



**HAL**  
open science

## Etude des conditions opératoires permettant la mise en oeuvre d'un dépôt de silicium sur poudre dense par CVD en lit fluidisé

F. Vanni, Brigitte Caussat, C. Ablitzer, M. Brothier

► **To cite this version:**

F. Vanni, Brigitte Caussat, C. Ablitzer, M. Brothier. Etude des conditions opératoires permettant la mise en oeuvre d'un dépôt de silicium sur poudre dense par CVD en lit fluidisé. Récents Progrès en Génie des Procédés (Cédérom), 2015, 107. cea-02506811

**HAL Id: cea-02506811**

**<https://cea.hal.science/cea-02506811>**

Submitted on 12 Mar 2020

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

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

## **Etude des conditions opératoires permettant la mise en œuvre d'un dépôt de silicium sur poudre dense par CVD en lit fluidisé**

VANNI Florence<sup>a</sup>, CAUSSAT Brigitte<sup>b\*</sup>, ABLITZER Carine<sup>a\*</sup>, BROTHIER Méryl<sup>a</sup>

<sup>a</sup>CEA, DEN, DEC/SPUA/LCU, F-13108 Saint-Paul-lez-Durance, France. e-mail :carine.ablitzer@cea.fr

<sup>b</sup>LGC, ENSIACET / INP Toulouse – UMR CNRS 5503, 4 allée Émile Monso, BP 44362, 31432 Toulouse Cedex 4, France ; e-mail : brigitte.caussat@ensiacet.fr

### **Résumé**

Un dépôt de silicium à partir de silane SiH<sub>4</sub> est réalisé sur des particules de tungstène de très forte densité (19 300 kg/m<sup>3</sup>) par Dépôt Chimique à partir d'une phase Vapeur (CVD) en lit fluidisé. Les essais révèlent que dans certaines conditions, une augmentation du gradient thermique entre le bas et le haut du lit fluidisé, et une augmentation soudaine de la pression différentielle, apparaissent dès injection du silane dans le réacteur. Ces phénomènes liés à la réactivité du silane et exacerbés par la très forte densité de la poudre, traduisent une défluidisation partielle du lit qui témoigne d'un risque de prise en masse. Une température de dépôt élevée (645°C) et une faible fraction molaire de silane (0,5% vol.) permettent de limiter ce risque.

Des analyses par MEB (Microscope Electronique à Balayage) et par EDX (Energie Dispersive de rayons X) montrent que toutes les particules de tungstène sont uniformément recouvertes d'un film continu de silicium. La couche est majoritairement cristallisée et de morphologie nodulaire. Selon les conditions testées, l'épaisseur de la couche de silicium varie de 120 nm à 1 µm, ce qui correspond aux spécifications visées. De nouvelles expériences sont en cours sur les poudres combustibles.

**Mots-clés :** CVD, lit fluidisé, poudre de forte densité, silicium, silane

### **1. Introduction**

Dans le secteur nucléaire, les réacteurs de recherche sont à l'origine d'études sur la conception de plaques combustibles à partir de particules nucléaires métalliques comme l'U(Mo). Depuis les années 2000, de nombreux programmes d'irradiation comme les programmes IRIS (Dubois et al., 2007, Hamy et al., 2005), E-FUTURE (Ittis et al., 2010, Van Den Berghe et al., 2012) ou SELENIUM (Van Den Berghe et al., 2010, Van Den Berghe et al., 2011) ont été réalisés en vue de qualifier le comportement sous irradiation de ce combustible particulaire. Les résultats montrent que l'ajout d'un dépôt de silicium à la surface des particules U(Mo) pourrait permettre d'améliorer le comportement de la plaque combustible sous irradiation. La couche de silicium réduirait les phénomènes d'interactions entre le combustible U(Mo) et la matrice Al dans laquelle il est inséré, responsables de phénomènes de cloquage. Une épaisseur de la couche de Si comprise entre 100 nm et 1 µm est visée afin d'assurer un rôle de couche « barrière ».

De nombreux procédés permettent la réalisation d'une couche : les procédés sol-gel (Alexis et al., 2013), les procédés PVD (Navinsek et al., 1999),... L'étude des contraintes liées aux caractéristiques du précurseur du silicium, celles liées à l'adhérence, la qualité et l'épaisseur de la couche ainsi que celles relatives au respect de la nature et de la stabilité du matériau U(Mo) ont montré la pertinence du procédé CVD (Chemical Vapor Deposition). Ce dernier permet le dépôt de nombreux matériaux avec des vitesses de dépôt élevées. La CVD en lit fluidisé permet d'optimiser, par le brassage intense des particules au sein du lit, le contact entre la phase gazeuse et le solide divisé, favorisant les transferts de matière et les échanges thermiques (Chao et al., 2015).

