



**HAL**  
open science

# Etude du dépôt d'une couche barrière de silicium sur poudre très dense de tungstène par CVD\* en lit fluidisé

Florence Vanni

► **To cite this version:**

Florence Vanni. Etude du dépôt d'une couche barrière de silicium sur poudre très dense de tungstène par CVD\* en lit fluidisé. Matériaux 2014, Nov 2014, Montpellier, France. cea-02869970

**HAL Id: cea-02869970**

**<https://cea.hal.science/cea-02869970>**

Submitted on 16 Jun 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.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea



[www.cea.fr](http://www.cea.fr)

## Etude du dépôt d'une couche barrière de silicium sur poudre très dense de tungstène par CVD\* en lit fluidisé

*\*CVD: Dépôt Chimique à partir d'une phase Vapeur*

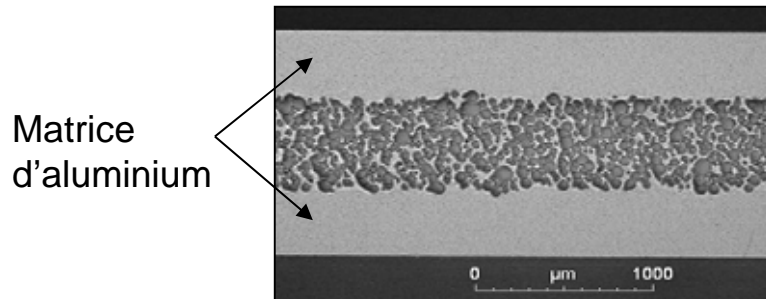
Florence VANNI

Collaboration CEA Cadarache/LGC-INP Toulouse  
Superviseurs: Brigitte CAUSSAT (LGC-INPT)  
Carine ABLITZER (CEA)

Congrès MATERIAUX - Novembre 2014

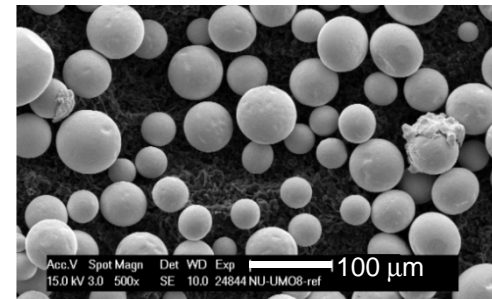
# Contexte et objet des travaux

**Contexte:** → Elaboration d'un combustible particulaire pour les réacteurs de recherche  
→ **Combustible U(Mo) de forte densité**



Matrice  
d'aluminium

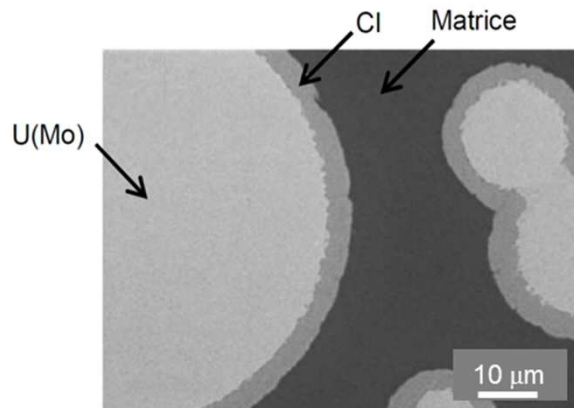
*Vue en coupe d'une plaque combustible U(Mo)/Al<sup>(1)</sup>*



$d_p$  50 microns  
 $\rho_p$ : **17 400 kg/m<sup>3</sup>**

*MEB des particules U(Mo)<sup>(2)</sup>*

**Problématique** → Interactions entre U(Mo) et la matrice  
→ **Cloquage**, déchirement de l'élément combustible



*Particules U(Mo) présentant une couche d'interaction de faible épaisseur<sup>(3)</sup>*

**Solution étudiée:** Recouvrir les particules U(Mo) d'une **couche de silicium**

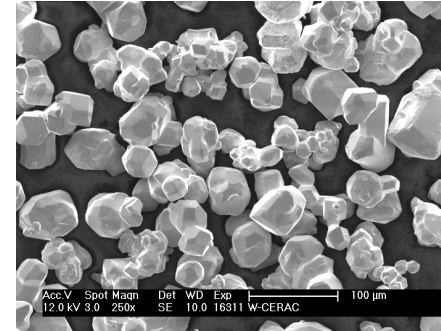
→ Epaisseur de la couche: **entre 100 nm et 1 micron**

→ Par procédé **CVD (Chemical Vapor Deposition)** en lit fluidisé

**Objectifs**

**Maitriser le dépôt de silicium**  
sur poudres denses (tungstène)

- En nature
- En épaisseur



Tungstène

$d_p$ : 75 microns

$\rho_p$ : **19 300 kg/m<sup>3</sup>**

Paramètre à étudier	Plage d'étude
Température moyenne du lit lors du dépôt (°C)	610 - 625 - 635 - 645
Fraction molaire en Silane SiH <sub>4</sub> (%)	0.5 - 2.6 - 4 - 5.2
Diamètre du réacteur (cm)	3.0 - 3.8
Masse de poudre W (g)	740 - 1500
$U_{\text{Argon}}$ (cm/s)	4.7 $U_{mf}$ - 5.3 $U_{mf}$ - 6 $U_{mf}$

