

UNIVERSITÉ MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DU GÉNIE DE LA CONSTRUCTION
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE



MEMOIRE DE MAGISTER

SPÉCIALITÉ GÉNIE MÉCANIQUE
OPTION SCIENCES DES MATÉRIAUX

THÈME

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DU CARBURE DE SILICIUM À PARTIR DES ÉLÉMENTS SILICIUM ET CARBONE

PRÉSENTÉ PAR

SAIDA MEHRAZ

Devant le jury d'examen composé de :

M ^r BILEK Ali	Maître de conférence(A)	à l'UMMTO	Président
M ^r YEFSAH Said	Professeur	à l'UMMTO	Rapporteur
M ^r KHIREDDINE Hafit	Professeur	à l'UAMB	Examineur

À la mémoire de ma très chère grand-mère

À mes parents

*Je leur dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de
profonde gratitude, pour tous les sacrifices consentis.*

Qu'ils voient en moi la fille qu'ils ont souhaité avoir.

À mon frère Chabane, à mes sœurs et leurs familles

Qui m'ont toujours soutenu par leurs encouragements.

Pour tout l'amour qu'ils m'ont prodigué.

Qu'il me soit possible de leurs exprimer

Ma profonde gratitude.

À mon oncle et sa famille

À Mohand

À tous mes amis

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à Monsieur le Professeur YEFSAH Saïd, le Directeur du LPCM, de m'avoir proposé ce sujet et consenti tant d'efforts et de temps pour diriger ce travail. Je le remercie pour sa confiance, ses conseils avisés et les efforts qu'il a consentis pour créer un véritable espace de travail.

Je tiens également à remercier les membres du jury, Monsieur Ali BILEK, Maître de conférences à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou, et Monsieur Hafit KHIREDDINE, Professeur à l'Université Abderrahmane MIRA de Bejaia, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

J'adresse un grand merci à Monsieur AMIROUCHE Saïfi, Ingénieur au LPCM, à Monsieur SEGHAR Saïd, à tous mes amis et collègues du laboratoire et de promotion pour leur bonne humeur, leur aide et encouragement et le réconfort qu'ils m'ont apporté.

Mes remerciements vont également à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Qu'il me soit permis de remercier et d'exprimer ma reconnaissance à ma famille d'être si patiente et qui a supporté mon indisponibilité tout au long de mon cursus.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Premier chapitre

Généralités sur le carbure de silicium

Introduction :	3
I.1. La cristallographie du matériau :	3
I.1.1. Liaison Si-C :	3
I.1.2. Polytypes du SiC :	4
I.2. La structure du carbure de silicium :	7
I.3. Propriétés du SiC :	8
I.3.1. Propriétés mécaniques :	8
I.3.2. Propriétés Physiques du Carbure de Silicium :	9
I.4. Oxydation du silicium et du carbure de silicium :	10
I.5. Procédés d'élaboration du SiC :	11
I.5.1. Synthèse à mémoire de forme.	11
I.5.2. SiC massif monocristallin :	16
I.5.3. Couches minces de SiC sur substrats Silicium :	19
I.6. Les défauts structuraux dans le SiC :	21
I.6.1. Les micropipes :	21
I.6.2. Les dislocations :	22
I.6.3. Fautes d'empilement :	23
I.7. Utilisation du carbure de silicium :	23

Deuxième chapitre

Matière première et techniques expérimentales

II.1. Matières premières :	26
II.1.1. Le Silicium Si :	26
II.1.2. L'Aluminium Al :	28

II.1.3. Le Cuivre Cu :.....	29
II.2. Techniques d'élaboration :	29
II.2.1. Broyage à haute énergie :.....	29
II.2.1.1. Principe :	30
II.2.1.2. Conditions expérimentales :.....	31
II.2.2. Traitement thermique :.....	32
I.2.3. Presse hydraulique :	32
II.3. Techniques de caractérisation :.....	33
II.3.1. Diffraction des rayons X :.....	33
II.3.1.1. Principe de fonctionnement :.....	34
II.3.1.2. Dépouillement du spectre :.....	34
II.3.2. La microscopie électronique à balayage :.....	35
II.3.2.1. Principe de fonctionnement :.....	35
II.2.2.2. L'image en électrons secondaires :.....	36
II.2.2.3. L'image en électrons rétrodiffusés :	36
II.2.3. La microanalyse X	36

Troisième chapitre

Résultats expérimentaux

III.1. Échantillons stœchiométriques (70%Si-30%C) :.....	39
III.1.1. Influence du temps de broyage :.....	39
III.1.1.1. Échantillon (Si-30%C) broyé 10h :	39
III.1.1.2. Échantillon (Si-30%C) broyé 60h :	40
III.1.2. Influence du traitement thermique :.....	42
III.1.2.1. Traitement thermique à 1000°C :	42
III.1.2.2. Traitement thermique à 1300°C :	43
III.1.2.3. Traitement thermique à 1400°C :	44
III.1.3. Influence du temps de broyage :.....	46
III.1.3.1. Échantillon (Si-30%C) non broyé traité à 1400°C :	46
III.1.3.2. Échantillon (Si-30%C) broyé 1h traité à 1400°C :	47
III.1.3.3. Échantillon (Si-30%C) broyé 60h traité à 1400°C :	47
III.2. Échantillons non stœchiométriques (Si-50%C) :.....	51

III.2.1. Influence du temps de broyage :	51
III.2.1.1. Échantillon (Si, 50%C) broyés 5h.	51
III.2.1.2. L' échantillon (Si, 50%C) broyés 10h :	52
III.2.1.3. L' échantillon (Si, 50%C) broyés 20h.	52
III.2.2. Influence du temps de broyage:	55
III.2.2.1. Échantillon non broyé traité à 1400°C :	56
III.2.2.2. Échantillon broyé 1h traité à 1400°C :	56
III.2.2.3. Échantillon broyé 5h traité à 1400°C :	57
III.2.2.4. Échantillon broyé 10h traité à 1400°C :	57
III.2.3. Influence du taux de carbone :	60
III.3. Élaboration d'un composite à matrice de SiC et renforts de Al et Cu :	61
III.3.1. Expérimentation :	61
III.3.2.1. Composite à matrice de SiC et renfort de Al :	61
III.3.2.2. Composite à matrice de c et renfort de Cu :	65
Conclusion générale	67
Références bibliographiques	70
Annexe A: Fichier JCPDS.....	75
Annexe B: Liste des figures et des tableaux	88

Introduction générale

Introduction générale

Le carbure de silicium appartient à la classe des matériaux généralement désignés sous le nom de semi-conducteurs à grand gap. Il fait l'objet de nombreuses études en raison de ses propriétés physiques et chimiques intéressantes (forte conductibilité thermique et électrique, forte résistance à l'oxydation et aux rayonnements, forte résistance thermique et mécanique, bonne inertie chimique ...) et qui lui offrent un vaste potentiel d'application. Il est utilisé dans de nombreuses applications comme matériau de renforcement mécanique, abrasifs (outils de coupe, pièces de frottement), matériau réfractaire, résistance chauffante, composant électronique (par exemple comme Diode Electro-Luminescente - DEL).

Le carbure de silicium pur est produit en nombreux polytypes, aux propriétés légèrement différentes, les plus importantes étant : l'hexagonal 4H-SiC et 6H-SiC ou α -SiC, le cubique 3C-SiC ou β -SiC.

Le procédé industriel de fabrication du SiC commercialement disponible est basé sur une méthode de synthèse à haute température développée par Acheson en 1891 qui prépare du SiC de forme α avec une structure hexagonale à très faible surface spécifique de l'ordre de 0,1 à 1 m²/g. Cette synthèse consiste à faire réagir un mélange de carbone et de silice à 1800°C selon la réaction suivante : $\text{SiO}_2 (\text{s}) + 3\text{C} (\text{s}) \rightarrow \text{SiC} (\text{s}) + 2\text{CO} (\text{g})$

Une méthode de synthèse basée sur une réaction gaz-solide a été développée [1] afin d'obtenir un carbure de silicium (β -SiC) de surface spécifique satisfaisante et remédier à ce défaut majeur de l' α -SiC fabriqué par le procédé industriel d'Acheson. Cette méthode consiste à préformer un solide carboné, en fonction des applications visées. Ce solide est attaqué par des vapeurs de SiO sous vide, à des températures de synthèse allant de 1200 à 1300°C, selon la réaction suivante : $2\text{C} (\text{s}) + \text{SiO} (\text{g}) \rightarrow \text{SiC} (\text{s}) + \text{CO} (\text{g})$

L'objet de cette étude est la synthèse du carbure de silicium, en utilisant de mélanges de poudres de silicium et de graphite, par la mécanosynthèse.

Dans le premier chapitre, nous ferons appel aux matières premières et les méthodes expérimentales.

Le deuxième chapitre est réservé aux résultats expérimentaux et les interprétations qui en découlent.

Une conclusion générale sur la méthode d'élaboration du carbure de silicium SiC et les méthodes de caractérisation de ce matériau précédera les perspectives de ce mémoire.

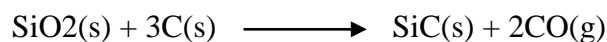
Premier chapitre

Généralités sur le carbure de silicium

Introduction :

Sur Terre, le carbure de silicium n'a quasiment pas d'existence naturelle. C'est un matériau artificiel essentiellement synthétisé pour les besoins de la technologie. Il est néanmoins connu en gemmologie sous le nom de *moissanite* en l'hommage au prix Nobel français Ferdinand H. Moissan qui, en 1905, le découvre le premier à l'état naturel dans un fragment de météorite tombée en Arizona. Le SiC est toutefois observé dès 1824 par le scientifique suédois Jöns J. Berzelius alors qu'il tente d'obtenir artificiellement du diamant.

Près de 67 ans plus tard, en Pennsylvanie, Eugène G. Acheson fondit du carbone et du silicate d'aluminium en faisant passer un fort courant dans une électrode de carbone plongée dans une poudre de silicate d'aluminium. Après que le mélange eut refroidi, Acheson découvrit des cristaux brillants aux reflets bleus sur l'électrode de carbone. Il fut persuadé d'avoir créé un alliage d'aluminium et de carbone ; comme Al_2O_3 avait pour nom *corundum*, il décida d'appeler sa découverte le *carborundum*. Acheson n'avait pas mis très longtemps à montrer que ce nouvel alliage était composé de 70% de silicium et de 30% de carbone (en masse), et qu'il s'agissait en fait du composé prévu par Berzelius [2]. La silice a donc réagi avec le carbone, à une température de l'ordre de $2200^\circ C$, selon la réaction suivante :



La majeure partie du SiC formé est du SiC hexagonal [3]. Le besoin de réaliser des composants à base de SiC conduit, très rapidement, de nombreux utilisateurs potentiels à intensifier leurs efforts pour essayer de produire des substrats de qualité satisfaisante.

I.1. La cristallographie du matériau :

L'appellation *SiC* est un nom générique recouvrant toutes les formes stœchiométriques connues de carbone et de silicium cristallisant en phase solide. En parlant de SiC, on ne fait donc pas référence à une forme cristallographique unique parfaitement identifiée mais à une famille de cristaux : ils sont tous différents mais partagent cependant certaines propriétés physiques fondamentales. Cette multitude de structures constitue l'ensemble des variétés allotropiques ou *polytypes* recensés de SiC. La littérature en rapporte aujourd'hui près de 200 se répartissant dans les géométries cubiques, hexagonales et rhomboédriques [4].

I.1.1. Liaison Si-C :

Les structures électroniques du silicium ($[Ne] 3s^2 3p^2$) et du carbone ($[He] 2s^2 2p^2$) sont similaires. Ils appartiennent à la colonne IV du tableau périodique. En volume, les quatre électrons de valence se répartissent sur les orbitales hybrides sp^3 suivant une structure en tétraèdre au centre duquel un atome de carbone (ou de silicium) est en liaison avec les atomes

du silicium (respectivement de carbone) placés aux sommets, comme le montre la Figure 1. L'atome de carbone est à égale distance de 1,89 Å des quatre atomes de silicium. La distance entre les plus proches voisins silicium ou carbone est de 3,08 Å environ [5]. Les liaisons Si-C ont un caractère essentiellement covalent (88% de covalence et 12% d'ionocité, C étant plus électronégatif que Si) qui leur confère une énergie élevée d'environ 5 eV.

L'environnement des atomes vis à vis de leurs premiers voisins est donc identique dans toute la structure cristalline de SiC. Les tétraèdres sont arrangés de telle sorte que les atomes se situent dans des plans parallèles contenant des nœuds d'hexagones réguliers.

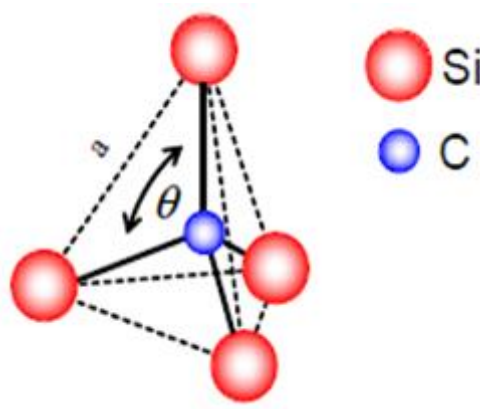


Figure I.1. Environnement tétraédrique d'un atome de carbone entouré de ses plus proches voisins [6].

I.1.2. Polytypes du SiC :

Les polytypes diffèrent seulement par une séquence et une période d'empilement de ces plans ou bicouches silicium-carbone. La hauteur c séparant deux bicouches successives varie selon le polytype et, par conséquent, le rapport c/a est une des caractéristiques du polytype.

Afin de faciliter la classification, Ramsdell a proposé une nomenclature nX -SiC (tableau 1), basée sur le nombre de plans cristallins et le type cristallographique [7], où n désigne la période élémentaire constituant le cristal et X la structure cristallographique: C pour cubique, H pour hexagonale et R pour rhomboédrique. Par exemple, le SiC-6H est composé de 6 plans cristallographiques formant la maille élémentaire et sa structure cristallographique est hexagonale (SiC- α).

Polytype	Périodicité	Réseau	Séquence	Rapport c/a	Nombre de sites atomiques
3C-SiC	3	cubique	ABC		1 cubique
6H-SiC	6	hexagonal	ABCACB	4,908	1 hexagonal, 2 cubiques
4H-SiC	4	hexagonal	ABCB	3,271	1 hexagonal, 1 cubique
2H-SiC	2	hexagonal	AB	1,641	1 hexagonal

Tableau I.1. Caractéristiques des principaux polytypes [8].

L'unique forme cubique, aussi appelée β , est à faces centrées. Les phases rhomboédriques et hexagonales sont regroupées sous le nom générique α .

Le nombre d'atomes par maille élémentaire varie pour chaque polytype, ce qui, naturellement, influe sur la largeur du gap, et par conséquent sur les propriétés optiques et électriques de chacun d'eux [9, 10].

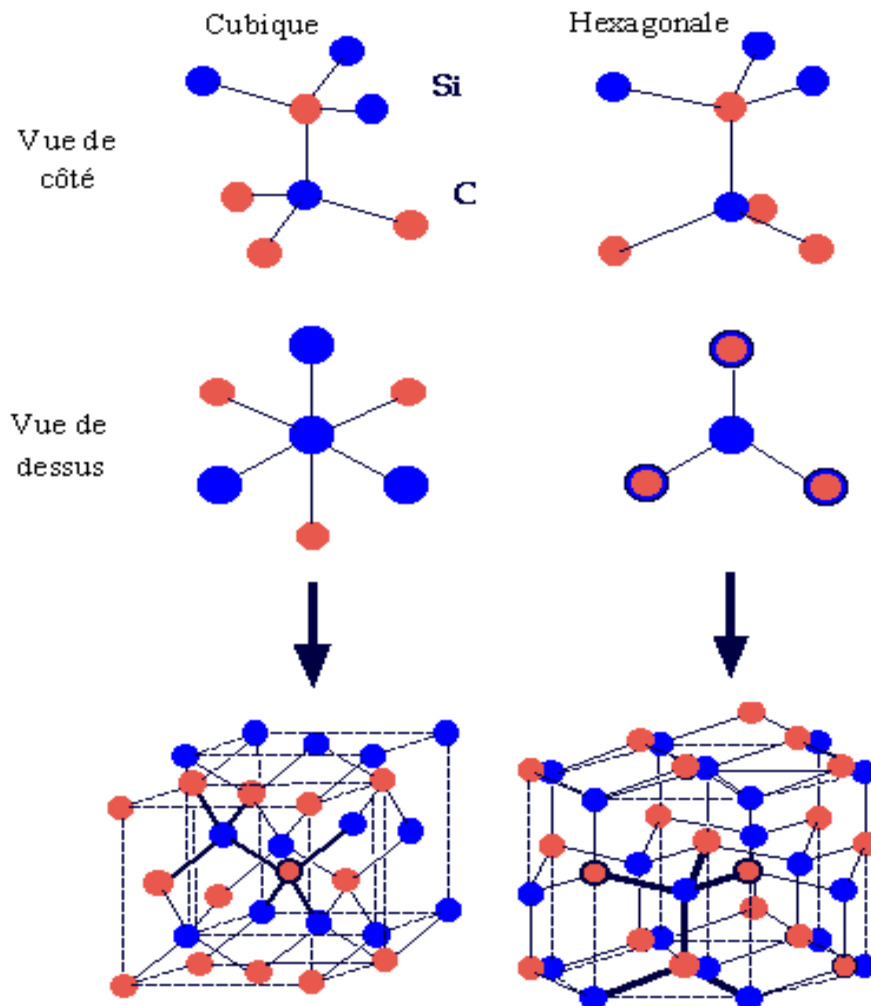


Figure I.2 : Structures cubique et hexagonale du SiC.

La représentation dans le plan (1120), perpendiculaire au plan des bicouches (**figure 3**), permet de visualiser aisément les trois types de position des atomes Si et C notés arbitrairement A, B et C pour quelques polytypes parmi les plus courants.

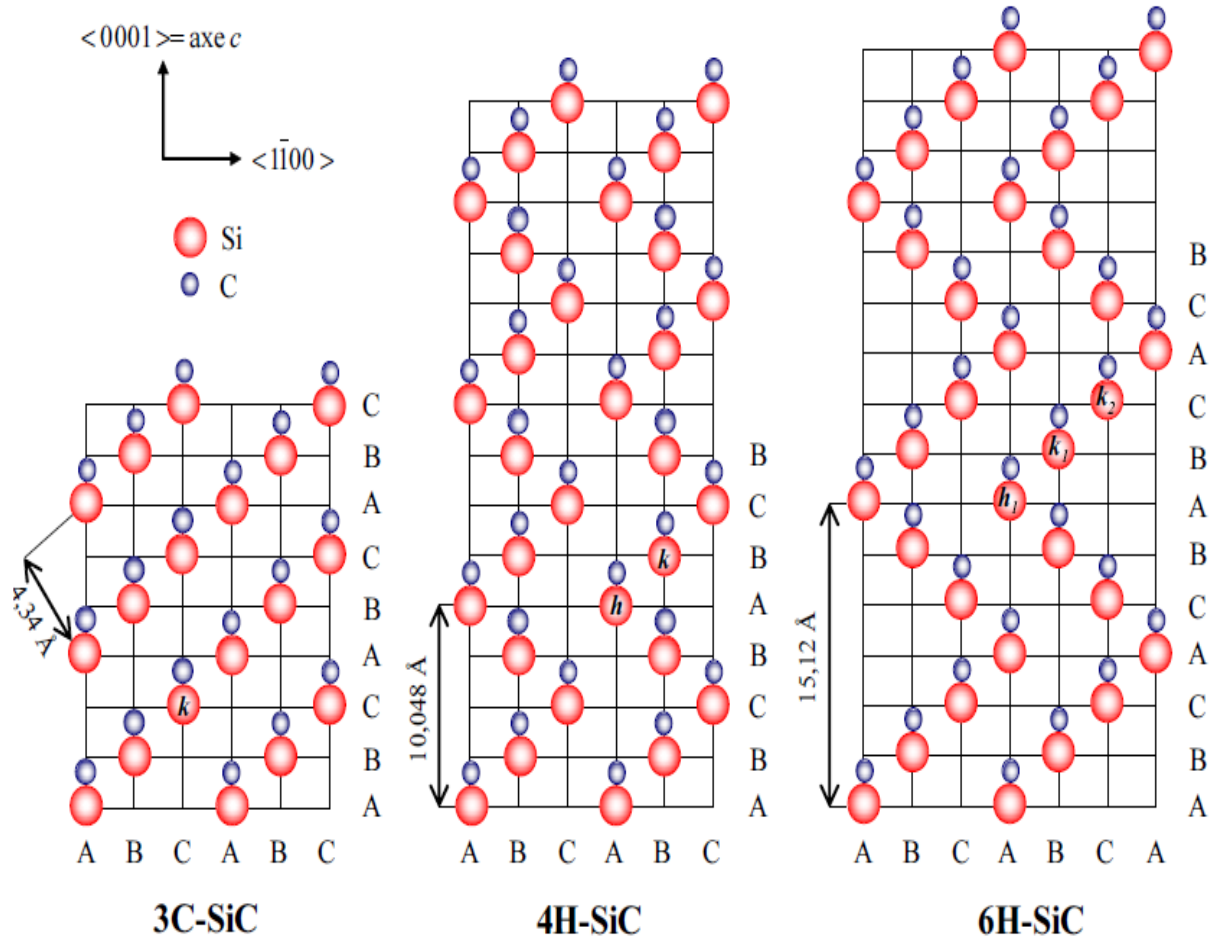


Figure I.3. Représentation dans le plan (1120) du motif de base des polytypes 3C, 4H et 6H-SiC.[6]

La formation des polytypes en fonction de la température de recristallisation est donnée par le diagramme de la Figure 4. D’après le diagramme, le polytype 3C apparaît comme instable quelle que soit la température car il peut se transformer à haute température de manière irréversible en polytype hexagonal, le plus souvent le 6H.

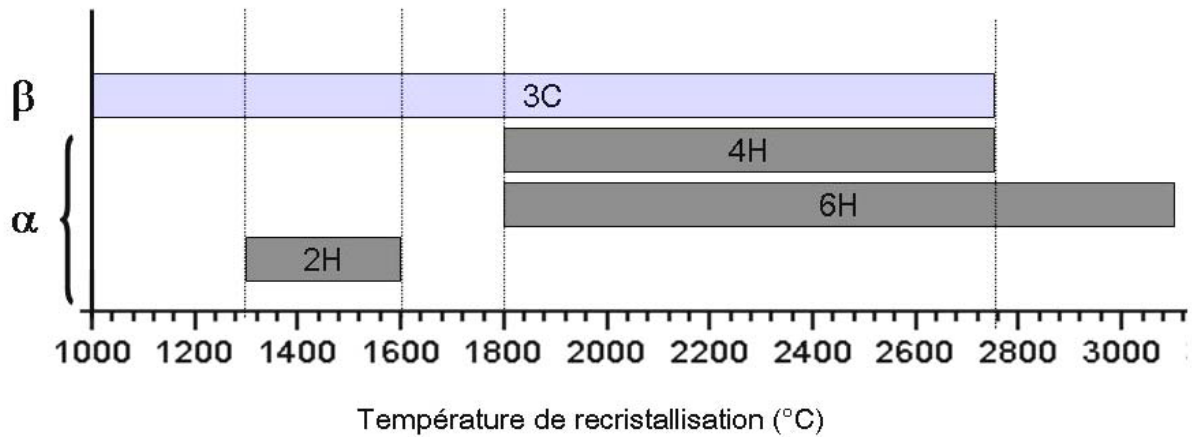
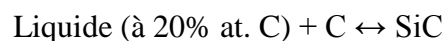


Figure I.4. Diagramme d'existence des polytypes en fonction de la température de recristallisation [5].

Remarque : L'allotropie est la propriété de certains corps purs à se présenter sous différentes formes cristallographiques. Les formes allotropiques d'un corps peuvent présenter les propriétés physiques très différentes. La différence entre les propriétés physiques et chimiques des diverses formes allotropiques peut être illustrée par le carbone qui, selon la disposition des atomes, peut se présenter sous forme de diamant ou graphite. Le diamant, le plus stable de ces formes, possède une structure rigide cubique : chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes. Dans le graphite, qui cristallise dans le système hexagonal, les atomes de carbone sont disposés selon des plans parallèles. Cette différence de structure provoque des modifications sensibles dans les comportements chimiques et physiques [11]. Le diamant est très résistant du point de vue mécanique et chimique ; le graphite est mou, clivable et présente une tendance plus prononcée à la réaction chimique.

I.2. La structure du carbure de silicium :

Le diagramme de phase de Si-C est présenté à la figure 4, un seul composé défini (le carbure de silicium) est présent. Aucune solution solide n'existe avec les deux constituants. Le composé défini SiC résulte de la transformation péritectique à 2830°C.



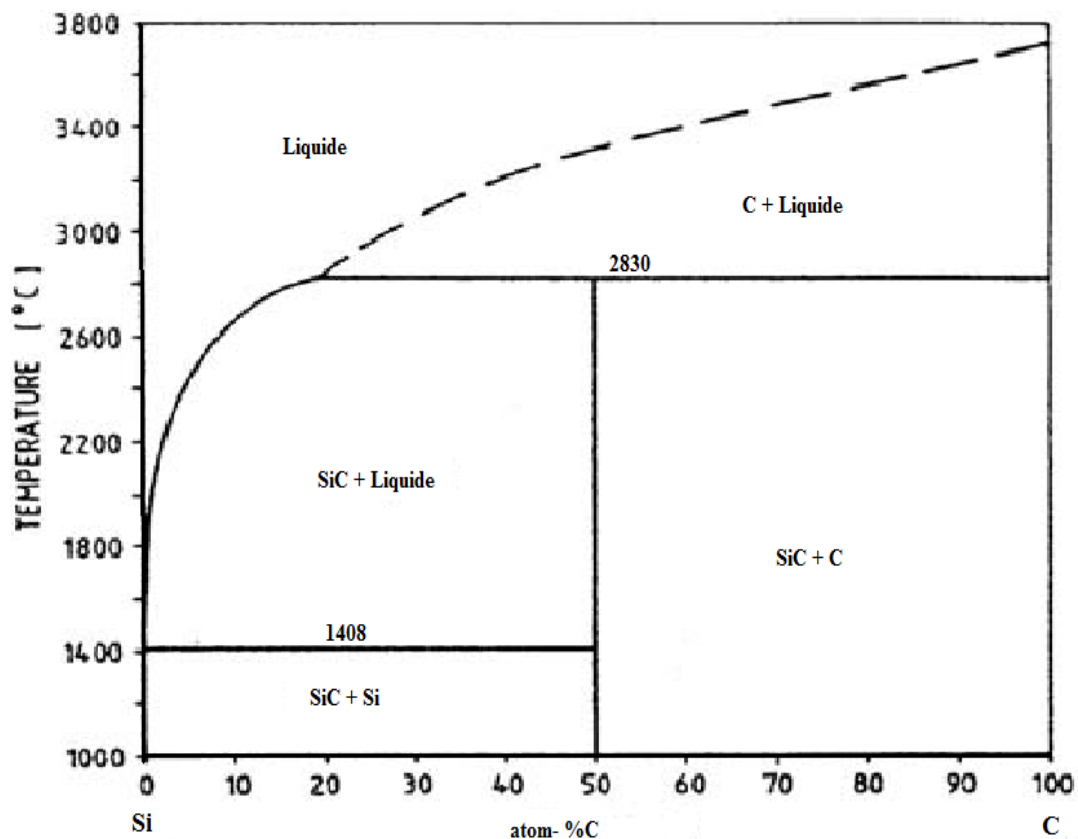


Figure I.5. Diagramme de phase du carbure de silicium [12].

I.3. Propriétés du SiC :

I.3.1. Propriétés mécaniques :

La première des propriétés du SiC à avoir été exploitée est sa dureté que seuls le diamant et le nitrure de bore sont capable de dépasser. Le module de Young du Carbure de Silicium est en effet particulièrement élevé, à savoir 382 GN/m² pour le SiC-3C, 402 GN/m² pour le SiC-6H, contre 166 GN/m² pour le silicium. Sur l'échelle de Mohs (échelle d'indice variant de 1 – talc – à 10 –diamant-), sa dureté est très proche de 10, soit une valeur se situant entre le Rubis et le Diamant [2].

Aussi, le SiC est depuis longtemps utilisé dans l'industrie pour durcir les outils de découpe ou sous forme d'abrasif. De même, des fibres de SiC sont utilisées pour renforcer les matrices de matériaux composites à hautes performances mécaniques [13]. Par ailleurs, il est possible de recouvrir de SiC des prothèses osseuses afin de les rendre quasiment inusables tout en assurant la meilleure bio-compatibilité possible. Il possède une bonne résistance chimique ; il est en effet inerte aux solutions aqueuses acides et basiques à température ambiante. La dureté du carbure de silicium est donnée par le ci-dessous.

Diamant	10
Carborundum	9,6
Corindon naturel	9,4
Emeri nature	9 à 7
Quartz	6,8 à 7

Tableau I.2. Dureté de divers matériau suivant l'échelle de Mohs. [14].

❖ *Influence de la taille des grains sur les propriétés mécaniques*

L'influence de la microstructure n'est pas négligeable sur les propriétés mécaniques du carbure de silicium et des céramiques en général. Une microstructure fine permet une meilleure résistance aux chocs thermiques et de conserver de bonnes propriétés mécaniques à basse température. Une microstructure grossière à gros grains améliore la tenue au fluage pour des températures élevées [15].

