminue respectivement lorsque la température de traitement est accrue.

Les caractéristiques structurales du dépôt dépendent de la quantité d'hydrogène introduite dans la décharge micro-ondes, ce qui montre bien le rôle actif joué par cet élément dans les réactions de surface.

Les films de zirconium élaborés à 480 °C présentent une texture de fibre prononcée dans la direction α -[001] du cristal.

La présence d'une texture de fibre α -[001] dans la région la plus externe de la sous-couche d'oxyde élaborée lors du pré-traitement d'oxydation du Zircaloy-4, suggère un phénomène de germination épitaxiale.

Le dépôt de zirconium réalisé à 480 °C sur un substrat en silice amorphe ne présente pas une texture aussi prononcée, bien qu'une tendance à une orientation préférentielle des cristallites suivant la direction [001] de α -ZrO₂ se dégage. Cela supposerait donc une croissance anisotrope des colonnes telle que leur vitesse de croissance est maximale dans la direction [001].

SYNTHESE ET CONCLUSION GENERALES

L'objectif de notre étude a été la réalisation de films minces de zircone sur substrat en Zircaloy-4, aptes à protéger contre l'usure les tubes de gainages utilisés dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée.

Pour cela, nous avons choisi de mettre en oeuvre un procédé de dépôt RPECVD (Remote Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) basse température par oxydation en phase hétérogène de tétrachlorure de zirconium ($ZrCl_4$) par une post-décharge micro-ondes oxydante en écoulement. Le choix d'un tel procédé d'élaboration a permis de découpler avantageusement les aspects thermiques liés au mode de chauffage des tubes de gainage et la réactivité chimique des gaz, facilitant ainsi le contrôle de la réaction de dépôt et, par voie de conséquence, la conduite du traitement.

Notre étude s'est basée sur un travail antérieur, réalisé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de Nancy, qui avait mis en évidence le rôle actif des post-décharges micro-ondes O_2 -Ar dans l'oxydation du Zircaloy-4, à basse température ($< 600\text{ }^\circ\text{C}$) et basse pression ($P=3\text{hPa}$).

Ce travail nous a permis de déterminer des conditions expérimentales permettant de réaliser un pré-traitement d'oxydation des tubes de gainage afin de protéger les substrats de l'action corrosive des composés chlorés issus du traitement de dépôt, par un film dense de zircone finement cristallisée (pré-oxyde).

Il n'a pas été possible d'activer la réaction d'oxydation en phase hétérogène de $ZrCl_4$, dans la lointaine post-décharge O_2 -Ar (1,2 m en aval du plasma), et donc de revêtir les tubes de gainage d'un film mince de zircone. Par ailleurs, une dégradation superficielle du substrat intervenait durant le traitement, qui a pu être attribuée à l'action corrosive du chlorure et/ou des sous-chlorures de zirconium.

L'adjonction d'hydrogène dans le mélange plasmagène, en tant que gaz réducteur du chlore et des chlorures, a permis de déposer des films de zircone de l'épaisseur voulue, avec la vitesse de croissance souhaitée, sans provoquer de dégradation superficielle des tubes de gainage (la couche de pré-oxyde protégeant les gaines contre l'hydruration simultanée du Zircaloy-4). A partir de ce résultat prometteur, notre recherche s'est orientée vers une étude systématique des post-décharges micro-ondes O_2 - H_2 -Ar comme milieu réactif, favorable à l'oxydation en phase hétérogène de $ZrCl_4$ à basse température.

Les impératifs industriels liés à cette étude, nous ont amenés à rechercher les conditions de traitement des tubes de gainage optimales, garantissant une bonne adhésion du film et une uniformité d'épaisseur maximale. Les premiers traitements ont révélé que la distribution du dépôt sur l'ensemble des surfaces cylindriques revêtues n'était pas uniforme, ni radialement, ni longitudinalement et ne satisfaisait donc pas aux exigences du cahier des charges. Nous avons donc été amenés à :

- imaginer une configuration de traitement, avec mise en rotation de l'échantillon, afin de compenser la dissymétrie radiale de la distribution des réactifs dans l'installation. L'échantillon, excentré dans le tube réacteur, a été placé de façon à mieux exposer sa surface aux flux de gaz issus du réacteur de chloruration et de la décharge micro-ondes. Cette configuration de traitement a permis d'obtenir des distributions radiales d'épaisseurs uniformes avec des vitesses de dépôt de plusieurs $\mu\text{m/h}$.

- étudier plus en détail l'influence des paramètres opératoires sur la distribution du dépôt le long du tube de gainage. Nous sommes parvenus à des dépôts uniformes en réduisant la puissance micro-ondes ou la température de traitement. Les rendements de réaction étaient cependant inférieurs et les propriétés structurales et d'adhérence des films affectées. Ces inconvénients ont pu être évités en accélérant le mélange gazeux supportant ZrCl_4 par l'adjonction d'un débit supplémentaire d'argon ne transitant, ni par le plasma, ni par le réacteur de synthèse du tétrachlorure de zirconium. Ce résultat indiquait clairement que la maîtrise des écoulements des gaz était la clé du contrôle de la réactivité du milieu gazeux en vue d'obtenir des dépôts uniformes sur des portions de tube de grande longueur. Par ailleurs, l'étude parallèle de l'influence des débits d'oxygène et d'hydrogène injectés dans le plasma, sur la vitesse de formation du dépôt, a permis de proposer des hypothèses nouvelles sur le rôle d'activateur joué par l'hydrogène.

L'ensemble de ces observations nous a naturellement conduits à une étude méthodique des phénomènes physiques de transport des gaz dans notre réacteur et de la nature physico-chimique de la décharge et de la post-décharge micro-ondes.

Afin de mieux comprendre les mécanismes physiques et chimiques mis en jeu dans nos traitements, une simulation numérique du comportement thermique, hydrodynamique et cinétique du réacteur RPECVD a été entreprise. Elle a été basée sur une modélisation bi-dimensionnelle (radiale et longitudinale) du réacteur dans une configuration de symétrie axiale de l'installation.

Des dépôts de référence ont été effectués pour valider le modèle, dans des conditions opératoires identiques à celles de l'étude paramétrique préliminaire. Seule la position de l'échantillon (centrée dans le tube réacteur) a été changée afin d'obéir aux contraintes de symétrie du modèle.

Dans ces conditions de traitement, la vitesse moyenne de dépôt est plus faible et le profil longitudinal des épaisseurs de film modifié, en raison de la distribution différente des gaz réactifs dans la région amont de l'échantillon. Ce résultat soulignait l'importance de la géométrie du réacteur sur les écoulements des gaz et justifiait une modélisation détaillée de l'influence de ces écoulements sur la distribution des réactifs dans l'enceinte de dépôt.

La modélisation de la cinétique des réactions chimiques a été basée sur une approche simplifiée des mécanismes chimiques d'oxydation du $ZrCl_4$ par une post-décharge micro-ondes O_2-H_2-Ar .

L'ajustement de la modélisation sur des expériences de référence, réalisées à deux températures distinctes et sa confrontation avec d'autres expériences conduites dans des conditions de débits (de $ZrCl_4$ et d'argon) variables ont permis de démontrer la validité du modèle. L'ensemble des calculs a permis d'établir les bilans de transferts de masse, de quantité de mouvement et d'énergie et de prédire théoriquement la distribution spatiale des réactifs et de leur vitesse de consommation en phase gazeuse (réaction en phase homogène) et en phase hétérogène. On en a tiré, en particulier, que :

- la température des gaz est homogène dans la zone de traitement des substrats. L'emploi d'un four à résistance semble donc relativement bien adapté au chauffage de l'échantillon et des gaz, d'autant plus que les dimensions de notre réacteur privilégie un rapport surface/volume important,

- l'écoulement forcé des gaz est uniforme et stable le long de la zone active de dépôt ; le régime d'écoulement est laminaire. De telles conditions d'écoulement assurent une bonne reproductibilité des traitements, indispensable à l'application industrielle,

- le rendement de dépôt sur l'échantillon est faible, car les gaz réagissent majoritairement en phase homogène pour former de la zircone pulvérulente (poudres). Cette caractéristique est l'une des limitations du procédé. Notons cependant que les rendements de dépôt, si faibles soient-ils, sont comparables à ceux généralement atteints par traitements thermo-chimiques de surfaces (nitruration, oxydation, cémentation,...), ce qui signifie que l'usage de gaz réactifs implique une perte importante de matière réactive dont il faut bien s'accommoder,

Toutefois, dans nos conditions d'écoulement, la majeure partie des poudres formées en phase gazeuse sont entraînées par les gaz et ne s'intègrent donc pas aux dépôts. On remarque également que la distribution asymétrique du mélange $ZrCl_4-Ar$, dans notre installation, concentre davantage les gaz réactifs d'un seul côté du réacteur où leur pression partielle élevée favorise probablement leur consommation en phase homogène. Cela suggère qu'une distribution plus uniforme des gaz (de type distribution annulaire), dans la section transverse du réacteur, minimiserait la réaction de volume entre espèces réactives,

- l'accélération du mélange $ZrCl_4$ -Ar, par adjonction d'un débit supplémentaire d'argon, favorise le dépôt sur l'échantillon plutôt que sur la paroi du réacteur. On peut ainsi, dans notre configuration de traitement, égaliser les vitesses d'écoulement des deux mélanges réactifs afin d'éviter la convection des gaz vers la paroi du réacteur. Plus important, l'accélération des gaz dans la zone de dépôt permet, en outre, d'uniformiser les épaisseurs de film le long de l'échantillon à revêtir. C'est là, un des aspects essentiels de nos traitements RPECVD.

Outre la modélisation numérique, une approche analytique des régimes cinétiques de dépôt a été développée, afin d'étudier l'influence de la mobilité des réactifs dans la phase gazeuse sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone. La démarche adoptée repose sur l'observation des profils d'épaisseurs calculés, en particulier de leur évolution lorsque la valeur (mathématique) de l'un ou l'autre des coefficients de diffusion des deux espèces réactives est réduite de moitié. On a ainsi pu prédire et vérifier que :

- la vitesse de dépôt sur la paroi du réacteur est imposée par la vitesse de la réaction chimique hétérogène (régime chimique),
- le dépôt sur la surface de l'échantillon est limité par le transport en phase gazeuse des réactifs (régime diffusionnel). En revanche, l'accélération du mélange $ZrCl_4$ -Ar permet d'étendre le régime chimique de dépôt à toute la surface de l'échantillon.

Plus généralement, le régime chimique de dépôt garantit une bonne densité de film et une vitesse de croissance du dépôt maximale, ne dépendant plus que des pressions partielles d'espèces réactives et de la température. Si le taux de conversion des réactifs est faible (vitesse de transport importante vis-à-vis de la vitesse de consommation), il est alors possible d'atteindre des profils d'épaisseurs uniformes et parfaitement reproductibles, ce vers quoi nous tendons en accélérant l'écoulement des gaz.

L'extension de la simulation numérique à une modélisation tri-dimensionnelle, actuellement en cours au laboratoire, intégrera les mécanismes physico-chimiques de post-décharge mis en évidence dans notre étude. Ce modèle plus élaboré permettra une approche détaillée des mécanismes de dépôt, tenant compte, en particulier, des asymétries de l'installation.

En l'état actuel du développement, l'outil de modélisation est déjà suffisamment performant pour stimuler de nouvelles études expérimentales et contribuer efficacement à la définition d'une configuration et de conditions de traitement adaptées aux exigences d'une production industrielle.

Nous avons montré que la maîtrise des écoulements est l'une des conditions nécessaires au bon contrôle de la réactivité des gaz. La connaissance aussi complète que possible des mécanismes chimiques mis en jeu dans la post-décharge micro-ondes en est une autre. Notre étude des décharges et post-décharges O₂-H₂-Ar a visé à identifier le processus chimique de dépôt de manière à pouvoir l'intégrer ultérieurement à la modélisation cinétique des phénomènes réactionnels mis en jeu dans le réacteur.

Le diagnostic des décharges micro-ondes O₂-H₂-Ar, par spectroscopie d'émission optique, a montré que ces plasmas sont faiblement énergétiques car la densité d'électrons d'énergie supérieure à 20 eV y est négligeable. Ils le sont néanmoins suffisamment pour promouvoir l'oxydation du tétrachlorure de zirconium dans la post-décharge.

Les espèces atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène et les radicaux OH produits par l'excitation micro-ondes ont été identifiés et l'évolution de leur densité respective, pour des paramètres de décharge variables, a été précisée.

Les différentes analyses ont notamment montré que :

- la densité des espèces O, H et OH, dans la décharge, augmente avec la puissance délivrée. Le comportement analogue de la vitesse de formation du dépôt, à puissance micro-ondes croissante, suggère une corrélation forte entre les mécanismes de décharge et l'activation de la réaction de dépôt dans la lointaine post-décharge,

- la densité d'oxygène atomique dans la décharge, déduite des mesures par spectroscopie d'émission optique, augmente avec le débit d'hydrogène introduit dans le plasma. Un tel effet peut expliquer les différences de réactivité des post-décharges O₂-Ar et O₂-H₂-Ar, vis-à-vis de la réaction d'oxydation du tétrachlorure de zirconium. De plus, il indique que l'hydrogène n'intervient pas seulement comme réducteur du chlore sur la surface du substrat, mais joue aussi un rôle actif, en amont de celui-ci dans le plasma ainsi que dans la post-décharge,

- la densité d'oxygène atomique dans la lointaine post-décharge, mise en évidence par titrage chimique de cette espèce par le monoxyde d'azote (NO), diminue avec le débit d'hydrogène introduit dans le plasma. Cet effet pourrait être le résultat de la création d'espèces oxydantes dans la lointaine post-décharge, responsables de l'oxydation en phase hétérogène du tétrachlorure de zirconium.

L'analyse des gaz par spectrométrie de masse a révélé la présence de vapeur d'eau dans les post-décharges micro-ondes O₂-H₂-Ar, comme l'un des produits finals de ces milieux réactifs.

A partir de cette observation, la synthèse de films de zircone CVD par hydrolyse de ZrCl₄ a été entreprise, dans des conditions d'écoulement et de pression de vapeur d'eau comparables à

celles des traitements RPECVD. Les films minces de zircone ainsi déposés, à 300 et 460 °C, démontrent une participation active de la vapeur d'eau à la formation des dépôts RPECVD.

Le radical OH et l'hydrogène atomique pourraient également contribuer à l'hydrolyse du tétrachlorure de zirconium selon un processus réactionnel hétérogène faisant intervenir une étape intermédiaire de formation de vapeur d'eau sur la surface du substrat, analogue à celle caractérisant les mélanges CO₂-H₂ utilisés en CVD conventionnel.