\*Encadrés en rouge les paramètres étudiés pour la suite de cette présentation

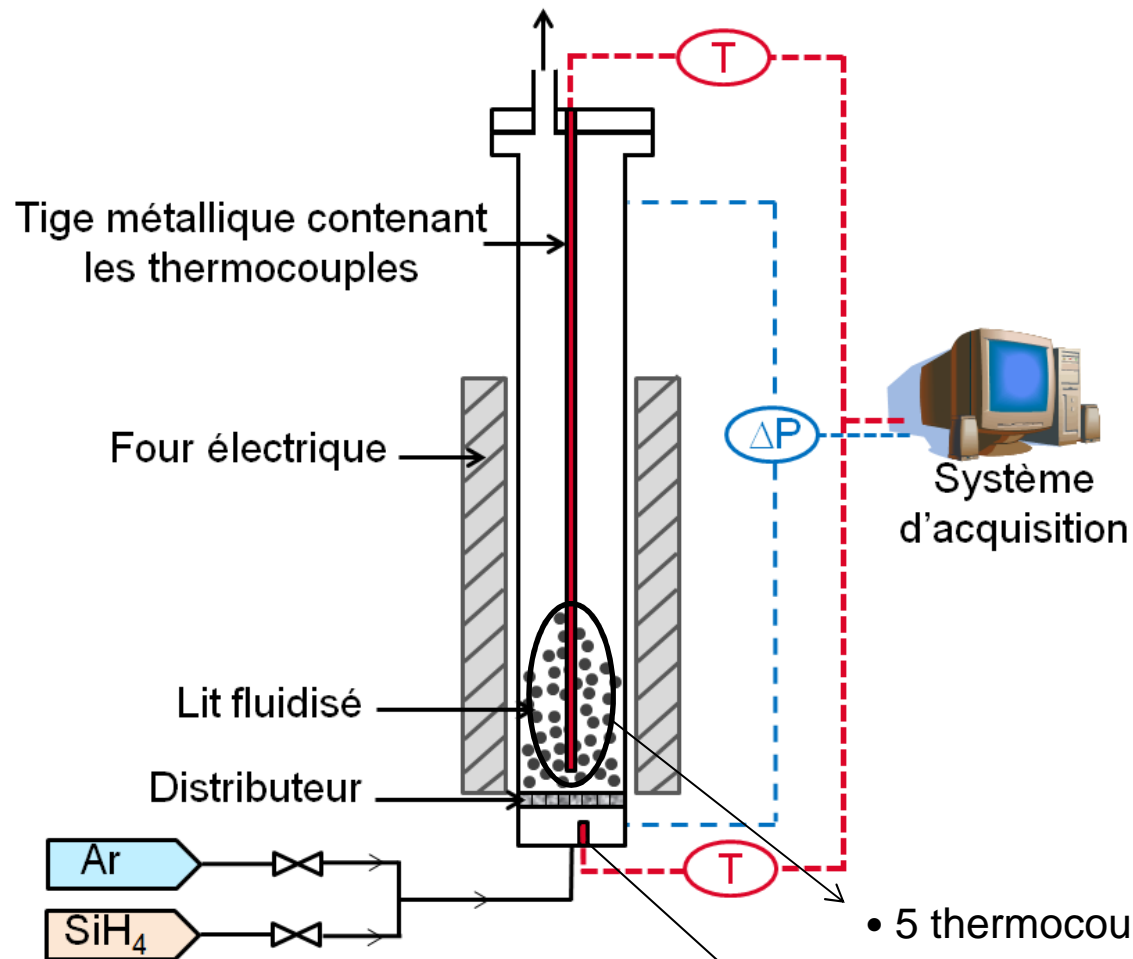
**Paramètres du procédé**

- Evolution de  $\Delta T$ ,  $T_{\min}$ ,  $T_{\text{moy}}$ ,  $T_{\max}$  au sein du lit.
- Evolution de la **pression** différentielle du lit.
- Etat visuel du réacteur.

**Caractérisation du dépôt**

- **MEB** → Epaisseur, morphologie de la couche.
- **Granulométrie** → Présence d'agglomérats.
- **EDX, DRX** → Composition, cristallinité de la couche.