Dans le cadre d'un dépôt siliciuré, de nombreux précurseurs peuvent être utilisés. Les principaux sont les organosilanes (Bong- Kuk et al., 1998, Lim et al., 2004), essentiellement utilisés pour des dépôts de type SiC, les chlorosilanes (De Paola et al., 1998, Petit et al., 2001) pour des matériaux ne craignant pas la corrosion, et les silanes (Wilke et al., 1986, Brunets et al., 2007). Ces derniers englobent notamment les

composés de type silane  $\text{SiH}_4$ , disilane  $\text{Si}_2\text{H}_6$  et trisilane  $\text{Si}_3\text{H}_8$ . L'utilisation du disilane et mieux encore, du trisilane permet de réduire le temps de dépôt par rapport au silane. Mais ces précurseurs sont plus onéreux et provoquent une formation de fines plus importante. En effet, la pyrolyse du silane englobe deux types de réactions chimiques, dans des proportions qui diffèrent selon les conditions de dépôt. La première série de réactions est dite homogène (Onischuk et al., 2000) : le silane, par l'intermédiaire de sous-produits gazeux, permet la nucléation de fines particules de Si dont une partie va contribuer au dépôt. La deuxième série de réactions est dite hétérogène (Zambov, 1992), et concerne les réactions de décomposition qui ont lieu directement sur la surface des particules.

Dans le cadre de nos travaux, le dépôt de silicium a été réalisé par CVD en lit fluidisé, sur une poudre de tungstène. Cette poudre présente en effet des caractéristiques similaires à l'U(Mo) en termes de diamètre et surtout de densité, 19,3. Cette très forte densité est la cause d'une mise en fluidisation non optimale de la poudre, se traduisant par une faible expansion de lit fluidisé et une faible mobilité des particules, en comparaison avec des poudres de type A ou B de Geldart (Geldart, 1986) majoritairement utilisées dans le domaine de la fluidisation.

La mise au point du dépôt de silicium sur poudre dense par CVD en lit fluidisé a impliqué l'étude de l'influence de certains paramètres clés tels que la température de dépôt et la fraction molaire d'entrée en silane. Le comportement du procédé a été suivi au cours des essais et des caractérisations structurales et morphologiques ont permis d'analyser la qualité et l'épaisseur de la couche de silicium obtenue.

## 2. Dispositif expérimental et poudre utilisée

Le réacteur CVD utilisé (Fig. 1) est un tube vertical en acier de diamètre interne de 3,8 cm et d'une hauteur de 1 m. La chauffe du réacteur est assurée par deux demi-coques d'un four externe et la température des parois est régulée grâce à deux thermocouples fixés sur la paroi externe du réacteur. Le gaz de fluidisation est l'argon (Air Liquide, Alpha 1), contrôlé par un débitmètre massique Aera FC-7710 CO. Le courant ascendant de l'argon passe au travers d'un distributeur poreux en acier d'une épaisseur de 3 mm, afin de fluidiser les particules de tungstène. Durant le dépôt, le silane  $\text{SiH}_4$  (Air Liquide, N50), contrôlé par un rotamètre à flotteur de type Brooks, est ajouté à l'argon.

Au sein du réacteur, cinq thermocouples sont placés à l'intérieur d'un doigt de gant en acier de 6 mm de diamètre interne. Ils mesurent la température à différentes hauteurs du lit fluidisé et sont localisés respectivement à 1, 2,5, 5, 7 et 12 cm au-dessus du distributeur. Un sixième thermocouple est placé sous le distributeur. Un capteur LPX 5380 GE Druck mesure la pression différentielle entre la zone placée sous le distributeur et la zone au-dessus du lit, en haut de la colonne. Toutes les mesures sont enregistrées en temps réel par le système d'acquisition DasyLab®.