Dans cette hypothèse, l'utilisation de post-décharges O₂-H₂-Ar serait préférable à celle de mélanges H₂O-Ar non excités car elle permettrait de contrôler la forte réactivité de l'espèce oxydante ainsi que sa pression partielle dans le réacteur. Le contrôle du revêtement uniforme de substrats de grande longueur est ainsi facilité.

Si nos expériences ont effectivement mis en évidence l'*effet* de post-décharge dans la synthèse de films minces de zircone, nos connaissances sont encore insuffisantes pour préciser la nature exacte du processus global de dépôt mis en jeu.

Une recherche systématique des conditions cinétiques de formation des dépôts synthétisés par hydrolyse thermique de ZrCl₄ devrait fournir une meilleure compréhension de ce processus.

La modélisation de la post-décharge O₂-H₂-Ar, en cours de développement au laboratoire, devrait apporter des informations supplémentaires telles que la distribution des différentes espèces réactives O, H, OH, H₂O,... dans le réacteur de dépôt, permettant de dégager, parmi les différents mécanismes réactionnels actuellement proposés, celui qui est le plus probable.

L'analyse structurale des films RPECVD de zircone et celle de leur composition chimique ont servi à caractériser les revêtements de zircone élaborés à 300 et 460 °C, dans les conditions de traitement de référence.

- la composition de ces films est proche de celle du composé stoechiométrique ZrO₂. Les teneurs moyennes en chlore sont de 0,2 pds% à 300 °C et 0,1 pds% à 460 °C, valeurs relativement faibles en regard de celles mentionnées dans la littérature. Aucune ségrégation de cet élément n'a été observée aux interfaces, ce qui signifie une désorption effective du chlore libéré lors de la réaction hétérogène d'oxydation du tétrachlorure de zirconium.

- la zircone appartient exclusivement à la variété monoclinique (α -ZrO₂).

- les films présentent des structures colonnaires de type basse température, caractéristiques de la croissance de grains dans une direction normale à l'interface substrat-dépôt. Les grains colonnaires sont mono ou poly-cristallins selon que le revêtement est respectivement élaboré à 460 ou 300 °C. Des nanoporosités intracolonnaires ne sont présentes que dans le film synthétisé à 300 °C.

- les revêtements présentent, en outre, une texture de fibre orientée parallèlement à la direction [001] du cristal, et qui est d'autant plus prononcée que la température d'élaboration est élevée. L'analyse des films par diffraction des rayons X et des électrons a indiqué que cette texture s'amorce lors de la germination épitaxiale du dépôt sur la sous-couche d'oxyde issue du pré-traitement d'oxydation du Zircaloy-4.

Les tests d'adhérence ont montré que l'adhésion des dépôts de zircone sur la couche de pré-oxyde est excellente car la décohésion du revêtement intervient systématiquement sous cette interface et non pas entre les colonnes de zircone constituant le film et les plaquettes d'oxyde présentes dans la couche la plus externe du pré-oxyde.

La dureté du dépôt est, du fait de sa structure colonnaire, relativement faible en comparaison de celle de la zircone massive. Le dépôt présente néanmoins un comportement ductile original, car les joints de colonnes verticaux limitent la propagation des fissures. Les faibles coefficients de frottement mesurés montrent que ces revêtements ont des propriétés mécaniques parfaitement compatibles avec une protection efficace des tubes de gainage contre les contraintes d'usure et de frottement.

L'objectif de notre programme de recherche nous a conduits à l'étude complète d'un procédé original de dépôt CVD assisté par des post-décharges micro-ondes en écoulement, de la phase de conception du réacteur, à la caractérisation finale du produit synthétisé.

Ses résultats, conformes au cahier des charges, permettent d'envisager une application industrielle, basée sur une installation de production adaptée au traitement simultané de plusieurs centaines de tubes de gainage.

D'un point de vue fondamental, l'étude du plasma et des mécanismes réactionnels activés dans les post-décharges micro-ondes nécessiterait de nouvelles investigations. En particulier, la mesure des densités de vapeur d'eau, de radicaux OH et de l'hydrogène atomique le long de la post-décharge permettrait de préciser la nature exacte des réactions chimiques conduisant à la formation de la vapeur d'eau.

Les indices d'une croissance épitaxiale du dépôt sur la couche superficielle d'oxyde recouvrant la surface du Zircaloy-4 ouvrent une perspective de recherche supplémentaire sur l'étude des orientations spécifiques des plaquettes (substrat) et des germes (dépôt) de zircone autour de l'axe commun de fibre α -[001].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] **X. Iltis**
"Aspects cinétiques et microstructuraux associés à l'oxydation du Zircaloy-4, entre 250 et 600 °C, dans la post-décharge d'une décharge micro-onde argon-oxygène en écoulement", Thèse INPL Nancy (1992).
- [2] **B. Stauder**
"Synthèse et caractérisation de films Al-O, Al-N et Zr-O préparés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive", Thèse INPL Nancy (1994).
- [3] **G.G. Long, D.R. Black, A. Felman, E.N. Farabaugh, R.D. Spal, D.K. Tanaka and Z. Zhang**
"Structure of vapor-deposited yttria and zirconia thin films", *Thin Solid Films*, 217 (1992) 113-119.
- [4] **N. Iwamoto, N. Umesaki and S. Endo**
"Characterization of plasma-sprayed zirconia coatings by X-ray diffraction and raman spectroscopy", *Thin Solid Films*, 127 (1985) 129-137.
- [5] **A.K. Atta, P.K. Biswas and D. Ganguli**
"Preparation and properties of zirconia coatings from aquo-organic solutions of zirconyl chloride octahydrate", *Thin Solid Films*, 197 (1991) 187-193.
- [6] **G.-Z. Cao, H.W. Brinkman, J. Meijerink, K.J. de Vries and A.J. Burggraaf**
"Pore narrowing and formation of ultrathin Ytria-Stabilized Zirconia layers in ceramic membranes by chemical vapour deposition/electrochemical vapor deposition", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 2201-208.
- [7] **G. Wahl, S. Schlosser and F. Schmaderer**
"Kinetics of the chlorination of Y and Zr and the deposition of Y- and Zr-oxides by reaction of the chlorides with oxygen", *Proc. VII Int. CVD Conf. (Los Angeles)* ed. by T.O. Sedgewick and H. Lydtin, ECS Princeton, (1979) 536-543.
- [8] **H. Yamane and T. Hirai**
"Preparation of ZrO₂-film by oxidation of ZrCl₄", *J. of Mat. Sci. Letters*, 6 (1987) 1229-1230.
- [9] **K. Brennfleck, E. Fitzer and G. Mack**
"Basic study of CVD of ZrO₂-layers on metal substrates", *Proc. VIII Int. CVD Conf.* ed. by J.M. Blocher et al., The Electrochemical Society, (1981) 672-684.
- [10] **R.N. Tauber, A.C. Dumbri and R.E. Caffrey**
"Preparation and properties of pyrolytic zirconium dioxide films", *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science*, 118 (1971) 747-754.
- [11] **J.-H. Choi, H.G. Kim and S.-G. Yoon**
"Effects of the reaction parameters on the deposition characteristics in ZrO₂ CVD", *J. of Mat. Sci. : Mat. in Elect.*, 3 (1992) 87-92.
- [12] **J. Minet, F. Langlais and R. Naslain**
"On the chemical vapour deposition of zirconia from ZrCl₄-H₂-O₂-Ar mixture: II- An experimental approach", *J. Less-Comm. Met.*, 132 (1987) 273-287.
- [13] **M. Balog, M. Schieber, M. Michman and S. Patai**
"The chemical vapour deposition and characterization of ZrO₂ films from organo-metallic compounds", *Thin Solid Films*, 47 (1977) 109-120.
- [14] **C.-S. Hwang and H.-J. Kim**
"Deposition and characterization of ZrO₂ thin films on silicon substrate by MOCVD", *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 1361-1367.
- [15] **D.C. Bradley and M.M. Faktor**
J. Appl. Chem., (1959) 435-.
- [16] **Z. Xue, B.A. Vaartstra, K.G. Caulton and M.H. Chisholm**
"Chemical Vapor Deposition of Cubic-Zirconia Thin Films from Zirconium Alkoxide Complexes", *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 29 (1992) 213-225.
- [17] **Y. Suyama, T. Mizobe and A. Kato**
"ZrO₂ Powders Produced by Vapor Phase Reaction", *Ceramurgia International*, 3 (1977) 141-146.

- [18] **S.W. Choi, C. Kim, J.G. Kim and J.S. Chun**
"Nucleation and growth of aluminium oxide on silicon in the CVD process", *J. of Mater. Sc.*, 22 (1987) 1051-1056.
- [19] **E. Sipp, F. Langlais and R. Naslain**
"Kinetics of deposition of zirconia-based ceramics from $ZrCl_4$ - H_2 - CO_2 -Ar gas mixtures", *J. of Alloys and Compounds*, 186 (1992) 65-76.
- [20] **Y. Akiyama, T. Sato and N. Imaishi**
"Reaction analysis for ZrO_2 and Y_2O_3 thin film growth by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition using β -diketonate complexes", *J. of Crystal Growth*, 147 (1995) 130-146.
- [21] **J.F. Rochas**
"Alimentations des plasmas froids en micro-ondes et hautes fréquences", *Les Plasmas dans l'industrie*, G. Laroche, Electricité de France, (1991) 98-102.
- [22] **E.-T. Kim, J.-W. Lee, S.-H. Lee and S.-G. Yoon**
"Characterization of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 Thin Films by Plasma-Enhanced Metallorganic Chemical Vapor Deposition", *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2625-2629.
- [23] **C.-B. Cao, J.-T. Wang, W.-J. Yu, D.-K. Peng and G.-Y. Meng**
"Research on YSZ thin films prepared by plasma-CVD process", *Thin Solid Films*, 249 (1994) 163-167.
- [24] **G. Seiberras, C. Indrigo, V. Rousseau, P. Leprince and R. Mevrel**
french patent n° 92 11 391.
- [25] **J. Ruzyllo, A. Hoff and G. Ruggles**
"Evaluation of thin oxides grown by the the atomic oxygen afterglow method", *J. of Electronic Materials*, 16 (1987) 373-378.
- [26] **E.-T. Kim and S.-G. Yoon**
"Characterization of zirconium dioxide film formed by plasma enhanced metal-organic chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 227 (1993) 7-12.
- [27] **W. Kulish**
"Remote plasma-enhanced chemical vapour deposition with metal organic source gases : principles and applications", *Surface and Coatings Technology*, 59 (1993) 193-201.
- [28] **J. Lösl, R. Arendt, M. Tamme, S. Bielan, P. Padusheck, W. Kulisch, R. Kassing and H.J. Frenck**
"Deposition of broadband antireflection coatings with the R-PECVD-method", *Proc. 10th Int. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC 91)*, Bochum, IUPAC, 3 (1991) 2p.1-2p.6.
- [29] **R.H. Walling and R.H. Moss**
"Safety and environmental aspects of CVD", *J. Phys. III France*, 2 (1992) 1399-1411.
- [30] **T. Belmonte, J. Gavillet, J.F. Pierson, T. Czerwieck et H. Michel**
"Hydrodynamic and chemical modelling of a flowing post-discharge enhanced chemical vapor deposition reactor", *J. Phys. D, à paraître*.
- [31] **M. Moisan and Z. Zakrzewski**
"Plasma sources on the propagation of electromagnetic surface waves", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 24 (1991) 1025-1048.
- [32] Janaf, *Thermochemical Tables*, Second Edition (1985).
- [33] **E. Sipp**
"CVD/CVI de céramiques à base de zircone pure ou stabilisée : approche thermodynamique et expérimentale", Thèse Bordeaux I (1990).
- [34] **A. Ortiz, J.C. Alonso, C. Falcony, M.H. Farias, L. Cota-Araiza and G. Sotoj**
"Structural properties of low temperature silicon oxide films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition", *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 3014-18
- [35] **J.M. Jasinski, B.S. Meyerson and B.A. Scott**
"Mechanistic studies of chemical vapor deposition", *Ann. Rev. Chem.*, 38 (1987), 109-140
- [36] **K.S. Yeung and Y.W. Lam**
"A simple chemical vapour deposition method for depositing thin TiO_2 films", *Thin Solid Films*, 109 (1983) 169-178.
- [37] **R.N. Ghoshtagore**
"Mechanism of heterogeneous deposition of rutile film", *J. Electrochem. Soc. : Solid State Science*, 117 (1970).