# Réacteur CVD et équipements



## Réacteur CVD

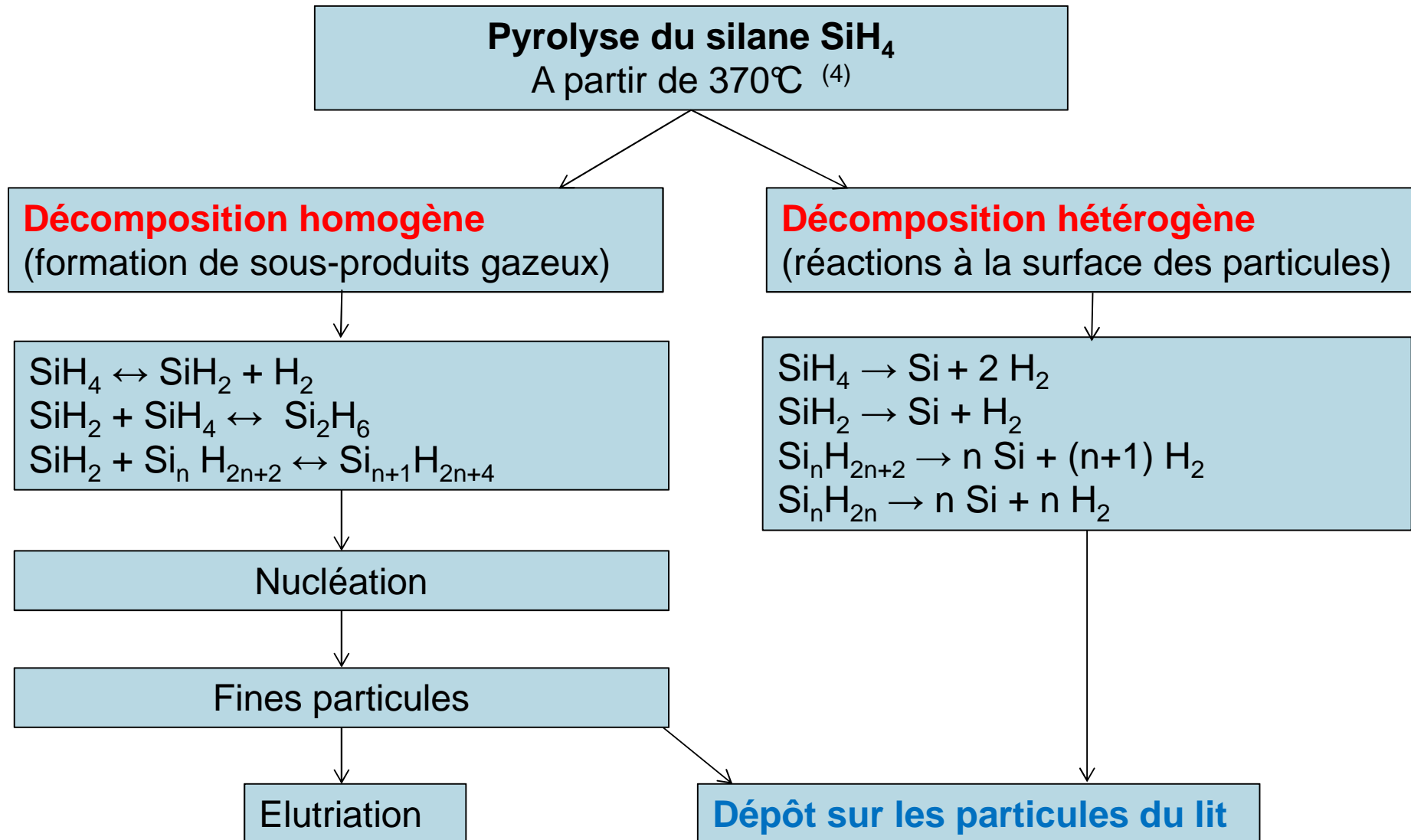


- 5 thermocouples disposés dans le lit fluidisé entre 1 et 12 cm au dessus du distributeur.