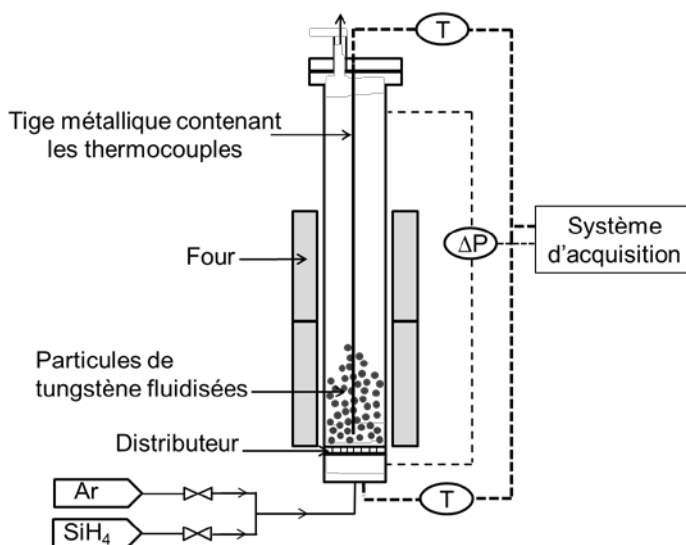


Figure 1. Schéma du réacteur CVD

La poudre de tungstène utilisée est fournie par NEYCO (CERAC, Inc. T-1220). Des observations par MEB (FEI Nova Nano SEM 450) révèlent que les particules sont non sphériques et facettées (Fig. 2a). Des mesures par granulométrie laser en voie sèche (Malvern MasterSizer Sirocco 2000) indiquent une distribution granulométrique  $d_{10}/d_{90}$  de 40/105  $\mu\text{m}$  avec un diamètre médian de 75  $\mu\text{m}$  (Fig. 2b.).

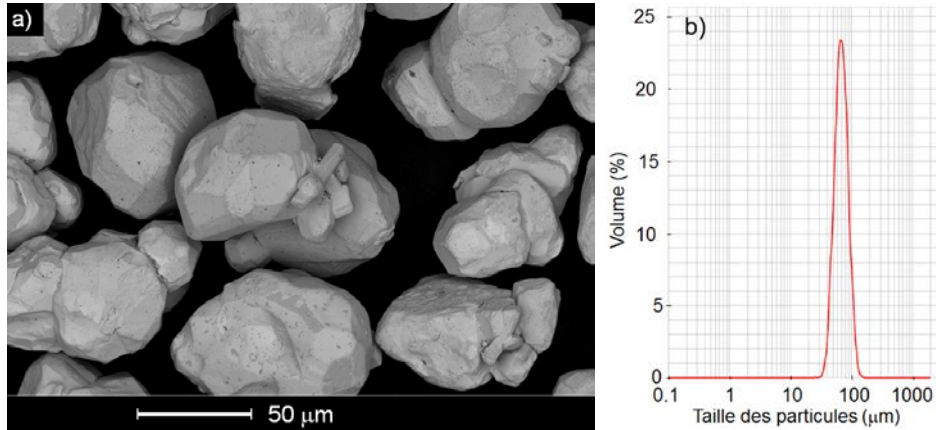


Figure 2. (a) Morphologie initiale des particules de tungstène observées au MEB et (b) distribution granulométrique de la poudre

### 3. Conditions opératoires

Les conditions opératoires des essais de dépôt sont décrites dans la Table 1.

Table 1. Conditions opératoires

| Paramètre   | Gamme étudiée         |
|---|-----------------------|
| Masse de poudre initiale (g)                            | 1500                  |
| Température visée au sein du lit ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 610 - 625 - 635 - 645 |
| Rapport de fluidisation ( $U/U_{mf}$ )                  | 4,7                   |
| Fraction molaire d'entrée du $\text{SiH}_4$ (%)         | 0,5 - 2,6             |
| Durée du dépôt (min)                                    | 120                   |

Une masse de 1500 g de poudre correspond à une hauteur de lit fixe de 11,4 cm, soit un rapport hauteur du lit fixe sur diamètre de réacteur  $H_0/D$  de 3. Des études antérieures (Rodriguez et al., 2013) ont montré qu'un tel rapport permettait des transferts thermiques optimaux au sein du lit.

La vitesse au minimum de fluidisation  $U_{mf}$  a été déterminée par l'étude de la fluidisation à température ambiante de la poudre de tungstène sous argon (Rodriguez et al., 2013). Elle a été estimée à 3 cm/s dans nos conditions. Un rapport de fluidisation  $U/U_{mf}$  proche de 5 assure un contact gaz-poudre approprié pour effectuer un dépôt CVD sur ces poudres (Rodriguez et al., 2013).

La durée de dépôt a été choisie pour assurer des épaisseurs de silicium de l'ordre du micron, ce qui correspond à la cible visée pour revêtir l'U(Mo).