- [38] **R.C. Reid and T.K. Sherwood**
 "The properties of gases and liquids", Ed. by Mc Graw Mill, Inc., Second. Ed., (1966).
- [39] **H. Malvos**
 "Diagnostic de décharges et post-décharges établies à diverses fréquences (de 13.56 MHz à 2450 MHz) dans des mélanges Ar-N₂-H₂-CH₄ en écoulement. Contribution à la réalisation et à la modélisation d'un réacteur de nitruration fonctionnant en post-décharge micro-onde", Thèse INPL Nancy (1993).
- [40] **T. Belmonte, J. Gavillet, J.F. Pierson, T. Czerwieck et H. Michel**
 "Rate limiting steps analysis of a microwave post-discharge enhanced chemical vapor deposition process", J. of CVD, à paraître.
- [41] **C. Vinckier, P. Coeckelberghs, G. Stevens, M. Heyns and S. De Jaegere**
 "Kinetics of the silicon dioxide growth process in afterglows of microwave-induced plasmas", J. Appl. Phys., 62 (1987) 1450-1458.
- [42] **J.W. Metselaar, V.I. Kuznetsov and A.G. Zhidkov**
 "Photoresist stripping in afterglow of Ar-O₂ microwave plasma", J. Appl. Phys., 75 (1994) 4910-4916.
- [43] **C.H. Chou and J. Phillips**
 "Platinum metal etching in a microwave oxygen plasma", J. Appl. Phys., 68 (1990) 2415-2423.
- [44] **J.E. Klemberg-Sapieha, M.K. Shi, L. Martinu and M.R. Wertheimer**
 "Effect of plasma treatment on teflon PFA-Cu adhesion", 10th Int. Coll. on Plasma Processes, Suppl. à la Revue "Le Vide : science, technique et applications", 275 (1995) 100-103.
- [45] **A. Granier, C. Boisse-Laporte, P. Leprince, J. Marec and N. Nghiem**
 "Waves propagation and diagnostics in argon surface-wave discharges up to 100 torr", J. Phys. D, 20 (1987) 204-.
- [46] **M. Moisan and Z. Zakrewski**
 "Plasmas sustained by waves at microwave and RF frequencies : Experimental investigation and applications", Radiative Processes in Discharge Plasmas, ed. J.M. Proud and L.H. Luessen, New York Plenum, (1986).
- [47] **M. Moisan, C. Barbeau, R. Claude, C.M. Ferreira, J. Margot, J. Paraszczak, A.B. Sá, G. Sauvé and M.R. Wertheimer**
 "Radio frequency or microwave plasma reactors ? Factors determining the optimum frequency of operation", J. Vac. Sci. Technol., B 9 (1991) 8-25.
- [48] **G. Fournier**
 "Cinétique de l'oxygène en milieu plasma", Réactivité dans les plasmas, Editions de Physique, (1984) 297-372.
- [49] **P.H. Krupenie**
 J. Phys. Chem. Ref. Dat., 1 (1972) 423.
- [50] **A. Granier, S. Pasquiers, C. Boisse-Laporte, R. Darchicourt, P. Leprince and J. Marec**
 "Characterisation of a low-pressure oxygen discharge created by surface waves", J. Phys. D, 22 (1989) 1487-1496.
- [51] **G. Gousset, P. Panafieu, M. Touzeau and M. Vialle**
 "Experimental study of a DC oxygen glow discharge by V.U.V. absorption spectroscopy", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 7 (1987) 409-427.
- [52] **H. Sabadil and S. Pfau**
 "Measurements of the degree of dissociation in oxygen DC discharges : comparison of the ozone method with the Wrede-Hartreck method", Plasma Chem. Plasma, Proc. V, (1985) 67-79.
- [53] **M. Vialle, M. Touzeau, G. Gousset and C.M. Ferreira**
 " Kinetics of O (¹S) and O (¹D) metastable atoms in a D.C. oxygen glow discharge", J. Phys. D, 24 (1991), 301-308.
- [54] **J.L. Delcroix, C. Ferrera et A. Ricard**
 rapport LP 142, Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Orsay, (1973).

- [55] **W.R. Bennet, W.L. Faust, R.A. Mc Farlane and C.K.N. Patel**
 "Dissociative excitation transfer and optical maser oscillation in Ne-O₂ and Ar-O₂ R.F. discharges", *Phys. Rev. letters*, 8 (1962) 470-473.
- [56] **A. Ricard**
 "Production of active species for surface treatments", *Le Vide*, 275 (1995) 1-23.
- [57] **L. St-Onze and M. Moisan**
 "Hydrogen atom yield in RF and microwave hydrogen discharges", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 14 (1994) 87-116.
- [58] **A. Rousseau, A. Granier, G. Gousset and P. Leprince**
 "Microwave discharge in H₂ : Influence of H-atom density on the power balance", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 27 (1994) 1412-1422.
- [59] **J. Deson, F. Haloua, C. Lalo, A. Rousseau and V. Veniard**
 "Detection of H atoms in the flowing afterglow of a H₂ microwave plasma by multiphoton laser-induced fluorescence : atom removed kinetics", *J. Phys. D*, 27 (1994) 2320-2328.
- [60] **T. Czerwiec**
 "Etude des mécanismes réactionnels en volume et des phénomènes de surface dans un réacteur de pulvérisation cathodique. Application au contrôle d'un procédé d'élaboration de revêtements de nitrures de titane", Thèse INPL Université de Nancy I (1992).
- [61] **L.G. Piper, J.E. Velazco and D.W. Setser**
 "Quenching cross sections for electronic energy transfer reactions between metastable argon atoms and noble gases and small molecules", *J. Chem. Phys.*, 59 (1973) 3323-3340.
- [62] **A. Ricard**
 "Spectroscopie d'une décharge lumineuse", rapport LP 23, Laboratoire de physique des Gaz et des Plasmas, Orsay, (1989).
- [63] **P. Ranson**
 "Diagnostics en volume par spectroscopie d'émission : potentialités et limitations de l'actinométrie", *Interactions Plasmas Froids-Matériaux, "Oléron 87"*, ed. de Physique (1987).
- [64] **T. Czerwiec, J. Gavillet, T. Belmonte, H. Michel and A. Ricard**
 "Determination of N and O atoms density in Ar-N₂-H₂ and in Ar-O₂-H₂ flowing microwave post-discharges", *J. of Chem. Physics*, à paraître.
- [65] **C.A.G. Ibarra**
 "Contribution à l'étude des réacteurs de nitruration ionique au moyen de la spectrométrie de masse" Diplôme de Thèse INPL (1985).
- [66] **G. B. Bunyard**
 "Accurate mass spectrometry at pressures of 10⁵ to 10⁻⁹ Pa", *Vacuum* 44, 5 (1993) 633-638.
- [67] **J.R.J. Bennet and R.J. Elsey**
 "Anomalies in the measurement of the residual gases in a large uhv system using a quadrupole mass analyser", *Vacuum* 44, 5 (1993) 647-651.
- [68] **J.K. Ballou, C.C. Lin and F.E. Fajen**
 "Electron-impact excitation of the argon atom", *Phys. Rev.*, A8 (1973) 1797-1807.
- [69] **C.R. Aita and M.E. Marhic**
 "Argon-oxygen interaction in r.f. sputtering glow discharges", *J. Appl. Phys.*, 52 (1981) 6584-6587.
- [70] **A. Granier, D. Chevreau, K. Henda, R. Safari and P. Leprince**
 "Validity of actinometry to monitor oxygen atom concentration in microwaves discharges created by surface waves in O₂-N₂ mixtures", *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 104-114.
- [71] **F. Kaufman, J.R. Kelso**
 "Catalytic effects in the dissociation of oxygen in micro-waves discharges", *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 301-302.
- [72] **R.L. Brown**
J. Phys. Chem., 71 (1967) 2492-2495.
- [73] **A.M. Mearns and A.J. Morris**
Chem. Eng. Symp. Series 112 (1971), 37-46.
- [74] **Y.C. Kim, M. Boudart**
 "Recombination of O, N and H atoms on silica : kinetics and mechanism", *Langmuir*, 7 (1991) 2999-3005.

- [75] **C.H. Chou, T.C. Wei and J. Phillips**
 "Detailed model of the afterglow region of a micro-wave generated oxygen plasma", J. Appl. Phys., 72 (1992) 870-878.
- [76] **L. Magne, H. Coitout, G. Cernogora and G. Gousset**
 "Atomic oxygen recombination at the wall in a time afterglow", J. Phys. IV France, 3 (1993) 1871-1889.
- [77] **J.J. Kai, C.H. Tsai, C.T. Hu, Y.S. Lee, T.N. Yang and K.Y. Huang**
 "The effects of irradiation and heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of Zircaloy-4", environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors, ed. by G.J. Theus and J.R. Weeks, The Metallurgical Society, (1988) 603-610.
- [78] **N. Kikuchi, Y. Oasawa and A. Nishiyama**
 "Titanium nitride coating by plasma CVD", Proc 9th Int. Conf. CVD (Ed. by McD Robinson et al.), 728-732, Electrochemical Society. Pennington, New Jersey, 1984.
- [79] **A. Kwatera**
 "Models of the processes at the substrate surface in the CVD method", Ceramics International, 17 (1991) 11-23.
- [80] **J. Laimer**
 "Developments in the deposition of hard coatings by plasma-based techniques", Vacuum, Vol. 40, 1 (1990) 27-32.
- [81] **L.C. Feldman and J.W. Mayer**
 "Fundamentals of surface and thin film analysis", published by Elsevier Science, Amsterdam, (1986) 81-88.
- [82] **J.M. Blocher**
 "Structure/property/process relationships in chemical vapor deposition CVD", J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 680-686.
- [83] **A. van der Drift**
 "Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers", Philips. Res. Rep., 22 (1967) 267-288.
- [84] **H.O. Pierson**
 Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) - Principles, Technology and Applications -, Ed. by Noyes Publications, New Jersey, (1992).
- [85] **B.A. Movchan et A.V. Demchishin**
 "Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide", Fiz. metal. metalloved., 28 (1969) 653-660.
- [86] **K.-T. Rie and A. Gebauer**
 "Plasma-assisted chemical vapour deposition of hard coatings with metallo-organic compounds", Mat. Sci. and Engineer., 139 (1991) 61-66.
- [87] **J.A. Thornton**
 "High rate thick film growth", Ann. Rev. Mater. Sci., 7 (1977) 239-260
- [88] **W. R. Holman and F.J. Huegel**
 "Interrelationships between process parameters, structure, and properties of CVD tungsten and tungsten-rhenium alloys", J. Vac. Sc. Technol., 11 (1974) 701-708.
- [89] **R.A. Ploc**
 "A transmission electron diffraction study of ZrO₂ on a-Zr (0001)", J. of Nuclear Materials, 110 (1982), 59-64.
- [90] **J. Gavillet, T. Belmonte et H. Michel**
 "Etude de la faisabilité de revêtement de zircone sur Zircaloy-4 par C.V.D. assistée micro-ondes", Commande Fragema n° 2.0423.1, Rapport d'avancement n° 5 (1994).
- [91] **J. Gavillet, T. Belmonte et H. Michel**
 "Etude de la faisabilité de revêtement de zircone sur Zircaloy-4 par C.V.D. assistée micro-ondes", Commande Fragema n° 2.0423.1, Rapport d'avancement n° 6 (1994).
- [92] **P.A. Steinmann and H.E. Hintermann**
 "Adhesion of TiC and Ti(C,N) coatings on steel", J. Vac. Sci. Technol. A, 6 (1985), 2394-2400.
- [93] **A.J. Perry**
 "Scratch adhesion testing : a critique", Surface Engineering, 2 (1986), 183-189.

- [94] **J. von Stebut**
"Surface mechanical strength assessment of various coatings on cylindrical substrates", *Surface and Coatings Technology*, 68 (1994), 591-597.

LISTE DES TABLEAUX, FIGURES ET NOTATIONS

CHAPITRE I

Tableau I-1 : Liste de quelques propriétés de la zircone massive.

Figure I-1 : Schéma de principe du processus de dépôt CVD.

CHAPITRE II

Tableau II-1 : Conditions de traitement utilisées pour les essais de dépôt RPECVD assistés par une post-décharge O₂-Ar.

Tableau II-2 : Paramètres de synthèse des dépôts de zircone RPECVD et conditions de référence (décharge : 1,2%O₂-2,4%H₂-Ar - chlorureur : 14%ZrCl₄-Ar).

Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental.

Figure II-2 : Réacteur de chloruration.

Figure II-3 : Dispositif de synthèse des films de zircone RPECVD. Substrat centré dans le réacteur de dépôt et pénétrant de 3 cm à l'intérieur du tube de séparation.

Figure II-4 : Différentes configurations de traitement envisagées : a) substrat centré et placé 3 cm en retrait du tube de séparation b) substrat décentré et pénétrant de 3 cm à l'intérieur du tube de séparation.

Figure II-5 : Influence de la puissance micro-ondes sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence à 460 °C (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 µm) - précision vitesse : +/- 0,25 µm/h).

Figure II-6 : Influence du débit d'hydrogène sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence à 460 °C (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 µm) - précision vitesse : +/- 0,25 µm/h).

Figure II-7 : Influence du débit d'oxygène sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence à 460 °C (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 µm) - précision vitesse : +/- 0,25 µm/h).

Figure II-8 : Influence du débit de tétrachlorure de zirconium sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence à 460 °C (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 µm) - précision vitesse : +/- 0,25 µm/h).

Figure II-9 : Influence de la température d'élaboration sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 µm) - précision vitesse : +/- 0,25 µm/h).

Figure II-10 : Influence de la pression sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence à 460 °C (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 µm) - précision vitesse : +/- 0,25 µm/h).

Figure II-11 : Influence de la vitesse de transport du mélange $ZrCl_4$ -Ar sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, dans les conditions de traitement de référence à 460 °C (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 μm) - précision vitesse : +/- 0,25 $\mu m/h$).

CHAPITRE III

Tableau III-1 : Conditions paramétriques utilisées pour les calculs de modélisation des traitements RPECVD (tableau II.1).

* espèce oxydante issue de la post-décharge et prise en compte dans la réaction d'oxydation du tétrachlorure de zirconium.

Tableau III-2 : Coefficients de diffusion dans l'argon du tétrachlorure de zirconium et de l'espèce oxydante issue de la décharge micro-ondes pour différentes conditions de simulation.

Figure III-1 : Maillage 2D de l'installation RPECVD utilisé pour la modélisation numérique par volumes finis du comportement thermique, hydrodynamique et cinétique du réacteur RPECVD.

Figure III-2 : Influence de la température sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, mesurée (valeurs discrètes) et calculée (valeurs continues) dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$).

Figure III-3 : Champ de température dans l'installation calculé dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) pour une température de four de 480 °C.

Figure III-4 : Détail du champ de vitesse des gaz et des isofractions en $ZrCl_4$ dans la zone de mélange des réactifs, calculés dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) pour un température de four de 480 °C.

Figure III-5 : Vitesse de croissance du dépôt de zircone calculée dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à 480 °C a) sur le substrat b) sur la paroi du réacteur.

Figure III-6 : Influence du débit massique de tétrachlorure de zirconium sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, mesurée (valeurs discrètes) et calculée (valeurs continues), dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à 480 °C.

Figure III-7 : Détail du champ de vitesse et des isofractions en $ZrCl_4$ dans la zone de mélange des réactifs, calculés dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 600 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) pour un température de four de 480 °C.

Figure III-8 : Influence du débit du mélange $ZrCl_4$ -Ar sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat, mesurée (valeurs discrètes) et calculée (valeurs continues), dans les conditions de référence à 480 °C a) $D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$ b) $D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 600 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$.

Figure III-9 : Vitesse de croissance du dépôt de zircone calculée dans les conditions de référence à 480 °C a) sur la paroi du réacteur ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) b) sur la paroi du réacteur ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 600 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) c) sur le substrat ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) d) sur le substrat ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 600 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$).

Figure III-10 : Influence de la position du substrat sur la vitesse de croissance du dépôt de zircon sur celui-ci, mesurée (valeurs discrètes) et calculée (valeurs continues), dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à 480 °C.

Figure III-11 : Vitesse de croissance du dépôt de zircon sur la paroi du réacteur, calculée dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à 480 °C a) substrat centré et pénétrant de 3 cm dans le tube de séparation b) substrat centré et placé à 3 cm en retrait du tube de séparation.