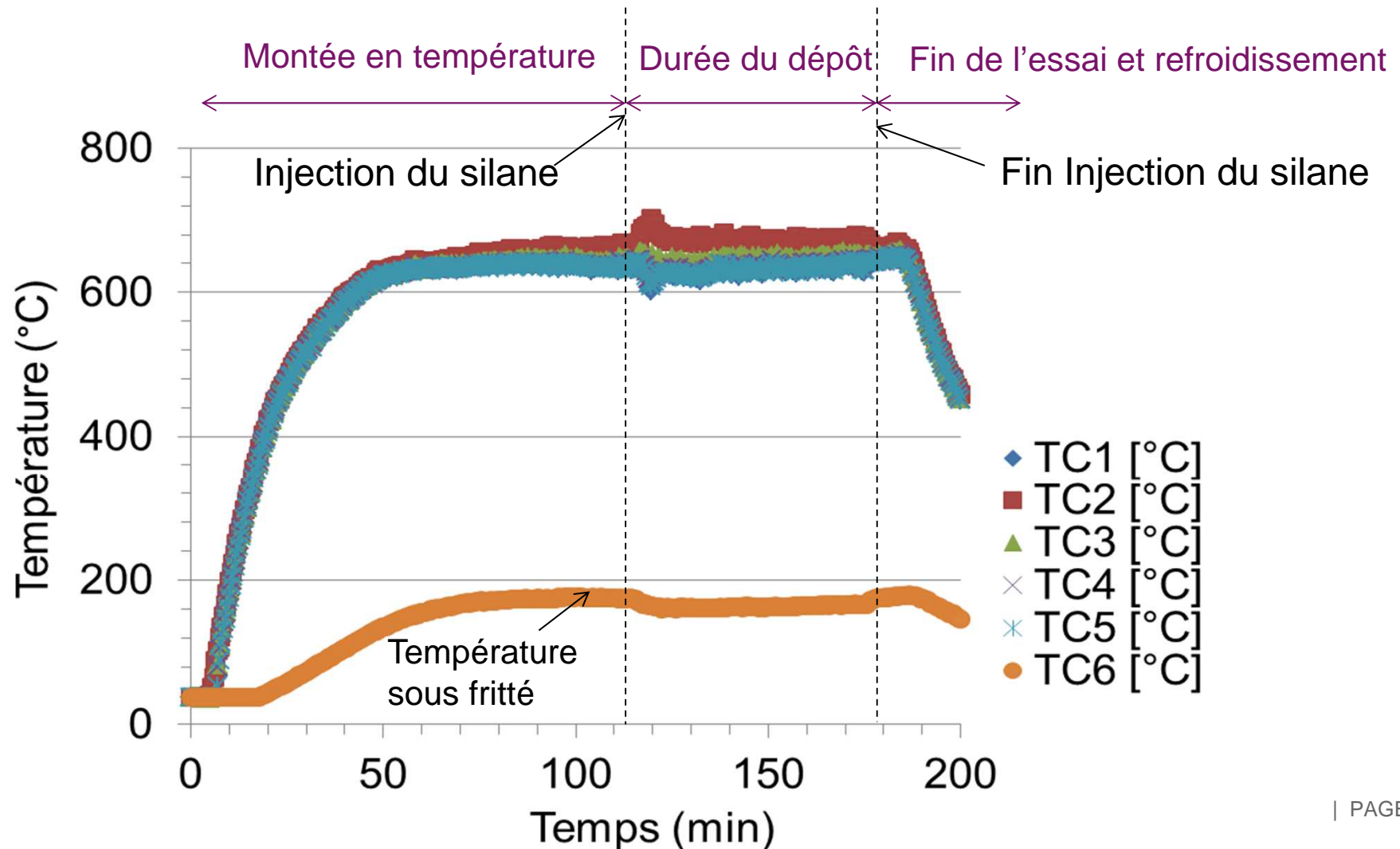
Diamètre réacteur: 5 cm

- 1 thermocouple sous le fritté

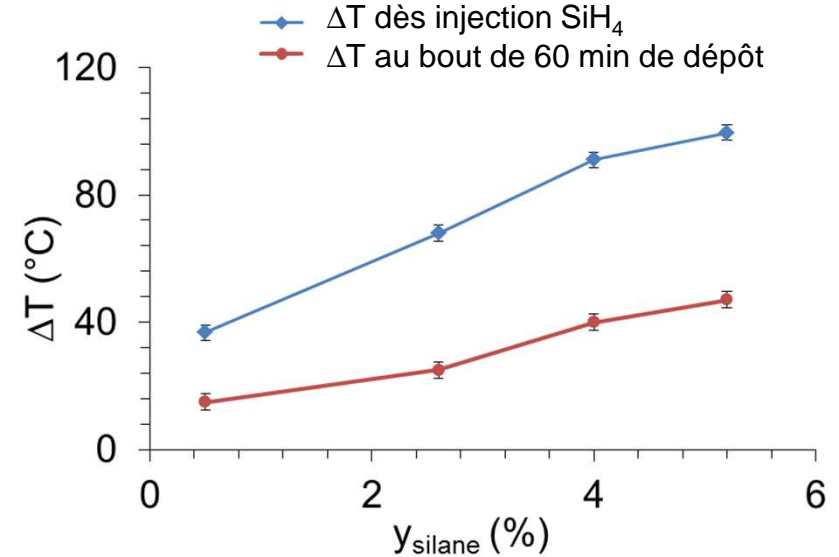
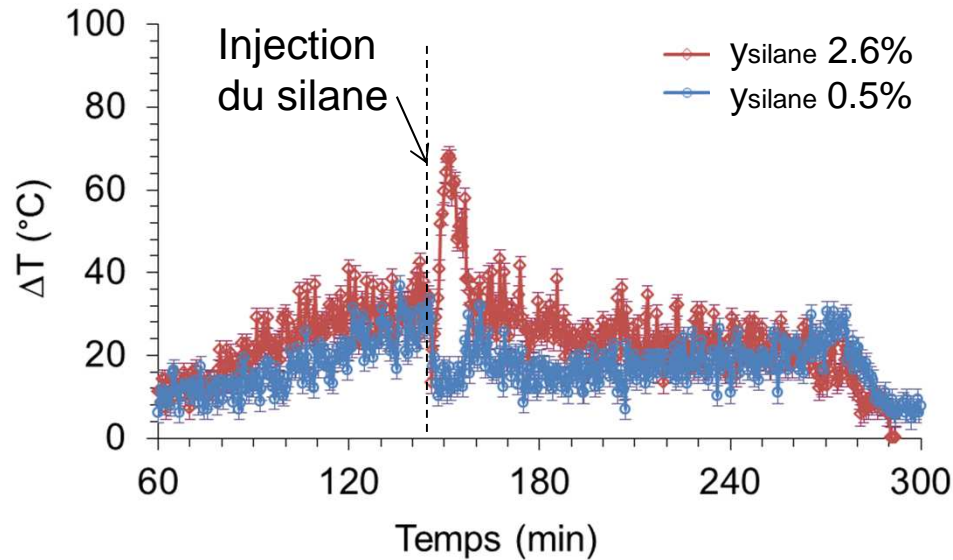
# Réactions de décomposition du silane