I.3.2. Propriétés Physiques du Carbure de Silicium :

L'intérêt dans le Carbure de Silicium (SiC) pour les applications électronique est apparu dès le début des années 1960 en raison de ses propriétés remarquables (champ électrique de claquage élevé, et conductivité thermique voisine de celle du cuivre). C'est un semi-conducteur à grande largeur de bande interdite ayant un gap compris entre 2.2 et 3.3eV pour une température de 300K. De plus, le SiC a un champ de claquage huit fois plus élevé et une conductivité thermique, Proche de celle du cuivre, trois fois plus élevée que le Silicium [11], ce qui permet de fabriquer des composants pouvant supporter des tensions importantes avec un matériau qui évacue efficacement la chaleur. Ces propriétés sont très intéressantes pour des applications à hautes températures et à fortes puissances.

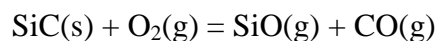
Le Tableau.1 présente les principales propriétés du Silicium (Si), de l'Arséniure de gallium (AsGa), de Nitrure de Gallium (GaN), du Carbure de Silicium (SiC) et du diamant.

Propriétés	Si	GaAs	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	GaN	C
Bande interdite (eV)	1,12	1,42	2,3	3,26	2,96	3,4	5,45
Champ critique (MV/cm)	0,2	0,4	2	3,5	2,4	3,3	5,6
Vitesse saturation ($\times 10^7$ cm/s)	1	2	2,5	2	2	2,5	2,7
Mobilité (cm ² /V.s)							
Électron	1200	6500	750	1000	370	1000	1900
Trou	420	320	40	115	90	30	1600
Concentration intrinsèque (cm ⁻³)	$1,5 \times 10^{10}$	$2,1 \times 10^6$	6,9	$8,2 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{10}$	$1,6 \times 10^{27}$
Constante diélectrique relative	11,9	12,8	9,6	10	9,7	8,9	5,5
Conductivité thermique (W/cm.K)	1,5	0,5	4,9	4,9	4,9	1,3	20

Tableau I.3. Comparaison des propriétés électriques des matériaux semiconducteurs de puissance (Si et GaAs) et les matériaux semiconducteurs à grand gap (SiC, GaN et diamant) [16, 17]

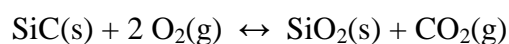
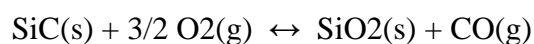
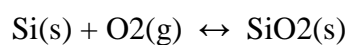
I.4. Oxydation du silicium et du carbure de silicium :

L'oxydation de SiC sous faible pression d'oxygène (ou tout autre agent oxydant comme la vapeur d'eau, CO₂, etc...) se produit selon une réaction du type,



Dans le cas des composites céramiques à base de carbure de silicium l'oxydation se fait en deux étapes [18] :

- Formation d'une phase condensée SiO₂, d'autant plus stable que la pression partielle d'oxygène est importante, suivant les réactions :

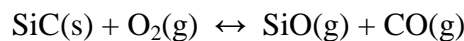
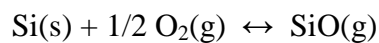


Lorsque le flux d'oxygène incident devient trop important, la surface de SiC se couvre de silice et le phénomène d'érosion se ralentit car l'interface SiC/SiO₂ qui va générer le carbone nécessaire à l'évaporation de CO(g) à la surface externe où arrive l'oxygène devient tributaire du flux incident d'oxygène via la diffusion de ce dernier dans la couche de silice – sous forme de O²(g) ou de O²⁻ selon la nature de la silice formée et la température [19].

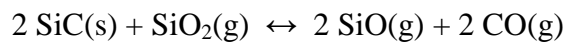
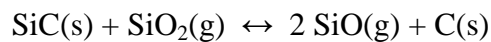
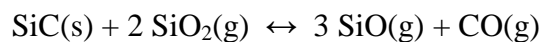
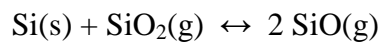
L'oxydation est dite “ passive ”, en raison de la formation de la couche d'oxyde et de son caractère protecteur, puisqu'elle limite l'accès de l'oxygène au matériau.

- Cette couche peut également disparaître :

→ soit par volatilisation sous faible pression partielle d'oxygène suivant les équations :



→ soit par réaction chimique avec le SiC ou Si, à haute température et sous faible pression partielle d'oxygène suivant les équations :



La destruction du film d'oxyde rend alors le matériau très vulnérable, l'oxydation est alors dite “ active ”.

Enfin, cette couche de silice peut se transformer par cristallisation en cristobalite à haute température (1200°C < T < 1400°C). Toutefois, la faible vitesse de ces réactions à des températures modérées et à pression atmosphérique, confère au SiC une bonne résistance à l'oxydation sous air et sous oxygène en dessous de 1200°C.

I.5. Procédés d'élaboration du SiC :

I.5.1. Synthèse à mémoire de forme.

C'est dans les années 1980 que l'équipe de Ledoux a mis au point cette synthèse à mémoire de forme ou *Shape Memory Synthesis* (SMS) [14], afin d'obtenir un carbure de silicium (β-SiC) de surface spécifique satisfaisante et remédier à ce défaut majeur de l'α-SiC fabriqué par le procédé industriel d'Acheson. C'est une réaction de type gaz-solide, du monoxyde de silicium SiO qui va attaquer un noyau carboné pour le transformer en SiC. Le noyau carboné garde sa forme macroscopique après synthèse d'où le nom de « synthèse à mémoire de forme ».

Cette méthode a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle du pilote industriel. De plus, lors de ce procédé, il n'y a pas de sous-produits nocifs ou corrosifs qui se forment à l'exception du monoxyde de carbone facilement oxydable [20].

C'est pour ces raisons que le passage de la synthèse au laboratoire a pu être conduit à l'échelle du pilote industriel.

I.5.1.1. La synthèse au laboratoire :

La synthèse a lieu dans un creuset en alumine (figure 6), comportant deux compartiments: dans la partie basse se trouve un mélange équimolaire de silice et de silicium. Dans la partie du haut est placé un solide carboné préformé qui préfigure la forme finale du SiC après synthèse.

A haute température, 1200 – 1300 °C, la silice va réagir avec le silicium et ainsi générer de la vapeur de SiO :



Cette vapeur va ensuite attaquer le carbone pour former du carbure de silicium (SiC) sous sa forme β et du CO. Le CO est continuellement pompé tout au long de la synthèse et permet de déplacer l'équilibre de réaction vers la formation du SiC.



Il est bien évident que la présence d'oxygène à cette température de synthèse est à proscrire, c'est pourquoi cette synthèse est réalisée sous vide dynamique. Ce dernier contribue par la même occasion à déplacer l'équilibre vers la formation du SiC en pompant en dehors de la zone de synthèse le monoxyde de carbone généré au cours de la réaction (2).

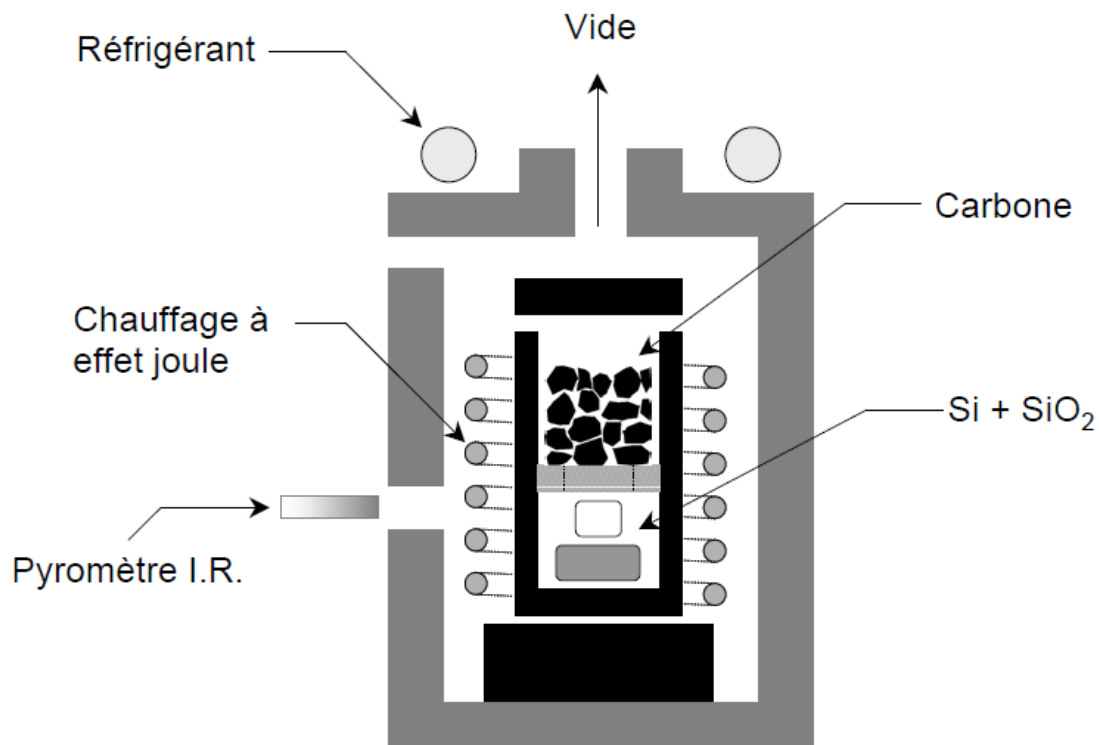


Figure I.6. Schéma du réacteur permettant la synthèse du SiC à l'échelle du laboratoire.

La réaction procède par formation de germes de SiC sur la totalité de la surface du carbone, puis par une propagation rapide de ces germes dans l'ensemble du solide avec pour conséquence, la conservation de la morphologie macroscopique du carbone de départ [14, 20].

Les figures 7.A et 7.B montrent la conservation de la structure carbonée de départ.

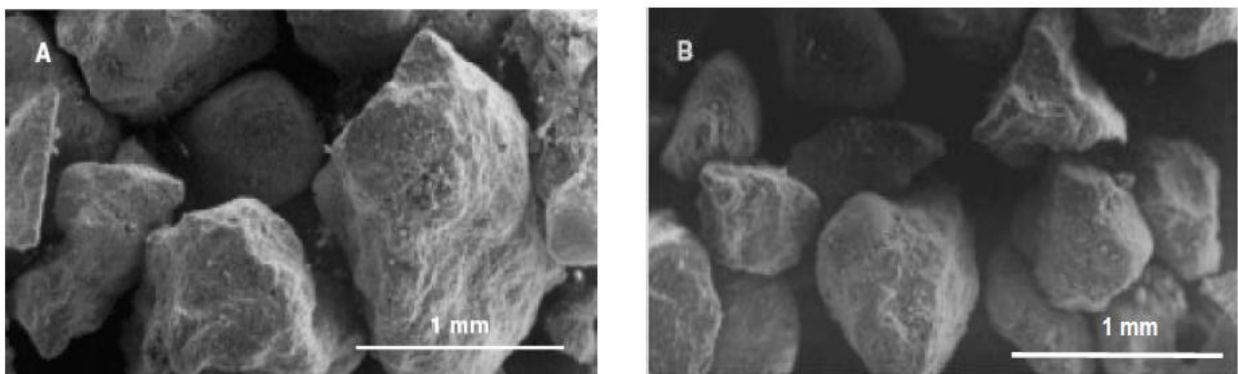


Figure I.7. Clichés MEB du précurseur carboné (A) (ici du charbon actif) et du carbure de silicium obtenu après synthèse (B) [14].

I.5.1.2. Synthèse industrielle :

La méthode de synthèse originelle développée au laboratoire a ensuite été modifiée en collaboration avec les chercheurs de Pechiney afin d'obtenir un procédé adapté aux contraintes économiques, industrielles et de produire du carbure de silicium de différentes morphologies (figure 8), telles que des grains, des billes, des extrudés ou des mousses. Les

différentes formes de SiC correspondent à un besoin spécifique en fonction des applications visées, i.e. lit fixe pour les applications en chimie ou pétrochimie ou comme catalyseur dans les réactions de dépollution catalytique des gaz d'échappement d'automobile



Figure I.8. β - SiC obtenus par synthèse à mémoire de forme [21]

A. Synthèse des extrudés et des billes :

Dans le cas des extrudés, la synthèse se déroule dans un four tournant, dont le principe est donné par la figure 9, et de la manière suivante : le silicium et le carbone sont intimement liés par une résine, qui apporte également la quantité d'oxygène nécessaire au bon déroulement de la réaction. La pâte ainsi obtenue est ensuite extrudée à l'aide d'une filière à double vis. Les extrudés formés sont traités ensuite sous air à une température comprise entre 150 et 250 °C afin de polymériser la résine. La réaction de carburation proprement dite est réalisée soit dans un four rotatif, soit dans un four fixe à une température variant de 1250 à 1350 °C et avec des temps de séjour différents en fonction du four utilisé. Lors de la synthèse, le silicium réagit avec les composés oxygénés de la résine pour donner SiO qui attaquera ensuite le carbone pour former du β -SiC. Le produit obtenu est alors calciné sous air à 800 °C pendant 2 heures pour le débarrasser du carbone résiduel.

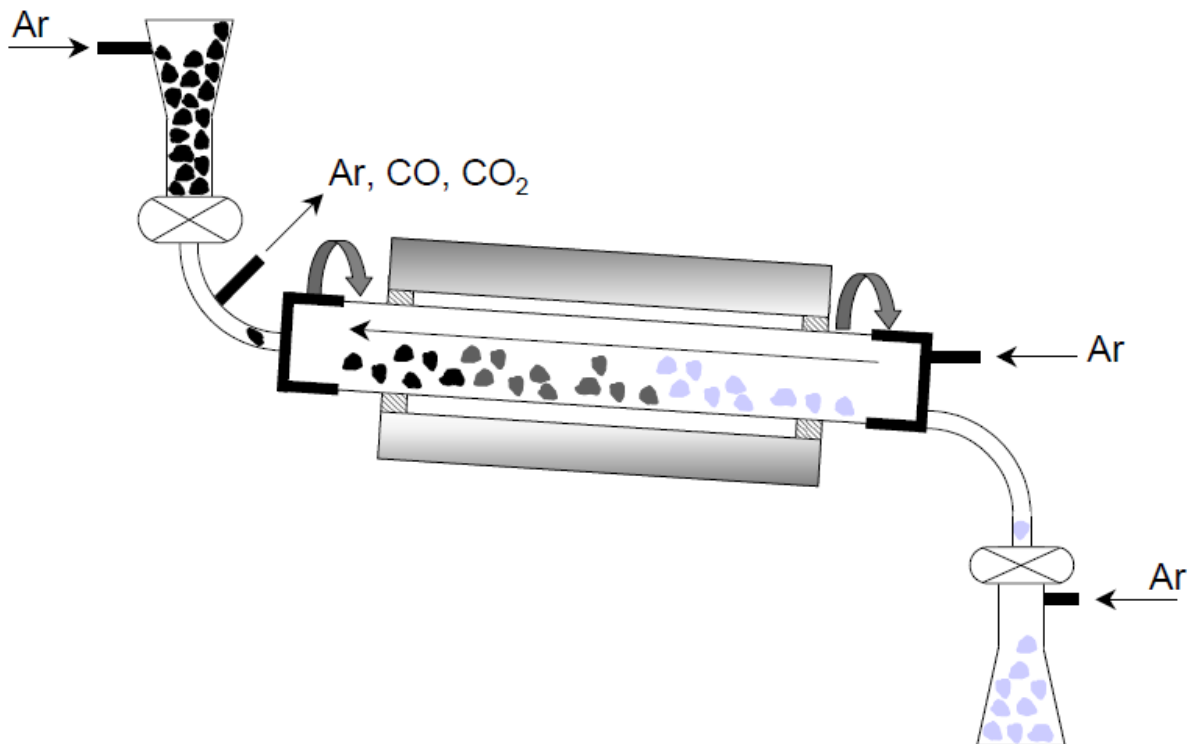


Figure I.9. Schéma simplifié du procédé de synthèse en continu du carbure de silicium sous forme d'extrudés ou de billes.[20, 21]

B. Synthèse des mousses :

Les mousses destinées à être utilisées comme support de catalyseur dans les réactions de dépollution des gaz d'échappement d'automobile sont préparées par une méthode légèrement différente.

La synthèse des mousses est légèrement différente et se déroule de la manière suivante : une mousse de polyuréthane est infiltrée par une résine contenant du silicium en quantité appropriée. Cette mousse infiltrée est traitée sous air entre 150 et 250 °C afin de polymériser la résine. La synthèse est effectuée exclusivement dans un four fixe à une température entre 1250 et 1350 °C [21]. Tout comme lors d'une synthèse dans un four tournant, le silicium réagit avec les composés oxygénés de la résine pour former le SiO qui attaque le carbone et forme ainsi le β -SiC. La taille des ouvertures des pores de la mousse de SiC peut être modulée par le contrôle de la taille des ouvertures dans la mousse de polyuréthane.

Quelques exemples de mousses avec des porosités différentes sont présentés sur la figure 10.

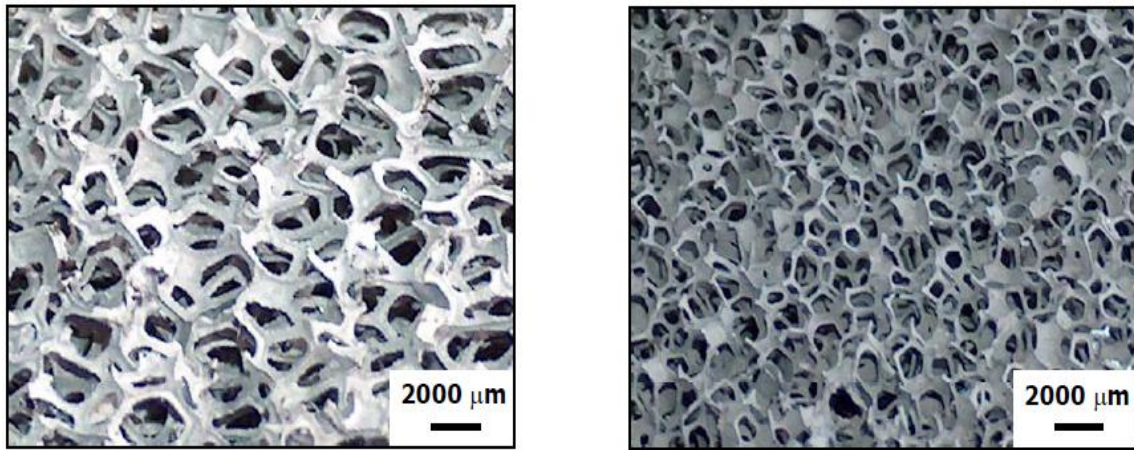


Figure I.10. Mousses de SiC avec différentes ouvertures de pont
(A : 3200 μm, B : 2500 μm) [20].

I.5.2. SiC massif monocristallin :

I.5.2.1. Méthode de Lély :

En 1955, Lély propose une méthode de production de SiC monocristallin par sublimation de SiC polycristallin. En effet, si le SiC ne fond pas à pression atmosphérique, en revanche, il se sublime aux alentours de 2000°C.

La figure 10 montre le réacteur constitué d'un tube en graphite poreux entouré de la charge de SiC polycristallin.

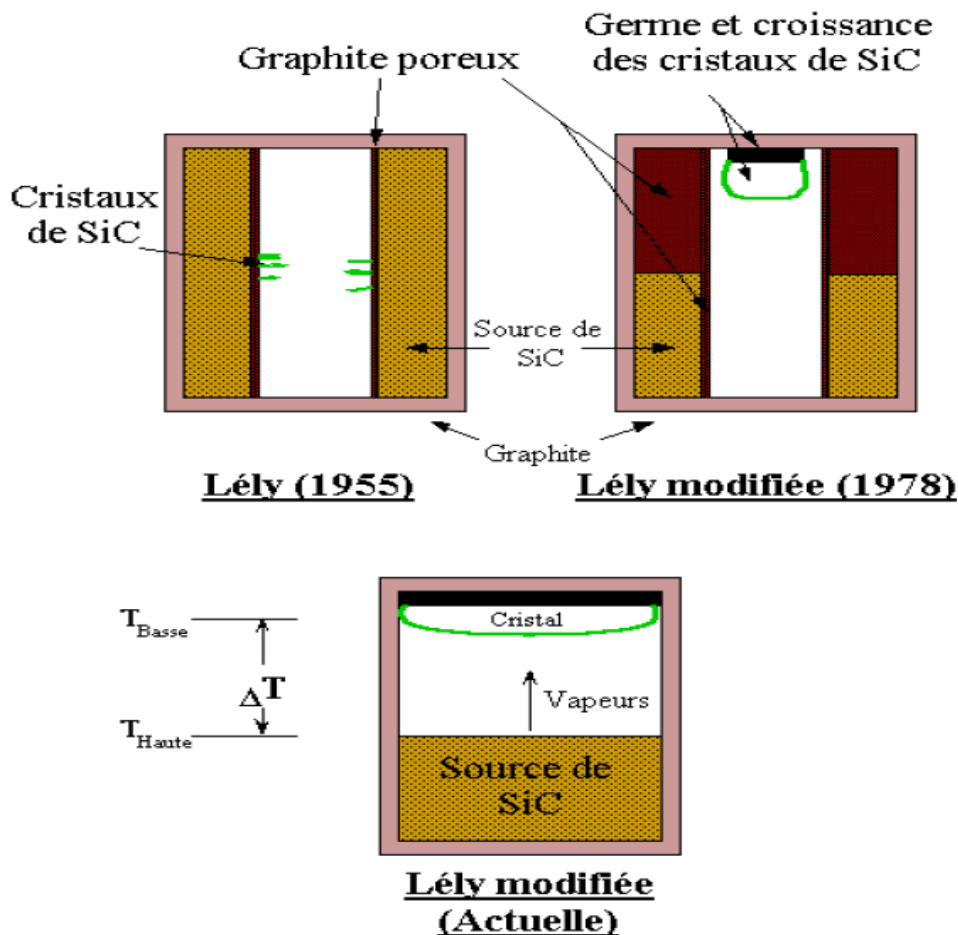


Figure I.11. Croissance de cristaux de SiC par sublimation.

Cette dernière est chauffée à 2500°C sous atmosphère d'Argon et se retrouve en phase vapeur sursaturée. Les vapeurs de SiC diffusent alors vers la zone froide et se condensent sur les parois. L'inconvénient principal de cette méthode est la taille extrêmement faible des cristaux obtenus. Ajoutons à cela l'apparition de plusieurs variétés allotropiques (4H, 6H, 15R) et les limites de la croissance par sublimation apparaissent évidentes.

I.5.2.2. Méthode de Lély modifiée :

Cette méthode est actuellement la technique de croissance la mieux adaptée pour obtenir des substrats massifs de SiC de bonne qualité. Le procédé consiste à placer un germe monocristallin du polytype désiré et de la poudre de SiC très pure en vis-à-vis, aux deux extrémités d'une enceinte le long de laquelle est créé un gradient de température.

Sous faible pression d'argon et sous l'effet de la température élevée (2500°C), la poudre de SiC se sublime en produisant des vapeurs composés de molécules de Silicium et de carbone (figure 13), telles que Si_2C , SiC_2 , Si_2 et Si [22]. Ces vapeurs se condensent sur le germe de carbure de silicium monocristallin à une température légèrement inférieure à celle du creuset (2200°C) [5]. Le transport des espèces gazeuses est assuré par le gradient

thermique créé entre les deux extrémités du creuset. Ces espèces se condensent et s'épitaient sur le germe refroidi.

Cette technique permet l'obtention de lingots de 20mm de long et 100mm de diamètre pour les polytypes 4H ou 6H, à des vitesses de croissance voisines de 4mm/h, ce qui est tout à fait acceptable. Cependant il est à noter que la présence inopportune d'impuretés dans la chambre de croissance, influence grandement la qualité du matériau élaboré. Cette méthode n'empêche pas l'occurrence des défauts cristallographiques, elle favorise l'apparition des dislocations, des joints de grains et des macro-défauts appelés « micropipes » [23], formés de canaux où l'air peut pénétrer. Ces derniers peuvent engendrer des zones de claquage si des tensions trop élevées sont appliquées. En revanche, la sublimation ayant lieu à haute température, elle ne permet pas l'obtention de la phase β (3C), qui est de loin la plus instable de toutes [7]. En effet, la vitesse de dépôt ainsi que la stœchiométrie (sublimation préférentielle de Si) pâtissent de l'abaissement de la température, rendant vaine toute tentative. Dans ce cas, il est préférable d'élaborer des couches minces par épitaxie [6].

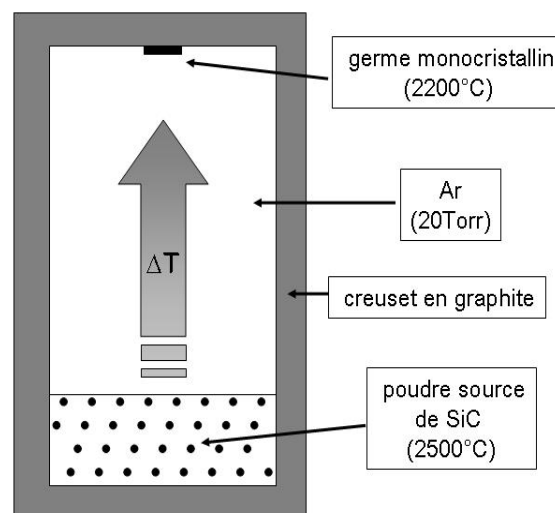


Figure I.12. Méthode de Lely modifiée : Représentation schématique d'un creuset de croissance de SiC massif.

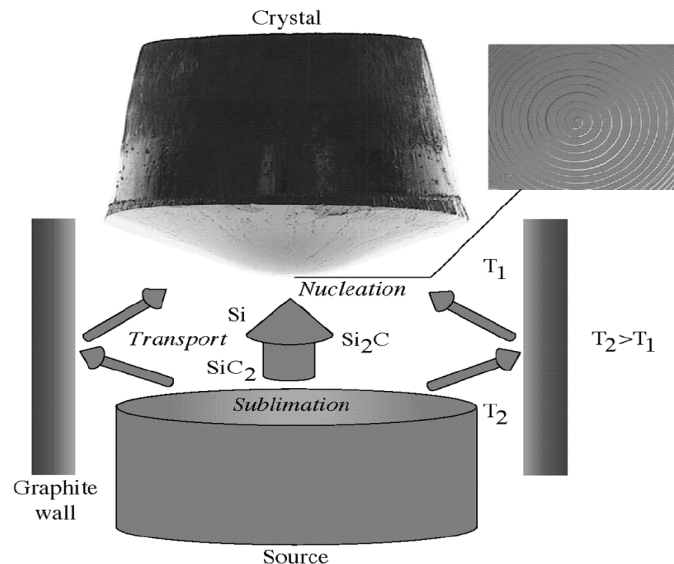


Figure I.13. Principe de sublimation du carbure de silicium [24]

I.5.3. Couches minces de SiC sur substrats Silicium :

Le coût extrêmement élevé des substrats SiC obtenus par sublimation, ainsi que leur relative fragilité, font que l'on préfère travailler sur couches minces. La meilleure alternative proposée actuellement est l'intégration sur substrat de Si. Mais elle rencontre bon nombre d'inconvénients, dus aux paramètres physiques des deux matériaux :

- Différence de paramètres de maille.
- Différence des coefficients de dilatation thermique.

Pour ce faire, l'építaxie semble la méthode la plus adaptée. Il s'agit d'une technique de croissance cristalline qui permet d'obtenir des couches dopées d'épaisseur contrôlée sur un substrat de même nature (homoépítaxie) ou de nature différente (hétéroépítaxie).

Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'építaxie du 3C-SiC. Cette méthode permet de mieux contrôler le dopage (le dopage résiduel est diminué d'un facteur 100, par rapport à la méthode précédente !), et de limiter la création de défaut de structure. En revanche, la vitesse d'élaboration chute à quelques $\mu\text{m/h}$. les principaux procédés existents sont les suivants :

I.5.3.1. Építaxie par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt par CVD consiste à décomposer des gaz dans une enceinte et à faire réagir les constituants décomposés avec la surface d'un substrat. Dans le cas du dépôt de SiC, la température élevée du dépôt suffit à décomposer les gaz. Le mélange le plus couramment utilisé pour déposer du SiC est $\text{SiH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$, dilué dans de l'hydrogène H_2 qui constitue le gaz porteur. Le silane et le propane contribuent, respectivement, à l'apport de silicium et de

carbone (gaz réactifs). La CVD permet de doper SiC *in-situ* en ajoutant de l'azote (dopage de type N) ou du trimethylaluminium (TMA : dopage de type P).

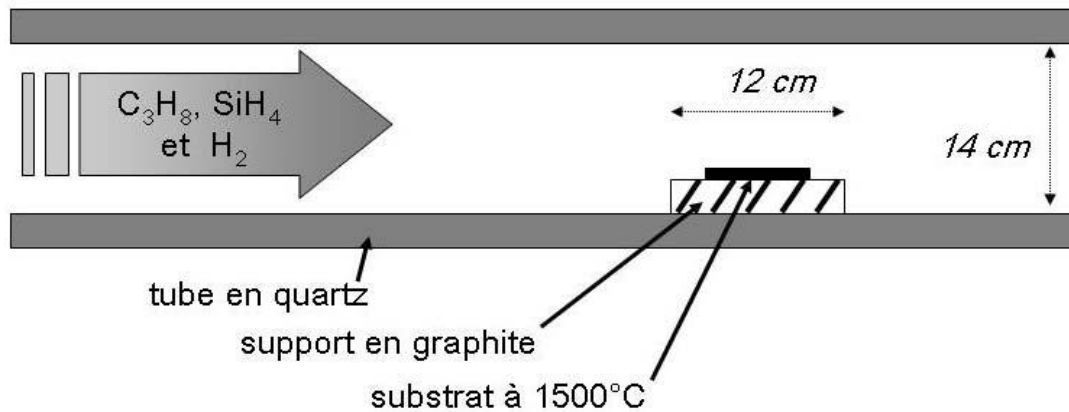


Figure I.14. Schéma du réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [5].

