



HAL
open science

Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenus par MOCVD et Sol-Gel

Mohamed Jouili

► **To cite this version:**

Mohamed Jouili. Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenus par MOCVD et Sol-Gel. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112088 . tel-00684387

HAL Id: tel-00684387

<https://theses.hal.science/tel-00684387v1>

Submitted on 2 Apr 2012

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.

N° d'ordre : 10267



Thèse de doctorat présentée pour obtenir

Le Grade de Docteur en Sciences
Spécialité : Chimie des Matériaux
de l'Université de Paris-Sud

**Caractérisations Mécaniques et Microstructurales des
Films de Zircone Obtenus Par MOCVD et Sol-Gel**

Par

Mohamed JOULI

Soutenue le 28 Juin 2011 devant la Commission composée de :

Mme. Elisabeth Blanquet
M. Chedly Braham
M. Constantin Vahlas
Mme Anne Bleuzen
M. Vincent Ji
M. Michel Andrieux

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examineur
Examineur
Examineur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Vincent Ji professeur à l'Université Paris-Sud 11, pour m'avoir accueilli au sein de l'ICMMO/LEMHE (Institute de Chimie Moléculaire et Matériaux d'Orsay, UMR CNRS 8182, Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors Equilibre) pendant quatre ans et pour avoir dirigé cette thèse. Je le remercie plus particulièrement pour sa patience, sa qualité d'encadrement et ses conseils, aussi bien scientifiques que personnels. Je tiens ici à lui témoigner mon amitié et mon respect.

J'aimerais aussi remercier Monsieur Michel Andrieux, maître de conférences à l'Université Paris-Sud 11, pour avoir accepté de co-encadrer l'ensemble des travaux de MOCVD réalisés pendant cette thèse. Sa disponibilité, son optimisme et ses conseils ont été très précieux.

Je remercie aussi Madame Anne Bleuzen, professeur à l'Université Paris-Sud 11 et co-directrice de cette thèse, et Giulia Fornasieri, Maître de conférences, pour leurs investissements importants en Sol-Gel et la rigueur dont elles ont fait preuve.

Je remercie Monsieur Constantin Vahlas, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Madame Elisabeth Blanquet, Directrice de Recherche au CNRS et Monsieur Chedly Braham, Maître de conférence hors classe et HDR à Arts et Métiers ParisTech, qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je souhaite également remercier tous les membres du LEMHE et plus particulièrement toutes les personnes qui se sont investies dans l'élaboration et les caractérisations présentées ici dans ce travail en particulier : Isabelle Gallet et Patrick Ribot pour l'élaboration en MOCVD et pour l'analyse en MEB et Michaele Herbst-Ghysel et Gael Sattonnay pour les analyses en DRX.

J'adresse également mes remerciements à Wilfrid Seiler, ingénieur à Arts et Métiers ParisTech, pour les analyses de texture cristallographique et pour sa disponibilité et son aide régulière.

Mes plus vifs remerciements vont à tous les membres de ma famille : mes chers parents Belgacem et Reguaya, ma sœur Hajer et mes frères Jamel et Achraf, pour l'aide, la confiance et le soutien dont ils ont fait preuve tout au long de ces dernières années.

Enfin, que toutes les personnes qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours des ces années d'études et qui ne sont pas citées dans ces lignes trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance.

Enfin, que toutes les personnes qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours des ces années d'études et qui ne sont pas citées dans ces lignes trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance.

MOHAMED

Table des matières

Table des matières

| | |
|---------------------------|---|
| Introduction | 1 |
|---------------------------|---|

Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|--|----|
| I. Zircon | 4 |
| I. 1. Structure cristalline de la zircon | 5 |
| I. 2. Transitions de phase de la zircon | 7 |
| I. 2. 1. Taille des cristallites | 9 |
| I. 2. 2. Dopage | 11 |
| I. 2. 3. Contraintes dans le film d'oxyde | 12 |
| I. 2. 4. Application d'une charge extérieure | 14 |
| I. 2. 5. Pression d'oxygène | 15 |
| II. Techniques d'élaboration des films | 16 |
| II. 1. Généralités | 16 |
| II. 2. Technique de dépôt CVD | 18 |
| II. 2. 1. Thermodynamique | 20 |
| II. 2. 2. Cinétique et mécanisme du transport | 21 |
| II. 2. 3. Précurseurs de la MOCVD | 23 |
| II. 2. 3. 1. Précurseurs β -dicétones | 23 |
| II. 2. 3. 2. Précurseurs alcoxydes | 24 |
| II. 2. 3. 3. Précurseurs alkylamides | 25 |
| II. 2. 3. 4. Précurseurs alkyles | 25 |
| II. 2. 4. Avantages et inconvénients du procédé | 26 |
| II. 3. Technique de dépôt Sol-Gel | 27 |
| II. 3. 1. Généralités | 27 |
| II. 3. 2. Principes fondamentaux du processus Sol-Gel | 27 |
| II. 3. 2. 1. Précurseurs Sol-Gel | 27 |
| II. 3. 2. 2. Réactions mises en jeu | 28 |
| II. 3. 3. Elaboration du film Sol-Gel | 29 |
| II. 3. 3. 1. Les techniques de dépôts associées au Sol-Gel | 29 |
| II. 3. 3. 2. Densification du film Sol-Gel | 32 |
| II. 3. 4. Avantages et inconvénients du procédé | 32 |
| Références bibliographiques | 34 |

Chapitre 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION DE FILMS DE ZIRCON

| | |
|--|----|
| I. Diffraction des rayons X (DRX) | 44 |
| I. 1. Dispositif expérimental | 44 |
| I. 2. Détermination de la taille des cristallites | 45 |
| I. 3. Identification et dosage des phases cristallines | 48 |
| I. 4. Texture cristallographique | 50 |
| I. 4. 1. Définition de la texture | 50 |
| I. 4. 2. Protocole expérimental | 50 |

| | |
|---|----|
| I. 4. 3. Figures des pôles | 52 |
| I. 5. Contraintes résiduelles | 55 |
| I. 5. 1. Origines des contraintes résiduelles | 55 |
| I. 5. 1. 1. Contraintes intrinsèques | 55 |
| I. 5. 1. 2. Contraintes extrinsèques | 57 |
| I. 5. 2. Contraintes résiduelles aux différentes échelles | 58 |
| I. 5. 3. Méthodes de la détermination des contraintes résiduelles | 59 |
| I. 5. 3. 1. Méthode de « $\sin^2\psi$ » | 59 |
| I. 5. 3. 2. Méthode de diffraction en incidence rasante | 67 |
| II. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 70 |
| II. 1. Principe | 70 |
| II. 2. Dispositif expérimental | 70 |
| II. 3. Analyse des données | 72 |
| III. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) | 72 |
| III. 1. Principe de fonctionnement | 72 |
| III. 2. Dispositif expérimental | 73 |
| III. 3. Analyse des spectres FTIR | 75 |
| IV. Analyse thermique | 75 |
| IV. 1. Dispositif expérimental | 75 |
| IV. 2. Analyse thermogravimétrique | 76 |
| IV. 3. Analyse thermique différentielle | 76 |
| Références bibliographiques | 78 |

Chapitre 3 : ELABORATION DES FILMS DE ZIRCONES PAR LE PROCÉDÉ MOCVD

| | |
|--|-----|
| I. Dispositif expérimental et choix du précurseur | 82 |
| I. 1. Présentation du réacteur MOCVD | 82 |
| I. 2. Nettoyage du substrat et préparation de la solution précurseur | 85 |
| I. 3. Choix du précurseur | 86 |
| II. Influence de la pression | 89 |
| II. 1. Influence de la pression partielle d'oxygène | 89 |
| II. 1. 1. Composition de phases | 90 |
| II. 1. 2. Morphologie et vitesse de dépôt | 93 |
| II. 1. 2. 1. Morphologie de surface | 93 |
| II. 1. 2. 2. Vitesse de dépôt | 94 |
| II. 1. 3. Détermination de l'orientation préférentielle | 96 |
| II. 1. 4. Détermination des contraintes résiduelles | 99 |
| II. 1. 5. Conclusion partielle | 104 |
| II. 2. Influence de la pression totale de la réaction MOCVD | 105 |
| II. 2. 1. Structure des films | 106 |
| II. 2. 2. Morphologie et épaisseur des films | 108 |
| II. 2. 2. 1. Morphologie | 108 |
| II. 2. 2. 2. Epaisseurs des films | 109 |
| II. 2. 3. Analyse de la texture cristallographique | 110 |
| II. 2. 4. Détermination de contraintes résiduelles | 113 |
| II. 2. 5. Conclusion partielle | 115 |
| III. Influence de la fréquence d'injection | 116 |
| III. 1. Structure des films | 117 |
| III. 2. Morphologie et épaisseur des films | 118 |
| III. 3. Analyse de la texture cristallographique | 122 |
| III. 4. Détermination des contraintes résiduelles | 125 |
| III. 5. Conclusion partielle | 129 |
| IV. Effets de la durée de dépôt | 130 |

| | |
|---|-----|
| IV. 1. Structure des films de zircon | 130 |
| IV. 2. Epaisseur et morphologie des films de zircon | 134 |
| IV. 3. Analyse de la texture des films de zircon | 137 |
| IV. 4. Détermination des contraintes résiduelles | 143 |
| IV. 5. Conclusion partielle | 146 |
| V. Effets de la température de dépôt | 147 |
| V. 1. Analyses structurales | 148 |
| V. 2. Microstructure des films et vitesse de croissance | 150 |
| V. 3. Analyse de texture | 155 |
| V. 4. Détermination des contraintes résiduelles | 162 |
| V. 5. Conclusion partielle | 168 |
| VI. Conclusions du chapitre | 170 |
| Références bibliographiques | 173 |

Chapitre 4 : ELABORATION DES FILMS DE ZIRCON PAR LE PROCÉDE SOL-GEL

| | |
|--|-----|
| I. Préparation et caractérisation des sols | 179 |
| I. 1. Préparation des sols | 179 |
| I. 2. Caractérisation des sols | 182 |
| I. 2. 1. Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles | 182 |
| I. 2. 2. Analyses par spectroscopie infrarouge | 184 |
| II. Préparation des films de zircon | 188 |
| II. 1. Choix et préparation des substrats | 188 |
| II. 2. Dépôt des films de zircon par spin-coating | 190 |
| II. 3. Traitement thermique des films déposés | 191 |
| III. Caractérisation des films de zircon | 192 |
| III. 1. Effet de la composition et l'âge du sol sur la structure cristalline | 192 |
| III. 1. 1. Effet de la composition du sol | 192 |
| III. 1. 2. Effet de l'âge du sol | 195 |
| III. 2. Effet du substrat | 199 |
| III. 2. 1. Substrat de silicium | 200 |
| III. 2. 2. Substrat d'alumine | 201 |
| III. 2. 3. Conclusion partielle | 206 |
| III. 3. Effet du mode de dépôt | 206 |
| III. 3. 1. Structure cristalline | 208 |
| III. 3. 2. Morphologie | 211 |
| III. 3. 3. Analyses de la texture | 214 |
| III. 3. 4. Détermination des contraintes résiduelles | 219 |
| III. 3. 5. Conclusion partielle | 223 |
| IV. Conclusions du chapitre | 224 |
| Références bibliographiques | 226 |

**Chapitre 5 : ETUDE COMPARATIVE
&
SYNTHESE DES COUCHES MULTIPLES DE ZIRCONÉ PAR LES DEUX PROCÉDES
MOCVD ET SOL-GEL**

| | |
|--|------------|
| A. Etude comparative | 230 |
| I. Est-il possible d'élaborer un film de zircone quadratique micronique dense et homogène avec ces techniques ?..... | 230 |
| II. Quels sont les paramètres expérimentaux clefs pour développer un film de zircone quadratique orienté {100} ? | 234 |
| III. Quels sont les paramètres expérimentaux clefs pour développer un film de zircone quadratique orienté {111} ?..... | 237 |
| IV. Quel est le rôle joué par les contraintes intrinsèques sur la structure et la morphologie des films de zircone ? | 239 |
| V. Conclusion partielle | 244 |
| B. Couches multiples de zircone | 244 |
| I. Bi-couches de zircone par MOCVD | 245 |
| II. Multicouches de zircone par Sol-Gel | 249 |
| C. Conclusion du chapitre | 255 |
| Références bibliographiques | 257 |
| Conclusions générales et perspectives | 258 |
| Annexe 1 | 263 |
| Annexe 2 | 264 |
| Liste des tableaux | 267 |
| Liste des figures | 269 |
| Résumé | 276 |
| Summary | 277 |

INTRODUCTION GENERALE

La communauté scientifique définit un film mince comme une couche ayant une épaisseur allant de quelques fractions de nanomètres à quelques micromètres. La technologie des couches minces constitue un élément clé dans le développement des nouveaux matériaux caractérisés par des propriétés inaccessibles et différentes de celles du matériau massif.

La science et la technologie des films minces jouent un rôle primordial dans le développement de nombreuses applications de la vie quotidienne. Quelques exemples d'exploitation sont répertoriés selon leurs fonctionnalités telles que la décoration (métallisation des surfaces), électriques (isolants, semi-conducteurs), mécaniques (résistance à la friction et l'usure), chimiques (protection contre les attaques acides), optiques (communication, anti-réflexion, photovoltaïque), ... En effet, elle constitue une solution permettant la minimisation de l'utilisation excessive de matériaux toxiques puisque la quantité déposée est limitée seulement à la surface du substrat et économise de manière générale la consommation de l'énergie nécessaire à sa production.

Les films minces de zircone sont d'un intérêt considérable en raison de leurs propriétés spécifiques pour des applications industrielles. Parmi elles, on peut citer la faible conductivité électrique ($2 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) [Levichkova2001], la bonne inertie chimique [Margossian2007], l'excellente perméabilité [Ogawa2001], la bonne résistance au choc thermique [Rampon2007] et la meilleure biocompatibilité [Fouquier2008].

Le dépôt des films de zircone peut être réalisé en utilisant une grande variété de technologies. Sachant que certaines propriétés d'utilisation et caractéristiques des films tels que l'homogénéité du dépôt, l'adhérence du dépôt au substrat, la vitesse élevée de dépôt... ne sont pas forcément toutes accessibles pour un certain nombre des technologies de dépôts.

Les objectifs recherchés dans mes travaux de thèse concernent d'une part l'élaboration des couches de zircone épaisses, denses et homogènes par l'optimisation des deux procédés de fabrication par MOCVD (metalorganic chemical vapour deposition) et par Sol-Gel. D'autre part, plus fondamentalement, le travail de recherche portera sur la compréhension des mécanismes de la croissance cristalline, la transformation de phases, l'orientation cristallographique ainsi que le développement des contraintes résiduelles au sein des films de ZrO_2 pendant la phase de dépôt. En l'état actuel de nos connaissances, peu d'études

scientifiques sont engagées pour mettre en relation les changements morphologiques et texturaux avec les paramètres expérimentaux de chaque procédé de synthèse tels que :

(En MOCVD) : Pression partielle d'oxygène, Pression totale, Fréquence d'injection, Temps de la réaction, Température du substrat.

(En Sol-Gel) : Vieillessement de la solution de départ (le sol), Température de recuit, Nature du substrat, Mode de dépôt, Nombre des couches déposées.

Tout d'abord, le premier chapitre présente un état de l'art de la zircone et des techniques de dépôt des films de zircone, particulièrement par MOCVD et par Sol-Gel. Dans un premier temps, une généralisation sur les principales applications de la zircone dans divers secteurs industriels ainsi qu'une présentation de la structure cristalline ; les facteurs principaux responsables de la stabilisation de la phase quadratique métastable et la transformation de phase quadratique en phase monoclinique sont détaillés. Puis dans un deuxième temps, une étude bibliographique traitant les principaux aspects de deux techniques de dépôt (MOCVD et Sol-Gel) et un exposé des différentes étapes des processus de dépôt nécessaires à la réalisation des films de zircone non dopée seront présentés.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des films de zircone, telles que l'identification de la structure cristalline par la diffraction des rayons X (DRX); les acquisitions des figures de pôles par DRX afin d'analyser la texture cristallographique ; l'analyse des contraintes résiduelles par la méthode des $\sin^2\psi$; l'observation de la morphologie et la microstructure des films par MEB-FEG (microscope électronique à balayage équipé d'un canon à effet de champ).

Le troisième et le quatrième chapitre sont dédiés à la présentation des résultats de caractérisations des films déposés par MOCVD et par Sol-Gel, respectivement. Une étude détaillée de l'influence des paramètres de dépôt de chaque procédé, d'une part, sur l'épaisseur et les caractéristiques morphologiques, et d'autre part, sur la structure cristalline, la texture cristallographique et l'état mécanique résiduelle de films de zircone a été effectuée.

La corrélation entre le processus de dépôt employé, la microstructure, et l'état mécanique résiduel fera l'objet du dernier (cinquième) chapitre complété par des perspectives visant à produire des films de zircone à microstructure et à propriétés contrôlées par les deux techniques de dépôt (figure 1).

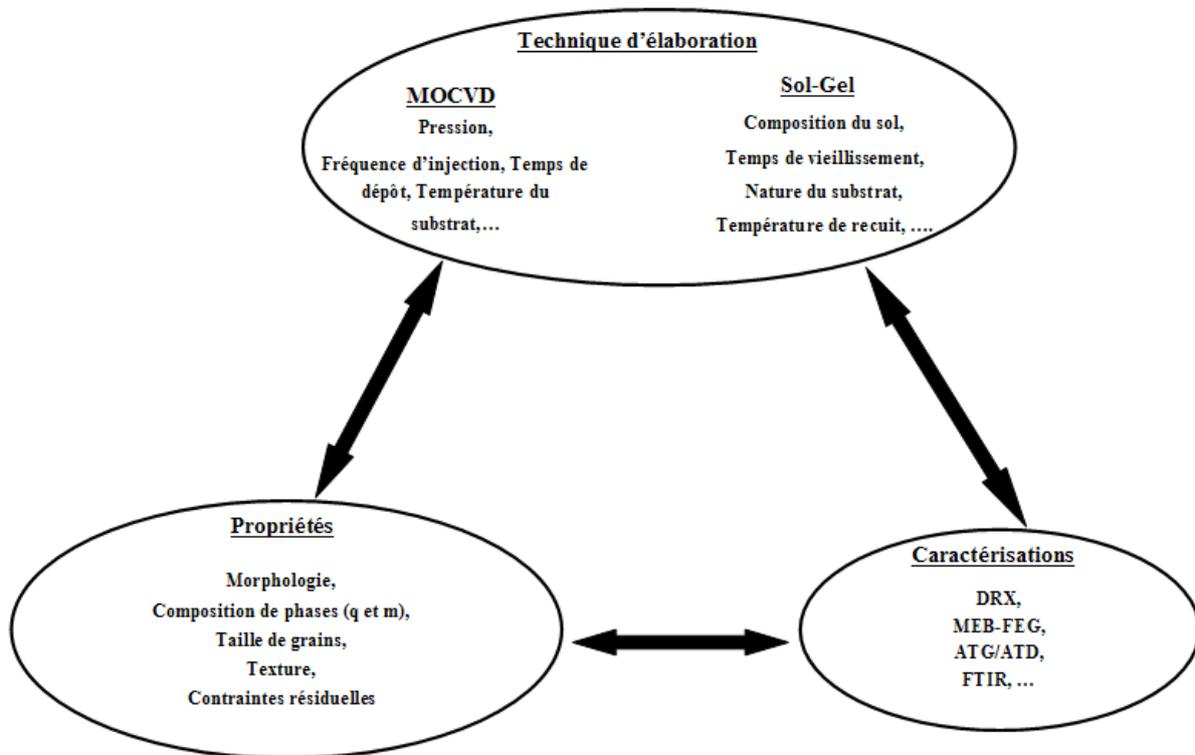


Figure 1. Représentation schématisée de la démarche scientifique de cette étude.

Références bibliographiques

Fouquier2008: Fouquier R., Pourquoi je m'accroche à la zircone, *Tech. Dent.*, **260-261**, p.115-122, 2008.

Levichkova2001: Levichkova M., Mankov V., Starbov N., Karashanova D., Mednikarov B., and Starbov K., Structure and properties of nanosized electron beam deposited zirconia thin films, *Surf. Coat. Tech.*, **141 (1)**, p.70-77, 2001.

Margossian2007: Margossian P., and Laborde G., Restaurations céramocéramiques, *EMC*, 23-272-C-15.

Ogawa2001: Ogawa. S., Zirconia coating on amorphous magnetic powder by atmospheric pressure glow plasma, *Thin Solid Films*, **386(2)**, p.213-216, 2001.

Rampon2007: Rampon R., *Thèse du doctorat*, Univ. Techn. de Belfort-Montélibard, 2007.

Chapitre 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Zircone

Les oxydes binaires (Al_2O_3 , ZrO_2 ,...) ou ternaires (de type ABO_3 , AB_2O_7 , ...) se distinguent par une richesse des propriétés physiques, mécaniques et thermiques intéressantes, lesquelles peuvent être employées dans de nombreuses applications d'ingénierie. Ces nombreux matériaux oxydes ont été utilisés intensivement sous forme de couches minces (typiquement quelques centaines de nanomètres à quelques microns), très minces (quelques dizaines de nanomètres) ou épaisses (plusieurs dizaines ou centaines de microns) selon l'application recherchée.

Parmi ces matériaux oxydes, la communauté scientifique s'intéresse plus particulièrement à la zircone (ZrO_2) qui est un candidat de choix pour diverses applications technologiques telles que :

- Des applications électroniques : la zircone est considérée comme un bon matériau d'isolation électrique, il était impliqué dans la fabrication des transistors CMOS (complementary-metal-oxide-semiconductor) [Zhao2002], des nouvelles générations de mémoires de stockage non volatile [Nishizawa2007, Kim1993] et des condensateurs de stockage [Lubig1992].
- Des applications optiques : en raison de son indice de réfraction élevé (de l'ordre de 2,12) et sa transparence élevée (environ 42%), la zircone est l'élément de base pour concevoir des miroirs en laser [Torres-Huerta2009] ainsi que pour intervenir dans des appareillages d'infrarouge [Shorrock1990].
- Des applications thermiques : La zircone souvent dopée est utilisée comme barrière thermique (TBC's) afin de limiter le transfert thermique et augmenter la performance des turbines à gaz en assurant une protection des pièces métalliques [Bertrand1997].
- Des applications sanitaires : la zircone est, aujourd'hui, un support de choix en dentisterie esthétique ainsi que pour certaines restaurations prothétiques du fait de sa bonne biocompatibilité [Denry2008].

Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans un des thèmes du laboratoire LEMHE-ICMMO visant à élaborer de la zircone non dopée sous forme de films minces avec une large

gamme d'épaisseur, allant des couches très minces au couches les plus épaisses, respectivement, de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique dans une structure cristallographique donnée. Comme la variation de l'épaisseur du film entraîne souvent des transitions microstructurales, mécaniques et morphologiques importantes, ce changement d'échelle ne doit pas être négligé.

Ainsi, la structure cristalline ainsi que les transformations de phases cristallines accompagnées et les propriétés remarquables en physique et en chimie de la zircone seront successivement présentées.

I. 1. Structure cristalline de la zircone

Les propriétés de la zircone en général et des films de ZrO_2 en particulier, dépendent en premier lieu de leur structure cristalline et de la composition volumique des différentes phases présentes. C'est la raison pour laquelle une attention particulière a été portée à l'étude de la structure cristalline de la zircone et de la stabilité thermique de ses phases. Il est bien connu que, sous pression atmosphérique, la zircone a montré l'existence de quatre polymorphes allotropiques (figure I.1), dont trois sont thermodynamiquement stables, en dessous de la température de fusion [Trolliard2007, Amberg1996, Teterycz2003] :

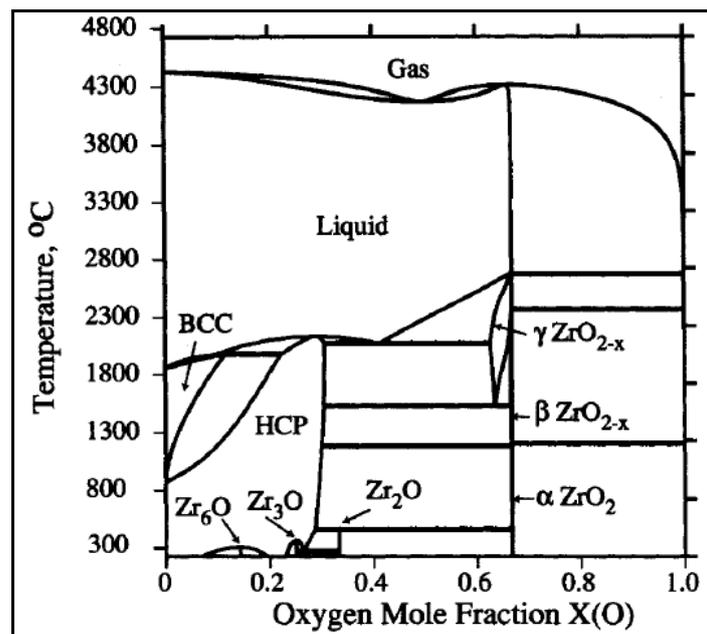


Figure I. 1. Diagramme de phases binaire du système Zr-O [Arroyave2002].

▪ Une phase monoclinique (notée α -ZrO₂) stable en dessous de 1170°C. Deux fiches JCPDS sont donc associées à cet oxyde (tableau I.1)

| JCPDS & Groupe d'espace | Paramètres de maille | Densité | Module d'Young « E » (GPa) | Coefficient de Poisson « v » |
|-------------------------------|--|---------|----------------------------|------------------------------|
| 36-0420 P2 ₁ /c | a=0,51463 nm b=0,52135 nm c=0,53110 nm $\beta=99,2^\circ$ | 5,56 | 160 | 0,31 |
| 37-1484 P2 ₁ /a | a=0,53129 nm b=0,52125 nm c=0,51471 nm $\beta=99,128^\circ$ | | | |

Tableau I. 1. Fiches JCPDS (36-0420 et 37-1484) et propriétés de la phase monoclinique à la température ambiante.

▪ Une phase quadratique (notée β -ZrO₂) stable pour des températures entre 1170°C et 2370°C. Deux descriptions cristallographiques de cette phase quadratique sont référencées dans le tableau I. 2.

| JCPDS & Groupe d'espace | Paramètres de maille | Densité | Module d'Young « E » (GPa) | Coefficient de Poisson « v » |
|-------------------------|--------------------------------------|---------|----------------------------|------------------------------|
| 17-0923 P-4m2 | a=0,512 nm c=0,525 nm | 6,1 | 220 | 0,27 |
| 50-1089 P42/nmc | a=0,36 nm b=0,36 nm c=0,515 nm | | | |

Tableau I. 2. Fiches JCPDS (17-0923 et 50-1089) et propriétés de la phase quadratique à la température ambiante.

▪ Une phase cubique (γ -ZrO₂) stable pour des températures comprises au-delà de 2370°C et pour des températures inférieures à la température de fusion 2680°C. Aussi, deux fiches descriptives de propriétés cristallographiques de la phase cubique de zirconne sont présentées dans le tableau I. 3.

| JCPDS & Groupe d'espace | Paramètres de maille | Densité | Module d' Young « E » (GPa) | Coefficient de Poisson « ν » |
|-------------------------|----------------------|---------|-----------------------------|------------------------------|
| 17-0684 Fm-3m | a=0,462 nm | 5,83 | 215 | 0,29 |
| 49-1642 Fm-3m | a=0,509 nm | | | |

Tableau I. 3. Fiches JCPDS(17-0684 et 49-1642) et propriétés de la phase cubique à la température ambiante.

La phase thermodynamiquement instable est la phase orthorhombique, dite aussi « phase haute pression ». D'après la bibliographie [Desgreniers1999], la phase monoclinique soumise à des pressions très élevées (au-delà de 10 ± 1 GPa) donnerait naissance à la structure orthorhombique de la zircon. Selon une deuxième approche, cette phase serait une phase intermédiaire intervenant lors de la transition de la phase monoclinique vers la phase quadratique [Simeone2003, Troiliard2007]. Les propriétés et données cristallographiques de cette phase instable de la zircon sont présentées dans le tableau I. 4.

| JCPDS & Groupe d'espace | Paramètres de maille | Densité | Module d' Young « E » (GPa) | Coefficient de Poisson « ν » |
|-------------------------|----------------------------|---------|-----------------------------|------------------------------|
| 37-1413 P212121 | a=0,5042 nm b=0,5092 nm | 6,22 | 215 | 0,29 |

Tableau I. 4. Fiche JCPDS 37-1413 et propriétés de la phase orthorhombique à la température ambiante.

I. 2. Transitions de phase de la zircon

Tenant compte des paramètres cristallographiques des différentes phases allotropiques assez proches les unes des autres, la légère modification de la distance inter-atomique

entraîne le passage d'une structure à l'autre. La transformation allotropique est d'ailleurs une conséquence immédiate de la modification de la symétrie de la maille cubique par distorsion.

L'étude du diagramme Température – Pression présenté sur la figure I.2, montre l'effet de la pression sur la structure cristallographique de la zircone. [Bouvier2002] démontre que l'augmentation des contraintes de compression dans le film de la zircone diminue fortement la température de la transformation $m \rightarrow q$ connue pour le même matériau massif (1170°C). Cette température est par ailleurs fortement abaissée lorsque le matériau se présente sous la forme d'une couche mince passant de 1170°C à 700 - 500°C lorsque le film est sollicité en compression.

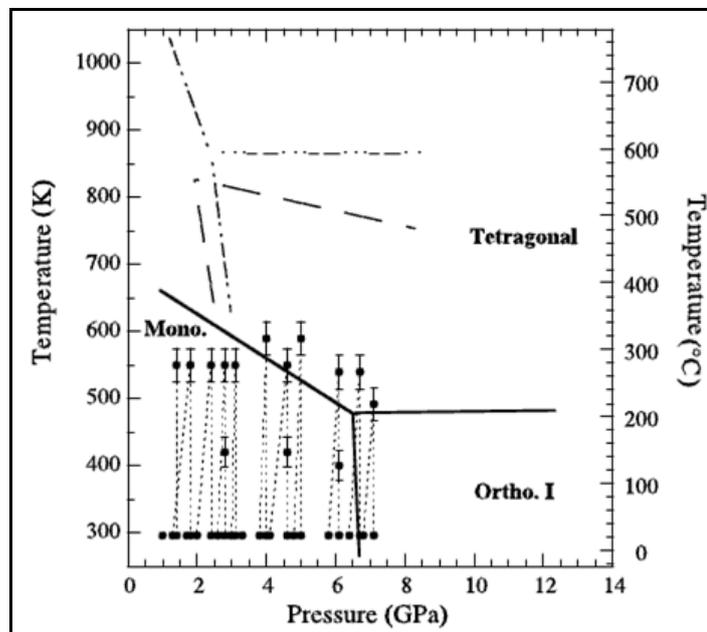


Figure I. 2. Diagramme Pression-Température de la zircone sous forme de film mince [Bouvier2002].

La zircone sous sa forme quadratique (q) stable est considérée comme un matériau de structure en raison de ses excellentes propriétés mécaniques et thermiques telles que la ténacité, la dureté et son coefficient de dilatation thermique. Cependant, la transformation non contrôlée de la phase quadratique métastable de la zircone cristalline en une phase monoclinique (m) moins intéressante du point de vue de ses propriétés (voir tableau I.5) empêche son application au-delà d'une certaine gamme de températures.

| Phase allotropique | Ténacité (Mpa/m ^{1/2}) | Dureté (Gpa) | Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹) |
|--------------------|----------------------------------|--------------|---|
| Quadratique | 8 - 10 | 15 | 10,8 |
| Monoclinique | 3,7 - 6 | 7 | 7,16 |

Tableau I. 5. Propriétés mécaniques et physiques de la zircone [Bernard2004].

Plusieurs études plus ou moins récentes ont montré que la stabilisation de la phase quadratique était influencée par un certain nombre de facteurs ; nous allons présenter une synthèse ci-dessous des diverses études réalisées sur ce point.

I. 2. 1. Taille des cristallites

De nombreuses études ont initié la notion de la taille critique de cristallites et présentent son effet sur la stabilisation de la phase (q). [Garvie1965, Kim1995, Chraska2000] suggèrent que la phase quadratique est thermodynamiquement stable si la taille de cristallites est bien inférieure à une valeur critique, typiquement de l'ordre de 20 à 30 nm (voir figure I.3).

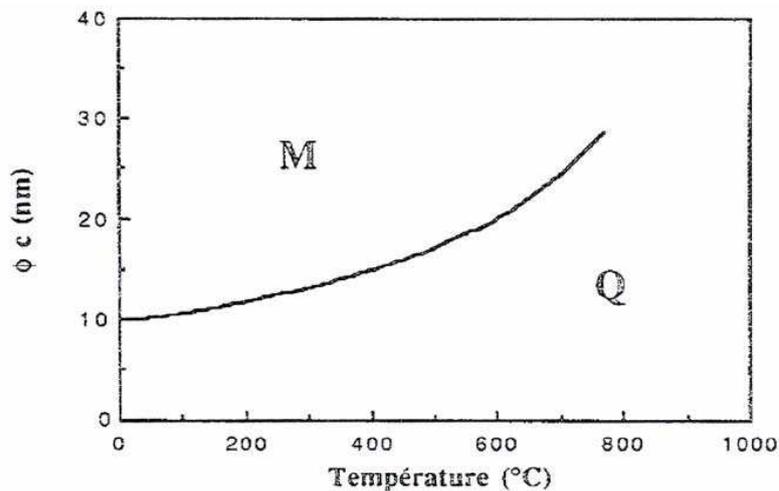


Figure I. 3. Evolution de la taille de cristallites en fonction de la température [Methivier1992].

Pour comprendre la stabilisation de la phase quadratique, [Garvie1978] a essayé de déterminer l'énergie libre « G », de deux phases (quadratique et monoclinique) de la zircone, à partir de l'expression donnée par Filipovich et Kalinina appliquée à chacune des structures cristallines [Kalinina1980]:

$$G_q = \frac{4}{3} [\pi r^3 \Psi_q] + [4 \pi r^2 \Sigma_q] \quad (1.1)$$

$$G_m = \frac{4}{3} [\pi r^3 \Psi_m] + [4 \pi r^2 \Sigma_m] \quad (1.2)$$

Où : r est le rayon du microcristal,

$\Psi_{q/m}$ est l'énergie libre (quadratique/monoclinique) par unité de volume d'un cristal de rayon infini,

$\Sigma_{q/m}$ est l'énergie libre (quadratique/monoclinique) de surface du cristal.

La différence de l'énergie libre des deux phases quadratique et monoclinique est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 [\Psi_q - \Psi_m] + 4 \pi r^2 [\Sigma_q - \Sigma_m] \quad (1.3)$$

A l'état d'équilibre, la différence de l'énergie libres des deux phases (quadratique et monoclinique) ΔG est nulle et le rayon critique « r_c » peut être déterminé à partir de l'équation (I.3) ;

$$r_c = - \frac{3 (\Sigma_q - \Sigma_m)}{(\Psi_q - \Psi_m)} \quad (1.4)$$

Pour une température T inférieure à la température de transition entre q ↔ m, et pour des cristaux de rayon « r » inférieur au rayon critique « r_c », les cristaux de zircone seront stabilisés sous la phase quadratique. [Garvie1978, Chraska2000] estiment que la stabilisation des cristallites quadratiques est due à la faible énergie de surface de la phase quadratique par rapport à celle de la phase monoclinique.

I. 2. 2. Dopage

De nombreux travaux se sont essentiellement focalisés sur la possibilité de stabiliser la phase quadratique (également la cubique) à température ambiante par l'ajout de divers oxydes stabilisants tels qu' Y_2O_3 , Ga_2O_3 , Gd_2O_3 , Fe_2O_3 , CeO_2 , et SnO_2 . Les éléments dopants se placent alors en position interstitielle dans le cas des petits ions ou substitutionnelle pour des gros ions [Li1994, Chevalier2003, Jan2003] dans le réseau cristallin de la zircon. Selon la taille de l'élément dopant par rapport à celui de l'ion zirconium Zr^{4+} (0,84Å), trois cas de figure sont envisagés [Li1994] :

* Dopage des cations dont la taille est inférieure à celui de Zr^{4+} tels que Ga^{3+} (0,615 Å), Fe^{3+} (0,64 Å) et Cr^{3+} (0,62 Å). L'association de ces dopants (M) avec les lacunes d'oxygène (V_O) conduit à la stabilisation de la phase quadratique de la zircon en formant de clusters de type M- V_O -M.

* Insertion des cations ayant presque la même taille que les cations Zr^{4+} tels que Sn^{4+} (0,81 Å), et Sc^{3+} (0,83 Å). Ces cations entrent en compétition avec le cation de base afin de s'associer aux lacunes d'oxygène et former des clusters de type M- V_O -Zr responsables de la stabilisation de la phase quadratique de la zircon.

* L'ajout de gros ions tels que Ce^{4+} (0,97 Å), Y^{3+} (1,06 Å), et Gd^{3+} (1,22 Å) conduit à la localisation des lacunes d'oxygène près des ions Zr^{4+} en créant des clusters de type Zr- V_O -Zr ce qui réduit la distorsion de la maille quadratique et stabilise la phase quadratique de zircon.

La figure I. 4 schématise de façon synthétique ces trois modèles fondés sur l'association des cations avec les lacunes d'oxygène.

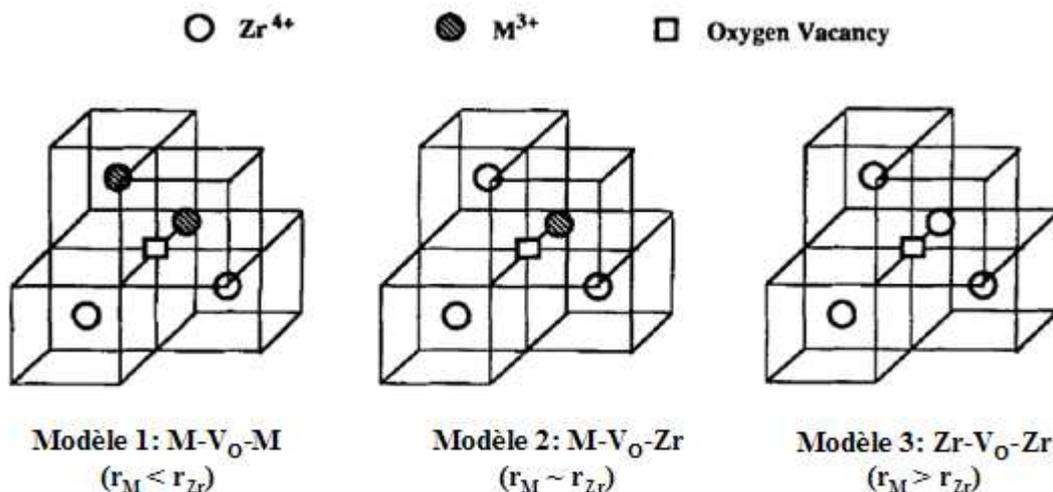


Figure I. 4. Les trois modèles d'insertion cationique dans la maille de la zircon [Li1994].

I. 2. 3. Contraintes dans le film d'oxyde

La formation de films de zircone est généralement accompagnée de contraintes de compression à l'interface oxyde/substrat en raison de l'augmentation de volume de l'oxyde de zirconium par rapport à son homologue métallique (rapport de Pilling and Bedworth = 1,56) [Pétigny2000]. Plusieurs auteurs ont admis qu'il existe une corrélation évidente entre les contraintes de compression à l'interface oxyde/métal et la fraction de la zircone quadratique [Pétigny2000, Oskarsson2001, Bouvier2002, Qin2007].

[Qin2007] a montré dans ses travaux portant sur des films de zircone déposés sur des alliages à base de zirconium, que la teneur de la zircone quadratique dans le film à proximité de l'interface oxyde/métal est très sensible à la valeur des contraintes macroscopiques (σ_{macro}) et que la somme de l'énergie de déformation et celle du joint de macle est directement en relation avec la microstructure du film ZrO_2 (figure I.5).

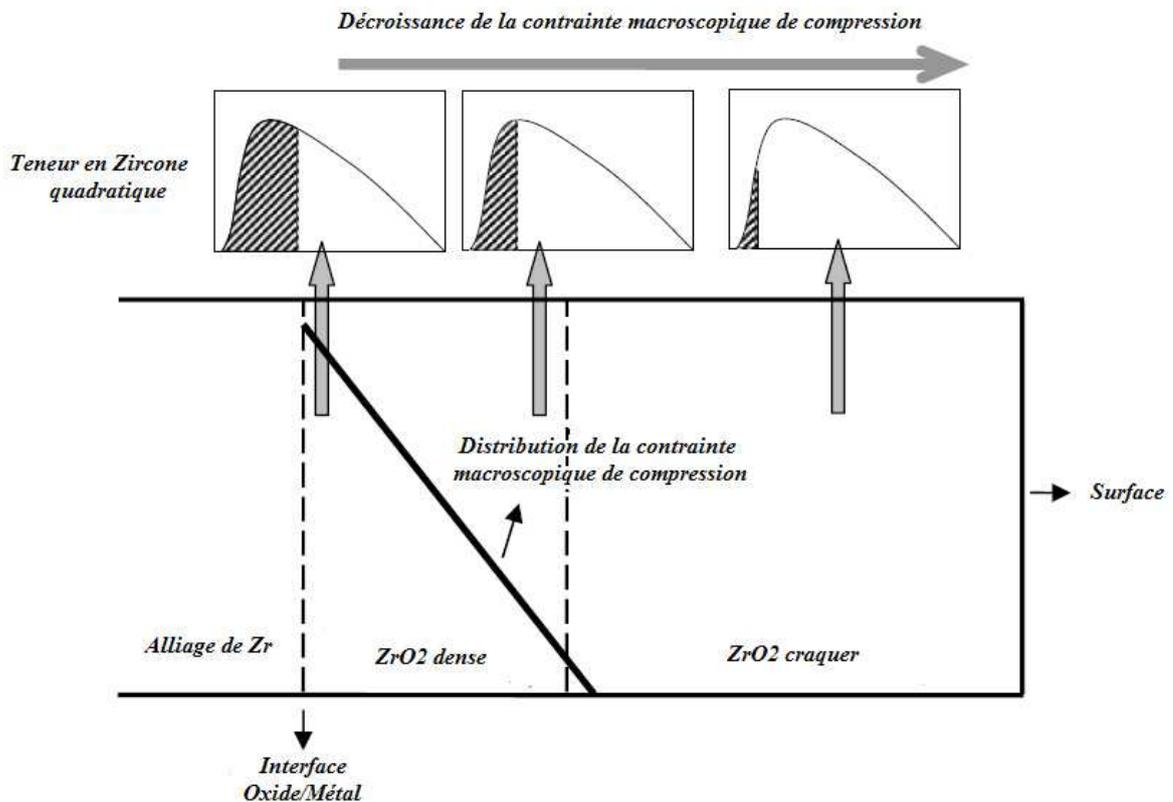


Figure I. 5. Illustration de la teneur en phase quadratique en fonction de la distance par rapport à l'interface oxyde/métal [Qin2007].

Ce même auteur a montré que, lors de la transformation de phase quadratique \rightarrow monoclinique, les changements de la structure cristalline survenant sous l'effet de la déformation élastique engendrent au sein de la couche une expansion de volume ($V_m > V_q$) de l'ordre de 4 à 5%, ce qui donnent naissance à des contraintes résiduelles internes de tension (σ_{inter}) dans le film. L'énergie de déformation, $\Delta W_{matrice}^{t \rightarrow m}$, exercée par la matrice adjacente sur le film de zircone, est exprimée par [Yan1997] selon l'expression suivante:

$$\Delta W_{matrice}^{t \rightarrow m} = \frac{1}{2V} \int_V \sigma_{inter} \varepsilon dV \quad (1.5)$$

Où : V est le volume d'une cristallite,
 ε est la déformation lors de la transformation.

La contrainte interne induite par la transformation $q \rightarrow m$ est aussi liée à la forme géométrique prise par les cristallites. Pour le film de zircone déjà formé, diverses formes de cristallites se chevauchent ce qui entraîne une réduction significative de l'énergie de déformation associée à la transformation du rayon moyen de la particule.

La jonction des cristallites transformés produit une énergie, appelée énergie du joint des macles, $S_{macle}^{t \rightarrow m}$, dont la formule est la suivante :

$$S_{macle}^{t \rightarrow m} = A_{macle} \cdot \delta_{macle} \quad (1.6)$$

Où : A_{macle} est la surface spécifique du joint de macle,
 δ_{macle} est l'énergie libre de surface.

Lorsque la valeur de la contrainte macroscopique de compression s'affaiblit, c'est-à-dire en s'éloignant de l'interface oxyde/métal, une partie de la phase quadratique de la zircone peut alors se transformer en phase monoclinique, en générant de fortes contraintes internes de traction autour de cristallites transformées.

I. 2. 4. Application d'une charge extérieure

[Benali2007] a montré que dans un film de zircone déposé par MOCVD présentant une contrainte résiduelle de compression et soumis à un gradient de contrainte externe à l'aide d'un système de flexion quatre points et / ou à un traitement thermique, on assiste à une transformation partielle de la zircone quadratique en zircone monoclinique dans la zone où une contrainte de tension est appliquée et suite à l'effet de l'augmentation de la taille de cristallites. La contrainte appliquée en compression pourrait comprimer les cristallites jusqu'à un nouveau diamètre inférieur à la taille critique de transformation des phases et ainsi stabiliser la phase quadratique (voir figure I. 6).

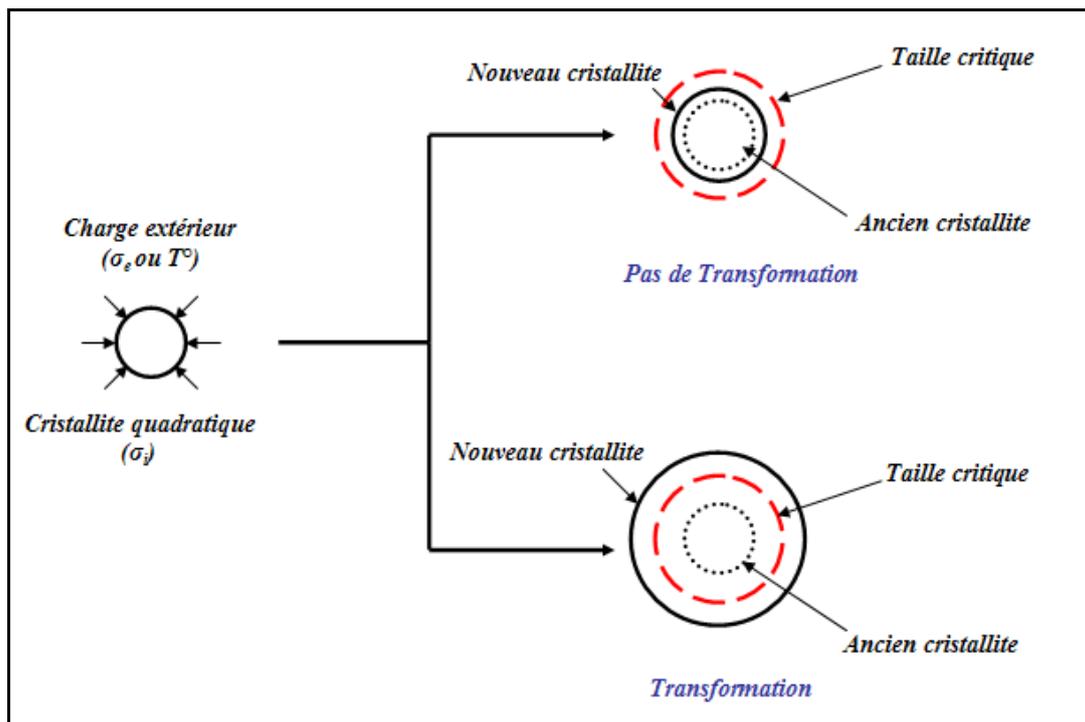


Figure I. 6. Modèle de corrélation entre taille de cristallite et charge appliquée proposé par [Benali2007].