## Exemple (W11)



# Evolution du gradient de température au sein du lit fluidisé en fonction de $y_{\text{silane}}$



## Observations

- Dès injection du silane, apparition d'un gradient thermique entre le bas et le haut du lit fluidisé.
- Ce gradient augmente avec  $y_{\text{silane}}$ .
- Diminution linéaire du  $\Delta T$  au cours du dépôt, sauf pour l'essai à 0.5% où le  $\Delta T$  semble être stabilisé rapidement.

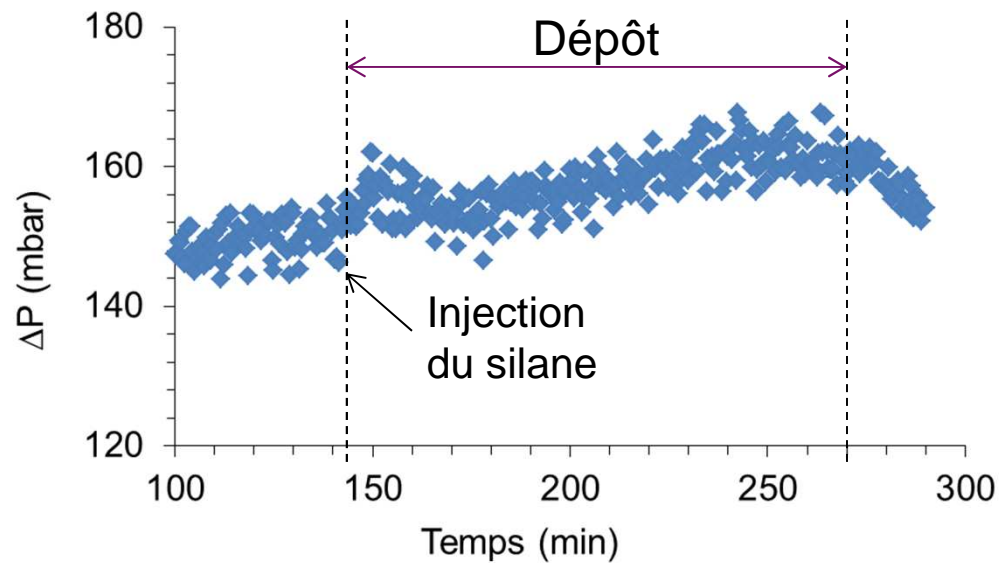


## Interprétations

- **Dès injection de silane**, défluidisation partielle du lit par la création d'agglomérats éphémères liés au dépôt de silicium.
- **Plus il y a de silane**, plus cette défluidisation est intense.
- **L'influence de la présence de silane dans le lit est bien plus marquée avec cette poudre de W** qu'avec une poudre conventionnelle.



# Evolution de la $\Delta P$ du lit fluidisé en fonction de $y_{\text{Silane}}$ et état du réacteur après dépôt



## Observations

- **Perturbation de la  $\Delta P$  dès injection du silane**, qui confirme la défluidisation du lit. Effet plus marqué que pour une poudre conventionnelle.
- $\Delta P$  d'autant plus perturbée que  $y_{\text{silane}}$  forte.
- **Augmentation linéaire de  $\Delta P$  lié à l'encrassement du fritté.**

→ **Masse de fines** formées dans le réacteur **croissante avec  $y_{\text{silane}}$** , plus forte que pour une poudre conventionnelle.