I.5.3.2. Épitaxie en phase liquide :

Bien que le SiC ne puisse être en phase liquide à pression atmosphérique, on peut obtenir des solutions saturées grâce à des solvants comme le silicium ou certains métaux. Le contact du substrat de Silicium, accompagnée d'une chute de température, entraîne la formation d'un dépôt de SiC à la surface du Silicium. Le dopage s'obtient en introduisant le dopant soit directement dans le bain d'épitaxie, soit dilué dans un gaz dans la chambre de réaction. Cette technique permet d'atteindre des vitesses de croissances relativement élevées (plusieurs dizaines de $\mu\text{m/h}$) à basse température (1500-1700°C). Des couches avec l'épaisseur variant de 0.1 à 5 ont été développées sur les substrats 4H-SiC. En revanche, elle introduit une forte inhomogénéité aussi bien en volume qu'en surface et l'élimination des solvants n'est pas chose aisée.

I.5.3.3. Epitaxie par jet moléculaire (MBE) :

Cette réaction a lieu sous ultra vide. Les précurseurs solides sont placés dans des creusets eux même placés dans des réceptacles munis d'une faible ouverture. Aussi, lorsque l'on chauffe les différents creusets, il en émane des vapeurs sous forme de jets moléculaires, dirigés vers le substrat cible. Certains éléments comme le carbone et le phosphore, difficile à sublimer, font l'objet d'installations particulières comme la GS-MBE (Gaz Source), ou la MO-MBE (Metal-Organic). La MBE présente l'avantage de pouvoir modifier facilement et précisément les débits gazeux. Aussi, on peut constater *in-situ* les modifications apportées grâce à l'ultra vide, aussi bien au niveau de la composition des couches (diffraction RHEED), que sur les vitesses de croissance (ellipsométrie...). Ces dernières, particulièrement basses (quelques centaines de nm/h), permettent de contrôler la croissance quasiment à l'échelle de

la couche atomique. De plus, les températures de dépôts sont extrêmement basses (entre 500 et 1000°C), comparées aux autres techniques. Toutefois, la mise en œuvre d'un tel procédé reste lourde, principalement à cause de l'ultravide et, si l'on ajoute les faibles vitesses de dépôt, il apparaît évident qu'une telle technique n'est pas adaptée au monde industriel.

I.6. Les défauts structuraux dans le SiC :

Les progrès réalisés par les techniques de sublimation ont permis l'élaboration de grands lingots de SiC de bonne qualité et ont rendu possible la commercialisation de substrats jusqu'à 75 mm de diamètre. La principale limitation la commercialisation des composants SiC porte sur la qualité du matériau dont la densité de défauts, tels que dislocations et micropipes, reste encore élevée [25].

I.6.1. Les micropipes :

Les macro-défauts appelés «micropipes» sont des défauts hexagonaux qui correspondent à des microtubes vides traversant le lingot de SiC, qui émergent à la surface au centre d'une spirale (figure 15).

Cette spirale se caractérise par une haute marche et indique la présence d'une dislocation vis. Le rayon de ces tubes varie de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Ces défauts sont générés pendant la croissance du cristal et le traversent entièrement, entraînant une détérioration de ses qualités électroniques [26].

Ces micropores se développent pendant la croissance du matériau essentiellement à partir de deux sources : les micro-pores déjà présents dans le germe cristallin utilisé lors d'une croissance par le procédé Lély modifié et les inclusions incorporées pendant la croissance (inclusions de carbone, de silicium ou d'impuretés) [27]. Les déformations locales du cristal induites par l'incorporation d'impuretés pendant sa croissance aboutissent à la formation de dislocations-vis ou de micro-pores.

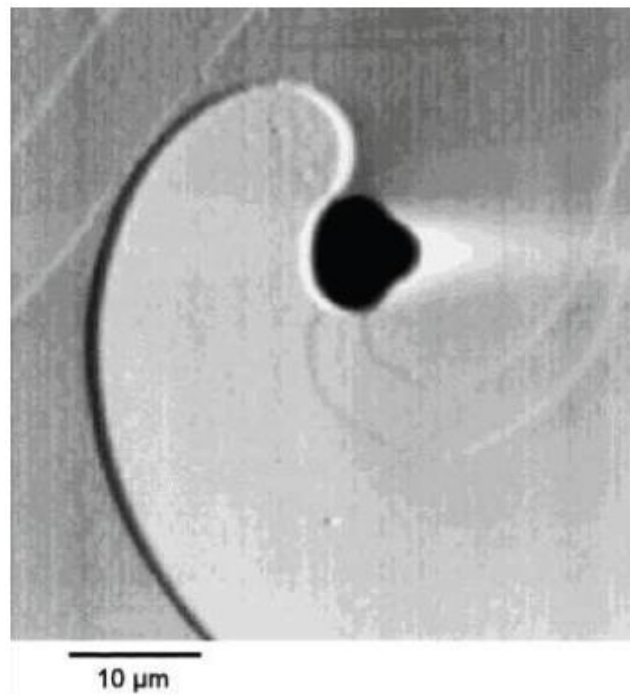


Figure I.15 : Micro-pore.

La micrographie de la figure 16 rassemble quelques défauts de SiC.

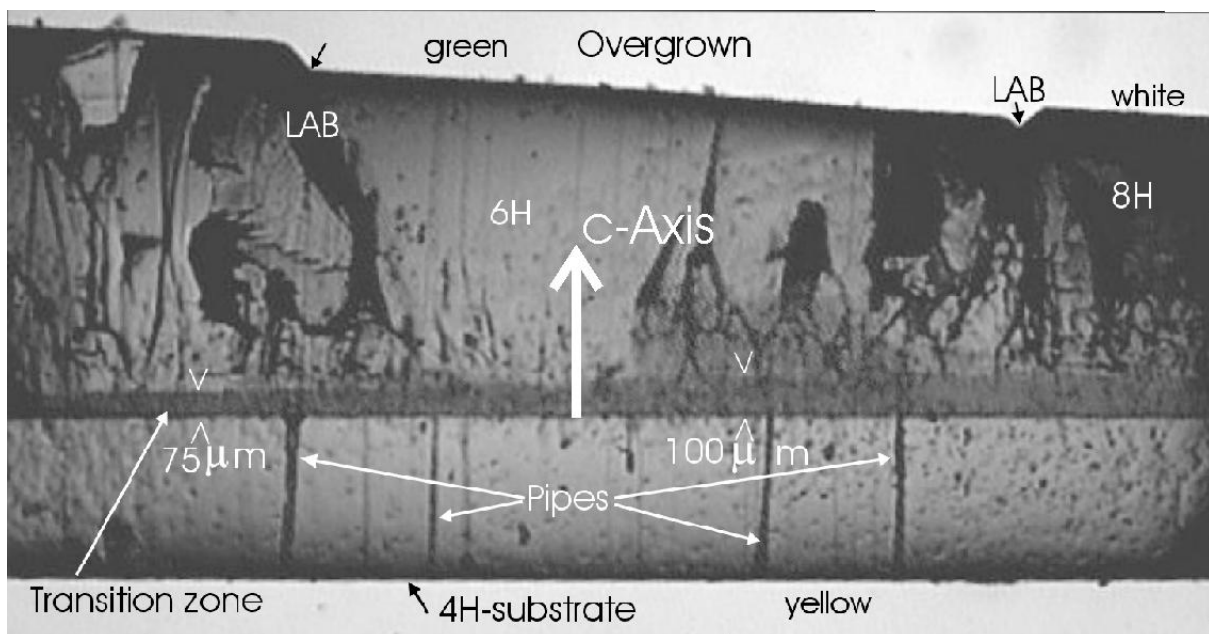


Figure I.16. Micrographe (MET) de quelques défauts de sic [28].

I.6.2. Les dislocations :

La commercialisation des dispositifs SiC reste limitée par la présence des défauts structuraux autres que les micropipes. Dans le SiC comme dans les autres types de cristaux, il existe deux grandes familles de dislocations : les dislocations « vis » et les dislocations « coin ». En particulier, les dislocations vis qui sont présentes en densité très importante dans le matériau SiC (entre 10^3 et 10^5 par cm^{-2}) [29]. La formation des dislocations dans les cristaux SiC a été étudiée par plusieurs auteurs. D'après Dudley et al., la nucléation des dislocations

vis peut se produire à partir des inclusions telles que les particules de graphite ou les gouttes de silicium qui s'incorporent dans le matériau SiC pendant la croissance. Dans tous les cas, une dislocation est une voie privilégiée de migration des impuretés, métalliques par exemple, vers l'intérieur du cristal et la couche active du composant. Ce mécanisme de migration est susceptible d'affecter la durée de vie des composants.

I.6.3. Fautes d'empilement :

Les fautes d'empilement résultent d'un changement dans la séquence d'empilement des couches atomiques du cristal. Dans le carbure de silicium, elles apparaissent dans le plan (0001) sous forme de triangles isocèles possédant un angle de 120° à l'opposé de leur base [30].

La formation de ces défauts peut être due à la déformation plastique du matériau, qui se traduit par un glissement d'une dislocation-coin parfaite parallèle au plan de base qui prend alors un caractère vis. Cette dislocation-vis se sépare en deux dislocations partielles dont l'une s'éloigne de l'autre, engendrant ainsi une faute d'empilement entre elles [31].

Ces fautes d'empilements constituent des centres de recombinaison responsables de la chute dramatique de la durée de vie des porteurs minoritaires et donc de l'augmentation de la chute de tension en régime direct pour les diodes bipolaires. La création spontanée et la migration de fautes d'empilement en régime de polarisation direct de composants bipolaires est accusée d'être à l'origine de la dégradation observée des performances de ces types de composant.

I.7. Utilisation du carbure de silicium :

Le carbure de silicium peut être utilisé pour la fabrication de modules d'échangeur thermique à cause de son excellente conductibilité thermique, d'élément chauffant dans les fours, de pièces de frottement dans le domaine de la tribologie, comme abrasif ou bien même encore dans le domaine du spatial avec la fabrication de miroirs de télescope (ex : HERSHEL).

On fait aussi appel au carbure de silicium lorsque les métaux tels les superalliages ne peuvent plus correspondre aux applications souhaitées notamment à hautes températures supérieures à 1150°C [12].

Récemment, il a été introduit comme matériau de structure dans la fabrication des Filtres à Particules (FAP) dans les réactions de piégeage et de combustion des suies des moteurs Diesel [20].

Aussi, pendant de nombreuses années, les applications de SiC se limitent-elles à l'exploitation de ses propriétés mécaniques exceptionnelles ainsi que de sa résistance à la

température et aux agents chimiques corrosifs pour la réalisation de céramiques de revêtement.

On peut citer quelques domaines d'application du SiC ci-dessous [32] :

Thermomécanique : turbines, moteurs, aubes, soupapes, tuyères.

Thermique : fibres réfractaires, échangeur de chaleur (échangeur thermique pouvant fonctionner à 1400°C (Société Céramiques et Composites)).

Mécanique : abrasion (sous forme de poudres, ou agglomérés, et liés entre eux sous forme de meules, de papiers abrasifs...), frottement et usure (joints de pompe à eau d'automobile), joints d'étanchéité (bague d'étanchéité de pompes à eau pour l'industrie automobile), buses, paliers, roulements (frottement et usure), abrasif.

Électriques : la réalisation d'éléments chauffants de fours électriques à haute température (propriétés de conductivité ou de semi-conductivité)

Électronique : dopé avec de l'oxyde de béryllium isolant (substrats et boîtiers), semiconduction (thermistance, varistance et élément chauffant).

Nucléaire : encapsulation, protection.

Chimique : réacteurs chimiques en pétrochimie.

Deuxième chapitre

Matière première et techniques expérimentales

Au cours de ce travail, nous avons utilisé des techniques d'élaboration et de caractérisation que nous décrirons par la suite. Après avoir présenté la matière première utilisée, nous décrirons les dispositifs et techniques d'élaboration et de caractérisation des produits finis

II.1. Matières premières :

II.1.1. Le Silicium Si :

Dans un cristal idéal de silicium les atomes sont arrangés selon la structure diamant avec une distance inter-atomique de $d = 2.35 \text{ \AA}$. La liaison entre les atomes les plus proches est de caractère covalent [33].

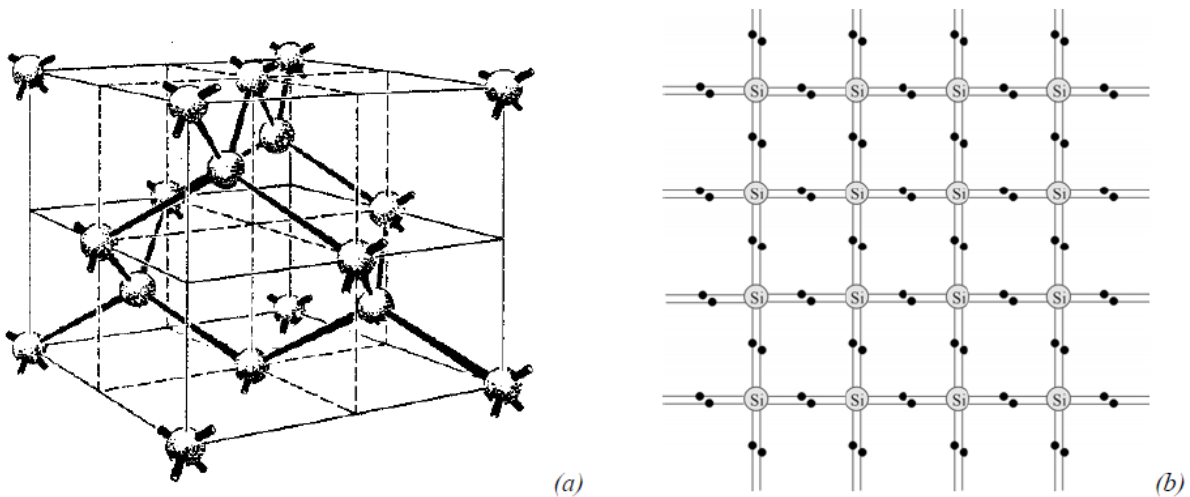


Figure II.1. a) Structure cristalline du Si; b) représentation bidimensionnelle du cristal de silicium. Chaque atome de silicium forme quatre liaisons avec ses premiers voisins et apporte un électron par liaison. [34]

Pour synthétiser le carbure de silicium SiC, nous avons utilisé une poudre commerciale de silicium de PROLABO (Si 99,99%) et une poudre de graphite de Riedel-de Haën. La poudre de silicium de départ a été analysée par DRX et le spectrogramme (figure II.2) ne révèle que les pics du silicium.

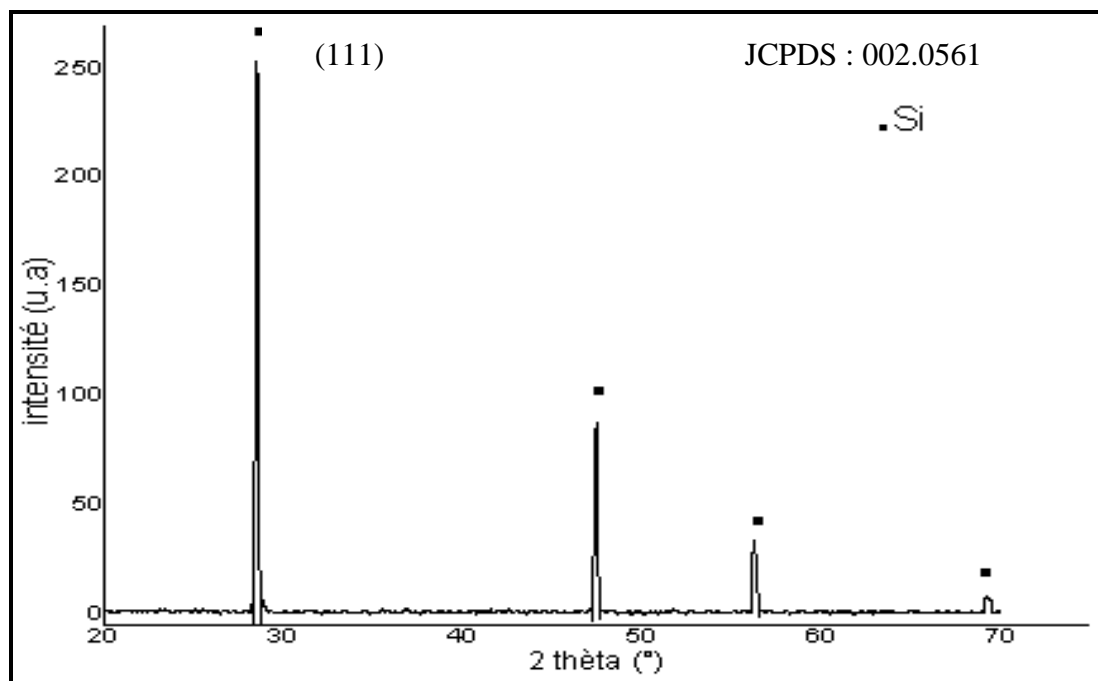


Figure II.2. Spectre de diffraction de la poudre de silicium.

La poudre de silicium a été également observée par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires. La micrographie représentée sur la figure III.3, montre que la poudre présente une large répartition granulométrique et que les grains ont une forme polyédrique.

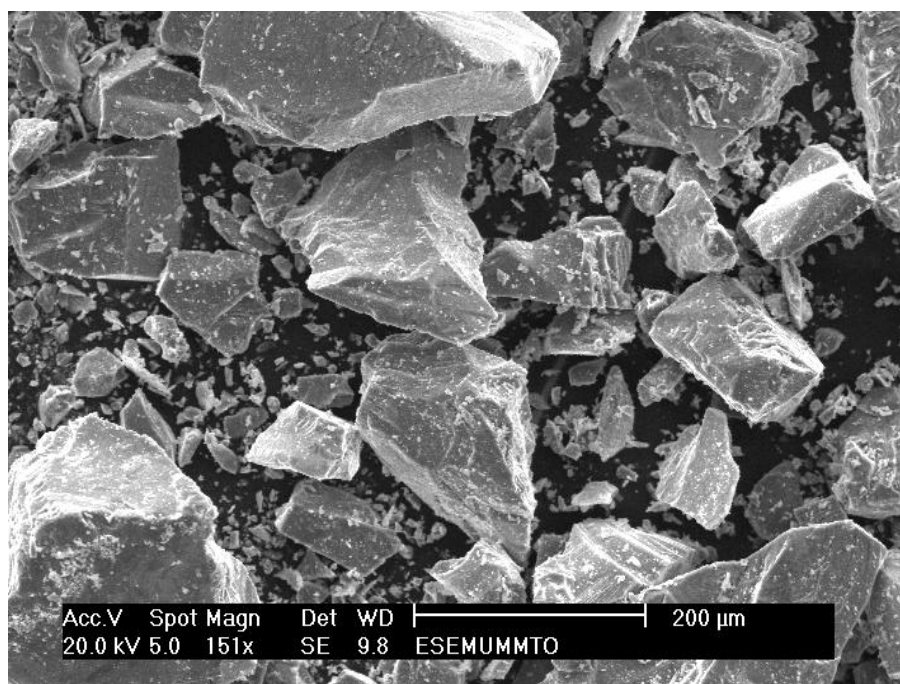


Figure II.3. Micrographie des particules de la poudre de silicium.

L'analyse EDS-X de la poudre (figure II.4) confirme le résultat obtenu par DRX et ne révèle que le pic de silicium.

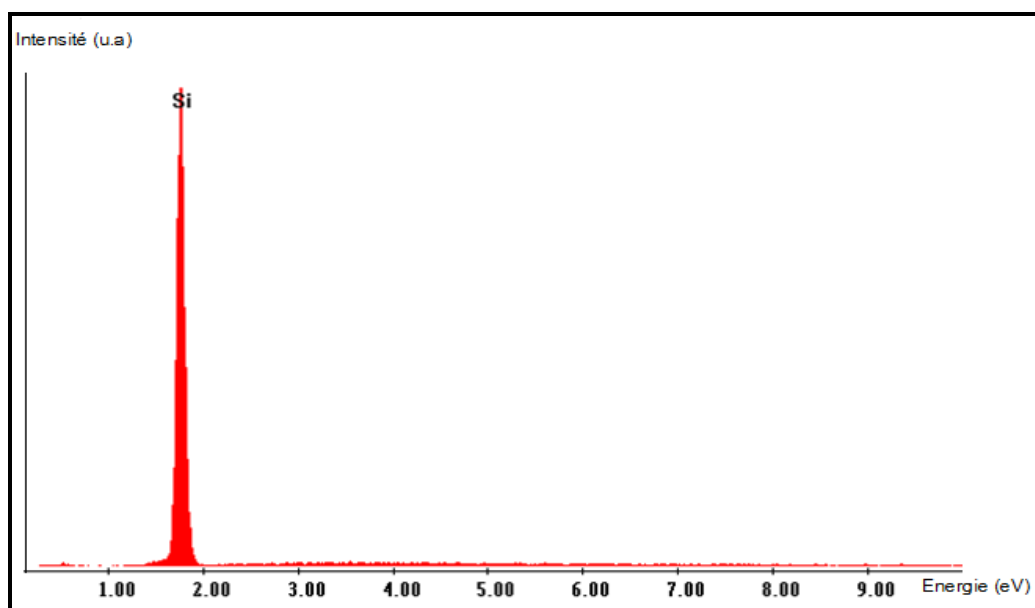


Figure II.4. Résultats d'analyse globale de la poudre de silicium

II.1.2. L'Aluminium Al :

C'est un métal argenté et malléable, de numéro atomique $Z=13$ $M=26.974$; il est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité qui est de 2,7. Il a une température de fusion relativement basse, de l'ordre de 660°C.

L'analyse par diffraction de rayons X de la poudre d'aluminium, MERCK, de pureté Al 99.9%, montre que des pics d'aluminium (figure III.5), ce qui confirme la pureté du produit, selon la limite de détection de rayons x.

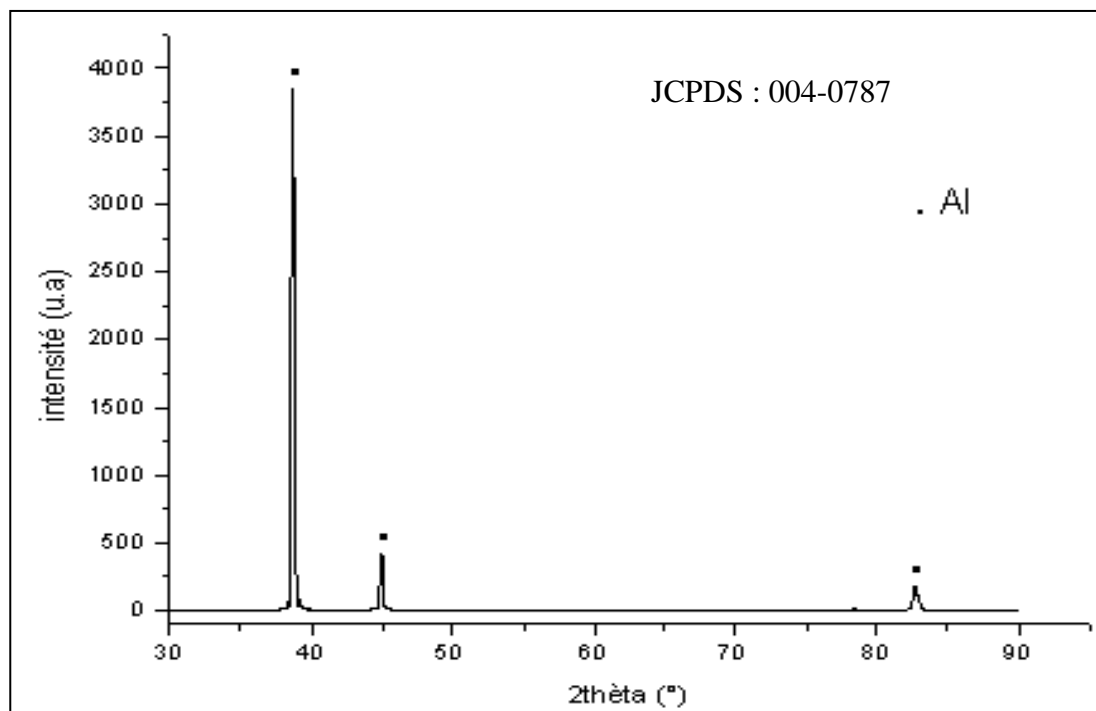


Figure II.5 Spectre de diffraction de la poudre d'aluminium.

II.1.3. Le Cuivre Cu :

Le cuivre est un métal très ductile, à point de fusion relativement élevé (1083°C), excellent conducteur de l'électricité et de la chaleur. La poudre de cuivre utilisée est une poudre commerciale, MERCK, à 99,5% de pureté.

II.2. Techniques d'élaboration :

Afin de réaliser notre travail, nous avons utilisé la technique du broyage à haute énergie et des traitements thermiques.

II.2.1. Broyage à haute énergie :

Contrairement au broyage classique utilisé pour réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficiles, voire impossibles à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification.

Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie [35]: on parle de mécanosynthèse ("mechanical alloying" en anglais), quand les poudres initiales ont

une composition différente de celle(s) d'arrivée, et de broyage mécanique "mechanical milling", dans le cas où la composition de la poudre initiale est la même que celle d'arrivée.

II.2.1.1. Principe :

Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre, ou un mélange de poudres, et des billes contenues dans une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont à plusieurs reprises soudés, fracturés et ressoudés, conduisant à un mélange, intime à une échelle extrêmement fine, des différents constituants [36].

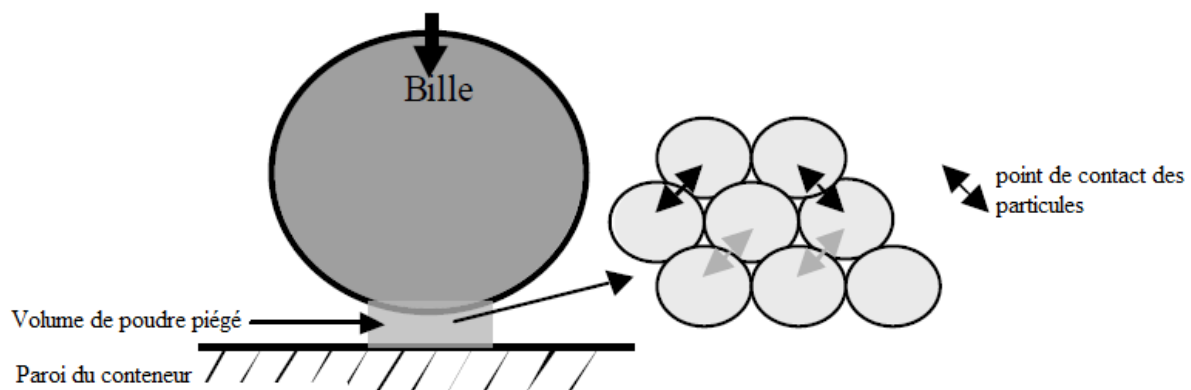


Figure II.6. Volume de poudre piégé au cours d'un choc bille-paroi du conteneur [37]

Des transformations de phases, qui proviennent en général des chocs mécaniques intervenant lors du broyage, peuvent donc se produire [38].

La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations [39].

❖ Paramètres influençant la nature du produit obtenu par broyage haute énergie :

Certains paramètres ont un impact sur la nature du produit final obtenu par le broyage. Les poudres issues de la synthèse peuvent être contaminées à différents niveaux. L'origine de ces contaminations peut être multiple.

En général les contaminations principales dépendent des facteurs suivants :

- **Temps de broyage :** lors d'un broyage long, la température à l'intérieur de l'enceinte peut atteindre des valeurs avoisinant 400-450°C
- **La nature des équipements de broyage :** Le type de matériau utilisé pour la fabrication des jarres et des billes est très important lors du broyage puisque à chaque impact des billes sur les parois des jarres, des particules peuvent se détacher et

s'incorporer dans le matériau final. Ainsi le matériau constituant les jarres et les billes peut être la source de contamination pour la poudre.

- **Atmosphère de broyage :** certaines poudres telles que celles des métaux, carbures, nitrures, peuvent être réactives au contact de l'atmosphère oxydante et de la température qui règne dans l'enceinte de broyage. Afin d'éviter un tel inconvénient, il est indispensable de travailler en atmosphère inerte telle que l'Argon ou l'Hélium.

II.2.1.2. Conditions expérimentales :

Le broyage des poudres a été effectué dans un vibrobroyeur de type SPEX 8000. Le conteneur de broyage est fixé dans un compartiment solidaire d'une came de forme chanfreinée transformant le mouvement de rotation du moteur électrique, de 1725 tr/min de vitesse, en un mouvement vibratoire. Le mouvement du conteneur est rendu vibratoire dans les trois directions de l'espace avec une grande amplitude grâce à un système de ressorts sur lequel le système est fixé. La figure II.7 schématise le principe du broyeur SPEX 8000.

Nous avons utilisé trois billes en carbure de tungstène, de masse totale 26,78505 g, dans un conteneur ayant un revêtement intérieur en carbure de tungstène, de volume 50 ml. Une fois le conteneur solidement fixé dans son compartiment, le broyeur est fermé puis programmé au moyen d'une minuterie permettant d'introduire la durée de broyage en minutes.