Figure III-12 : Détail du champ de vitesse des gaz et des isofractions en ZrCl_4 dans la zone de mélange des réactifs, calculés dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) pour un température de four de 480 °C. Substrat placé 3 cm en retrait du tube de séparation.

Figure III-13 : Vitesse de croissance du dépôt de zircon sur le substrat, calculée dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à 480 °C, avec les valeurs de coefficients de diffusion suivants :

a) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. b) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $1/2D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. c) $1/2D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$.

Figure III-14 : Vitesse de croissance du dépôt de zircon sur la paroi, calculée dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à 480 °C, avec les valeurs de coefficients de diffusion suivants :

a) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. b) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $1/2D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. c) $1/2D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$.

Figure III-15 : Vitesse de croissance du dépôt de zircon sur le substrat ou la paroi, calculée analytiquement d'après l'équation (III-14) pour $C_{[O]}^0 = 1 \text{ mol}/\text{m}^3$ et deux valeurs différentes de l'écart de concentration $\Delta C = (C_{[O]}^0 - C_{ZrCl_4}^0)$.

Figure III-16 : Vitesse de croissance du dépôt de zircon sur le substrat, calculée dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 0 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à 350 °C, avec les valeurs de coefficients de diffusion suivants :

a) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. b) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $1/2D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. c) $1/2D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$.

Figure III-17 : Vitesse de croissance du dépôt de zircon sur le substrat, calculée dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 600 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à 480 °C, avec les valeurs de coefficients de diffusion suivants :

a) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. b) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $1/2D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. c) $1/2D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$.

Figure III-18 : Vitesse de croissance du film de zircon sur la paroi du réacteur, calculée dans les conditions de référence ($D_{Ar}(\text{voie annexe}) = 600 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) à 480 °C, avec les valeurs de coefficients de diffusion suivants :

a) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. b) $D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $1/2D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$. c) $1/2D_{[O]_{\text{réf.}}}$ et $D_{[ZrCl_4]_{\text{réf.}}}$.

CHAPITRE IV

Tableau IV-1 : Principales réactions caractérisant les plasmas d'oxygène et d'hydrogène

Tableau IV-2 : Principales caractéristiques des transitions étudiées par spectroscopie optique d'émission. (W.L. Wiese, M.W. Smith and B.M. Glennon, "Atomic Transition probabilities", vol. 1, National Standard Reference Data Series (1966).)

(*) notation en couplage J.L.

Figure IV-1 : Fonction de distribution en énergie des électrons $F_0(E) = f(E) / \sqrt{E}$ dans une décharge d'argon ($f(E)$ est donnée par l'équation IV-2). (M) distribution maxwellienne (A) décharge en courant continu (H) décharge micro-ondes. a) $p_0R=0,1$ b) $p_0R=1$ [49].

Figure IV-2 : Diagramme d'énergie de l'oxygène (la dissociation de l'oxygène moléculaire par transfert quasi-résonant avec l'argon ou le néon métastables est indiquée par des flèches) [57].

Figure IV-3 : Diagramme simplifié des niveaux excités de l'argon, de l'oxygène et de l'hydrogène avec les transitions mises en évidence dans les décharges micro-ondes O_2-H_2-Ar .

Figure IV-4 : Diagramme d'énergie de l'hydrogène [58].

Figure IV-5 : Schéma des dispositifs de spectroscopie d'émission optique, de spectrométrie de masse et de titrage de l'oxygène atomique par NO utilisés pour la caractérisation de la phase gazeuse.

Figure IV-6 : Spectre d'émission d'une décharge micro-ondes O_2-H_2-Ar mesuré par SEO à 4,5 cm en aval du point de couplage dans les conditions de décharge de référence : a) spectre acquis sur la plage de longueur d'ondes [300 ; 900 nm] b) spectre rotationnel du radical OH.

Figure IV-7 : Sections efficaces d'excitation des atomes d'oxygène et d'hydrogène pour les processus direct (traits continus) et dissociatif (traits pointillés) et sections efficaces d'excitation de l'atomes d'argon pour les transitions considérées dans le tableau IV-2.

Figure IV-8 : Influence de la puissance micro-ondes absorbée par la décharge O_2-H_2-Ar de référence sur les l'intensités lumineuses associées aux désexcitations radiatives de OH^* (309,3 nm), de H^* (656,3 nm), de O^* (844,7 nm) et Ar^* (842,5 nm).

Figure IV-9 : Influence du débit d'oxygène introduit dans la décharge micro-ondes O_2-H_2-Ar sur la densité d'oxygène atomique à 4,5 ; 10 et 22 cm en aval du point de décharge.

Figure IV-10 : Influence du débit d'hydrogène introduit dans la décharge micro-ondes O_2-H_2-Ar sur la densité d'oxygène atomique à 4,5 ; 10 et 22 cm en aval du point de décharge.

Figure IV-11 : Distributions des densités d'atomes d'oxygène, d'atomes d'hydrogène et de radicaux OH le long de la décharge micro-ondes O_2-H_2-Ar de référence.

Figure IV-12 : Influence du débit d'hydrogène introduit dans la décharge micro-ondes O_2-H_2-Ar sur la quantité d'oxygène atomique mesurée par titrage chimique par NO dans la post-décharge (à $z = 70$ cm en aval du point de décharge). Densité absolue d'oxygène atomique et rapport de densités $[O]/[O_2]_i$ ($[O_2]_i$ est la densité d'oxygène moléculaire en l'absence de décharge).

Figure IV-13 : Influence de la puissance micro-ondes absorbée par la décharge micro-ondes O_2-H_2-Ar sur les concentrations relatives en oxygène, hydrogène et vapeur d'eau mesurées par spectrométrie de masse dans la post-décharge, à une distance de 50 cm de l'origine du plasma.

Figure IV-14 : Montage mis en oeuvre pour l'hydrolyse thermique du tétrachlorure de zirconium en phase gazeuse.

Figure IV-15 : Morphologie du dépôt CVD de zircone (section transversale) synthétisé à 460 °C par hydrolyse de $ZrCl_4$ (M.E.B.). (côte z = 3 cm).

Figure IV-16 : Morphologie du dépôt CVD de zircone (section transversale) synthétisé à 300 °C par hydrolyse de $ZrCl_4$ (M.E.B.). (côte z = 3 cm).

Figure IV-17 : Morphologie et distribution du dépôt de zircone synthétisé à 300 °C par hydrolyse de $ZrCl_4$.

Figure IV-18 : Influence du mode de traitement CVD ou RPECVD sur la vitesse de croissance du dépôt de zircone dans les conditions de traitement de référence (épaisseurs de film mesurées par microscopie électronique à balayage sur fractures (+/- 0,50 μm) - précision vitesse : +/- 0,25 $\mu m/h$).

CHAPITRE V

Tableau V-1 : Composition chimique moyenne des feuillets de Zircaloy-4 (% pondéraux).

Tableau V-2 : Résultats des tests de rayure monopasse à charge croissante sur des revêtements de protection des tubes de gainage en Zy-4.

Figure V-1 : Observation du feuillet de Zircaloy-4 par microscopie électronique en transmission (T.E.M.) en fond clair.

Figure V-2 : Schéma de montage des substrats plans de Zircaloy-4 dans le réacteur.

Figure V-3 : Profils de concentration en étain et en chlore dans le substrat en Zircaloy-4 et dans le dépôt de zircone réalisés par microsonde électronique de Castaing à partir d'échantillons revêtus à 300 et 460 °C.

Figure V-4 : Profils de concentration en zirconium et en oxygène dans le substrat en Zircaloy-4 et dans le dépôt de zircone réalisés par microsonde électronique de Castaing à partir d'échantillons revêtus à 300 et 460 °C.

Figure V-5 : Rapports des signaux d'oxygène et de zirconium obtenus par SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry) dans le substrat en Zircaloy-4 et le dépôt de zircone, sur des échantillons revêtus à 300 et 460 °C.

Figure V-6 : Profils de concentration en zirconium et oxygène obtenus par SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry) dans le substrat en Zircaloy-4 et le dépôt de zircone, sur un échantillon revêtu à 300 °C.

Figure V-7 : Modèles de croissance de films proposés par (a) B.A. Movchan et A.V. Demchishin (b) J.A. Thornton.

Figure V-8 : Morphologie d'un revêtement de zircone réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence (M.E.B.) : a) section transversale b) surface du dépôt de zircone.

Figure V-9 : Observation de l'interface pré-oxyde/dépôt à partir de deux zones différentes d'un même échantillon (T.E.M.). Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence. a) fond clair b) fond noir.

Figure V-10 : Observation en sens parallèle de la partie la plus externe du dépôt de zircon (T.E.M., fond clair). Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.

Figure V-11 : Morphologie d'un revêtement de zircon réalisé à 300 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence (M.E.B.) : a) section transversale b) surface du dépôt de zircon.

Figure V-12 : a) Observation en sens travers d'une colonne de zircon b) observation en sens parallèle de deux colonnes voisines (T.E.M., fond clair). Lame prélevée dans la partie la plus externe du dépôt. Traitement réalisé à 300 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.

Figure V-13 : Morphologie d'un revêtement de zircon réalisé à 480 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence modifiées ($DH_2=8 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$) (M.E.B.) : a) section transversale b) surface du dépôt de zircon.

Figure V-14 : Observation en sens parallèle de la partie externe du dépôt (T.E.M., fond clair). Traitement réalisé à 480 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence modifiées ($DH_2=8 \text{ Ncm}^3/\text{mn}$).

Figure V-15 : Morphologie d'un revêtement de zircon réalisé à 460 °C sur un substrat en silice amorphe, dans les conditions de référence (M.E.B.) : a) section transversale b) surface du dépôt de zircon.

Figure V-16 : Observation des défauts de croissance à la surface de deux dépôts de zircon réalisés sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence, à différentes températures (M.E.B.) : a) 300 °C b) 460 °C.

Figure V-17 : Schéma de synthèse des observations réalisées par microscopie électronique à balayage sur un échantillon de Zircaloy-4 pré-oxydé (8 h à 600 °C). (D'après X. Ittis [2]).

Figure V-18 : Observation en sens travers des plaquettes de zircon situées sous l'interface pré-oxyde/dépôt (M.E.T., fond clair). Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.

Figure V-19 : Diagramme de microdiffraction des électrons obtenu sur une plaquette de zircon à l'interface pré-oxyde/dépôt. Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.

Figure V-20 : a) Diffractogramme des rayons X, en configuration $\theta/2\theta$, obtenu à partir d'un dépôt de zircon réalisé à 460 °C, sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence b) diffractogramme théorique de zircon $\alpha\text{-ZrO}_2$ polycristalline et isotrope.

Figure V-21 : Figures de pôle réalisées à partir d'un dépôt de zircon synthétisé à 460 °C, sur substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence. Familles de plans diffractants : a) {001} b) $\{\bar{1}11\}$.

Figure V-22 : Diffractogramme des rayons X, en configuration $\theta/2\theta$, obtenu à partir d'un dépôt de zircon réalisé à 460 °C, sur substrat en silice amorphe, dans les conditions de référence.

Figure V-23 : Cliché d'anneaux de diffraction, réalisé à partir d'une lame prélevée dans le sens parallèle du dépôt, caractéristique d'une texture d'axe de fibre [001]. Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.

Figure V-24 : Cliché de microdiffraction des électrons réalisé sur un grain colonnaire constituant le dépôt (lame en sens parallèle). Axe de zone [001]. Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.

Figure V-25 : Cliché de microdiffraction des électrons obtenu sur deux grains colonnaires voisins (lame en sens parallèle) et indexations proposées. Traitement réalisé à 460 °C sur un substrat en Zircaloy-4, dans les conditions de référence.

Figure V-26 : Rayure type effectuée sur un tube de gainage en Zy-4 revêtu d'un film de zircone RPECVD.

Figure V-27 : a) Vitesse de croissance du dépôt de zircone sur le substrat (*décharge* : 1,4%O₂-2,8%H₂-Ar, D = 880 Ncm³/mn et P_W = 130 W ; *chlorureur* : 14%ZrCl₄-Ar et D_{Ar}(voie annexe) = 0 Ncm³/mn ; P_T = 15 hPa). * (D_{Ar}(voie annexe) = 600 Ncm³/mn). b) Charges critiques de décohésion du revêtement.

Figure V-28 : Morphologie du revêtement de zircone réalisé à 480 °C sur un tube de gainage en Zircaloy-4 (M.E.B.), après passage de l'indenteur (F = 10 N).

e	(m)	épaisseur du film de zircone
M_{ZrO_2}	(kg/mol)	masse molaire de la zircone
ρ_{ZrO_2}	(kg/m ³)	masse volumique de la zircone
ρ	(kg/m ³)	masse volumique du mélange gazeux
ν	(m ² /s)	viscosité cinématique du gaz
μ	(kg/m/s)	viscosité dynamique du gaz
\bar{v} ou V	(m/s)	vitesse du mélange gazeux
$\bar{\tau}$	(kg/m/s ²)	tenseur des contraintes visqueuses dans mélange gazeux
P	(Pa)	pression des gaz
\bar{g}	(m/s ²)	accélération de la pesanteur
C_p	(J/kg/K)	chaleur spécifique du gaz
k_T	(J/m ² /s/K)	conductibilité thermique du gaz
H	(J/kg)	enthalpie du gaz
S_T	(J/m ³ /s)	terme source de la chaleur
S	(mol/m ³ /s)	terme de consommation des réactifs
[O]		désignation de l'espèce oxydante issue de la post-décharge prise en compte dans la modélisation
PR		désignation du produit volatil de réaction
k	(m ³ /mol/s)	constante cinétique de la réaction chimique $ZrCl_4 + [O]$ (dans le cas du mécanisme à deux corps et de la stoechiométrie envisagés)
E	(J/mol)	énergie d'activation de la réaction chimique $ZrCl_4 + [O]$
L_y	(m)	longueur de la maille élémentaire suivant l'axe (Oy)
L	(m)	diamètre hydraulique du réacteur
C_i	(mol/m ³)	concentration molaire de l'espèce réactive i
$C_{ZrCl_4}^0$	(mol/m ³)	concentration molaire en tétrachlorure de zirconium à l'origine (z = 0) de l'écoulement
$C_{[O]}^0$	(mol/m ³)	concentration molaire en l'espèce oxydante issue de la post-décharge à l'origine (z = 0) de l'écoulement
ΔC	(mol/m ³)	écart de concentration ($C_{[O]}^0 - C_{ZrCl_4}^0$)

D_i	(m^2/s)	coefficient de diffusion en phase gazeuse de l'espèce i
$D_{[O]réf.}$	(m^2/s)	coefficient de diffusion de l'espèce oxydante issue de la post-décharge
$D_{[ZrCl_4]réf.}$	(m^2/s)	coefficient de diffusion du tétrachlorure de zirconium
$f(E)$	(1/J)	fonction de distribution en énergie des électrons
K_{ij}		constante dépendant du volume gazeux détecté, de la réponse du système de mesure et de l'angle solide de prélèvement de la lumière
A_{ij}		probabilité d'émission spontanée de la transition $i \rightarrow j$
h	(J.s)	constante de Planck
ν_{ij}	(1/s)	fréquence de transition électronique
τ_i	(s)	durée de vie de l'état excité X^*
n_e	($1/m^3$)	densité d'électrons dans le plasma
E_s	(J)	seuil d'excitation de l'espèce X^*
$\sigma(E)$	(m^2)	section efficace d'excitation de l'espèce X^*
ν	(1/s)	fréquence de collision effective électron-particule dans le plasma
ω	(1/s)	fréquence du champ électrique d'excitation des gaz
$\langle E^2 \rangle$	(V/m) ²	valeur quadratique moyenne du champ électrique

ANNEXE A.1

Généralités sur le système zirconium-oxygène

1. LE ZIRCONIUM

Le zirconium existe sous deux formes allotropiques :

- le zirconium α de structure hexagonale compacte stable jusqu'à 862 °C,
- le zirconium β de structure cubique centrée, stable au dessus de 862 °C.

La transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$ entre ces deux variétés s'effectue selon un mécanisme de cisaillement comparable à une transformation martensitique. Les caractéristiques cristallographiques du zirconium α et β sont données dans le tableau A.1-1.

2. LE DIAGRAMME D'EQUILIBRE ZIRCONIUM-OXYGENE

Le diagramme d'équilibre Zr-O proposé par J.P. Abriata et al. [1] présente deux phases caractéristiques dans lesquelles l'oxygène est, soit dissous dans la matrice métallique du zirconium, soit lié au zirconium sous la forme d'un composé défini, la zircone (figure A.1-1) :

- L'oxygène, élément alphasène vis-à-vis du zirconium, se dissout en quantité importante dans son réseau hexagonal compact (jusqu'à 30 % aux alentours de 500 °C). Les atomes d'oxygène sont répartis statistiquement dans les sites octaédriques du réseau α .

A basse température, on observe des phases d'équilibre correspondant à des arrangements ordonnés des atomes d'oxygène dans les sites octaédriques : α' -Zr (17 à 23 at.% d'oxygène entre 300 et 400 °C) et α'' -Zr (26 à 28,6 at.% d'oxygène entre 450 et 500 °C).

Sous sa forme cubique centrée (β -Zr), le zirconium présente également une solution solide d'oxygène dont l'étendue sur le domaine des températures et concentrations est moindre (la solubilité maximale de l'oxygène est de l'ordre de 10 % au voisinage de 1900 °C sous 1 atmosphère).

- On recense trois structures allotropiques de la zircone appartenant aux systèmes monoclinique α -ZrO₂, tétragonale β -ZrO₂ et cubique γ -ZrO₂ dont les paramètres cristallographiques sont donnés dans le tableau A.1-1 (ces composés ne sont pas strictement stoechiométriques car leur composition mesurée diffère du rapport théorique Zr:O=1:2 du fait d'une déficience en oxygène qu'on exprime par : ZrO_{2-x} (0 < x ≤ 0,44)).

La zircone monoclinique est stable jusqu'à 1100 °C.

La zircone quadratique se forme entre 1000 et 1100 °C. Cette transformation présente les caractéristiques d'une transformation martensitique [2].

La zircone cubique se forme aux alentours de 2370 °C mais ne peut pas être obtenue par trempe sans adjonction d'oxydes de valence inférieure (CaO, Y₂O₃,...) qui stabilisent sa structure.

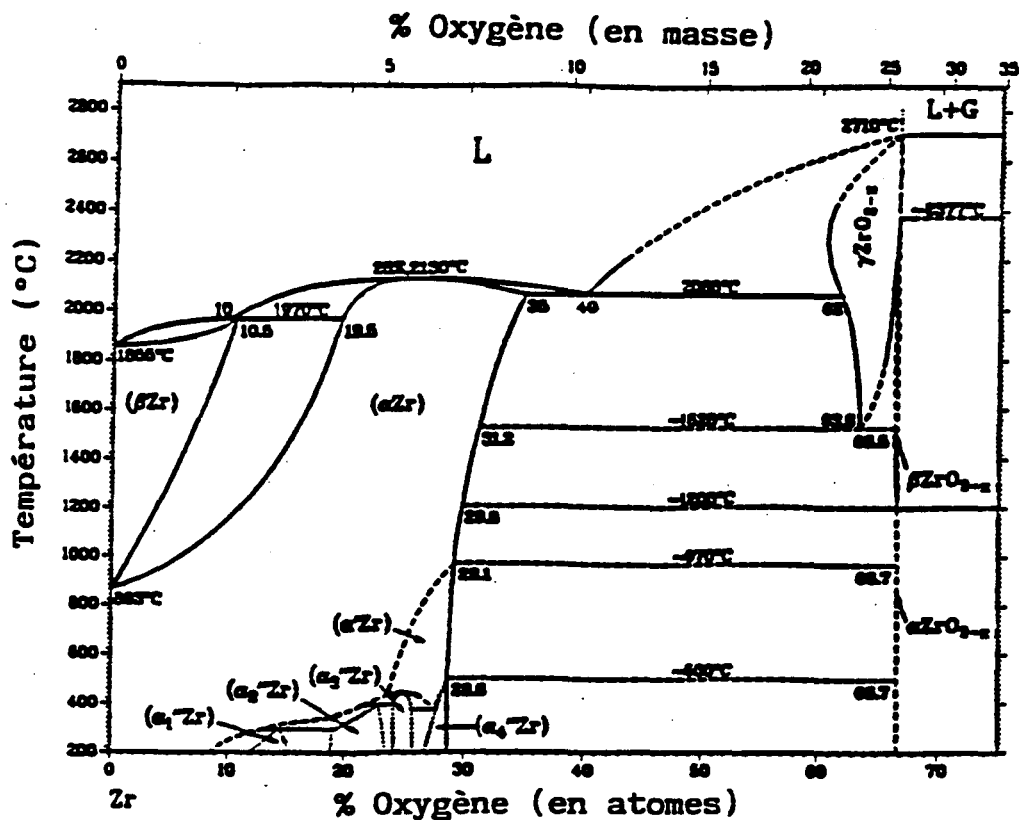


Figure A.1-1 : Diagramme d'équilibre zirconium-oxygène.

Phase	Teneur en oxygène (at.%)	Groupe spatial (structure type)	Paramètres cristallins (nm) (*)
Zirconium alpha (α -Zr)	0 à 35	P6 ₃ /mmc	a = 0,3232 c = 0,5147
Zirconium bêta (β -Zr)	0 à 10,5	Im3m	a = 0,365
zirconite monoclinique (α -ZrO _{2-x})	66,6	P2 ₁ /c	a = 0,51477 b = 0,52030 c = 0,53156 $\beta = 99^{\circ}23'$
zirconite quadratique (β -ZrO _{2-x})	66,5 à 66,6	P4 ₂ /nmc	a = 0,364 c = 0,527
zirconite cubique (γ -ZrO _{2-x})	61 à 66,6	Fm3m	a = 0,509

(*) D'après les fiches JCPDS suivantes : 5-0665 (α -Zr), 8-378 (β -Zr), 13-307 (γ -ZrO_{2-x}), 24-1164 (β -ZrO_{2-x}) et 27-997 (γ -ZrO_{2-x}).

Tableau A.1-1 : Principales caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Zr-O (d'après [1]).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] J.P. Abriata, J. Garcés and R. Versaci, "The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7/2 (1986), 116-124.

[2] R.N. Patil and E.C. Subbarao, "Monoclinic-Tetragonal Phase Transition in Zirconia : Mechanism, Pretransformation and Coexistence", Acta Cryst. A26 (1970), 535-542.

ANNEXE A.2

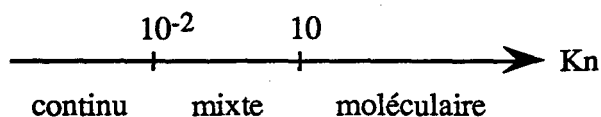
Aspects hydrodynamiques généraux

1. CARACTERISATION DE L'ÉCOULEMENT D'UN FLUIDE

1.1. Les écoulements continu et moléculaire

L'étude du comportement hydrodynamique d'un réacteur CVD doit d'abord définir le type d'écoulement du milieu gazeux.

L'écoulement est dit continu si le rapport entre le libre parcours moyen des particules gazeuses et la dimension caractéristique du réacteur est inférieur à 10^{-2} . Il est qualifié de moléculaire quand ce rapport est supérieur à 10. Ce rapport est désigné par le nombre de Knudsen (tableau A.2-1). Pour des valeurs intermédiaires du nombre de Knudsen, l'écoulement est qualifié de mixte car il devient alors difficile de définir la nature continue ou discrète du milieu :



1.2. Convection naturelle et convection forcée

Les particules fluides sont soumises à un ensemble de forces qui sont à l'origine de leur mouvement. Parmi celles-ci, on dénombre :

- les forces d'inertie qui résultent d'un champ externe de pression accélérant les particules parallèlement à la direction du gradient de pression.
- les forces de frottement qui expriment la résistance visqueuse du fluide au mouvement et qui s'opposent à l'entraînement des particules gazeuses du fait d'un champ de contraintes internes.

Par définition, le nombre de Reynolds (tableau A.2-1) représente le rapport entre ces sollicitations.

Les gradients de pression proviennent soit de l'action de champs de pression *naturels*, soit sont appliqués par l'utilisateur :

- la pesanteur peut induire, en présence d'un gradient de température ou de concentration, un gradient de pression suffisant pour convecter les gaz. L'écoulement s'effectue alors par *convection naturelle*,
- l'application d'un gradient de pression peut aussi être effectuée, par exemple, par pompage dans l'installation. Dans ce cas, le pompage assure un mouvement de *convection forcée* au fluide.

Les nombres de Grashoff (tableau A.2-1) et de Reynolds permettent de distinguer les deux modes de convection selon la valeur du rapport Gr/Re^2 [1]. Quand il est inférieur à l'unité, la convection forcée prédomine devant la convection naturelle.

1.3. Les régimes d'écoulement laminaire et turbulent

Le nombre de Reynolds permet de déterminer la nature du régime d'écoulement [2] :

- quand le nombre de Reynolds est faible ($Re < 50$), les lignes de filets fluides suivent la géométrie des obstacles et l'écoulement des gaz est stable ; le régime d'écoulement est alors qualifié de laminaire,

- pour des valeurs supérieures du nombre de Reynolds, des instabilités (turbulences) apparaissent et les vitesses d'écoulements des gaz varient en grandeur et en direction. Le régime d'écoulement est turbulent quand le nombre de Reynolds est supérieur à 2000.

(Note : les valeurs limites du nombre de Reynolds dépendent de la géométrie de la zone d'introduction des gaz. Celles que nous avons proposées sont typiques d'une installation où les gaz s'écoulent dans une conduite cylindrique de diamètre constant.)

2. LES PHENOMENES DE TRANSPORT

2.1. Le transport de quantité de mouvement

Dans une installation de dépôt en phase vapeur, l'écoulement des gaz est confiné dans le volume du réacteur. De ce fait, l'influence des parois sur l'écoulement est importante.

La vitesse de transport des gaz est nulle au voisinage des parois à cause de la viscosité des gaz et maximale au centre de la conduite. Il s'établit alors des gradients de vitesse dans l'enceinte qui induisent un transport par diffusion de la quantité de mouvement. Le flux diffusif de quantité de mouvement s'effectue parallèlement aux gradients de vitesse et peut être exprimé à partir du tenseur des contraintes visqueuses :

$$\bar{\Phi}_{\text{diff}} = (\bar{\tau}) \cdot \bar{n} \quad \text{où } \bar{\tau} \rightarrow \tau_{ij} = -\frac{2}{3} \mu \delta_{ij} \nabla \bar{v} + \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{kg/m/s}^2) \quad (\text{A.2-1})$$

où $\bar{\tau}$ représente le tenseur des contraintes visqueuses, \bar{n} le vecteur unitaire et normal à l'élément de surface considéré, μ la viscosité dynamique du mélange gazeux et v la vitesse.

La viscosité dynamique d'un fluide est proportionnelle à sa masse volumique et à sa viscosité cinématique ($\mu = \rho\nu$). Cette dernière peut s'assimiler à un coefficient de diffusion de la quantité de mouvement.

La quantité de mouvement est simultanément transportée par convection sous l'effet du pompage des gaz et le flux résultant est donné par :

$$\bar{\Phi}_{\text{conv}} = \rho(\bar{v} \cdot \bar{v}) \cdot \bar{n} \quad (\text{kg/m}^2/\text{s}) \quad (\text{A.2-2})$$

où ρ représente la masse volumique du mélange gazeux.

Notons que le rapport entre les flux de quantité de mouvement par convection et diffusion n'est autre que le nombre de Reynolds.

2.2. Le transport d'énergie

Dans un réacteur à parois chaudes, les éléments solides du système sont chauffés par le rayonnement thermique émanant du four électrique. Le réacteur en quartz et l'échantillon sont donc les deux principales sources d'énergie (chaleur). L'énergie est essentiellement transférée aux gaz non absorbants par conduction thermique aux parois.

Dans la phase gazeuse, l'énergie est véhiculée par des mécanismes de conduction et convection.

Le flux conductif de chaleur est proportionnel à la conductibilité thermique k du milieu et aux gradients de température :

$$\bar{\Phi}_{\text{cond}} = -k_T \bar{\nabla} T \quad (\text{J/m}^2/\text{s}) \quad (\text{A.2-3})$$

où k représente la conductibilité thermique du mélange gazeux.

Le flux convectif de chaleur résulte du pompage des gaz dans le réacteur et s'exprime selon :

$$\bar{\Phi}_{\text{conv}} = \rho H \bar{v} \quad \text{avec } H - H_0 = \int C_p dT \quad (\text{J/m}^2/\text{s}) \quad (\text{A.2-4})$$

où H représente l'enthalpie du mélange gazeux et C_p sa chaleur spécifique à pression constante.