0,5%



2,6%



4%



5,2%



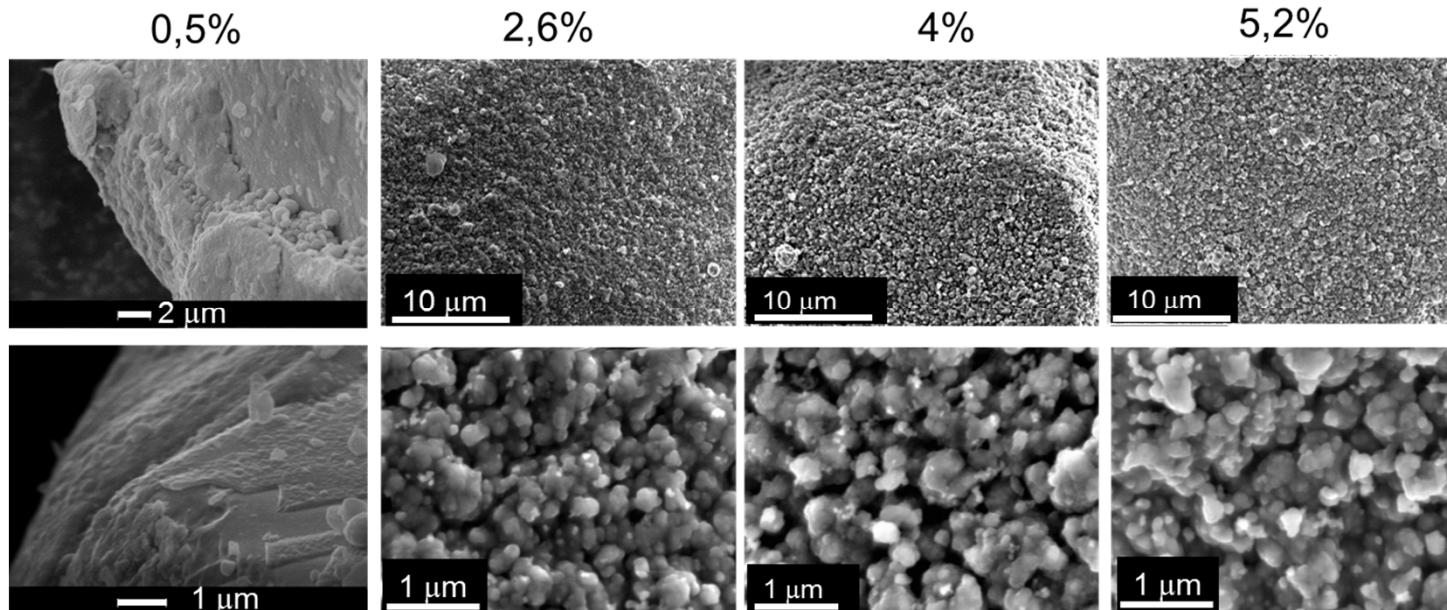
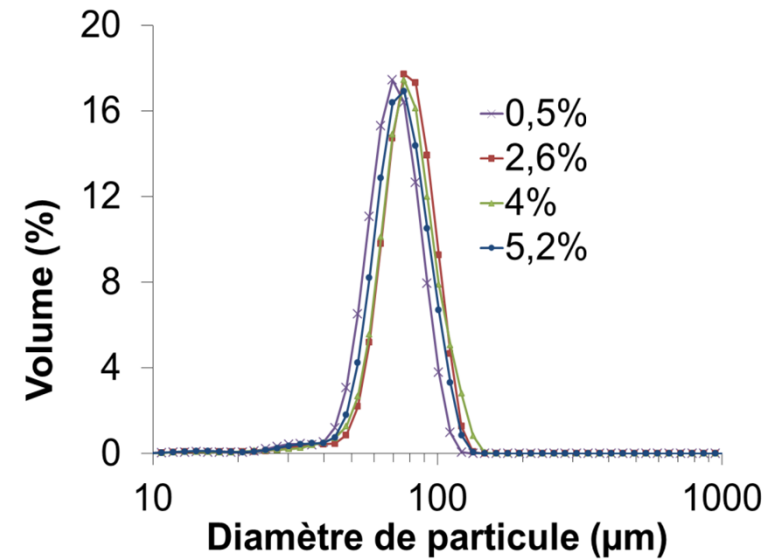
## Granulométrie laser

→ Pas de formation d'agglomérats.