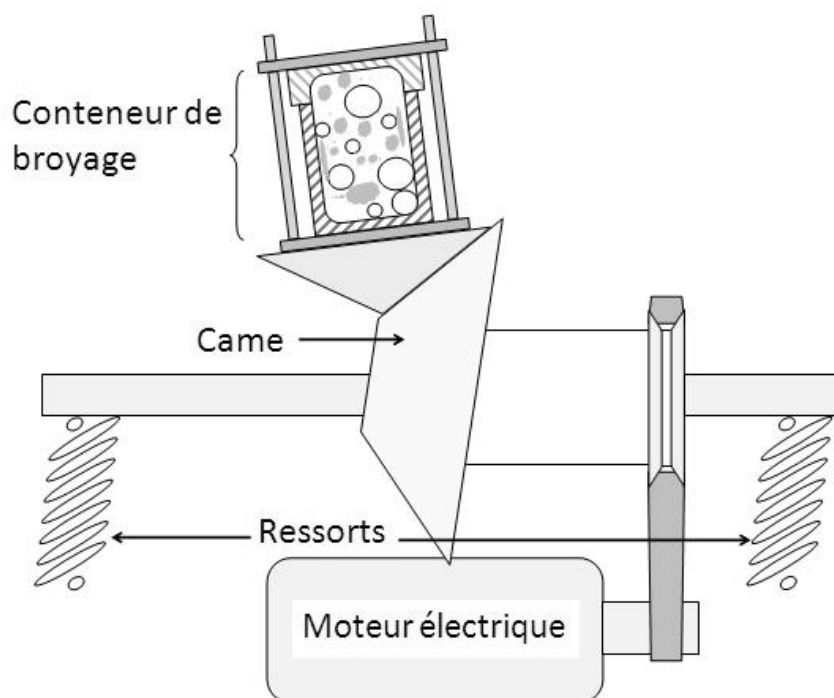


Figure II.7. Schéma de principe du vibrobroyeur SPEX 8000.

II.2.2. Traitement thermique :

Le traitement des poudres est réalisé dans un four électrique horizontal, permettant de réaliser des traitements sous vide ou sous atmosphère contrôlée et d'atteindre des températures élevées de l'ordre de 1400°C.

Le four est constitué d'un résistor en SiC et d'un tube laboratoire en Alumine étanche, dans lequel on peut réaliser un vide primaire de l'ordre de 10^{-3} Atm. Les traitements thermiques ont été effectués soit en atmosphère d'Argon ou d'Azote. Un système de bulle à bulle permet de maintenir la pression de 01 Atmosphère à l'intérieur du tube laboratoire.

Après avoir placé l'échantillon dans une nacelle en alumine, on le met dans le tube, au moyen d'une tige, de sorte qu'il soit dans la zone chaude.

La température à atteindre est fixée par un régulateur. Un thermocouple est placé au niveau de la paroi extérieure de tube, permet de mesurer la température atteinte dans le tube laboratoire.

I.2.3. Presse hydraulique :

La presse hydraulique qui exerce une force de compression pouvant atteindre 156 000 N, permet d'élaborer des pastilles pour les traitements thermiques.

La pastilleuse est constituée d'un corps cylindrique de diamètre intérieur 13 mm dans lequel coulissent deux pistons.

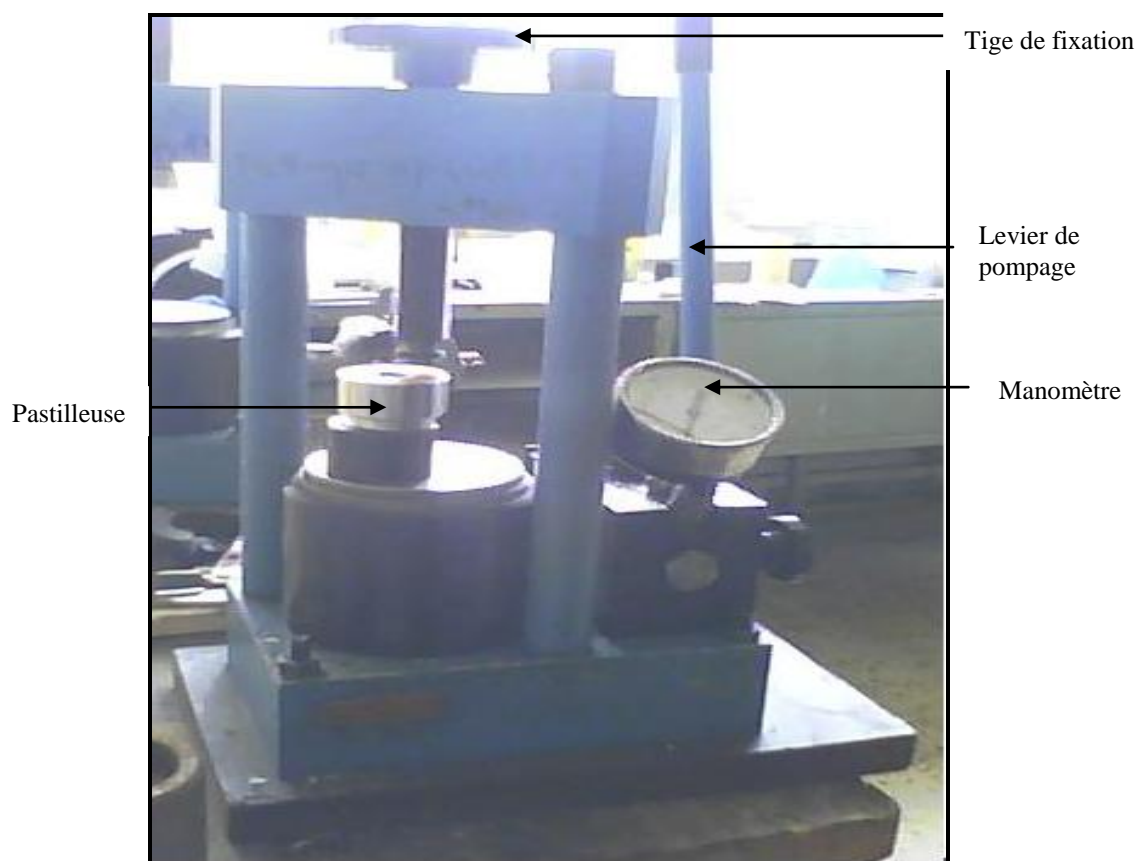


Figure II.8. Presse hydraulique.

Les principales étapes du procédé de mise en forme des pastilles par compression peuvent être décrites en quatre phases : remplissage de la matrice, compression ou charge, décharge ou retrait du poinçon puis éjection.

Après le remplissage de la matrice, le poinçon supérieur vient s'enfoncer dans la matrice par le levier de pompage. Cet enfoncement est contrôlé par un déplacement imposé par le levier de pompage, et permet de densifier la poudre et de la mettre en forme de comprimé. L'éjection est réalisée par remontée du poinçon inférieur.

II.3. Techniques de caractérisation :

II.3.1. Diffraction des rayons X :

L'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases formées suite aux broyages et traitements thermiques. Cette analyse est effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type BRUCKER D8 AXS.

II.3.1.1. Principe de fonctionnement :

L'appareil est muni d'un tube à anticathode de cuivre et filtre de nickel produisant un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde de 1,5409 Å. Les électrons projectiles de tube sont accélérés par une tension de 40 kV fournie par un générateur. Cet ensemble tube et générateur est refroidi par un circuit d'eau qui est relié lui aussi à un circuit frigorifique pour maintenir la température de tube constamment au voisinage de 20°C.

L'échantillon à analyser est placé dans le porte échantillon disposé sur le goniomètre. L'échantillon subit une rotation à l'aide d'un « spimer » afin d'éviter les orientations préférentielles sur le spectrogramme.

Les rayons X émis par le tube à rayons X tombent sur l'échantillon qui à son tour les renvoie sur le détecteur qui mesure instantanément l'intensité du rayonnement diffracté. Le tube et le détecteur se déplacent dans des sens opposés suivant un cercle décrit autour de l'échantillon.

Le principe est basé sur la relation de Bragg [40], qui est décrite ci-dessous,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Avec

λ : longueur d'onde du faisceau incident.

θ : angle de diffraction (rad).

d_{hkl} : distance interréticulaire entre deux plans d'une famille hkl.

n : ordre de diffraction (entier positif).

Le diffractomètre est piloté par un microordinateur comprenant les logiciels de commande, d'enregistrement et de traitement des résultats.

Le logiciel Diffract Plus permet d'introduire les paramètres d'analyse (temps d'exposition, le pas de rotation du détecteur, l'intervalle de balayage, etc. Pour nos analyses, l'intervalle choisi est de 20 à 70° avec un pas de 0,02 degré/seconde.

Le logiciel EVA permet le dépouillement du spectre et l'analyse des résultats.

II.3.1.2. Dépouillement du spectre :

À la fin de l'expérience, nous obtenons le fichier de données (point Raw) contenant les valeurs des intensités diffractées en fonction de l'angle de diffraction de 2θ . Pour exploiter les

résultats, on utilise le logiciel EVA, destiné à ouvrir le fichier enregistré sous extension (point Raw).

Les diagrammes obtenus sont lissés, et les pics sont indexés à l'aide du logiciel EVA qui permet d'identifier les phases par comparaison à des fichiers de la base de données JCPDS réalisée par ASTM (American Society of Testing and Material).

II.3.2. La microscopie électronique à balayage :

Pour l'analyse microstructurale, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type PHILIPS ESEM XL30 à filament de tungstène. Il est couplé à un système complet de microanalyse (spectromètre par dispersion d'énergie) EDS-X (Energy Dispersive of X-Rays). La tension appliquée est généralement de 20 kV.

II.3.2.1. Principe de fonctionnement :

L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal.



Figure II.9. Microscope Électronique à Balayage de type PHILIPS ESEM XL30.

Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles "condenseur" focalise sur un diaphragme.

Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- Rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie;
- Émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon ;
- Émission de rayons X ;
- Émission de photons UV-visible ;
- Écoulement d'un courant vers la masse.

II.2.2.2. L'image en électrons secondaires :

Les électrons secondaires (SE) sont des électrons des couches électroniques supérieures des atomes de surface de l'échantillon qui ont été arrachés par le faisceau incident et ils ont une faible énergie. Les électrons émis vont former une image topographique du matériau.

Dans ce mode d'émission, un point de l'image est d'autant plus clair que le point de l'objet émet plus d'électrons. La meilleure résolution en électrons secondaires est obtenue avec des éléments lourds.

II.2.2.3. L'image en électrons rétrodiffusés :

Les électrons rétrodiffusés (BSE) sont des électrons du faisceau incident qui ressortent du matériau après plusieurs collisions avec des atomes de celui-ci. Le contraste obtenu est donc fonction du numéro atomique des éléments présents. Un élément lourd donnera un signal intense et donc une zone claire; un élément léger donnera un signal faible et donc une zone sombre, en quelque sorte une cartographie de numéro atomique. Ce mode de fonctionnement nécessite une surface plane pour minimiser le contraste dû au relief.

II.2.3. La microanalyse X

La microanalyse X permet une analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence.

Lorsqu'un faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon à analyser, des électrons des niveaux de cœur sont éjectés. Les photons X sont caractéristiques de la transition et donc de l'élément concerné.

Les électrons du faisceau incident qui possèdent une énergie supérieure à l'énergie (seuil) de liaison d'un électron sur l'orbite n ($n=K, L, M, \dots$) autour du noyau sont notamment

susceptibles d'ioniser l'atome. Cet événement peut être détecté par émission d'un photon X d'énergie caractéristique lors du retour de l'atome à son état fondamental (désexcitation) : un électron d'une couche supérieure à la couche ionisée ($n' > n$) retombe sur la couche n . Il gagne une énergie $E_{RX} = E_{n'} - E_n$ qui est cédée sous forme d'un photon X caractéristique de l'atome cible. L'indexation des raies se fait soit en énergie (eV) soit en longueur d'onde associée (Å ou nm), selon la relation $\lambda = hc/E$, (λ longueur d'onde, h constante de Planck, c vitesse de la lumière et E énergie cinétique). Ces raies caractéristiques se superposent au spectre d'émission continu de rayons X. L'émission X émergente provient d'un volume d'interaction électrons-échantillon appelé poire de diffusion. Sa dimension (de l'ordre du μm^3) et sa forme dépendent de l'énergie primaire et de la densité de l'échantillon.

Troisième chapitre

Résultats expérimentaux

Ce chapitre comporte les résultats des expériences menées au cours de ce travail.

Les résultats du broyage et du traitement thermique des mélanges stœchiométriques (70%Si, 30%C) et non stœchiométrique (50%Si, 50%C) sont à présenter comme suit :

III.1. Échantillons stœchiométriques (70%Si-30%C) :

Des mélanges stœchiométrique (70%Si, 30%C) ont été traités à différents temps de broyage et à différents traitements thermiques.

III.1.1. Influence du temps de broyage :

III.1.1.1. Échantillon (Si-30%C) broyé 10h :

Après un broyage, sous vide primaire, de 10h de la poudre (Si-30%C), cette dernière a été observée par microscope électronique à balayage. La micrographie de la figure III.1 met en évidence des grains arrondis et des agglomérats.

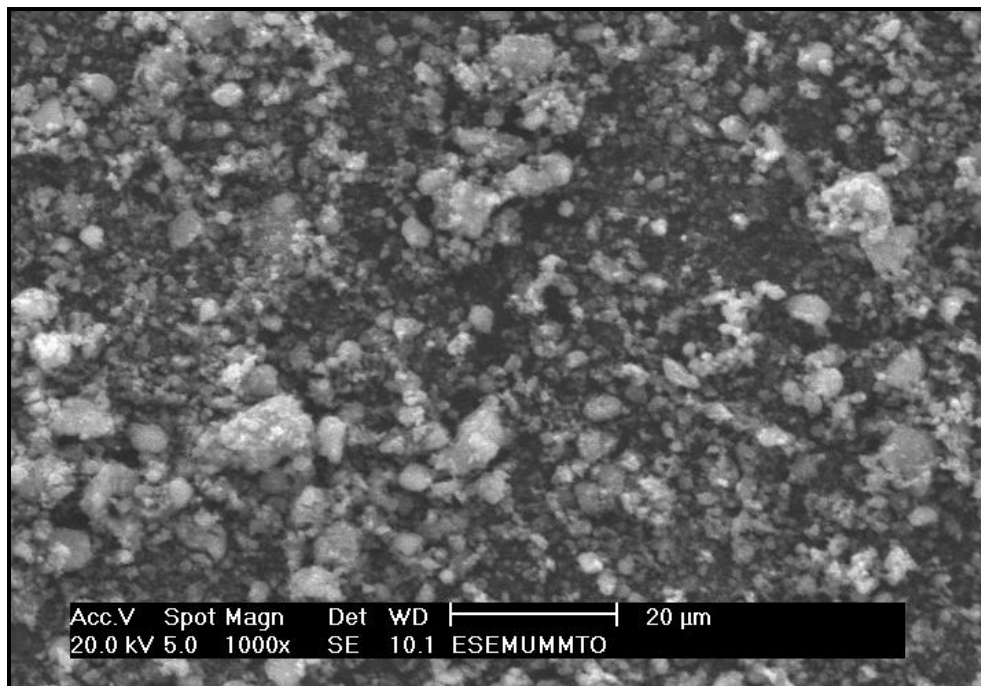


Figure III.1. Micrographies d'échantillon (Si-30%C) broyé 10h.

L'analyse globale EDS-X de l'échantillon (Si-30%C) broyé 10h permet d'identifier et de quantifier la composition de cet échantillon. Elle a révélé la présence d'une phase majoritaire de silicium avec 73,67% en masse, et une quantité de 18,43% d'oxygène plus importante que celle de carbone qui est de 7,80% .

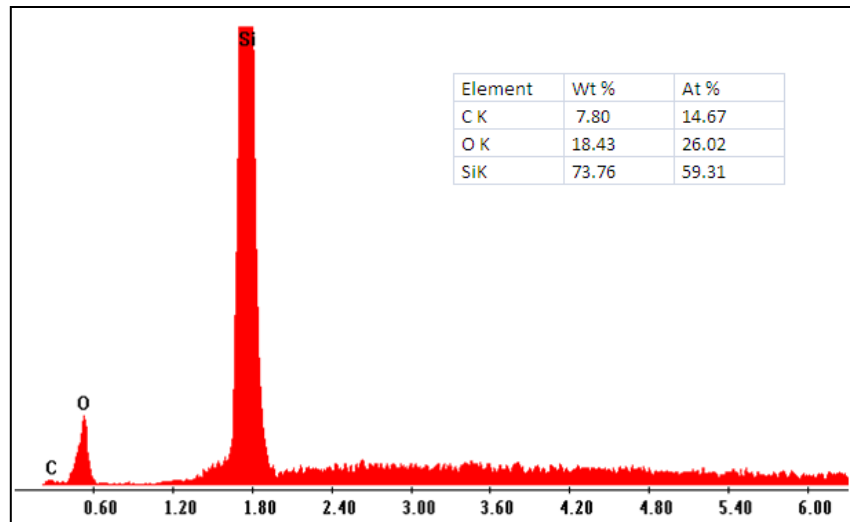


Figure III.2. Résultats d'analyse globale EDS-X d'échantillon (Si-30%C) broyé 10h.

III.1.1.2. Échantillon (Si-30%C) broyé 60h :

La micrographie et l'analyse global EDS-X de la poudre (Si-30%C) broyée 60h est donnée par la figure III.3, montrant la présence des grains arrondis et des agglomérats dont la taille est plus importante que dans le cas de broyage pendant 10h de temps. L'analyse par la technique EDS-X confirme la présence de l'oxygène dont la proportion est de 16,39% et nettement supérieure à celles du carbone qui est de 4,35%.

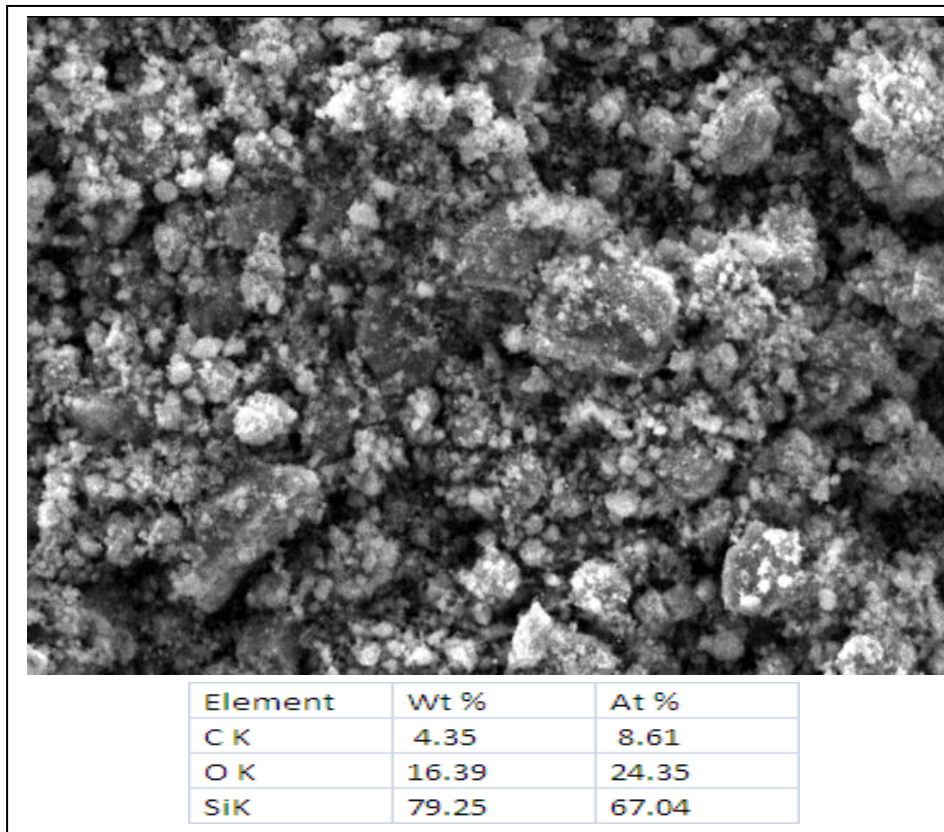


Figure III.3. Micrographies et résultats d'analyse globale EDS-X d'échantillon (Si-30%C) broyé 60h

Les échantillons broyés 10h et 60h ont été analysés par DRX et les spectrogrammes sont rapportés sur la figure III.4. Après 60h de broyage les pics de la phase SiC sont les plus intenses et le silicium est inexistant alors qu'il persiste au bout de 10h de broyage. Outre ces deux composés, la phase SiO₂ variété (cristobalite α -SiO₂) fait son apparition et ses proportions augmentent avec le temps de broyage.

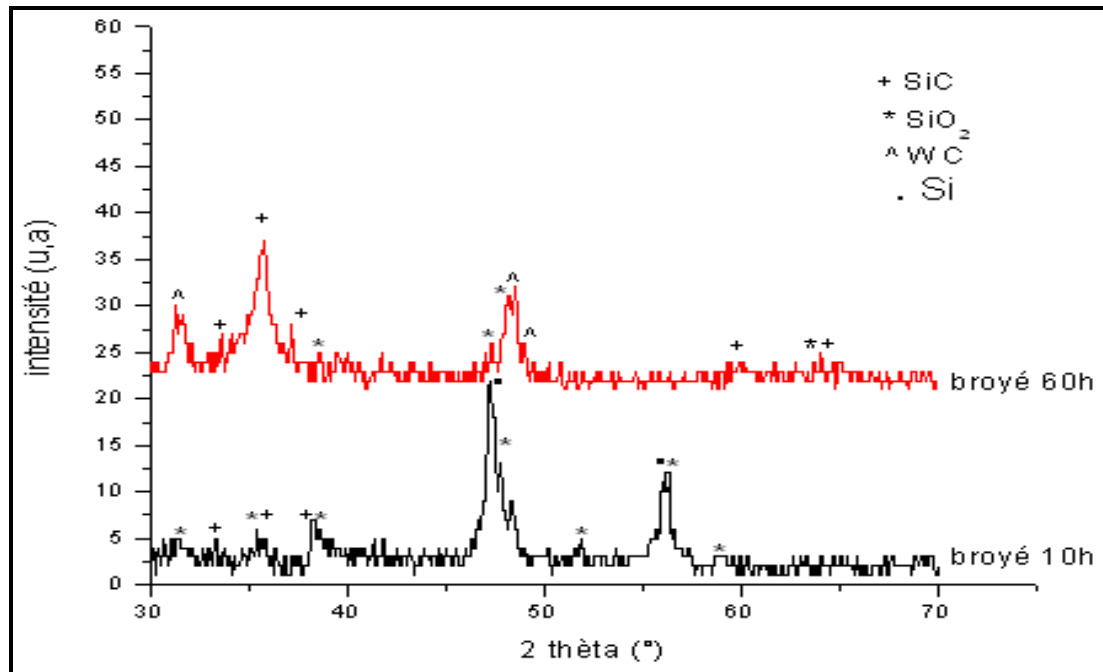


Figure III.4. Spectres de diffraction de Rx des échantillons (Si-30%C)
broyés 10h et 60h

Il semble que le silicium libre aurait réagi avec l'oxygène restant dans le conteneur, la présence de ce dernier étant imputable au vide primaire et à l'étanchéité du conteneur.

La présence de WC, uniquement dans l'échantillon broyé 60h, traduit une contamination de la poudre par le conteneur.

Par ailleurs les pics de diffraction du silicium se sont élargis par rapport à ceux de la poudre de départ, ce qui traduit la présence de micro-contraintes au sein des mailles et la diminution des domaines cohérents dans les grains [41].

III.1.2. Influence du traitement thermique :

Des mélanges de poudres broyés 10h ont été traités, sous vide dynamique, aux températures 1000, 1300 et 1400°C pendant 3h. Après le traitement thermique, les échantillons ont été analysés par DRX.

III.1.2.1. Traitement thermique à 1000°C :

La figure ci-dessous représente le spectre de diffraction de rayon X de la poudre (Si-30%C) broyée 10h, traitée à température de 1000°C pendant 3heures.

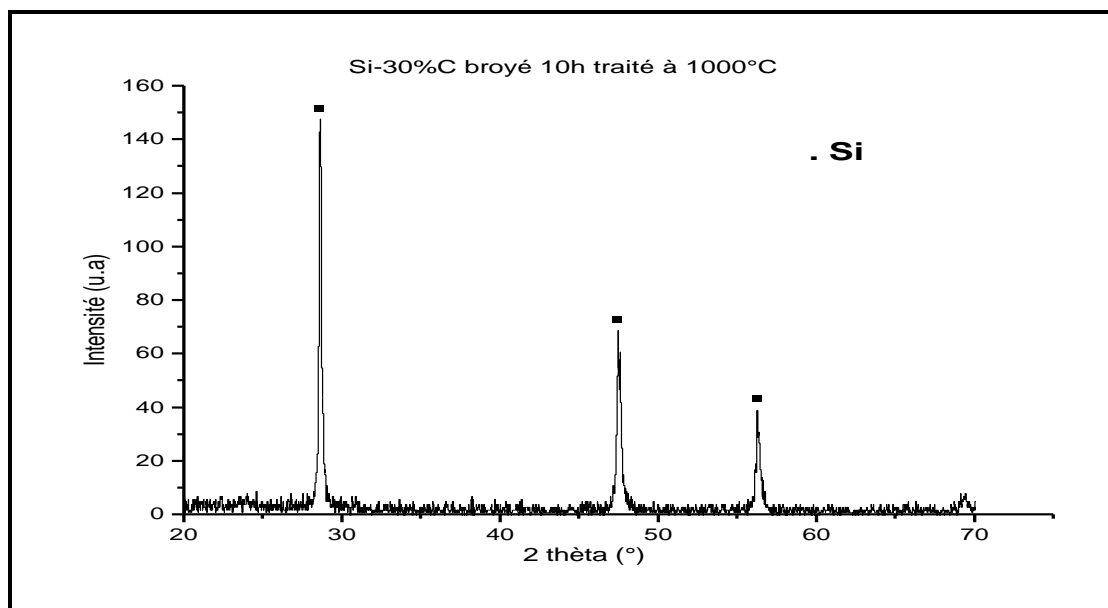


Figure III.5. diffractogramme d'échantillon (Si-30%C)
broyé 10h, traité à 1000°C.

Ce diffractogramme ne révèle que des pics de silicium Si.

III.1.2.2. Traitement thermique à 1300°C :

Le résultat d'analyse de la poudre (Si-30%C) broyée 10h et traitée à 1300°C, dans les mêmes conditions que la précédente, est donné par la figure ci-dessous.

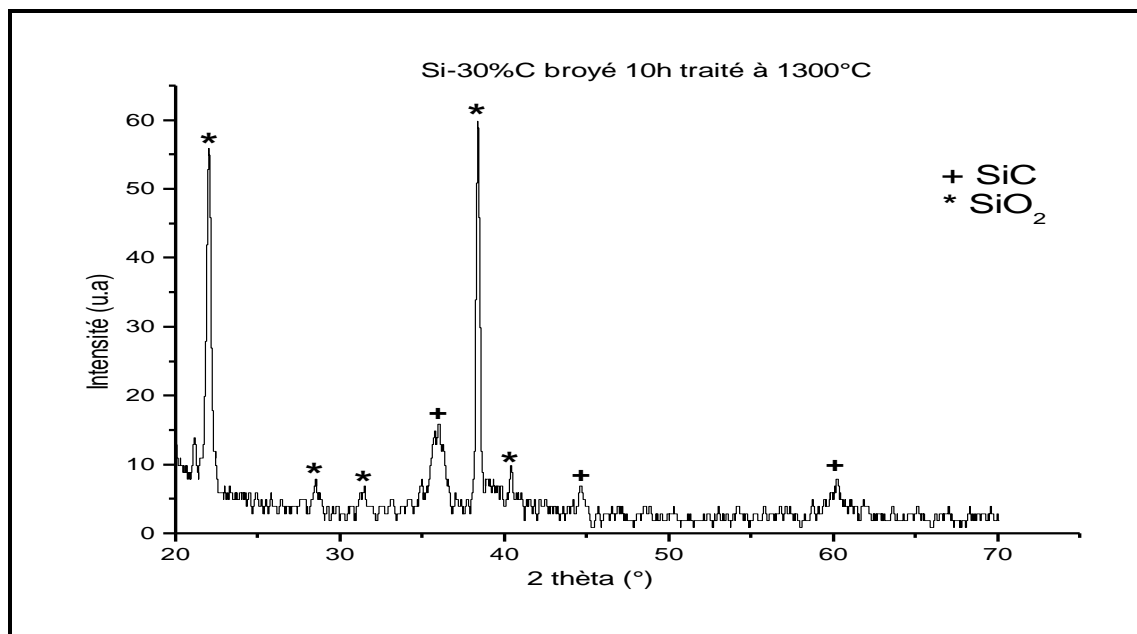


Figure III.6. Diffractogramme d'échantillon (Si-30%C)
broyé 10h, traité à 1300°C.

Après un traitement thermique à 1300°C, on remarque l'apparition des pics du carbure de silicium SiC et de la silice SiO₂, ainsi que la disparition des pics du silicium.

III.1.2.3. Traitement thermique à 1400°C :

La figure ci-dessous présente le diffractogramme de la poudre (Si-30%C) broyée 10h traitée à 1400°C, sous vide, pendant 3heures.