2.3. Le transport de masse

Les pressions partielles en espèces réactives varient dans le volume de l'enceinte du fait des écoulements et de la consommation chimique des réactifs aux parois et en phase gazeuse. Il en résulte des gradients de masse pour chacune des espèces dans l'enceinte. Ces gradients sont à l'origine du transport par diffusion de la matière réactive :

$$\bar{\Phi}_{\text{diff}} = -\sum_i \rho D_i \bar{\nabla} \omega_i \quad (\text{kg/m}^2/\text{s}) \quad (\text{A.2-5})$$

$$\text{avec } D_i = D_i^0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

où M_i représente la masse molaire de l'espèce i , D_i son coefficient de diffusion en phase gazeuse et ω_i sa fraction molaire.

La masse totale est transportée par convection sous l'effet du pompage des gaz et le flux correspondant peut s'exprimer par :

$$\bar{\Phi}_{\text{conv}} = \rho \bar{v} \quad (\text{kg/m}^2/\text{s}) \quad (\text{A.2-6})$$

Pour une espèce donnée, le rapport entre les flux de masse par convection et diffusion est donné par le nombre de Peclet (tableau A.2-1). Quand la valeur de ce nombre est supérieure à l'unité, le transport de masse par convection est prépondérant et la diffusion des réactifs gazeux dans le sens de l'écoulement devient négligeable.

Knudsen	$Kn = \frac{\lambda}{L}$	$\frac{\text{libre parcours moyen}}{\text{longueur caractéristique du réacteur}}$
le nombre de Knudsen détermine si le gaz peut être assimilé à un milieu continu (description macroscopique) ou moléculaire (description microscopique)		
Reynolds	$Re = \frac{VL}{\nu}$	$\frac{\text{force d'inertie}}{\text{force visqueuse}}$ ou $\frac{\text{flux de quantité de mouvement par convection}}{\text{flux de quantité de mouvement par conduction}}$
le nombre de Reynolds détermine si le régime d'écoulement du gaz est laminaire ou turbulent		
Grashoff (thermique)	$Gr = \frac{g\beta L^3 \Delta T}{\nu^2}$	$\frac{\text{force de gravité X force d'inertie}}{(\text{force visqueuse})^2}$ ou $\frac{\text{flux de quantité de mouvement par convection naturelle}}{\text{flux de quantité de mouvement par conduction}}$
le nombre de Grashoff (thermique) détermine le rapport des forces d'inertie (induites par un gradient thermique) sur les forces de frottement (forces visqueuses)		
Grashoff (solutal)	$Gr = \frac{g\beta L^3 \Delta C}{\nu^2}$	$\frac{\text{force de gravité X force d'inertie}}{(\text{force visqueuse})^2}$ ou $\frac{\text{flux de quantité de mouvement par convection naturelle}}{\text{flux de quantité de mouvement par conduction}}$
le nombre de Grashoff (solutal) détermine le rapport des forces d'inertie (induites par un gradient solutal) sur les forces de frottement (forces visqueuses)		
Peclet (masse)	$Pe = \frac{VL}{D}$	$\frac{\text{flux massique par convection}}{\text{flux massique par diffusion}}$
le nombre de Peclet détermine l'importance relative des transports de masse par convection et par conduction		

Tableau A.2-1 : Nombres adimensionnels de la CVD.

3. APPLICATION A LA CROISSANCE DES FILMS CVD

3.1. Les régimes diffusionnel et chimique

Le flux de matière provenant de la phase gazeuse et celui transféré à la phase solide par réaction hétérogène s'équilibrent à l'interface gaz/solide. Ce flux d'équilibre dépend de la nature du processus limitant (§ I.2.2.1.) :

- Si la cinétique de la réaction hétérogène est élevée, les réactifs sont consommés instantanément à la surface de l'échantillon et leur concentration à l'interface est par conséquent faible ($\omega_i \rightarrow 0$). Le régime cinétique de croissance du film est *diffusionnel* et la diffusion en phase gazeuse de l'une au moins des espèces réactives devient limitante vis à vis de la cinétique de formation du film. La vitesse de croissance de celui-ci peut alors s'exprimer par :

$$V = \frac{M_{\text{film}}}{\rho_{\text{film}}} D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial L} \right)_{\text{interface}} \quad (\text{m/s}) \quad (\text{A.2-7})$$

où M_{film} représente la masse molaire du film et ρ_{film} sa masse volumique.

La masse volumique ρ du mélange gazeux étant inversement proportionnelle à la température (loi des gaz parfaits), la vitesse de croissance du film évolue comme la racine carrée de la température, si l'on suppose une faible dépendance de $\frac{\partial C_i}{\partial L}$ avec la température T :

$$V = f(\sqrt{T}) \quad (\text{A.2-8})$$

- Le régime cinétique de croissance du film est *chimique* quand la cinétique de la réaction hétérogène est comparativement plus faible que la cinétique de transport des gaz : la concentration en espèces réactives n'est plus nulle à l'interface gaz/solide et la vitesse de croissance du film est limitée par la consommation des réactifs en surface. Dans le cas où deux espèces réactives A et B participent à la réaction dans des proportions équivalentes, cette vitesse peut s'exprimer par :

$$V = k_s \frac{M_{\text{film}}}{\rho_{\text{film}}} LC_A C_B \quad (\text{m/s}) \quad (\text{A.2-9})$$

$$\text{avec } k_s = k_s^0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right)$$

Dans ce cas, la vitesse de croissance du film évolue avec la température selon une loi du type :

$$V = f\left(\frac{1}{T} \exp\left(-\frac{1}{T}\right)\right) \quad (\text{A.2-10})$$

La mesure des vitesses de croissance du film à différentes températures permet, théoriquement, de déterminer la nature du régime cinétique en comparant l'évolution observée aux lois de variation exprimées par les équations A.2-8 et A.2-10. La réalité est plus complexe car les concentrations en espèces réactives ω_i dépendent aussi de la température et ne sont pas forcément uniformes le long de l'écoulement.

3.2. Les réacteurs à parois chaudes

L'utilisation des réacteurs à parois chaudes s'accompagne d'une consommation non négligeable des réactifs aux parois et en phase gazeuse. Ce phénomène, dépendant de la température, est à l'origine de la diminution des concentrations en réactifs le long du réacteur et intervient indifféremment en régime diffusionnel ou chimique [3]. La quantité de matière déposée décroît alors progressivement entre les extrémités amont et aval des échantillons traités.

La position de l'échantillon est donc cruciale car la vitesse de croissance du film dépend de la quantité de réactifs disponible dans la zone de traitement considérée.

Cet effet s'accroît quand le taux de conversion des réactifs en dépôt est élevé. Les réactifs sont alors consommés rapidement dès leur introduction dans le four, comme dans le cas présent où l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du tétrachlorure de zirconium est relativement faible (de l'ordre de 20 kJ/mol).

Il est par conséquent difficile d'obtenir une distribution d'épaisseurs de dépôt uniforme sur des échantillons de grande surface. L'application d'un gradient de température le long de l'échantillon permet toutefois de réduire la diminution des vitesses de dépôt due à l'appauvrissement de la phase gazeuse en espèces réactives. En contre partie, la structure et les propriétés du revêtement ne sont plus homogènes sur l'ensemble de la surface traitée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R.B. Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot, "Transport phenomena", John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).
- [2] H. Schlichting, *Boundary Layer Theory*, Ed. by R.G. Folsom - New York - Toronto - London Verlag G. Braun - Karlsruhe, (1955).
- [3] *The Chemistry of Metal CVD*, Ed. by T.T. Kodas and M.J. Hampden-Smith, New York (1994).

ANNEXE A.3

**Etude phénoménologique de la germination et de la
croissance des dépôts CVD**

Les dépôts CVD résultent de l'interaction d'un mélange gazeux réactif avec une surface solide portée à une température élevée (850 °C à 1250 °C), par transformation chimique et réarrangement de la matière volatile sous forme condensée.

Les mécanismes physico-chimiques relatifs à de tels procédés sont très complexes. Pour mieux comprendre les principes de base des mécanismes de formation des dépôts CVD, nous nous en tiendrons à un modèle simplifié, dans lequel la surface du substrat est parfaitement plane et présente des propriétés physiques et chimiques uniformes.

Trois mécanismes de formation et de croissance des dépôts CVD sont répertoriés dans la littérature. Ils sont caractérisés par :

- la présence de germes isolés sur la surface libre du substrat (Volmer-Weber),
- une surface de substrat uniformément recouverte d'un empilement de couches atomiques (Franck-van der Merwe),
- la présence de germes à la surface d'une ou de plusieurs couches atomiques (Stranski-Krastanov).

La microstructure colonnaire de nos dépôts de zircone RPECVD correspond au modèle de germination décrit par Volmer-Weber. Elle est souvent observée dans le cas des dépôts CVD de matériaux réfractaires.

1. LE MECANISME VOLMER-WEBER DE GERMINATION

1.1. Interaction particule-surface

L'énergie des particules incidentes et celle de la surface du substrat peuvent être reliées à deux températures T_i (température cinétique des gaz) et T_s . Lors de l'interaction particule-surface, un transfert de chaleur s'opère et la température des particules s'équilibre à la valeur T . On définit alors le coefficient d'accommodation $\alpha = (T_i - T)/(T_i - T_s)$, compris entre 0 et 1. Ce coefficient est nul si les particules incidentes sont réémises à la température T_i , auquel cas l'interaction est dite élastique. Quand il est supérieur à 0, on dit que les particules interagissent inélastiquement avec la surface.

Le coefficient de collage S est défini comme le rapport entre le nombre de particules adsorbées et le nombre de particules incidentes : $S = 1 - R$, R étant le coefficient de réflexion élastique. Le coefficient de collage est d'autant plus grand que l'écart de température ($T_i - T_s$) est élevé [1].

1.2. Mobilité et réactivité des particules

1.2.1 Fréquence de collision

1.2.1.1. densité de particules adsorbées

En régime stationnaire, la densité de particules adsorbées (n_{ads}) est proportionnelle au flux massique de particules réactives ($\bar{\phi}$) (voir annexe A.2) atteignant la surface et à leur temps de séjour moyen (τ) sur celle-ci :

$$n_{ads} = \frac{\bar{\phi}}{M} \tau \quad (\text{mol/m}^2) \quad (\text{A.3-1})$$

$$\text{avec } \tau = \frac{1}{v} \exp\left(-\frac{E_{ads}}{RT}\right) = \frac{1}{v} \exp\left(\frac{E_{des}}{RT}\right) \quad (\text{s}) \quad (\text{A.3-2})$$

où M représente la masse molaire des particules, E_{ads} l'énergie d'activation du mécanisme d'adsorption, $E_{des} = -E_{ads}$ l'énergie d'activation du mécanisme de désorption et v la fréquence de saut d'une particule sur la surface.

1.2.1.2. Mobilité des particules

Dans le modèle classique, les particules adsorbées diffusent à la surface par sauts discrets d'un site d'adsorption à un autre. D'après un modèle postérieur [2], on introduit une température critique ($T_c = E_{diff}/R$, E_{diff} représentant l'énergie d'activation du processus de diffusion surfacique des particules) au delà de laquelle les particules adsorbées peuvent être assimilées à un gaz bidimensionnel. La vitesse des particules peut ainsi être définie par :

si $T < T_c$

$$V_{diff} = av \exp\left(-\frac{E_{diff}}{RT}\right) \quad (\text{m/s}) \quad (\text{A.3-3})$$

où a représente la distance moyenne entre sites d'adsorption.

sinon

$$V_{2D} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (\text{m/s}) \quad (\text{A.3-4})$$

1.2.1.3. Fréquence de collision

La fréquence de collision particule-particule est proportionnelle à leurs densité et mobilité à la surface du substrat et à la section efficace de collision (S_{eff}):

si $T < T_c$

$$f_{\text{diff}} = n_{\text{ads}} V_{\text{diff}} S_{\text{eff}} = a \frac{\bar{\phi}}{M} S_{\text{eff}} \exp\left(\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{diff}}}{RT}\right) \quad (1/s) \quad (\text{A.3-5})$$

sinon

$$f_{2D} = n_{\text{ads}} V_{2D} S_{\text{eff}} = \frac{1}{v} \frac{\bar{\phi}}{M} S_{\text{eff}} \sqrt{\frac{2RT}{M}} \exp\left(\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \quad (1/s) \quad (\text{A.3-6})$$

Remarquons que l'équation A.3-5 s'applique aux mécanismes collisionnels du type Langmuir-Hinshelwood alors que l'équation A.3-6 s'applique plutôt aux mécanismes collisionnels du type Rideal-Eley.

1.2.2. Probabilité de réaction

Les particules s'associant les unes aux autres sont liées entre elles par une énergie de liaison. On distingue l'énergie de liaison particule-germe E_S et particule-surface E_{des} .

L'aptitude des particules incidentes à réagir entre elles pour former un germe dépend du rapport de ces énergies de liaisons (figure A.3-1) :

- $E_S > E_{\text{des}}$, les particules se lient préférentiellement entre elles pour former des germes de tailles importantes (taux de recouvrement élevé),
- $E_S < E_{\text{des}}$, la formation de germes est limitée et ceux-ci sont constitués d'un nombre restreint de particules (taux de recouvrement faible).

La sursaturation est définie comme le rapport entre le nombre de particules incidentes et le nombre de particules capables de franchir la barrière E_S et donc susceptibles de se dissocier du germe. En d'autres termes, la sursaturation représente le rapport entre la pression de la source gazeuse P et celle de l'équilibre thermodynamique $P_{\text{éq}}$.

A température donnée, il est possible d'influencer la germination en modulant la pression P de la source gazeuse, c'est à dire en modifiant la sursaturation. Des sursaturations élevées sont nécessaires quand $E_S \ll E_{\text{des}}$. Dans le cas contraire, la germination est effective même pour de faibles sursaturations.

Ces différentes situations conduisent à des structures de dépôt différentes.