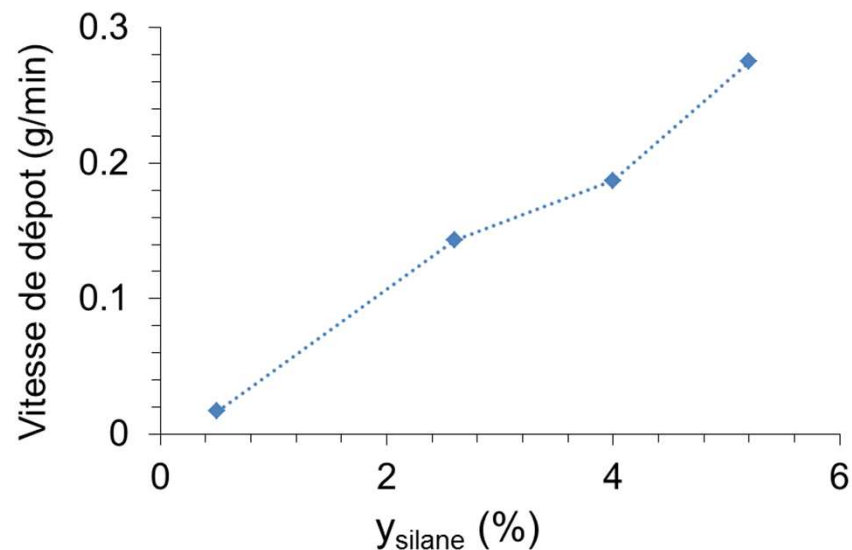
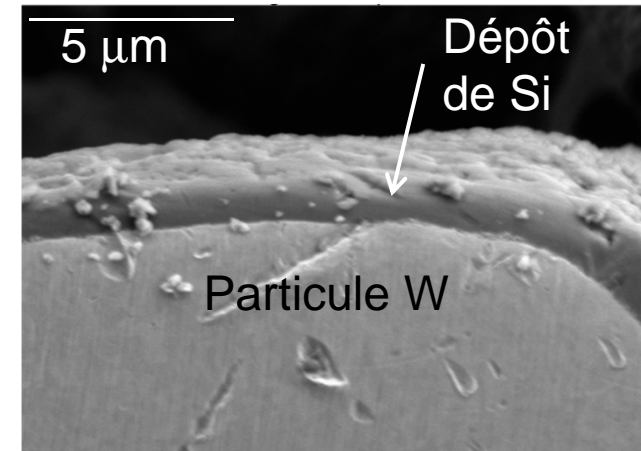
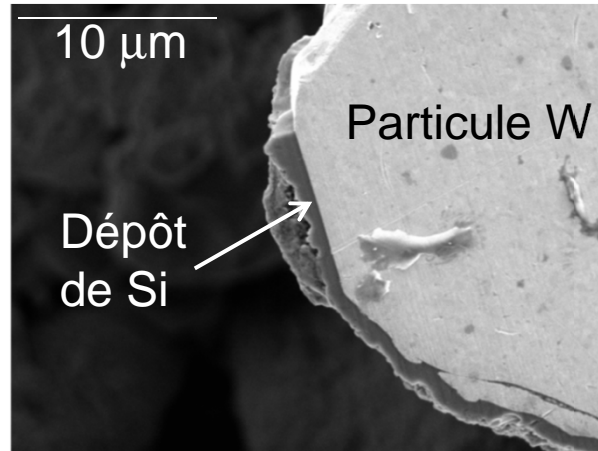
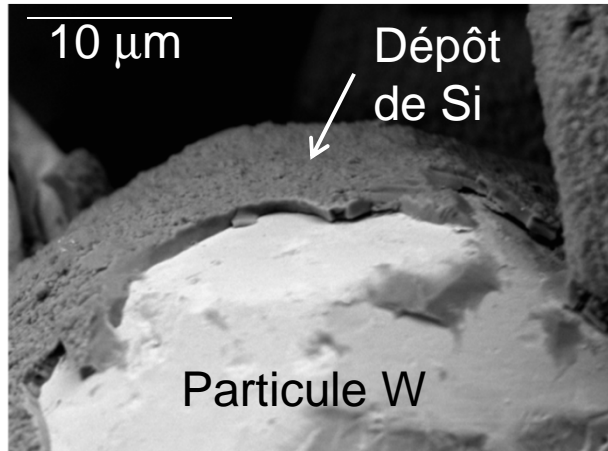
## MEB: morphologie de surface

→ Dépôt continu et nodulaire à la surface des poudres.

→ Aspect beaucoup plus granuleux pour  $y_{\text{silane}} > 0,5\%$



## Analyses MEB de poudres broyées ou en compacts polis



→ **Épaisseur moyenne** de la couche: entre 0,124 microns et 1,044 microns selon les essais, conforme à la cible visée.

↳ **Vitesse de dépôt** augmente de façon quasi linéaire avec  $y_{\text{silane}}$ .

→ **Dépôt uniforme** autour de chaque particule pour toutes les conditions testées.

# Caractéristiques du dépôt de Si

## Analyses EDX

→ Confirme la présence de silicium sur les particules de tungstène (ex W10).