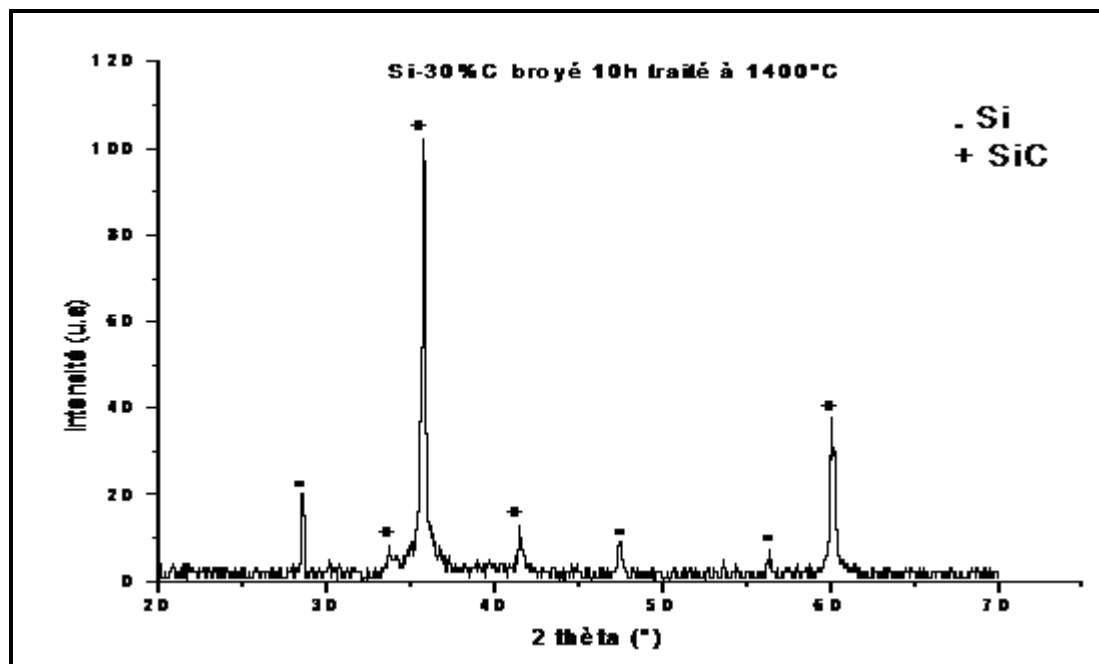


Figure III.7. Spectres de diffraction de Rx d'échantillon (Si-30%C) broyé 10h, traité à 1400°C.

Le spectre de diffraction de rayons X, de la poudre broyée 10h et traitée à 1400°C, a révélé l'apparition des nouveaux pics du carbure de silicium SiC, la disparition de quelques pics de la silice SiO₂, ainsi que la réapparition des pics du silicium.

Afin de comparer les résultats des traitements thermiques, nous avons superposé les spectres de diffraction de ces échantillons. La figure III.8 montre la superposition des spectres de diffraction des poudres (Si-30%C) broyées 10h traitées à différentes températures.

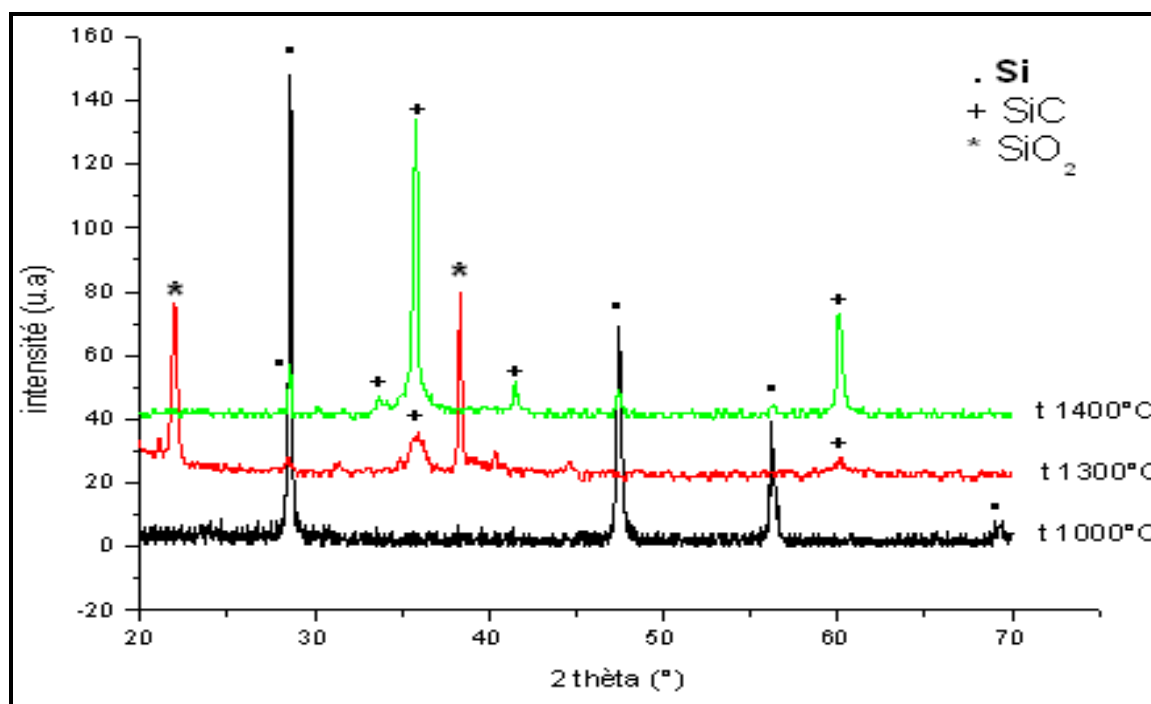


Figure III.8. Spectre de diffraction des poudres (Si, 30%C)
broyées 10h traitées à différentes températures.

On note qu'à la température de 1000°C les pics de carbure observés après le broyage n'apparaissent plus et seuls ceux caractérisant le silicium sont révélés. Un tel résultat laisse à penser que le carbure formé lors du broyage est un composé métastable qui a subi une démixtion lors du traitement thermique.

A la température de 1300°C les pics du carbure apparaissent mais leurs intensités relatives sont nettement plus faibles que celles de la silice.

Il faut atteindre la température de 1400°C pour que le carbure de silicium soit la phase majoritaire dans la poudre.

Les pics de diffraction du carbure formé à 1400°C sont moins larges que ceux obtenus après le broyage ce qui traduit la libération des micro-contraintes, accumulées lors du broyage, au sein des mailles et une bonne cristallinité du carbure formé.

III.1.3. Influence du temps de broyage :

Des poudres broyées (1h, 10h, 60h) et non broyées ont été traitées, sous vide primaire dynamique, à la température de 1400°C pendant 1h 30mn, ensuite elles ont été caractérisées par DRX.

III.1.3.1. Échantillon (Si-30%C) non broyé traité à 1400°C :

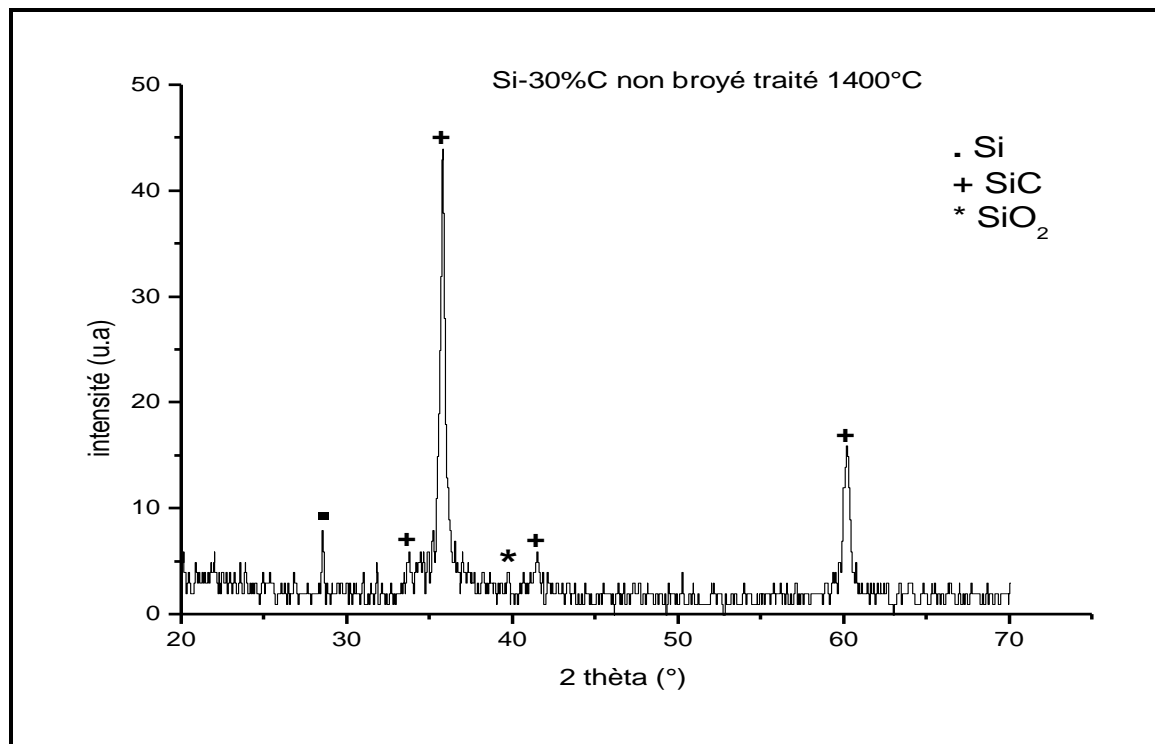


Figure III.9. Spectres de diffraction de Rx d'échantillon (Si-30%C) non broyé, traité à 1400°C.

Le diffractogramme montre la présence des pics du silicium libre, du carbure de silicium SiC et de la silice SiO₂.

III.1.3.2. Échantillon (Si-30%C) broyé 1h traité à 1400°C :

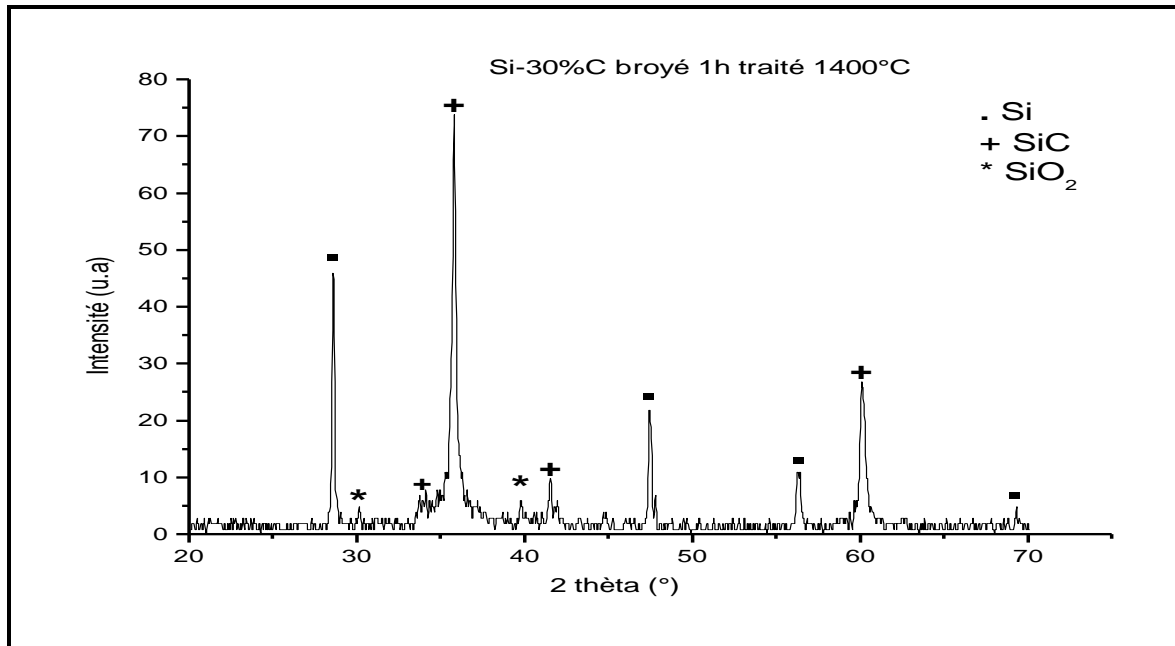


Figure III.10. Spectres de diffraction de Rx d'échantillon (Si-30%C) broyé 1h, traité à 1400°C.

On remarque l'apparition des nouveaux pics de silicium en plus des phases citées précédemment (SiC et SiO₂).

III.1.3.3. Échantillon (Si-30%C) broyé 60h traité à 1400°C :

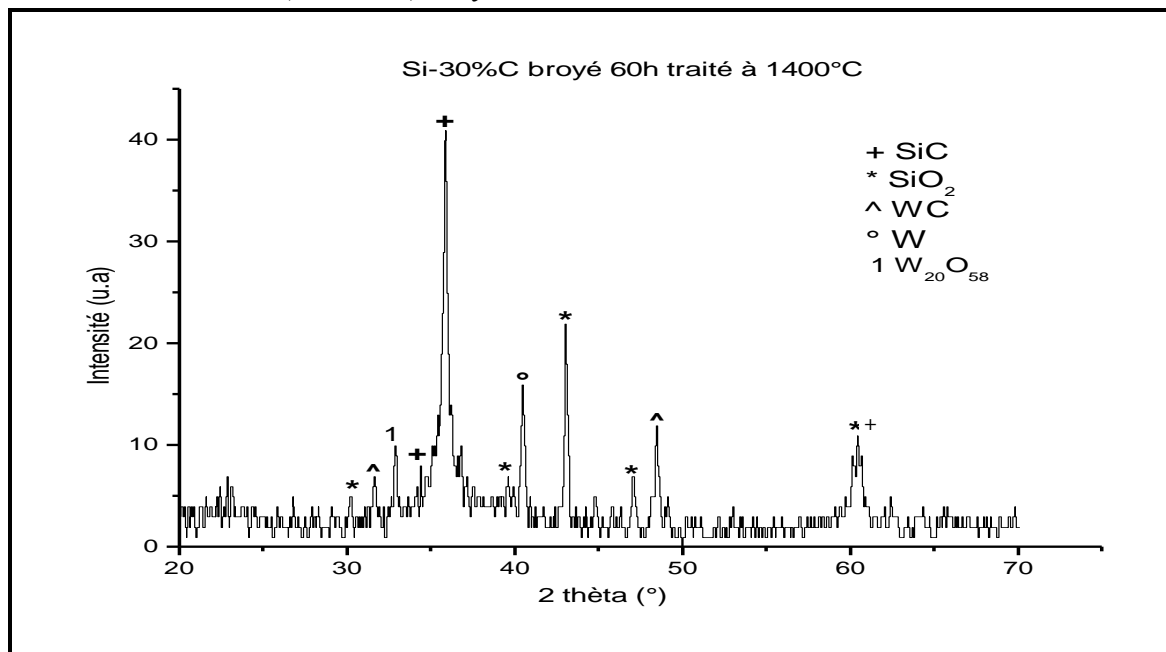


Figure III.11. Spectres de diffraction de Rx d'échantillon (Si-30%C) broyé 60h, traité à 1400°C.

Après 60h de broyage, on remarque la disparition des pics de silicium et l'apparition des nouveaux pics de tungstène (W) et du carbure de tungstène (WC).

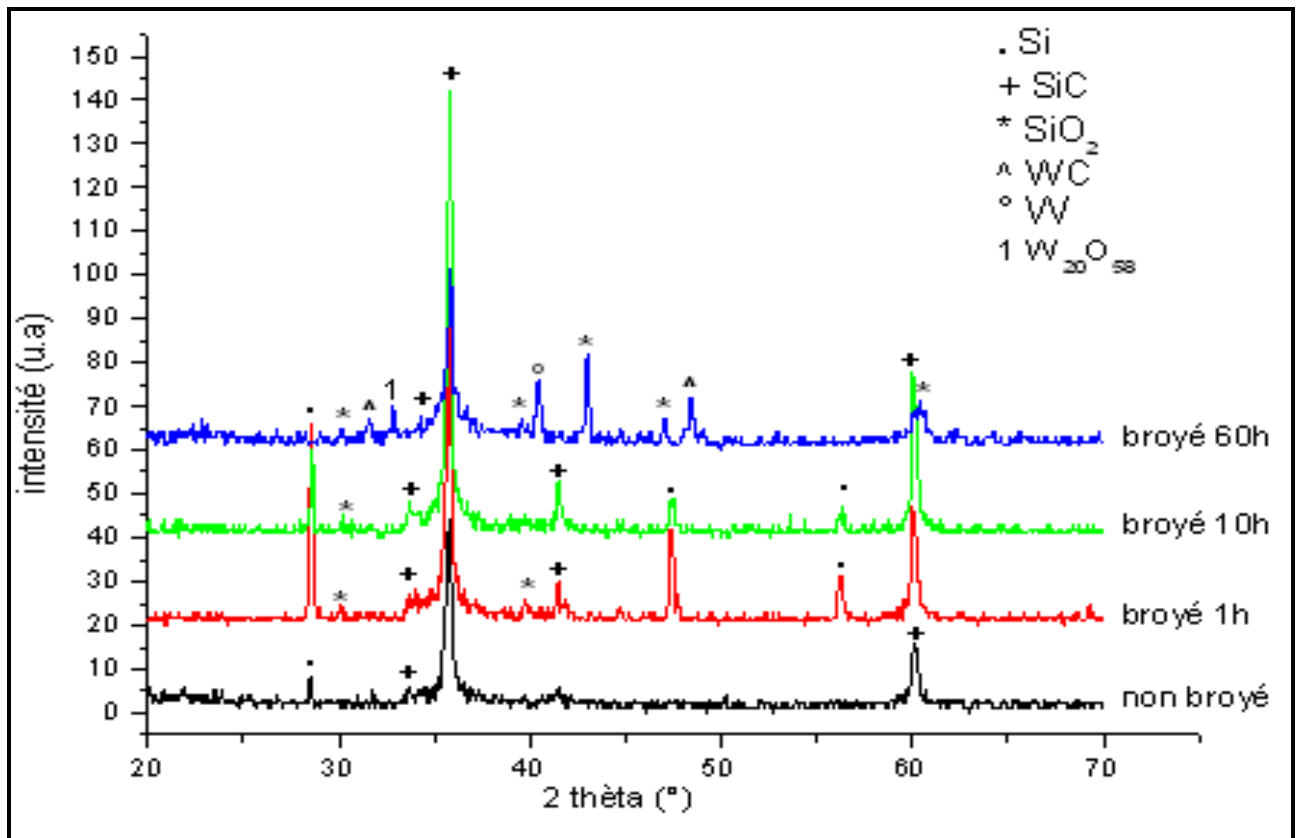


Figure III.12. (Si-30%C) à différents temps de broyage et traitement à 1400°C

L'échantillon non broyé présente outre la phase SiC des pics du silicium et de la silice, et les pics du carbure sont relativement faibles par rapport à ceux des échantillons broyés 1h et 10h. En revanche l'intensité des pics de la silice a nettement augmenté. Ce qui montre que la température et l'atmosphère du four favorisent la cristallisation et l'oxydation du silicium résiduel.

La poudre broyée 60 heures présente, en plus des phases décrites plus haut, du carbure de tungstène et du tungstène libre, ce qui traduit la contamination de la poudre par le conteneur.

L'observation réalisée à l'aide du MEB au cœur de l'échantillon Si-30%C broyé 10h traités à la température de 1400°C montre une forme irrégulière des grains. L'agglomération de cette poudre reste faible. L'analyse par la technique EDS-X confirme la présence de l'oxygène avec une proportion de 7,26% qui est presque la moitié de celle de l'échantillon non traité thermiquement.

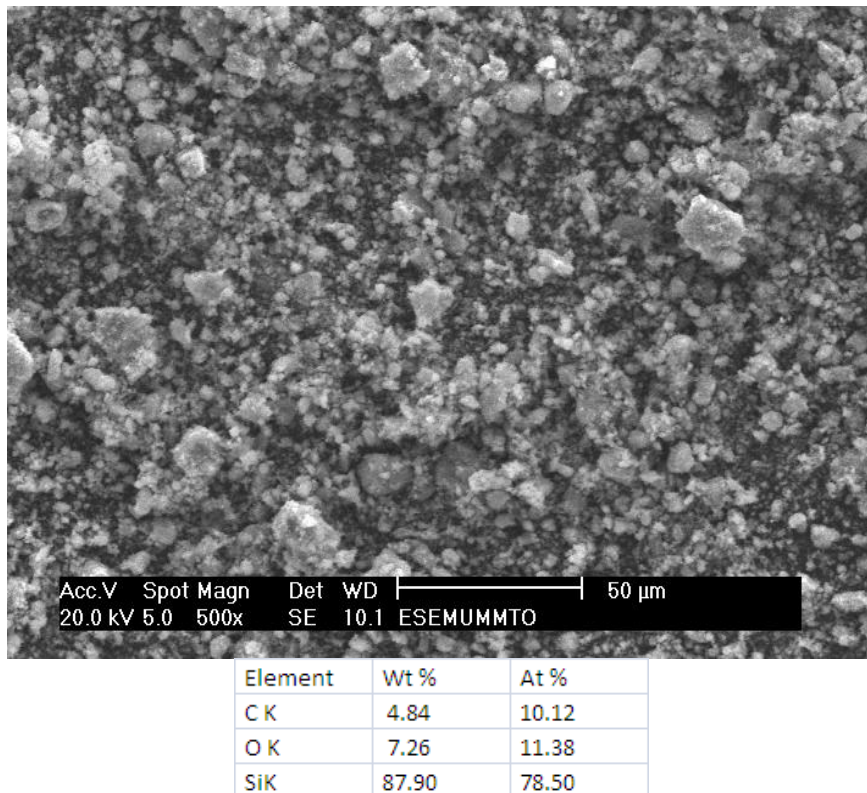


Figure III.13. Micrographie et résultat d'analyse EDS-X d'échantillon (Si-30%C) broyé 10h et traité à 1400°C

La micrographie de l'échantillon Si-30%C broyé 60h traité à la température de 1400°C montre une agglomération plus importante que la précédente. L'analyse EDS-X confirme la présence de l'oxygène avec une proportion plus faible que celle de l'échantillon non traité thermiquement. On note par ailleurs que la proportion relative du tungstène est très élevée. Ce qui confirme les résultats de l'analyse par DRX.

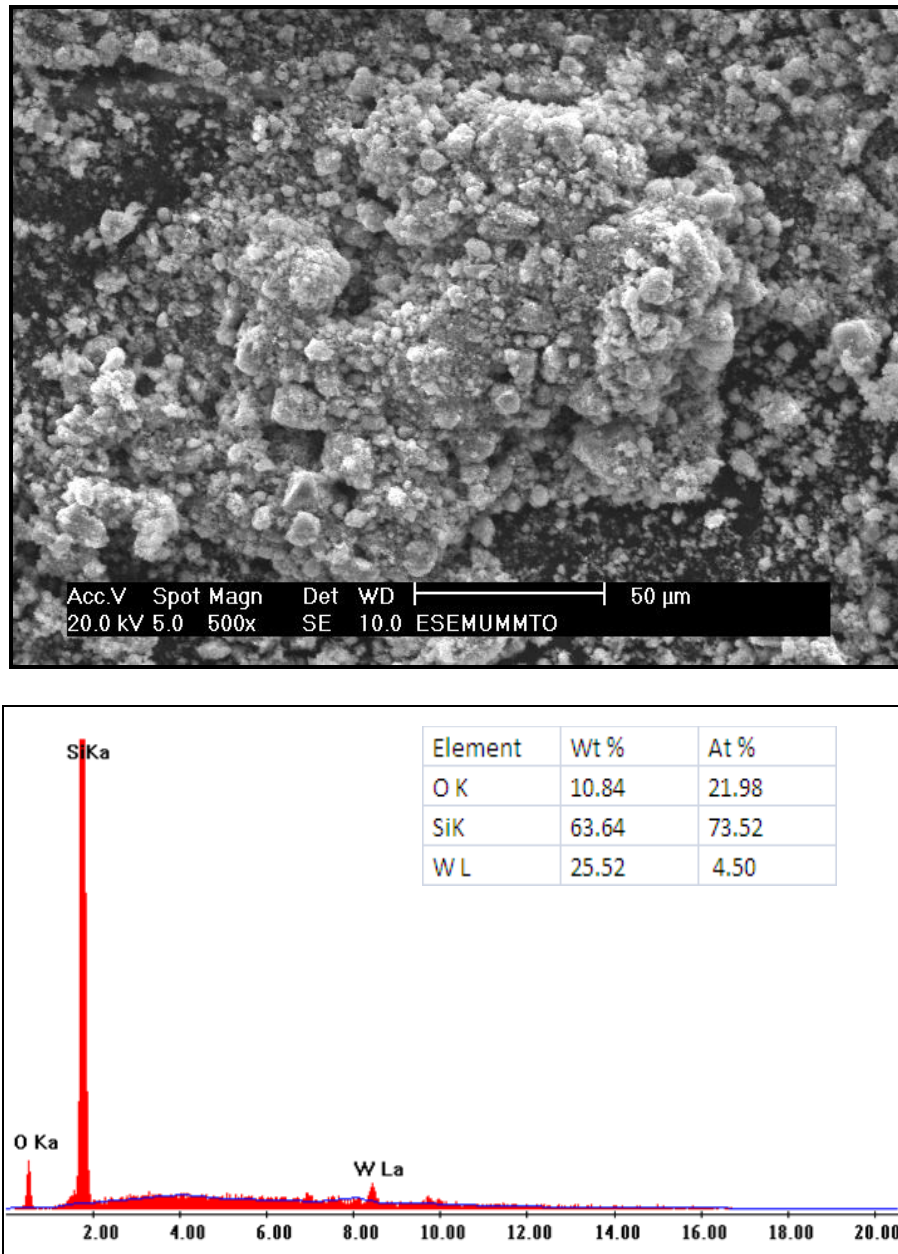


Figure III.14. Micrographies et résultats d'analyse globale EDS-X de l'échantillon (Si-30%C) broyé 60h et traités à 1400°C

III.2. Échantillons non stœchiométriques (Si-50%C) :

III.2.1. Influence du temps de broyage :

Les échantillons (Si-50%C) broyés 5h, 10h et 20h, sous vide, ont été analysés par la diffraction des rayons x. Les spectres de diffraction sont rapportés sur les figures ci-dessous.

III.2.1.1. Échantillon (Si, 50%C) broyés 5h.

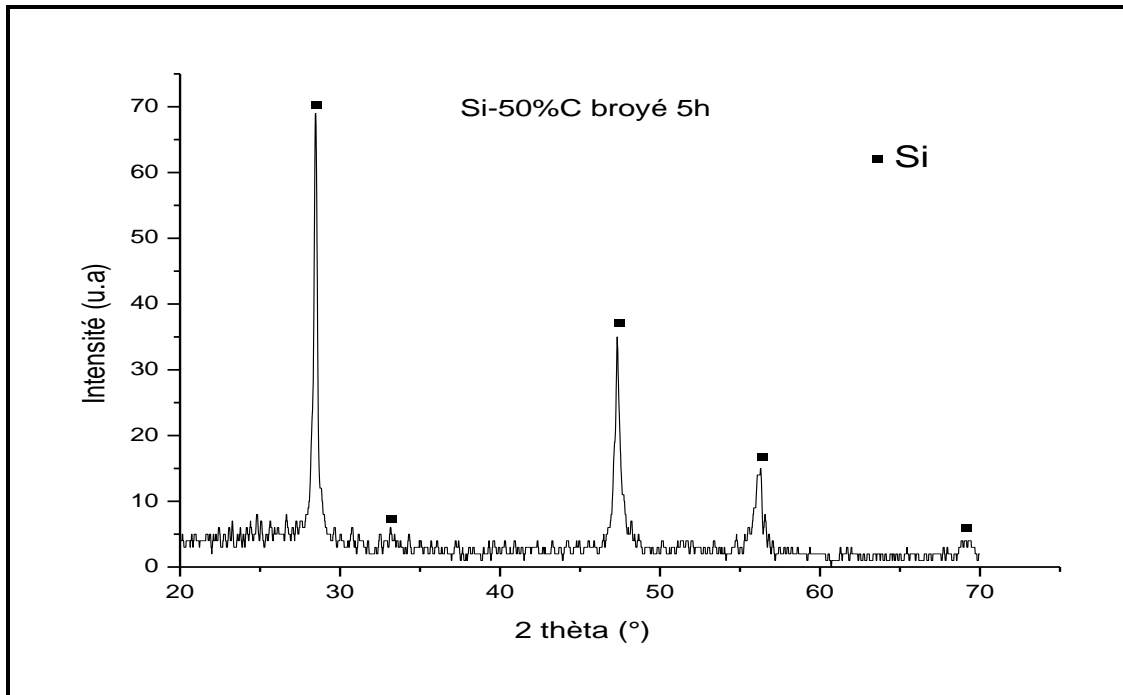


Figure III.15. Diffractogramme de poudre (Si, 50%C)
broyés 5h.

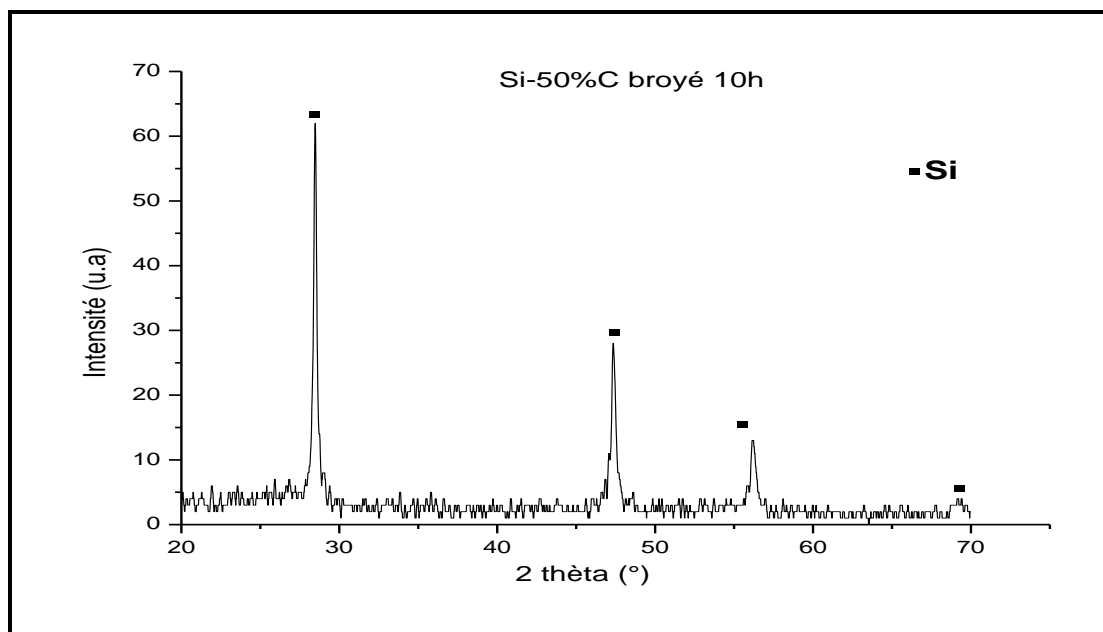
III.2.1.2. L' échantillon (Si, 50%C) broyés 10h :

Figure III.16. Diffractogramme de poudre (Si, 50%C)
broyés 10h.