### 4. Résultats et discussion

#### 4.1 Evolution du gradient thermique et de la pression différentielle au sein du lit fluidisé

Lors des expériences de dépôt, dès injection du silane dans le réacteur, un gradient thermique apparaît entre le bas et le haut du lit fluidisé. Ce gradient thermique correspond à la différence de température enregistrée par les thermocouples placés à 1 et 7 cm au-dessus du distributeur au sein du lit fluidisé.

La Fig. 3 montre l'évolution de ce gradient thermique au cours du dépôt en fonction de la température de dépôt visée, pour une fraction molaire en silane de 2,6%. Alors qu'il ne dépasse pas 15°C avant injection du silane, ce gradient atteint au maximum 25 à 45°C dès que le silane est injecté. Il diminue ensuite régulièrement au cours du dépôt. Il est important de noter que ce gradient est d'autant plus élevé que la température moyenne du lit est faible.

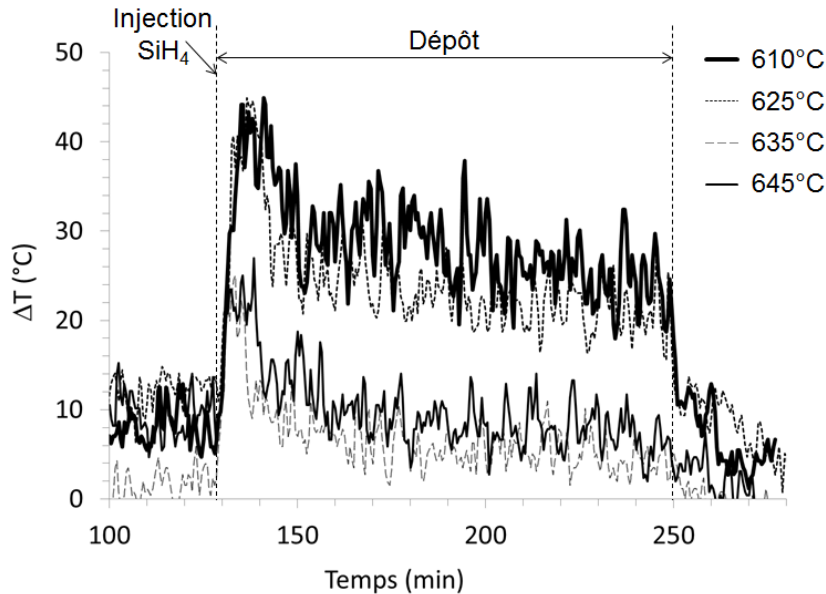


Figure 3 : Evolution du gradient thermique en fonction de la température moyenne du lit pour une fraction molaire d'entrée en silane de 2,6%

Ce gradient thermique peut être expliqué par le fait que la décomposition du silane entraînerait, durant les premières minutes, la formation d'espèces chimiques très réactives à la surface des particules qui agiraient comme un liant puissant avec les surfaces voisines, soit par la voie homogène, soit par la voie hétérogène. Cela aurait pour conséquence la création d'agglomérats éphémères. La présence de ces agglomérats altérerait les transferts thermiques au sein du lit fluidisé (Filtvedt et al., 2012).

L'augmentation significative de la pression différentielle dès injection du silane dans le réacteur (Fig. 4), confirme l'hypothèse de la formation d'agglomérats dans le lit. Un pic de surpression apparaît les dix premières minutes, d'autant plus intense que la température moyenne du lit est basse. Dès l'arrêt du silane, la pression différentielle décroît pour se stabiliser à des valeurs proches de la valeur initiale.