I. 2. 5. Pression d'oxygène

La stabilisation de la phase quadratique de la zircone sur substrat d'acier inox AISI 301 était le centre d'intérêt de travaux de recherche de [Benali2007]. L'effet de la pression partielle d'oxygène sur la stabilisation de la phase quadratique a été étudié. L'auteur a montré que la diminution de la pression partielle d'oxygène au cours du dépôt de zircone réalisé par MOCVD favorise l'obtention de cristallites de petite taille ce qui est compatible avec la présence accrue de la phase quadratique. En réduisant le débit d'oxygène d'un facteur dix et en gardant toutes conditions identiques par ailleurs, la proportion volumique de zircone quadratique passe de 23% à 100% dans le film obtenu.

Tous ces résultats, montrent que la stabilisation et la détermination de la teneur de la phase quadratique dans un film de zircone ne dépendent pas seulement des contraintes de compression mais également de nombreux autres facteurs peuvent contribuer.

II. Techniques d'élaboration des films

II. 1. Généralités

De nombreuses techniques de dépôt existent pour l'élaboration des films minces dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Le choix de tel ou tel procédé spécifique pour déposer un film peut être fondé sur un ensemble de considérations développées par [Bunshah1994], telles que :

- La nature du matériau à déposer (oxydes binaires ou ternaires, métal, alliages métalliques)
- Les propriétés nécessaires / recherchés (mécaniques, optiques, électriques, ...),
- La vitesse de dépôt (et donc l'épaisseur de la couche *in fine*),
- Les limitations imposées par le substrat (température maximal admissible, épitaxie, ...),
- La pureté du film (la nature et la quantité d'impuretés incorporées dépendent de la pression dans l'enceinte de réaction et de la pureté des gaz et des cibles),

- L'adhésion du film au substrat (l'accrochage mécanique et /ou chimique sont modifiés par la polarisation du substrat, la présence d'un plasma, ...)
- Le coût (le vide poussé tel que le vide secondaire a un coût qu'il faut endosser pour certaines applications particulières)

Dans la plupart des cas, le choix de la technologie de dépôt présente un facteur décisif pour les propriétés finales du matériau déposé [Sinha2006]. Dans les travaux de [Garcia2003], des barrières thermiques (TBCs) ont été déposées par différentes techniques PVD et CVD afin d'identifier l'impact du procédé de dépôt sur la microstructure et les propriétés finales du film déposé. Le film de zircone dopée à l'yttrium (YSZ), déposé par projection thermique par plasma chaud atmosphérique (APS), présente une structure poreuse (10-20%) et une faible conductivité thermique (de 0,5 à 1 W.m⁻¹.K⁻¹) contrairement à celle produite par Plasma Enhanced (PE-CVD) et Laser Assisted CVD (LA-CVD) qui présente une microstructure colonnaire et caractérisée par une bonne conductivité thermique (de 1,6 à 1,7 W.m⁻¹.K⁻¹) et une vitesse de dépôt très élevée (660 μm.h⁻¹).

Généralement, dans la littérature les techniques de dépôt se distinguent selon leurs principes et se regroupent dans deux grandes familles (voir figure I.7) :

- Les méthodes physiques, parmi lesquelles les techniques des dépôts classiques telles que la MEB (Molecular Beam Epitaxy), la PVD (Physical Vapor Deposition communément appelée la méthode par pulvérisation cathodique) et la PLD (Physical Laser Deposition) sont les plus couramment utilisées. Les dépôts de couches minces sont formés à partir de processus mettant en jeu des phénomènes physiques par le transport des atomes sur le substrat via une phase gazeuse [Donald1998].
- Les méthodes chimiques ; Cette famille se subdivise en deux sous groupes avec d'une part les techniques mettant en jeu des solutions liquides telles que la méthode sol-gel et l'électrochimie et d'autre part les techniques de dépôts en phase vapeur, sous-vide, dont la formation du dépôt aura lieu suite à des réactions chimiques sur la surface du substrat, assistée par plasma par exemple [Kleijin2007].

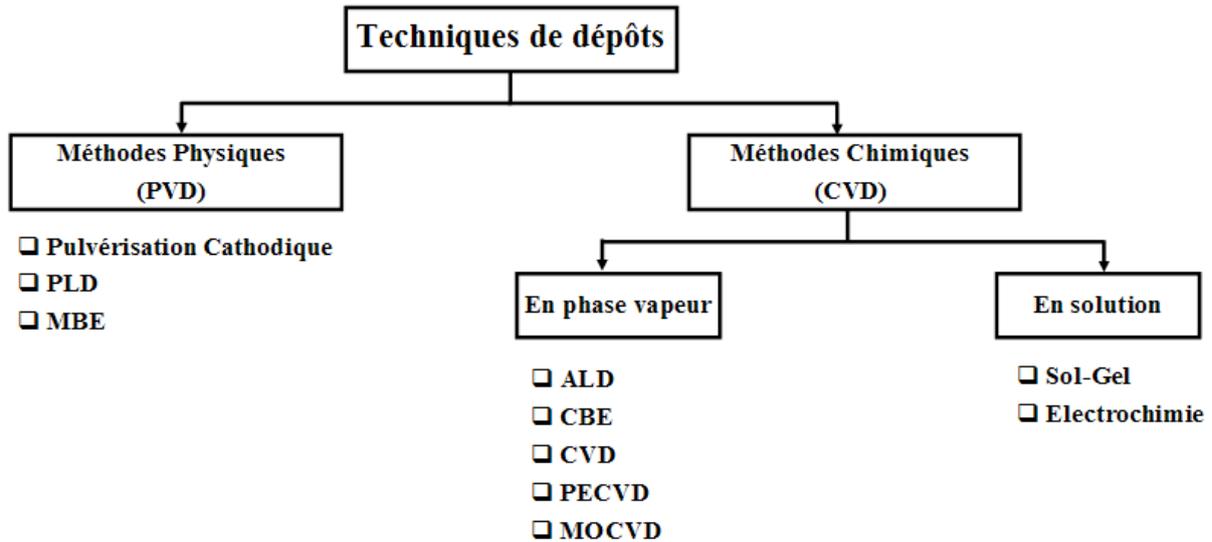


Figure I. 7. Méthodes Générales des dépôts des couches minces.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le choix d'une technique de dépôt de couches d'oxydes est principalement lié aux propriétés recherchées des films, ainsi que les applications visées. Le matériau choisi dans notre cas d'étude est l'oxyde de zirconium et, compte tenu de ses propriétés nous avons choisi deux techniques de dépôts de zircone : la MOCVD (Metal-Organic-Chemical-Vapor-Deposition) et le procédé Sol-gel pour réaliser des films de zircone quadratique nanocristallisés avec des épaisseurs de plusieurs microns.

II. 2. Technique de dépôt CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) repose sur le principe d'une réaction chimique (réduction, oxydation, pyrolyse, ...) durant laquelle les molécules réactives, nommés précurseurs, se transforment sur une surface donnée (un substrat) en un matériau solide ou une poudre associés à des gaz produits [Seshan2002]. De manière générale, dans un procédé CVD, les précurseurs, à température ambiante, peuvent se trouver sous forme gazeuse, liquides ou solides. Les techniques CVD détaillées ci-dessous précisent les particularités de chacune d'entre elles.

- LPCVD : il s'agit de la CVD à basse pression (pression inférieure à la pression atmosphérique), d'où la tendance à réduire les réactions en phase gazeuse et d'améliorer l'uniformité du dépôt sur le substrat [Choy2003].
- Plasma-Enhanced CVD (PECVD) : un procédé CVD qui utilise un plasma pour générer des espèces beaucoup plus réactives et par suite améliorer le taux de la réaction chimique des précurseurs et ainsi obtenir un dépôt à plus basse température que le procédé LPCVD [Choy2003].
- Photon Assisted CVD (PACVD) : cette méthode repose sur le phénomène d'absorption d'un rayonnement photonique qui entraîne la décomposition thermique du précurseur à travers la rupture d'une ou plusieurs liaisons entre les molécules sources et les ligands. De fait, la température du substrat peut être abaissée puisque l'apport thermique nécessaire est moindre et les dépôts sont donc réalisés à basses températures [Choy2003].
- Laser Induced CVD (LICVD) : Suite à l'application d'un faisceau laser sur les molécules du gaz réactif (précurseur), des ruptures de liaisons et réactions chimiques auront lieu en produisant des radicaux libres et des ions qui seront transportés, sous l'effet d'un champ électrique, sur le substrat non chauffé (température ambiante) [Halary2000]. Cette méthode permet d'atteindre un taux de croissance élevé [Wang1996].
- Metal-Organic CVD (MOCVD) : C'est une variante de la technique classique CVD, qui a été ainsi nommée en raison de l'utilisation plus spécifiquement de précurseurs organométalliques [Choy2003] plutôt que des précurseurs hydrures ou organiques.

Dans ce contexte, nous allons présenter les principes fondamentaux de la technique MOCVD ; la thermodynamique associée, les mécanismes de croissance et la chimie des précurseurs mis en jeu dans ce type de procédé chimique.

Le dépôt de films d'oxydes minces ou épais dans un procédé CVD peut être décrit de manière générale selon trois grandes étapes [weiss1997]:

- Introduction du précurseur sous forme d'une vapeur ;
- Transport du précurseur jusqu'à la surface du substrat ;
- Réaction du précurseur sur la surface.

Les gaz réactifs et les précurseurs sont introduits dans un réacteur dans lequel le substrat est placé sur un support chauffant. Les réactions chimiques auront lieu sur la surface du substrat (réactions hétérogènes), ou dans les zones voisines (dans la phase gazeuse, il s'agit alors de réactions dites en phase homogène). Un matériau solide, suite aux réactions chimiques, est déposé sous forme d'un film. Les produits de réaction gazeux seront évacués du réacteur à l'aide d'un système de pompage (voir figure I.8).

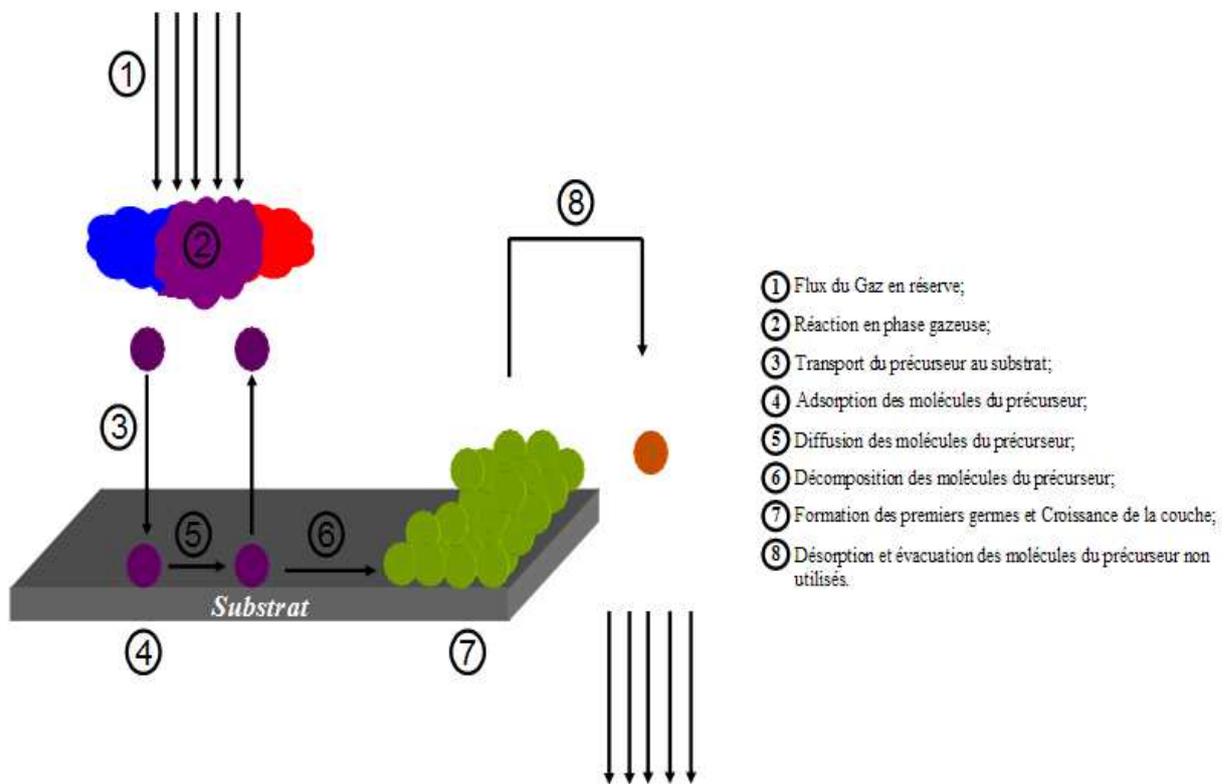


Figure I. 8. Les différents mécanismes lors d'un dépôt par MOCVD.

II. 2. 1. Thermodynamique

Compte tenu du fait que les réactions en CVD sont thermo-activées, l'aspect « thermodynamique » joue un rôle primordial dans le processus lors de la croissance du film d'oxyde.

Pour un système chimique donné où l'on a un état d'équilibre entre la phase vapeur et la phase solide, les conditions de dépôt sont favorables et le dépôt sera spontané lorsque la variation de l'énergie libre de la réaction ΔG_r mettant en jeu la phase solide est négative. La simulation thermodynamique du procédé peut nous fournir des informations importantes sur la composition des deux phases en fonction des paramètres thermodynamiques des réactifs, particulièrement leurs énergies libres de formation, ou énergie libre de Gibbs ΔG_f , ainsi que la température, la pression totale et la quantité initiale des réactifs [Pierson1999].

L'énergie de la réaction ΔG_r , est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q \quad (1.7)$$

$$\text{Avec } \Delta G_r^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{produit}) - \sum \Delta G_f^0(\text{réactifs})$$

ΔG_f^0 : L'énergie standard de formation de Gibbs

R : Constante du gaz

T : Température absolue

$$Q : \prod_i a_i^{z_i}$$

a_i : l'activité de l'espèce « i »

z_i : Le coefficient stœchiométrique de l'espèce « i » dans la réaction CVD.

II. 2. 2. Cinétique et mécanisme du transport

La cinétique contrôle la tendance du système à évoluer vers un état d'équilibre sous une condition de croissance donnée. Les différentes phases présentes lors du dépôt, la diffusion en surface des espèces, l'adsorption, la désorption et la cinétique de décomposition, sont en relation directe avec la température de transport d'une part et du dépôt, c'est-à-dire la température du substrat.

Généralement, la croissance activée thermiquement, obéit à une loi de type Arrhenius [Bhatt1993] :

$$\tau_{\text{dépot}} = K_0 \exp\left[\frac{-Q}{RT}\right] \quad (1.8)$$

Où $\tau_{\text{dépot}}$: Vitesse de dépôt ;

K_0 : Une constante ;

Q : Énergie d'activation de croissance d'Arrhenius ;

R : Constante du gaz ;

T : Température absolue.

L'évolution en logarithme de la vitesse de dépôt, $\tau_{\text{dépot}}$, en fonction de l'inverse de la température de dépôt, est schématiquement représentée sur la figure I.9 où on distingue trois régions correspondant aux différents mécanismes réactionnels [Castillo1996] :

Région 1 : (dominé par la cinétique)

A basses températures, les molécules de gaz entrent en réaction avec les molécules de précurseurs adsorbés sur la surface du substrat et la vitesse de dépôt varie fortement avec l'augmentation de la température. L'épaisseur du film déposé dans ce régime dépend de la température sur chaque région du substrat. La détermination de l'énergie d'activation de la réaction chimique de surface reste toujours possible.

Région 2 :

Au dessus d'une certaine température critique, la vitesse de dépôt devient presque indépendante de la température de surface. Toutefois, elle dépend fortement du flux de précurseur arrivant sur le substrat. Ce régime est parfois avantageux car il peut garantir une bonne uniformité de l'épaisseur.

Région 3 : (dominé par la diffusion)

A hautes températures, la vitesse de dépôt décroît ; ceci est dû au développement des réactions homogènes qui provoquent une consommation de précurseur accrue, ou en raison d'un taux de désorption augmenté.

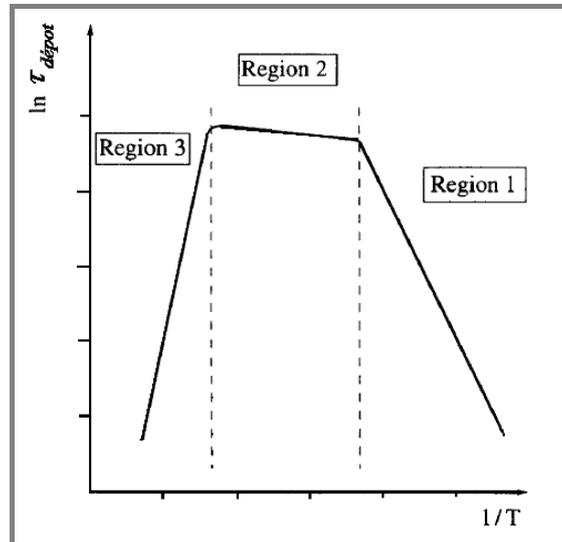


Figure I. 9. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température de dépôt.

II. 2. 3. Précurseurs de MOCVD

Une des conditions essentielles dans le processus de MOCVD est le choix du précurseur à employer. Les Précurseurs de MOCVD sont choisis sur la base de leur capacité à satisfaire plusieurs exigences, parmi lesquelles on peut citer [Senzaki2000]:

- * Une volatilité adéquate avec une pression de vapeur constante pour atteindre des taux acceptables de croissance d'oxyde à une température d'évaporation modérée ;
- * Une stabilité thermique durant la phase de vaporisation en évitant ainsi une décomposition prématurée du précurseur,
- * Une gamme de température suffisamment large entre la phase d'évaporation et celle de décomposition thermique ;
- * Une décomposition à relativement basse température pour limiter le budget thermique;
- * Une bonne solubilité du précurseur organométallique se présentant majoritairement sous forme solide dans les solvants usuels de la MOCVD (cyclohexane, toluène, hexane, ...),

* Un cout de précurseur le plus faible possible.

Généralement, les précurseurs de MOCVD se répartissent en quatre grandes catégories, à savoir les β -dicétones, les alcoxydes, les alkylamides et les alkyles.

II. 2. 3. 1. Précurseurs β -dicétones

Les β -dicétones, ont été largement utilisées pour le dépôt des oxydes par MOCVD [Watson1997], [Otway2000] tels que HfO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Sm_2O_3 , ... Les propriétés physiques et chimiques des dépôts formés dépendent fortement de leurs structures. Par exemple, [Desu1993] et al ont montré que l'encombrement stérique du radical R (voir figure I.10), réduit les interactions intermoléculaires Métal-Oxygène à l'état solide et augmente ainsi la volatilité des complexes β -dicétones.

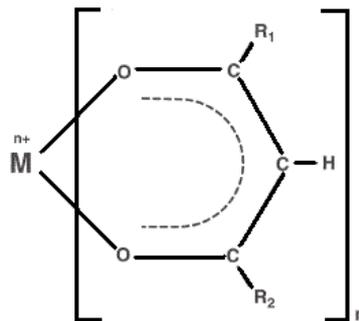


Figure I. 10. Structure du ligand β -dicétonate.

Lorsque la température de dépôt est basse et en l'absence d'oxygène dans le milieu réactionnel, la présence de la liaison métal-oxygène dans la molécule de précurseur β -dicétonate ne peut pas parfaitement garantir une protection contre la forte contamination de la couche d'oxyde par le carbone [Turgambaeva1999]. Par conséquent, la minimisation de cette contamination nécessite un dépôt à suffisamment haute température en présence d'un grand excès d'oxygène afin d'oxyder les fragments organiques et les volatiliser sous forme de CO_2 évacué par le circuit de pompage.

Les β -dicétonates fluorées se décomposent à des températures relativement faibles (de l'ordre de 300°C), mais le souci que l'on rencontre souvent est la contamination de la couche

d'oxyde par le fluor hautement indésirable qui entraîne la dégradation du substrat silicium [Watson1997]. En outre, ces précurseurs ont besoin de l'ajout de H₂O au cours du dépôt, plus oxydant que l'oxygène nécessaire lors de la formation d'un oxyde binaire.

II. 2. 3. 2. Précurseurs alcoxydes

Les alcoxydes métalliques ont été largement utilisés en MOCVD pour l'élaboration des couches d'oxydes tels que CeO₂, Pr₂O₃, ZrO₂, La₂O₃, ... [Wrench2009, Jones2006]. La volatilité des alcoxydes métalliques est fortement influencée par leur tendance à former des clusters oligomériques [M(OR)_x]_n, qui dépendent de la densité de charges positives sur le centre métallique [Bradley1989]. Bradley a indiqué que la volatilité des alcoxydes métalliques dépend (i) de la nature du groupe alcoxyde, (ii) de la nature de l'atome principal métallique et (iii) de la nature de la liaison métal-oxygène-carbone.

La nature du groupe alcoxyde (ce qui implique sa taille moléculaire) influe sur la liaison entre les molécules. En général, l'effet stérique des groupes alkyles est beaucoup plus prononcé si le groupe alkyle est plus volumineux. La possibilité d'oligomérisation peut être supprimée par l'utilisation des ligands encombrés tels que le tert-butoxyde (OtBu) et l'isopropoxyde (OiPr). Par exemple, la volatilité des alcoxydes de zirconium augmente dans l'ordre suivant : [Zr(OEt)₄] (trimère / tetramérique en solution) << [Zr(OPrⁱ)₄] (trimère) < [Zr(OBu)₄] (monomère).

Le tetra (terbutoxyde) Zirconium [Zr(OtBu)₄] est utilisé pour le dépôt de ZrO₂ par MOCVD entre 400 et 800°C [Grehk2008].

II. 2. 3. 3. Précurseurs alkylamides

Les alkylamides [M(NR₂)₄], suscitent actuellement une attention particulière dans le domaine des précurseurs. Ils ont en premier lieu été largement employés pour élaborer des matériaux nitrures par MOCVD, par exemple TiN [Fix1990]. Ils montrent également un potentiel considérable pour la croissance d'oxydes métalliques par MOCVD, comme par exemple la zircone qui peut être obtenue à partir de Zr(NEt₂)₄ [Loo2005]. Loo et ses collaborateurs ont montré que la contamination de la couche d'oxyde par les molécules de

carbone pouvait être réduite de manière considérable tout en maintenant une température de dépôt très basse (à partir de 350°C). L'inconvénient principal associé aux alkylamides est une très grande sensibilité à l'air et à l'humidité, ce qui peut conduire à des difficultés lors de leur utilisation d'une part mais aussi dans leur traitement et leur stockage d'autre part [Hausmann2002].

II. 2. 3. 4. Précurseurs alkyles

Les alkyles [MR₄] sont parfois utilisés comme précurseurs pour élaborer des oxydes par MOCVD. Mais leur utilisation est limitée en raison de leur faible stabilité thermique et leur toxicité élevée. Parmi les alkyles utilisés pour le dépôt de zircone, on trouve le tétrachlorure de zirconium (ZrCl₄) qui a été cité dans de nombreuses études. Ce précurseur se distingue par une faible volatilité associée à une toxicité importante. Le substrat doit être maintenu à une température supérieure à 800°C et, lors de la phase de dépôt, la production de gaz toxiques tel que Cl₂ et HCl est à prendre en considération. Lors de l'utilisation de radicaux carbonés classiques, un autre problème associé à ce précurseur est l'incorporation de carbone, illustré par la contamination de carbone dans les films ZrO₂ déposés [Preauchat2001, Gaskell2007].

II. 2. 4. Avantages et inconvénients du procédé

Les avantages et les inconvénients du procédé MOCVD sont cités dans le tableau I. 6.

| Avantages | Limites |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none">- Recouvrement uniforme de supports de grandes dimensions, de formes complexes et creuses,- Films denses et uniformes dans toute l'épaisseur, | <ul style="list-style-type: none">- Difficulté de la croissance de certains oxydes pour de basses températures du substrat,- Diffusion des impuretés dans le film d'oxyde déposé à haute température de |

| | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - Coût de dépôt maîtrisé, - Dépôt des films d'oxydes dans une large gamme de pression : Pression atmosphérique (10^5 et 10^3 Pa) [Dai2005, Manin2005] ou à basse pression (80 Pa) [Codato1999], - Grande vitesse de dépôt, - Bon contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline des dépôts, | <ul style="list-style-type: none"> substrat [Ni2001], - Toxicité de certains précurseurs utilisés [Diaz-Reyes2010]. |
|--|---|

Tableau I. 6. Avantages et limites du procédé MOCVD.

II. 3. Technique de dépôt par le procédé Sol-Gel

II. 3. 1. Généralités

Le procédé Sol-Gel est l'une des techniques les plus simples et versatiles pour élaborer des films minces depuis environ un siècle et demi. Une abondante littérature concernant la technique Sol-Gel est disponible. Les premières expériences Sol-Gel ont été menées par Ebelmen et Graham en 1845. Dans leurs travaux, ces auteurs ont décrit la synthèse de la silice à partir d'un alcoxyde de silicium [Higginbotham2003]. A partir des années 1920, le gel est devenu un centre d'intérêt considérable pour de nombreux chimistes, y compris Ostwald et Lord Rayleigh qui ont étudié le phénomène « Liesegang Rings » [Henisch1970], conduisant à la croissance des cristaux dans le gel. En 1950, Roy et ses collègues ont pu atteindre des niveaux élevés d'homogénéité chimique dans les gels colloïdaux, ce qui a permis la synthèse contrôlée d'un grand nombre d'oxydes de céramique comportant des éléments tels que Si, Al, Ti, Zr, etc. [Hench1990].

La voie Sol-Gel consiste à réaliser une solution stable, appelée sol, contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse et de condensation afin de

rigidifier une structure en trois dimensions, appelée gel, au sein de laquelle réside le solvant initial.

II. 3. 2. Principes fondamentaux du processus Sol-Gel

Nous détaillons dans cette partie les processus fondamentaux intervenant dans le procédé Sol-Gel depuis l'étape de préparation du sol jusqu'à la phase de dépôt proprement dite.

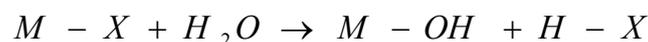
II. 3. 2. 1. Précurseurs Sol-Gel

Les précurseurs du procédé Sol-Gel peuvent être des composés inorganiques ou organo-métalliques, généralement stables et solubles dans le solvant [Gupta2008]. Ces composés sont hydrolysables et capables de produire des formes d'oxydes hydratés très réactives. En particulier, les précurseurs inorganiques sont souvent des sels inorganiques tels que les nitrates, les sulfates ou les chlorures [Livage1986]. Par exemple, [Shao2001] a affirmé que l'utilisation de précurseurs inorganiques (nitrate de zirconium $\{Zr(N_3O)_4\}$) rendait la solution plus stable dans l'air et simplifiait le dépôt Sol-Gel pour le films de PZT ((Pb,Zr)TiO₃). Les précurseurs organo-métalliques ou les alcoxydes métalliques, quant à eux, sont les plus utilisés grâce à leur bonne réactivité et solubilité dans les solvants organiques garantissant *in fine* une grande pureté du dépôt réalisé.

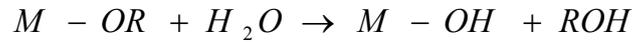
II. 3. 2. 2. Réactions mises en jeu

Les réactions chimiques fondamentales dans le procédé Sol-Gel sont l'hydrolyse et la polycondensation. Le précurseur est hydrolysé par la réaction simplifiée suivante :

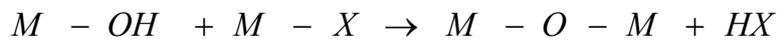
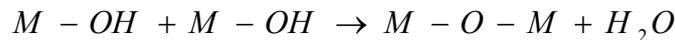
- Précurseur inorganique : MX, où M est le cation métallique et X est l'anion associé (X= Cl⁻, NO₃⁻, F⁻ ...)



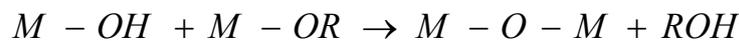
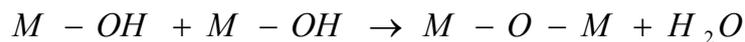
- Précurseur organo-métallique : $M(OR)$, où R est la chaîne organique (groupe alkyle)



Les réactions de condensation, peuvent alors se produire entre deux ions métalliques hydrolysés ou entre un ion métallique hydrolysé et un alcoxyde (ou un sel inorganique) non hydrolysé pour former des liaisons métal-oxygène-métal:



Ou



Il est essentiel de comprendre la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation ainsi que leur rapport de constantes de vitesse (K_H/K_C) [Hench1990]. En effet, Hench a montré que les taux relatifs d'hydrolyse et de condensation déterminaient la structure du gel. Cette dernière est définitivement établie suite à la réaction de condensation.

La plupart des alcoxydes des métaux (Ti, Zr, Ta, Al, Si ...) sont très sensibles à l'hydrolyse et des précipitations incontrôlées auront souvent lieu lors de la réaction d'hydrolyse. Pour éviter ce genre de réactions, les précurseurs doivent être modifiés chimiquement par l'ajout des agents complexants tels que le méthoxyle éthanol [Sangsbun2008], les β -dicétones (l'acétyl acétone (acacH)) [Charty1994] et des acides carboxyliques (l'acide acétique) [Sanchez1988]. Généralement, ces additifs chimiques modifient la réactivité des précurseurs et les stabilisent en augmentant la coordination au centre métallique. Ils sont moins hydrolysables que les groupements alkoxydes ce qui réduit leur réactivité [Sanchez1988].

Deux paramètres principaux « x » et « h » définis ci-dessous peuvent être ajustés pour contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation. Le taux de complexation « x », moles de l'agent complexant par moles de métal assure la bonne modération des réactions. Par ailleurs, le taux d'hydrolyse « h », moles d'eau ajoutées par moles de métal, influence directement les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation des alkoxydes.

II. 3. 3. Elaboration du film Sol-Gel

II. 3. 3. 1. Les techniques de dépôts associées au Sol-Gel

Parmi les diverses techniques Sol-Gel disponibles pour déposer un film sur un substrat solide, seulement trois méthodes permettent de réaliser des couches minces avec un contrôle adéquat de l'épaisseur [Hausonne2005] à savoir :

Le **meniscus-coating** consiste à créer une couche polymérique sur la surface du substrat en obligeant la solution d'enrobage de sortir de l'applicateur poreux. Des ménisques sont formés entre l'applicateur et la surface du substrat sous l'effet des forces attractives. Cette méthode permet de réaliser des dépôts minces et continus.

Le **dip-coating**, appelé aussi « trempage-retrait », cette méthode est potentiellement mise en œuvre pour déposer de films polymériques, en une seule opération, sur des substrats complexes et de structures creuses. Cette technique consiste à tremper le substrat dans le bain de dépôt et à le retirer avec une vitesse contrôlée (voir figure I.11).

L'épaisseur du film peut varier de 100 nm à quelques micromètres. Landau et Levich [Landau1942] ont montré la possibilité d'estimer l'épaisseur « e » du film en fonction de la viscosité du sol (η) et la vitesse de retrait du substrat (ν) :

$$e = 0.94 \times \frac{[\eta \cdot \nu]^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} [\rho \cdot g]^{1/2}} \quad (1.9)$$

Avec γ_{LV} la tension de la surface liquide-vapeur, ρ la masse volumique et g la gravité.

Cette équation suppose le comportement des fluides newtoniens et ignore l'évaporation.

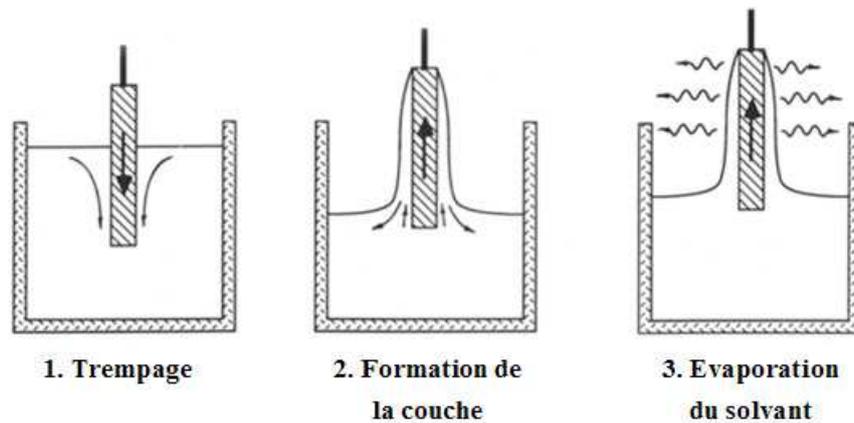


Figure I. 11. Les différentes étapes de déposition par la méthode « Dip-Coating » [Palmer2000].

La technique de **spin-coating**. Elle est appelée « centrifugation-évaporation » et s'applique à de nombreux substrats (verre, aciers, Si, Al_2O_3).

Les étapes clés du processus de dépôt par centrifugation sont les suivantes (figure I.12):

Étape 1: Déposer quelques gouttes du sol sur la surface de l'échantillon (substrat),

Étape 2: Appliquer une rotation provoquant ainsi l'écoulement du sol liquide vers l'extérieur,

Étape 3: Tourner le substrat à vitesse constante après la phase d'accélération. À ce stade, l'excès du sol est éjecté et l'épaisseur de la couche diminue,

Étape 4: Faire évaporer les solvants les plus volatils ce qui accentue la diminution de l'épaisseur du film.

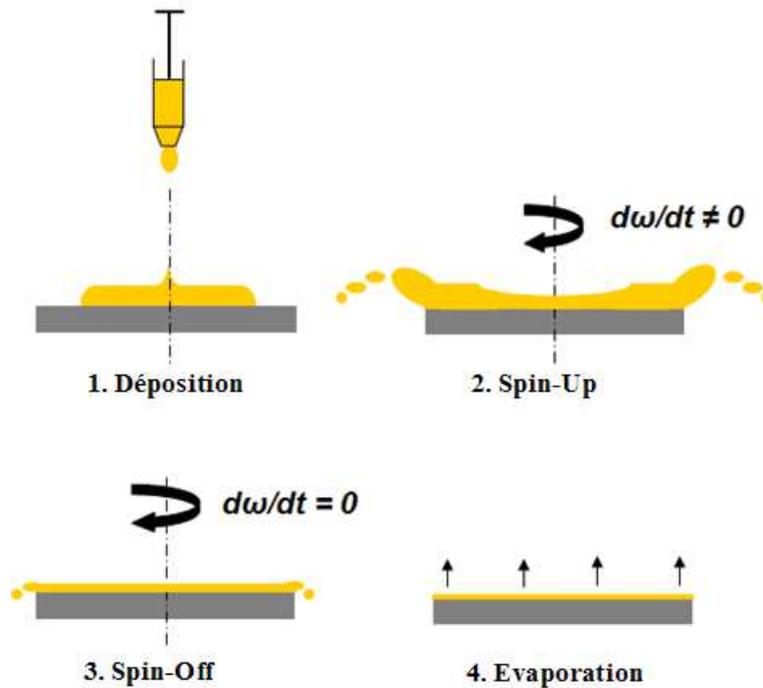


Figure I. 12. Les quatre étapes du processus Spin-Coating [Wang2002].

[Meyerhofer1978] a montré que l'épaisseur de la couche finale ainsi que d'autres propriétés dépendent de la viscosité, la vitesse de rotation « ω » et le taux d'évaporation du solvant « τ » :

$$e = \left(1 - \frac{\rho_{A0}}{\rho_A}\right) \cdot \left(\frac{3\mu\tau}{2\rho_{A0}\omega^2}\right)^{1/3} \quad (1.10)$$

Avec ρ_{A0} la masse initiale de solvant et ρ_A la masse du solvant évaporé.

II. 3. 3. 2. Densification du film obtenu par Sol-Gel

Une fois le film réalisé, la densification du film obtenu par Sol-Gel comprend généralement une phase de séchage suivie d'une opération de traitement thermique de recuit densifiant et cristallisant.

L'étape de séchage consiste à évaporer la composante organique piégée dans le film par un simple traitement thermique sous pression atmosphérique et à une température relativement basse, typiquement inférieure à 200°C. Suite à l'évaporation de la matière organique de la phase amorphe, il y a formation de pores issus, d'une part, de la compétition

entre les taux de diffusion et d'évaporation des solvants volatils, et d'autre part, de la sursaturation et la séparation de phases par germination et croissance cristalline [Hench1990].

Un traitement thermique de recuit à haute température permet d'avoir un gel sous forme monolithique cristallin, dense et compact. La calcination du film a entraîné l'effondrement des pores après réduction de l'énergie de surface et des tensions superficielles. En définitive, la formation de la phase cristalline et sa densification dans le film obtenu par sol-gel dépendent essentiellement de la température et la cinétique de calcination [Sangusbun2008].

II. 3. 4. Avantages et inconvénients du procédé

L'utilisation étendue des techniques Sol-Gel provient essentiellement des nombreux avantages de ce procédé de dépôt en dépit de quelques inconvénients (tableau I. 7).

| Avantages | Limites |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none">- Dépôt à basses températures,- Utilisation de matériels peu coûteux,- Elaboration de matériaux sous diverses formes (matériaux massifs, fibres, poudres et films),- Fabrication de membranes céramiques méso-poreuses (alumine, zircone, titane, ...) [Kim1998],- Possibilité de dépôt sur des surfaces planes et complexes,- Bon contrôle de l'épaisseur et de l'uniformité du dépôt,- Fabrication de films de haute pureté et homogène,- Possibilité de déposer des oxydes complexes en contrôlant l'apport des | <ul style="list-style-type: none">- Précurseurs très coûteux et sensibles à l'humidité,- Temps d'élaboration relativement long,- Dépôts très contraints ce qui engendre des phénomènes de bullage, écaillage et faïençage. |

| | |
|---|--|
| différents précurseurs métalliques (oxydes ternaires, quaternaires, substitués, ...) [Shankar2005], - Bon contrôle de la cinétique des réactions garantissant une meilleure distribution granulométrique, | |
|---|--|

Tableau I. 7. Avantages et limites de la voie Sol-Gel.

Ces limitations significatives soulignent la nécessité d'optimiser les conditions opératoires lors de l'utilisation du procédé Sol-Gel et d'exploiter au maximum leurs avantages dans les applications où elles ne peuvent pas être atteintes par d'autres méthodes de dépôts.

Références bibliographiques

A

Aguero2005: Aguero A., Garcia M., Gutiérrez M., Low temperature MOCVD process for fast aluminium deposition on metallic substrates, *J. Mat. & Corr.* **56**, N° **12**, p. 937–941, 2005.

Alexandrov1995: Alexandrov S.E., Remote PECVD : a Route to Controlable Plasma Deposition, *J. de Physique IV, Colloque C5, supplément au journal de Physique II*, **5**, p. 567–582, 1995.

Amberg1996: Amberg M., and Gunter J.R., Metastable cubic and tetragonal zirconium dioxide, prepared by thermal oxidation of the dichalcogenides, *Solid State Ionics*, **84**, p.313-321, 1996.

Angleraud1999: Angleraud B., Garrelie F., Tétard F., Catherinot A., Study of particles ejected after pulsed laser ablation of a graphite target, *J. App. Surf. Sc.* **138-139**, p. 507–511, 1999.

B

Barron2009: Barron Andrew R., Chemical Vapor Deposition, Chemistry of Electronic Materials, Rice University, 2009.

Benali2007: Benali B., *Thèse du doctorat*, Université Paris-Sud 11, 2007.

Bernard2004: Bernard O., *Thèse du doctorat*, Université Paris-Sud 11, 2004.

Bertrand1997: Bertrand G., and Mévrel R., Zirconia coatings realized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, **292**, p.241-246, 1997.

Bhatt1993: Bhatt R.T., Hull D.R., Strength Degrading Mechanisms for CVD SCS-6 SiC Fibers in Argon Environments, American Ceramic Society, 17th Annual Conference on Composites, Materials, and Structures, January 10–15, 1993.

Bradley1989: Bradley D.C., Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials, *Chem. Rev.*, **89**, p. 1317-1322, 1989.

Bouvier2002: Bouvier P., Godlewski J., and Lucazeau G., A raman study of the nanocrystallite size effect on the pressure-temperature phase diagram of zirconia grown by zirconium based alloys oxidation, *J. Nucl. Mat.*, **300**, p.118-126, 2002.

Bunshah1994: Bunshah R. F., Handbook of deposition technologies for films and coatings, Science, Technology and Applications, ISBN 0-8155-1337-2, 2nd edition, 1994.

C

Castillo1996: Castillo J.L., Rosner D.E., Role of high activation energy homogeneous chemical reactions in affecting CVD-rates and deposit quality for heated surfaces, *Chem. Eng. Sc.*, **51 (24)**, p. 5325-5340, 1996.

Charty1994: Charty M., Henry M., and Livage J., Synthesis of non-aggregated nanometric crystalline zirconia particles, *Mater. Res. Bull.*, **29**, p. 517-522, 1994.

Chevalier2003: Chevalier S., Kilo M., Borchardt G., and Larpin J.P., MOCVD deposition of YSZ on stainless steels, *App. Surf. Sci.*, **205**, p.188-195, 2003.

Choy2003: Choy K.L., Chemical vapour deposition of coatings, *Progress in Materials Science*, **48**, p. 57–170, 2003.

Chraska2000: Chraska T., King A.H., and Berndt C.C., On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia, *Mater. Sc. Eng.*, **A286**, p.169-178, 2000.

Chrisey2003: Chrisey D.B. and Hubler G.K., Pulsed laser deposition of thin films, *John Wiley & Sons, Inc.*, ISBN 0-471-59218-8, p. 648, 2003.

Codato1999: Codato S., Carta G., Rossetto G., Rizzi G.A., Zanella P., and Scardi P., MOCVD growth and characterization of ZrO₂ thin films obtained from unusual organo-zirconium precursors, *Chem. Vap. Dep.*, 5 (4), p. 159-164, 1999.

Constantin1999: Constantin R., Miremad B., Performance of hard coatings made by balanced and unbalanced magnetron sputtering, for decorative applications, *Surface and Coatings Technology*, **120–121**, p. 728–733, 1999.

D

Dai2005: Dai J., Liu H., Fang W., Wang L., Pu Y., Chen Y., and Jiang F., Atmospheric pressure MOCVD growth of high-quality ZnO fillms on GaN/Al₂O₃ templates, *J. Cryst. Grow.*, **283**, p. 93-99, 2005.

Denry2008: Denry I., and Kelly J.R., State of the art of zirconia for dental applications, *Dental Materials*, **24**, p.299-307, 2008.

Desgreniers1999: Desgreniers S., and Lagarec K., High-density ZrO₂ and HfO₂: crystalline structures and equations of state, *Phys. Rev. B*, **59**, p.8467-8472, 1999.

Desu1993: Desu S.B., Nyman M., Agaskar P.A., Method and Apparatus for synthesizing lead β-dicétonates, Sharp Kabushiki Kaisha, Application N° **73**, 113, 1993.

Diaz-Reyes2010: Diaz-Reyes J., Galvan-Arellano M., Castillo-Ojeda R.S., Pena-Sierra R., Characterization of Al_xGa_{1-x} layers grown on (100) GaAs by metallic-arsenic-based-MOCVD, *vacuum*, **84**, p.1182-1186, 2010.

Donald1998: Donald M. Mattox, handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) processing, Westwood, 1998.

F

Fix1990: Fix R.M., Gordon R.G., and Hoffman D.M., Synthesis of thin films by atmospheric pressure chemical vapour deposition using amido and imido titanium (IV) compounds as precursors, *Chem. Mater.*, **2**, p.235-241, 1990.

G

Garcia2003: Garcia J.R.V. and Goto T., Thermal barrier coatings produced by chemical vapor deposition, *Sc. Tech. Adv. Mater.*, **4 (4)**, p.397-402, 2003.

Garvie1965: Garvie R.C., The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect, *J. Phy. Chem.*, **69**, p.1238-1243, 1965.

Garvie1978: Garvie R.C., Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals, *Am. Chem.Soc.*, **82(2)**, p.218-224, 1978.

Gaskell2007: Gaskell J.M., Jones A.C., Black K., Chalker P.R., Leese T., Kingsley A., Odedra R., and Heys P.N., Liquid injection MOCVD and ALD of ZrO₂ using Zr-cyclopentadienyl precursors, *Surf. Coat. Tech.*, **201**, p.9095-9098, 2007.

Grehk2008: Grehk T.M., Engkvist J., Bexell U., Richter J.H., Karlsson P.G., and Sandell A., Initial stages of metal-organic chemical-vapor deposition of ZrO₂ on FeCrAl alloy, *Thin Solid Films*, **516**, p.875-879, 2008.

Gupta2008: Gupta R., Kumar A., Molecular imprinting in sol-gel matrix, *Bio. Adv.*, **26**, p.533-547, 2008.

H

Halary2000: Halary E., Benvenuti G., Wagner F., and Hoffmann P., Light induced chemical vapour deposition of titanium oxide thin films at room temperature, *Appl. Surf. Sc.*, **154-155**, p.146-151, 2000.

Hao2004: Hao Y., Li J., Yang X., Wang X., and Lu L., Preparation of ZrO₂-Al₂O₃ composite membranes by sol-gel process and their characterization, *Mater. Sci. Eng.*, **367**, p.243-247, 2004.

Hausmann2002: Hausmann D.M., Kim E., Becker J., and Gordon R. G., Atomic layer deposition of hafnium and zirconium oxides using metal amide precursors, *Chem. Mater.*, **14**, p.4350-4358, 2002.

Hausonne2005: Hausonne J.M., Barton J.L., Brown P., and Carry C.P., Elaboration et fabrication des céramiques, *Céramiques et verres*, **16**, p.47-364, 2005.

Hench1990: Hench L.L., West J.K., The sol-gel process, *Chem. Rev.*, **90**, p.33-72, 1990.

Henisch1970: Henisch H.K., Crystal growth in gels, ISBN 0-486-68915-8, p.13-17, 1970.

Higginbotham2003: Higginbotham C.P., Browner R.F., Jenkins J.D., Rice J.K., Dependence of drying technique on surface area and pore size for polyethylene glycol/tetramethoxysilicate hybrid gels, *Mat. Lett.*, **57**, p.3970–3975, 2003.

I

ITRS2007: ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors), http://www.itrs.net/Links/20007ITRS/2007_chapters/2007_Interconnect.pdf.

J

Jaeger2002: Jaeger Richard C., Introduction to Microelectronic Fabrication, *Prentice Hall, Upper Saddle River 5*, 2^{ème} ed., p.136-141, 2002.

Jan2003: Jan Ju-W., Kim H-K., and Lee D-Y., The effect of tetravalent dopants on the unit cell volume of 2Y-TZP and 8Y-SZ, *Mater. Lett.*, **58**, p.1160-1163, 2003.