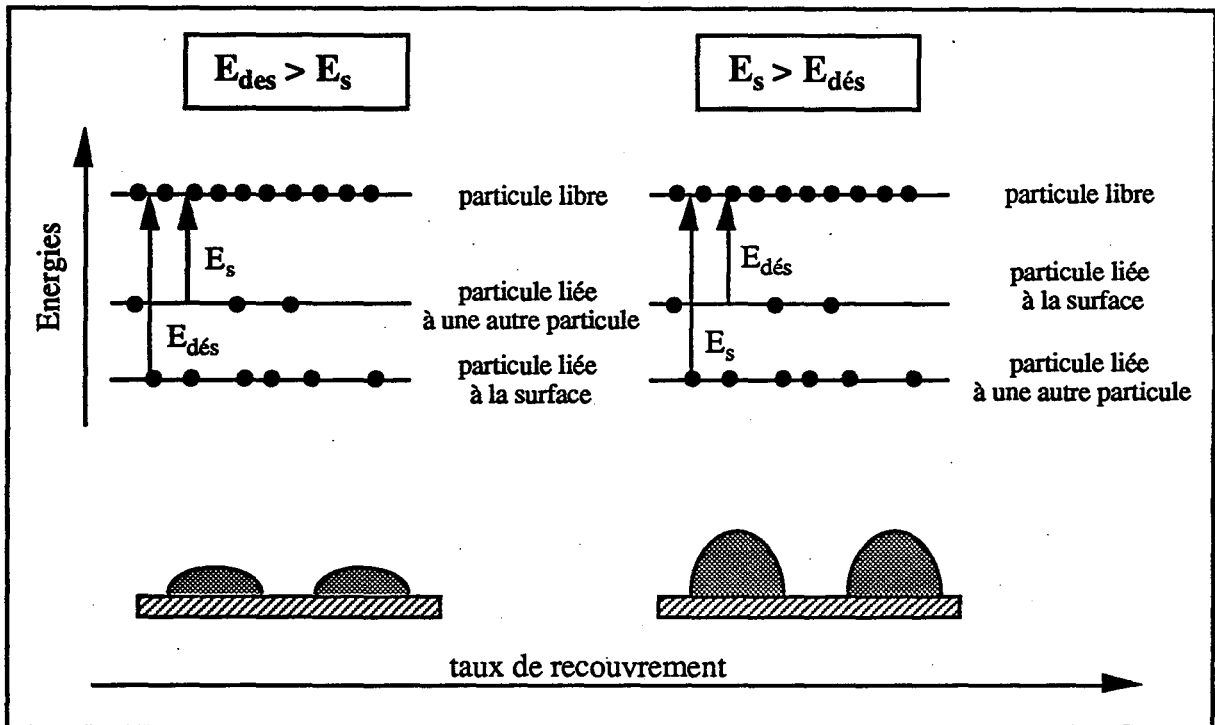


Figure A.3-1 : Energies de liaisons entre particules et surface et évolution associée du taux de recouvrement.

1.3. Théorie thermodynamique de la germination

Les mécanismes de germination-croissance d'un dépôt CVD sont encore sujets à controverse et il existe plusieurs théories décrivant ce phénomène [3].

D'après la *théorie thermodynamique de la germination*, un germe se forme sur une surface solide à partir d'une phase gazeuse sursaturée. La force motrice de germination résulte de la différence des énergies libres de surface et de volume du germe.

Cette théorie statistique s'applique au cas où le nombre de particules composant le germe est suffisamment élevé (supérieur à 100). Le cas de germes constitués d'un nombre faible de particules est traité par la *théorie atomistique de la germination* (d'après [4]).

L'étude thermodynamique du système $ZrCl_4-O_2-H_2-Ar$ montre, dans les conditions de température et pression de nos traitements, que la zircone est plus stable que les chlorures et oxychlorures de zirconium. En effet, les liaisons ionique et covalente Zr-O sont très fortes [5] et l'énergie nécessaire à leur rupture (E_s) est par conséquent élevée.

Par ailleurs, on observe que, dans les applications de dépôts CVD de matériaux réfractaires, les précurseurs gazeux sont faiblement liés à la surface et donc très mobiles [6]. Ils

réagissent très facilement entre eux pour former des germes ou contribuer à leur croissance et se fixent ainsi irréversiblement au dépôt (leur mobilité devient négligeable car la température de surface est très faible par rapport à celle de fusion du matériau).

Dans notre cas d'étude, il est alors fort probable que la taille des germes soit suffisamment importante pour que la théorie thermodynamique de la germination soit bien applicable.

1.3.1. Enoncé de la théorie thermodynamique de la germination

Considérons le cas simple d'un germe 3D assimilable à une calotte sphérique de rayon r , formant avec la surface un angle de mouillage θ , caractéristique de l'équilibre des énergies de surface σ_{ij} (figure A.3-2).

Au cours de sa formation, deux flux opposés de particules quittent et atteignent simultanément le germe et selon l'importance relative de ces deux composantes, la taille du germe diminue ou augmente. Thermodynamiquement, la croissance du germe n'est possible que si l'énergie libérée par la création de volume $V \cdot \Delta G_v$ est supérieure à celle nécessaire à la création de surface, c'est à dire si la résultante des flux de particules est telle qu'elles se fixent préférentiellement sur la surface du germe. L'énergie libre de formation d'un germe ΔG_0 est donc fonction des énergies libres volumique et surfacique, de la géométrie du germe et d'un terme supplémentaire lié à l'entropie de distribution des particules sur les sites d'adsorption disponibles (n_{sites}).

$$\Delta G_0 = \underbrace{\left[\pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{sg} - \sigma_{sv}) + 4 \phi_1(\theta) \sigma_{gv} \right]}_{\text{terme surfacique}} + \underbrace{\left[\pi r^3 \phi_2(\theta) \Delta G_v \right]}_{\text{terme volumique}} + \underbrace{\left[-RT \ln(\Omega) \right]}_{\text{terme entropique}} \quad (J) \quad (A.3-7)$$

$$\text{avec } \begin{cases} \Delta G_v = -RT \ln \left(\frac{P}{P_{\text{éq.}}} \right) \\ \Omega = \frac{n_{sites}!}{(n_{sites} - n_{ads})! n_{ads}!} \end{cases} \quad (A.3-8)$$

où $\phi_{1,2}(\theta)$ sont des facteurs de géométrie et Ω le nombre de configurations.

Remarquons que l'énergie interfaciale σ_{sg} entre le germe et la surface dépend de la nature de chacun d'eux. Cette énergie est généralement faible quand le germe se forme en relation

d'épitaxie avec le substrat ce qui a pour effet de minimiser son énergie libre et de favoriser sa croissance.

L'énergie libre de formation d'un germe dépend de sa taille. On définit une taille de germe r^* et une énergie ΔG^* critiques, dont la signification physique est à la base de la théorie thermodynamique de la germination : ΔG^* représente l'énergie d'activation du processus de germination, c'est à dire l'énergie nécessaire à la formation d'un germe stable de taille r^* (figure A.3-3).

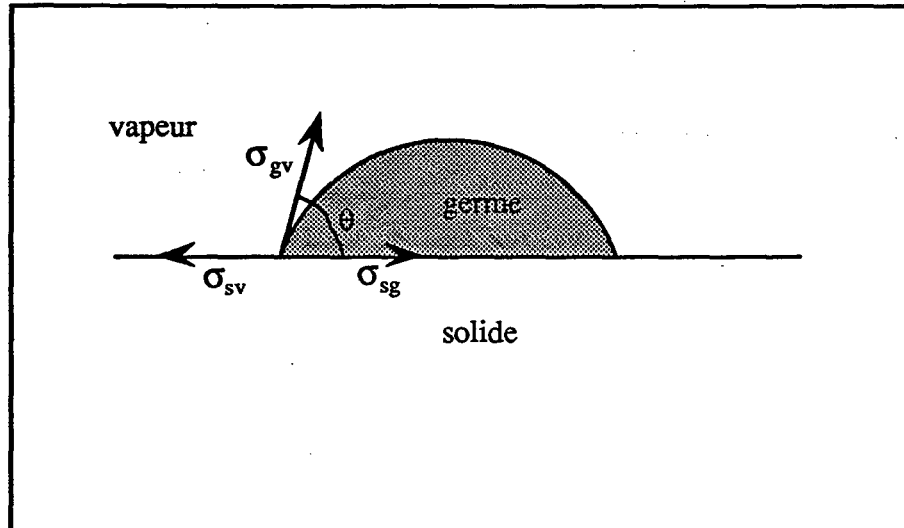


Figure A.3-2 : Equilibre des forces de surface dans un germe de géométrie sphéroïdale.

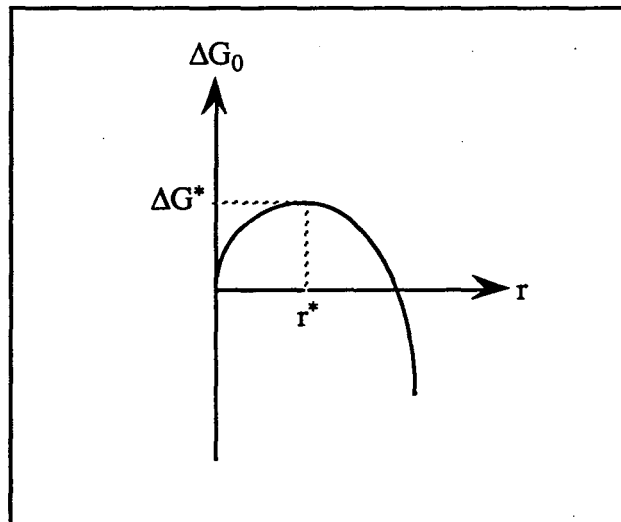


Figure A.3-3 : Evolution de l'énergie libre d'un germe en fonction de sa taille.

$$r^* = -2 \frac{\sigma_{gv}}{\Delta G_v^*} \quad (m) \quad (A.3-11)$$

$$\Delta G^* = -RT \ln(\Omega) + \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{gv}^3}{\Delta G_v^2} \phi_3(\theta) \quad (J) \quad (A.3-12)$$

où $\phi_3(\theta)$ est un facteur de géométrie.

La croissance d'un germe ayant atteint sa taille critique se traduit par une diminution monotone de son énergie libre et ne dépend donc plus que de la densité et de la mobilité des particules réactives.

1.3.2. Le taux de germination

Le calcul du taux de germination peut être tiré indifféremment des modèles linéaires, exponentiels ou séquentiels [7]. Nous avons retenu le modèle linéaire [8], calcul simplifié qui ne prend pas en compte la réduction du nombre de sites d'adsorption au cours du temps ni le temps d'induction précédent l'apparition des premiers germes, mais qui représente fidèlement les mécanismes élémentaires de la germination.

Le taux de germination J est proportionnel à la densité de germes de taille critique (N^*) présents à la surface, à leur géométrie et à la fréquence (f) de collision particule-germe ($S_{eff}(r^*)$ désignant la section efficace de collision). Un facteur correctif, le nombre adimensionnel de Zeldovich (Z), permet de passer de la situation d'équilibre dynamique à celle d'équilibre thermodynamique :

$$J = ZN^*f \quad (\text{germe}/m^2/s) \quad (A.3-13)$$

$$\text{avec } \begin{cases} f = n_{ads} V_{diff} S_{eff}(r^*) & (1/s) \\ S_{eff}(r^*) = 2\pi r^* \sin(\theta) & (m) \\ N^* = n_{sites} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) & (\text{germe} / m^2) \end{cases} \quad (A.3-14)$$

Le taux de germination peut ainsi s'exprimer par :

si $T < T_c$

$$J_{diff} = Z2\pi r^* \sin(\theta) a \frac{\bar{\phi}}{M} \exp\left(\frac{E_{des}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{diff}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (\text{kg}/m^2/s) \quad (A.3-15)$$

sinon

$$J_{2D} = Z2\pi r^* \sin(\theta) \frac{1}{v} \frac{\bar{\phi}}{M} \sqrt{\frac{2RT}{M}} \exp\left(\frac{E_{des}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (\text{kg/m}^2/\text{s}) \quad (\text{A.3-16})$$

Le taux de germination varie proportionnellement au flux de particules atteignant la surface.

De faibles augmentations de la sursaturation ou de la température induisent une croissance ou décroissance très rapides du taux de germination (figure A.3-4).

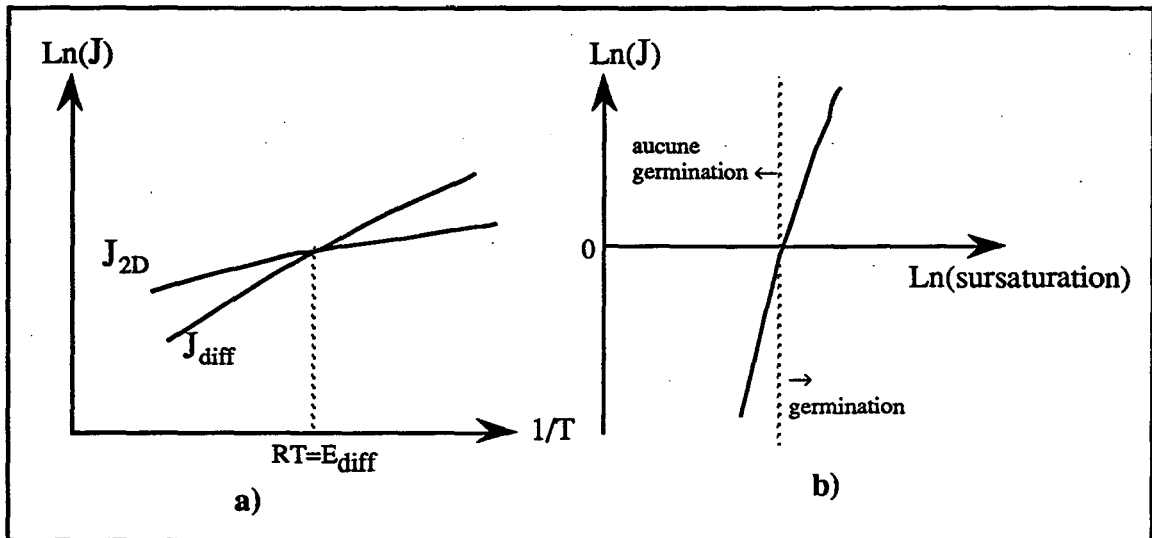


Figure A.3-4 : Evolution type du taux de germination en fonction a) de la température et b) de la sursaturation.