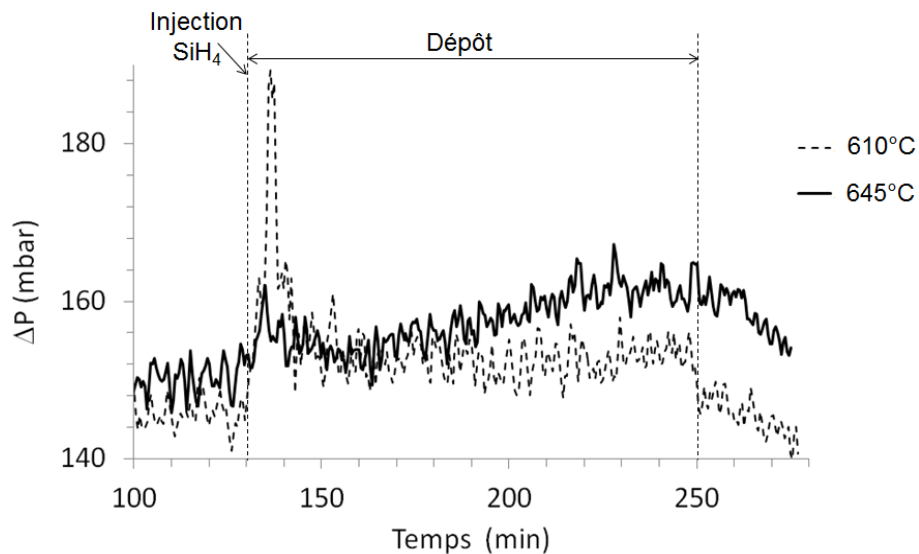


Figure 4 : Evolution de la perte de charge du lit pour une fraction molaire d'entrée en silane de 2,6%

Les mécanismes chimiques en jeu lors de la pyrolyse du silane et du dépôt de silicium sont probablement différents à 610°C et à plus haute température, conduisant à une moindre réactivité de surface des particules quand la température augmente. Le procédé est donc plus stable.

Une baisse de la fraction molaire d'entrée en silane réduit nettement le gradient thermique. Ainsi, pour un dépôt réalisé à 645°C, une diminution de la fraction molaire d'entrée en silane de 2,6 à 0,5% diminue d'un facteur deux le gradient maximal observé dès injection du silane. Si on reprend l'explication précédente liée à la réactivité de la surface des poudres du fait du dépôt à partir de silane, ce résultat paraît logique : plus le silane est concentré, plus la vitesse de dépôt est élevée, plus la formation d'espèces actives à la surface des particules est intense. Le fait de diminuer la fraction molaire d'entrée du silane conduit à une baisse de la vitesse de dépôt, comme nous le verrons plus loin. Un compromis devra donc être trouvé entre la stabilité du procédé et sa productivité.

Il faut noter que ces perturbations thermiques et de perte de charge sont beaucoup plus marquées que celles observées dans la littérature avec des poudres des groupes A ou B de Geldart, pour des conditions de dépôt comparables, dans des réacteurs de diamètre supérieur à 5 cm (Filtvedt et al., 2012). La très forte densité de la poudre de tungstène implique une fluidisation non optimale, avec une faible expansion de lit et une mobilité réduite des particules, ce qui explique certainement ce résultat. Le fait d'utiliser un réacteur de petit diamètre (3,8 cm) peut amplifier ce phénomène par la présence d'effets de bord, qui diminuent la qualité du contact gaz-poudre.

## 4.2 Caractéristiques du dépôt

### 4.2.1 Morphologie et composition de la couche

Les nombreuses analyses réalisées par MEB et EDX indiquent que la poudre de tungstène est uniformément revêtue d'une couche de silicium.

La Fig. 5 montre l'aspect de la surface d'une particule de tungstène avant et après dépôt. Le silicium est déposé en film continu et nodulaire. La température de dépôt, dans la gamme étudiée, ne semble pas avoir d'impact sur la morphologie de la couche. Par contre, la présence de nodules de silicium est d'autant plus importante que la fraction molaire du silane est élevée. Il est possible que ces derniers soient en partie liés à la capture de fines, nées en phase homogène, par les poudres de tungstène. Il est en effet établi que plus la concentration d'entrée en silane est forte, plus la formation de fines est favorisée en phase homogène (Tejero-Ezpeleta et al., 2004).

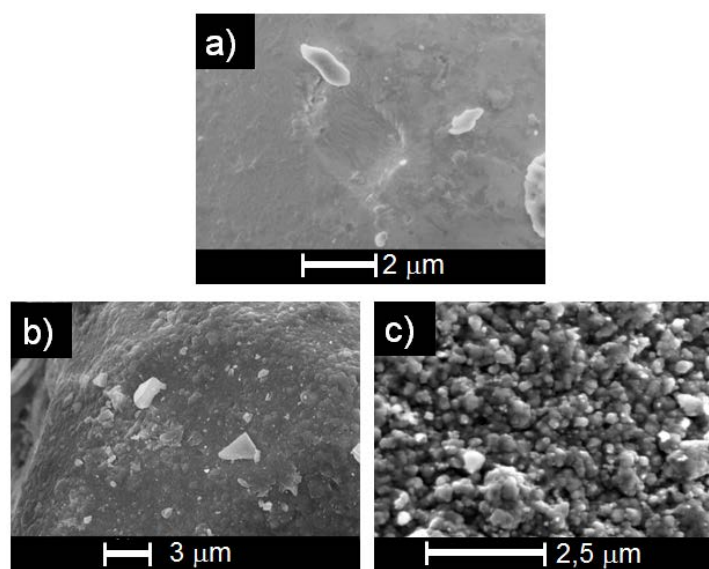


Figure 5. Surface d'une particule de tungstène avant dépôt (a) et après dépôt avec une fraction molaire en silane de 0,5% (b) et 2,6% (c)

Les diagrammes DRX (Fig. 6) révèlent que la couche de silicium est majoritairement cristallisée selon les directions (111) à 28° et (220) à 47°, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature pour cette plage de température (Zang et al., 2006). Le tungstène, lui, présente des plans cristallins à 40°, 58° et 73°.