Jillavenkatesa1998: Jillavenkatesa A., and Condrate R.A., Sol–gel processing of hydroxyapatite, *J. Matter. Sci.*, **33**, p.4111-4119, 1998.

Jones2006: Jones A.C., Aspinall H.C., Chalker P.R., Potter R.J., Manning T.D., Loo Y.F., O’Kane R., Gaskell J.M., and Smith L.M., MOCVD and ALD of High-k dielectric oxides using alkoxide precursors, *Chem. Vap. Dep.*, **12**, p.83-98, 2006.

K

Kalinina1980: Kalinina A.M., Filipovich V.N. and Fokin V.M., Stationary and non-stationary crystal nucleation rate in glass of 2Na₂O CaO 3 SiO₂ stoichiometric composition, *J. Non-Cryst. Solids*, **38-39 (2)**, p.723-728, 1980.

Kleijn2007: Kleijn C.R., Dorsman R., Kuijlaars K.J., Okkerse M., Van Santen H., Multi-scale modeling of chemical vapor deposition processes for thin film technology, *J. Crystal Growth*, **303**, p. 362–380, 2007.

Kim1998: Kim J., and Lin Y.S., Sol-gel synthesis and characterization of yttria stabilized zirconia membranes, *J. Memb. Sci.*, **139**, p.75-83, 1998.

Kim1995: Kim J.S., Marzouk H.A., and Reucroft P.J., Deposition and structural characterization of ZrO₂ and yttria-stabilized ZrO₂ films by chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*, **254**, p.33-38, 1995.

Kim1993: Kim E.T., and Yoon S.G., Characterization of zirconium dioxide film formed by plasma enhanced metal-organic chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*, **227**, p.7-12, 1993.

L

Landau1942: Landau L., and Levich B., Dragging of a liquid by a moving plate, *Acta Physicochimica URSS*, **17**, p.42-54, 1942.

Li1994: Li P., and Chen I-W., Effect of dopants on zirconia stabilization-an X-ray absorption study: trivalent dopants, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77 (1)**, p.118-128, 1994.

Livage1986: Livage J., The gel route to transition metal oxides, *J. Sol. Sta. Chem.*, **64**, p.322-330, 1986.

Loo2005: Loo Y.F., O’Kane R., Jones A.C., Aspinall H.C., Potter R.J., Chalker P.R., Bickley J.F., Taylor S., and Smith L.M., Deposition of HfO₂ and ZrO₂ films by liquid injection MOCVD using new monomeric alkoxide precursors, *J. Mater. Chem.*, **15**, p.1896–1902, 2005.

Lubig1992: Lubig A., Buchal C., and Gugg D., Epitaxial growth of monoclinic and cubic ZrO₂ on Si(100) without prior removal of the native SiO₂, *Thin Solid Films*, **217**, p.125-128, 1992.

M

Manin2005: Manin M., Thollon S., Emieux F., Berthome G., Pons M., and Guillon H., Deposition of MgO thin film by liquid pulsed injection MOCVD, *Surf. Coat. Tech.*, **200**, p.1424-1429, 2005.

Maury1996: Maury F., Trends in Precursor Selection for MOCVD, *Chem.Vap. Deposition*, **2 (3)**, p. 113–116, 1996.

Methivier1992: Methivier, *Thèse de doctorat*, ENSM et INPG, Saint Etienne, 1992.

Meyerhofer1978: Meyerhofer D., Characteristics of resist films produced by spinning, *J. Appl. Phys.*, **49**, p.3993-3997, 1978.

N

Ni2001: Ni J., and BelBruno J.J., MOCVD of cadmium and gallium using metastable atom energy transfer, *Mat. Lett.*, **49**, p.75-82, 2001.

Nishizawa2007: Nishizawa K., Miki T., Fukaya H., and Masuda Y., Surface morphology control of zirconia thin films prepared using novel photochromic molecules, *Thin Solid Films*, **516**, p.2635–2638, 2007.

O

Oskarsson2001: Oskarsson M., Ahlberg E., Andersson U., and Pettersson K., Characterisation of pre-transition oxides on zircalloys, *J. Nucl. Mater.*, **297**, p.77-88, 2001.

Otway2000: Otway D.J., Jr W.S., Group 2 element β -diketonate complexes: synthetic and structural investigations, *Coord. Chem. Rev.*, **210**, p.279–328, 2000.

P

Palisaitis2008: Palisaitis J. and Vasiliauskas R., Epitaxial growth of thin films, *Physics of Advanced Materials Winter School*, 2008.

Palmers2000: Palmers D.W., edition Mir, 2000.

Pétigny2000: Pétigny N., Barberis P., Lemaignan C., Valot C., and Lallemand M., In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on zircaloy 4 and Zr-1NbO, *J. Nucl. Mater.*, **280**, p.318-330, 2000.

Pierson1999: Pierson O.H., Handbook of chemical vapor deposition: Principles, Technology and Applications, ISBN 0-8155-1432-8, 2nd edition, 1999.

Preauchat2001: Préauchat B., Drawin S., Isothermal and cycling properties of zirconia-based thermal barrier coatings deposited by PECVD, *Surf. Coat. Tech.*, **146–147**, p.94-101, 2001.

Q

Qin2007: Qin W., Nam C., Li H.L., and Szpunar J.A., Tetragonal phase stability in ZrO₂ film formed on zirconium alloys and its effects on corrosion resistance, *Acta Mater.*, **55**, p.1695-1701, 2007.

S

Sallard2004: Sallard S., *Thèse de Doctorat*, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2004.

Sanchez1988: Sanchez C., Livage J., Henry M., and Babonneau F., Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, p.65-76, 1988.

Sangusbun2008: Sangusbun C., Watcharapasorn A., and Jiansirisomboon S., Densification and microstructure of lead zirconate titanate ceramics fabricated from a triol sol-gel powder, *Curr. App. Phy.*, **8**, p.61-65, 2008.

Shankar2005: Shankar K.S., and Raychaudhuri A.K., Fabrication of nanowires of multicomponent oxides: review of recent advances, *Mater. Sci. Eng.*, **C25**, p.738-751, 2005.

Senzaki2000: Senzaki Y., Hochberg A.K., and Norman J.A., MOCVD of high-k dielectrics, tantalum nitride and copper from directly injected liquid precursors, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **10**, p.93-103, 2000.

Seshan2002: Seshan K., Handbook of thin film deposition processes and techniques: Principles, Methods, Equipments and Applications, ISBN 0-8155-1442-5, 2nd edition, 2002.

Shao2001: Shao Q., Li A., Ling H., Wu D., Wang Y., Growth and ferroelectric properties of sol-gel derived Pb(Zr,Ti)O₃ using inorganic zirconium precursor, *Mat. Lett.*, **50**, p.32-35, 2001.

Shorrocks1990: Shorrocks N.M. , Poter S.G., Whatmore R.W. , Parsons A.D., Gooding J.N. and Pedder D.J., Uncooled infrared thermal detector arrays, *Proc. SPIE*, **1320**, p.88-94, 1990.

Simeone2003: Simeone D., Baldinozzi G., Gosset D., Dutheil M., Bulou A., and Hansen T., Monoclinic to tetragonal semireconstructive phase transition of zirconia, *Phys. Rev. B*, **67**, p.1-8, 2003.

Sinha2006: Sinha M.K., Mukherjee S.K., Pathak B., Paul R.K., Barhai P.K., Effect of deposition process parameters on resistivity of metal and alloy films deposited using anodic vacuum arc technique, *Thin Solid Films*, **515**, p.1753–1757, 2006.

Spicher1996: Spicher J., *Thèse de Doctorat*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1996.

T

Teterycz2003: Teterycz H., Klimkiewicz R., and Laniecki M., The role of Lewis acidic centers in stabilized zirconium dioxide, *App. Cat. A*, **249**, p.313-326, 2003.

Torres-Huerta2009: Torres-Huerta A.M., Dominguez-Crespo M.A., Ramirez-Meneses E., and Vargas-Garcia J.R., MOCVD of zirconium oxide thin films: Synthesis and characterization, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, p.4792–4795, 2009.

Trolliard2007: Trolliard G., Benmechta R., and Mercurio D., Pure orthorhombic zirconia islands grown on single-crystal sapphire substrates, *Acta Mater.*, **55**, p.6011-6018, 2007.

Turgambaeva1999: Turgambaeva A.E., Krisyuk V.V., Bykov A.F., Igumenov I.K., Routes of metal oxide formation from metal β -diketonates used as CVD precursors, *J. Physc. IV France*, **09 (PR8)**, p.65-72, 1999.

V

Villaneuva2005: Villaneuva M., *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard – Lyon 1, 2005.

W

Wang2002: Wang I., *Thèse du doctorat*, Université de Joseph Fourier Grenoble I, 2002.

Wang1996: Wang W.-X., Liu S.-H., Zhang Y., Mei Y.-B., Chen K.-X., Influence of preparation parameters on the particle size of nanosized silicon, *Physica B*, **225**, p.137-141, 1996.

Watson1997: Watson I.M., Metal-Organic CVD of the High-T, Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Chem. Vap. Deposition*, **3**, p.9-26, 1997.

Weiss1997: Weiss F., Schmatz U., Pisch A., Felten F., Pignard S., Sénateur J.P., Abruits A., Frohlich K., Selbmann D., Klippe L., HTC thin films by innovative MOCVD processes, *J. Alloys and Compounds*, **251**, p.264-269, 1997.

Wrench2009: Wrench J.S., Black K., Aspinall H.C., Jones A.C., Bacsá J., Chalker P.R., King P.J., Werner M., Davies H.O., and Heys P.N., MOCVD and ALD of CeO₂ thin films using a novel monomeric Ce^{IV} alkoxide precursor, *Chem. Vap. Dep.*, **15**, p.259-261, 2009.

Y

Yan199: Yan W.Y., Reisner G., and Fischer F.D., Micromechanical study on the morphology of martensite in constrained zirconia, *Acta Mater.*, **45(5)**, p.1969-1976, 1997.

Z

Zhao2002: Zhao C., Rohbhen G., Heyns M., and Van Der Biest O., *Engineering Materials*, **206-213**, p.1285-1288, 2002.

Chapitre 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION DE FILMS DE ZIRCONE

Ce chapitre vise à présenter de façon synthétique les techniques de caractérisation et les méthodes d'analyse avec lesquelles cette étude a été menée. Comme la caractérisation des propriétés structurales et mécaniques des films de zircon par des essais non destructifs joue un rôle de plus en plus important, en particulier dans le secteur industriel, les différentes techniques proposées peuvent être utilisées pour relier les propriétés du film réalisé à son comportement au cours du processus de fabrication, ainsi que pendant son fonctionnement.

I. Diffraction des rayons X (DRX)

Puisque la technique de diffraction de rayons X (DRX) est largement utilisée, notre objectif ici est plutôt discuter son importance et son apport en tant qu'outil d'investigation dans la caractérisation des films de zircon préparés par MOCVD et par Sol-Gel.

Les principaux avantages de la technique de DRX résident dans sa capacité à évaluer les caractéristiques structurales et mécaniques de films d'oxydes déposés. Parmi ces caractéristiques, nous allons étudier principalement la structure cristalline à partir des spectres de DRX afin d'identifier la ou les phases présentes dans le film, la taille de cristallites à partir de l'élargissement des raies de diffraction, l'orientation préférentielle des cristallites à partir des figures de pôles afin de déterminer la texture cristallographique, ainsi que la contrainte résiduelle à partir des déplacements de raies de diffraction des films de zircon.

I. 1. Dispositif expérimental

Les acquisitions de spectres de DRX ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'pert (PW1840) du laboratoire. Les rayons X utilisés sont la raie K_{α} de cuivre dont la longueur d'onde, $\lambda_{Cu K_{\alpha}}$, est de 1,54 Å. Les conditions d'excitations sont les suivantes ; U = 40 KV et I = 40 mA.

Pour chaque valeur de θ du faisceau incident, le détecteur mesure l'intensité du rayonnement diffracté à la position 2θ . La figure II.1, nous montre le schéma de l'appareillage utilisé.

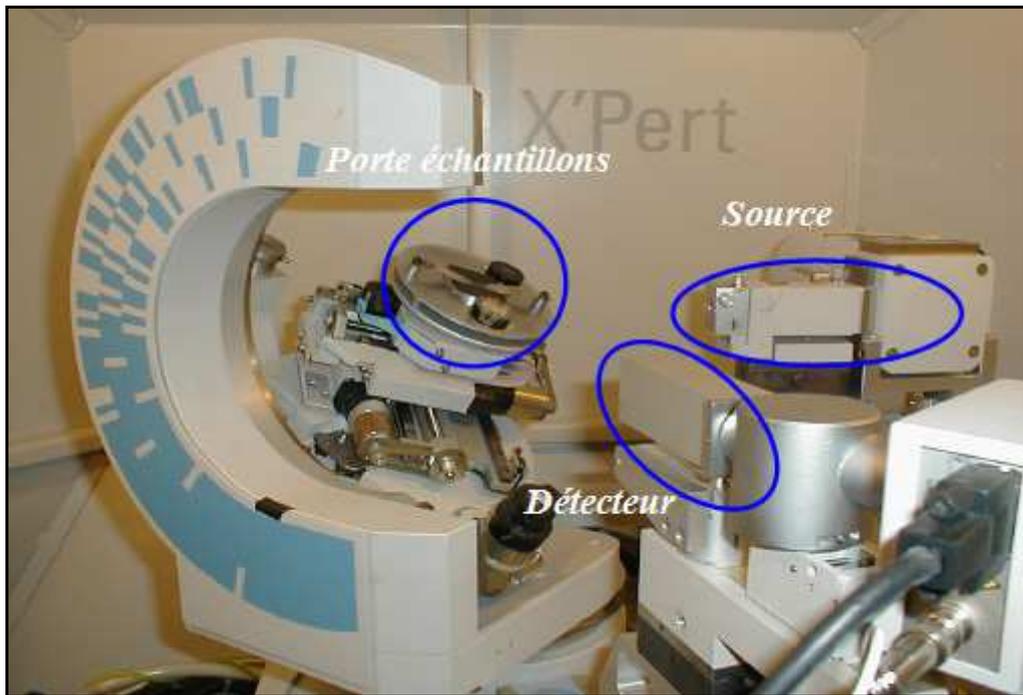


Figure II. 1. Schéma du diffractomètre.

I. 2. Détermination de la taille des cristallites

Selon la loi de Bragg, la relation entre les distances inter-réticulaires d_{hkl} , de la famille des plans $\{hkl\}$, l'angle de diffraction (θ) et la longueur d'onde (λ) du faisceau incident peut être exprimé par la relation (2.1) (voir figure II.2):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire entre deux plans de la même famille $\{hkl\}$,

θ est l'angle de diffraction,

n est un entier positif qui représente l'ordre de la diffraction (généralement égal à 1).

Le diagramme de diffraction de rayons X, présente un pic de diffraction chaque fois que la relation de Bragg est vérifiée. Ceci permet de déterminer la distance interréticulaire, d_{hkl} , pour toutes les familles des plans réticulaires $\{hkl\}$.

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

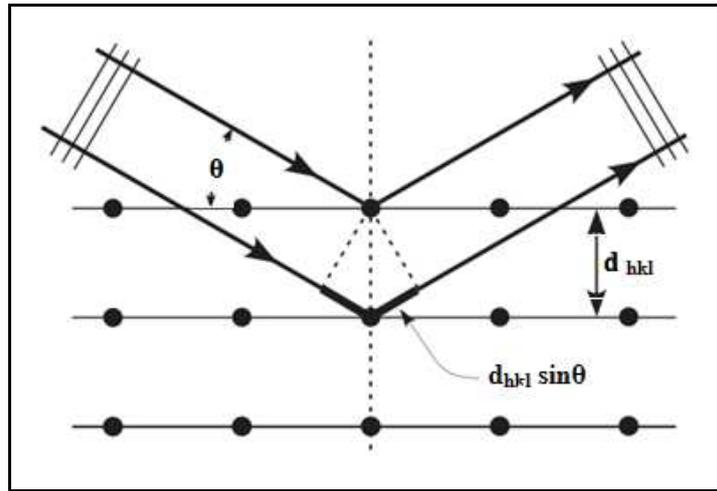


Figure II. 2. Réflexion d'un faisceau de rayons X par une famille de plans réticulaires $\{hkl\}$.

La mesure de la position angulaire de chaque pic de diffraction issu d'un même diffractogramme de DRX apporte de précieux renseignements sur la structure cristalline (figure II.3). La variation de la position des pics nous renseigne sur l'état mécanique des cristallites à l'échelle macroscopique (contraintes résiduelles), l'intensité des pics nous renseigne sur la distribution des orientations des cristallites à l'échelle mésoscopique (texture cristallographique), l'élargissement des pics nous renseigne sur la taille moyenne et la distorsion élastique des cristallites à l'échelle microscopique (atomique).

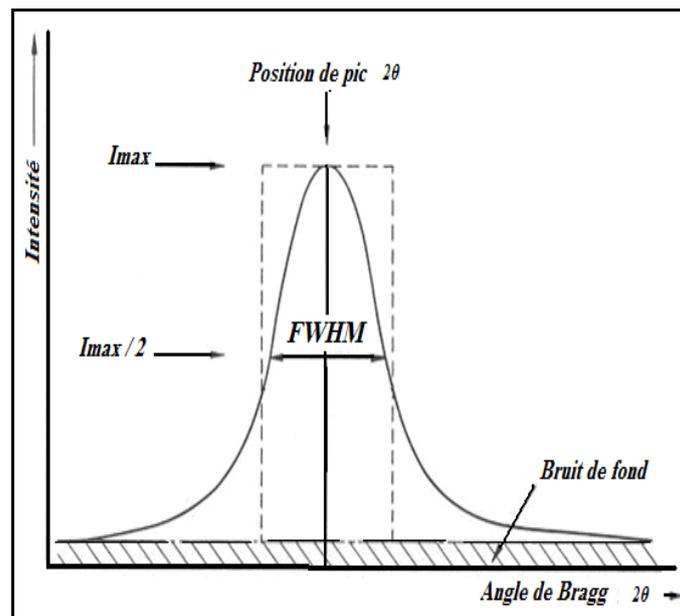


Figure II. 3. Pic de diffraction d'un plan cristallin (hkl) .

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

Si les cristaux analysés sont exempts de défauts cristallins et de microdéformations (distorsion élastique), l'élargissement du pic de diffraction dépend uniquement de la taille de cristallites et des caractéristiques du diffractomètre. Dans le cas des cristaux ioniques (oxyde), la distorsion élastique due à la quantité totale des défauts cristallins est très limitée et on peut donc négliger l'effet de la distorsion élastique à l'échelle atomique dans l'élargissement de pics de diffraction.

Nous pouvons alors déterminer la taille moyenne de cristallites en premier approximation à partir de l'élargissement de pic en utilisant la formule classique de Scherrer (2.2):

$$\phi = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.2)$$

Où ϕ est la taille de grain du plan cristallin (hkl) étudié,

K est la constante de « Scherrer ». Elle vaut 0,89 mais généralement arrondie à 1,

λ est la longueur d'onde des rayons X ($\lambda_{Cu} = 1,54\text{\AA}$),

β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (noté FWHM sur la figure II.3) (radians),

θ est l'angle de diffraction.

D'après [Shull1946] la valeur de la constante de Scherrer « K » dépend de la forme des cristallites ainsi que les indices {hkl}. Généralement, la valeur de K est comprise entre 0,8 et 1,39 et pour les particules sphériques K est arrondi à 1.

Par exemple pour une largeur à mi-hauteur, $\beta = 1,364^\circ$ (0,024 rad) et 2θ de $30,22^\circ$, la taille de cristallite estimée varie de 5,4 nm, 6 nm et 6,7 nm respectivement pour de valeurs de K de 0,8, 0,9 et 1. L'erreur correspondante à une sélection de K est de l'ordre de 0,7 nm.

Dans ce travail, nous n'avons pas pris en compte la correction due à l'élargissement instrumental car elle reste stable et elle est difficile à quantifier. Seule l'évolution qualitative de la taille moyenne a été examinée en fonction des conditions d'élaboration.

I. 3. Identification et dosage de phases cristallines

La technique de DRX permet d'identifier la structure cristalline de la ou des phases métallurgiques présentes dans le matériau et connaître ainsi la proportion relative en volume des différentes phases cristallines présentes dans le matériau étudié.

Le diffractogramme du film de zircon ($e \sim 100$ nm) déposé sur substrat de silicium par le procédé de Sol-Gel et densifié à une température de 750°C présente un mélange de deux phases quadratique et monoclinique de zircon (voir figure II.4). La fiche 17-923 a été utilisée pour l'identification de la phase quadratique, tandis que la fiche 37-1484 pour l'identification de la phase monoclinique.

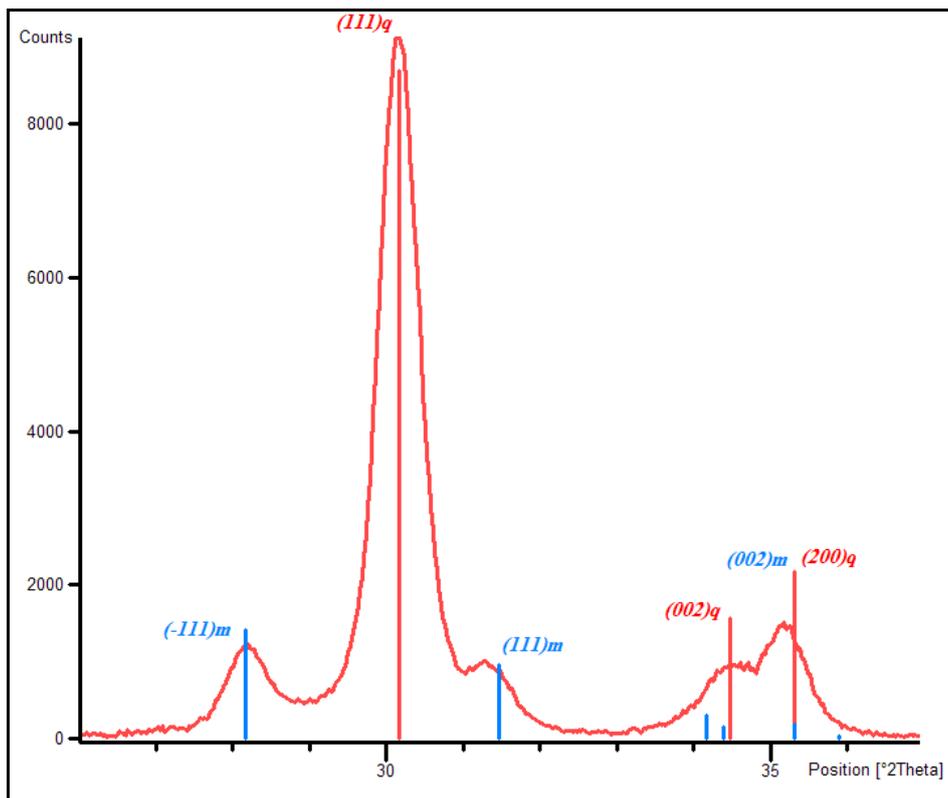


Figure II. 4. Diffractogramme d'un film de zircon élaboré par Sol-Gel à 750°C .

A partir des données de diffraction, nous pouvons tenter d'estimer les proportions de chacune des phases existant dans le film d'oxyde en déterminant la position exacte du pic de

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

diffraction (2θ) de chaque plan cristallographique $\{hkl\}$ ainsi que son intensité intégrale (aire du pic).

La détermination de la proportion de phase est basée sur la méthode polymorphe développée par Garvie et Nicholson, expressions (2.3) et (2.4), après des analyses de DRX réalisées sur une poudre mélangée de zircon monoclinique et quadratique [Garvie1972].

$$(\%ZrO_2)_q = \frac{I_q \{111\}}{I_m \{-111\} + I_m \{111\} + I_q \{111\}} \times 100\% \quad (2.3)$$

$$(\%ZrO_2)_m = \frac{I_m \{-111\} + I_m \{111\}}{I_m \{-111\} + I_m \{111\} + I_q \{111\}} \times 100\% \quad (2.4)$$

Où $(\%ZrO_2)_q$ et $(\%ZrO_2)_m$ représentent les proportions volumiques de phases, respectivement quadratique et monoclinique. $I_m\{hkl\}$ et $I_q\{hkl\}$ désignent les intensités diffractés par les plans $\{hkl\}$ des phases monoclinique et quadratique respectivement.

Cette méthode d'estimation de la proportion de phases (q) et (m) a été employée largement dans la plupart des travaux sur les films minces de zircon [Chen2002, Maroto1996, Ehrhart2006] par exemple avec une précision de l'ordre de 3,5%. Elle est basée sur une hypothèse importante qui considère que les trois premiers pics de diffraction de la zircon utilisés dans la formule, $\{-111\}_m$, $\{111\}_q$ et $\{111\}_m$, présentent une faible sensibilité à la texture cristallographique et que, de ce fait, ces trois pics suffisent pour estimer la proportion relative de la phase (q).

Pour les films multiphasiques et texturés, [Glavicic1997] a développé une méthode qui permet la détermination de fractions relatives de phases basée sur la méthode proposée par Garvie et Nicholson. Au moyen de l'intensité intégrée $I_t \{hkl\}$ de figures de pôles des $\{-111\}_m$, $\{111\}_q$ et $\{111\}_m$ la détermination de la fraction volumique de la phase quadratique de la zircon est rendue possible en utilisant l'expression (2.5) :

$$X_q = \frac{V_q}{V_m + V_q} = \frac{I_t \{111\}_q}{P[I_t \{-111\}_m + I_t \{111\}_m] + I_t \{111\}_q} \quad (2.5)$$

$$\text{Avec} \quad P = R\{111\}_q / [R\{-111\}_m + R\{111\}_m]$$

Où V est la fraction volumique de la phase quadratique (q) et la phase monoclinique (m), $R\{hkl\}$ est l'intensité théorique de diffraction, et P est un coefficient dont sa valeur dépend de l'anticathode utilisé, par exemple pour une anticathode de cuivre (Cu K_α) le coefficient est égale à 1,381.

I. 4. Texture cristallographique

I. 4. 1. Définition de la texture

La texture cristallographique est souvent très marquée et elle influence les propriétés macroscopiques des films déposés. La présence ou l'absence de texture peut être révélée par les acquisitions des figures de pôles en utilisant la technique de diffraction des rayons X.

Dans un film polycristallin, chaque cristal possède une orientation cristallographique différente de celles des cristallites voisines. La distribution des orientations de différentes cristallites peut être une distribution aléatoire dans le cas d'un matériau isotrope et homogène ou bien ces cristallites peuvent s'orienter suivant une direction cristalline particulière dans le cas d'un matériau anisotrope. Cette tendance à s'orienter selon une direction privilégiée est appelée souvent « orientation préférentielle » ou « texture cristallographique », la microstructure dans laquelle la distribution des orientations cristallines demeure non-aléatoire à l'échelle mésoscopique [Cullity1978].

I. 4. 2. Protocole expérimental

Généralement, les textures cristallographiques peuvent être établies par différentes techniques ; soit par des méthodes globales tel que la diffraction des rayons X (DRX) ou par diffraction des neutrons [Brokmeier2006, Ullemeyer2000], soit par des méthodes locales (grain par grain) tel que la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD : Electron Back Scattering Diffraction) ou diffraction d'électrons [Uta2009, Grossin2006, Ullemeyer2000]. Alors que la diffraction des rayons X permet une analyse de texture plus globale dont la profondeur d'interaction est de plusieurs micromètres, la méthode EBSD est limitée à une profondeur d'interaction de 20-30 nm [Calonne2001].

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

Notre objectif dans la présente étude est la détermination de la texture globale des films de zircon élaborés par MOCVD et par Sol-Gel au moyen de la technique de diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de diffraction θ - 2θ nous donnent des renseignements de base sur l'état texturale du film de zircon mais sont totalement incapables de décrire d'une façon formelle l'orientation cristalline des grains dans la couche déposée.

Par conséquent, la méthode la plus adaptée pour révéler l'orientation des cristallites consiste à placer les plans $\{hkl\}$ de toutes les cristallites en condition de diffraction. Ceci est possible en se plaçant dans une géométrie dite par réflexion introduite par [Schulz1949]. Cette technique consiste à tourner l'échantillon autour de deux axes en balayant l'angle d'inclinaison « ψ » entre 0° et 80° , et l'angle azimutal « ϕ » de 0° à 360° avec un pas de 5° pour chaque rotation tout en laissant l'angle $2\theta_{hkl}$ invariant. Cette méthode nous fournit plus de 1300 points dans tout l'espace pour tracer une figure de pôles pour chaque famille de plans $\{hkl\}$.

La figure II.5 schématise l'ensemble du goniomètre pour les acquisitions des figures de pôles et précise les différents mouvements selon les trois axes.

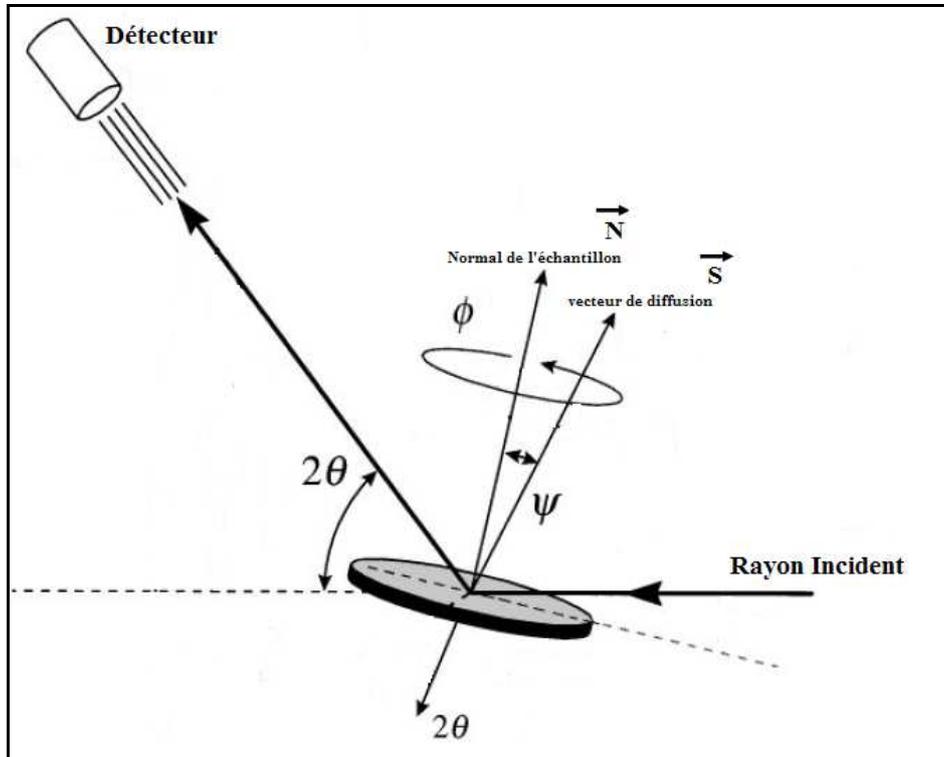


Figure II. 5. Représentation schématique de la géométrie de réflexion pour l'analyse de textures [Player1998].

I. 4. 3. Figures de pôles

Une figure de pôles est obtenue par projection stéréographique sur un plan de l'échantillon des directions (ψ, φ) . La figure II.6 illustre le principe de la projection stéréographique. Le plan de la projection stéréographique est défini comme un plan d'intersection entre la sphère de référence et le plan $(XO'Y)$ de l'échantillon. Dans ce système, une direction cristallographique, par exemple $[100]$, est représentée par le pôle $P(\psi, \varphi)$ qui est son intersection avec la sphère de référence. Le point $P(\psi, \varphi)$ est donc représenté par son projeté stéréographique P' , intersection de la droite joignant le point P et le pôle sud (O) avec le plan $(XO'Y)$.

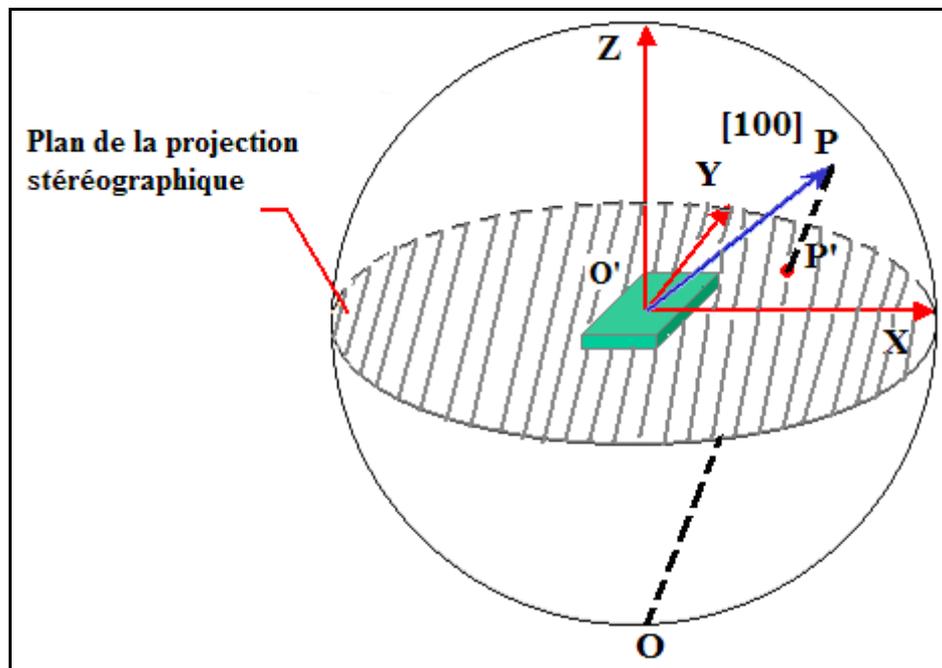


Figure II. 6. Principe de la projection stéréographique.

L'intensité mesurée en $P((\psi, \varphi))$ est représentée en P' par un code couleurs, en pourcentage de l'intensité maximale recueillie (affectée du niveau 100%). Généralement les points expérimentaux sont interpolés par des méthodes informatiques, puis les niveaux d'intensités sont tracés sous forme d'iso-valeurs de niveaux. Ici, les données de la diffraction des rayons X seront traitées par le logiciel WinTex.

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

Une figure de pôles représente par conséquent une statistique de la distribution de l'orientation de la normale de la famille du plan $\{hkl\}$. Il convient de noter qu'une seule figure de pôle ne représente qu'un renseignement partiel sur l'état textural de l'échantillon analysé. Cette analyse ne sera complète qu'en réalisant d'autres mesures de figures de pôles pour différents plans cristallographiques, dont la combinaison des informations données par les différentes figures de pôles nous aide à définir l'orientation préférentielle précise du film de zircon.

Nous allons décrire dans la suite les textures cristallographiques « type » que l'on peut rencontrer ainsi que les figures de pôles caractéristiques correspondantes. Les textures rencontrées dans les couches minces sont généralement classées en trois catégories: la distribution aléatoire, la texture de fibre et la texture cube [Cullity1978, Chen1998, Faurie2007].

➤ **Distribution aléatoire**

Dans ce cas, aucune restriction n'est imposée à l'orientation des grains, et on observe, sur la figure II.7, une répartition homogène des intensités diffractées sur la figure de pôles. Pour un échantillon dont l'orientation est complètement aléatoire, les rapports d'intensité des différents pics de diffraction donnés par le diffractogramme θ - 2θ seront identiques aux rapports trouvés dans la base de données de diffraction de poudre.

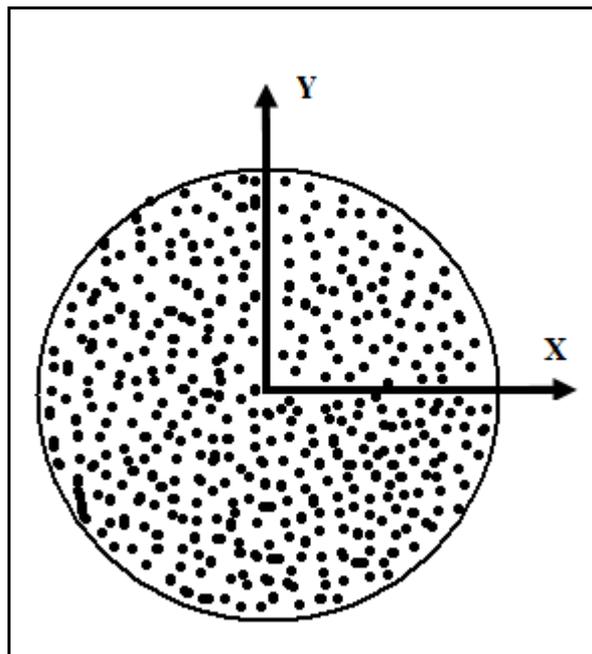


Figure II. 7. Schématisation de la Texture aléatoire.

➤ Texture de fibre

Pour une texture de fibre, un certain plan (hkl) est préférentiellement parallèle à la surface du substrat tout en laissant un seul degré de liberté pour faire tourner les grains autour de l'axe de la fibre lors de leur positionnement sur le substrat. Pour un échantillon avec une texture de fibre, le spectre de diffraction θ - 2θ montre un seul pic très intense. La figure II.8 nous montre la représentation stéréographique de la texture de fibre sous forme d'un anneau centré par rapport à la figure de pôles.

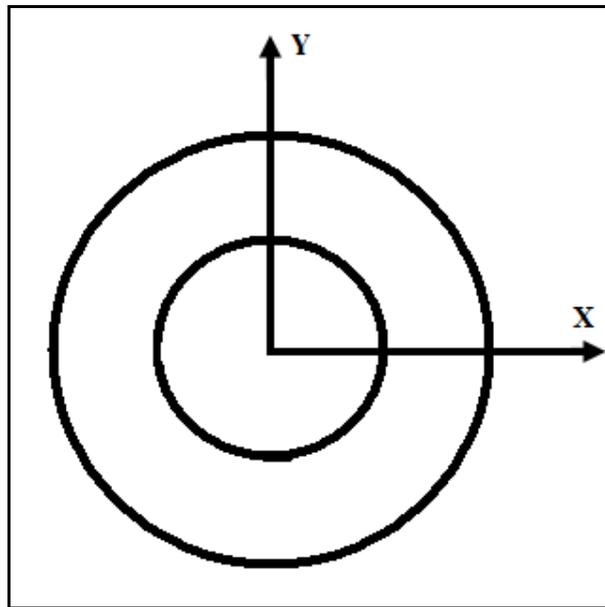


Figure II. 8. Schématisation de la Texture de fibre.

➤ Texture plane ou cube

La figure II.9, nous montre la tendance de pôles à se regrouper dans certaines zones de la projection, en laissant d'autres domaines pratiquement inoccupés. C'est ce qu'on appelle « la texture cube » où chaque grain est orienté suivant la normale des plans $\{100\}$ parallèle à la surface du substrat.

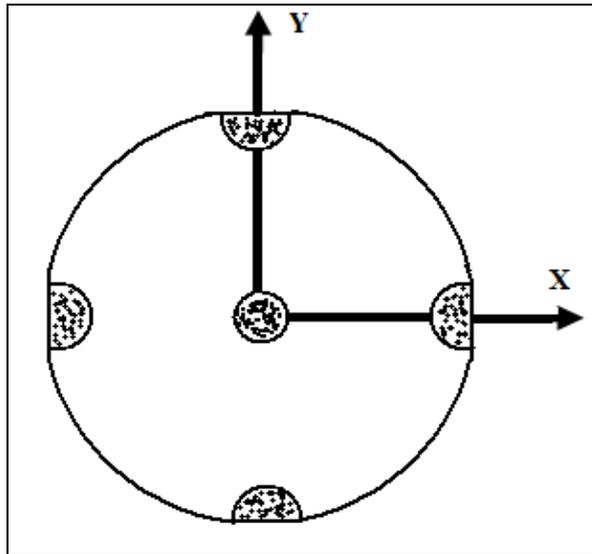


Figure II. 9. Schématisation de la Texture cube.

I. 5. Contraintes résiduelles

Dans la majorité des films obtenus par diverses techniques de dépôts, les contraintes résiduelles sont toujours présentes et peuvent être responsables de plusieurs types de phénomènes comme la mauvaise adhésion au substrat, la modification des propriétés physiques du film et la diminution de la durée de vie du film déposé [Kumon2005].

I. 5. 1. Origines des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles dans les films déposés résultent d'une combinaison d'une part des contraintes intrinsèques (contraintes de croissance) induites dans le film lui-même et d'autre part des contraintes extrinsèques (contraintes thermique, par exemple) qui résultent de l'interaction thermo-élastique du film avec le substrat [Hodge1997].

I. 5. 1. 1. Contraintes intrinsèques

Les contraintes intrinsèques se développent au cours de la phase de croissance du film et dépendent de la composition chimique du film ainsi que la méthode de dépôt utilisée. Durant ce processus, nommé Volmer-Weber, le film polycristallin développe des contraintes internes qui peuvent être mesurées au moyen des expressions données par [Stoney1909] :

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircone

$$f = Cste \cdot M_s \cdot h_s \quad (2.6)$$

$$\sigma_{ins} = \frac{\partial f}{\partial h} \quad (2.7)$$

Et où :

f est la force du film par unité d'épaisseur,

Cste est une constante de courbure liée au substrat,

M_s et h_s sont respectivement le module biaxial et l'épaisseur du substrat,

h est le volume équivalent à l'épaisseur du film,

σ_{ins} est la contrainte instantanée.

[Guduru2003, Tello2008] ont parfaitement détaillé le mécanisme de la génération des contraintes intrinsèques dans le film en se basant sur les expressions développées par Stoney :

- Stade 1 : dès le dépôt du film et même avant la coalescence, les germes sont fortement liés les uns par rapport aux autres d'où la formation d'îlots isolés, faiblement adhérents au substrat lesquels empêchent le mouillage uniforme du substrat. Le film converge progressivement vers un état de contraintes en compression,
- Stade 2 : Lors de la phase de coalescence, les îlots atteignent une taille critique et s'attachent fermement au substrat en formant un film continu ce qui entraîne l'augmentation rapide de la contrainte instantanée « σ_{ins} ». D'après les expériences faites par [Koch1986], le développement de contraintes instantanées de traction est à l'origine du phénomène de coalescence. Tandis que le mécanisme développé par [Nix1999], montre que les énergies libres de surface et les joints de grains jouent un rôle direct dans l'apparition des contraintes de traction dans le film,
- Stade 3 : après coalescence, la valeur de la contrainte instantanée « σ_{ins} » diminue progressivement en évoluant vers un état de compression et finit par atteindre une valeur stationnaire « σ^{ss} » qui dépend fortement des conditions de croissance.

La figure II.10 présente les différents stades détaillés ci-dessus :

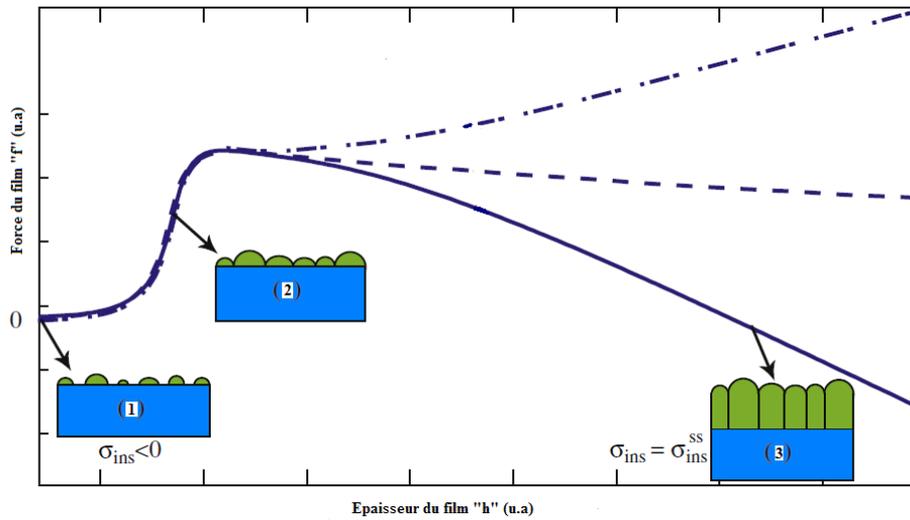


Figure II. 10. Génération des contraintes intrinsèques lors de la croissance du film [Tello2008].

I. 5. 1. 2. Contraintes extrinsèques

Les contraintes extrinsèques sont liées à l'interaction du film avec le substrat sur lequel il est déposé. Dans notre cas d'étude où la température de dépôt est bien au-delà de la température ambiante de stockage du système film/substrat, ces contraintes sont principalement d'origine thermique. La différence entre les coefficients de dilatation thermique du film déposé et du substrat est à l'origine de l'apparition des contraintes extrinsèques.

Pour une température de travail T_M , plus ou moins élevée que celle du substrat chauffé ou de la température de dépôt, T_S et sans déformation plastique dans la structure du film-substrat lors du changement de la température T_S à la température ambiante, la contrainte thermique σ_{th} due à ce changement de température, est directement liée à l'incompatibilité élastique entre le substrat et le film et la déformation élastique, ε , dans le film définie par la loi de Hooke :

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E_f}{1-\nu_f} \right) \cdot \varepsilon = \left(\frac{E_f}{1-\nu_f} \right) \cdot (\alpha_s - \alpha_f) \cdot (T_M - T_S) \quad (2.8)$$

Où :

E_f et ν_f sont le module d'Young et le coefficient de Poisson du film,

α_s et α_f sont les coefficients de la dilatation thermique linéaire du substrat et du film, respectivement.

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

Comme il a été vu précédemment, lorsqu'un film est déposé sur un substrat et en raison de diverses conditions physiques et chimiques, une contrainte est induite dans le film. [Alhomoudi2009, Pauleau2001] ont prouvé que la contrainte résultante, dite contrainte résiduelle était due à la fois à la contribution du différentiel de dilatation thermique entre le substrat et le film (l'incompatibilité élastique) et les différents mécanismes de nucléation et de croissance (contraintes intrinsèques). Généralement, il est assez difficile de découpler ces deux types des contraintes.

I. 5. 2. Contraintes résiduelles aux différentes échelles

Suite à l'application sur un matériau polycristallin et/ou polyphasé sous sollicitations mécaniques extérieures ou thermiques lors du refroidissement ou en service, des contraintes résiduelles sont générées ; elles peuvent provoquer des déformations importantes aux différents échelles macroscopiques, mésoscopiques et microscopiques.

Ces différentes échelles sont ainsi définies car elles sont associées à différents ordres de contrainte. La figure II.11 ci-dessous illustre la variation de la contrainte sur une distance traversant plusieurs grains :

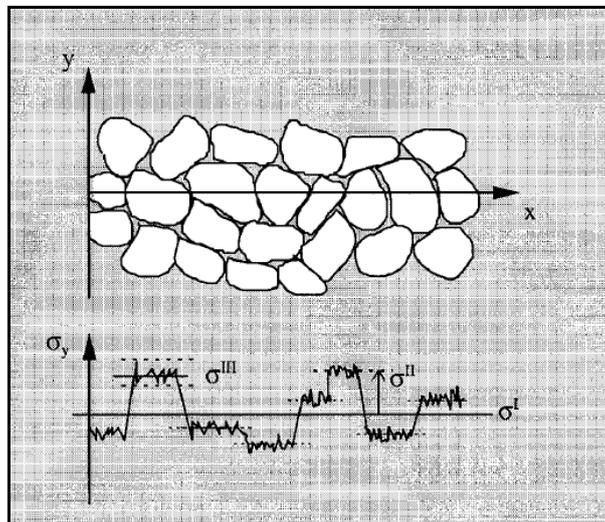


Figure II. 11. Définitions de trois ordres de contraintes résiduelles [Lebrun1997].