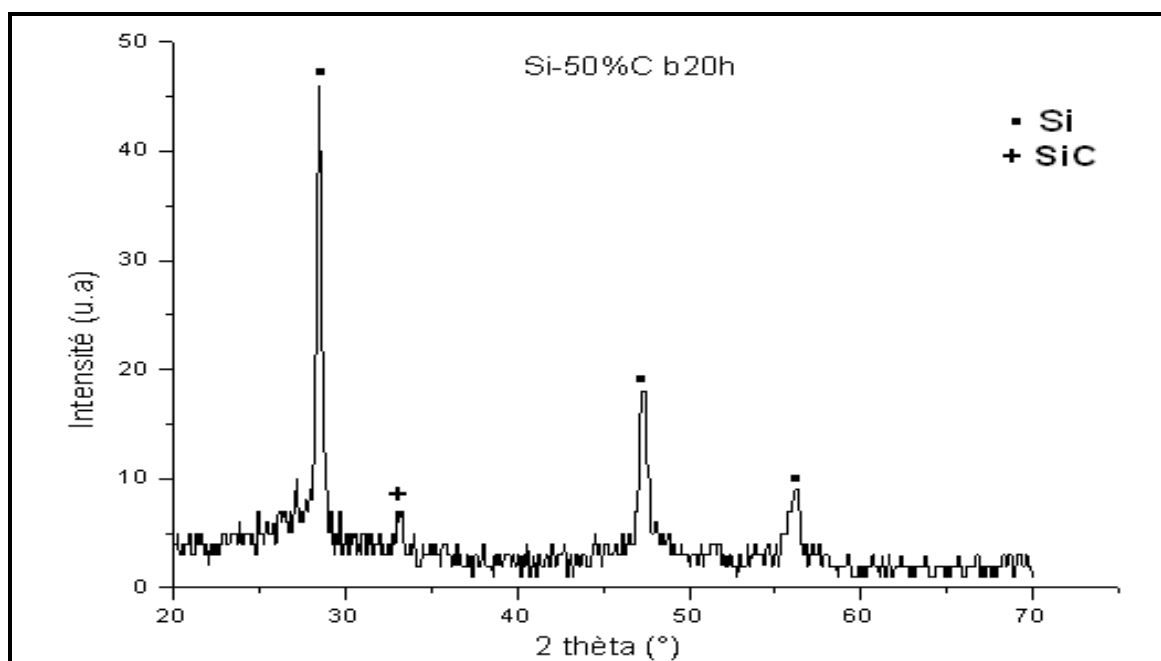
III.2.1.3. L' échantillon (Si, 50%C) broyés 20h.

Figure III.17. Diffractogramme de poudre (Si, 50%C)
broyée 20h.

La superposition des spectres de diffraction est rapportée sur la figure ci-dessous. Nous observons une diminution de l'intensité et un élargissement des raies de diffraction du silicium à mesure que le temps de broyage augmente. Les pics du carbure de silicium n'apparaissent qu'après 20h de broyage.

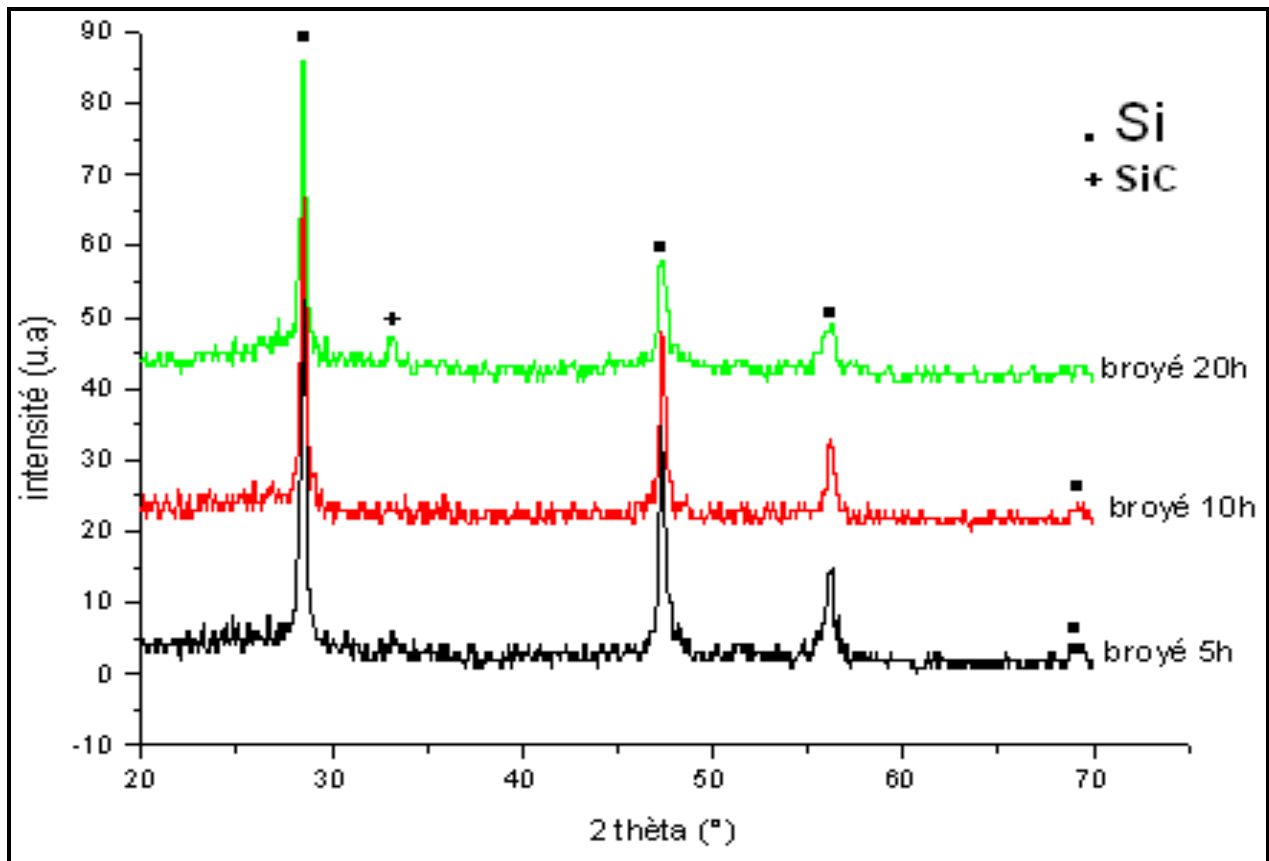


Figure III.18. Spectre de diffraction des poudres (Si, 50%C), à différents temps de broyage.

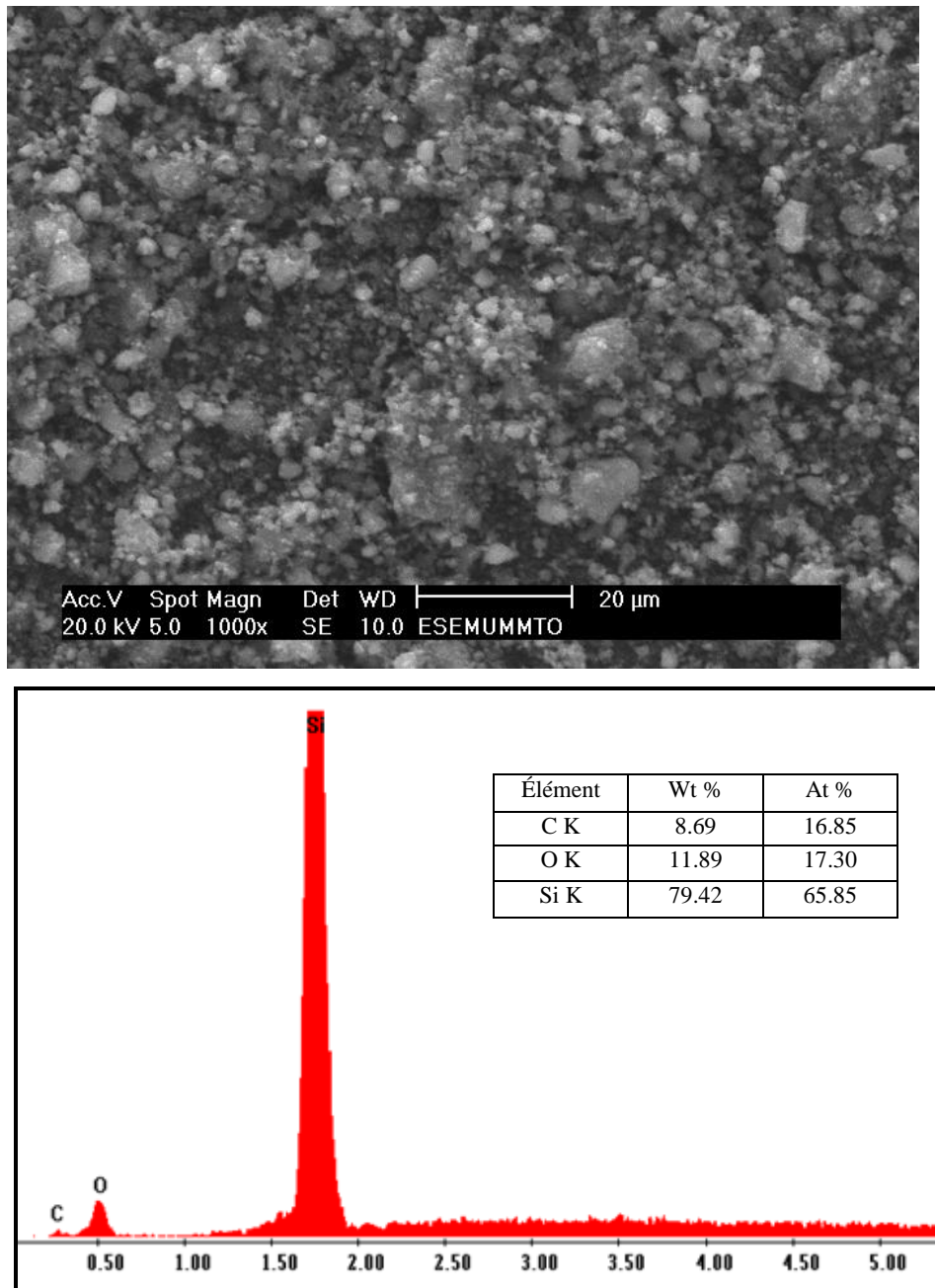
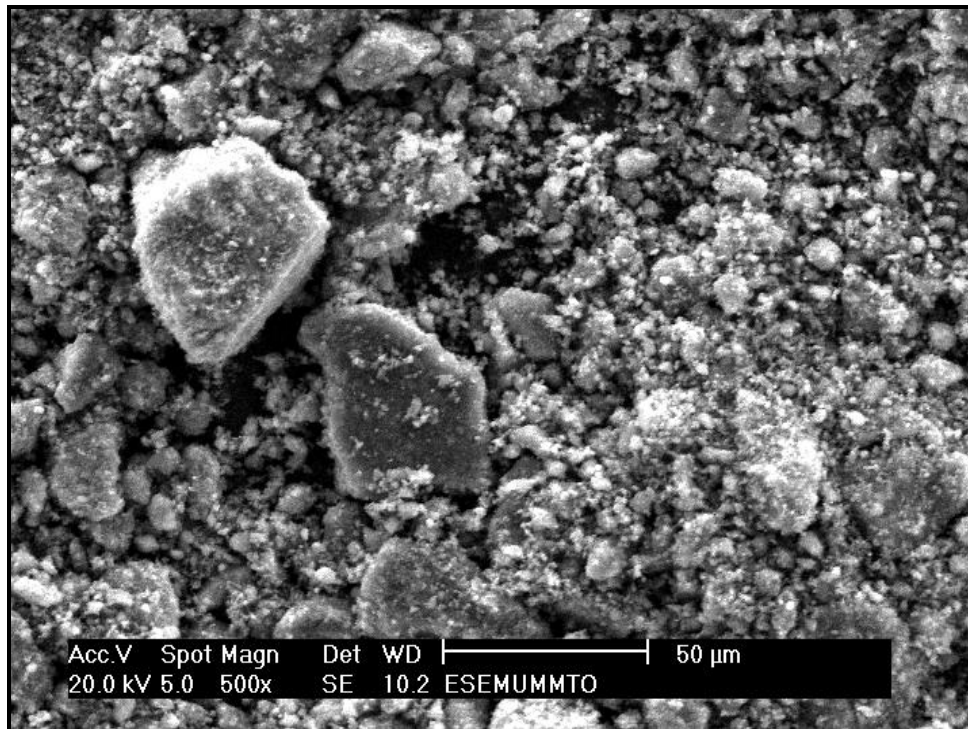


Figure III.19. Micrographies et résultats d'analyse globale EDS-X d'échantillon (Si-50%C) broyé 10h



Élément	Wt%	At%
C k	6,96	14,04
O k	8,82	13,35
Si k	84,22	72,61

Figure III.20. Micrographies et résultats d'analyse globale EDS-X d'échantillon (Si-50%C) broyé 20h.

III.2.2. Influence du temps de broyage:

Des échantillons (Si, 50%C) non broyé et broyés 1h, 5h et 10h ont été traités dans les mêmes conditions expérimentales et ensuite analysés par DRX.

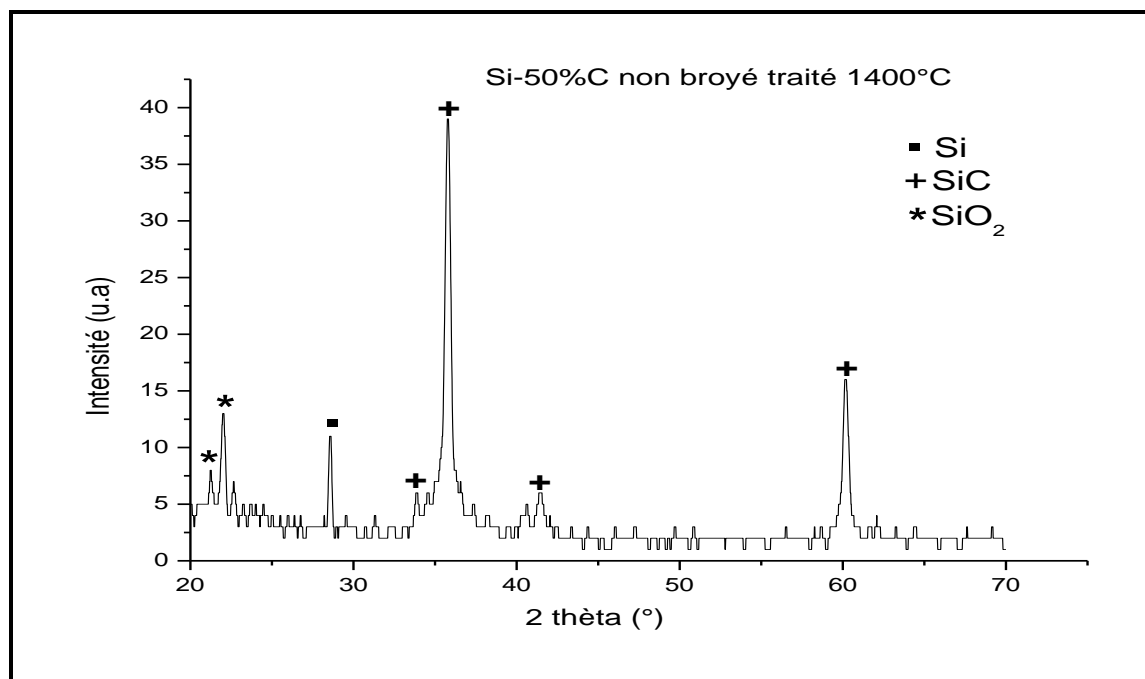
III.2.2.1. Échantillon non broyé traité à 1400°C :

Figure III.21. Diffractogramme de poudre (Si, 50%C) non broyé, traité à 1400°C.

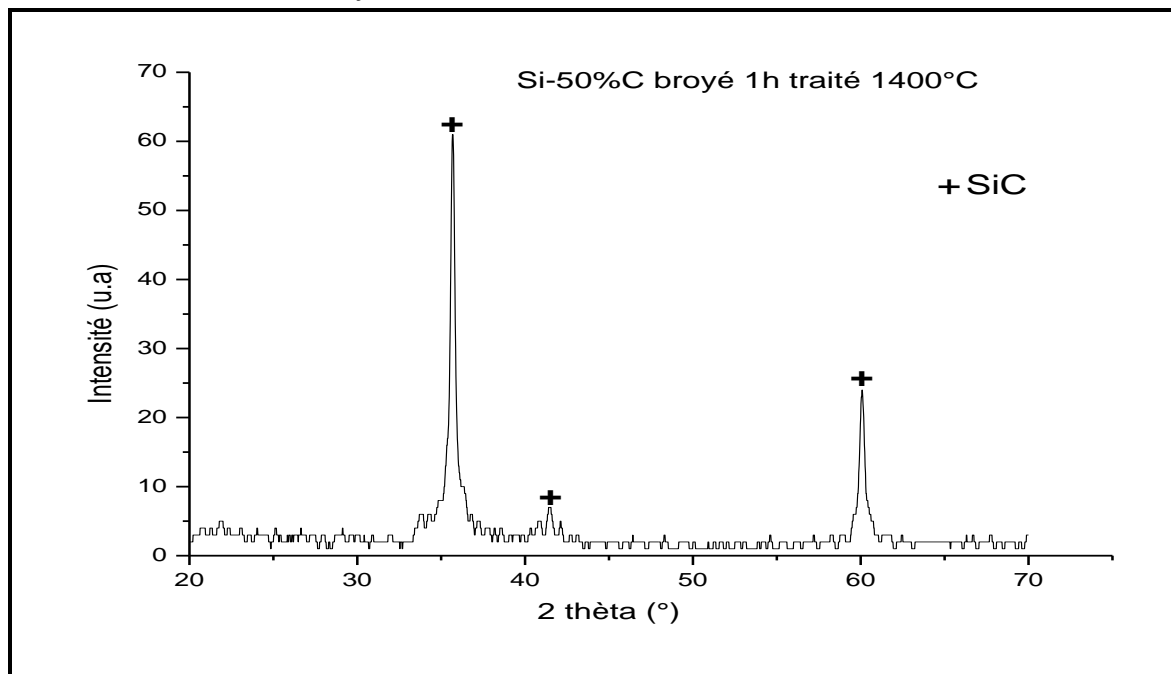
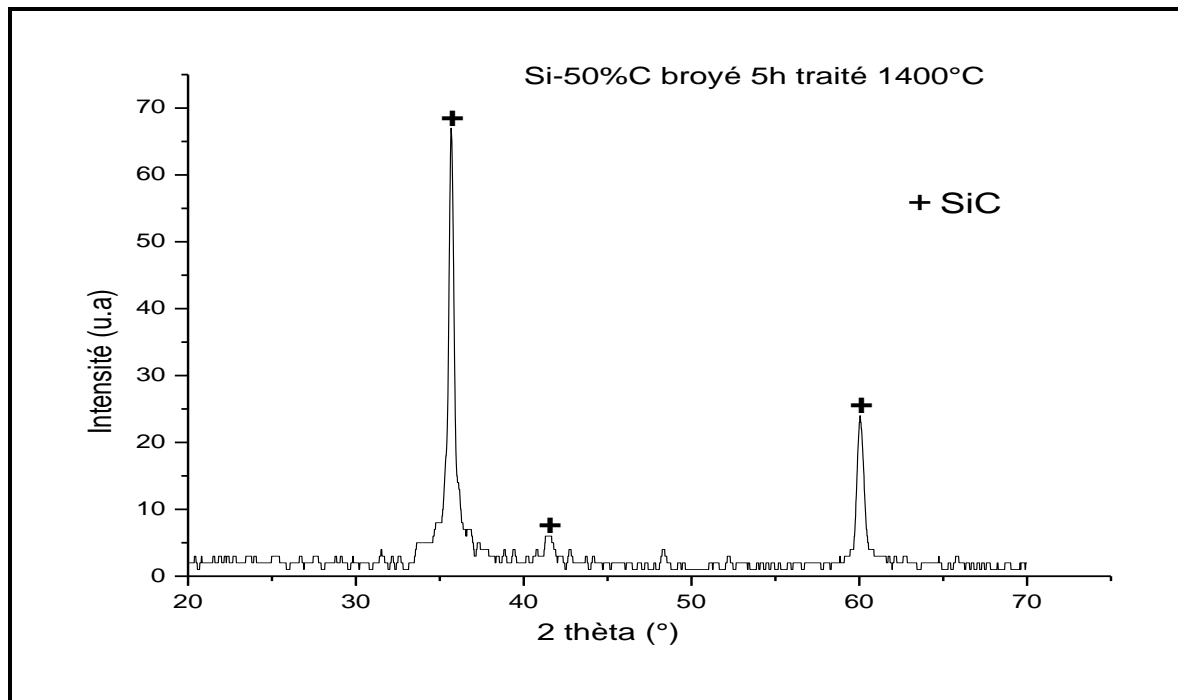
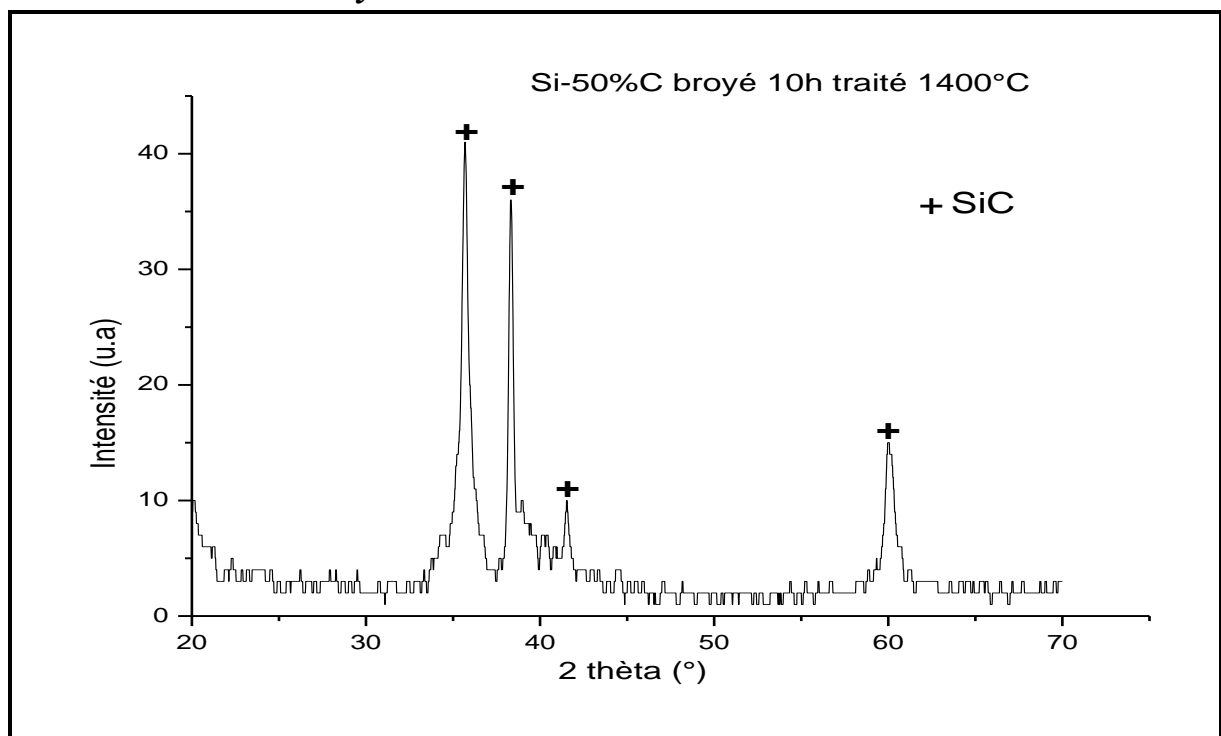
III.2.2.2. Échantillon broyé 1h traité à 1400°C :

Figure III.22. Diffractogramme de poudre (Si, 50%C) broyé 1h, traité à 1400°C.

III.2.2.3. Échantillon broyé 5h traité à 1400°C :**Figure III.23.** Diffractogramme de poudre (Si, 50%C) broyé 5h traité à 1400°C.**III.2.2.4. Échantillon broyé 10h traité à 1400°C :****Figure III.24.** Diffractogramme de poudre (Si, 50%C) broyé 10h traité à 1400°C.

En comparant leurs spectrogrammes, nous observons que des pics de silicium et de silice existent dans l'échantillon non broyé. Un tel résultat s'explique par l'inhomogénéité du mélange où des grains de silicium n'étant pas en contact avec du graphite réagissent avec l'oxygène résiduel de l'atmosphère du four. En revanche les spectrogrammes des échantillons broyés ne présentent que la phase carbure. Un tel résultat met en évidence l'importance du broyage qui assure un bon contact entre les particules de graphite et de silicium.

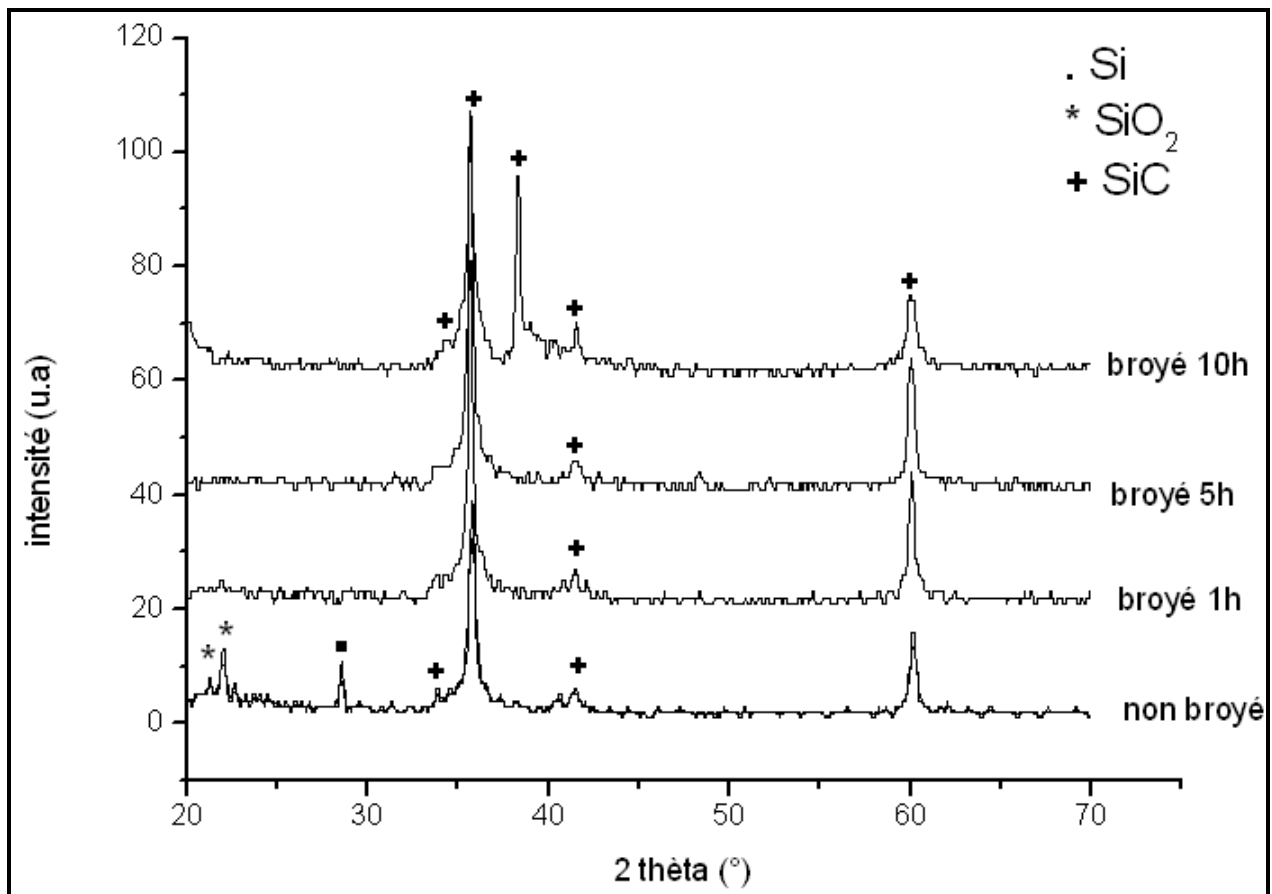


Figure III.25. Spectre de diffraction des échantillons (Si, 50%C) à différents temps de broyage traités à 1400°

La figure III.26 présente les microanalyses par dispersion d'énergie EDS-X de l'échantillon (Si-50%C) broyé 10h avant et après traitement thermique à 1400°C. Dans l'échantillon non broyé l'oxygène est toujours présent mais les proportions de sa combinaison avec le silicium reste insuffisante pour être détectée par la diffraction des rayons X. Lors du traitement thermique, le pourcentage d'oxygène est divisé par un facteur deux une telle diminution s'expliquerait par la réaction de la silice avec le carbone comparativement à la disparition de SiO₂ lors du passage de la température de 1300°C à la température de 1400°C des échantillons (Si-30%C) et (Si-50%C).