1.3.3. Densité et taille critiques de germes

La théorie présentée jusqu'ici n'est valide que si la distance inter-germes est supérieure au déplacement moyen des particules adsorbées (\bar{X}), c'est à dire si la fréquence de collisions particule-particule est supérieure à la fréquence de collisions particule-germe ; dans le cas contraire, la théorie ne s'applique plus car la phase de germination est terminée et les particules incidentes ne participent plus qu'à la croissance des germes déjà formés.

si $T < T_c$

$$\bar{X} = V_{diff} \tau = a \exp\left(\frac{E_{des}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{diff}}{RT}\right) \quad (\text{m}) \quad (\text{A.3-17})$$

sinon

$$\bar{X} = V_{2D} \tau = \frac{1}{v} \sqrt{\frac{2RT}{M}} \exp\left(\frac{E_{des}}{RT}\right) \quad (\text{m}) \quad (\text{A.3-18})$$

La valeur de \bar{X} , qui ne dépend que de la température, est directement caractéristique de la densité de germes N_s à la fin de la phase de germination :

$$N_s = \frac{1}{\bar{X}^2} \quad (\text{germe/m}^2) \quad (\text{A.3-19})$$

Nous avons représenté, sur la figure A.3-5, l'évolution des principaux paramètres de germination (durée, taille critique des germes et densité de germes) en fonction des variables temps, température et sursaturation. Les principales remarques sont les suivantes :

- la durée de germination et la taille critique des germes sont d'autant plus importants que :
 - a) la température est élevée,
 - b) la sursaturation est faible.

- la densité de germes est indépendante de la sursaturation et augmente avec la température.

Quand la température de germination est faible et/ou la sursaturation importante, la vitesse de formation des germes est très élevée et, par conséquent, l'étape de germination devient trop rapide pour que le système puisse rester à l'équilibre thermodynamique. Les germes formés dans de telles conditions présentent un faible degré de cohérence cristalline et ont des structures très désorganisées, voire amorphes dans les cas extrêmes [10].

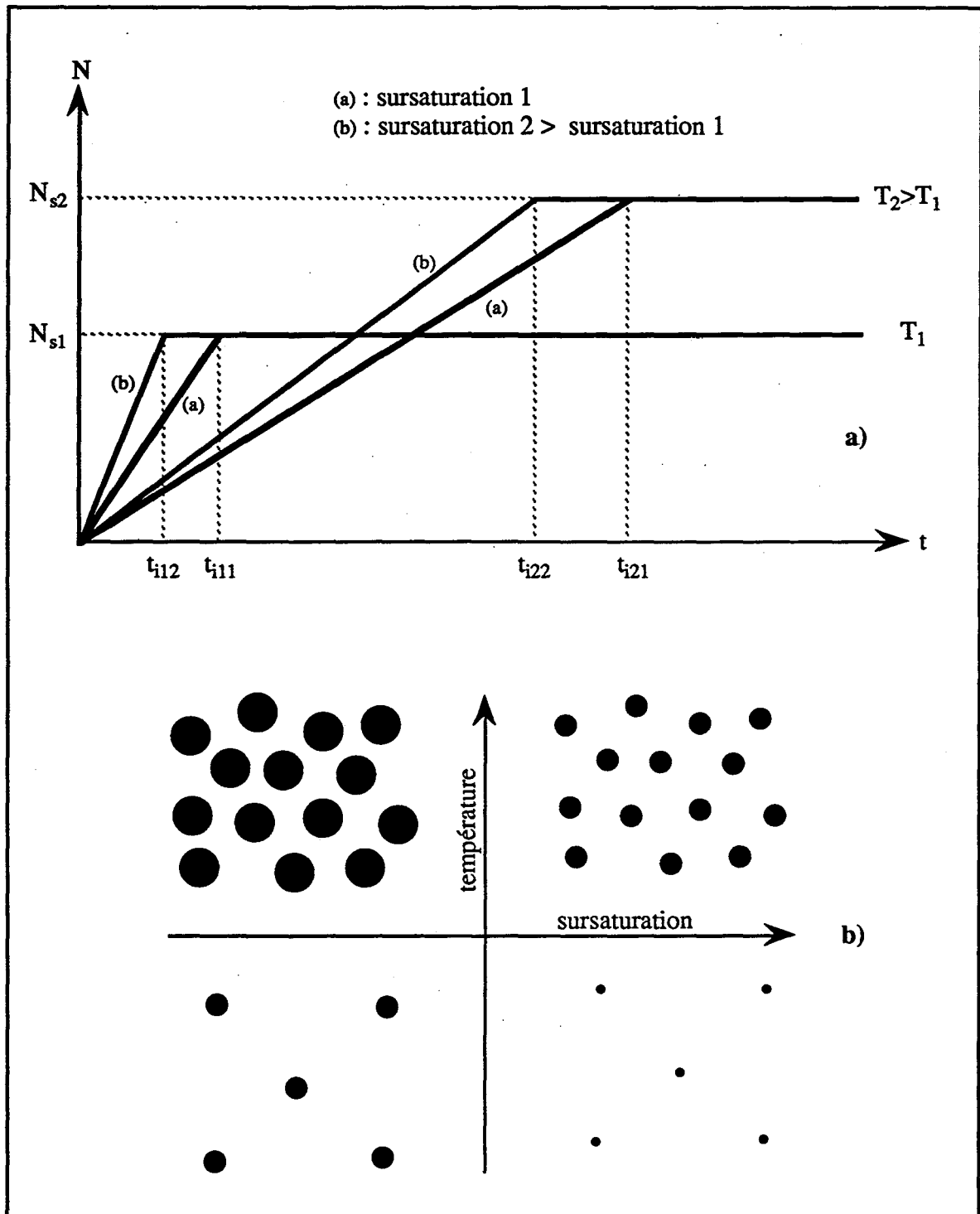


Figure A.3-5 : a) Evolution de la densité de germe de taille critique r^* avec le temps, b) évolutions de la densité de germes et de leur taille critique r^* avec la température et la sursaturation.

2. LE MECANISME DE CROISSANCE

2.1. La croissance

La densité de particules adsorbées sur le front de croissance du dépôt est donnée par la seconde loi de Fick [9] :

$$\frac{\partial n_{ads}}{\partial t} = \underbrace{\nabla(-D_s \bar{V} n_{ads})}_{\text{flux de diffusion}} + \underbrace{\frac{\bar{\phi}}{M}}_{\text{flux incident}} - \underbrace{\frac{n_{ads}}{\tau}}_{\text{flux désorbé}} - \underbrace{\frac{n_{ads}}{\tau_s}}_{\text{flux transféré au dépôt}} \quad (\text{mol/m}^2/\text{s}) \quad (\text{A.3-20})$$

où D_s représente le coefficient de diffusion des particules sur la surface.

En régime permanent, le terme transitoire s'annule. Si on suppose une distribution uniforme des réactifs sur la surface, le terme diffusionnel disparaît également et l'équation A.3-20 se simplifie :

$$0 = \frac{\bar{\phi}}{M} - \frac{n_{ads}}{\tau} - \frac{n_{ads}}{\tau_s} \quad (\text{mol/m}^2/\text{s}) \quad (\text{A.3-21})$$

On exprime alors la vitesse de croissance du dépôt par :

$$V = \frac{M}{\rho_{film}} \frac{n_{ads}}{\tau_s} = \frac{M}{\rho_{film}} \frac{\frac{\bar{\phi}}{M}}{1 + \frac{\tau_s}{\tau}} = \frac{\bar{\phi}}{\rho_{film}} \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_s}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right)} \right) \quad (\text{m/s}) \quad (\text{A.3-22})$$

où ρ_{film} est la masse volumique du film.

La vitesse de croissance du dépôt dépend explicitement du flux incident de réactifs gazeux et de la température. Il est possible de définir deux régimes cinétiques particuliers selon la valeur de ce dernier paramètre (Notons que $E_s > E_{des}$ d'après § 2.3.) :

A basse température ($RT \ll (E_s - E_{des})$), la vitesse évolue selon une loi d'Arrhénius (régime chimique) :

$$V_{chim} \approx \frac{\bar{\phi}}{\rho_{film}} \exp\left(\frac{E_{des}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) \quad (\text{m/s}) \quad (\text{A.3-23})$$

A plus haute température ($RT \gg (E_s - E_{des})$), la vitesse varie proportionnellement au flux incident de réactifs gazeux (régime diffusionnel) :

$$V_{\text{diff}} \approx \frac{1}{2} \frac{\bar{\Phi}}{\rho_{\text{film}}} \quad (\text{m/s}) \quad (\text{A.3-24})$$

Dans les réactions chimiques plus complexes, interviennent d'autres mécanismes de surface (dissociation des réactifs, réactions chimiques, diffusion et désorption des produits de réaction,...) qui doivent être pris en compte dans l'équation A.3-20.

Dans tous les cas, la vitesse de croissance du dépôt CVD en régime chimique peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$V_{\text{chim}} \approx V_0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (\text{m/s}) \quad (\text{A.3-25})$$

où E_i représente l'énergie d'activation du mécanisme élémentaire limitant la réaction globale de dépôt.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Muller, B. Liautard and J.C. Tedenac, "Thermodynamical study of a C.V.D. Process : H.W.E. optimal conditions of IV-VI compounds evaporation", Mat. Res. Bull., Vol. 26, 129-136, 1991.
- [2] J.P. Hirth and K.L. Moazed, "Nucleation Processes in Thin Film Formation", Physics of Thin Films, Vol. 4, 97-136, Ed. by G. Hass and R.E. Thun, Academic Press, N.Y. and London, 1967.
- [3] H.O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) - Principles, Technology and Applications -, Ed. by Noyes Publications, New Jersey, 1992.
- [4] J.W. Matthews, "Evaporated Single-Crystal Films", Physics of Thin Films, Vol. 4, 137-190, Ed. by G. Hass and R.E. Thun, N.Y. and London, 1967.
- [5] X. Iltis, "Aspects cinétiques et microstructuraux associés à l'oxydation du Zircaloy-4, entre 250 et 600 °C, dans la post-décharge d'une décharge micro-onde argon-oxygène en écoulement", Thèse INPL Nancy (1992).
- [6] S.K. Dew, T. Smy and M.J. Brett, "Simulation of the microstructure of chemical vapor deposited refractory thin films", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 10, No 2, 618-624, Mar/Apr 1992.
- [7] J.R. Frade, "Kinetics of nucleation and growth : Part II Diffusion controlled growth", J. of Mat. Sci., Vol. 29, 169-174, 1994.
- [8] G.M. Pound, M.T. Simnad and Ling Yang, "Heterogeneous Nucleation of Crystals from Vapor", The Journal of chemical physics, 22 (1954), 1215-1219.
- [9] L. Eckertova, Physics of Thin Films, 2nd Edition, Ed. by Plenum Publishing Co., Prague, 1986.
- [10] J.M. Blocher, "Structure/property/process relationships in chemical vapor deposition CVD", J. Vac. Sci. Technol. 11/4 (1974), 680-686.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur HERTZ Dominique, Ingénieur, FRAMATOME Lyon,
Monsieur PONS Michel, Chargé de Recherche, Laboratoire de Sciences des
Surfaces et Matériaux Carbonés, Saint Martin d'Hères.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur GRAVILLET Jérôme

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Dépôt chimique de zirconium en phase vapeur par réaction entre Zr C14
et une post-décharge micro-ondes Ar-O2-H2 en écoulement :
diagnostic de la phase gazeuse, modélisation du réacteur et
caractérisation des films".**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"SCIENCES & GENIE DES MATERIAUX"**

Fait à Vandoeuvre le, **22 Décembre 1995**

Le Président de l'INPL

M. LUCIUS

Pour le Président
Le Vice-Président



J. Ch. CHEVRIER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDOEUVRE CEDEX

TEL. 33/83.59.59.59
FAX. 33/83.59.59.55

RESUME

Des revêtements de zircone ont été élaborés à basse température (< 500 °C) par oxydation en phase hétérogène du tétrachlorure de zirconium (ZrCl₄) gazeux par une post-décharge micro-ondes O₂-H₂-Ar en écoulement. Une étude paramétrique des conditions d'élaboration de ces revêtements (puissance micro-ondes, température, pression et débits de gaz) a été préalablement réalisée en vue de déterminer des conditions de traitement optimales et reproductibles. A partir d'une approche simplifiée des processus conduisant au dépôt de zircone, la modélisation thermique, hydrodynamique et cinétique du réacteur, basée sur la résolution numérique des équations de conservation par la méthode des volumes finis, a permis d'établir les cartographies des grandeurs chimiques et physiques du système (température, vitesse d'écoulement des gaz, concentrations en espèces réactives et vitesse de croissance du dépôt). La validation de ce modèle a été démontrée et son utilisation a pu être étendue à de nouvelles conditions d'expérience ainsi qu'à la détermination des régimes cinétiques de formation du dépôt. Le diagnostic de la phase gazeuse O₂-H₂-Ar par spectroscopie d'émission optique (décharge micro-ondes), spectrométrie de masse et titrage chimique de l'oxygène atomique par NO (post-décharge micro-ondes) a été effectué afin d'expliquer l'effet du plasma sur l'activation de la réaction de dépôt dans la post-décharge. Un schéma réactionnel de dépôt est proposé et discuté, notamment par comparaison avec un mécanisme conventionnel d'hydrolyse de ZrCl₄ en phase hétérogène. Les compositions et structures des films de zircone élaborés sur un substrat en Zircaloy-4 (alliage de zirconium) à 300 et 460 °C sont décrites. La texture de fibre observée pour ces films est finalement discutée en terme de germination épitaxiale du dépôt.

MOTS CLES : Zircone, CVD, Postdécharges, microondes, Modélisation, Spectroscopie, Titration chimique, Croissance.

Zirconia films were elaborated at low temperature (<500 °C) by gaseous zirconium tetrachloride (ZrCl₄) heterogeneous oxidation assisted by a flowing O₂-H₂-Ar microwave post-discharge. A parametric study (microwave power, temperature, pressure and flow rates of reactive gas) of the deposition process was first carried out so as to determine optimal and reproducible experimental conditions for the film synthesis. From a simplified approach of the deposition mechanism, the hydrodynamic and chemical modelling of the reactor was developed following a numerical approach to solve the equations of conservation. It permitted to predict the physical and chemical characteristics of the process (temperature, gas flow, concentrations of reactive species and film growth rate). The model was validated and used for prediction of new treatments as well as for determining the kinetic regimes. The plasma and post-discharge diagnostics were carried out by optical emission spectroscopy, mass spectrometry and atomic oxygen chemical titration by NO to interpret the influence of the microwave excitation of gas in the discharge on the chemical activation of film growth in the remote post-discharge. A chemical reaction path is proposed for the heterogeneous oxidation of ZrCl₄ notably by a comparison with a conventional CVD mechanism of hydrolysis. The compositions and structures of films elaborated on a Zircaloy-4 (zirconium alloy) substrate at 300 and 460 °C were characterized. The fiber-like texture observed in those films is finally discussed in terms of epitaxial nucleation of the deposit.

KEY WORDS : Zirconia, CVD, Postdischarges, Microwave, Modelling, Spectroscopy, Chemical titration, Growth.