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircone

- Les Contraintes du premier ordre (σ^I) sont homogènes en valeur et en direction sur un très grand nombre des grains (à l'échelle macroscopique), l'équivalent de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres [Wyatt2006].
- Les contraintes du deuxième ordre (σ^{II}) sont homogènes à l'échelle d'un grain ou une phase (à l'échelle mésoscopique), l'équivalent de quelques dizaines de micromètres [Wyatt2006, Prevey1986].
- Les contraintes du troisième ordre (σ^{III}) sont inhomogènes à l'intérieur du grain lui-même ou à l'échelle du réseau cristallin (à l'échelle microscopique), l'équivalent de quelques dizaines de nanomètres [Prevey1986].

Localement, la contrainte résiduelle totale est la résultante des contraintes des ordres I, II et III. Cette classification proposée pour les contraintes internes demeure une considération purement théorique pour l'instant car la séparation effective des différents ordres de contraintes n'est atteinte clairement par aucune méthode de calcul ou de mesure expérimentale directe. Cependant, elle a au moins pour intérêt de montrer que toute hétérogénéité de déformation introduite à toute échelle de la structure entraîne l'apparition de contraintes résiduelles.

I. 5. 3. Méthodes de la détermination des contraintes résiduelles

I. 5. 3. 1. Méthode des « $\sin^2\psi$ »

La méthode des « $\sin^2\psi$ » est la méthode classique pour l'analyse non destructive des contraintes résiduelles par la diffraction des rayons X. Cette méthode d'analyse repose sur la mesure de la variation de la distance interréticulaire « d_{hkl} » d'une famille de plan $\{hkl\}$ en fonction de l'orientation (φ , ψ) de ces plans par rapport à la surface de l'échantillon comme le montre la figure II.12.

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

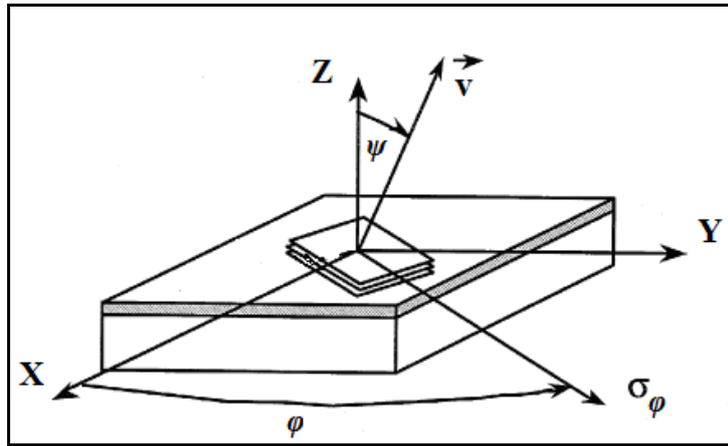


Figure II. 12. Angles de références utilisés pour la méthode $\text{Sin}^2\psi$ [Gergaud1998].

Où les angles :

Ψ : est l'angle d'inclinaison de la normale de la surface de l'échantillon par rapport au vecteur de diffraction.

Φ : est la rotation autour de la normale à la surface de l'échantillon.

En effet, la présence des contraintes dans le film déposé est caractérisée par le déplacement des pics de diffraction « θ » par rapport à ceux du film non contraint « θ_0 ». Les déformations du réseau cristallin sont liées aux angles de diffraction par la relation de Bragg (voir figure II.13).

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

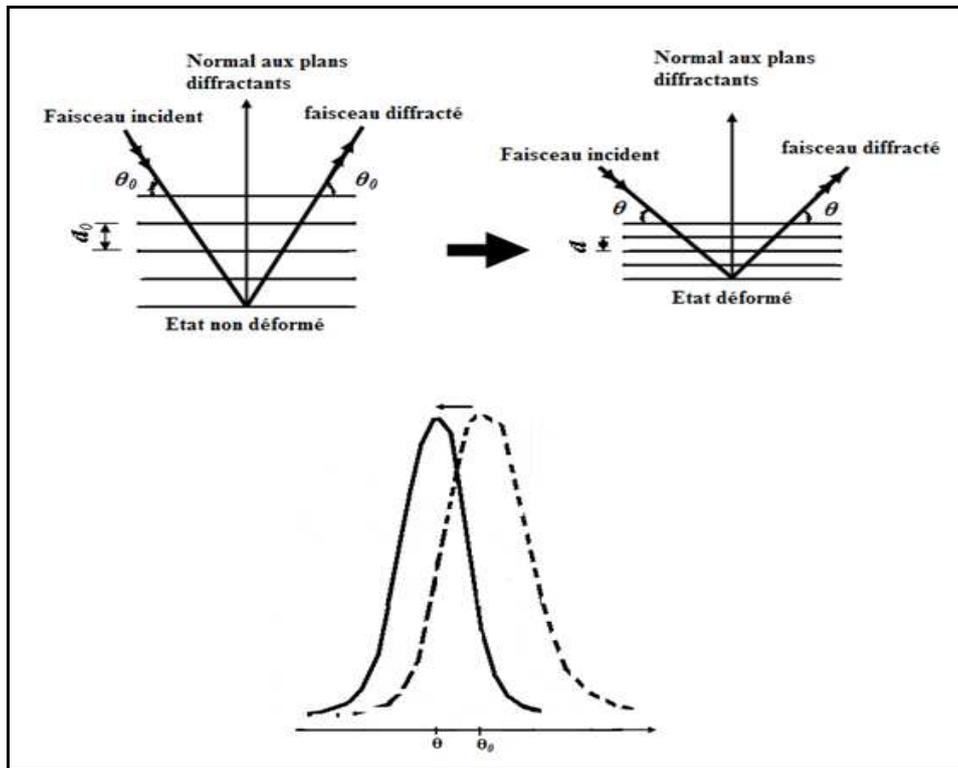


Figure II. 13. Variation de la distance interréticulaire et l'angle de diffraction suite à la déformation du réseau cristallin.

Des mesures répétées de diffraction pour le même angle « θ » mais selon différents angles « ψ » seront exploitées pour identifier les déformations d'abord, puis calculer les contraintes à partir des équations de la mécanique en élasticité du milieu continu en prenant comme hypothèse un matériau homogène et isotrope.

En premier lieu, la déformation du réseau cristallin est donnée par l'expression (2.9) [Gergaud1998, Zhou2003] :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d_{\varphi\psi} - d_0}{d_0} = -\cot g\theta_0(\theta - \theta_0) \quad (2.9)$$

L'angle de Bragg θ a donc une importante majeure dans la précision de détermination de déformation par la méthode de DRX. En général, on cherche à utiliser un angle θ le plus grand possible afin de minimiser le terme $\cot g\theta_0$, et de fait maîtriser les erreurs sur la déformation déterminée. Dans notre cas d'étude, le pic de diffraction résolu de la phase quadratique se situe à environ $\theta=15^\circ$, avec l'utilisation d'un goniomètre de haute résolution, les erreurs mécaniques relatives à la détermination d'un pic de diffraction sont inférieures à

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircone

0,005°, et par conséquent, les erreurs sur la déformation se limite à moins de 0,03%. Compte tenu de la valeur du module d'élasticité macroscopique de la zircone, l'erreur sur le niveau de contraintes résiduelles se limite à environ 65 MPa avec la configuration de mesure utilisée, c'est-à-dire en travaillant un angle θ voisin de 15°.

Pour un matériau homogène et isotrope, la valeur de la déformation dans une direction définie par le vecteur $\vec{v}(v_1, v_2, v_3)$ est donnée par l'expression (2.10) :

$$\vec{\varepsilon}(n) = \varepsilon_{ij} v_i v_j \quad (2.10)$$

Le vecteur \vec{v} est la normale au plan de diffraction dans le repère de l'échantillon orienté par (X, Y, Z) et caractérisé par ses cosinus directeurs α_1 , α_2 et α_3 définies par les expressions suivantes (2.11):

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \sin \psi \cos \varphi \\ \alpha_2 &= \sin \psi \sin \varphi \\ \alpha_3 &= \cos \psi \end{aligned} \quad (2.11)$$

avec $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$

L'expression de la déformation généralisée est déduite à partir des expressions (2.10) et (2.11) :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \alpha_1^2 \varepsilon_1 + \alpha_2^2 \varepsilon_2 + \alpha_3^2 \varepsilon_3 \quad (2.12)$$

Par application de la loi de Hooke généralisée, dans le repère principale où tout les σ_{ij} sont nuls, on obtient :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1+\nu}{E} \cdot \sigma_1 - \frac{\nu}{E} \cdot (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \\ \varepsilon_2 &= \frac{1+\nu}{E} \cdot \sigma_2 - \frac{\nu}{E} \cdot (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \\ \varepsilon_3 &= \frac{1+\nu}{E} \cdot \sigma_3 - \frac{\nu}{E} \cdot (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \end{aligned} \quad (2.13)$$

La déformation $\varepsilon_{\phi\psi}$ engendrée par les contraintes principales σ_1 , σ_2 et σ_3 selon la direction ϕ avec l'angle ψ s'exprime de la manière suivante :

$$\varepsilon_{\phi,\psi} = \frac{1}{2} S_2 [(\sigma_\phi - \sigma_3) \sin^2 \psi + \sigma_{\phi 3} \sin 2\psi + \sigma_{33}] + S_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (2.14)$$

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircone

$$\text{Avec } \frac{1}{2}S_2 = \frac{1+\nu}{E} \text{ et } S_1 = \frac{-\nu}{E}$$

Où $\frac{1}{2}S_2$ et S_1 sont les constantes élastiques.

Pour la détermination des contraintes résiduelles, on considère généralement un état de contrainte bi-axial ($\sigma_3=0$) dans le volume de matériau analysé car les rayons X sont peu pénétrants (de l'ordre de quelques micromètres dans la plupart des cas).

L'expression simplifiée de la déformation est la suivante :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1}{2}S_2\sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + S_1(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (2.15)$$

Pour le cas où la déformation est perpendiculaire à la direction Z du repère et la valeur de ψ est nulle, l'expression s'écrit [Lamastra2006]:

$$\varepsilon_z = \frac{d_z - d_0}{d_0} = S_1(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (2.16)$$

L'expression (2.15) peut s'écrire :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1}{2}S_2\sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + \varepsilon_z \quad (2.17)$$

D'après les équations (2.9) et (2.16), la relation suivante peut être établie :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} - \varepsilon_z = \frac{1}{2}S_2\sigma_{\varphi} \sin^2 \psi = \frac{d_{\varphi\psi} - d_z}{d_0} \quad (2.18)$$

Comme le rapport d_z/d_0 est de l'ordre de 10^{-3} , la contrainte peut être exprimée à partir de l'équation (2.18) en fonction des distances inter-réticulaires $d_{\varphi\psi}$ et d_z [Lamastra2006]:

$$\frac{d_{\varphi\psi} - d_z}{d_z} = \frac{1}{2}S_2\sigma_{\varphi} \sin^2 \psi \quad (2.19)$$

Le principe de la détermination de la contrainte, suivant la direction φ consiste à représenter les variations de $\varepsilon_{\varphi\psi}$ en fonction de $\sin^2\psi$. On obtient théoriquement une droite dont la pente est proportionnelle à σ_{φ} .

La relation (2.19) reste valable seulement pour un matériau isotrope macroscopiquement ($\sigma_{\varphi=0^\circ} = \sigma_{\varphi=90^\circ}$) dont les contraintes résiduelles sont homogènes. Dans le cas d'une diffraction asymétrique (c'est-à-dire pour laquelle $\sigma_{\varphi=0^\circ}$ serait différente de $\sigma_{\varphi=90^\circ}$), les valeurs de

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

constantes d'élasticités $\frac{1}{2} S_2$ et S_1 dépendent maintenant du plan cristallin $\{hkl\}$ considéré mais aussi de la direction (φ, ψ) . Un certain nombre de modèles ont été développés afin de permettre le calcul des constantes d'élasticité radiocristallographiques $\frac{1}{2} S_2 \{hkl\}$ et $S_1 \{hkl\}$ à partir des constantes d'élasticité d'un monocristal. [Sarioglu2006] a illustré tous ces modèles :

- *Le modèle de Voigt*, suppose que tous les grains du matériau subissent la même déformation et le tenseur macroscopique du matériau est supposé identique à celui du grain ($\frac{1}{2}S_2_{hkl}=Cste$).
- *Le modèle de Reuss*, suppose que la contrainte appliquée est constante dans tous les grains et que la déformation change d'un cristal à un autre. La valeur de $\frac{1}{2}S_2_{hkl}$ est égale à celle du monocristal.
- *Le modèle de Hill*, propose d'obtenir la valeur de $\frac{1}{2}S_2_{hkl}$ en calculant la moyenne de celles de Voigt et de Reuss.
- *Le modèle auto-cohérent de Kroner* tient compte des interactions entre les grains et permet de calculer les valeurs de constantes élastiques relatives à la famille des plans $\{hkl\}$ à partir des caractéristiques élastiques macroscopiques du matériau. En sollicitant la matrice, il est possible d'observer les effets de grains sur la matrice et de la matrice sur les grains. La valeur $\frac{1}{2}S_2_{hkl}$ sera la moyenne sur l'ensemble des grains.

A titre d'exemple, pour un matériau de symétrie cristalline cubique, les constantes $\frac{1}{2}S_2_{hkl}$ et S_1_{hkl} peuvent être calculées en appliquant le modèle de Reuss [François1997, Gergaud1998] :

$$\frac{1}{2} S_2(hkl) = \frac{1}{2} S_2 [1 + 3(0.2 - \Gamma(hkl))\Delta] \quad (2.20)$$

$$S_1(hkl) = S_1 - \frac{1}{2} S_2 [0.2 - \Gamma(hkl)]\Delta \quad (2.21)$$

Avec :

$$\Gamma(hkl) = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}; S_1 = \frac{-\nu}{E} \text{ et } S_2 = \frac{1}{G} \quad (2.22)$$

$$\Delta = \frac{5(A_{RX} - 1)}{3 + 2A_{RX}} \quad \text{et} \quad A_{RX} = 2 \frac{S_{11} - S_{12}}{S_{44}} \quad (2.23)$$

Où :

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

$\Gamma(hkl)$ est le facteur d'orientation du plan $\{hkl\}$,

G est le module de Coulomb,

A_{RX} est le coefficient d'anisotropie radiocristallographique (égal à 1 si le matériau est isotrope, différent de 1 si le matériau est anisotrope),

S_{11} , S_{12} et S_{44} sont les constantes de complaisance du monocristal.

[Gergaud1998] a précisé que l'application de ces modèles nécessite impérativement la connaissance de la fonction de distribution de l'orientation des cristaux. Cette dernière sera calculée à partir d'au moins deux ou trois figures de pôles. Généralement, ces modèles sont assez compliqués et lourds d'utilisation et par conséquent sont rarement appliqués pour des matériaux avec des structures cristallines complexes, telles que quadratique ou monoclinique.

Avantages et limites de la méthode

L'avantage principal de la méthode des $\sin^2\psi$, réside dans le fait qu'elle permet de déterminer la valeur moyenne de la contrainte résiduelle dans un matériau polyphasé. Par exemple, dans le cas de film de zircon élaboré par MOCVD, le traçage de la variation de $\Delta 2\theta$ en fonction de $\sin^2\psi$ conduit à une distribution de points parfaitement alignés (droite) lorsque les contraintes résiduelles sont biaxiales dans le plan du substrat (figure II.14.a). Par contre, une ellipse semi-ouverte peut être tracée dans le cas d'un état de contrainte triaxiale (figure II.14.b) alors que cette variation est oscillante quand le film est texturé (figure II.14.c).

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircone

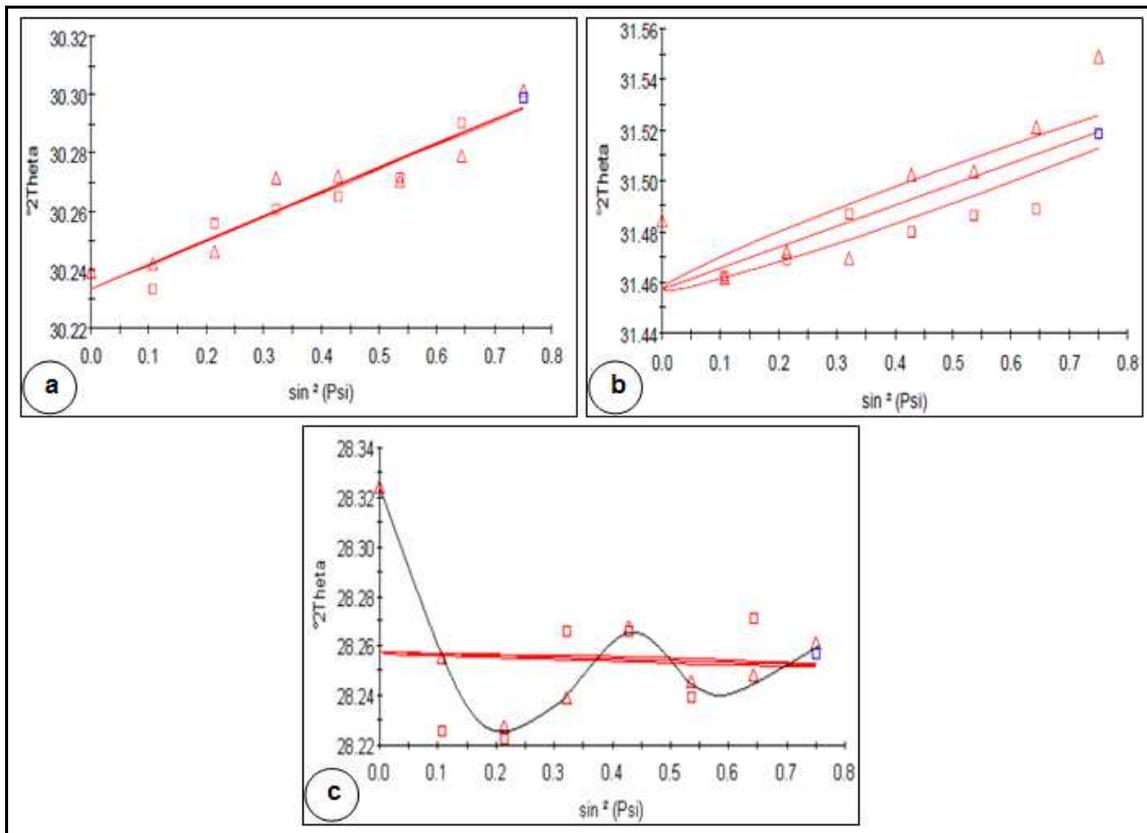


Figure II. 14. Exemples de courbes $\Delta 2\theta=f(\sin^2\psi)$: (a) contrainte biaxiale (b) contrainte triaxiale (c) film texturé [Benali2007].

Depuis avril 2009, une norme européenne d'analyse des CR par DRX est rentrée en vigueur afin de cadrer le domaine d'application et de proposer un protocole expérimental « standardisé » [Norme2009].

Cette méthode de mesure est limitée par les hypothèses suivantes [Peng2006, Li1995]:

- * Matériau homogène et isotrope,
- * Les grains sont petits par rapport au volume de diffraction,
- * Les contraintes doivent être planes (biaxiales).

En s'appuyant sur ces hypothèses, la valeur de contraintes résiduelles obtenues par la méthode des $\sin^2\psi$ ne représente qu'une valeur moyenne approximative. [Benali2007] a estimé que l'erreur sur la détermination des contraintes résiduelles sur la zircone peut aller jusqu'à 15,5 % de la valeur théorique de contrainte.

I. 5. 3. 2. Méthode de diffraction en incidence rasante

Il est parfois très difficile d'analyser des couches minces ou ultraminces en raison de leur faible volume diffractant. Ceci se traduit par de faibles intensités de diffraction par rapport au substrat et au bruit de fond important. L'identification des phases présentes devient particulièrement compliquée et hasardeuse. Par conséquent, des géométries spéciales doivent être utilisées pour l'analyse de ces couches minces.

Avec la méthode de diffraction en faible incidente (ou en incidence rasante) développée par [Marra1979], nommée, $g\text{-sin}^2\psi$, la détermination des contraintes résiduelles dans les couches très minces est rendue possible.

Au cours de la détermination de la déformation par la méthode classique des $\sin^2\psi$, le vecteur de diffraction varie en fonction des angles de rotation tandis que le plan diffractant $\{hkl\}$ est maintenu fixe pendant la mesure. Par conséquent, la profondeur de pénétration des rayons X change avec la variation de l'angle d'inclinaison ψ . Contrairement à la méthode classique, l'utilisation des faibles angles d'incidence γ limite la profondeur de pénétration du faisceau incident en augmentant de façon très importante (facteur 10 voire un facteur 100) la surface irradiée, le volume irradié devient très important par rapport à une configuration classique de diffraction et les intensités de diffraction sont beaucoup plus élevées.

Le principe de la diffraction en incidence rasante consiste à déterminer la déformation ϵ^{hkl} pour différents angles ψ et pour une faible profondeur de pénétration fixe. Pour de faibles angles d'incidence γ , la profondeur de pénétration des rayons X dans la couche mince est approchée par l'expression (2.24) (figure II.15):

$$\tau = \frac{\sin \gamma}{\mu} \quad (2.24)$$

Où τ est la profondeur de pénétration des rayons X et μ le coefficient d'absorption du film.

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

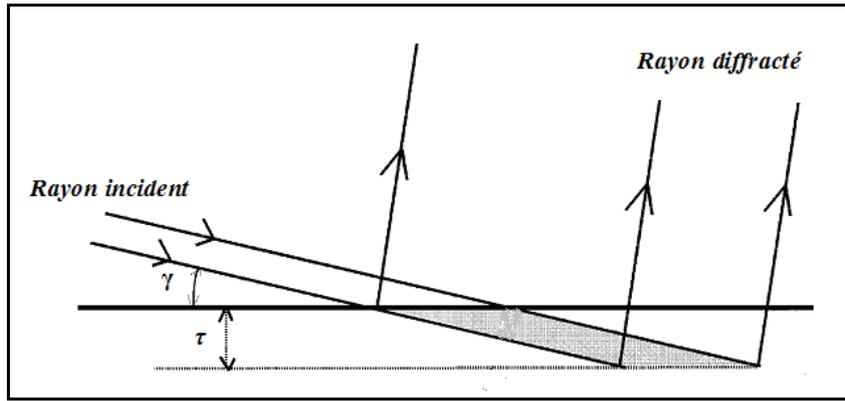


Figure II. 15. Parcours du rayon X dans la géométrie $g\text{-sin}^2\psi$ [Bacsmanski2004].

Des mesures peuvent être effectuées sur plusieurs familles de plans $\{hkl\}$ (voir figure II.16).

La valeur de l'angle d'inclinaison ψ , dans cette géométrie est déterminée par la relation suivante :

$$\Psi_{\{hkl\}} = \theta_{\{hkl\}} - \gamma \quad (2.25)$$

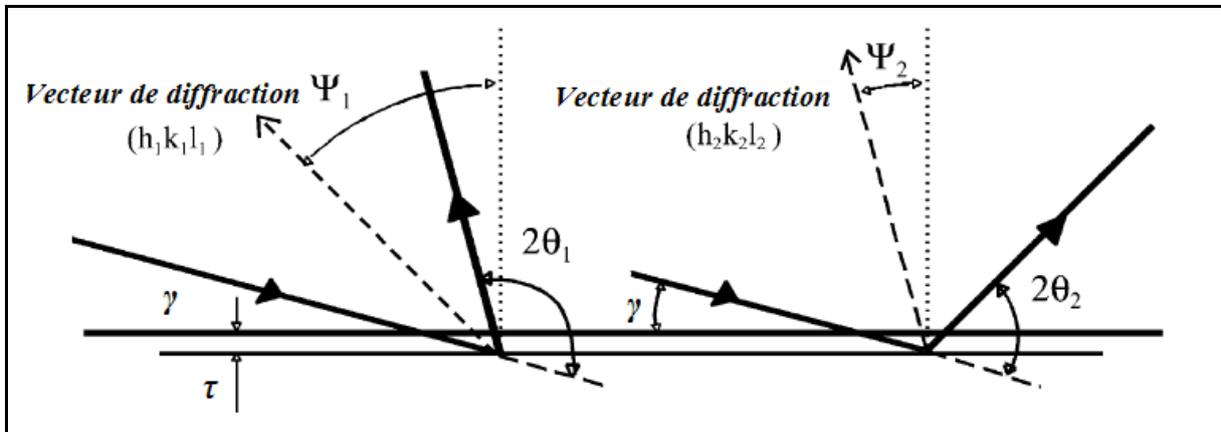


Figure II. 16. Géométrie de la méthode $g\text{-sin}^2\psi$: orientation du vecteur de diffraction caractérisée par l'angle $\psi_{\{hkl\}}$ [Bacsmanski2004].

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircone

Avantages de la méthode

Cette méthode d'analyse de contraintes résiduelles peut se révéler utile dans deux cas de figure :

- * Pour limiter la profondeur de pénétration effective et déterminer la valeur de la contrainte à la surface ou au voisinage de la surface en surmultipliant la surface de diffraction afin d'augmenter grandement le volume irradié.
- * Pour déterminer le gradient de contraintes à partir des mesures de diffraction à plusieurs profondeurs de pénétration fixes en faisant varier à chaque acquisition l'angle d'incidence ou la longueur d'onde de l'anticathode.

Dans notre étude, les analyses de contraintes résiduelles et de texture cristallographique seront réalisées sur les premiers pics $\{-111\}_m$, $\{111\}_q$, $\{111\}_m$ et $\{200\}_q$ présents dans la gamme d'angle 2θ : 27° - 37° caractéristiques de nos films de zircone élaborées par MOCVD et/ou par Sol-Gel.

Les résultats des analyses de diffraction des rayons X en incidence rasante (identification et dosage de phases et détermination des contraintes résiduelles) feront l'objet des trois prochains chapitres. Ces analyses ont été effectuées dans les conditions suivantes : un angle d'incidence de 2° , sur une fenêtre en 2θ comprise entre 20° et 100° , par pas de $0,025^\circ$ et un temps de comptage de 500 s par pas en utilisant un détecteur ponctuel X'cellerator de Panalytical.

Avec l'anticathode de cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), la profondeur de pénétration des rayons X dans le film de zircone, avec $\mu = 568,33 \text{ cm}^{-1}$, est équivalente à l'inverse du coefficient d'absorption ($p = 1/\mu$). Dans le cas de la méthode classique des $\sin^2\psi$, la profondeur moyenne vaut $3,5 \text{ }\mu\text{m}$ avec 66% d'absorption du faisceau incident [Benali2007]. Tandis qu'avec la méthode de diffraction en incidence rasante ($\gamma = 2^\circ$), la profondeur de pénétration est estimée à 614 nm, d'après l'expression (2.24).

II. Microscopie électronique à balayage (MEB)

II. 1. Principe

La surface de l'échantillon examiné est balayée par un faisceau d'électrons générés par un canon à électrons au sein du microscope électronique à balayage (MEB). Les images obtenues à partir des électrons secondaires, émis par interaction entre le faisceau incident et la zone observée, donnent des informations sur la topographie de l'échantillon. Les interactions entre le faisceau d'électrons et la matière génèrent également des rayons X dont l'analyse, par un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX), permet d'accéder à la composition élémentaire de la zone analysée (éléments de numéro atomique supérieur à celui du béryllium). Le plus petit volume analysable est approximativement une poire de 5 μm de diamètre à partir de la surface de l'échantillon.

II. 2. Dispositif experimental

Le MEB utilisé dans nos travaux de thèse est de type *Carl Zeiss Supra 55VP* couplé à une microsonde EDX (Energy Dispersive X-ray) (Figure II.17).



Figure II. 17. Microscopie électronique à balayage (MEB).

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

Ce MEB, entièrement piloté par ordinateur, autorise une résolution de 3 à 20 nm sous une tension d'accélération de 200 V à 30 kV. Il permet d'imager les échantillons isolants ne nécessitant pas un fort grandissement et ne demandant pas un vide poussé. Il travaille typiquement dans une gamme de pression comprise entre 1 et 133 Pa.

Les électrons proviennent d'un filament de tungstène chauffé à 2700°C, qui est mis sous vide (figure II.18). Les électrons ainsi arrachés au filament sont alors accélérés par une tension de l'ordre de la centaine de kilovolts. Le faisceau passe ensuite par deux lentilles qui servent à l'affiner et le focaliser. Quatre bobines, en face deux à deux, créent un champ électromagnétique, qui oriente le faisceau : deux bobines assurent le balayage en x, et les deux autres en y. Ces bobines sont chargées d'assurer le balayage du faisceau sur la surface de l'échantillon. Le faisceau passe alors à travers un diaphragme qui sert à régler l'intensité du faisceau arrivant sur l'échantillon. Les électrons arrivant sur la surface de l'échantillon ont une énergie assez importante. Ils rentrent en collision avec les atomes du matériau, leur cortège électronique, et plusieurs types de rayonnements sont émis [Dunlap1997, Benali2007] :

- * Les électrons secondaires : ce sont des électrons à faible énergie qui proviennent des couches superficielles ; ils sont très sensibles aux rugosités présentes sur la surface ; ils donnent des informations essentiellement sur la topographie de l'échantillon.
- * Les électrons rétrodiffusés : ce sont des électrons primaires entrés en collision avec les noyaux des atomes de l'échantillon et, de ce fait, sensibles aux numéros atomiques des atomes. Plus l'atome est lourd, plus la quantité d'électrons rétrodiffusés est grande et plus l'image sera brillante.
- * Les électrons Auger : ils sont, comme les photons X, le produit de la désexcitation des atomes. Ils sont caractéristiques de l'atome qui les a émis pouvant ainsi donner des informations sur la composition de l'échantillon (essentiellement de la surface) et le type de liaisons chimiques.
- * Les photons X : Ils dépendent de la nature chimique des atomes émetteurs et permettent une détermination quantitative de la composition chimique du matériau analysé.

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

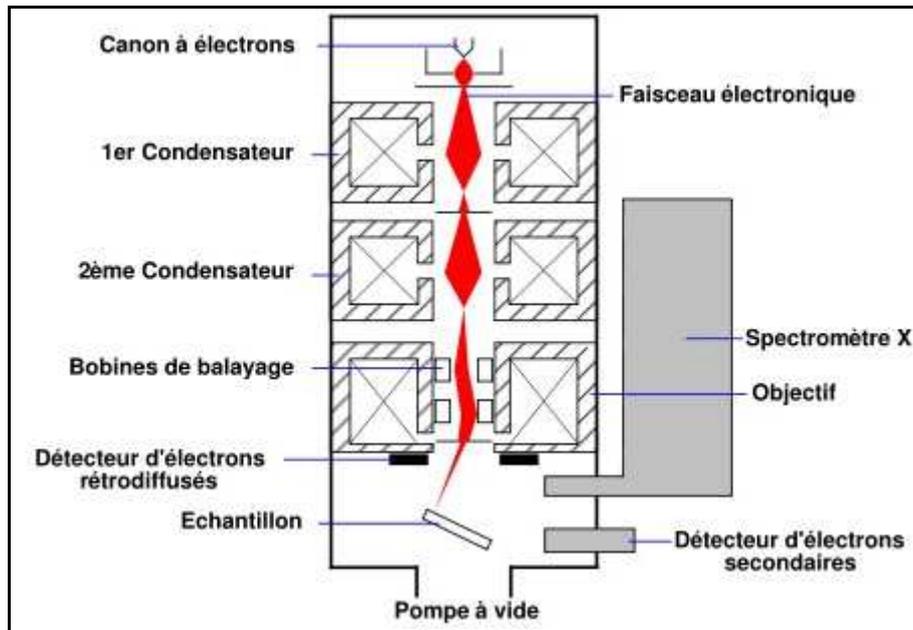


Figure II. 18. Schéma de fonctionnement du MEB.

II. 3. Analyse des données

Un MEB permet d'établir:

- * Une analyse topographique des échantillons en donnant des images et des informations sur la morphologie, les interfaces, les multicouches ou les défauts à expertiser (microbulle, hétérogénéité, inclusion, fissuration, ...).
- * Des spectres de microanalyse X (EDX), présentant des pics d'intensités différentes caractéristiques des éléments composant l'échantillon, permet la détermination qualitative et quantitative de la composition chimique de la surface examinée.

III. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

III. 1. Principe de fonctionnement

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) permet d'analyser un très grand nombre de matériaux organiques ou

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircone

inorganiques ainsi que tout types d'échantillons tels que des couches déposées sur un substrat transparent ou compact, des films polymères, des poudres, ... Cette méthode d'analyse détermine la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau à partir d'un rayonnement infrarouge. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge, récolte le rayonnement réfléchi ou transmis et mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe et les intensités de cette absorption [Thermonicolet2001].

III. 2. Dispositif expérimental

Le rayonnement infrarouge émis par une source continue traverse un diaphragme avant d'être dévié vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigé sur le miroir fixe, tandis que le reste du faisceau passe à travers la séparatrice et est dirigé vers le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi depuis les deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau parvient ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal électrique du détecteur apparaît sous la forme d'un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Ce dernier est finalement converti en un spectre infrarouge grâce à une transformée de Fourier.

La figure II.19 décrit le schéma de principe d'un spectromètre FTIR.

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircon

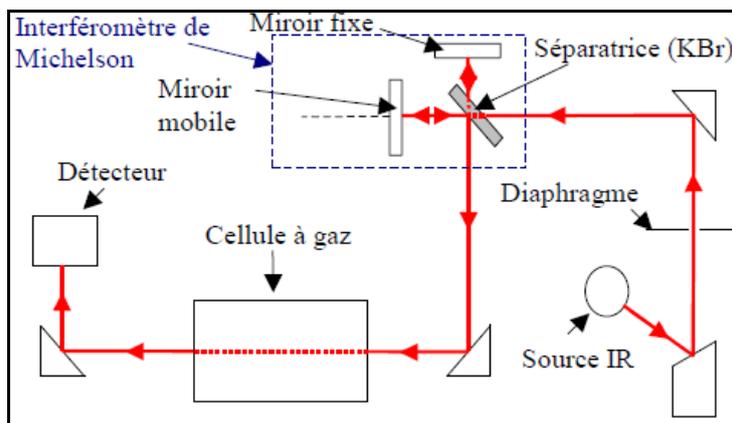


Figure II. 19. Schéma de principe du spectromètre FTIR.

Dans notre étude, les spectres FTIR de poudre de zircon sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre *Perkin Elmer Spectrum 100*. La figure II.20, présente le spectromètre FTIR utilisé.



Figure II. 20. Spectromètre *Perkin Elmer Spectrum 100*.

Le spectromètre Z fonctionne sous une atmosphère contrôlée (N_2) afin d'affranchir des contaminants comme l'humidité. La région spectrale étudiée varie de 250 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 5 cm^{-1} .

III. 3. Analyse des spectres FTIR

L'examen du spectre d'absorption en fonction de la fréquence incidente peut nous fournir des informations qualitatives et quantitatives sur les liaisons chimiques. Les longueurs d'ondes auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé (poudre, film, ...). Aussi, l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration qualitative du groupe chimique responsable de l'absorption.

IV. Analyse thermique

L'analyse thermique désigne un ensemble de techniques permettant la mesure des caractéristiques de l'échantillon (sol séché) en fonction de la montée en température. Vu que l'analyse thermique est une méthode destructrice, l'échantillon utilisé doit être impérativement broyé sous forme d'une poudre fine. Le domaine de température exploré s'étend de la température ambiante jusqu'à 1000°C. On distingue essentiellement deux techniques :

- L'analyse thermogravimétrique (ATG)
- L'analyse thermique différentielle (ATD)

IV. 1. Dispositif expérimental

Les mesures ATG/ATD sont réalisées avec l'analyseur thermogravimétrique SDT Q600 (figure II. 21). Une masse de 5 à 10 mg d'échantillon est déposée dans une coupelle en alumine. Une thermobalance pèse in-situ la variation de cette masse sous un flux gazeux inerte d'azote. La vitesse de montée en température est généralement de 5°C.min⁻¹ de la température ambiante jusqu'au 900°C maximum.



Figure II. 21. Appareillage et principe de la thermobalance.

IV. 2. Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie (ATG) est une technique permettant de déterminer les cinétiques de croissance des couches d'oxyde. Cette technique est basée sur la mesure des pertes de masse au cours du chauffage d'un échantillon et permet de déterminer les différents teneurs en eau et en matières organiques de l'échantillon soumis à un programme de température sous atmosphère contrôlée [Gutierrez2007, Ledieu2004].

IV. 3. Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet d'étudier les transformations internes des échantillons ou les réactions de l'échantillon avec l'extérieur, le transfert de masse étant associé à une libération ou une absorption d'énergie. La méthode ATD est une technique dans laquelle les variations de la température (ΔT) entre le matériau étudié et le matériau de référence sont mesurées en fonction du temps et de la température. Toute transformation cristalline où tout départ de molécules se manifeste sur la courbe par l'apparition des pics successifs orientés vers le haut ou vers le bas selon que la réaction est exothermique ($\Delta T > 0$) ou endothermique ($\Delta T < 0$), respectivement.

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircone

La connaissance de la variation de masse ainsi que la température associée à cette variation est extrêmement importante pour étudier la cinétique de différents stades de calcination des films obtenus par le procédé Sol-Gel. La cinétique peut ensuite être associée aux différents phénomènes physiques et chimiques engendrés durant le traitement thermique en vue d'optimisation du procédé d'élaboration sol-gel visant à obtenir des propriétés et des microstructures des films voulus.

Références bibliographiques

A

Alhomoudi2009: Alhomoudi I.A., and Newaz G., Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO₂ thin film, *Thin Solid Films*, **517**, p.4372-4378, 2009.

B

Brokmeier2006: Brokmeier H-G., Global crystallographic textures obtained by neutron and synchrotron radiation, *Physica B*, **385-386**, p.623-625, 2006.

Benali2007: Benali B., *Thèse du doctorat*, Université Paris-Sud, 2007.

Baczmanski2004: Baczmanski A., Braham C., Seiler W., and Shiraki N., Multi-reflection method and grazing incidence geometry used for stress measurement by X-ray diffraction, *Surf. Coat. Technol.*, **182**, p.43-54, 2004.

C

Chen2002: Chen H., and Ding C.X., Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying, *Surf. Coat. Tech.*, **150**, p. 31-36, 2002.

Cullity1978: Cullity B.D., Elements of X-Ray Diffraction, *Addison-Wesley publisher*, MA, 1978.

Calonne2001: Calonne, *Thèse du doctorat*, Ecole National Supérieure des Mines de Paris, 2001.

Chen1998: Chen S-Y, Texture development, microstructure evolution, and crystallization of chemically derive PZT thin films, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81 [1]**, p.97-105, 1998.

D

Dunlap1997: Dunlap M. & Adaskaveg J.E., Introduction to the scanning electron microscope, *Theory, Practice & Procedures*, 1997.

E

Ehrhart2006: Ehrhart G., Capoen B., Robbe O., Boy Ph., Turrell S., and Bouazaoui M., Structural and optical properties of n-propoxide sol-gel derived ZrO₂ thin films, *Thin Solid Films*, **496**, p.227-233, 2006.

F

François1997: François M., Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, Deuxième partie : **Chapitre VI** : Constantes d'élasticité radiocristallographique, *Document de formation continue LM3 ENSAM*, 1997.

Faurie2007: Faurie D., Djemia P., Renault P-O., Roussigné Y., Chérif S.M., Bourhis E-L. and Goudeau P., Study of texture effect on elastic properties of Au thin films by X-ray and Brillouin scattering, *Conference Series*, **92**, 012170, 2007.

G

Gutierrez2007: Gutierrez S., Introduction aux méthodes d'analyses thermiques, http://www.imsi.usherb.ca/fr/services/ccm/LCG/pdf/analyse_thermique.pdf, 2007.

Gergaud1998: Gergaud P., Labat S., and Thomas O., Limits of validity of the crystallite group method in stress determination of thin film structures, *Thin Solid films*, **319**, p.9-15, 1998.

Grossin2006: Grossin D., Henrist C., Mathieu J-Ph., Meslin S., Harnois C., Noudem J-G., Cloots R., and Chateigner D., EBSD study on YBCO textured bulk samples: correlation between crystal growth and microstructure, *Supercond. Sci. Technol.*, **19**, p.190-199, 2006.

Glavicic1997: Glavicic M.G., Szpunar J.A., and Lin Y.P., A method for the quantitative phase analysis of ZrO₂ films grown on Zr-2.5% Nb pressure tubes, *J. Nucl. Mater.*, **245**, p.147-151, 1997.

H

Hodge1997: Hodge T.C., B-Allen S.A., and Khol P.A., Stress in thin film metallization, *Transactions on components, Packaging and Manufacturing Technology*, **20 A**, p.241-250, 1997.

K

Kumon2005: Kumon R.E. and Hurley D.C., Effects of residual stress on the thin-film elastic moduli calculated from surface acoustic wave spectroscopy experiments, *Thin Solid Films*, **484**, p.251-256, 2005.

Koch1986: Koch R., and Abermann R., Microstructural changes in vapour-deposited silver, copper and gold films investigated by internal stress measurements, *Thin Solid Films*, **140**, p.217-226, 1986.

L

Lamastra2006: Lamastra F.R., Leonardi F., Montanari R., Casadei F., Valente T., and Gusmano G., X-ray residual stress analysis on CrN/Cr/CrN multilayer PVD coatings deposited on different steel substrates, *Surf. Coat. Tech.*, **200**, p.6172-6175, 2006.

Lebrun1997: Lebrun J.L., and Inal K., Second order stresses in single phase and multiphase materials examples of experimental and modelling approaches, *International centre for diffraction data*, 1997.

Ledieu2004: Ledieu A., *Thèse du doctorat*, Ecole polytechnique, 2004.

M

Maroto1996: Maroto A.J.G., Bordoni R., Villegas M., Olmedo A.M., Blesa M.A., Iglesias A. And Koenig P., Growth and characterization of oxide layers on zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.*, **229**, p.79-92, 1996.

Marra1979: Marra W.C., Eisenberger and Cho A.Y., X-ray total external Bragg diffraction: A structural study of the GaAs6Al interface, *J. Appl. Phys.*, **50**, p.6927-6933, 1979.

N

Nix1999: Nix W.D., and Clemens B.M., Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films, *J. Mater. Res.*, **14(8)**, p.3467-3473, 1999.

Norme2009 : **Norme européenne** n°15305, Méthode d'essai pour l'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, avril 2009

P

Prevey1986: Prevey P.S., X-ray diffraction residual stress techniques, *Lambda Research*, 1986.

Pauleau2001: Pauleau Y., Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films, *Vacuum*, **61**, p.175-181, 2001.

Player1998: Player M.A., Shi Z., Clark S.M., Miller M.C., and Tang C.C., Texture determination by energy-dispersive XRD, *Physica B*, **248**, p.405-410, 1998.

S

Sarioglu2006: Sarioglu C., The effect of anisotropy on residual stress values and modification of Serruys approach to residual stress calculations for coatings such as TiN, ZrN and HfN, *Surf. Coat. Tech.*, **201**, p.707-717, 2006.

2. Techniques expérimentales de caractérisation des films de zircone

Stoney1909: Stoney G.G., The tension of metallic films deposited by electrolysis, *Proc. R. Soc.*, **A82**, p.172-175.

Schulz1949: Schulz L.G., [A direct method of determining preferred orientation of a flat reflection sample using a geiger counter X-ray spectrometer](#), *J. Appl. Phys.*, **20**, p.1030-1033, 1949.

Shull1946: Shull C.G., The determination of X-ray diffraction line widths, *Phys. Rev. Lett.*, **70 (9-10)**, p.679-684, 1946.

T

Thermonicolet2001: ThermoNicolet, Introduction to Fourier transform infrared sepectrometry, 2001.

Tello2008: Tello J.S., and Bower A.F., Numerical simulations of stress generation and evolution in Volume-Weber thin films, *J. Mech. Phys. Sol.*, **56**, p.2727-2747, 2008.

U

Ullemeyer2000: Ullemeyer K., Braun G., Dahms M., Kruhl J.H., Olesen N. and Seigesmund S., Texture analysis of a muscovite-bearing quartzite: a comparison of some currently used techniques, *J. Structural Geology*, **22**, p.1541-1557, 2000.

Uta2009: Uta E., Gey N., Bocher P., Humbert M., and Gilgert J., Texture heterogeneities in titanium forging analysed by EBSD-relation to fatigue crack propagation, *J. Microscopy*, **233**, p.451-459, 2009.

W

Wyatt2006: Wyatt J.E., and Berry J.T., A new technique for determination of superficial residual stresses associated with machining and other manufacturing processes, *J. Mater. Process. Technol.*, **171**, p.132-140, 2006.

Z

Zhou2003: Zhou Y.C., Yang Z.Y., and Zheng X.J., Residual stress in PZT thin films prepared by pulsed laser deposition, *Surf. Coat. Tech.*, **162**, p.202-211, 2003.

Chapitre 3

ELABORATION DES FILMS DE ZIRCONE PAR LE PROCEDE MOCVD

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les résultats obtenus sur les films de zircone réalisés par le procédé MOCVD. Tous les outils nécessaires pour cette étude seront présentés préalablement : le réacteur MOCVD, le mode opératoire et le précurseur utilisé.

Nous avons déposé des films de zircone sur des substrats de silicium en utilisant un réacteur « prototype » réalisé au sein du LEMHE/ICMMO. L'étude préliminaire a été faite dans la thèse de Brahim Benali [Benali2007] et nous nous sommes donc cantonnés à suivre de manière plus poussée l'influence de différents paramètres. Dans un premier temps, l'influence de la pression partielle d'oxygène imposée et la pression totale dans l'enceinte de réaction sur la morphologie, la microstructure (présence de phases, taille des cristallites, texture cristallographique) et l'état mécanique résiduel (contraintes résiduelles) des films de zircone seront étudiés. Puis dans un second temps, nous chercherons à optimiser l'épaisseur de nos films de ZrO_2 en fonction des paramètres du procédé MOCVD tels que la fréquence d'injection, l'effet de temps de dépôt, ainsi que la température du substrat. L'objectif ultime est d'élaborer des films de zircone en contrôlant la microstructure, l'orientation des cristallites ainsi que l'état mécanique en vue d'optimiser les propriétés physiques et chimiques des films élaborés.

I. Dispositif expérimental et choix du précurseur

I. 1. Présentation du réacteur MOCVD

Le réacteur MOCVD utilisé dans le présent travail est un réacteur de configuration verticale à parois froides, il est composé de trois parties bien distinctes, le système d'apport en précurseur, la zone de dépôt et le système pour l'évacuation des gaz.

La première partie du réacteur MOCVD présentée sur la figure III.1, est composée des lignes de contrôle et de distribution des gaz (azote et oxygène) qui comportent à la fois des vannes et des débitmètres massiques, ainsi que la source du précurseur organométallique mis

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

en solution dans un solvant. L'azote est utilisé comme gaz porteur pour le précurseur, tandis que l'ajout de l'oxygène permet de faire varier la pression partielle en gaz oxydant (O_2) dans le réacteur pendant la phase du dépôt où les flux des gaz (O_2 , N_2) sont contrôlés par les 2 débitmètres massiques respectivement.