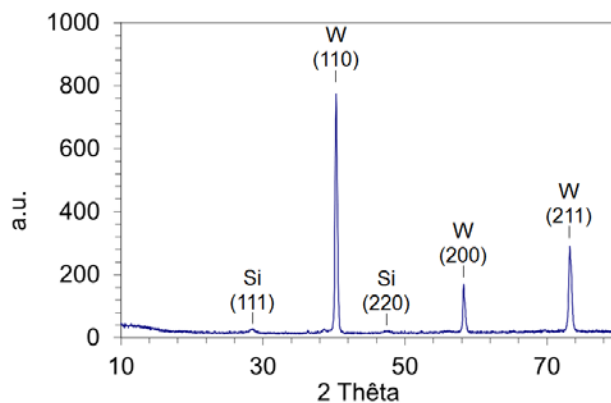


Figure 6. Diagramme DRX du dépôt réalisé à 645°C avec une fraction molaire de silane de 2,6%

#### 4.2.2 Épaisseur de la couche

L'épaisseur de la couche de silicium a été déterminée par MEB en employant deux techniques de mise en forme des échantillons. Une première technique consiste à simplement broyer la poudre de tungstène revêtue de façon à détacher de façon partielle la couche de Si de son substrat, puis à trouver par MEB les zones des particules endommagées où la couche de Si est visible de profil (Fig. 7a). Cette technique, si elle fait gagner du temps dans sa mise en œuvre, en fait perdre en contrepartie dans la recherche de profils de couche de Si exploitables.

Une deuxième technique consiste à noyer la poudre de tungstène revêtue dans une matrice d'aluminium. Le tout est ensuite poli de façon à avoir des coupes franches des particules revêtues. Cette technique est plus longue, mais le résultat est propre et fiable (Fig. 7b).

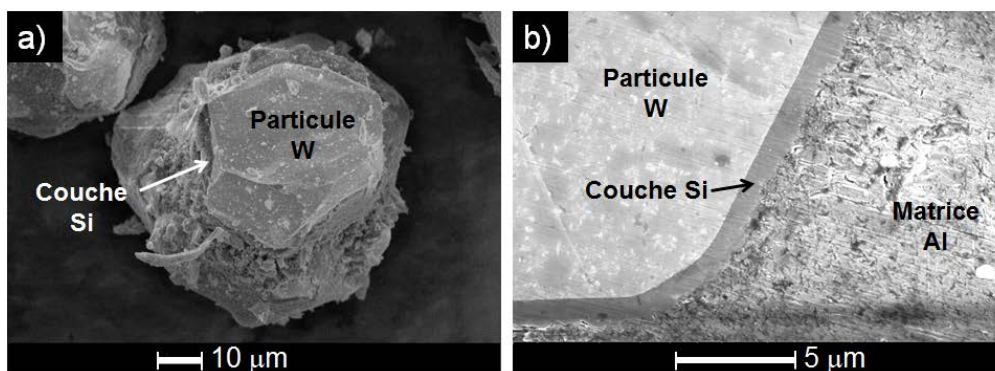


Figure 7. Couche de Si sur un échantillon de poudre revêtue broyée (a) et sur un échantillon de poudre revêtue poli (b).

L'épaisseur moyenne de la couche est estimée entre 120 nm et 1 µm selon les essais, ce qui correspond à la gamme d'épaisseur visée. Elle ne varie pas avec la température dans le domaine étudié, mais elle augmente avec la fraction molaire de silane.

#### 4.2.3 Vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt a été déterminée par pesée des poudres en supposant un dépôt uniforme et aussi à partir des épaisseurs de couche précédentes. Les deux séries de résultats sont très proches, confirmant l'uniformité des dépôts. Une augmentation de la fraction molaire en silane de 0,5 à 2,6% à 645°C accroît la vitesse de dépôt de 0,017 g/min à 0,14 g/min, soit une épaisseur de 1 à 8,7 nm/min. Le fait que la

température n'ait pas d'influence sur la vitesse de dépôt indique que l'apport de matière constitue probablement l'étape limitante du procédé pour les conditions testées. Ceci peut s'expliquer par les faibles fractions molaires d'entrée de silane testées et les températures de dépôt relativement élevées.