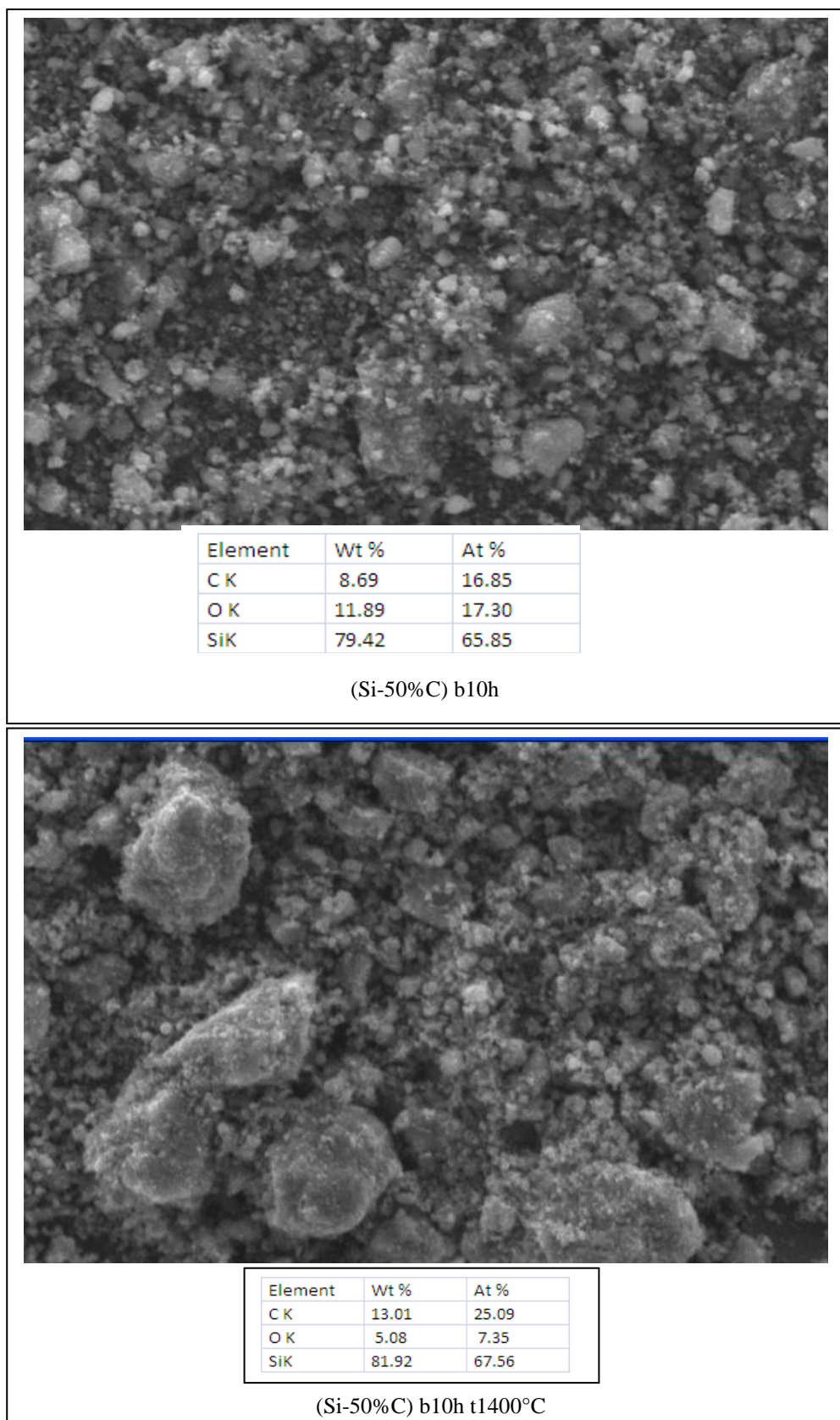


Figure III.26. Micrographies et résultats d'analyse globale EDS-X des échantillons (Si-50%C) broyé 10h avant et après traitement thermique à 1400°C.

III.2.3. Influence du taux de carbone :

La figure III.26 représente les spectrogrammes des échantillons (Si, 30%C) et (Si, 50%C) traités dans les mêmes conditions expérimentales. L'échantillon (Si, 50%C) ne présente que du carbure de silicium contrairement à l'échantillon (Si, 30%C) où persiste du silicium libre. Il apparaît que les proportions stœchiométriques sont insuffisantes à la formation du carbure, comme cela a été déjà observé dans le système W-C [42], et afin de former le carbure seul il faut que le pourcentage de graphite ait une valeur supérieure à 30%.

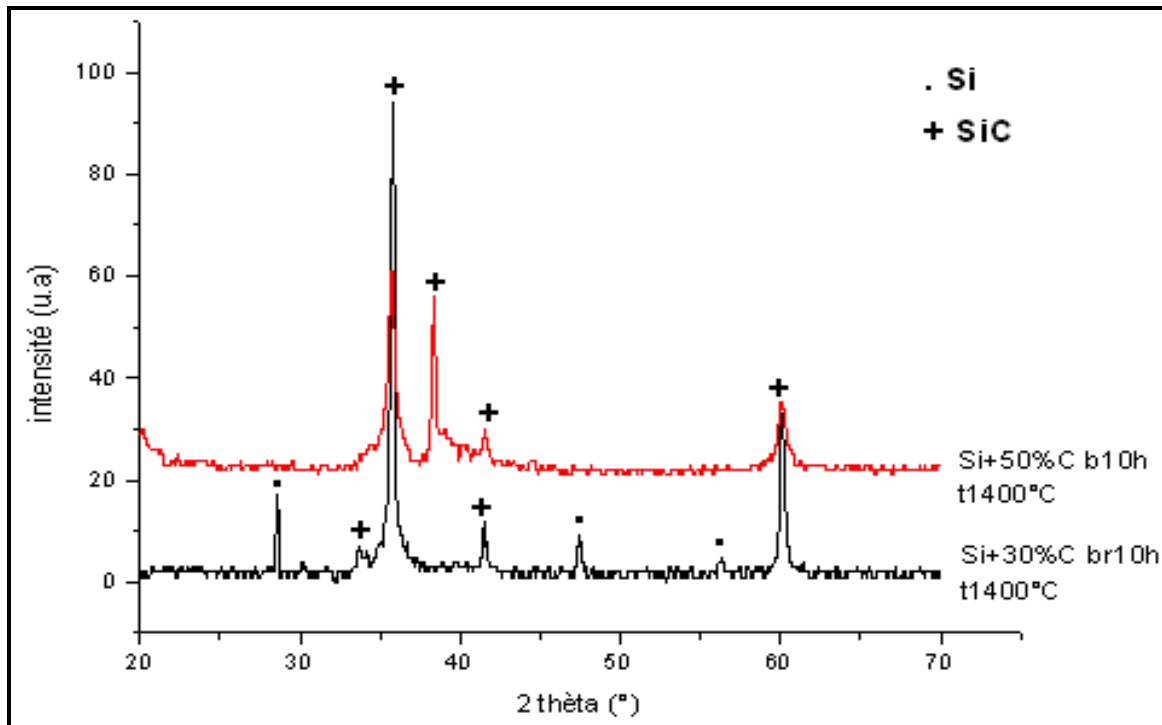


Figure III.27. Spectre de diffraction des échantillons (Si, 30%C) et (Si, 50%C) broyés 10h traités à 1400°C

III.3. Élaboration d'un composite à matrice de SiC et renforts de Al et Cu :

L'élaboration de matériaux composites ayant pour but l'association des propriétés intéressantes des constituants (matrice et renforts), la ductilité d'aluminium et du cuivre conférerait au composite une bonne résistance au choc ; la dureté du carbure de silicium SiC permettrait une bonne tenue mécanique à hautes et à basses températures ; la résistance du SiC à l'oxydation en milieux agressifs permettrait d'obtenir un matériau à applications dans les atmosphères oxydantes.

Par ailleurs, la métallurgie des poudres est une technique très intéressante pour l'élaboration d'un composite à matrice céramique (CMC). Elle permet, en effet, l'insertion des particules métallique, Al et Cu dans la matrice SiC.

III.3.1. Expérimentation :

Cette partie regroupe les résultats portant sur l'élaboration et la caractérisation microstructurale d'un composite à matrice de SiC et particules Al et Cu.

Nous avons utilisé comme matière première, la poudre du SiC, élaboré par broyage et traitement thermique, des poudres commerciales d'aluminium (Al 99.9%) et du cuivre (Cu 99,5%).

Les mélanges de poudres de SiC-Al et SiC-Cu ont été réalisés à des proportions différentes d'Aluminium et de Cuivre en masse. Après un broyage manuel pour l'homogénéisation, des pastilles ont été obtenues par compression uniaxiale, avec une charge de 6 tonnes, et l'ajout d'une goutte de paraffine. Le choix de cette pression et l'ajout de la paraffine, étant imposés par la dureté et la mauvaise compressibilité de la poudre SiC.

Les échantillons obtenus ont été frittés à différentes températures pendant deux heures de maintien avec des vitesses de chauffe et de refroidissement de 15 °C/min. Le frittage est effectué sous Argon dans un four tubulaire.

III.3.2.1. Composite à matrice de SiC et renfort de Al :

III.3.2.1.1. Traitement thermique à 800°C :

Les pastilles SiC-10%Al, SiC-20%Al, SiC-30%Al en masse ont été frittées à 800°C pendant une (01) heures.

Après le traitement thermique, les échantillons ont été analysés par DRX. Les résultats de l'analyse sont donnés par les figures ci-dessous :

On note la présence des pics de l'Aluminium libre, d'une phase majoritaire du carbure de silicium SiC ainsi que de l'alumine Al_2O_3 . L'apparition de cette dernière est due à la réaction d'aluminium avec l'oxygène du four.

➤ **Echantillon SiC-10%Al :**

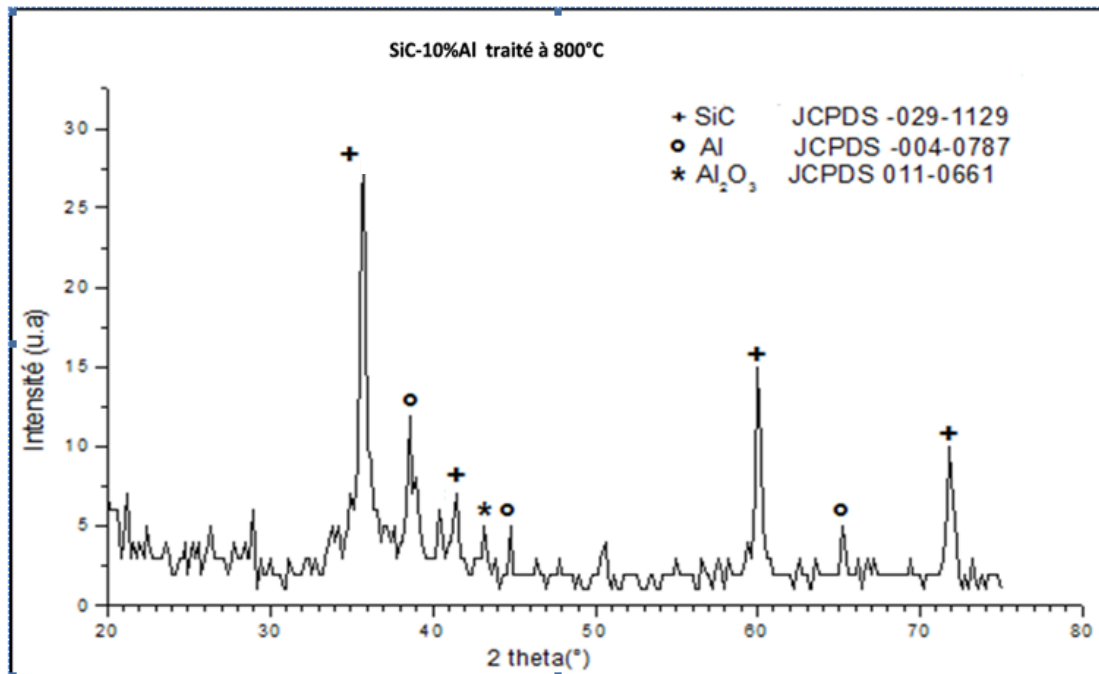


Figure III.28. Spectre de diffraction de (SiC-10%Al) traité à 800°C

➤ **Echantillon SiC-20%Al :**

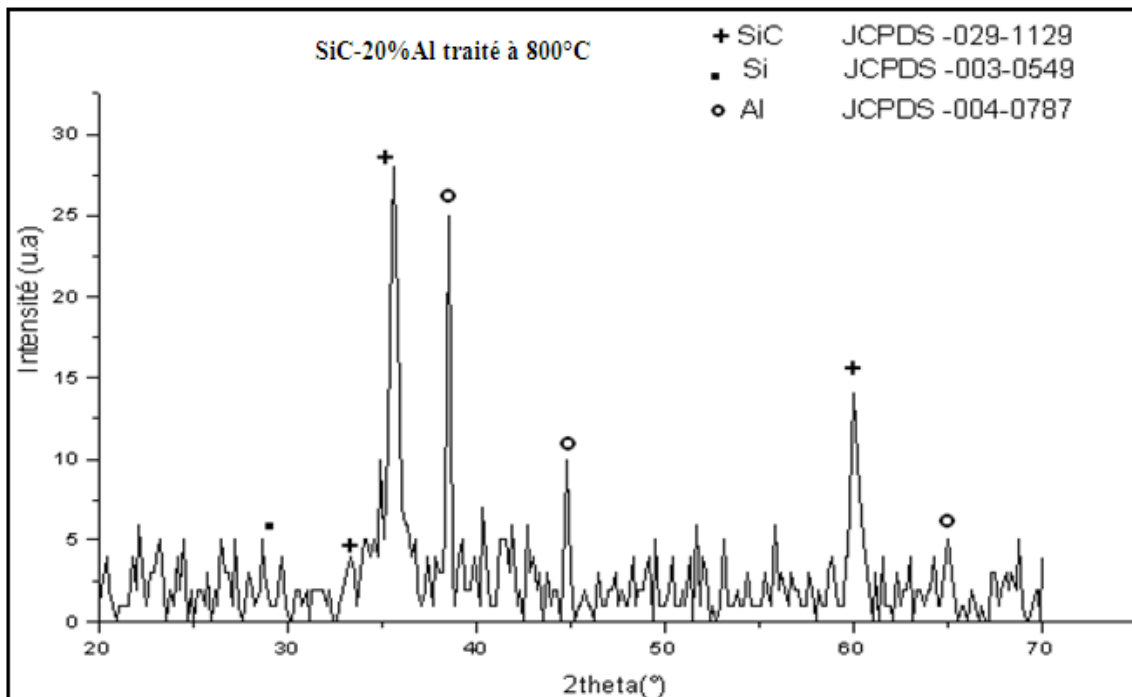


Figure III.29. Spectre de diffraction de (SiC-20%Al) traité à 800°C.

➤ **Echantillon SiC-30%Al :**

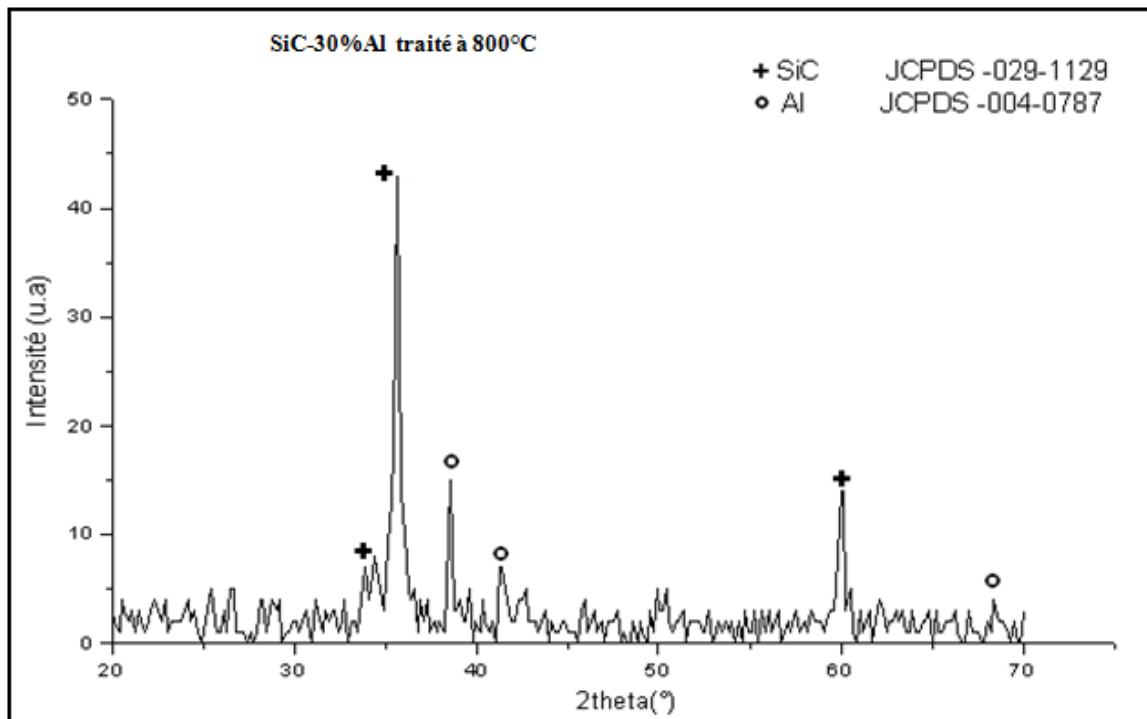


Figure III.30. Spectre de diffraction de (SiC-30%Al) traité à 800°C

III.3.2.1.2. Traitement thermique à 1200°C :

➤ **Échantillon SiC-30%Al :**

La pastille SiC-30%Al en masse a été fritté à 1200°C pendant deux heures. Après frittage, l'échantillon subit une perte de masse de 11,064%.

La perte de masse des pastilles pendant le frittage est résumée dans le tableau 3.

L'échantillon	Masse avant le traitement (g)	Masse après le traitement	Perte de masse en (g)	Perte de masse en (%)
SiC-30%Al	0,45740	0,40679	0,05061	11,064

Tableau III.1. Pertes de masse des pastilles (SiC-30%Al) pendant le frittage.

Après polissage, l'échantillon a été examiné au microscope électronique à balayage. L'observation en mode électrons secondaires, permettant de mettre en évidence la topographie microstructurale de l'échantillon, montre la présence du relief et la répartition de porosité sur toute la surface (fig.31).

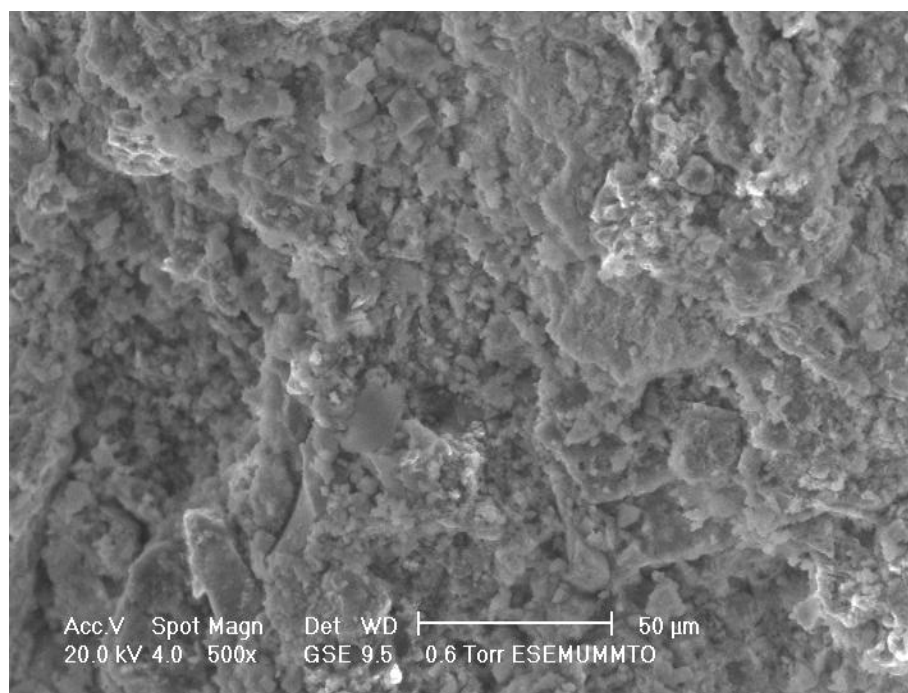


Figure III.31. Micrographie de l'échantillon SiC-30%Al.

➤ **Échantillon SiC-40%Al :**

La perte de masse enregistrée dans le tableau ci-dessous ne peut être expliquée que par l'évaporation de la paraffine.

L'échantillon	Masse avant le traitement (g)	Masse après le traitement	Perte de masse en (g)	Perte de masse en (%)
SiC-40%Al	0,45612	0,41291	0,04321	9,4733

Tableau III.2. Pertes de masse des pastilles (SiC-40%Al) pendant le frittage.

La pastille SiC-40%Al en masse a été fritté à 1200°C pendant deux heures. Après frittage, l'échantillon a subi une perte de masse de 9,4733%. Cette perte ne peut être expliquée que par l'évaporation de la paraffine.

La Micrographie de l'échantillon SiC-40%Al, réalisée par microscope électronique à balayage, est donnée par la Figure III.32. Elle montre la présence d'une région plus compacte que l'autre.

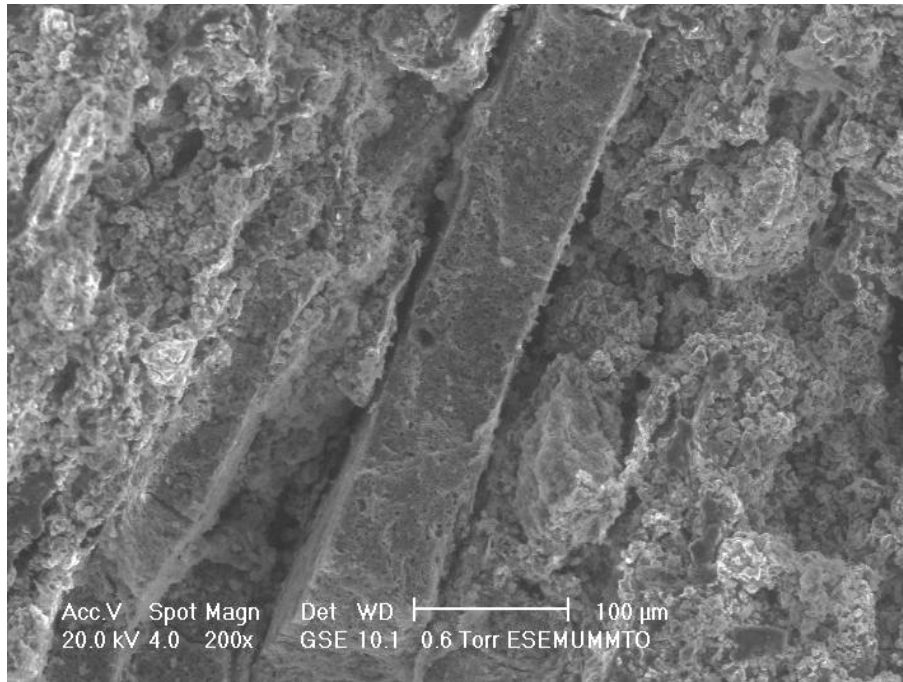


Figure III.32. Micrographie de l'échantillon SiC-40%Al.

III.3.2.2. Composite à matrice de c et renfort de Cu :

La perte de masse pendant le traitement thermique est donnée par le tableau ci-dessous :

L'échantillon	Masse avant le traitement (g)	Masse après le traitement	Perte de masse en (g)	Perte de masse en (%)
SiC-40%Cu	0,27365	0,24601	0,02764	10,1004

Tableau III.3. Pertes de masse des pastilles SiC-40%Cu pendant le frittage.

La pastille SiC-40%Cu en masse a été fritté à 1200°C pendant deux heures. Après frittage, l'échantillon subit une perte de masse de 10,1004. Cette perte ne peut être expliquée que par l'évaporation de la paraffine.

La micrographie de l'échantillon SiC-40%Cu est donnée par la figure 34. Elle met en évidence la réparation de la porosité sur la surface de la pastille. L'observation en mode électrons rétrodiffusés montre la présence d'une phase plus claire qui est riche en cuivre.

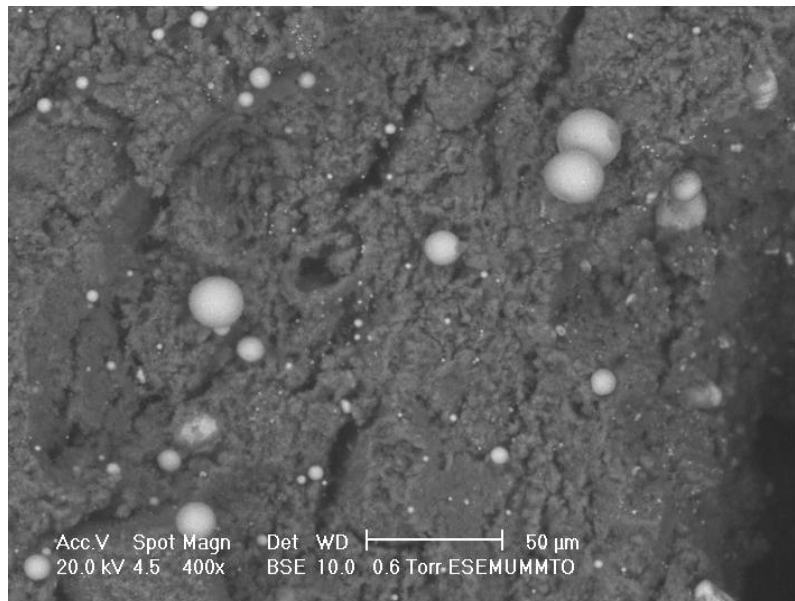


Figure III.33. Micrographie de l'échantillon SiC-40%Cu.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a été motivée par la volonté de synthétiser le carbure de silicium, en utilisant des éléments Si et C, en utilisant la technique de métallurgie des poudres. Pour ce faire, les mélanges stœchiométriques (Si-30%C) et non stœchiométriques (Si-50%C) ont été broyés à différents temps et traités à différentes températures.

La technique de diffraction des rayons X a révélé la formation du SiC et de SiO₂ après broyage de 10h et 60h. La disparition du silicium libre au bout de 60h explique la formation du SiO₂ par la réaction avec l'oxygène restant dans le conteneur. La présence de ce dernier étant imputable au vide primaire et à l'étanchéité du conteneur.

La présence de WC, uniquement dans l'échantillon broyé 60h, traduit une contamination de la poudre par le conteneur, mettant ainsi en évidence l'importance du temps de broyage.

Le traitement thermique de ces échantillons montre que la température et l'atmosphère du four favorisent la cristallisation et l'oxydation du silicium résiduel. Ainsi, la température du traitement influence la formation du carbure de silicium. Il faut, donc, atteindre la température de 1400°C pour que le carbure de silicium soit la phase majoritaire dans la poudre.

Pour les échantillons non stœchiométriques, le SiC n'apparaît qu'après 20h de broyage, alors qu'il persiste au bout de 10h avec un traitement thermique à 1400°C. Un tel résultat met en évidence l'importance du broyage qui assure un bon contact entre les particules de graphite et de silicium, et le traitement thermique qui accélère la réaction entre ces deux éléments.

On peut dire que le carbure de silicium obtenu après broyage des poudres est un composé métastable qui subit une démixtion à une température voisine de 1000°C. L'atmosphère de vide primaire favorise la formation de phase secondaire telle que la silice. Un excès de carbone dans le mélange favorise la formation du carbure. Le broyage à haute énergie favorise la réaction de formation du carbure.

Le frittage de la poudre SiC en présence d'aluminium et du cuivre produit un matériau poreux. Ce qui montre que la quantité de ces métaux est insuffisante pour densifier le matériau.

Conclusion générale

De tels résultats suggèrent d'étudier l'influence de l'atmosphère du broyage et du traitement thermique sur la formation du composé SiC, ainsi que la densification du composite en augmentant la teneur en aluminium et du cuivre.

Références bibliographiques

- [1]: N. Keller, O. Reiff, V. Keller, M J. Ledoux : High surface area submicrometer-sized β -SiC particles grown by shape memory synthesis method. *Diamond and Related Materials*, 2005.
- [2] : A. Ekoue : Caractérisations électriques et physicochimiques des oxydes sur Carbure de Silicium : Application à une technologie MOSFET. Thèse de doctorat à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ; 2002.
- [3] : G. Aliprandi : Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Editions Septima Paris ; 1979.
- [4] : W. R. L. Lambrecht, S. Limpijumnong, S. N. Rashkeev, B. Segall. Electronic Band Structure of SiC Polytypes : A discussion of Theory and Experiment. *Phys. Stat. Sol. B*, 202 1997.
- [5] : H. Colder : Croissance basse température de films minces de carbure de silicium nanocristallisé : propriétés et performances d'hétérojonctions SiC/Si. Thèse de doctorat à l'Université de Caen/Basse-Normandie ; 2005.
- [6] : J. Lefevre : Étude des effets d'irradiation dans le polytype cubique du carbure de silicium par les techniques spectroscopiques de photoluminescences et de résonance paramagnétique électronique. Thèse de doctorat à l'École Polytechnique, Palaiseau ; 2008.
- [7] : Ch. Gourbeyre : Caractérisation et modélisation de couches minces de 3C-SiC sur Si pour applications aux microsystemes en environnements sévères. Thèse de doctorat à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ; 2000.
- [8] : A. Audren : Effets d'irradiation et diffusion des produits de fission (césium et iode) dans le carbure de silicium. Thèse de doctorat à l'Université de CAEN Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants ; 2006.
- [9] : W. J. Choyke, G. Pensl: Physical Properties of SiC, *MRS Bulletin*, Vol 22; 1997.
- [10] J. Camassel, S. Contreras, J.L. Robert: SiC materials: a semiconductor family for the next century. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 1, Série IV, 2000.
- [11]: M. Gassomi : Étude des défauts électriquement actifs dans les composants hyperfréquences de puissance dans les filières SiC et GaN. Thèse de doctorat à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ISAL-0029 ; 2006.