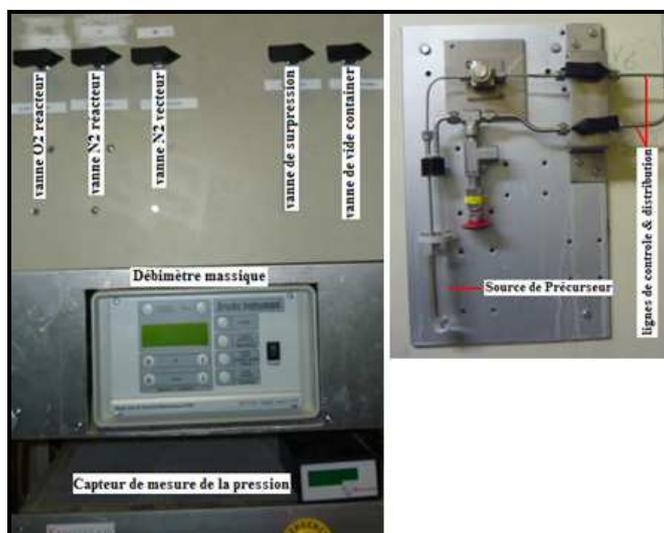


Figure III. 1. Schéma représentatif de la partie contrôle et distribution du réacteur MOCVD.



Figure III. 2. Schéma représentatif de la zone d'injection et de dépôt du réacteur MOCVD.

3. Elaboration des films de zircono par le procédé MOCVD

La zone réservée pour l'injection et le dépôt est constituée d'un injecteur équivalent à ceux utilisés dans l'industrie automobile, une bride d'injection et d'un tube en quartz chauffé dans lequel se produit l'évaporation du précurseur. Une galette tournante constituant le porte-substrat vient compléter le montage ; Elle est chauffée par une spire inductive, permettant de maintenir une température constante et ajustable entre 390°C et 1100°C. L'ensemble est placé dans une étuve ventilée et régulée afin d'assurer une homogénéité de la température depuis la phase d'injection jusqu'à la sortie du tube du réacteur en passant par les canalisations des gaz. Il n'y a ainsi aucun point froid depuis la phase de production du précurseur gazeux jusqu'à sa réaction à la surface du substrat. La figure III.2 montre les différents éléments de cette partie du réacteur.

La troisième partie de notre réacteur, située en aval de la zone de réaction et schématisée sur la figure III.3, est affectée à l'évacuation et le traitement des gaz porteurs et des gaz réactifs. Elle comporte une pompe, un piège à azote pour condenser les espèces chimiques évacuées et une vanne de régulation qui est destinée à ajuster la pression totale dans le réacteur MOCVD.

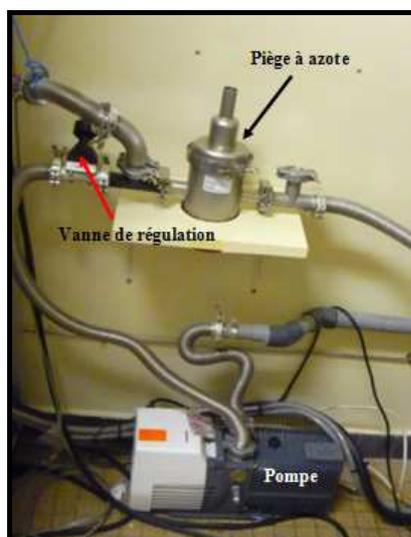


Figure III. 3. Schéma représentatif de la partie d'évacuation du réacteur MOCVD.

Le contrôle de l'opération de dépôt par MOCVD, notamment des paramètres d'injection du précurseur est géré via une console reliée à un ordinateur. Il est ainsi possible de choisir le temps d'ouverture de l'injecteur (et donc la taille des gouttes formées), la fréquence d'injection du précurseur (la concentration en précurseur de la phase gazeuse) ainsi que la durée de dépôt. Le réacteur conçu permet de réaliser des dépôts sur des substrats de tailles

variables mais relativement petites. Typiquement, la taille des substrats utilisés est de 10 mm x 10 mm x 0,5 mm.

1. 2. Nettoyage du substrat et préparation de la solution précurseur

Les substrats utilisés au cours de cette étude sont des monocristaux de silicium orientés $\langle 100 \rangle$ [Si $\langle 100 \rangle$]. La propreté de la surface du substrat est un paramètre primordial puisqu'il conditionne sa réactivité superficielle. Pour que le dépôt soit bien homogène et adhérent, il est indispensable de se débarrasser des certaines impuretés tels que des débris physiques et de traces grasses qui peuvent empêcher ou freiner la croissance des cristallites pendant la phase du dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans le film et modifier ou détériorer les propriétés du film. C'est pourquoi nous établissons un protocole unique de préparation de surface ci-dessous avant chaque dépôt :

- Lavage avec le détergent trichlorométhylène pendant 2 min (suivi d'un rinçage)
- Immersion dans une solution d'acétone pendant 2 min. (suivi d'un rinçage)
- Puis dans le propanol pendant 2 min. (suivi d'un rinçage)
- Finalement dans l'eau dé-ionisée pendant 2 min et séchage sous un courant d'azote propre et sec (pureté N60).

Cette phase de nettoyage n'enlève en rien la couche de silice qui se forme naturellement sur le substrat de silicium à la température ambiante et durant la phase de chauffage. Nous n'avons pas cherché dans cette étude à s'en affranchir.

Les précurseurs organométalliques utilisés pour le dépôt de zircone par MOCVD demandent certaines précautions d'emploi car ils sont en règle générale très sensibles à l'humidité et à l'oxydation (vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau). La mise en conteneur des solutions de précurseur avec un solvant tel que le cyclohexane doit être rigoureuse. Elle est réalisée dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon pour éviter l'exposition aux agents agressifs sus-cités.

I. 3. Choix du précurseur

Afin de maîtriser parfaitement le procédé MOCVD, le comportement du précurseur doit être parfaitement connu. C'est la raison pour laquelle dans ce paragraphe, nous étudions les propriétés chimiques, physiques et thermique du précurseur utilisé dans ce travail de thèse.

Dans la littérature [Fredriksson1996, Gordon2001, Jeong2003], plusieurs problèmes ont été rencontrés pour déposer de l'oxyde de zirconium à partir de précurseurs organométalliques ou halogénés. Comme nous avons pu le souligner dans le premier chapitre de ce manuscrit, le précurseur alkyle $ZrCl_4$ est un solide de faible volatilité nécessitant une température de dépôt relativement importante ($T \geq 800^\circ C$), pour qu'il se volatilise avec le risque important de contamination du film déposé par les chlorures qui nuisent aux propriétés mécaniques et électriques recherchées pour ces films. Le même souci de volatilité a été rencontré pour les précurseurs β -dicétones $[Zr(thd)_4]$ et les températures minimales de dépôt demeurent encore assez élevées. La solution possible pour surmonter ce problème de volatilité est d'utiliser d'autres précurseurs de structures plus complexes associant à la fois des ligands cétones et iso-propoxyde tels que le $[Zr_2(OPr^i)_6(thd)_2]$ (tableau III.1). Ce dernier précurseur permet à la fois un dépôt à basse température tout en maintenant une vitesse de dépôt élevée par rapport aux précurseurs β -dicétones [Pasko2004].

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

Précurseur utilisé $[Zr_2(OPr^i)_6(thd)_2]$

| | |
|---|--|
| Nom | Zirconium Tris-isopropoxy TetramethylheptanedionateDimer (99.9%) |
| Formule | $[Zr(OC_3H_7)_3(C_{11}H_{19}O_2)]_2$ |
| Etat | Poudre blanche |
| Masse Moléculaire (g.mole ⁻¹) | 902.45 |
| Structure Moléculaire [Jones2007] | |

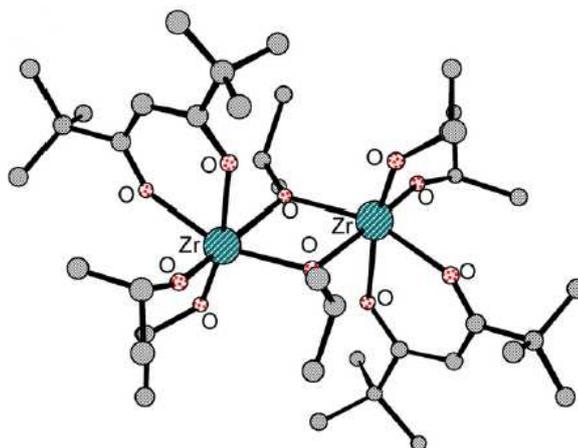


Tableau III. 1. Informations générales sur le précurseur employé [Jones2007].

| Précurseur | Propriétés physiques | Température d'évaporation (°C) | Température minimale de dépôt (°C) |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| $[Zr_2(OPr^i)_6(thd)_2]$ | 160 – 163°C | 200 | 350 |
| $[Zr(thd)_4]$ | 180°C (subl.)/0.1 torr | 220 – 230 | > 550 |
| $[ZrCl_4]$ | 331°C (subl.) | 158 - 200 | > 800 |

Tableau III. 2. Propriétés des précurseurs de la MOCVD de films de zircone [Patil2005].

Ainsi, le tableau III.2 présente les précurseurs les plus utilisés pour le procédé MOCVD de la zircone. Le dépôt de la zircone à partir du précurseur $[Zr(thd)_4]$ nécessite une température d'évaporation entre 200 – 300°C et une température de substrat supérieure à

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

550°C. Par contre, l'utilisation du précurseur $[\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_6(\text{thd})_2]$ nous permet d'obtenir des films de zircone pour des températures de dépôt plus basses, environ dès 350°C.

A.G. Jones et al. [Jones1999, Jones1998] ont étudié la variation de la vitesse de dépôt de la zircone en fonction de la température de substrat pour les deux précurseurs $[\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_6(\text{thd})_2]$ et $[\text{Zr}(\text{thd})_4]$.

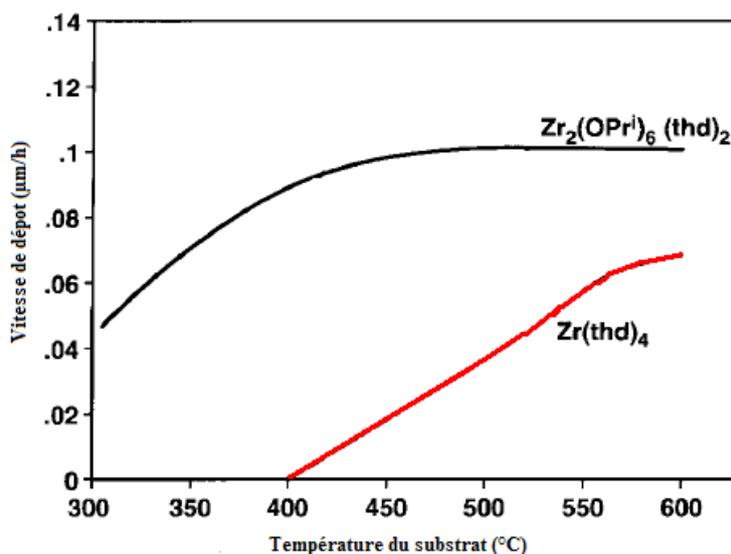


Figure III. 4. Variation de la vitesse de dépôt de zircone avec la température du substrat pour $[\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_6(\text{thd})_2]$ et $[\text{Zr}(\text{thd})_4]$. [Jones1998].

Les films de zircone ont été élaborés sous les mêmes conditions expérimentales et dans un même réacteur MOCVD. Ces résultats illustrés sur la figure III.4, montrent que les dépôts de zircone obtenus à partir des précurseurs $[\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_6(\text{thd})_2]$ ont une gamme de température assez large par rapport à ceux déposés avec $[\text{Zr}(\text{thd})_4]$. La croissance contrôlée par la diffusion du précurseur $[\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_6(\text{thd})_2]$ se produit à 450°C, et à 550°C environ pour le précurseur $[\text{Zr}(\text{thd})_4]$, ceci peut être attribué à la réduction de la stabilité thermique du $[\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_6(\text{thd})_2]$ par rapport au $[\text{Zr}(\text{thd})_4]$. Étonnamment, les vitesses de dépôt élevées observées lors de l'utilisation du procédé MOCVD de la zircone montre que le précurseur $[\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_6(\text{thd})_2]$ reste également adapté même pour des températures de dépôts supérieures.

II. Influence de la pression

Dans cette partie de notre travail, nous allons étudier plus précisément l'influence de la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}) et la pression totale dans le réacteur de dépôt sur la composition, l'épaisseur, la microstructure et la vitesse de dépôt des films de zircone obtenus par le procédé MOCVD.

II. 1. Influence de la pression partielle d'oxygène

Trois types de films de zircone Z1, Z2 et Z3 ont été préparés selon les conditions de dépôt décrites dans le tableau III.3. Pendant la phase de dépôt, la pression totale dans le réacteur est maintenue constante à une valeur de 100 Pa. Dans ces expériences, seul le paramètre « débit d'oxygène » demeure variable.

| Paramètres constants | |
|-------------------------|-----------------|
| Pression totale | 100 Pa |
| Température du substrat | 500 °C |
| Température de l'étuve | 200 °C |
| Concentration | 0,05 M |
| Temps de dépôt | 15 min |
| Fréquence d'injection | 2 Hz |
| Temps d'ouverture | 2 ms |
| Référence échantillon | Débit d'Oxygène |
| Z1 | 9 l/h |
| Z2 | 4 l/h |
| Z3 | 0,5 l/h |

Tableau III. 3. Conditions d'élaboration des films type Z1, Z2 et Z3.

II.1.1. Composition de phases

La composition de phases ainsi que l'orientation cristalline de cristallites dans les films de zircone ont été analysées par la diffraction des rayons X en faible incidence (GIXRD) avec une anticathode de cuivre sous 40 kV et 40 mA.

Les diffractogrammes a, b et c de la figure III. 5 correspondants aux trois différents débits d'oxygène expérimentés: Z1 (9 l/h), Z2 (4 l/h) et Z3 (0.5 l/h), respectivement, nous montrent l'apparition de différents pics de diffraction, caractéristiques des différentes phases de zircone suite à la variation de la pression partielle d'oxygène.

Nous pouvons observer la dominance de la phase quadratique de la zircone caractérisée par les deux pics $\{111\}_q$ et $\{200\}_q$ pour $2\theta=30,3^\circ$ et $35,4^\circ$, respectivement, selon le fichier JCPDS 17-0923 [Annexe 1]. Alors que l'augmentation du débit d'oxygène au-delà de 4 l/h se traduit par l'apparition d'un pic de diffraction de faible intensité $\{-111\}_m$ de la phase monoclinique de la zircone pour une valeur de 2θ égale à $28,17^\circ$ selon le fichier JCPDS 37-1484 [Annexe 2] dans les diffractogrammes de diffraction des deux types d'échantillons Z1 et Z2. Il est donc particulièrement remarquable qu'une atmosphère riche en oxygène favorise le développement de la structure cristalline monoclinique.

Des explications ont été proposées dans la littérature afin de comprendre l'existence de la phase monoclinique observée pour des débits d'oxygène plus ou moins élevés. Comme nous l'avons présenté précédemment, dans le chapitre I, la stabilisation de la phase quadratique est étroitement liée à l'effet de la taille de cristallites évoqué dans les travaux de Garvie [Garvie1978]. Cet auteur a montré que la stabilité thermodynamique de la phase quadratique est gouvernée par la petite taille des cristallites de ZrO_2 ; si cette taille dépasse un seuil critique, 5 nm à température ambiante, la transformation $q \rightarrow m$ aura lieu. La taille de cristallites des films de zircone déposés à différents débits d'oxygène a été déterminée à partir de l'élargissement du pic de diffraction le plus intense en terme d'intensité $\{200\}$ et en utilisant l'équation (2.2) proposée par Scherrer et citée dans le deuxième chapitre. La figure III.6, illustre la variation de la taille de cristallites des films de types Z1, Z2 et Z3 en fonction de la température de dépôt et est en étroite concordance avec le modèle thermodynamique proposé par [Chraska2000, Methivier1992].

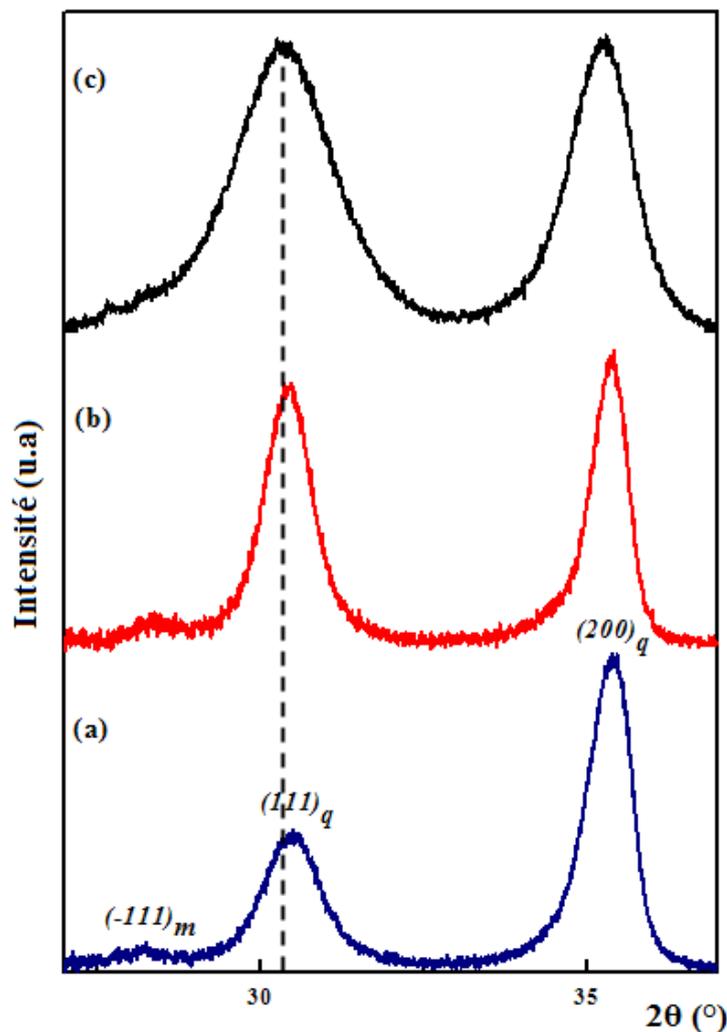


Figure. III.5. Diffractogrammes GIXRD (angle d'incidence 2°) pour des films de zircone déposés à différentes pressions partielles d'oxygène : a) 90 Pa ; b) 40 Pa ; c) 5 Pa.

Les dépôts de zircone ont été réalisés à une température de substrat de 500°C ce qui signifie que le seuil critique, d'après le modèle, est de 16 nm environ. La taille de cristallites des films de zircone élaborés au laboratoire augmente progressivement avec la pression partielle d'oxygène, ne dépasse jamais les 12 nm et reste donc en dessous de la taille critique proposée dans les études de Chraska et Methivier. Pourtant, la transformation de phase $q \rightarrow m$ apparaît déjà sur les diffractogrammes ce qui prouve que ces changements structuraux ne sont pas provoqués uniquement par l'effet de la taille des cristallites.

Il reste à discuter le rôle possible de la pression partielle d'oxygène $P(\text{O}_2)$, sur le contrôle du comportement de la nucléation des cristallites de zircone et sur la composition de phases. [Tomaszewski1994] et ses collaborateurs ont montré, dans le cas du frittage de la zircone non

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

dopée sur une matrice d'alumine, que la zircone quadratique avait tendance à se former pour une pression $P(O_2)$ inférieure à une certaine limite.

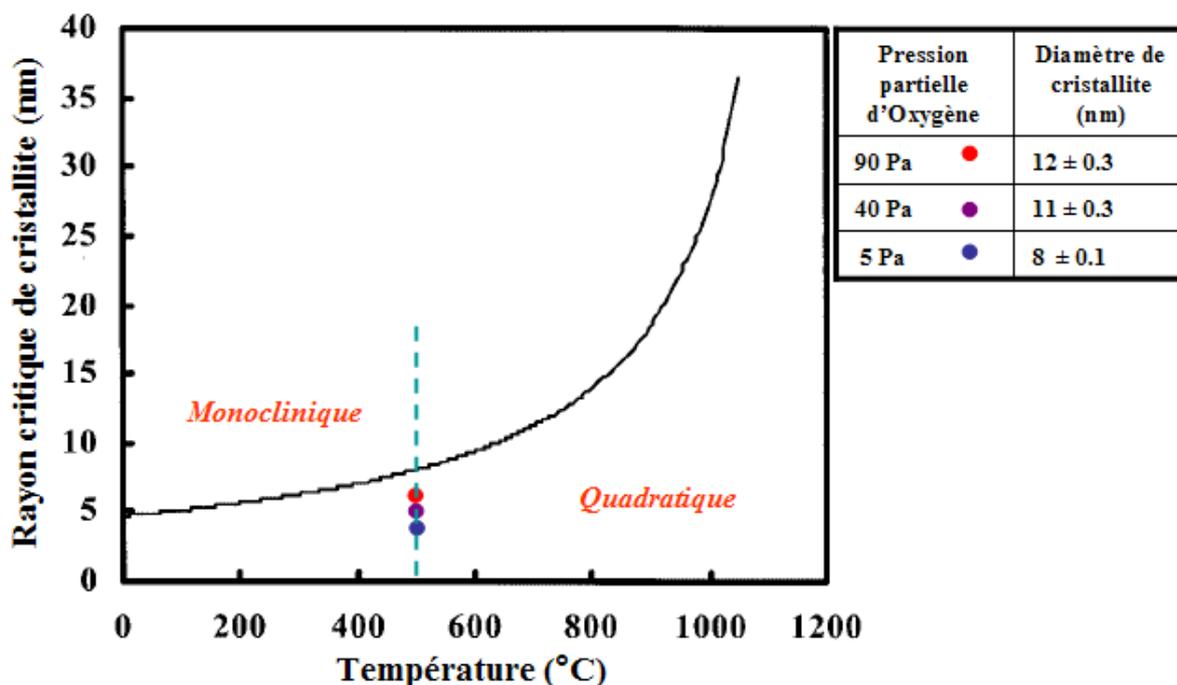


Figure III. 6. Evolution de la taille des cristallites en fonction de la pression partielle d'oxygène $P(O_2)$ [Methivier1992].

Ce même auteur montre que la zircone quadratique est la seule phase détectée pour une pression $P(O_2) = 0,18$ Pa, tandis que pour des pressions partielles d'oxygène supérieures à 1,07 Pa un mélange de composition quadratique et monoclinique peut être dévoilé. Ces observations peuvent être utilisées pour expliquer l'évolution de nos résultats, bien que les conditions soient très différentes (il s'agissait d'une zircone massive et non d'un film). Nous observons bien la disparition de la phase monoclinique avec la diminution de la $P(O_2)$ (égale à 5 Pa).

[Collins1995, Livage1968] ont par ailleurs montré dans leurs travaux que les lacunes d'oxygène jouent un rôle important dans la stabilisation et la croissance de la zircone quadratique. L'effet de lacunes d'oxygène sur la stabilisation de la phase quadratique de zircone est comparable à l'effet de dopage de zircone avec d'autres oxydes tels que le Y_2O_3 ou CaO. [Kountouros1993] suggère que les lacunes d'oxygène sont effectivement essentielles pour la stabilisation de la zircone, dont il a été défini une concentration minimale et une

concentration maximale critiques pour chacune des phases cubique, quadratique et monoclinique, respectivement. Une simple oscillation au-dessus ou en dessous de ces concentrations limites en lacunes d'oxygène se traduira par une transformation de phase. Le même auteur a démontré que la concentration en lacunes d'oxygène dans la structure quadratique est de 2-3 mol % et que dans la phase monoclinique de la zircone, elle est inférieure à 2 mol %.

D'après ces constatations nous remarquons que l'augmentation de la pression partielle d'oxygène dans le milieu réactionnel diminue la concentration des lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin de la zircone et favorise la structure monoclinique en déstabilisant la structure quadratique. Ainsi, un appauvrissement en oxygène de la phase gazeuse obtenu par un faible $P(O_2)$ pourrait être un moyen de poursuivre la nucléation et la stabilisation de la phase quadratique de zircone.

Ces résultats confirment bien que la concentration de lacunes en oxygène dans le réseau cristallin de la zircone participe de façon importante à la stabilité de la structure quadratique de la zircone.

II. 1. 2. Morphologie et vitesse de dépôt

II. 1. 2. 1. Morphologie de surface

Les images obtenues par MEB-FEG des films de zircone déposés sous différentes pressions partielles d'oxygène révèlent des surfaces denses et homogènes comme le montre la figure III.7. La morphologie des films de zircone change avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Avec un débit de 0,5 l/h d'oxygène, comme représenté sur la figure III.7 (a), les cristallites présentent une forme allongée. Avec une augmentation de la pression partielle d'oxygène, des cristallites de forme sphérique apparaissent, associés à une taille de cristallites qui augmente progressivement avec l'augmentation de la $P(O_2)$. Ainsi, par exemple, les figures III.7 (a) et III.7 (c) montrent des cristallites présentant des tailles de 8 nm et 12 nm, respectivement, ce qui est en accord avec les résultats fournis par la diffraction de rayons X.

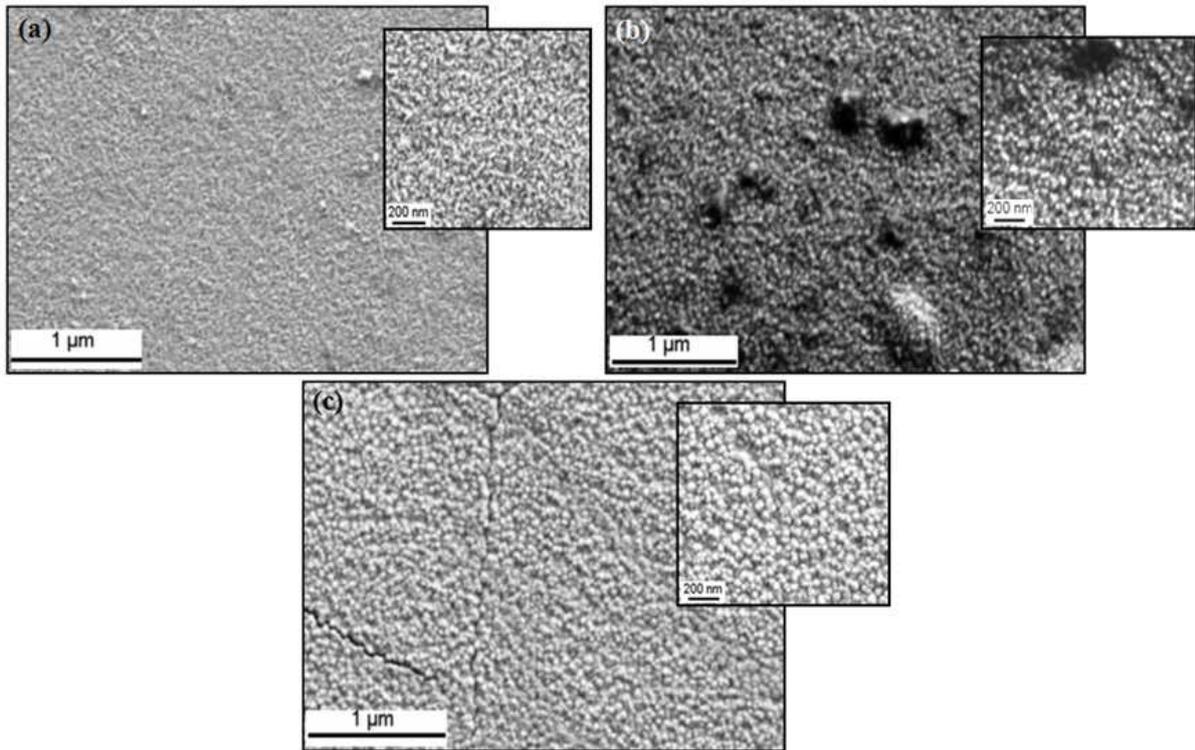


Figure. III. 7. Morphologies de films de zircone déposés à différentes pressions partielles d'oxygène :
(a) 5 Pa ; (b) 40 Pa et (c) 90 Pa.

II. 1.2. 2. Vitesse de dépôt

La vitesse moyenne de dépôt V est estimée à partir de l'épaisseur de films de ZrO_2 « e » et du temps de dépôt « t » et elle est définie par la relation suivante :

$$V = \frac{e}{t} \quad (3.1)$$

Après clivage des échantillons, l'observation au MEB-FEG des sections transverses des films de zircone de type Z1, Z2 présentée sur la figure III.8 nous permet de déterminer les épaisseurs correspondantes pour chaque dépôt de zircone.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

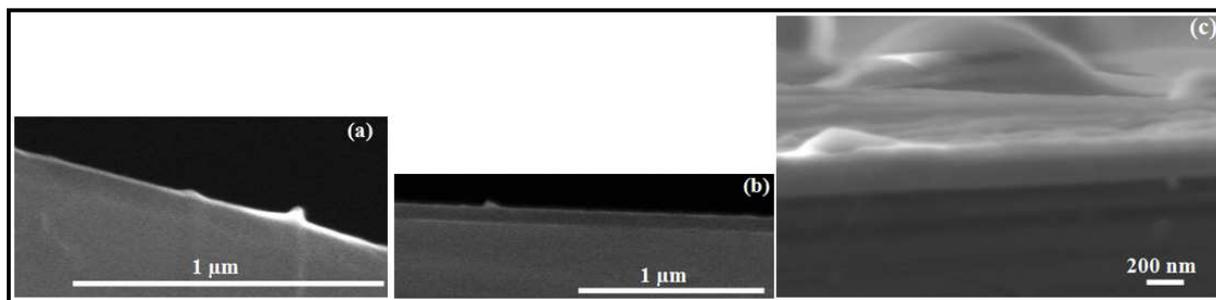


Figure III. 8. MEB-FEG des films de zircone, sur la section, déposées à : (a) 9 l/h ; (b) 4 l/h et (c) 0,5 l/h.

Les épaisseurs des films Z1, Z2 et Z3 sont de 60 nm, 100 nm et 220 nm, respectivement pour des temps de dépôt identiques. La figure III.9, montre de manière corollaire l'évolution de la vitesse de croissance de films de zircone Z1, Z2 et Z3 en fonction de la pression partielle d'oxygène.

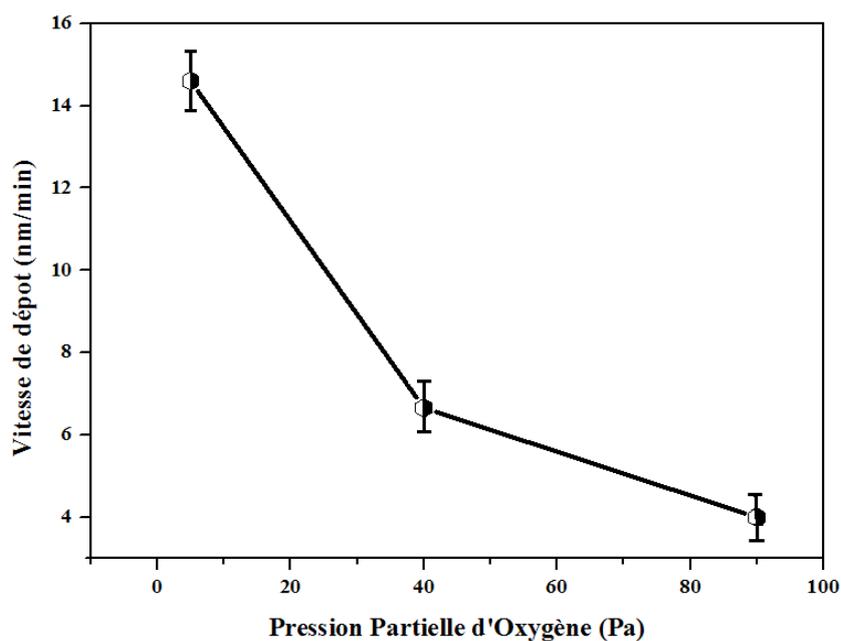


Figure III. 9. Vitesse de dépôt estimée de films de zircone déposés à différentes pressions partielles d'oxygène.

L'enrichissement du milieu réactionnel en oxygène (le restant étant de l'azote) durant le processus MOCVD de la zircone entraîne une diminution significative de la vitesse de dépôt. Elle passe de 14,7 nm/min pour 0,5 l/h d'oxygène à 4 nm/min pour 9 l/h. Cette diminution de la vitesse de dépôt est due essentiellement au rapport oxygène/azote.

II. 1. 3. Détermination de l'orientation préférentielle

Afin d'analyser l'orientation préférentielle des cristallites des films de zircone avec la variation de la pression partielle d'oxygène, un facteur d'orientation « F » est utilisé pour exprimer et caractériser l'effet de la texture cristallographique dans ces films minces. En se basant sur la théorie de Lotegring, le facteur d'orientation est défini par l'expression (3.2) [Watanabe1999, Saito2008, Zhao2009] :

$$F_{hkl} = (P_{hkl} - P_{hkl}^0) / (1 - P_{hkl}^0) \quad (3.2)$$

Dans cette expression, P_{hkl} représente le rapport de l'intensité de diffraction {hkl} à la somme des réflexions dans la zone angulaire θ - 2θ du dépôt orienté et P_{hkl}^0 est la valeur équivalente figurant dans le fichier standard de diffraction JCPDS 17-0923 de la zircone homogène et isotrope.

Selon la valeur du facteur d'orientation F, trois cas de figures sont à envisager :

- F est nul signifie l'absence de l'orientation préférentielle ;
- F égale à l'unité montre la présence d'une orientation préférentielle complète ;
- les grandes valeurs de F, supérieur à 1, impliquent un état de texturation élevé.

Le facteur d'orientation des films de zircone Z1, Z2 et Z3 calculé à partir des diffractogrammes de DRX est représenté sur la figure III. 10 pour les orientations {111} et {200} en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Les pics de diffractions présents dans la zone angulaire 2θ allant de 27° jusqu'à 37° ont été utilisés pour calculer les deux paramètres P et P_0 . Dans notre étude, la valeur équivalente de référence (P_0) est de 0,8 pour les plans {111} et 0,2 pour les plans {200}.

Dans le cas de l'échantillon Z1 réalisé sous un faible débit d'oxygène, le facteur d'orientation de F pour la famille des plans {200} est de 0,37, cette valeur ne cesse d'augmenter, atteint 0,62 lorsque le débit d'oxygène est maximal ce qui indique que la croissance des cristallites de zircone selon la direction $\langle 100 \rangle$ s'intensifie avec l'augmentation du débit d'oxygène dans la zone de dépôt. D'ailleurs, des valeurs négatives du facteur d'orientation F {111} confirment cette hypothèse. Nous constatons ainsi la convergence du

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

facteur d'orientation $F \{200\}$ vers l'unité confirmant la texturation selon l'orientation $\langle 200 \rangle$ parallèle à la surface du substrat de silicium. Cet objectif est probablement possible pour des pressions partielles d'oxygène supérieur à 90 Pa (figure III.10) mais n'a pas pu être réalisé sur le réacteur tel qu'il est configuré.

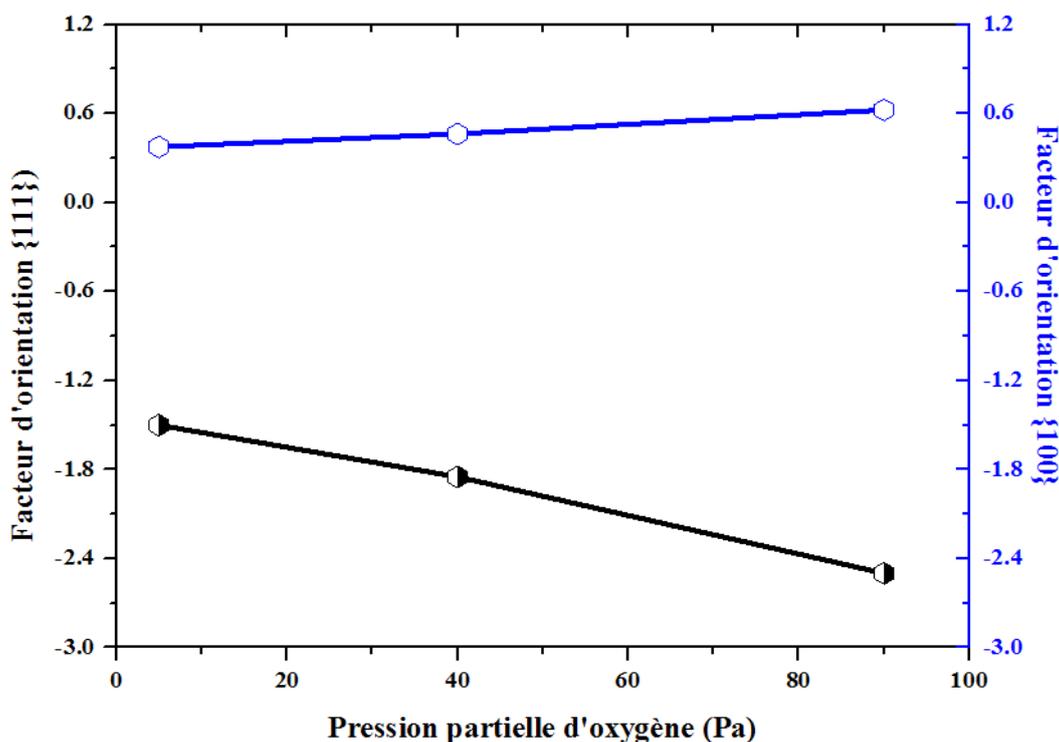


Figure. III. 10. Facteur d'orientation des films de zircon en fonction de la pression partielle d'oxygène.

D'après les figures de pôles en dimensions 2 D et 2,5 D (*une représentation en volume mais, compte tenu de la faible épaisseur de pénétration et la faible épaisseur du film, la représentation ne peut se faire qu'en quasi 3D soit 2,5D*), de l'orientation $\{200\}$ illustrée sur la figure III.11, nous remarquons la présence d'une texture de fibre marquée par un pôle localisé au centre de trois figures de pôles autour de 0° dont l'intensité augmente progressivement avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. La figure III.12 présente des figures de pôles de l'orientation $\{111\}$. Nous avons constaté l'intensification de la texture de fibre avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène ; cette dernière est clairement identifiée en raison de la présence d'un anneau localisé dans la zone angulaire

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

comprise entre $45^\circ \leq \psi \leq 55^\circ$, où l'angle 55° représente l'angle entre les deux vecteurs de plans cristallographique (111) et (200). L'augmentation de la pression partielle d'oxygène favorise la croissance des cristallites (200) et (111) selon l'orientation $\{100\} \langle 100 \rangle$. Ceci est traduit sur les figures de pôles $\{111\}$ par l'élargissement de la fibre texturale ($\psi = 55^\circ$) et la distribution plus diffuse des intensités. Ces résultats confirment les analyses données par le facteur d'orientation détaillés ci-dessus.

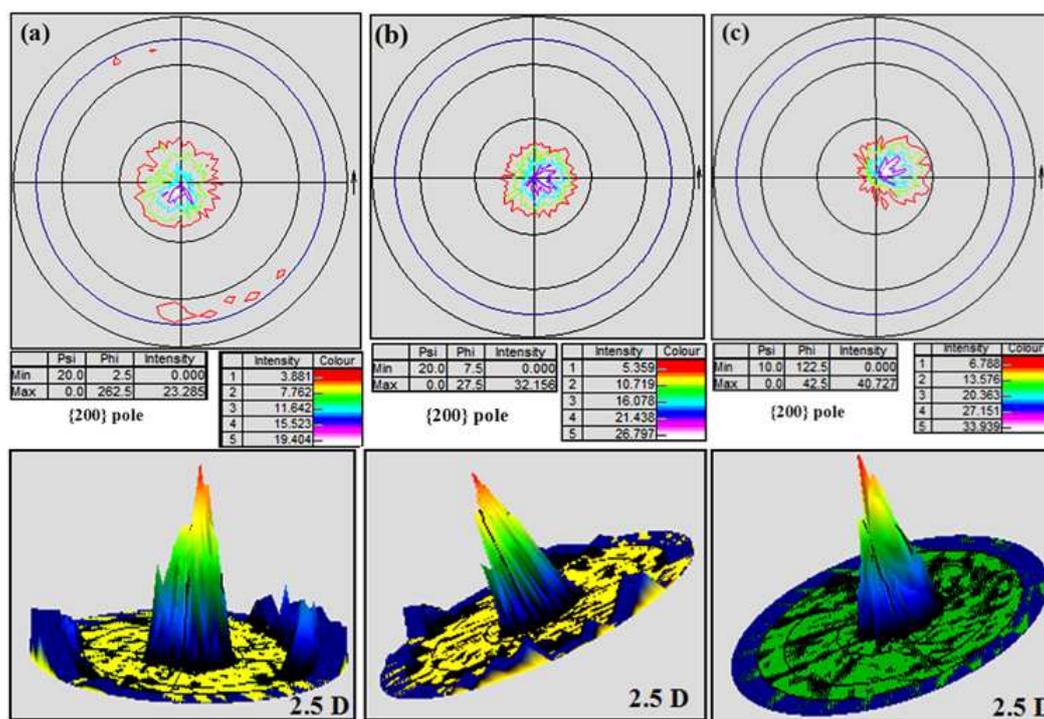


Figure III. 11. Figures de pôles selon l'orientation $\{200\}$ pour les films de zircon élaborés sous différentes pressions partielles d'oxygène : (a) 5 Pa, (b) 40 Pa et (c) 90 Pa.

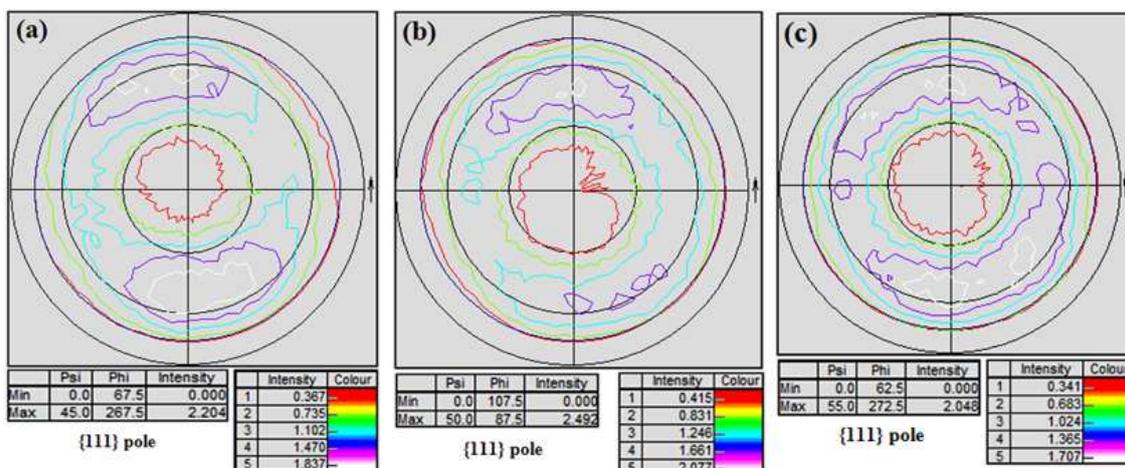


Figure III. 12. Figures de pôles selon l'orientation $\{111\}$ pour les films de zircon élaborés sous différentes pressions partielles d'oxygène : (a) 5 Pa, (b) 40 Pa et (c) 90 Pa.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

Les cristallites de la zircone quadratique pour les films Z1, Z2 et Z3 présentent un effet de texture important qui se caractérise par un renforcement des intensités selon l'orientation $\{100\} \langle 100 \rangle$, lequel continue à évoluer en fonction de la pression partielle d'oxygène régnant dans la chambre à quartz. Par ailleurs, l'effet de texture de ces films suivant l'orientation $\{111\} \langle 111 \rangle$ est beaucoup moins marqué et probablement négligeable en première approximation. Dans la suite de ce travail, les plans $\{111\}$ seront ceux utilisés pour déterminer les contraintes résiduelles dans les films Z1, Z2 et Z3 à cause de leur faible effet de texture cristallographique.

II. 1. 4. Détermination des contraintes résiduelles

La détermination des contraintes résiduelles des nos films de zircone a été réalisée par la méthode des « $\sin^2\psi$ ». L'utilisation de cette méthode d'analyse est limitée par la taille nanométrique des cristallites, la faible épaisseur de films déposés, la faible intensité de diffraction ainsi qu'à la difficulté de localiser l'angle de diffraction 2θ . Dans notre cas d'étude, les films de zircone déposés sont minces aussi les pics les plus intenses sont localisés dans la gamme angulaire comprise entre 27° et 40° en 2θ .

Afin de déterminer les valeurs moyennes des contraintes résiduelles dans les différents échantillons, nous avons employé la méthode d'analyse en incidence rasante, « $g\text{-}\sin^2\psi$ », avec $\gamma = 2^\circ$ et $\varphi = 0^\circ$, détaillée dans le chapitre précédent (§ I.5.3.2).

Toutes les analyses des rayons X ont été opérées sur le pic de diffraction $\{111\}$ faiblement texturé et localisé à $2\theta=30,17^\circ$. Le tableau III.4 résume les conditions opératoires utilisées pour la détermination de la contrainte résiduelle par cette méthode indirecte.

| | |
|--|---|
| <i>Fente</i> | <i>2 mm×2 mm</i> |
| <i>Gamme d'angles d'inclinaisons ψ</i> | <i>[- 60°; 60°]</i> |
| <i>Nombre d'acquisition</i> | <i>15</i> |
| <i>Angle de diffraction 2θ</i> | <i>30,168° [(111)_q JCPDS 17-923]</i> |
| <i>Intervalle d'angles 2θ</i> | <i>29° - 32,5°</i> |
| <i>Pas en 2θ</i> | <i>0,025°</i> |
| <i>Temps par pas</i> | <i>700 s</i> |

Tableau III. 4. Conditions opératoires pour l'acquisition des DRX (méthode des $\sin^2\psi$).

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

La valeur de la contrainte résiduelle est calculée à partir de la pente de la droite décrivant la variation de la distance $d_{\{111\}}$ en fonction de l'angle d'inclinaison ψ , avec :

$$f(\psi) = \frac{1}{2}S_2^{(111)} + 2S_1^{(111)} \sin^2 \psi \quad (3.3)$$

Les valeurs de constantes élastiques radiocristallographiques (CER) $S_1^{(111)}$ et $\frac{1}{2}S_2^{(111)}$ de la phase quadratique $\{111\}$ doivent être calculées à l'aide des modèles de Voigt, Reuss et Kroner. Les relations (2.20) et (2.21) définies dans le chapitre II (§ I.5.3.1) pour déterminer les valeurs de CER sont valables pour la structure cubique. La structure quadratique de la zircone est une structure modifiée de celle de la cubique dont le rapport « c/a » est légèrement plus grand que l'unité (1,017). D'autre part, les données de diffraction de rayons X montrent que les positions de pics de diffraction de la phase quadratique sont voisines de celles de la phase cubique [Hayakawa1998, Torres2009]. Compte tenu de ces observations, nous pouvons assimiler que le comportement élastique de la structure quadratique est correctement approché par la symétrie cubique [Hayakawa1998]. Par suite, les constantes élastiques de la symétrie cubique peuvent être appliquées à notre structure quadratique.