#### 4. Conclusion

Le dépôt de silicium sur poudre dense de tungstène par CVD en lit fluidisé a été étudié dans des conditions de températures comprises entre 610 et 650°C et de fractions molaires d'entrée de silane dilué dans l'argon de 0,5 et 2,6%. Les résultats montrent qu'une diminution de la température de dépôt et une augmentation de la fraction molaire de silane peuvent engendrer un risque de prise en masse. Ce risque se traduit, dès injection du silane dans le réacteur, par un fort gradient thermique entre le bas et le haut du lit fluidisé et une augmentation de la pression différentielle du lit. Ce comportement est dû à la réactivité du silane et il est exacerbé par la très forte densité de la poudre de tungstène.

La caractérisation des échantillons révèle que toutes les particules de tungstène sont revêtues de façon uniforme d'une couche de silicium continue majoritairement cristallisée et d'aspect nodulaire. Pour les conditions étudiées, la vitesse de dépôt augmente avec la fraction molaire d'entrée en silane de 1 à 8.7 nm/min. L'épaisseur des couches obtenues est comprise entre 120 nm et 1 µm selon les conditions testées, ce qui répond aux spécifications visées pour le traitement du combustible U(Mo).

Ces résultats montrent que le procédé de CVD en lit fluidisé est apte à recouvrir des particules très denses par du silicium et qu'il est envisageable d'appliquer ce même type de traitement au combustible U(Mo). Une nouvelle campagne d'essais est en cours dans ce but sur une installation nucléarisée.

#### Références

- Alexis C., C. Charnay, V. Lapintea, J.-J. Robin, Hydrophilization by coating of silylated polyoxazoline using sol-gel process, *Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 519–524.
- Bong-Kuk S., A. Kazuki, K. Katsuki, M. Shigeharu, Separation of hydrogen from steam using a Si-C based membrane formed by CVD of triisopropylsilane, *J. Membrane Sci.* 146 (1998) 73-82.
- Brunets I., A.A.I. Aarnink, A. Boogaard, A.Y. Kovalgin, R.A.M. Wolters, J. Holleman, J. Schmitz, Low temperature LPCVD of Si nanocrystals from disilane and trisilane embedded in ALD alumina for non-volatile memory devices, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2007) 9209-9214.
- Chao J., J. Lu, H. Yang, M. Zhang, Q. Liu, Experimental study on the heat transfer coefficient between a freely moving sphere and a fluidized bed of small particles, *Int. J. Heat Mass Tran.* 80 (2015) 115–125.
- De Paola E., P. Duvemeuil, Simulation of silicon deposition from SiHCl<sub>3</sub> in a CVD barrel reactor at atm pressure, *Computers Chem. Engng.* 22 (1998) 683-686.
- Dubois S. J. Noiro, J.M. Gatt, M. Ripert, Comprehensive overview on IRIS program: irradiation tests and PIE on high density UMo/Al dispersion fuel, *Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM)*, Lyon, France, 2007.
- Filtvedt W.O., A. Holt, P.A. Ramachandran, M.C. Melaaen, Chemical vapor deposition of silicon from silane: Review of growth mechanisms and modeling/scaleup of fluidized bed reactors, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 107 (2012) 188-200.
- Geldart D., *Gas Fluidization Technology*. Éd. John Wiley & Sons, 1986.
- Hamy J.M., P. Lemoine, F. Huet, C. Jarousse, J.-L. Emin, The french U(Mo) group contribution to new LEU fuel development, *Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM)*, Budapest, Hungary, 2005.
- Iltis X., F. Charollais, M. Anselmet, P. Lemoine, A. Leenaers, S. Van den Berghe, E. Koonen, C. Jarousse, D. Geslin, F. Frery, H. Guyon, Microstructural characterization of the E-FUTURE fresh fuel plates, *Proceedings of Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR)*, Lisbon, Portugal, 2010.
- Lim D.C, H.G Jee., J.W. Kim, J.S. Moon, S.B. Lee, S.S. Choi, J.H. Boo, Deposition of epitaxial silicon carbide films using high vacuum MOCVD methods for MEMS applications, *Thin Solid Films* 459 (2004) 7-12.
- Navinsek B., P. Panjan, I. Milosev, PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes, *Surf. Coat. Tech.* 116–119 (1999) 476–487.