Références bibliographiques

- [12] : S. Dagdag : Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température-haute tension. Thèse de doctorat à l'Institut National Polytechnique de Toulouse ; 2005.
- [13] : J. Bouix, M. P. Berthet, F. Bosselet et al. Surfaces and Interfaces of Advanced Materials. Journal de Physique, vol. 7, n° 6, 1997.
- [14] : P. Nguyen : Optimisation du catalyseur supporté sur β -SiC pour la réaction d'oxydation directe de l'H₂S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie. Thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur Strasbourg I ; 2006.
- [15] : J. Denape : Les matériaux céramiques. Version 3.2, Cours à l'E.N.I.T, 1999.
- [16] : D. Risaletto : Caractérisation électrique en commutation de diodes haute tension en carbure de silicium. Thèse de doctorat à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, ISAL-0026 ; 2007.
- [17] : N. Arssi : Conception d'un Thyristor 5 kV en carbure de silicium pour assurer la génération d'impulsions de forte énergie. Thèse de doctorat à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, ISAL-0040 ; 2002.
- [18] : O. Penas : Etude de composites SiC/SiBC à matrice multiséquence en fatigue cyclique à hautes températures sous air. Thèse de doctorat à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ISAL 0086 ; 2002.
- [19] : G. Honstein : Étude Thermodynamique et par Spectrométrie de Masse du Comportement de Poudres de Carbure de Silicium (SiC) à Haute Température. Thèse de doctorat à l'Institut Polytechnique de Grenoble ; 2009.
- [20] : L. Pesant : Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β -SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel. Thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg ; 2005.
- [21] : G. Winé : Synthèse de zéolithe BETA sur du β -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2004.
- [22] : M. Syväjärvi, High growth rate epitaxy of SiC: growth processes and structural quality, Linköping Studies in Science and Technology 1999, Dissertation No. 602.

- [23] : W. Wesch, Silicon carbide: synthesis and processing. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. Volume 116, 1996.
- [24] : M. Syväjärvi, High growth rate epitaxy of SiC: growth processes and structural quality, Linköping Studies in Science and Technology 1999, Dissertation No. 602
- [25] : R. Yakimova, M. Syväjärvi, H. Jacobson and E. Janzén: Some aspects of extended defect formation and their reduction in silicon carbide crystals. Linköping University S-581 83, Sweden.
- [26] : P.G. Neudeck, J.A. Powell, Performance limiting micropipe defects in silicon carbide wafers IEEE Electron Device Letters, vol 15; 1994,.
- [27] : D. Hofmann, E. Schmitt, M. Bickermann, M. Kölbl, P. J. Wellmann, A. Winnacker Analysis on defect generation during the SiC bulk growth process Materials Science and Engineering B, vol 61-62; 1999.
- [28] : G. Manolis, J.C. da Conceicao Lorenzzi, Structural Defects in SiC, Physics of Advanced Materials, Winter School 2008.
- [29] : I. El Harrouni : Analyse des défauts et des propriétés électroniques du SiC-4H par voie optique. Thèse de doctorat à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, ISAL-0073. 2004.
- [30] : L. Ottaviani, H. Idrissi, P. Hidalgo, M. Lancin, B. Pichaud: Structural and electrical studies of partial dislocations and stacking faults in (11-20)-oriented 4H-SiC. physica status solidi c, vol 2, 2005.
- [31] : W. M. Vetter, M. Dudley : Partial dislocations in the X-ray topography of as-grown hexagonal silicon carbide crystals, Materials Science and Engineering B, 2001, vol 87.
- [32]: Rapport, Les Céramiques Industrielles, Applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes. Étude réalisée par le CARMA, Octobre 1999.
- [33]: M. Shur, M. Hack: Physics of amorphous silicon based alloy field effect transistors'. Journal of Applied Physics, Vol.55, N°.10 ; 1984.
- [34] : N. Bernier : Le transistor et les progrès de la physique qui l'ont rendu possible. Bulletin de la Société des Enseignants Neuchâtelois de Sciences, n° 37, Février 2009,

Références bibliographiques

[35] : E. Gaffet, A. Köhler : Activation Mécanique et Mécanosynthèse Développement d'un broyeur planétaire à paramètres découplés. Matériaux 2002.

[36] : V. Jacob, J. Mishurda, A. Frefer, R. Baccino, F. Moret, C. Suryanarayana, F.H. Froes : Transformations microstructurales lors de la mécanosynthèse de l'alliage Ti-47.5Al-3Cr. Journal de physique IV ; février 1994.

[37] : Th. Girot, S. Bégin-Colin, X. Devaux, G. Le Caër : Mécanosynthèse de TiO₂ II et analyse du broyage . Matériaux 2002.

[38] : M. Grafoute : Étude des propriétés structurales et modélisation de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique. Thèse de doctorat à l'Université du Maine, 2004.

[39]: L. Del Bianco, A. Hernando, E. Bonetti, E. Navarro: Grain-boundary structure and magnetic behaviour in nanocrystalline ball-milled iron, Phys. Rev. B 56 (14), 1997.

[40] : J.P. Eberhart, Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Dunod, 1989.

[13] : P. Parnière : Métallographie par les méthodes de diffraction. Techniques de l'Ingénieur M 100, traité Matériaux métalliques.

[42]: S. Azem : Frittage réactionnel en phase liquid des mélanges ternaires W-(Co,Ni)-C. Thèse de doctorat à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi ousou ; 2005.

Annexe A
Fichiers JCPDS

Fichier JCPDS 00-027-1402 de Si

Pattern : 00-027-1402		Radiation = 1.540600		Quality : High		
Si		2θ	i	h	k	l
Silicon		28.443	100	1	1	1
Silicon, syn		47.304	55	2	2	0
		56.122	30	3	1	1
		69.132	6	4	0	0
		76.380	11	3	3	1
		88.029	12	4	2	2
		94.951	6	5	1	1
		106.719	3	4	4	0
		114.092	7	5	3	1
		127.547	8	6	2	0
		136.897	3	5	3	3
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 28.09				
S.G. : Fd3m (227)		Volume [CD] = 160.18				
a = 5.43088		Dx = 2.329				
	Z = 8	l/kor = 4.70				
<p>Temperature of data collection: Pattern taken at 25(1) C. Sample source or locality: This sample is NBS Standard Reference Material No. 640. General comments: Reflections calculated from precision measurement of aa. General comments: aa uncorrected for refraction. Additional pattern: To replace 5-565 and 26-1481. Color: Gray Data collection flag: Ambient.</p>						
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 13, page 35 (1976)						
CAS Number: 7440-21-3						
Radiation : CuK α 1		Filter : Monochromator crystal				
Lambda : 1.54060		d-sp : Diffractometer				
SS/FOM : F11=409(0.0021,13)		Internal standard : ν W				

Fichier JCPDS 00-004-0787 de Al

Pattern : 00-004-0787		Radiation : 1.540600		Quality : High		
Al		2θ	i	h	k	l
Aluminum		38.473	100	1	1	1
Aluminum, syn		44.740	47	2	0	0
		65.135	22	2	2	0
		78.230	24	3	1	1
		82.438	7	2	2	2
		99.081	2	4	0	0
		112.046	8	3	3	1
		116.574	8	4	2	0
		137.463	8	4	2	2
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 26.98				
S.G. : Fm3m (225)		Volume [CD] = 66.40				
a = 4.04940		Dx = 2.699				
	Z = 4	I/kor = 3.62				
<p>Color: Light gray metallic</p> <p>Sample preparation: The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA.</p> <p>Analysis: The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference).</p> <p>Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.</p> <p>General comments: Mineral species of doubtful validity, <i>Am. Mineral</i>, 65 205 (1980).</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 11 (1953)						
CAS Number: 7429-90-5						
Radiation : CuK α 1		Filter : Beta				
Lambda : 1.54056		d-sp : Not given				
SS/FOM : F9= 93(0.0108,9)						

Fichier JCPDS 00-022-1317 de SiC

Pattern : 00-022-1317		Radiation = 1.540600		Quality : Indexed		
SiC		2θ	i	h	k	l
Silicon Carbide		33.653	20	1	0	0
Moissanite-4H, syn		34.841	100	1	0	1
		35.700	80	0	0	4
		38.235	90	1	0	2
		43.385	25	1	0	3
		57.402	30	1	0	5
		60.155	45	1	1	0
		65.808	40	1	0	6
		71.969	35	1	1	4
		73.595	25	2	0	2
		87.889	15	2	0	5
		95.335	20	2	0	6
		100.623	20	2	1	1
		102.704	20	2	1	2
		104.472	15	1	1	8
		110.046	25	1	0	10
		117.822	15	2	1	5
		120.531	20	3	0	0
		126.295	25	1	0	11
		133.911	25	3	0	4
		147.625	20	2	0	10
Lattice : Hexagonal		Mol. weight = 40.10				
S.G. : P63mc (186)		Volume [CD] = 82.22				
a = 3.07300	Z = 2	Dx = 1.620				
c = 10.05300						
Color : Yellow, black						
Optical data : Sign=+						
Footnote for d-spacings and intensities : 1 Corrected for tungsten carbide contamination.						
Data collection flag : Ambient.						
Hannam, Shaffer., J. Appl. Crystallogr., volume 2, page 45 (1969)						
CAS Number: 409-21-2						
Radiation : CuK α		Filter : Not specified				
Lambda : 1.54180		d-sp : Debye-Scherrer				
SS/FOM : F21= 10(0.0440,49)						

Fichier JCPDS 00-002-1050 de β -SiC

Pattern : 00-002-1050		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
β -SiC Silicon Carbide		2θ 95.744 41.985 60.076 77.033 75.974 89.934 100.767 105.145 119.881 132.990	i 100 10 60 60 10 20 50 30 80 100	h 1 2 2 3 2 4 3 4 	k 1 0 2 1 2 0 3 2 	l 1 0 0 1 2 0 1 0
Lattice : Face-centered cubic S.G. : F-43m (216) $a = 4.34900$		Mol. weight = 40.10 Volume [CD] = 82.26 Dx = 3.238 Dm = 3.212 $Z = 4$				
<p><i>Deleted and rejected by:</i> Deleted: Post parcel of June 5, 1958. <i>Optical data:</i> B=2.63 <i>Additional pattern:</i> See ICSD 24171 (PDF 73-1665). <i>Data collection flag:</i> Ambient.</p>						
Thibault, Am. Mineral, volume 23 (1944)						
$^{60}\text{CoK}\alpha$ Radiation : Lambda : 1.54100 SS/FOM : F8= 5(0.2020, β)		Filter : Not specified d-sp : Not given				

Fichier JCPDS 00-016-1052 de SiO₂

Pattern : 00-016-0152		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
SiO ₂		2θ	i	h	k	l
Silicon Oxide		20.591	65	?	n	n
Tridymite		20.895	4	1	1	5
		21.658	100	?	n	3
		23.399	50	?	n	5
		24.367	?	?	n	6
		25.667	?	?	n	7
		27.471	18	?	1	n
		27.769	1	?	1	?
		28.137	6	1	n	1?
		28.494	?	?	n	9
		28.681	?	?	1	4
		29.160	1	2	1	5
		29.555	1			
		30.085	18	?	n	10
		31.453	?	3	n	?
		31.767	?	?	n	11
		32.185	1	1	n	14
		32.582	1	?	1	8
		33.614	?	1	1	13
		34.481	1	1	n	15
		35.751	4	?	1	10
		36.116	14	?	?	n
		36.759	?	?	?	3
		37.201	1	?	?	4
		37.703	4	3	1	1
		38.371	1	3	n	10
		39.064	14	?	n	15
		40.371	1	?	?	8
		40.981	?	?	n	
		42.236	1	4	n	?
		42.549	?	?	?	10
		43.451	4	4	n	5
		44.233	8	n	n	
		44.974	1	?	1	
		45.917	4	3	?	n
		46.384	?	3	1	12
		46.866	1	?	1	
		47.782	?	3	1	13
		48.569	1	3	2	7
<p><i>Deleted and rejected by:</i> Deleted by 18-1170.</p> <p><i>Sample source or locality:</i> Sample from Kusatsu, Gumma prefecture Japan.</p> <p><i>General comments:</i> Occurs in opaline silica. (low tridymite, Type M).</p> <p><i>Analysis:</i> Analysis (wt.%): Si O2 96.89, Ti O2 0.86, Al2 O3 0.71, Na2 O 0.72, K2 O 0.16, H2 O 0.20.</p> <p><i>General comments:</i> DTA curve shows endothermic peaks at 128 C, 155 C.</p> <p><i>General comments:</i> Reference reports: orthorhombic, S.G.=C2221'.</p> <p><i>Optical data:</i> A=1.478, B=1.480, 2V=50°</p> <p><i>Additional diffraction line(s):</i> Plus 31 additional reflections to 1.344.</p> <p><i>Data collection flag:</i> Ambient.</p>						
Sato, Mineral. J., volume 3, page 296 (1962)						
<p>Radiation: CuKα</p> <p>Lambda: 1.54180</p> <p>SS/FOM: F30= 6(0.0430,126)</p>		<p>Filter: Not specified</p> <p>dsp: Diffractometer</p> <p>NaCl</p>				

Fichier JCPDS 00-001-1204 de W

Pattern : 00-001-1204		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
W Tungsten		2θ	i	h	k	l
		40.416	100	1	1	0
		58.367	29	2	0	0
		73.330	71	2	1	1
		86.907	17	2	2	0
		100.767	29	3	1	0
		115.667	6	2	2	2
		129.980	34	3	2	1
			11	3	3	0
			6	4	2	0
			6	3	3	2
			6	5	1	0
Lattice : Body-centered cubic S.G. : Im-3m (229) a = 3.15890 Z = 2		Mol. weight = 183.85 Volume [Å³] = 31.52 Dx = 19.370 Dm = 19.300				
Deleted and rejected by: Deleted by NBS card. Color: Grayish black Melting point: 3410 Data collection flag: Ambient.						
Hanawalt et al., Anal. Chem., volume 10, page 475 (1938)						
Radiation : MoK α Lambda : 0.70930 SS/FOM: F11= 5(0.1710,13)		Filter: Beta dsp : Not given				

Fichier JCPDS 00-003-1096 de WC

Pattern : 00-003-1096		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
WC		2θ	i	h	k	l
Tungsten Carbide		31.475	70	0	0	1
		35.598	85	1	0	0
		48.976	100	1	0	1
		64.179	70	1	1	0
		65.703	60	0	0	2
		73.330	85	1	1	1
		75.974	70	2	0	0
		76.804	85	1	0	2
		84.107	85	2	0	1
		99.401	100			
		108.190	100	2	1	0
		109.031	50	0	0	3
		109.889	100	2	0	2
Lattice : Hexagonal S.G. : (0) a = 2.90540 c = 2.83660		Mol. weight = 195.86 Volume (CD) = 20.74 Dx = 15.684				
Deleted and rejected by: Delete: see Weissmann's comments June 1954. Analysis: Analysis (wt.%): C 6.04, W 93.96. General comments: D-values corrected for absorption. Data collection flag: Ambient.						
United Steel Companies, Sheffield, England, UK., Private Communication						
Radiation : CoK α Lambda : 1.79020 SS/FOM: F12= 7(0.1310,13)		Filter : Beta dsp : Not given				

Fichier JCPDS 00-005-0386 de $W_{20}C_{58}$

Pattern : 00-005-0386		Radiation = 1.540600		Quality : Indexed		
χ - $W_{20}C_{58}$		2θ	i	h	k	l
Tungsten Oxide		20.737	20	1	0	5
		22.847	55	3	0	2
		23.580	100	0	1	0
		24.033	55	3	0	2
		24.435	60	1	0	6
		31.633	15	1	1	5
		32.791	80	4	0	3
		33.065	45	3	1	1
		33.424	50	3	1	2
		34.196	60	1	1	6
		40.778	70	2	1	8
		45.304	35	2	0	11
		47.884	50	5	0	5
		48.267	60	0	2	0
		52.520	30	2	1	11
		53.211	10	7	0	1
		53.888	20	5	0	9
		54.060	60	3	2	2
		54.587	30	0	0	14
		54.794	20	1	2	6
		55.080	10	5	0	11
		59.046	10	7	1	0
		59.690	65	7	1	1
		60.155	25	7	0	8
		60.727	20	5	1	11
		68.710	20	5	0	15
		69.057	20	2	2	11
		70.360	35	6	2	5
		73.863	25	8	1	6
		74.336	10	3	0	0
		74.748	5	7	2	2
		75.234	35	5	2	9
		75.727	30	2	0	0
		76.228	10	5	2	11
		79.315	25	2	3	4
		80.191	10	10	0	4
		80.760	25	3	3	2
		84.328	20			
		84.425	25	2	3	8
		85.668	10	6	1	15
		88.390	25			
Lattice : Monoclinic S.G. : P2 ₁ m (10) a = 12.05000 b = 3.76700 c = 23.59000 a/b = 3.19883 c/b = 6.26228		Mol. weight = 4604.97 Volume [CD] = 1067.17 Dx = 7.165 beta = 94.72 Z = 1				
Color: Blue Data collection flag: Ambient.						
Magneli, A. et al., Univ. of Uppsala, Sweden., Private Communication						
Radiation : CuK α Lambda : 1.54180 SS/FOM : F30= 2(0.0200,662)		Filter : Not specified d-sp : Guinier				

Fichier JCPDS 00-011-0661 de Al₂O₃

Pattern : 00-011-0661		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
<p>α-Al₂O₃</p> <p>Aluminum Oxide</p>		<p>2θ</p> <p>25.502</p> <p>35.108</p> <p>37.719</p> <p>41.664</p> <p>43.298</p> <p>46.134</p> <p>52.520</p> <p>57.441</p> <p>59.684</p> <p>61.255</p> <p>66.468</p> <p>68.164</p> <p>70.365</p> <p>74.255</p> <p>76.638</p> <p>80.365</p> <p>80.670</p> <p>84.306</p> <p>86.283</p> <p>86.464</p> <p>88.939</p> <p>90.665</p> <p>91.150</p> <p>95.203</p> <p>98.345</p> <p>101.053</p> <p>103.260</p> <p>110.909</p> <p>114.034</p> <p>116.024</p> <p>116.533</p> <p>117.422</p> <p>117.801</p> <p>121.959</p>	<p>i</p> <p>75</p> <p>100</p> <p>45</p> <p>2</p> <p>100</p> <p>2</p> <p>50</p> <p>90</p> <p>2</p> <p>11</p> <p>38</p> <p>50</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>18</p> <p>1</p> <p>7</p> <p>2</p> <p>5</p> <p>4</p> <p>2</p> <p>9</p> <p>2</p> <p>0</p> <p>13</p> <p>2</p> <p>4</p> <p>2</p> <p>12</p> <p>10</p> <p>2</p> <p>6</p> <p>5</p>	<p>h</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>3</p> <p>3</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>2</p> <p>4</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>3</p> <p>0</p> <p>4</p> <p>1</p> <p>4</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>4</p> <p>1</p> <p>1</p>	<p>k</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>2</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>3</p> <p>3</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>4</p> <p>0</p> <p>3</p> <p>2</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p>	<p>l</p> <p>2</p> <p>4</p> <p>0</p> <p>6</p> <p>3</p> <p>2</p> <p>4</p> <p>1</p> <p>8</p> <p>4</p> <p>0</p> <p>5</p> <p>8</p> <p>10</p> <p>7</p> <p>0</p> <p>3</p> <p>2</p> <p>10</p> <p>12</p> <p>4</p> <p>6</p> <p>2</p> <p>10</p> <p>4</p> <p>2</p> <p>9</p> <p>4</p> <p>14</p> <p>0</p> <p>3</p>
<p>Lattice : Rhombohedral</p> <p>S.G. : R-3c (167)</p> <p>a = 4.75900</p> <p>c = 12.99100</p> <p>Z = 6</p>		<p>Mol. weight = 101.96</p> <p>Volume [CD] = 254.80</p> <p>Dx = 3.987</p> <p>Dm = 3.850</p>				
<p>Deleted and rejected by: Deleted by Post Parcel of August 8, 1961.</p> <p>Analysis: Analysis (wt.%): Al₂O₃ 99.72, Na₂O 0.04, SiO₂ 0.05, Fe₂O₃ 0.04, TiO₂ 0.002, H₂O 0.15.</p> <p>General comments: Particle size 2-3 micron.</p> <p>General comments: Sample temperature 27-30 C.</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Langston, R., Private Communication</p>						
<p>Radiation : CuKα</p> <p>Lambda : 1.54180</p> <p>SS/FOM : F30= 15(0.0500,40)</p>		<p>Filter : Beta</p> <p>d-θp : Diffractometer</p>				

Fichier JCPDS 00-003-0549 de Si

Pattern : 00-003-0549		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
Si		2θ	i	h	k	l
Silicon		23.329	60			
		28.681	100			
		47.835	100			
		56.403	100			
		59.179	10			
		69.583	80			
		76.809	90			
		88.898	90			
		95.578	80			
		107.041	80			
		114.674	100			
		128.285	90			
		136.968	80			
		146.232	70			
		159.333	70			
Lattice : Not assigned		Mol. weight = 28.09				
S.G. : (0)						
Deleted and rejected by: Deleted by NBS. Data collection flag: Ambient.						
Lehmann, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., volume 60, page 394 (1924)						
Radiation : CuK α 1		Filter : Not specified				
Lambda : 1.54050		d-sp : Not given				

Fichier JCPDS 00-029-1129 de SiC

Pattern : 00-029-1129		Radiation = 1.540600		Quality : Indexed		
SIC Silicon Carbide Moissanite-3C, syn		2θ 35.598 41.385 59.979 71.779 75.494 90.007 100.776 104.411 119.992 133.400	i 100 20 35 25 5 5 10 5 5 5	h 1 2 2 3 2 4 3 4 4 5	k 1 0 2 1 2 0 3 2 2 1	l 1 0 0 1 2 0 1 0 2 2 1
Lattice : Face-centered cubic S.G. : F-43m (216) a = 4.35890 Z = 4		Mol. weight = 40.10 Volume [CD] = 82.82 Dx = 3.216				
<p>Color: Greenish yellow Sample source or locality: Specimen from PPG Industries, Inc., Submicron SiC - lot no. 373-652. Additional pattern: To replace 1-1119. General comments: Described by Regis, A., Sand, L., <i>Bull. Geol. Soc. Am.</i>, 69 1633 (1958). Additional pattern: See ICSD 24217 and 28895 (PDF 73-1708 and 75-254). Data collection flag: Ambient.</p>						
Bind, J., Penn State Univ., University Park, PA, USA., ICDD Grant-in-Aid (1977) CAS Number: 409-21-2						
Radiation : CuK α Lambda : 1.54178 SS/FOM : F10= 38(0.0270,10)		Filter : Monochromator crystal d-sp : Not given Internal standard : Si				

Annexe B

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Figure I.1. Environnement tétraédrique d'un atome de carbone entouré de ses plus proches voisins.....	04
Figure I.2 : Structures cubique et hexagonale du SiC.....	05
Figure I.3. Représentation dans le plan (1120) du motif de base des polytypes 3C, 4H et 6H-SiC.....	06
Figure I.4. Diagramme d'existence des polytypes en fonction de la température de recristallisation.....	07
Figure I.5. Diagramme de phase du carbure de silicium.....	08
Figure I.6. Schéma du réacteur permettant la synthèse du SiC à l'échelle du laboratoire....	13
Figure I.7. Clichés MEB du précurseur carboné (A) (ici du charbon actif) et du carbure de silicium obtenu après synthèse (B).....	13
Figure I.8. β - SiC obtenus par synthèse à mémoire de forme.....	14
Figure I.9. Schéma simplifié du procédé de synthèse en continu du carbure de silicium sous forme d'extrudés ou de billes.....	15
Figure I.10. Mousses de SiC avec différentes ouvertures de pont (A : 3200 μm , B : 2500 μm).....	16
Figure I.11. Croissance de cristaux de SiC par sublimation.....	17
Figure I.12. Méthode de Lely modifiée : Représentation schématique d'un creuset de croissance de SiC massif.....	18
Figure I.13. Principe de sublimation du carbure de silicium.....	19
Figure I.14. Schéma du réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	20
Figure I.15 : Micro-pore.....	22
Figure I.16. Micrographe (MET) de quelques défauts de sic.....	22
Figure II.1. a) Structure cristalline du Si; b) représentation bidimensionnelle du cristal de silicium.....	26
Figure II.2. Spectre de diffraction de la poudre de silicium.....	27
Figure II.3. Micrographie des particules de la poudre de silicium.....	27
Figure II.4. Résultats d'analyse globale de la poudre de silicium.....	28
Figure II.5. Spectre de diffraction de la poudre d'aluminium.....	29
Figure II.6. Volume de poudre piégé au cours d'un choc bille-paroi du conteneur.....	30

Figure II.7. Schéma de principe du vibrobroyeur SPEX 8000.....	31
Figure II.8. : Pesse hydraulique.....	33
Figure II.9. Microscope Électronique à Balayage de type PHILIPS ESEM XL30.....	35
Figure III.1. Micrographies d'échantillon (Si-30%C) broyé 10h.....	39
Figure III.2. Résultats d'analyse globale EDS-X d'échantillon (Si-30%C) broyé 10h.....	40
Figure III.3. Micrographies et résultats d'analyse globale EDS-X d'échantillon (Si-30%C) broyé 60h.....	41
Figure III.4. Spectres de diffraction de Rx des échantillons (Si-30%C) broyés 10h et 60h....	42
Figure III.5. diffractogramme d'échantillon (Si-30%C) broyé 10h, traité à 1000°C.....	43
Figure III.6. Diffractogramme d'échantillon (Si-30%C) broyé 10h, traité à 1300°C.....	43
Figure III.7. Spectres de diffraction de Rx d'échantillon (Si-30%C) broyé 10h, traité à 1400°C.....	44
Figure III.8. Spectre de diffraction des poudres (Si, 30%C) broyés 10h traités à différentes températures.....	45
Figure III.9. Spectres de diffraction de Rx d'échantillon (Si-30%C) non broyé, traité à 1400°C.....	46
Figure III.10. Spectres de diffraction de Rx d'échantillon (Si-30%C) broyé 1h, traité à 1400°C.....	47
Figure III.11. Spectres de diffraction de Rx d'échantillon (Si-30%C) broyé 60h, traité à 1400°C	47
Figure III.12. (Si-30%C) à différents temps de broyage et traitement à 1400°C	48
Figure III.13. Micrographie et résultat d'analyse EDS-X d'échantillon (Si-30%C) broyé 10h et traités à 1400°C	49
Figure III.14. Micrographies et résultats d'analyse globale EDS-X de l'échantillon (Si-30%C) broyé 60h et traités à 1400°C	50
Figure III.15. Diffractogramme de poudre (Si, 50%C) broyés 5h	51
Figure III.16. Diffractogramme de poudre (Si, 50%C) broyés 10h	52
Figure III.17. Diffractogramme de poudre (Si, 50%C) broyés 20h	52
Figure III.18. Spectre de diffraction des poudres (Si, 50%C), à différents temps de broyage.....	53
Figure III.19. Micrographies et résultats d'analyse globale EDS-X d'échantillon (Si-50%C) broyé 10h	54

Figure III.20. Micrographies et résultats d'analyse globale EDS-X d'échantillon (Si-50%C) broyé 20h.....	55
Figure III.21. Diffractogramme de poudre (Si, 50%C) non broyé, traité à 1400°C	56
Figure III.22. Diffractogramme de poudre (Si, 50%C) broyé 1h, traité à 1400°C	56
Figure III.23. Diffractogramme de poudre (Si, 50%C) broyé 5h traité à 1400°C.....	57
Figure III.24. Diffractogramme de poudre (Si, 50%C) broyé 10h traité à 1400°C	57
Figure III.25. Spectre de diffraction des échantillons (Si, 50%C) à différents temps de broyage traités à 1400°C	58
Figure III.26. Micrographies et résultats d'analyse globale EDS-X des échantillons (Si-50%C) broyé 10h, 60h et traités à 1400°C	59
Figure III.27. Spectre de diffraction des échantillons (Si, 30%C) et (Si, 50%C) broyés 10h traités à 1400°C	60
Figure III.28. Spectre de diffraction de (SiC-10%Al) traité à 800°C	62
Figure III.29. Spectre de diffraction de (SiC-20%Al) traité à 800°C	62
Figure III.30. Spectre de diffraction de (SiC-10%Al) traité à 800°C	63
Figure III.31. Micrographie de l'échantillon SiC-30%Al.....	64
Figure III.32. Micrographie de l'échantillon SiC-40%Al.....	65
Figure III.33. Micrographie de l'échantillon SiC-40%Cu.....	66

Liste de tableaux

Tableau I.1. Caractéristiques des principaux polytypes.....	05
Tableau I.2. Dureté de divers matériau suivant l'échelle de Mohs.....	09
Tableau I.3. Comparaison des propriétés électriques des matériaux semiconducteurs de puissance (Si et GaAs) et les matériaux semiconducteurs à grand gap (SiC, GaN et diamant).....	10
Tableau III.1. Pertes de masse des pastilles (SiC-30%Al) pendant le frittage.....	63
Tableau III.2. Pertes de masse des pastilles (SiC-40%Al) pendant le frittage.....	64
Tableau III.3. Pertes de masse des pastilles SiC-40%Cu pendant le frittage.....	65