Les valeurs des complaisances élastiques S_{ij} sont obtenues à partir des équations suivantes [Penelle1994] :

$$S_{11} = \frac{1 + \frac{2C_{11}}{C_{12}}}{C_{12} \left(1 + \frac{C_{11}}{C_{12}}\right) \left(1 - 2\frac{C_{11}}{C_{12}}\right)} \quad S_{12} = \frac{1}{C_{12} \left(1 + \frac{C_{11}}{C_{12}}\right) \left(1 - 2\frac{C_{11}}{C_{12}}\right)} \quad S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad (3.4)$$

Les coefficients de complaisance de la zircone quadratique (poudre) sont donnés dans la littérature et ont les valeurs suivantes [Kandil1984, Liu1987, Kisil1998] :

$$C_{11} = 327 \text{ GPa}, C_{12} = 100 \text{ GPa} \text{ et } C_{44} = 59 \text{ GPa}$$

Le module de Young de la phase quadratique de zircone est de 220 GPa, ainsi que le coefficient de Poisson vaut 0,27. Le coefficient d'anisotropie A_{RX} a pour valeur 0,52 et le facteur d'orientation $\Gamma(111)$ est égal à 1/3.

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

Les valeurs des CER correspondant à la famille des plans $\{111\}$ de la phase quadratique de zircon sont les suivantes :

$$\boxed{\frac{1}{2}S_2^{(111)} = 7,40 \times 10^{-6} \text{ MPa}} \quad \text{et} \quad \boxed{S_1^{(111)} = -1,68 \times 10^{-6} \text{ MPa}}$$

Les profils de pics de diffraction obtenus ont été ajustés (par une fonction pseudo-Voigt) après soustraction du bruit de fond, ce qui nous a permis d'identifier la position exacte en 2θ des différentes réflexions.

Les valeurs des contraintes résiduelles des films de zircon Z1, Z2 et Z3 calculées par l'approche décrite sont reportées sur la figure III.13.

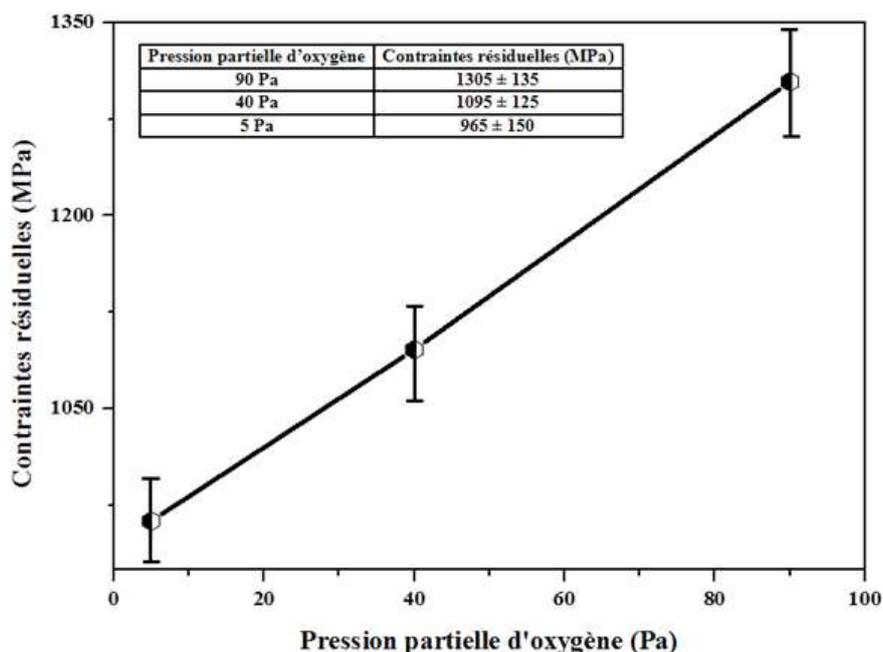


Figure III. 13. Contraintes résiduelles de films de zircon déposées à différentes pressions partielle d'oxygène.

Les films Z1, Z2 et Z3 présentent tous un état de contraintes résiduelles de tension quelle que soit la pression partielle d'oxygène choisie lors de l'élaboration. Néanmoins, la valeur de la contrainte augmente avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Le

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

film Z1 déposé à 90 Pa possède la plus grande contrainte résiduelle avec une valeur de 1305 ± 135 MPa, cette valeur se réduit à 965 ± 150 MPa lorsque la pression partielle d'oxygène est de 5 Pa. Les fortes contraintes de tension conduisent généralement à la fissuration des films [Bagchi1996, Freund2003], c'est le cas de notre échantillon Z1 pour lequel on observe des fissures qui apparaissent sur la surface du film de zircone (figure III.7.c) sous forme de faïençage représentatif d'un état de forte tension biaxiale au sein du film.

A partir des analyses mentionnées ci-dessus, l'évolution de la valeur de la contrainte de tension avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène est due principalement à la variation des contraintes intrinsèques, puisque les contraintes thermoélastiques sont supposées constantes car les films ont été réalisés à la même température de substrat (500°C) durant le processus de dépôt. En utilisant l'expression (2.8) mentionnée dans le deuxième chapitre (§ I.5.1.2), dans laquelle le coefficient de dilatation thermique de la zircone (quadratique) et du substrat en silicium sont respectivement de $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, [Bernard2007, Kuwabara2007], la contrainte thermoélastique estimée est de 1,18 GPa.

Divers facteurs tels que les changements microstructuraux, les défauts cristallins et la croissance des cristallites sont considérés en relation directe avec les contraintes intrinsèques (ou de croissance) [Grovenor1984, Paskova2001]. Dans notre cas, la transformation de phase $q \rightarrow m$ observée ci-dessus pour les deux films de zircone Z1 et Z2, suivie d'une dilation volumique peuvent être la source principale de l'augmentation de la valeur des contraintes résiduelles car le volume de la phase (m) augmente de 3 à 5% [Heiroth2010]. Tandis que la stabilisation de la phase quadratique entraîne une légère diminution de la valeur des contraintes résiduelles pour le film de zircone Z3.

Généralement, la valeur des contraintes de croissance est déduite à partir de la valeur des contraintes résiduelles et des contraintes thermoélastiques [Doerner1988, Shao2003]. Le tableau III.5 présente les valeurs des contraintes de croissance des trois films déposées à différentes pressions partielles d'oxygène.

| Pression partielle d'oxygène | Contraintes intrinsèques (MPa) |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 90 | 125 ± 50 |
| 40 | $- 85 \pm 30$ |
| 5 | $- 215 \pm 25$ |

Tableau III. 5. Contraintes de croissance des films de zircone déposés à différentes pressions partielles d'oxygène.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

La stabilisation de la phase quadratique de zircone est assurée par la présence des contraintes intrinsèques de compression au sein des films Z2 et Z3 déposés, respectivement, à 40 Pa et 5 Pa, alors que des contraintes intrinsèques de traction sont générées dans le film Z1 déposé à haute pression partielle d'oxygène, 90 Pa, traduite par la fissuration de la surface superficielle du film (voir figure III.7.c) et la coexistence des deux structures (quadratique et monoclinique) de la zircone. La figure III. 14, nous montre la variation de la contrainte intrinsèque en fonction de l'épaisseur du film déposé.

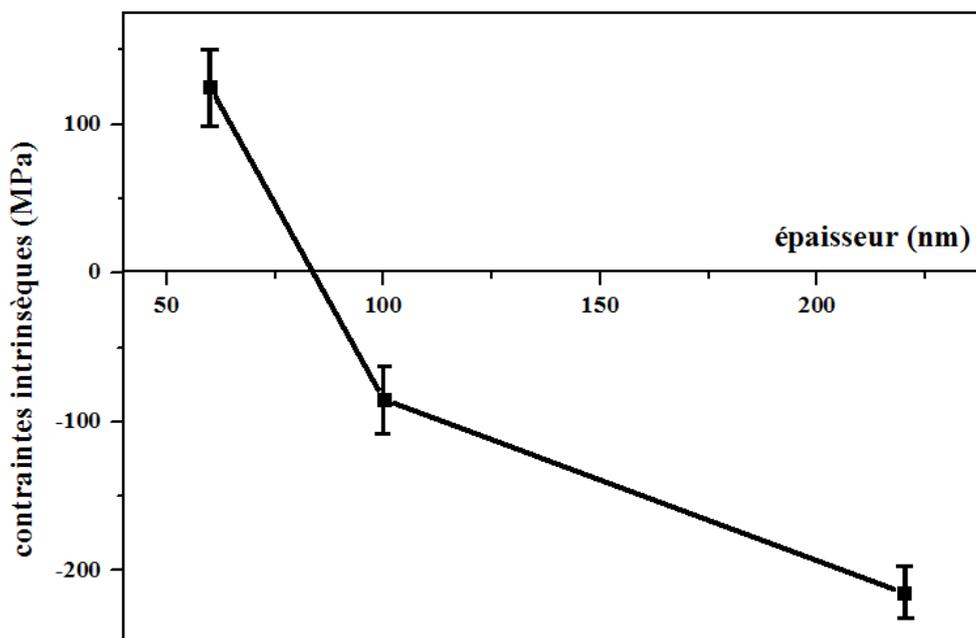


Figure III. 14. Variation de la contrainte de croissance en fonction de l'épaisseur du film.

Le niveau des contraintes de croissance du film Z1 est de 125 MPa ; cette valeur continue à diminuer avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt (environ 220 nm) en atteignant une valeur de -215 MPa. Cette transition est attribuée à l'évolution du mode de croissance du film de zircone pendant la phase du dépôt. La croissance est généralement caractérisée par trois stades : formation des îlots, coalescence et croissance du film continu. La formation des îlots ainsi que la coalescence contribuent à la génération des contraintes de traction associées à des déformations élastiques entraînées lors de la formation des joints de cristallites ; c'est le cas de l'échantillon Z1 [Hoffman1976, Nix1999, Freund2001]. Après la formation d'un film continu, la diffusion des atomes adsorbés dans les joints de cristallites

relaxent les contraintes intrinsèques de traction [Rajamani2002] et contribuent à des contraintes de compression comme dans les cas de deux films Z2 et Z3.

[Sheldon2005] et ses collaborateurs, ont montré que les contraintes de tension sont en étroite corrélation avec le volume des joints de cristallites formés tout au long de la croissance du film (donc de son épaisseur). Depuis ces analyses, nous pouvons constater la présence des contraintes de tension pour les faibles vitesses de dépôt (cas du film Z1) et des contraintes de compression pour des vitesses de dépôt plus ou moins élevées (cas des films Z2 et Z3), tout dépend du volume des joints de cristallites.

II. 1. 5. Conclusion partielle

L'étude de l'influence de la pression partielle de l'oxygène sur la composition, la morphologie et la microstructure des films a permis de mettre en évidence plusieurs points :

- * Une atmosphère riche en oxygène, $P(O_2) \geq 40$ Pa, favorise le développement de la structure monoclinique de la zircon même à faible température du substrat, 500°C. Cette transformation de phase $q \rightarrow m$ est conditionnée par la concentration en lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin de la zircon. En dessous de la concentration critique (2-3 % mol), les cristaux monocliniques se développent et déstabilisent la structure quadratique de la zircon. La stabilisation de la phase quadratique de zircon est assurée par la présence des contraintes intrinsèques de compression pour les films déposés à basses pressions partielles d'oxygène 5 – 40 Pa.

- * L'appauvrissement du milieu réactionnel en oxygène, entraîne une diminution de la taille de cristallites (12 nm à 8 nm pour 90 Pa et 5 Pa respectivement), une amélioration de l'état superficiel du film et une augmentation de la vitesse de dépôt (4 nm/min à 14,7 nm/min pour 90 Pa et 5 Pa respectivement).

- * Les films de zircon élaborés suivant les conditions citées dans le tableau III.3, sont texturés selon la direction $\langle 100 \rangle$ dont l'intensité s'intensifie avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

* Le niveau des contraintes résiduelles de tension croit avec l'augmentation de la pression de l'oxygène, il est de $+1305 \pm 135$ MPa pour 90 Pa ce qui provoque le faïençage du film de zircone (cf. figure III. 7 (c)). Tandis que la stabilisation de la phase quadratique, par dépôt à faible pression d'oxygène 5 Pa, entraîne une légère diminution du niveau des contraintes résiduelles $+965 \pm 150$ MPa.

II. 2. Influence de la pression totale de la réaction en MOCVD

Afin de déterminer l'influence de la pression totale de la réaction sur la structure cristalline, la morphologie et la microstructure de films de zircone, nous avons élaboré trois types de films de zircone Z4, Z5 et Z6 selon les conditions suivantes décrites dans le tableau III.6. Seule la pression totale a été modifiée sur les 3 types d'échantillons élaborés à 500°C avec un débit d'oxygène favorable à la présence de la phase quadratique uniquement. Les temps de dépôt, la concentration et donc l'apport de matière sont identiques dans les trois cas de figures.

| Paramètres constants | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| Température de substrat | 500 °C |
| Température de l'étuve | 200 °C |
| Concentration | 0,05 M |
| Débit d'oxygène | 0,5 l/h |
| Temps de dépôt | 30 min |
| Fréquence d'injection | 2 Hz |
| Temps d'ouverture | 2 ms |
| Référence échantillon | Pression totale (Pa) |
| Z4 | 20 |
| Z5 | 75 |
| Z6 | 260 |

Tableau III. 6. Conditions des dépôts de films Z4, Z5 et Z6. : Influence de la pression totale.

II. 2. 1. Structure des films

Les Diffractogrammes de DRX obtenus sur des films de zircon Z4, Z5 et Z6 déposés sur des substrats de silicium à différentes pressions totales (20, 75 et 260 Pa, respectivement), sont présentés sur la figure III.15.

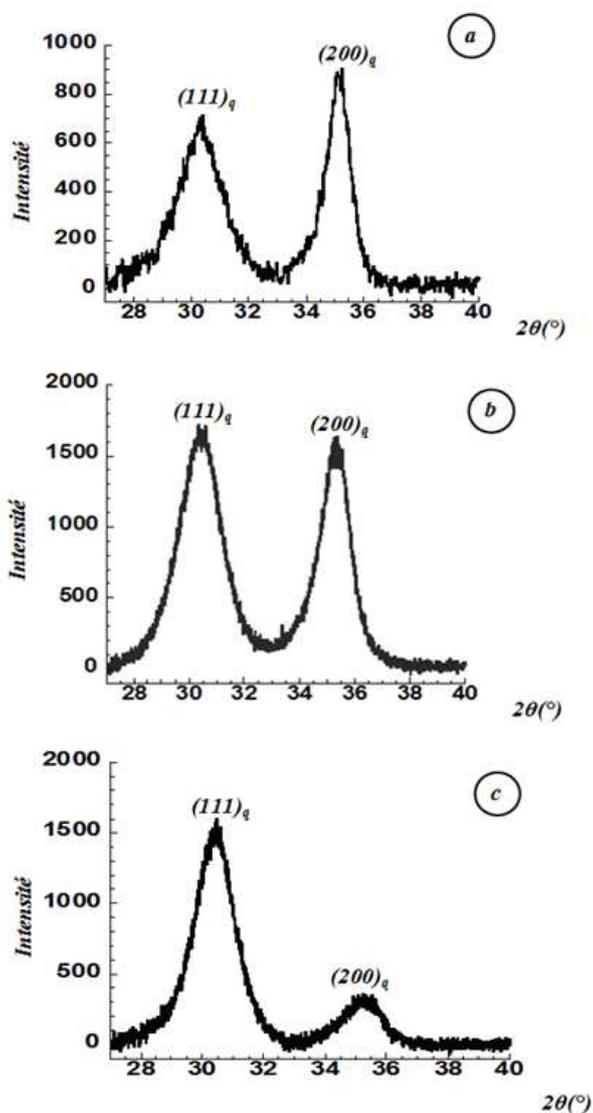


Figure III. 15. Diffractogrammes de DRX des films (a) Z4, (b) Z5 et (c) Z6. Particularité : influence de la pression totale dans le réacteur.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

Les films de zircone Z4, Z5 et Z6 ont une structure totalement quadratique caractérisée par les deux pics de diffraction $\{111\}$ et $\{200\}$. Les diffractogrammes de DRX représentent une diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction $\{111\}$ ce qui implique une légère augmentation de la taille moyenne de grain 5,4 , 5,7 et 6,3 nm pour des films élaborés respectivement à 20, 75 et 260 Pa.

II. 2. 2. Morphologie et épaisseur des films

II. 2. 2. 1. Morphologie

Les images des films de zircone Z4, Z5 et Z6 sont présentées sur la planche ci-dessous (figure III.16).

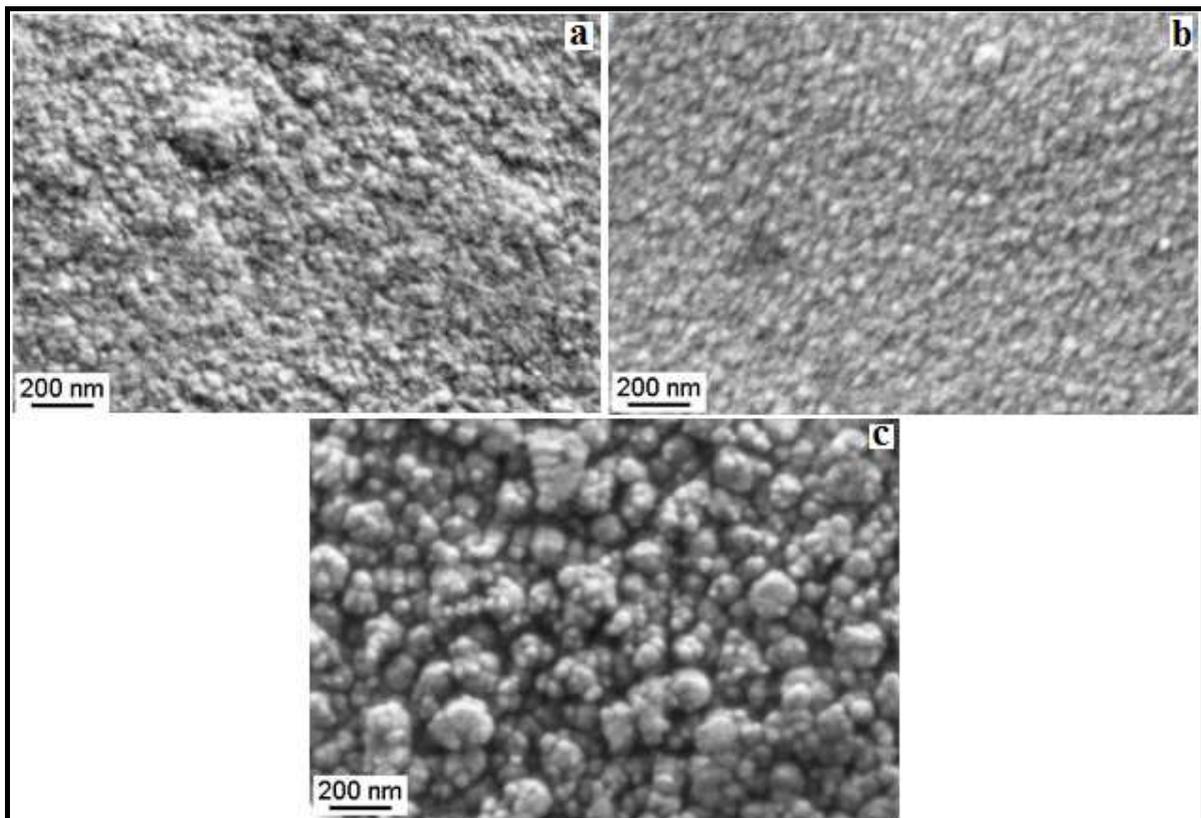


Figure III. 16. Images de MEB-FEG des films de zircone déposés à différentes pressions totales (a) 20 Pa, (b) 75 Pa et (c) 260 Pa. Particularité : Morphologie.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

D'après ces images nous constatons que les dépôts présentent une grande uniformité en surfaces (lisses et denses), ils sont composés de petites cristallites pour ceux qui ont été déposés à basse pression totale (figure III.16.a et b). Au contraire, le film Z6 déposé à 260 Pa possède une surface plus rugueuse et visiblement moins dense avec des agglomérats de cristallites disjoints.

Le film dense de zircone (échantillons Z4 et Z5) déposé à basse pression a très certainement été obtenu par la coalescence des ilots voisins. Cependant, le film déposé à 260 Pa est obtenu par la croissance de petits noyaux qui n'ont pas eu le temps nécessaire pour former des ilots ce qui explique l'empilement des cristallites sous forme des agglomérats indépendant présentant des écarts plus ouverts (figure III. 16.c).

II. 2. 2. 2. Epaisseurs des films

Les observations en section transverse des films de zircone ont été réalisées afin de déterminer précisément leurs épaisseurs.

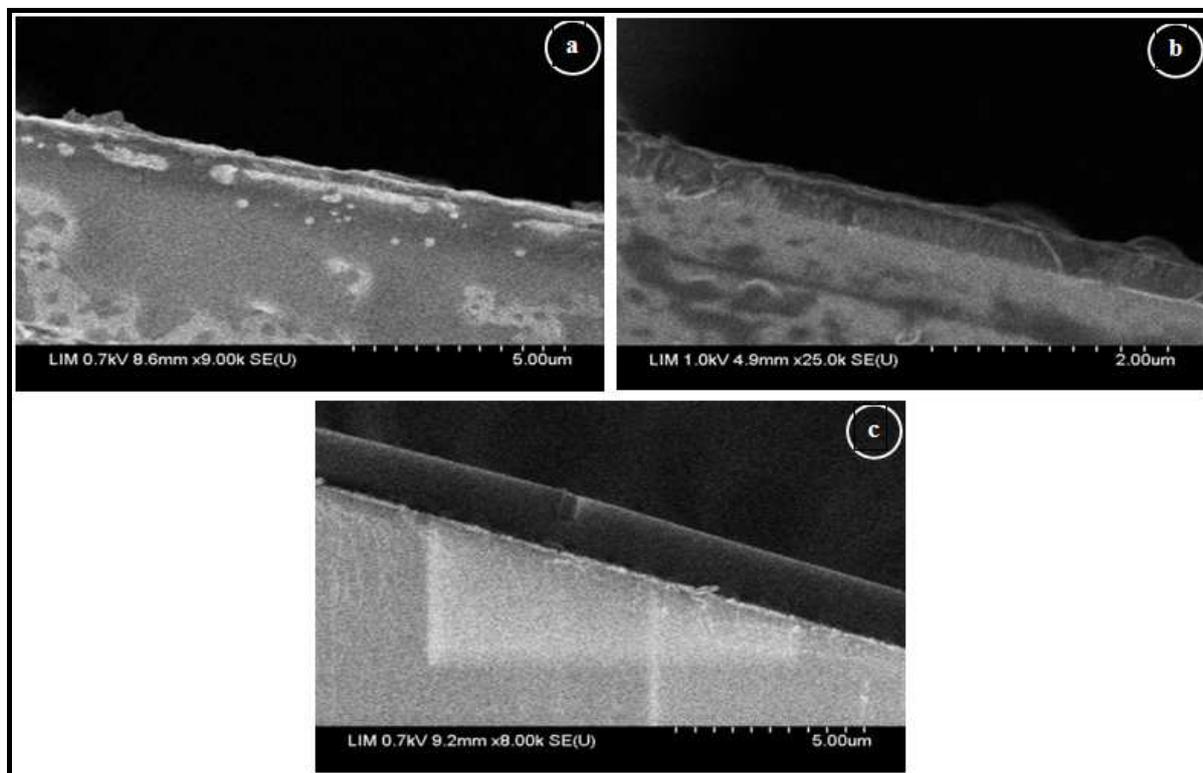


Figure III. 17. Images MEB-FEG des films de zircone déposés à différentes pressions totales (a) 20 Pa, (b) 75 Pa et (c) 260 Pa, respectivement (section transverse).

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

Les épaisseurs de films déposées à 20, 75, 260 Pa sont de 324 nm, 400 nm et 2 μm , respectivement (Figure III.17). Cette épaisseur est directement reliée à la pression totale dans la chambre de réaction comme le montre la figure III.18. Ce résultat est tout à fait logique puisque le temps de séjour augmente avec la pression totale dans le réacteur. Les espèces réactives ont donc plus de temps pour venir se décomposer sur la surface chauffée du substrat et contribuer de la sorte à la croissance du film.

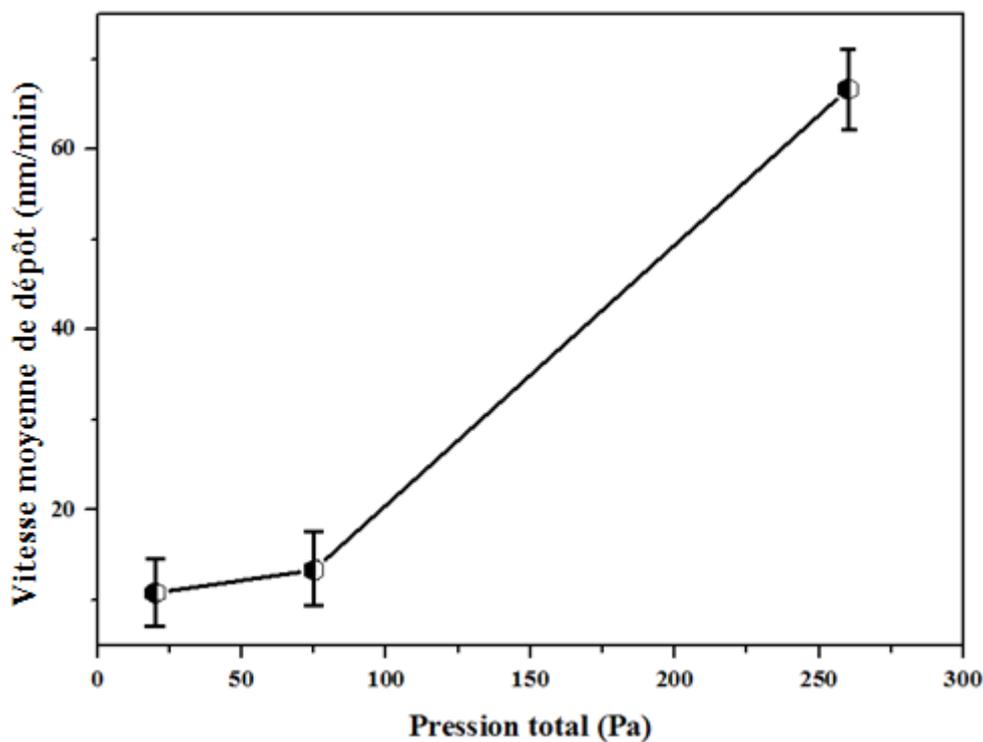


Figure III. 18. Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale.

D'après la figure III.18, la vitesse de dépôt de la zircone sur le substrat de silicium a connu une légère augmentation de 10,8 - 13,34 nm/min pour les basses pressions totales 20 - 75 Pa, respectivement. La vitesse de dépôt croît très rapidement avec l'augmentation de la pression totale dans la chambre à quartz du réacteur. Pour des pressions plus élevées, 260 Pa, cette vitesse de dépôt a été environ 6 fois plus élevée en comparaison avec celles déposées à basses pressions 20 et 75 Pa.

II. 2. 3. Analyse de la texture cristallographique

A partir des diffractogrammes de DRX, figure III.15, des films déposés Z4, Z5 et Z6, nous pouvons constater que les films présentent une orientation préférentielle car l'évolution de l'intensité relative des pics de diffraction nous fournit des indications sur l'existence d'une texture cristallographique dans les trois films de zircone. Les intensités relatives de deux pics d'une zircone quadratique non texturée, $\{111\}$ et $\{200\}$ sont respectivement 100 et 25 et par suite le rapport d'intensité théorique est de 4. Sur la figure III.15, les rapports d'intensité résultants des pics $\{111\}$ et $\{200\}$ des films élaborés ne sont pas en accord avec cette valeur théorique (le rapport d'intensité est de 0,8 et 1 pour Z4, Z5, respectivement). Cela suggère que les films déposés à basse pression sont fortement texturés selon la direction $\{200\}$. D'ailleurs, le film déposé à 260 Pa ne montre pas d'effet notable de texture car le rapport d'intensité est de 4,6. Ceci vient conforter l'idée que l'augmentation de la pression dans l'enceinte réactionnelle du substrat réduit l'effet de texture.

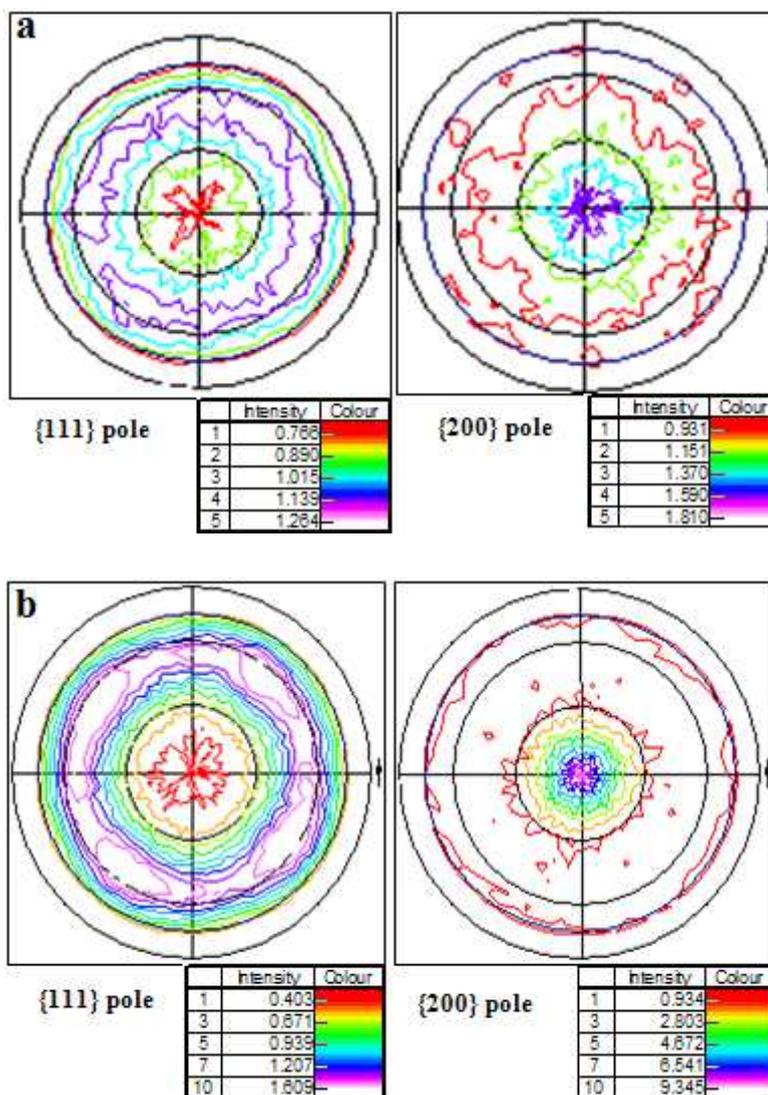
Pour confirmer les observations et les constatations mentionnées dessus, des figures de pôles ont été réalisées pour les deux familles de plans $\{111\}$ et $\{200\}$ avec des positions de Bragg 2θ variant de $30,3^\circ$ et $35,4^\circ$, respectivement. A partir de figures de pôles, une caractérisation quantitative de la texture observée a été définie par un rapport spécifique d'intensité de deux familles de plans $\{200\}$ et $\{111\}$. Lorsque la pression de dépôt atteint 75 Pa, les figures de pôles montrent une hausse du rapport d'intensité de $\{200\}$ par $\{111\}$. L'intensité maximale sur la figure de pôles de la famille de plans $\{200\}$ est localisée au centre, présentant une texture de type fibre, correspondant à la direction $\{100\} \langle 100 \rangle$.

Les résultats révèlent qu'à basse pression de dépôt (20-75 Pa), les cristallites ont tendance à croître suivant leur orientation préférentielle $\{100\} \langle 100 \rangle$ comme représentée par le pic de diffraction de la famille de plans $\{200\}$ sur le diffractogramme DRX, ainsi que sur les figures de pôles (figure III.19.a et b). Une fois la pression de dépôt augmentée au-delà de 260 Pa, les cristallites continuent à croître arbitrairement sans aucune orientation préférentielle (figure III.19.c). Toutes ces observations ont montré la présence d'une texture bien prononcée selon l'orientation $\langle 100 \rangle$ correspondant à l'alignement des colonnes de croissance au cours de la croissance par MOCVD de films de zircone déposées à faible

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

pression totale dans l'enceinte réactionnelle. La texture des films de zircone selon la direction $\langle 100 \rangle$ est déjà très marquée pour les films minces (Z4 et Z5).

[Ben Amor1998] a montré dans leur étude portant sur des films de zircone déposés par r.f. magnétron, que l'intensité de plans $\{200\}$ baissait avec l'augmentation de la pression de pulvérisation et que les cristallites avait tendance à s'orienter selon la direction $\langle 111 \rangle$ ce qui est cohérent avec les résultats obtenus dans notre étude. Généralement, le dépôt sous haute pression totale entraine des collisions entre les molécules du précurseur et les ions d'azote existant dans le milieu réactionnel. Ce phénomène de collisions perturbe la trajectoire habituelle des molécules injectées et minimise leur énergie cinétique en arrivant à la surface ce qui conduit à une distribution aléatoire non orientée (voir Figure III.20).



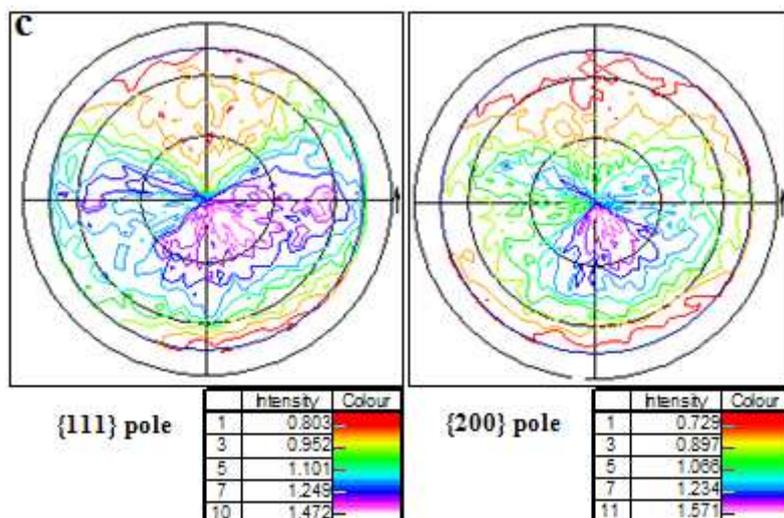


Figure III. 19. Figures de pôles $\{111\}$ et $\{200\}$ pour les films de zircon déposés à différentes pressions totales dans l'enceinte de réaction ; (a) 20 Pa (b) 75 Pa et (c) 260 Pa.

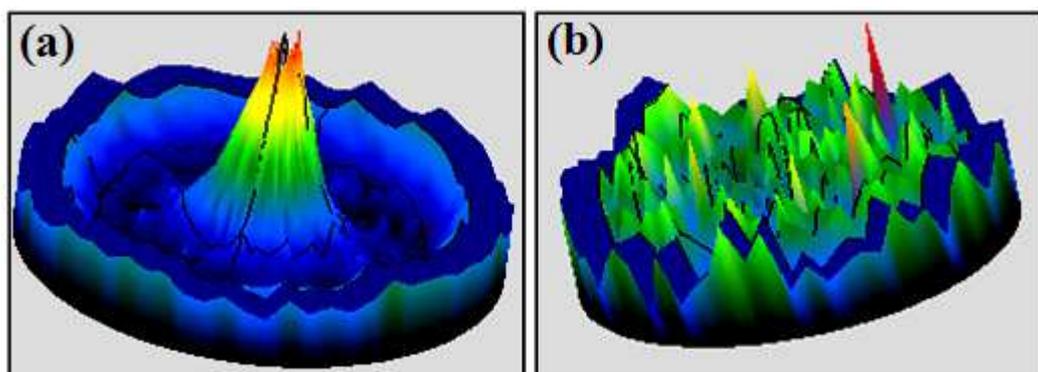


Figure III. 20. Figures de pôles selon l'orientation $\langle 200 \rangle$ pour les films de zircon déposés à différentes pressions totales dans l'enceinte de réaction : (a) 75 Pa et (b) 260 Pa.

II. 2. 4. Détermination de contraintes résiduelles

Dans les analyses de texture, nous avons constaté que l'effet d'anisotropie est moins marqué pour la famille de plans $\{111\}$. C'est d'ailleurs pour cette raison que nous avons retenu la famille de plans $\{111\}$ pour l'analyse des contraintes résiduelles avec la méthode « $g\text{-sin}^2\psi$ ». Le tableau III.7 fait l'inventaire des valeurs de contraintes résiduelles et de croissances des trois films Z4, Z5 et Z6.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

| <i>Pression (Pa)</i> | $\sigma_{\text{résiduelle}}$ (MPa) | $\sigma_{\text{croissance}}$ (MPa) |
|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 20 | 700±70 | -310 |
| 75 | 900±60 | -85 |
| 260 | 2100±150 | 1110 |

Tableau III. 7. Contraintes résiduelles déterminés par DRX et estimation de contraintes de croissance pour les films de zircone Z4, Z5 et Z6.

Le tableau III.7 montre la relation entre les contraintes (résiduelles et de croissance) et la pression totale de dépôt. Les niveaux de contraintes résiduelles de traction augmentent proportionnellement avec la pression totale. Le film déposé à 20 Pa présente l'échantillon le moins contraint avec une valeur de 700 MPa.

Le tableau III.8, nous donne une idée générale sur les principales caractéristiques des films de zircone réalisés.

| <i>Pression totale de dépôt</i> | <i>20 Pa</i> | <i>75 Pa</i> | <i>260 Pa</i> | |
|---|---------------|---------------|---------------|-------------|
| <i>Intensité de diffraction</i> | <i>(111)q</i> | 710 | 1720 | 1610 |
| | <i>(200)q</i> | 910 | 1620 | 375 |
| <i>Angle de diffraction 2θ (°) (111)q</i> | 30,276 | 30,321 | 30,33 | |
| <i>Taille de cristallite (nm)</i> | 5,4 | 5,7 | 6,3 | |
| <i>Épaisseur (µm)</i> | 0,324 | 0,4 | 2 | |

Tableau III. 8. Intensité de diffraction, angle de diffraction, taille de cristallite et épaisseur en fonction de la pression totale de dépôt.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

Les films de zircone ont été déposés à une température de 500°C, ce qui signifie que les contraintes thermo-élastiques sont supposées identiques dans tous les films (~1 GPa). Le niveau de contraintes de croissance pour les films de zircone déposés par MOCVD est associé, comme on l'a vu précédemment (§ II.1.4 de ce chapitre), à des changements microstructuraux, à savoir, la morphologie, la texture, la taille de cristallites et les impuretés. Certains auteurs, tels que [Nix1999, Hoffman1976, Sheldon2005] suggèrent que l'amplitude de la contrainte de traction est liée à la taille de cristallites observée dans les premiers stades de la croissance. Dans notre cas, la contrainte résiduelle de traction est indépendante de la taille de cristallites comme indiqué dans le tableau III.8.

D'autres facteurs de grande importance peuvent participer à l'amplification de contraintes de traction. La valeur de la contrainte résiduelle totale a pour origine une compétition entre les différents mécanismes générateurs de contraintes. La transition du niveau de contraintes de croissance observée sur le tableau III.7 peut être interprétée par un renforcement et/ou affaiblissement de ces mécanismes avec l'épaisseur des films. Par exemple, la rugosité du film augmente avec l'épaisseur du film comme on l'a vu sur la figure III.16, ce qui rend la coalescence de cristallites plus active, menant ainsi potentiellement à une augmentation des contraintes de traction (voir tableau III.7) [Seel2003, Carroll2007].

II. 2. 5. Conclusion partielle

L'impact de la pression totale de la réaction sur le film déposé se résume ainsi :

- * L'augmentation de la pression totale de dépôt permet d'augmenter le temps de séjour des espèces réactives dans le réacteur MOCVD et donner le temps nécessaire pour la décomposition sur la surface chauffée du substrat. Elle contribue à la croissance du film de zircone. A titre d'exemple, l'échantillon Z4 déposé à 20 Pa mesure 324 nm d'épaisseur alors que celui déposé à 260 Pa (Z6) fait 2 µm d'épaisseur.

- * Le niveau des contraintes résiduelles de tension augmente proportionnellement avec la pression totale de la réaction MOCVD, il passe de +700 ±70 MPa à +2100 ±150 MPa pour 20 Pa et 260 Pa, respectivement. Cette augmentation ne peut pas être attribuée à l'effet de la taille des cristallites qui varie légèrement avec la pression totale (5,4 – 6,3 nm pour 20 et

260 Pa), mais à d'autres mécanismes tels que les impuretés ou les aspects morphologiques des films obtenus au cours de la croissance.

* Pour $P = 20$ Pa et $P = 75$ Pa, on observe la croissance de la zircone texturée dans la direction $\langle 100 \rangle$. A une pression plus élevée $P = 260$ Pa, les cristallites de la zircone continuent à croître arbitrairement sans aucune orientation préférentielle. L'intensité de diffraction des plans $\{200\}$ baisse avec l'augmentation de la pression, ce qui prouve que les cristallites peuvent avoir tendance à croître selon la direction $\langle 111 \rangle$ pour des pressions réactionnelles au-delà de 260 Pa.

III. Influence de la fréquence d'injection

Le dépôt des films de zircone avec notre réacteur MOCVD est assuré par injection des microgouttelettes de précurseur de zirconium en solution dans le cyclohexane. Les microgouttelettes seront injectées dans la zone d'évaporation, où elles s'évaporent instantanément en limitant les risques de décompositions des précurseurs. La fréquence d'injections, le nombre d'impulsions, ainsi que le temps d'ouverture de l'injecteur sont contrôlés à l'aide d'un programme piloté par un ordinateur. Ces paramètres vont modifier directement la concentration en précurseur de la phase gazeuse et la vitesse d'apport des espèces réactives, un peu comme le ferait un temps de dépôt différent par exemple.

La fréquence d'injection ainsi que le nombre des impulsions ont un impact sur la structure, l'épaisseur et la microstructure d'un film de $G_2Sb_2Te_5$ par exemple [Abrutis2008]. Afin d'identifier ces changements structuraux, nous allons procéder à l'élaboration des films de zircone Z7, Z8 et Z9 pour trois fréquences d'injection du précurseur de 10 Hz, 2 Hz et 0,8 Hz, respectivement. Le tableau III.9, récapitule les paramètres opératoires utilisés durant la phase du dépôt.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

| | <i>Fréquence d'injection « f »</i> | <i>Nombre des impulsions « n_p »</i> | <i>Temps de dépôt « t_d » (= n_p/f)</i> |
|-------------------------|--|--|---|
| <i>Z7</i> | <i>10 Hz</i> | <i>18000</i> | <i>30 min</i> |
| <i>Z8</i> | <i>2 Hz</i> | <i>18000</i> | <i>150 min</i> |
| <i>Z9</i> | <i>0,8 Hz</i> | <i>7200</i> | <i>150 min</i> |
| <i>Paramètres fixes</i> | | | |
| | <i>Pression Totale</i> | <i>100 Pa</i> | |
| | <i>Température de substrat</i> | <i>600 °C</i> | |
| | <i>Température de l'étuve</i> | <i>200 °C</i> | |
| | <i>Débit d'oxygène</i> | <i>2,3 l/h</i> | |
| | <i>Concentration</i> | <i>0,05 M</i> | |
| | <i>Temps d'ouverture</i> | <i>2 ms</i> | |

Tableau III. 9. Paramètres des dépôts de films de zircone Z7, Z8 et Z9.

III. 1. Structure des films

La figure III.21, présente les diffractogrammes de DRX (angles 2θ variant de 26° à 65°) pour les dépôts effectués sur le substrat de silicium avec différentes fréquences d'injection. Les diffractogrammes de DRX présentent une seule phase quadratique du ZrO_2 selon le fichier JCPDS 17-923 où les angles 2θ à $30,17^\circ$, $35,31^\circ$, $50,37^\circ$ et $59,72^\circ$ correspondent à la famille des plans $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ et $\{311\}$ respectivement. Néanmoins, les intensités de ces différents pics de diffraction varient d'un film à un autre (en changeant la fréquence d'injection), tandis que ce paramètre n'a aucune influence sur la stabilité de la phase quadratique puisque la phase monoclinique n'est jamais présente sur les diffractogrammes.

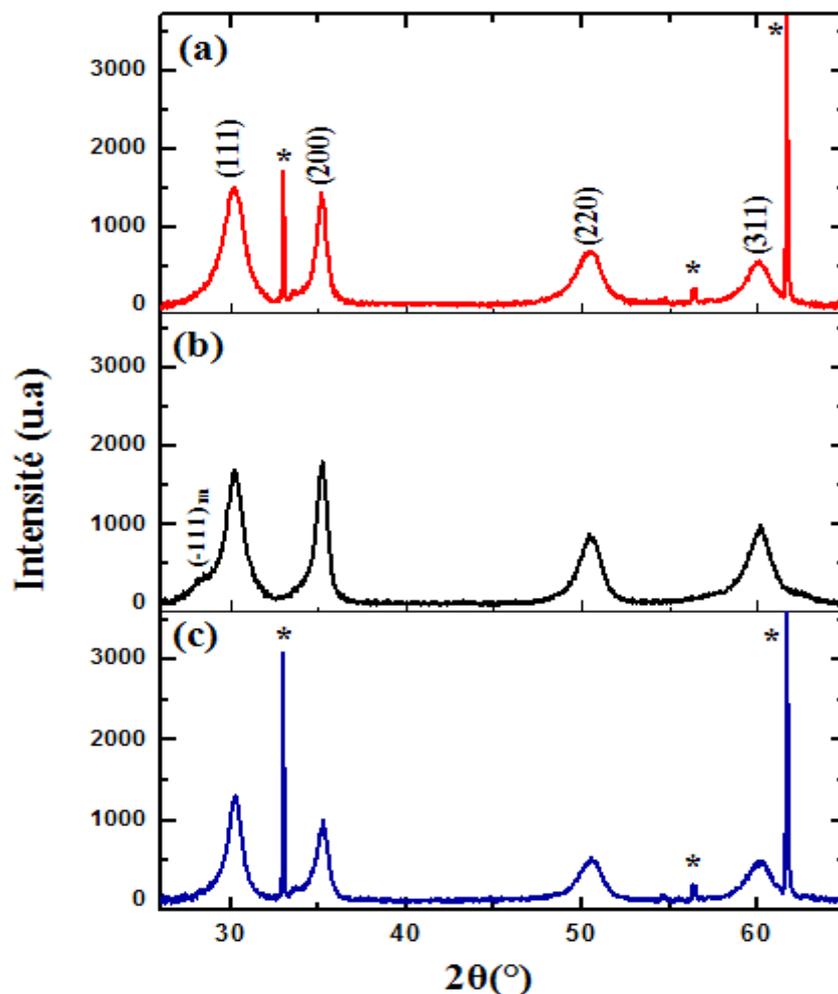


Figure III. 21. Diffractogrammes de DRX des films de zirconium déposés sur de substrats de silicium à différentes fréquences d'injections, (a) 10 Hz, (b) 2 Hz et (c) 0,8 Hz. * pic du substrat de Si.

La taille des cristallites pour les films de zirconium Z7, Z8 et Z9 obtenus à $f=10$ Hz, $f=2$ Hz et $f=0,8$ Hz, respectivement, a été déduite directement des diffractogrammes de DRX à partir du pic $\{111\}$, le pic le plus intense, en appliquant la méthode de Scherrer. Nous avons constaté que la taille de cristallites était de 5,6 nm, 7,4 nm et 8,8 nm pour respectivement des fréquences d'injections de 10 Hz, 2 Hz et 0,8 Hz. La taille de cristallites est donc influencée par la fréquence d'injection et une augmentation du paramètre f favorise l'obtention de cristallites de petites tailles.