- Onischuk A. A., A. I. Levykin, V. P. Strunin, K. K. Sabelfeldt, V. N. Panlov, Aggregate formation under homogeneous silane thermal decomposition, *J. Aerosol Sci.* Vol. 31, No. 11, pp. 1263 -1281, 2000.
- Petit A., M. Zeman, High temperature CVD deposition of thin polycrystalline silicon layers SAFE 2001: proceedings CD-ROM (2001) 150-153.
- Rodriguez Ph., B. Caussat, C. Ablitzer, X. Iltis, M. Brothier, Fluidization and coating of very dense powders by Fluidized Bed Chemical Vapour Deposition, *Chem. Eng. Res. Des.*, 91 (2013) 2477–2483.
- Tejero-Ezpelata M.P., S. Buchholz, L. Mleczko, Optimization of reaction conditions on a fluidized bed for silane pyrolysis, *Can. J. Chem. Eng.*, 82 (2004) 520-529.
- Van Den Berghe S., Y. Parthoens, G. Cornelis, A. Leenaers, E. Koonen, V. Kuzminov, C. Detavernier, Swelling of U(Mo)-Al(Si) dispersion fuel under irradiation : non-destructive analyses of the Leonidas E-Future plates, *J. Nucl. Mater.* 430 (2012) 246-258.
- Van Den Berghe S., Leenaers, A., Detavernier, C., SELENIUM fuel: surface engineering of U(Mo) particles to optimise fuel performance, *Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM)*, Marrakech, Marocco, 2010.
- Van Den Berghe S., Leenaers, A., Detavernier, C. Coated particle production in the SELENIUM project, *Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM)*, Rome, Italy, 2011.
- Wilke T.E., K.A. Turner, C.J. Takoudis, Chemical vapor deposition of silicon under reduced pressure in hot-wall reactors, *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986) 643-650.
- Zamov L., Kinetics of homogeneous decomposition of silane, *J. Cryst. Growth* 125 (1992) 164-174.
- Zang J.B., J. Lu, X.H. Qi, Y.H. Wang, Characterization of silicon films grown by atomic layer deposition on nanocrystalline diamond, *Diamond Relat. Mat.* 15 (2006) 1434-1437.

#### **Remerciements**

Les auteurs souhaitent remercier Michel Molinier, Etienne Prevot, Marie Line de Solan du LGC, et Nicolas Tarisien et Helene Rouquette du LCU pour leur support technique.

---

## **Study of the operating conditions for the implementation of a silicon coating on very dense powder by Fluidized Bed CVD**

VANNI Florence<sup>a</sup>, CAUSSAT Brigitte<sup>b\*</sup>, ABLITZER Carine<sup>a\*</sup>, BROTHIER Méryl<sup>a</sup>

<sup>a</sup>CEA, DEN, DEC/SPUA/LCU, F-13108 Saint-Paul-lez-Durance, France. e-mail : carine.ablitzer@cea.fr

<sup>b</sup>LGC, ENSIACET / INP Toulouse – UMR CNRS 5503, 4 allée Émile Monso, BP 44362, 31432  
Toulouse Cedex 4, France ; e-mail : brigitte.caussat@ensiacet.fr

### **Abstract**

In the nuclear field, research reactors are at the origin of many studies, especially on the design of fuel plates from metal nuclear particles. The coating by silicon of these particles could optimize the behavior of these plates under irradiation. The silicon film aims to inhibit or eliminate interactions between the particles and the matrix in which they are inserted.

Our study concerns silicon coating by Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition from silane SiH<sub>4</sub>. The coated particles are a surrogate tungsten powder of similar median diameter (75 microns) and density (19,300 kg/m<sup>3</sup>) than the fuel particles. The results show that an increase of the bed thermal gradient and pressure drop appears as soon as silane is injected into the reactor. These phenomena are linked to the silane reactivity and are exacerbated by the very high density of the tungsten powder. They are due to a partial bed defluidization which can lead to a risk of bed agglomeration. A high bed temperature (645°C) and a low inlet silane concentration (0.5 vol. %) allow limiting this risk.

SEM and EDX analyses show that all the tungsten particles are uniformly coated by a continuous film of silicon. The coating is mainly crystallized and of nodular morphology. Its thickness varies between 0.12 and 1 micron depending on the conditions tested, which corresponds to the target. New coating experiments are in progress with the nuclear particles.

**Keywords :** CVD, fluidized bed, silicon coating, very dense powder, silane

---