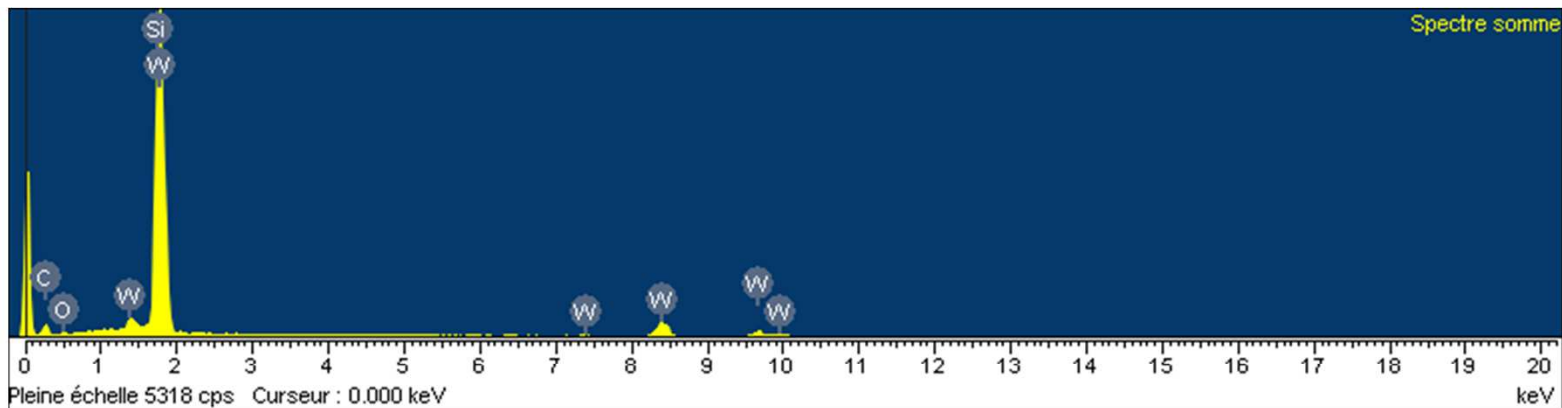
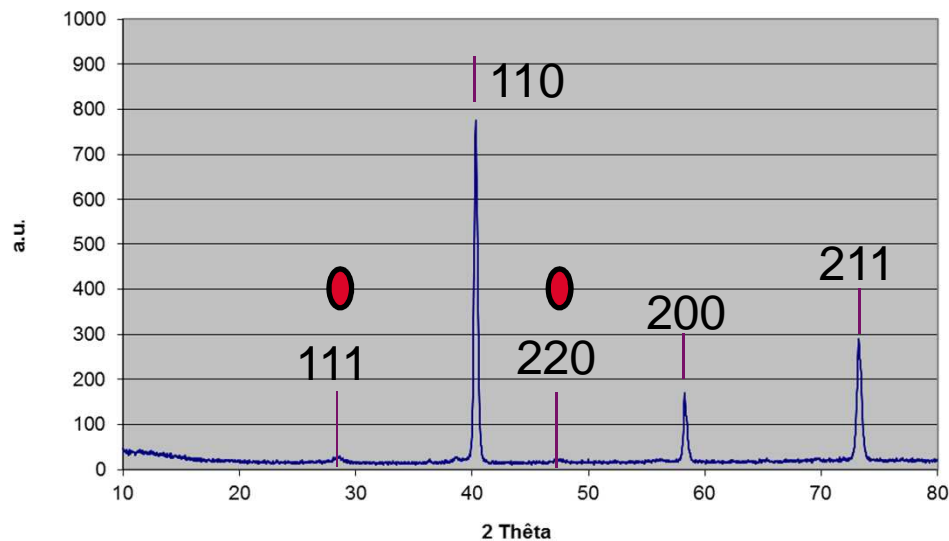


Diagramme RX (w10)



## Analyses par DRX

3 pics représentent le tungstène à 40°, 58° et 73° correspondant aux plans cristallins (110), (200) et (211)

● Silicium cristallisé selon les directions (111) à 28° et (220) à 47°

- Le procédé de CVD en lit fluidisé à partir de silane permet le dépôt d'une couche de silicium pur, cristallisé et uniforme à la surface des poudres de W.

- Dès injection du silane dans le réacteur, augmentation de  $\Delta T$  et de  $\Delta P$  due à une défluidisation partielle du lit.

  - ➔ Perturbations plus marquées pour cette poudre de **W très dense**, que pour une poudre conventionnelle, du fait d'une aptitude à la fluidisation moindre

  - ➔ Risque de prise en masse accru, nécessité de bien sélectionner les paramètres opératoires

- La vitesse de dépôt et la masse de fines formées augmentent avec la fraction molaire d'entrée du silane.

- La présence de fines est plus forte que pour une poudre conventionnelle, du fait d'un contact gaz-poudre de moindre intensité

➔ Dépôt de Si à partir de  $\text{SiH}_4$  envisageable sur U(Mo) par CVD en lit fluidisé

## Références

(1) Jarousse, RRFM 2008

(2) G. Champion, Thèse, Etude des relations microstructures – propriétés d'usage, de poudre fissiles d'alliages U(Mo), 2013

(3) A. Leenaers et al. "Post-irradiation examination of uranium -7 wt% molybdenum atomized dispersion fuel", J. Nucl. Mater. 335 (2004) 39-47.

(4) T. R. Hogness et al., Thomas L. Wilson and Warrend C. Johnson, The thermal decomposition of silane, 1936, J. Am. Chem. Soc., 58, 108-112.

# Merci pour votre attention