III. 2. Morphologie et épaisseur des films

L'impact de la fréquence d'injection sur la vitesse de dépôt et la morphologie des films de zircone a été observé pendant cette étude. Les images, figure III.22, présentent la section transverse des films de zircone déposés pour les différentes fréquences d'injection.

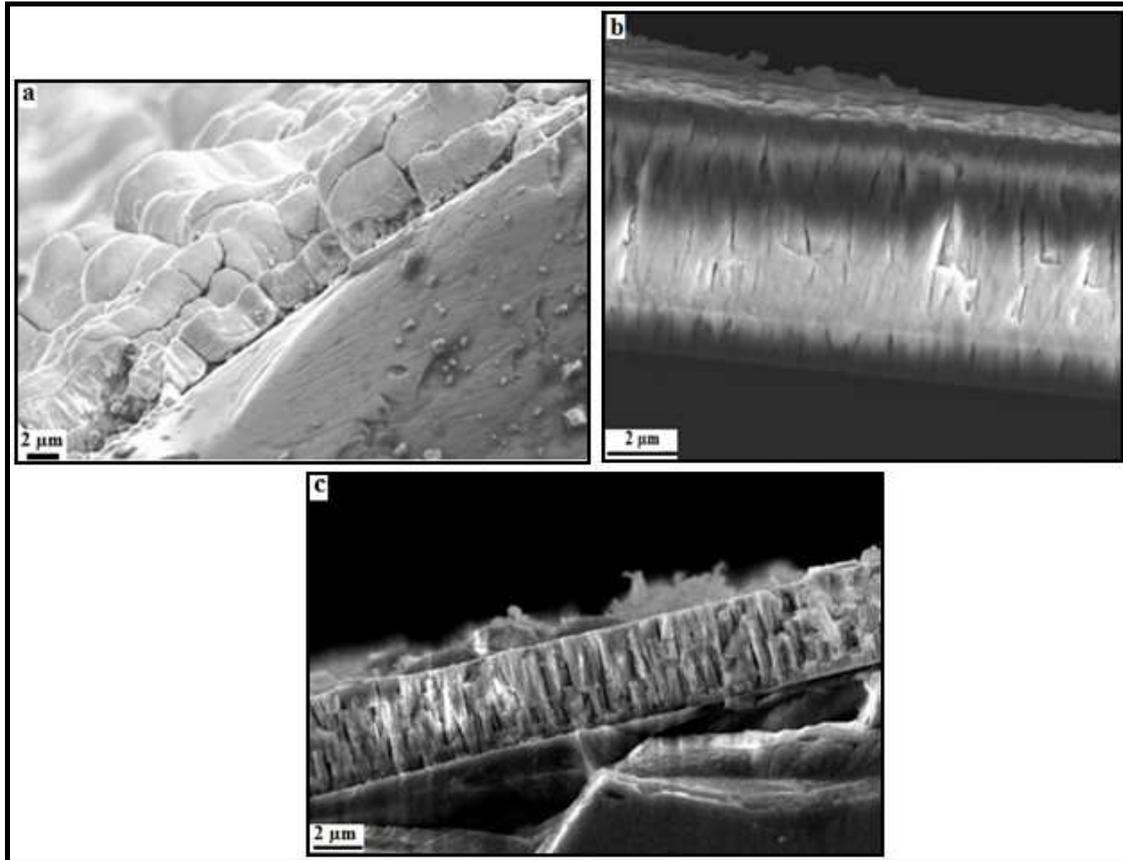


Figure III. 22. Epaisseur des films de zircone déposés à (a) 10 Hz, (b) 2 Hz et (c) 0,8 Hz.

Les films de zircone déposés ont une épaisseur micrométrique ; 6 μm , 8 μm et 4 μm pour 10 Hz, 2 Hz et 0,8 Hz ; respectivement. En tenant compte des conditions de dépôt, tableau III.9, les épaisseurs de films dépendent effectivement de la fréquence d'injection, ainsi que du nombre d'impulsions. En fixant le nombre d'impulsions, nous pouvons constater que la vitesse de croissance instantanée, τ , évolue rapidement en modulant la fréquence d'injection. Pour un temps de dépôt donné, la figure III.23 montre l'effet de cette fréquence sur l'évolution de la vitesse de dépôt.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

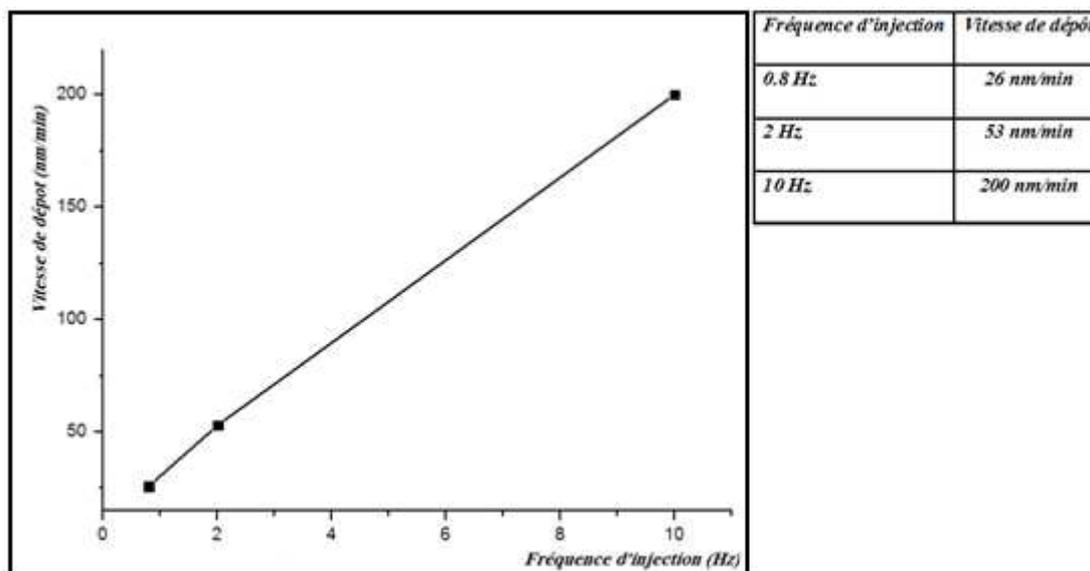


Figure III. 23. Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la fréquence d'injections.

Les différences observées dans les vitesses de dépôt (évaluées en fonction de la fréquence), montre que plus l'injection est rapide, plus vite le film croît vite. Ce procédé permet donc par la modulation de la fréquence d'injection, de déposer la même épaisseur en moins de temps, et ce, sans modifier les autres paramètres du procédé. Par exemple, pour déposer un film de zircone de 1 μm d'épaisseur il faut 5 min de temps de dépôt pour une fréquence de 10 Hz, tandis que pour une faible fréquence d'injection, 2 Hz et 0,8 Hz, la durée de dépôt sera 4 fois et 8 fois plus importante que celle nécessaire à 10 Hz. Cependant, les différences de vitesses de dépôt peuvent influencer la morphologie des films de zircone obtenus. Pour de faibles fréquences d'injection, l'arrivée des espèces réactives à la surface du substrat est si réduite que cela contribue à l'amélioration de la cinétique des réactions de désorption en concurrence avec les réactions d'adsorption.

Avec une vitesse de dépôts élevée, l'efficacité des mécanismes d'adsorption et de désorption du précurseur sur la surface du substrat de silicium est amoindrie. Sur la figure III.22, on voit nettement la faible adhérence du film de zircone déposé à 10 Hz (a) par rapport à ceux déposées à 2 Hz et 0,8 Hz (b et c). Ceci prouve que le flux d'espèces qui arrive en surface du substrat peut influencer la structuration et l'adhésion des cristallites du film déposé.

D'autre part, le changement de la fréquence d'injection peut influencer l'organisation et la structuration du film au moment de la croissance. La figure III.24 nous montre la croissance colonnaire bien organisée pour le film de zircone déposée à faible fréquence de 0,8 Hz.

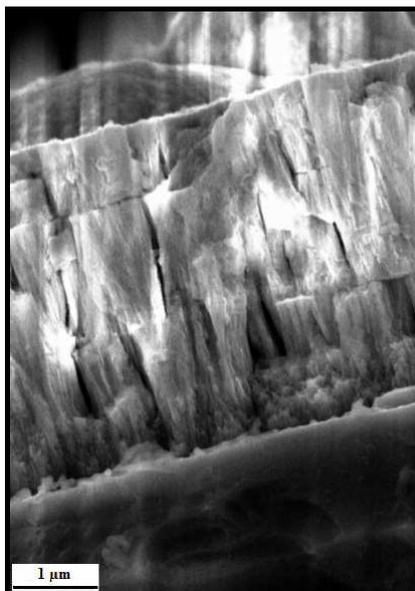


Figure III. 24. Croissance colonnaire du film de zircon déposé à faible fréquence d'injection (0,8 Hz).

Les micrographies des surfaces obtenues au MEB-FEG présentées sur la figure III.25, montre l'aspect morphologique des films déposés à différentes fréquences d'injection. Pour des fréquences d'injection de 2 Hz et 10 Hz, on observe des agglomérats de cristallites faiblement liés entre eux dont la taille varie de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres, respectivement. L'état de surface de films de zircon devient de plus en plus rugueux en augmentant la fréquence d'injection, par exemple, sur les figures III.25.a et III.22.a, nous observons aisément des empilements des agglomérats qui s'entassent aléatoirement ainsi que la présence de cavités au sein du film. Le faïençage observé sur la figure III.25.b, est une conséquence de l'augmentation de l'épaisseur du film déposé 8 µm.

Après refroidissement du film de zircon déposée, $T_{\text{dépôt}} \rightarrow T_{\text{ambiante}}$, ce dernier a subi des changements morphologiques suite à la création d'un certain nombre d'espacements entre les colonnes de croissance due essentiellement à la différence de coefficient de dilatation thermique entre la zircon et le substrat de silicium et la faible cohésion entre les cristallites.

À partir d'une certaine épaisseur critique les espacements entre les différentes colonnes de croissance s'accroissent et créent des craquelures sur la surface supérieure du film de zircon comme le cas du film Z8.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

Tandis que pour le film déposé à basse fréquence d'injection 0,8 Hz, les cristallites sont bien soudées donnant une surface lisse sans aucune indication de fissuration ou de décollement.

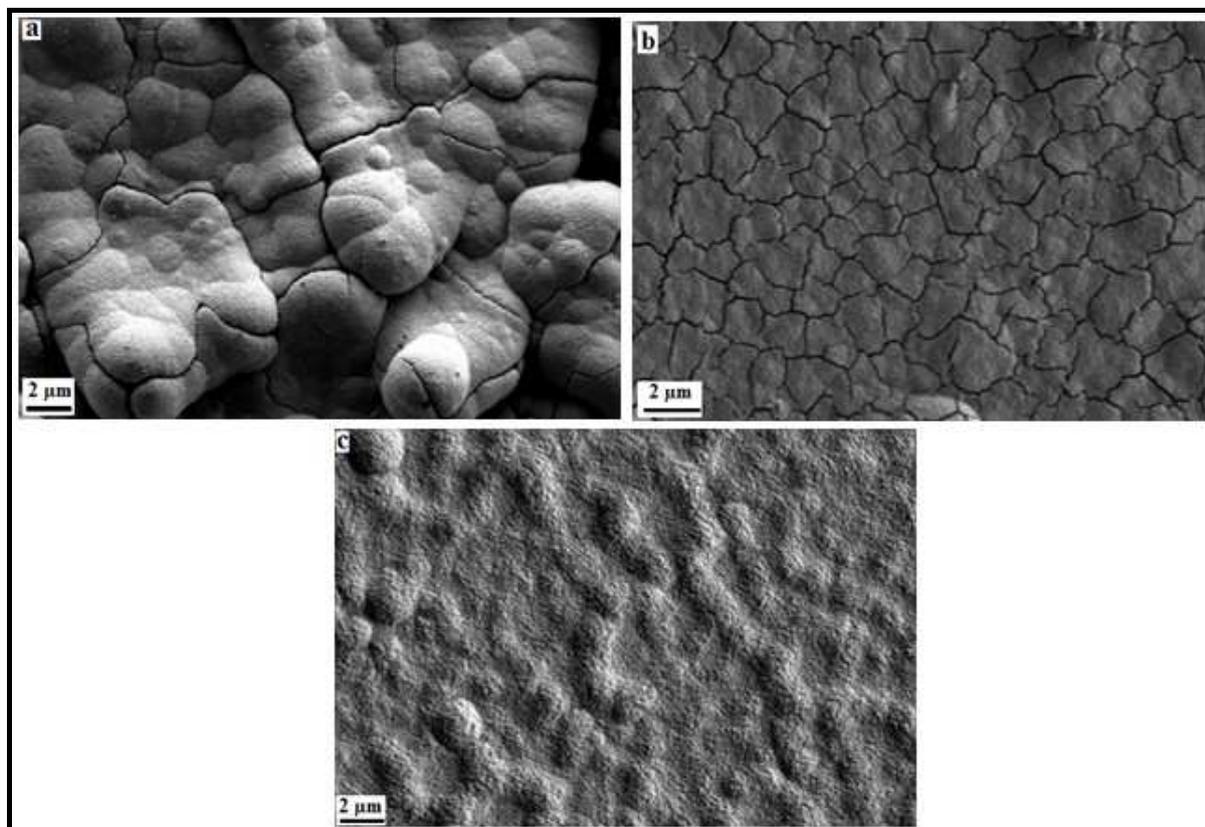


Figure III. 25. Morphologies de surfaces de films déposés à, (a) 10 Hz, (b) 2 Hz et (c) 0,8 Hz.

III. 3. Analyse de la texture cristallographique

A partir des diffractogrammes de DRX, l'anisotropie cristalline des films de zircone peut être estimée à partir du facteur d'orientation défini précédemment en tenant compte de différents pics de diffraction de films de zircone $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ et $\{311\}$. La valeur du facteur d'orientation de la famille $\{200\}$ est calculée à partir de l'intensité des pics de films préparés à différentes fréquences d'injection, illustrés sur la figure III.26. La valeur de $F\{200\}$ marque une légère augmentation de 0,2 à 0,25 avec l'augmentation de la fréquence d'injection de 0,8 Hz à 10 Hz. Ceci suggère clairement que l'influence de la fréquence d'injection sur

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

l'orientation préférentielle n'est pas très importante. Les diffractogrammes de DRX ne fournissent que des informations de base sur l'effet de texture, mais ne décrit pas l'état exact de l'orientation de cristallites dans les films déposés.

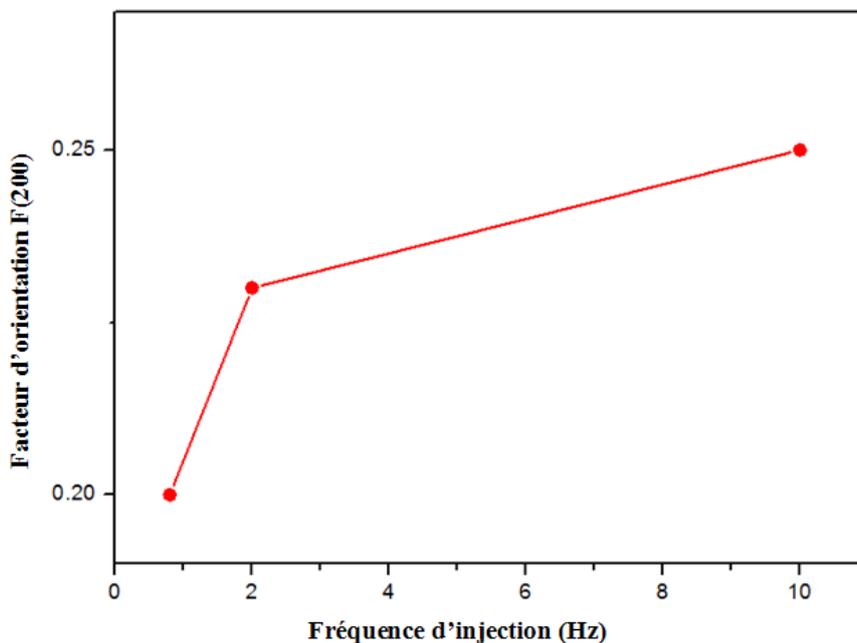


Figure III. 26. Variation du facteur d'orientation du plan (200) en fonction de la fréquence d'injection.

Des figures de pôles pour les deux familles de plans $\{111\}$ et $\{200\}$, ont été construites pour les films de zircon déposés à différentes fréquences d'injection.

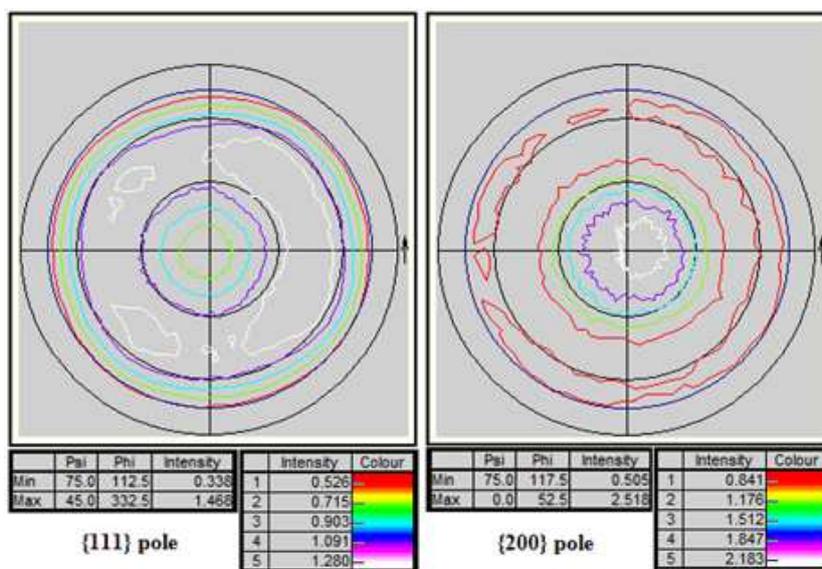


Figure III. 27. Figures de pôles des familles de plans $\{111\}$ et $\{200\}$ pour le film de zircon déposé à 0,8 Hz.

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

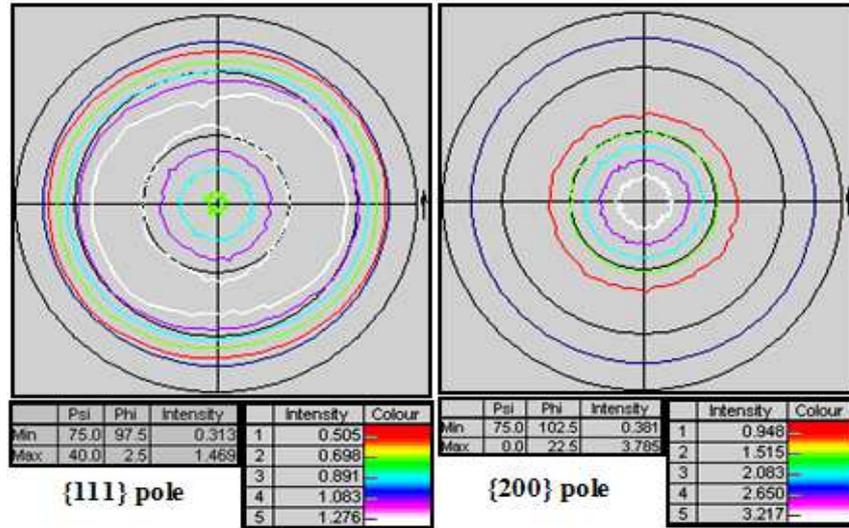


Figure III. 28. Figures de pôles des familles de plans $\{111\}$ et $\{200\}$ pour le film de zircon déposé à 2 Hz.

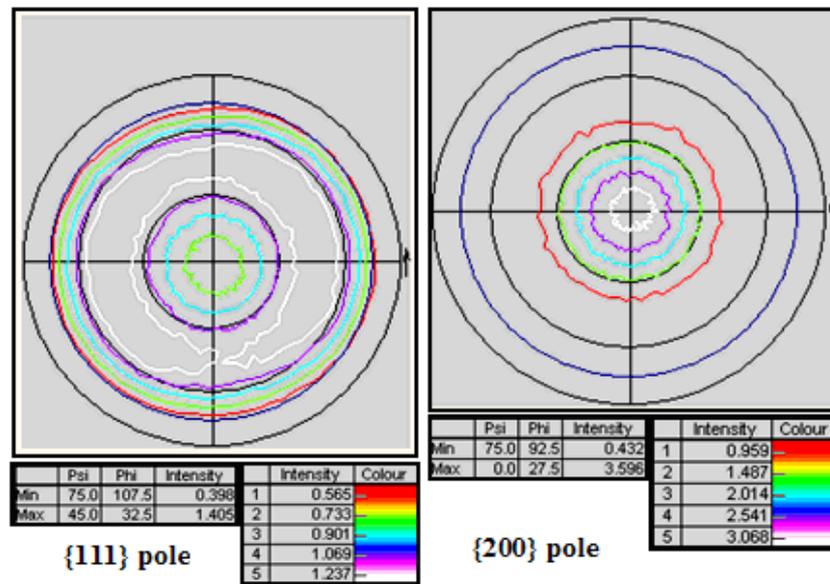


Figure III. 29. Figures de pôles des familles de plans $\{111\}$ et $\{200\}$ pour le film de zircon déposé à 10 Hz.

L'anisotropie cristalline peut être obtenue directement à partir des figures de pôles illustrées sur les figures III.27-29. D'après les figures de pôles correspondants aux différentes fréquences d'injections, les rapports des intensités $\left(\frac{I_{\max}}{I_{\min}} \right)$ pour l'orientation $\{111\}$ marque une faible variation, de 3,6 à 4,6 avec la fréquence d'injection. De même, la texture de fibre localisée à environ $40-45^\circ$ en ψ sur les figures des pôles $\{111\}$ avec une répartition des

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

intensités diffuses, nous signale que les cristallites de zircon sont plus ou moins orientées selon l'orientation $\{111\} \langle 100 \rangle$. Les figures de pôles de l'orientation $\{200\}$ montrent une texture fibreuse quelle que soit la fréquence et que le rapport des intensités évolue considérablement avec la modulation de la valeur de la fréquence. Pour des fréquences de 10 à 2 Hz, le rapport est de 8,4 à 10, respectivement. Par contre, pour 0,8 Hz ce rapport est presque proportionnel avec celui de l'orientation $\{111\}$, ce qui prouve qu'avec l'augmentation de la fréquence d'injection, l'orientation des cristallites de zircon selon l'orientation $\{100\} \langle 100 \rangle$ devient de plus en plus prépondérante.

Les figures de pôles en 2,5 D montrent un seul pôle selon la direction normale au plan du substrat $\langle 100 \rangle$ dont l'intensité et son étendu dépendent de la fréquence d'injection comme le montre la figure III.30. L'étendu du pôle est beaucoup moins réduite pour les fréquences de 2 Hz et 10 Hz ce qui signifie que pour des fréquences élevées, la distribution des orientations de la plupart des cristallites sont plus diffuse selon la normal de la figure de pôles. Par ailleurs, dans le cas des dépôts réalisés à 0,8 Hz, les cristallites qui s'alignent et se resserrent selon la normale de la figure de pôles sont plus nombreux et par suite l'effet de texture est plus marqué.

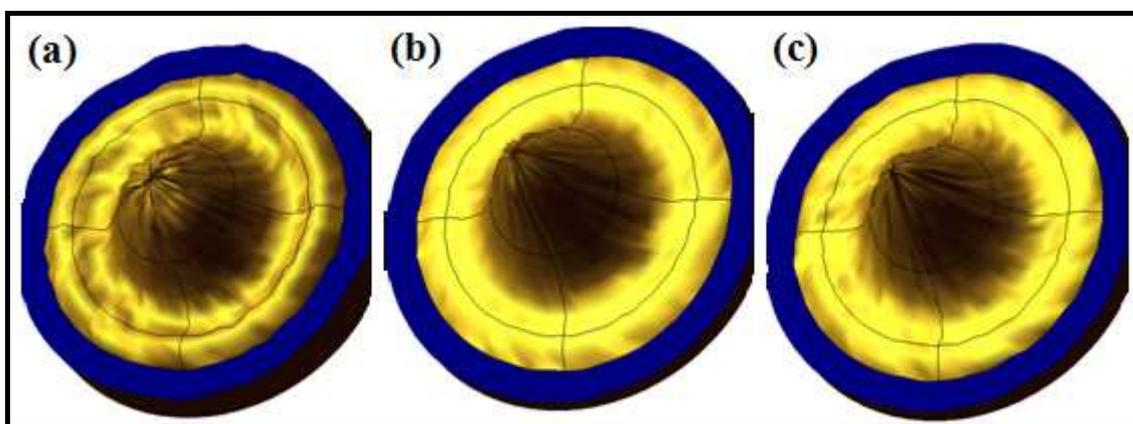


Figure III. 30. Orientation préférentielle $\{200\}$ pour les films de zircon déposés ; (a) 0,8 Hz, (b) 2 Hz et (c) 10 Hz.

III. 4. Détermination des contraintes résiduelles

L'évolution des contraintes résiduelles dans les films d'oxydes a fait l'objet de divers travaux de recherches scientifiques mettant principalement l'accent sur des films minces,

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

c'est-à-dire, des films dont l'épaisseur est largement inférieure à celle du substrat [Hanabusa2004, Zhao2002], à quelques exceptions près [Freund2003, Nix1989]. Dans la présente étude, nous allons évaluer l'évolution de l'état des contraintes résiduelles à travers l'épaisseur des films de zircon. Les deux méthodes de diffraction des rayons X, méthode conventionnelle des « $\sin^2\psi$ » et méthode en faible incidence « $g\text{-}\sin^2\psi$ », ont été utilisées pour étudier la dépendance de l'état de contrainte de l'épaisseur de films de zircon déposés à différentes fréquences d'injections. Les mesures de diffraction ont porté sur la famille des plans {111} faiblement texturée. La détermination des contraintes résiduelles au voisinage de la surface superficielle du film de zircon nécessite l'utilisation de la méthode $g\text{-}\sin^2\psi$ avec un faible angle d'incidence 2° . La profondeur de pénétration « τ », définie par l'expression (2.24) chapitre II § I.5.3.2, est fonction de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur la surface de l'échantillon et du coefficient d'absorption massique du matériau analysé, $\mu (\text{ZrO}_2) = 568,33 \text{ cm}^{-1}$. Pour un angle de 2° , la profondeur « τ » est de l'ordre de 600 nm environ avec un angle de Bragg de l'ordre de 30° . De même, pour la détermination des contraintes résiduelles dans les films internes nous avons effectué des mesures avec la méthode conventionnelle des $\sin^2\psi$ dont l'angle d'incidence θ est de $15,14^\circ$ correspondant à la famille de plans {111} de la phase quadratique de zircon et où la profondeur de pénétration est de l'ordre de $4 \mu\text{m}$.

Quinze pics de la famille de plans {111} ont été enregistrés, en inclinant la surface de l'échantillon de différents angles ψ par rapport au faisceau incident (ψ varie de -60° à $+60^\circ$). Pour déterminer la position exacte en 2θ de chaque pic de diffraction, la méthode de lissage nommée « parabola fitting » a été employée. La figure III.31 illustre la variation des contraintes résiduelles à travers l'épaisseur des films de zircon.

D'après les résultats présentés sur la figure III.31, les contraintes résiduelles sont fortement dépendantes de l'épaisseur du film mais aussi de la profondeur de pénétration. Quelle que soit la profondeur τ , les films les moins épais sont les plus contraints pour une même température de dépôt et donc des niveaux de contraintes thermo-élastiques comparables. On suppose par ailleurs que les contraintes résiduelles sont partiellement relaxées avec l'augmentation de l'épaisseur du film de zircon. Ainsi, pour une profondeur de pénétration de 600 nm, au voisinage de la surface, les contraintes résiduelles sont en « tension » et leur niveau décroît avec une augmentation de l'épaisseur du film de zircon. Elles passent de 520 MPa pour une épaisseur de $4 \mu\text{m}$, à 45 MPa pour une épaisseur plus élevée de $8 \mu\text{m}$.

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

Dans les modèles proposés par Nix et Hoffman [Nix1989, Hoffman1976], les contraintes résiduelles en tension sont expliquées par l'attraction mutuelle entre les colonnes de croissance (ou cristallites) au niveau de joints de cristallites. Sur la figure III.25.c, nous avons vu que le film de zircon Z9 déposé à 0,8 Hz possède une morphologie de surface assez dense dont l'espacement entre les colonnes de croissance est équivalent à la distance inter-réticulaire ou quasiment nulle ce qui favorise la multiplication des joints de cristallites et l'intensification des contraintes résiduelles de traction (520 MPa). Cependant, avec l'augmentation de l'épaisseur du film de zircon (Z8 et Z7) la hauteur des colonnes de croissance augmente d'où un espacement inter-colonnaire qui devient plus grand que la distance inter-réticulaire idéale ce qui affaiblit à son tour la densité entre les différentes colonnes de croissance (figure III.25.a-b) et entraîne la relaxation des contraintes résiduelles de traction (45 MPa).

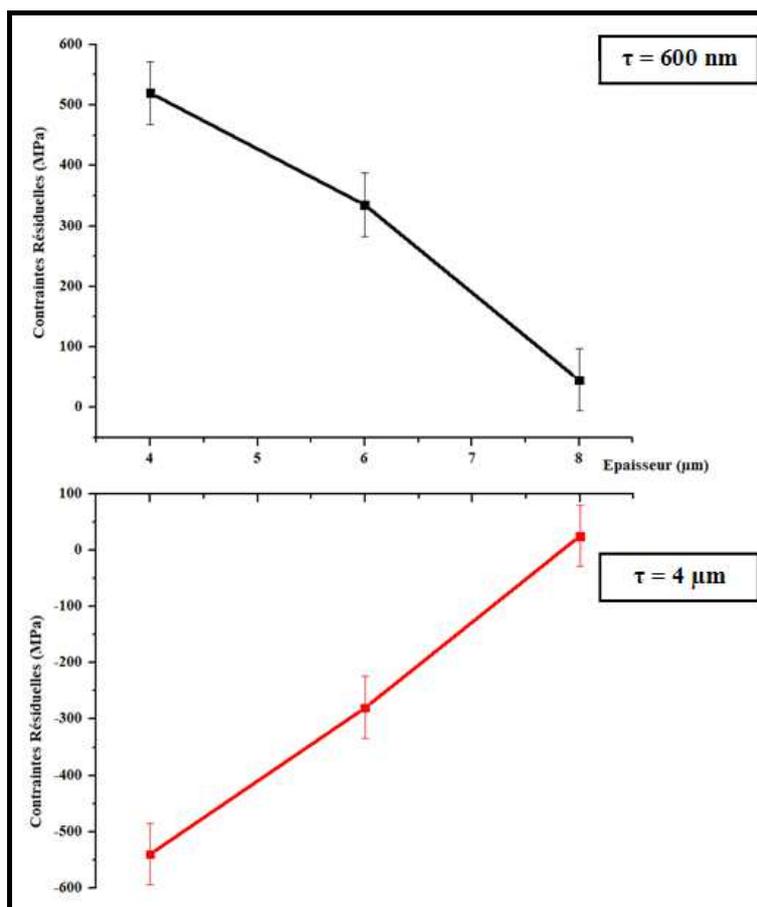


Figure III. 31. Contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur de films de zircon avec 2 méthodes d'analyse impliquant deux différentes profondeurs de pénétration de rayons X.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

D'autre part, la rugosité (non mesurée) de la surface du film devient de plus en plus prononcée avec l'augmentation de l'épaisseur du film de zircone, Figure III.25, d'où la création de vides au sein du film considéré. Ces vides apparaissent comme un facteur principal dans la relaxation de contraintes résiduelles de traction [Detor2009].

Pour une profondeur de pénétration plus importante $\sim 4 \mu\text{m}$, l'état de contraintes résiduelles est complètement différent de celui observé au voisinage de la surface des films de zircone. Le passage d'un état de contraintes de traction vers un état de contraintes de compression confirme l'hypothèse de la présence d'un gradient de contrainte dans les films de zircone déposés par MOCVD. En tenant compte de la profondeur de pénétration et de l'épaisseur du film de zircone Z9, les mesures de DRX ont été établies au niveau de l'interface oxyde/substrat où la valeur des contraintes résiduelles est de -540 MPa. Cette valeur de contraintes résiduelles tend à se relaxer progressivement avec l'épaississement du film de zircone et elle atteint à 25 MPa pour $8 \mu\text{m}$ d'épaisseur (Z8). Comme cela a été signalé dans le premier chapitre de ce manuscrit (§ I.2), les niveaux de contraintes résiduelles de compression sont élevés au voisinage de l'interface oxyde/substrat et s'étendent sur une courte distance en stabilisant la phase quadratique de la zircone [Qin2007, Overmeere2010]. D'après le diagramme de diffraction de rayons X du film Z8, figure III.21.b, la présence de la phase monoclinique de la zircone en faible quantité représentée par la faible intensité de diffraction du pic $\{-111\}$ est observée. La coexistence de la phase quadratique avec la phase monoclinique même en faible proportion entraîne la transition des contraintes résiduelles d'un état compressif vers un état de traction (25 MPa).

D'après le mode de croissance de « Volmer-Weber », les contraintes résiduelles de compression sont observées au cours des premiers stades de la croissance. Deux explications sont possibles pour justifier la génération de ce type de contraintes. La première explication est celle donnée par [Friesen2002, Chason2002] qui mettent en avant la présence excessive des molécules adsorbés sur la surface ainsi que leurs interactions au cours de la formation des îlots pour justifier principalement la génération de contraintes de compression. Le deuxième facteur responsable de l'apparition de contraintes compressives demeure les contraintes de substrat agissant sur les îlots isolés [Cammarata2000, Laugier1981].

Dans le cas présent, un gradient de contraintes est observé dans les films de zircone déposés à différentes fréquences d'injection ; la valeur moyenne de contraintes résiduelles dépend fortement de la profondeur de pénétration ainsi que de l'épaisseur du film de zircone.

Selon la profondeur de pénétration, nous avons constaté que la valeur de contraintes résiduelles, de traction ou de compression, reste toujours importante pour les films minces, tout comme l'augmentation de l'épaisseur du film de zircone qui entraîne généralement une relaxation de ces contraintes résiduelles.

III. 5. Conclusion partielle

* Les analyses de la microstructure des films de zircone montrent que plus la fréquence d'injection « f » est élevée, plus la vitesse de dépôt est grande et moins le film est compact.

* Le dépôt à des fréquences d'injection élevées (10 Hz) conduit à l'obtention des films de zircone moins adhérents et moins denses (cf. figure III.25.c). De plus, et au-delà d'une certaine épaisseur critique, le phénomène de faïençage peut être rencontré comme dans le cas du film Z8 le plus épais (8 μm).

* L'analyse des contraintes résiduelles par DRX révèle la présence d'un gradient de contraintes au sein des films de zircone. Par exemple dans le cas de l'échantillon Z9, Des contraintes de tension +520 MPa sont identifiées au voisinage de la surface avec l'incidence rasante, tandis que des contraintes de compression -540 MPa sont déterminées dans les films internes avec une incidence normale. Aussi, le niveau des contraintes résiduelles dépend de la structuration du film de zircone. Pour le film assez dense, Z9, le niveau de contraintes résiduelles de compression contribue à une densification du film suite à la multiplication des joints de cristallites et à une diminution de l'écart entre les colonnes de croissance. D'autre part, l'augmentation de l'épaisseur du film (Z7 et Z8) crée des espacements entre les colonnes de croissance ce qui participe à la relaxation des contraintes résiduelles.

* Quelle que soit la fréquence d'injection « f » choisie, l'orientation préférentielle des cristallites de la zircone dans la direction $\langle 100 \rangle$ reste inchangée, tandis que cette orientation, $\langle 100 \rangle$, devient de plus en plus prépondérante en augmentant la fréquence d'injection.

IV. Effets de la durée de dépôt

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence de la durée de dépôt sur la structure cristalline, la cinétique de croissance et la morphologie des films de zircone déposés. Les paramètres de synthèse sont regroupés dans le tableau III.10.

| Paramètres constants | |
|-------------------------|----------------|
| Pression totale | 100 Pa |
| Température du substrat | 600 °C |
| Température d'étuve | 200 °C |
| Débit d'oxygène | 2,3 l/h |
| Concentration | 0,05 M |
| Fréquence d'injection | 2 Hz |
| Temps d'ouverture | 2 ms |
| Référence échantillon | Temps de dépôt |
| Z8 | 150 min |
| Z10 | 120 min |
| Z11 | 90 min |
| Z12 | 60 min |
| Z13 | 30 min |

Tableau III. 10. Conditions d'élaboration de films de zircone pour différentes durées de dépôt.

IV. 1. Structure des films de zircone

La figure III. 32 présente les diffractogrammes de DRX obtenus pour des films de zircone déposés avec des durées de dépôt différentes.

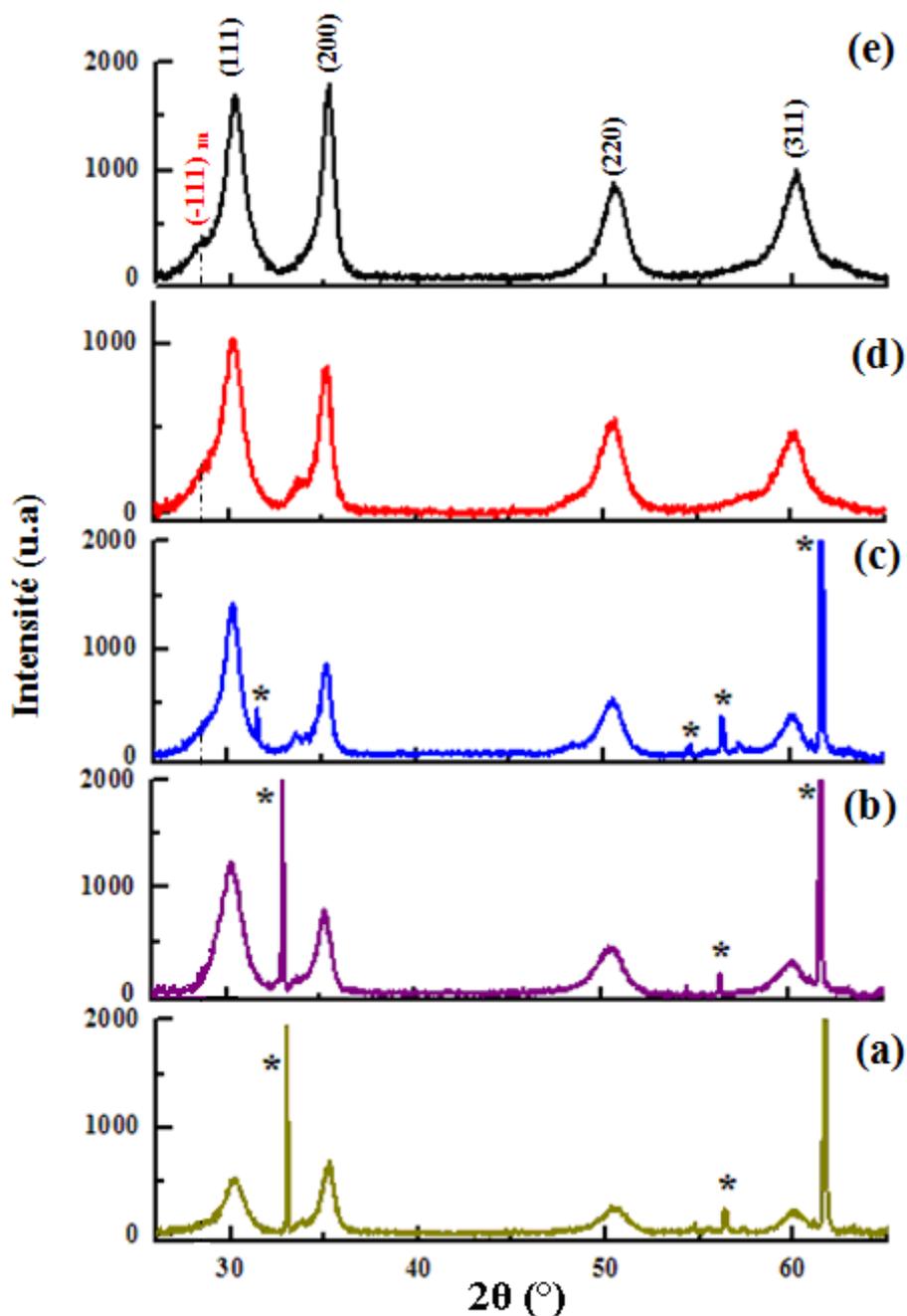


Figure III. 32. Diffractogrammes de DRX des films de zircones déposés à différents temps de dépôt sur un substrat de silicium (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min et (e) 150 min. * pics du substrat.

Pour une durée de dépôt allant jusqu'à une heure, figure III.32.a et b, les diffractogrammes de DRX contiennent seulement des réflexions de la zirconite quadratique représentée par les pics observés à $2\theta = 30,17^\circ$ {111}, $35,31^\circ$ {200}, $50,37^\circ$ {220} et $59,72^\circ$ {311}. Au-delà d'une heure de dépôt, figure III.32.c-e, une transformation partielle de la

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

zircone quadratique en zircone monoclinique est observée ; elle se manifeste par l'apparition du pic $\{-111\}$ de la phase monoclinique entre 28° et 29° en 2θ (JCPDS 37-1484). Ce pic se localise au pied du pic de la phase quadratique $\{111\}$ et le rapport des intensités de $\{-111\}_m$ par rapport à $\{111\}_q$ est de l'ordre de 15 % (Figure III.33).

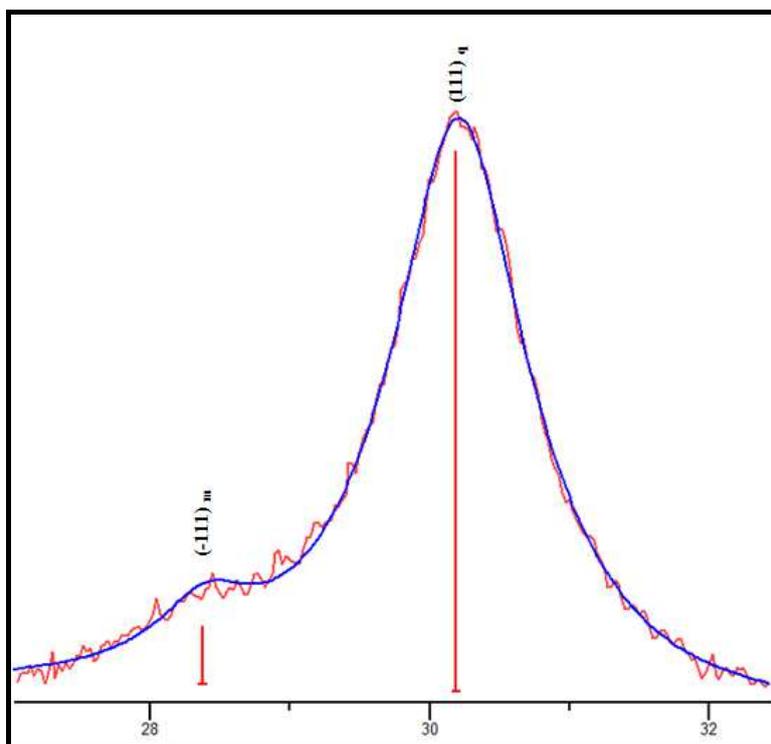


Figure III. 33. Coexistence de deux phases monoclinique et quadratique de la zircone pour des temps de dépôt assez élevés.

Cette transition partielle de phase $q \rightarrow m$ peut être induite par la variation de la taille des cristallites quadratiques avec la durée de dépôt comme l'avait observé Benali [Benali2007]. Pour la détermination de la taille moyenne de cristallites, nous avons considéré le pic le plus intense de la phase quadratique $\{111\}$ comme référence. Le graphe III.34, nous montre l'évolution de la taille de cristallites en fonction du temps de dépôt.

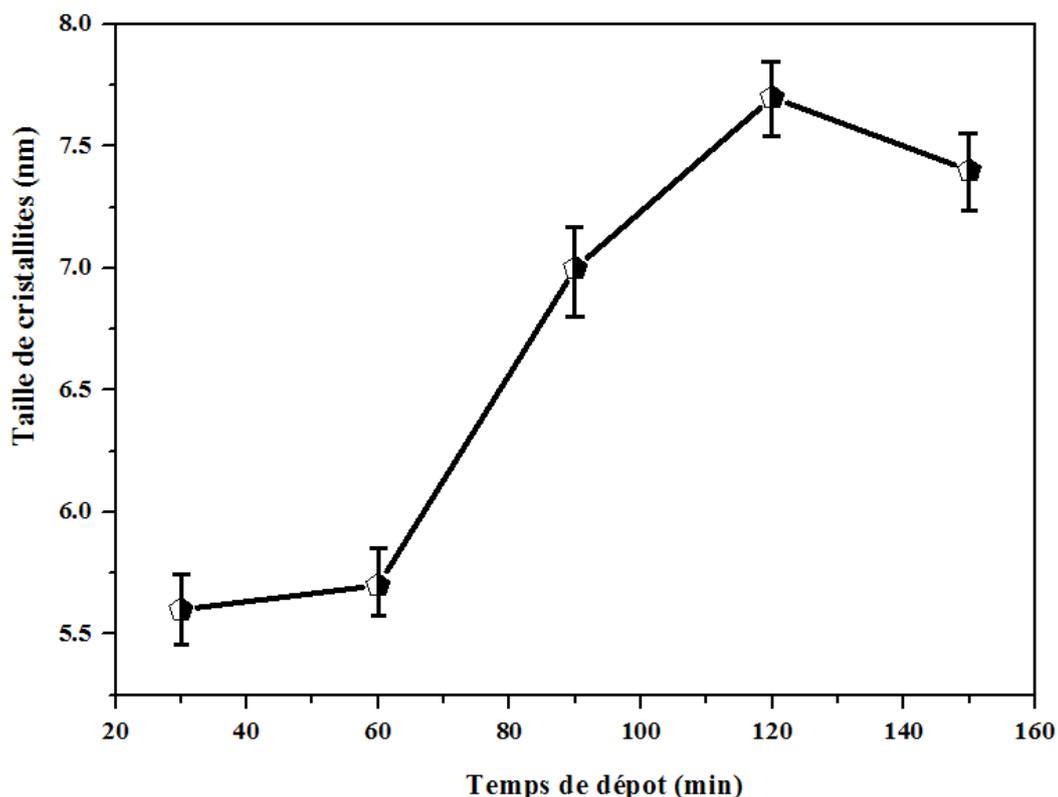


Figure III. 34. Taille de cristallites de la phase quadratique en fonction du temps de dépôt.

Pour les durées de dépôt les moins élevées, la taille des cristallites quadratiques est de l'ordre de 5 à 6 nm, tandis que le prolongement du processus de dépôt entraîne à son tour une augmentation de la taille de cristallites atteignant 7 à 8 nm et accompagné d'une légère transformation de phase. Les paragraphes § II.1.1 et § III.1 de ce chapitre ont précisé que la taille critique de cristallites au delà de laquelle une transformation de phase $q \rightarrow m$ pouvait avoir lieu était de l'ordre de 8 nm. Dans le cas présent, les diffractogrammes montrent que la phase quadratique reste toujours stable ce qui implique indirectement que la taille de cristallites ne peut pas être, à elle seule, à l'origine principale de cette transformation $q \rightarrow m$. D'autres facteurs tels que l'épaisseur du film de zircone, les impuretés et les contraintes résiduelles peuvent entraîner la déstabilisation de la phase quadratique de la zircone [Sayan2005].

La taille de cristallites, l'épaisseur du film ainsi que les contraintes résiduelles dans le film de zircone peuvent conduire à la stabilisation/déstabilisation d'une phase et que par suite, cette modification structurale entraîne des changements morphologiques et microstructuraux du film de zircone déposé.

IV. 2. Epaisseur et morphologie des films de zircone

Dans ce paragraphe, la vitesse de croissance et les morphologies de films sont analysées en fonction de la durée de dépôt. L'impact de la durée de dépôt est tout d'abord évalué sur les épaisseurs de films grâce à des observations au MEB-FEG reproduites sur la figure III.35.

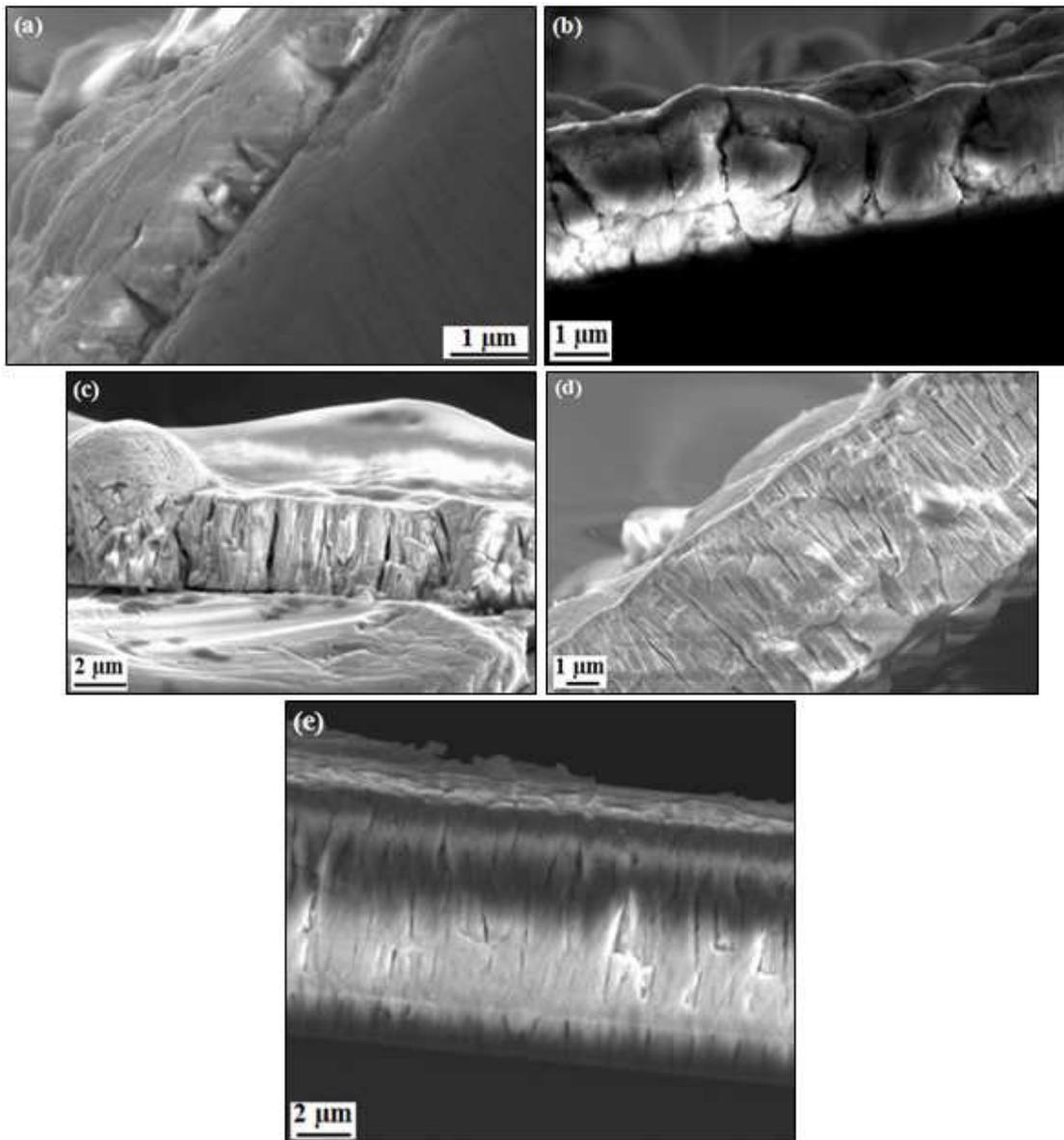
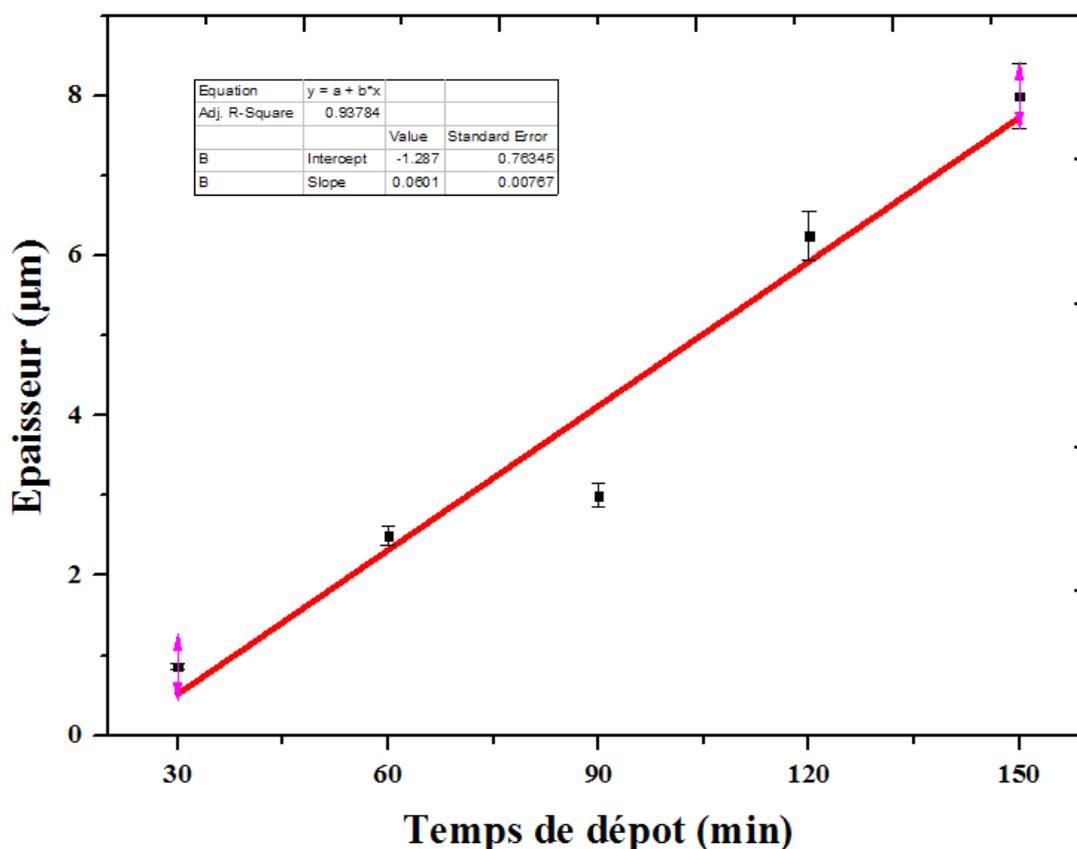


Figure III. 35. Epaisseurs de films de zircone en fonction du temps de dépôt ; (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min et (e) 150 min.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

Les images réalisées sur la section transverse de différents films confirment que l'épaisseur du film de zircone dépend fortement de la durée de la phase de dépôt par MOCVD. Des épaisseurs de films de zircone de 0,86 μm , 2,5 μm , 3 μm , 6,25 μm et 8 μm sont obtenues pour les différentes durées de dépôt de 30 min, 60 min, 90 min, 120 min et 150 min, respectivement. La durée de dépôt évolue quasiment de manière linéaire avec l'épaisseur du film déposé comme le montre la figure III.36 avec une vitesse moyenne de dépôt estimée de l'ordre de ~ 60 nm/min.



L'influence de la durée de dépôt et la vitesse de dépôt élevée (60 nm/min) sur la morphologie de surfaces de films de ZrO_2 est représentée sur la figure III.37. Pour une durée de dépôt inférieure à 90 min, figure III.37.a et b, les surfaces de films présentent des cristallites sous forme de dômes ce qui relève typiquement du phénomène de croissance colonnaire de cristallites. La répartition de dômes sur la surface supérieure du film est complètement hétérogène. D'après ces micrographies nous pouvons aussi constater que la taille (ou diamètre) de dômes tend à s'élargir et que la surface présente une distribution

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

relativement homogène en rallongeant la durée du processus de dépôt. Sur la figure III.37.c, les zones de chevauchements entre les différents dômes sont nettement visibles selon l'homogénéité de la distribution. La morphologie particulière du film Z8, figure III.37.d est probablement attribuable à plusieurs raisons tels que la différence de coefficients de dilatation thermique entre silicium et zircone qui génère un fort niveau de contrainte thermique, l'épaisseur du film, ainsi qu'une transformation partielle de phase $q \rightarrow m$ (Chapitre III § III.2).

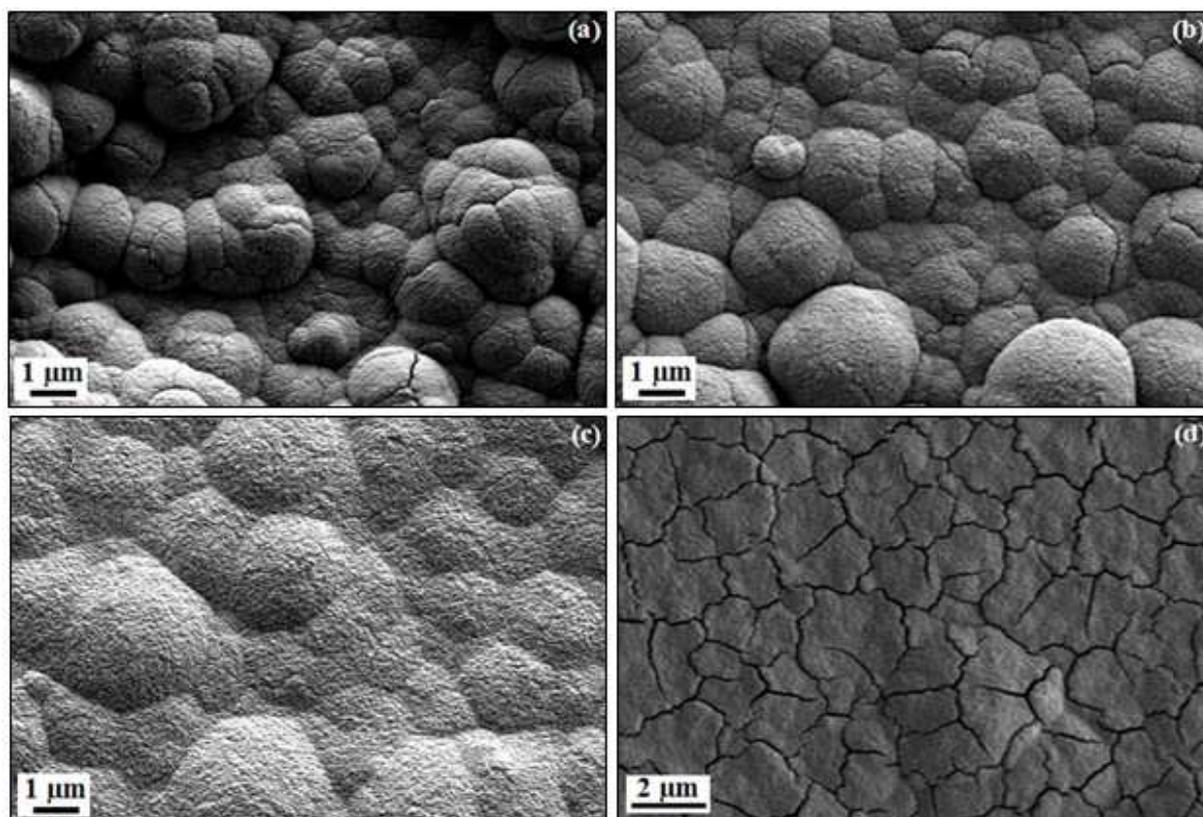


Figure III. 37. Images MEB-FEG de différents films déposés à ; (a) 30 – 60 min, (b) 90 min, (c) 120 min et (d) 150 min.

La distribution de dômes (ou ilots) sur la surface de films de zircone dépend de l'orientation des différents cristallites de zircone. L'orientation cristalline change en modifiant l'épaisseur du film de zircone comme en témoignent les intensités de différents pics de diffraction qui évoluent avec l'augmentation de l'épaisseur (figure III.32). Pour le premier échantillon Z13, le moins épais, les intensités des pics de diffraction suivent l'ordre suivant $I\{200\} > I\{111\} > I\{220\} > I\{311\}$, tandis que pour le film le plus épais, Z8, l'ordre des

intensités change où $I\{200\} = I\{111\} > I\{311\} > I\{220\}$, avec l'apparition d'un nouveau pic de diffraction de la phase monoclinique $\{-111\}$ (figure III.32). Ces modifications structurales sont responsables de l'évolution morphologique observées sur les films de zircone déposés.

IV. 3. Analyse de la texture des films de zircone

Des analyses de texture cristallographique sur les films de zircone déposés à différentes durées de dépôt ont été réalisées à partir des diffractogrammes de DRX et par des acquisitions de figures de pôles pour les deux familles de plan $\{111\}$ et $\{200\}$. Selon les différents diagrammes de DRX présentés plus haut, la hiérarchie dans les intensités des différentes orientations cristallographiques change avec l'épaisseur du film de zircone ; cela signifie que l'orientation de cristallites est sensible aux variations de épaisseurs (durée de dépôt). Pour déterminer l'anisotropie cristalline de films à partir de diagrammes de DRX, nous avons utilisé un paramètre appelé coefficient de texture, N_{hkl} , défini par l'expression suivante [Rickerby1989]:

$$N_{hkl} = \frac{P_{hkl}}{P_{hkl}^0} \quad (3.5)$$

Où P_{hkl} et P_{hkl}^0 sont définies dans le paragraphe II.1.3 de ce chapitre.

Les valeurs de l'indice d'orientation de zircone ont été calculées et sont présentées sur la figure III.38.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

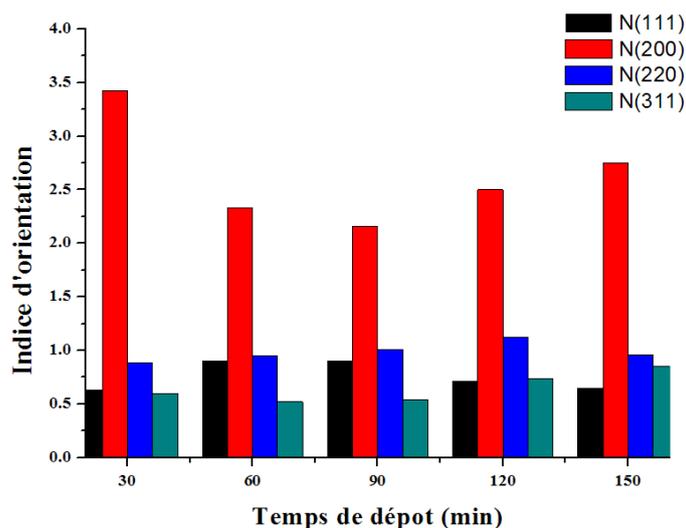


Figure III. 38. Effet de la durée de dépôt sur l'indice d'orientation.

D'après la figure III.38, nous pouvons constater que les films de zircone élaborés pour différentes durées de dépôt présentent une orientation préférentielle selon les plans $\{200\}$. Ces résultats suggèrent qu'aux premières phases de dépôt, la croissance est préférentiellement dirigée selon l'orientation $\langle 100 \rangle$ car l'indice d'orientation est proche de 3,5. Avec l'augmentation de la durée de dépôt (et donc l'épaisseur), l'indice d'orientation des plans $\{200\}$ tend à se stabiliser progressivement en faveur de la croissance d'autres plans cristallographiques dont la contribution était jusqu'alors presque minoritaire (indice d'orientation < 1).

L'évolution de l'anisotropie de films de zircone peut être expliquée par le modèle de sélection évolutive proposé par [Van der Drift1967]. Dans le cas d'une compétition de croissance entre plusieurs cristaux, la vitesse de croissance de chaque cristal dans la direction perpendiculaire à la surface du substrat détermine leur probabilité d'existence. Ainsi, les cristaux possédant une vitesse de croissance élevée auraient une grande probabilité d'existence au détriment des autres. D'après ce modèle, deux facteurs ont une influence importante sur le développement de la texture : la germination des premiers cristaux d'une part et leur croissance d'autre part.

Lorsque l'épaisseur du film augmente, la taille de certaines cristallites augmente pour former des colonnes de croissance. Le tableau III.11, nous illustre l'évolution de la taille de cristallites de différents plans $\{hkl\}$ de films de zircone avec des épaisseurs variables.

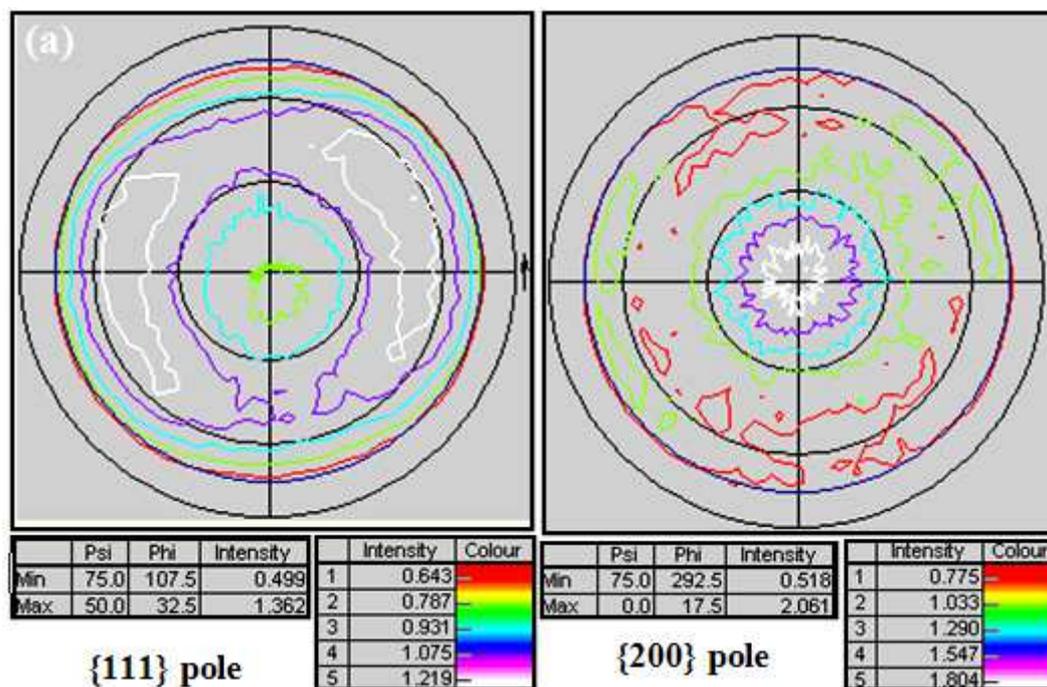
3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

| Temps de dépôt / référence échantillon | Taille de grains (hkl) (nm) | | | |
|--|-----------------------------|-------|-------|-------|
| | (111) | (200) | (220) | (311) |
| 30 min (Z13) | 5,6 | 11,4 | 6 | - |
| 60 min (Z12) | 5,7 | 10,5 | 5,2 | - |
| 90 min (Z11) | 7 | 13,5 | 7 | 9,3 |
| 120 min (Z10) | 7,7 | 12 | 6 | 6 |
| 150 min (Z8) | 7,4 | 12 | 6 | 6,5 |

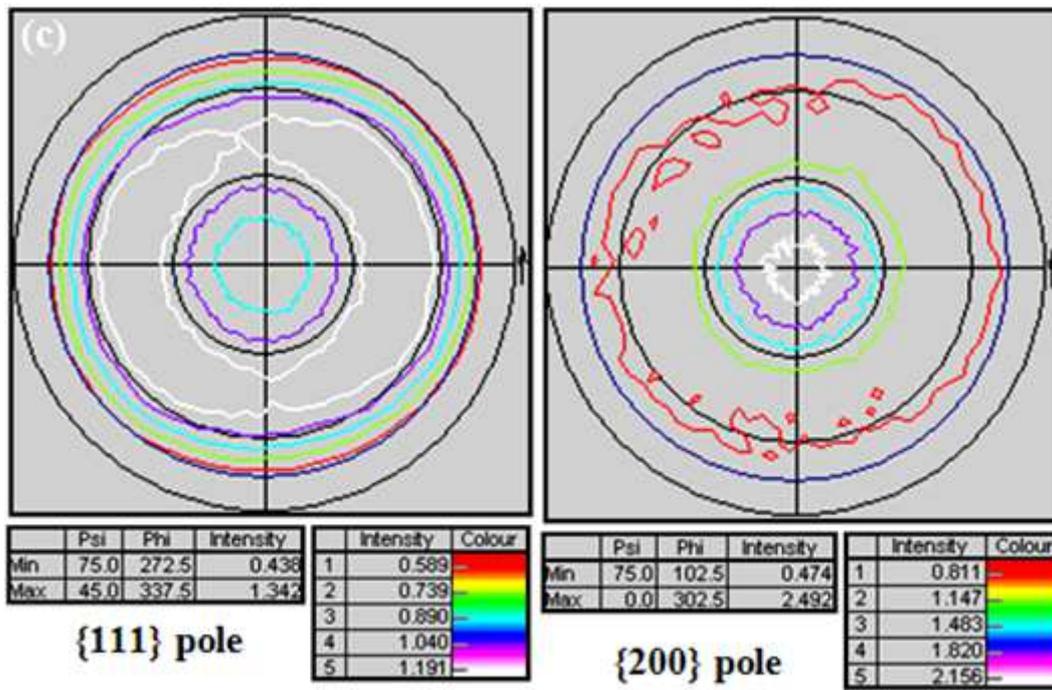
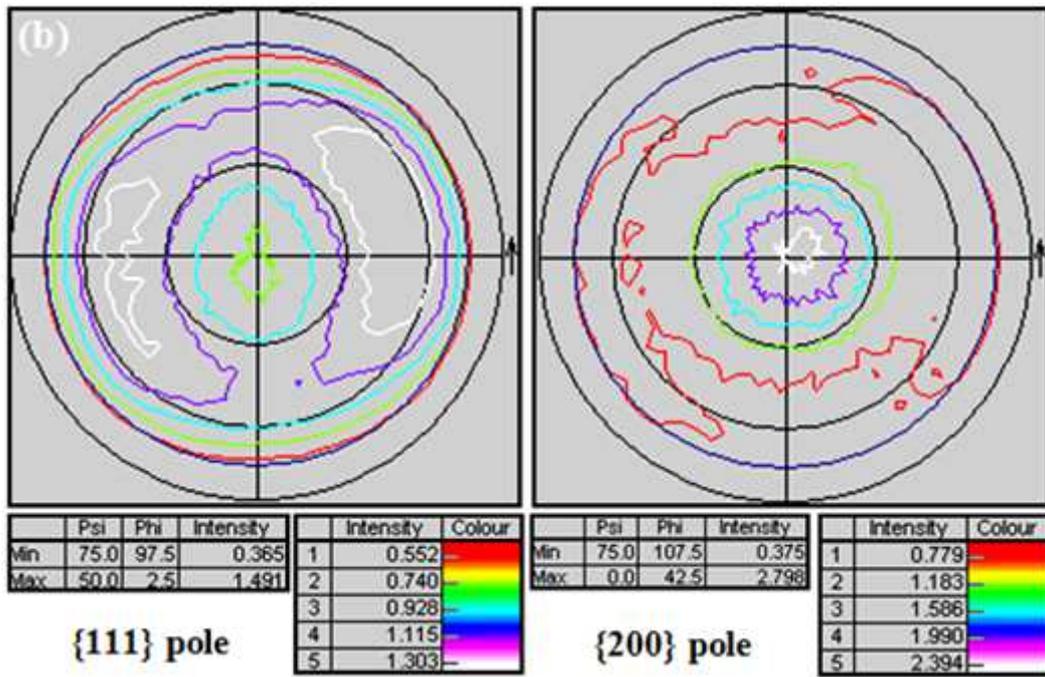
Tableau III. 11. Taille de cristallites selon différents $\{hkl\}$ en fonction du temps de dépôt.

Nous remarquons que les cristallites selon les plans $\{200\}$ possèdent la plus grande taille quelle que soit l'épaisseur du film déposé, ce qui nous démontre que la croissance selon l'orientation $\langle 200 \rangle$ se développe fort probablement par consommation de cristallites possédant des orientations moins favorables.

La figure III.39, montre les figures de pôles normalisées, pour les orientations $\{111\}$ et $\{200\}$ de différents films de zircon déposés à différentes durées de dépôt.



3. Elaboration des films de zirconone par le procédé MOCVD



3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

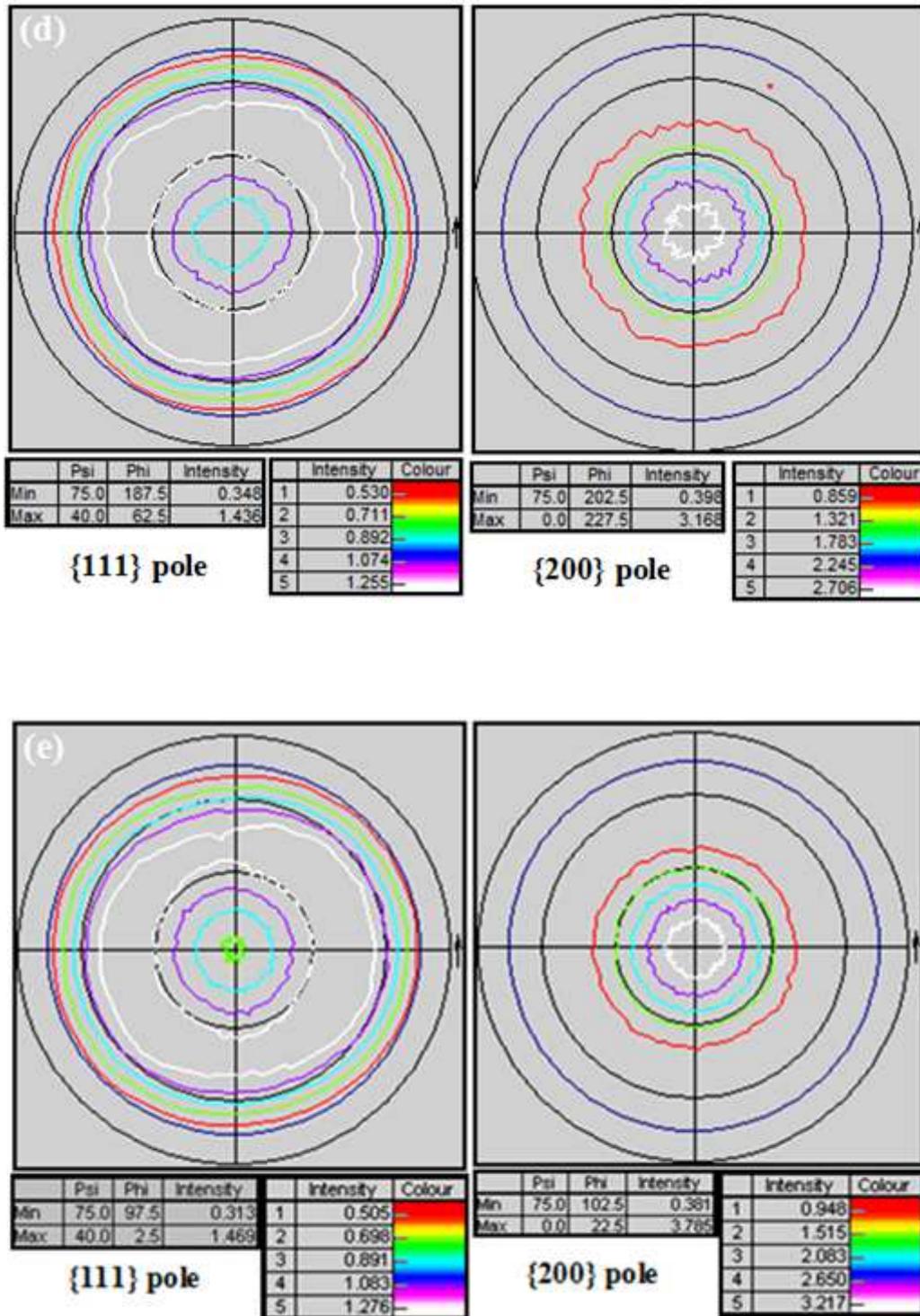


Figure III. 39. Figures de pôles normalisées pour l'orientation $\{111\}$ et $\{200\}$ pour de films de zircon déposés à ; (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min et (e) 150 min.

La figure de pôles pour l'orientation $\{111\}$ du film de zircon Z13, Figure III.39.a, présente une symétrie axiale avec un maximum d'intensité le long d'un anneau positionné à

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

un angle d'inclinaison ψ d'environ 55° ; ceci est conforme à l'angle séparateur entre les deux directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 200 \rangle$ du système cubique et/ ou quadratique [Detavernier2005, Bera2008] et indique clairement la présence d'une texture de type fibre. Ces mêmes caractéristiques ont été observées pour les autres échantillons de différentes épaisseurs (Figure III.39.b-e). Le rapport des intensités (I_{\max} / I_{\min}) enregistré sur les figures de pôles $\{111\}$ augmente avec l'augmentation du temps de dépôt, elle passe de 2,73 pour 30 min de dépôt jusqu'à 5 pour 150 min de dépôt.

Par ailleurs, les figures correspondant à l'orientation $\{200\}$ présentent une distribution assez dense et précisément concentrée à proximité du centre de figure de pôles ce qui démontre que les plans $\{200\}$ sont presque parallèles au substrat de silicium. Le rapport des intensités maxi et mini sur les figures de pôles $\{200\}$ croît avec la durée de dépôt ce que veut dire que $\{200\} \langle 100 \rangle$ constitue l'orientation préférentielle de cristallites.

Un autre phénomène perceptible est utile pour discuter l'orientation favorisée par les cristallites au cours de la phase de croissance. La figure III.40 présente le profil de figures de pôles en dimension 2,5D. Pour de faibles durées de dépôt, figure III.40.a, le profil indique la présence d'une compétition des orientations au moment de la croissance puisque la plupart des cristallites sont orientées selon l'orientation $\{100\} \langle 100 \rangle$ tandis que d'autres cristallites sont orientées aléatoirement. Cela se traduit par un faible rapport des intensités maxi et mini de 2,3. Pour une durée de dépôt assez prolongée, figure III.40.b, la zone représentative de l'orientation favorisée est plus intense avec un rapport des intensités de 3,4 ainsi que le sommet de cette zone centrale qui est devenu plus aigu, ce qui prouve que la plupart des cristallites sont orientées selon la direction $\{100\} \langle 100 \rangle$.

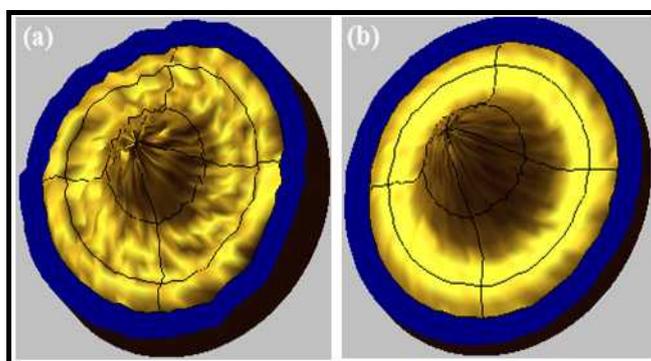


Figure III. 40. Figures de pôles de l'orientation $\{200\}$ en 2,5 D pour de films de zircon déposés à ;
(a) 30 min et (b) 150 min.

Toutes ces observations nous permettent d'affirmer que, dans nos conditions de dépôt, les cristallites de zircone quadratique sont orientées selon la direction préférentielle $\{100\}$ $\langle 100 \rangle$.

IV. 4. Détermination des contraintes résiduelles

Dans ce contexte, l'effet de la durée de dépôt sur l'évolution de contraintes résiduelles a été évalué au cours des différents stades de croissance. Deux méthodes de détermination avec différentes configurations seront adoptées pour déterminer les niveaux et les distributions de contraintes résiduelles dans les régions voisines de la surface du film (méthode en incidence rasante $g\text{-sin}^2\psi$ avec $\tau \sim 600$ nm) et dans les films internes (méthode classique des $\text{sin}^2\psi$ avec $\tau \sim 4$ μm).

Nous nous intéresserons alors à la famille de plans $\{111\}$ de la structure quadratique de zircone, faiblement sensible à l'anisotropie, afin de déterminer les niveaux de contraintes résiduelles. La figure III.41 présente la variation du niveau de contraintes résiduelles obtenu en incidence rasante au voisinage de la surface du film de zircone en fonction de l'épaisseur.

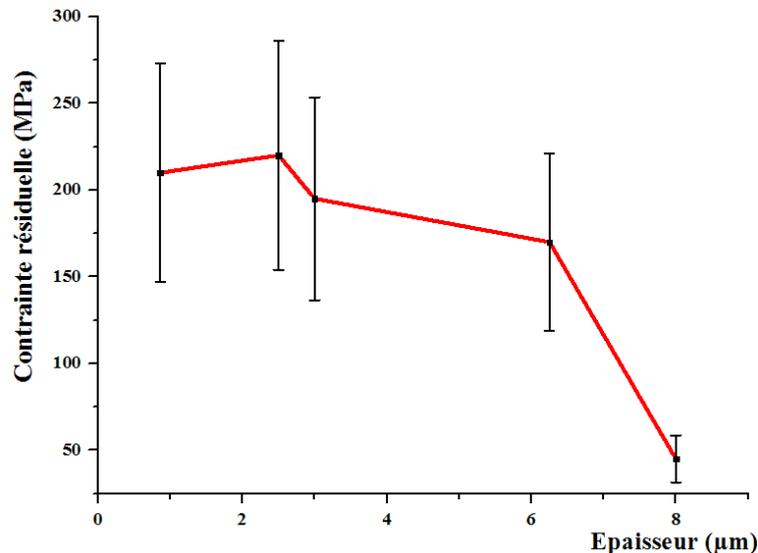


Figure III. 41. Evolution des contraintes résiduelles dans la région proche de la surface obtenues en incidence rasante de films de zircone en fonction de l'épaisseur.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

Les films de zircone déposés à différentes durées de dépôt ont montré un état de contraintes résiduelles faiblement en tension au voisinage de la surface. Le niveau de contraintes décroît progressivement avec l'épaisseur du film de zircone ; elle est de 210 ± 30 MPa pour la plus faible épaisseur déposée, 170 ± 40 MPa pour une épaisseur de $6,25 \mu\text{m}$ et finie de se stabiliser à une valeur de 45 ± 30 MPa environ pour une épaisseur de $8 \mu\text{m}$.

La figure III.42 retrace l'évolution de contraintes résiduelles dans les films intérieures obtenues par méthode classique des $\sin^2\psi$ en fonction de l'épaisseur de films de zircone. Pour les épaisseurs de 860 nm et de $2,5 \mu\text{m}$, les contraintes résiduelles sont de nature compressive avec des valeurs variant de -90 ± 20 MPa à -50 ± 30 MPa, respectivement, et le niveau de contraintes de compression diminue graduellement avec l'épaississement du film.

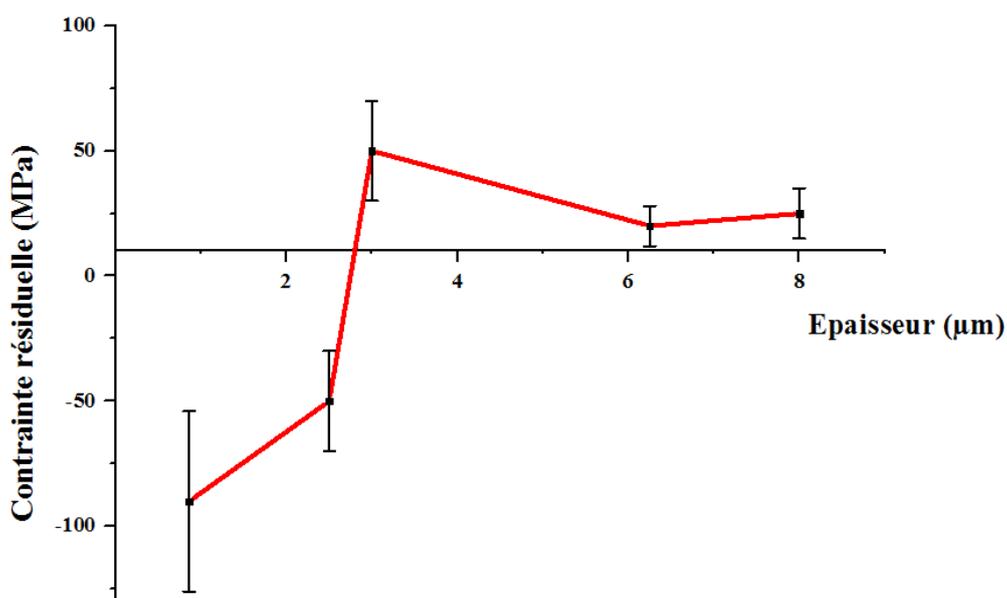


Figure III. 42. Evolution de contraintes résiduelles dans les films intérieures obtenues par méthode classique des $\sin^2\psi$ de films de zircone en fonction de l'épaisseur.

La transition entre un état compressif et en tension du film est observée dans le cas du film Z12 ($6,25 \mu\text{m}$) pour lequel la valeur de contraintes résiduelles est de 50 ± 10 MPa ; cette valeur tend progressivement à se stabiliser à environ 25 ± 40 MPa pour des films plus épais.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

Ces résultats sont cohérents avec l'analyse théorique affirmant que les films minces devraient avoir des contraintes de compression plus élevées que celles obtenues sur des films épais [Teixeira2001].

D'après les résultats présentés ci-dessus, nous constatons l'existence d'un gradient de contraintes dans les films de zircone déposés pour différentes durées de dépôt. Le gradient de contraintes ainsi présenté n'est qu'une conséquence directe de la non-uniformité de la croissance le long des joints de cristallites à l'interface film-substrat.

Afin de comprendre l'origine des contraintes de compression et de traction, ainsi que leur variation en fonction de l'épaisseur de films, nous proposons un modèle comportant trois régimes de croissance (figure III.43):

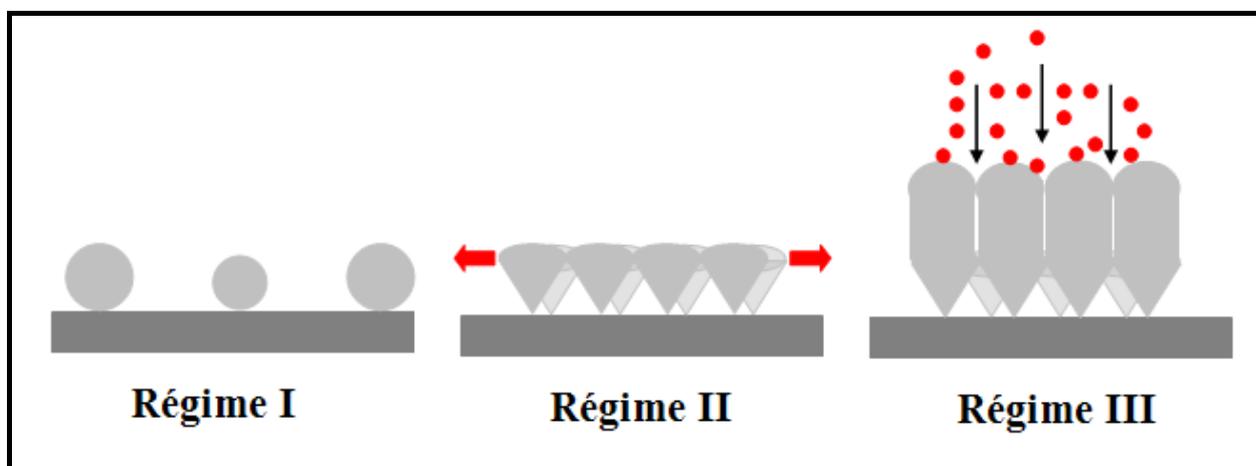


Figure III. 43. Représentation schématique de la croissance d'un film de zircone en fonction du temps de dépôt.

Régime I :

A ce stade, la croissance du film est généralement dominée par la nucléation et la croissance des îlots isolés sur la surface du substrat. Dans ce régime où les faibles épaisseurs prédominent, la contrainte est de nature compressive en raison de l'existence des contraintes du substrat sur les clusters de zircone [Chason2002, Jerrold2002].

Régime II :

En dehors de la formation et la croissance des îlots isolées sur le substrat, la coalescence de ces îlots se produit pour un film continu. La coalescence des îlots donne lieu à de contraintes

de traction dans le film suite à son interaction avec le substrat ; ce processus est accompagné par la formation et la croissance de cristallites par diffusion des molécules aux joints des cristallites ce qui va se traduire ultérieurement par l'augmentation de la taille de cristallites.

Régime III :

L'interaction entre la cinétique de la croissance de cristallites et les contraintes de traction générées par le retrait du film s'arrête lorsque les cristallites atteignent une taille critique et l'énergie totale du système atteint son maximum. Dans ces conditions, les cristallites se développent alors suivant une structure colonnaire avec des joints de chevauchements parallèles. Pour une durée de dépôt plus longue, et donc bien évidemment pour des films plus épais, la hauteur des colonnes de croissance croît et des écarts entre les colonnes sont créés. Les molécules du précurseur arrivées dans la zone de dépôt vont pouvoir diffuser dans les joints de chevauchements pour alimenter la croissance ce qui entraîne par la suite la relaxation des contraintes de traction initialement présentes [Spaepen2000]. En conséquence, la valeur moyenne de contraintes de traction diminue graduellement avec l'épaisseur du film de zircone (cf figure III.42).

IV. 5. Conclusion partielle

D'après les résultats présentés dans ce paragraphe, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- * Le prolongement de la durée de dépôt, entraîne une augmentation de l'épaisseur du film de ZrO_2 accompagnée par une déstabilisation de la phase quadratique de la zircone. Cette transformation partielle $q \rightarrow m$ est due à la variation de la taille de cristallites, la morphologie du film déposé et à la présence des contraintes résiduelles.

- * Des colonnes de croissance sont formées suite à l'augmentation de la taille de certaines cristallites en fonction du temps de dépôt. Au moment de la croissance, il y a compétition entre les différentes orientations cristallographiques mais la plupart des

cristallites sont orientées selon la direction préférentielle $\langle 100 \rangle$. La densité de la distribution des cristallites suivant la direction $\langle 100 \rangle$ augmente avec le temps de dépôt.

V. Effets de la température de dépôt

Les sections précédentes de ce chapitre précisent que la croissance, la structure et la microstructure du film de zircone élaboré par MOCVD dépendent fortement du choix des paramètres expérimentaux tels que le débit d'oxygène, la pression totale, la fréquence d'injection et de la durée de dépôt. Nous montrons dans la présente partie, comment évoluent les vitesses de croissance et la microstructure des dépôts en fonction de la température de croissance (i.e. la température du substrat). L'impact de la température sur la morphologie des films et plus précisément sur la manière dont les molécules de précurseur s'organisent sur la surface du substrat de silicium pendant les phases de croissance seront évaluées grâce à des observations par MEB-FEG et aux analyses par DRX.

Plusieurs types de dépôts ont été réalisés à différentes températures du substrat (entre 600 et 950°C), tout en maintenant les autres paramètres fixes. Le tableau III.12, résume les conditions de dépôts pour l'étude de l'impact de la température.

| Paramètres constants | |
|------------------------|-------------------------|
| Pression totale | 100 Pa |
| Température de l'étuve | 200 °C |
| Débit d'oxygène | 2,3 l/h |
| Concentration | 0,05 M |
| Fréquence d'injection | 2 Hz |
| Temps d'ouverture | 2 ms |
| Temps de dépôt | 30 min |
| Référence échantillon | Température du substrat |
| Z13 | 600 °C |
| Z14 | 650 °C |
| Z15 | 750 °C |
| Z16 | 850 °C |
| Z17 | 950 °C |

Tableau III. 12. Paramètres des dépôts réalisés à différentes températures du substrat.

V. 1. Analyses structurales

La figure III.44 présente les diffractogrammes de DRX obtenus sur des films déposés à différentes températures de substrat. Les films Z13 et Z14 déposés à 600 et 650°C, respectivement, sont de structure quadratique. Pour des températures de substrat au-delà de 650°C, les premiers cristaux de la phase monoclinique se forment, figure III.44.c, et les films de zircone sont devenus biphasés. Ainsi, les pics correspondants à la phase monoclinique sont apparus à 28,17° $\{-111\}_m$, 31,46° $\{111\}_m$, ainsi que d'autres pics monoclinique/quadratique : $\{002\}_q$, $\{020\}_m$, $\{120\}_m$, $\{-112\}_m$, $\{220\}_m$, $\{220\}_q$ localisés entre 34° et 65° sont observés quand on augmente la température du substrat (Figure III.44.d-e).

A une température de 750°C, les cristaux de la phase monoclinique sont partiellement formés mais en faible quantité, en témoignent les deux premiers pics caractéristiques de la phase monoclinique, $\{-111\}_m$ et $\{111\}_m$, qui sont difficiles à distinguer parmi ceux de la structure quadratique, $\{111\}_q$ et $\{200\}_q$.

Avec l'augmentation de la température du substrat, typiquement entre 850 et 950°C, les intensités des pics $\{111\}_q$ et $\{200\}_q$ diminuent instantanément marquant ainsi l'activation nette de la transformation de phase $q \rightarrow m$. Les proportions de la phase quadratique en fonction des températures du substrat, 850 et 950°C, calculées selon la formule (2.3) du chapitre II sont portées dans le tableau III.13. Les films sont par conséquent de moins en moins quadratiques au fur et à mesure que la température du substrat augmente.

| | I (-111)_m | I (111)_q | I (111)_m | % quadratique |
|--------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------|
| Z16 (850°C) | 600 | 950 | 310 | 51 % |
| Z17 (950°C) | 1470 | 970 | 720 | 31 % |

Tableau III. 13. Pourcentage de la phase quadratique calculé pour les deux films Z16 et Z17 élaborés à 850°C et 950°C, respectivement.

A basse température du substrat soit 600 et 650 °C, la phase quadratique avec une plus faible énergie de surface est favorisée tandis qu'à des températures plus élevées, ($T > 750^\circ\text{C}$)

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

et dans de conditions d'équilibre thermodynamique, la phase monoclinique prédomine de point de vue composition de phases. Cette transformation martensitique de phase depuis la phase quadratique vers la phase monoclinique, apparue à 750 °C, peut être activée thermiquement ou mécaniquement [Kukli1999, Benali2007].

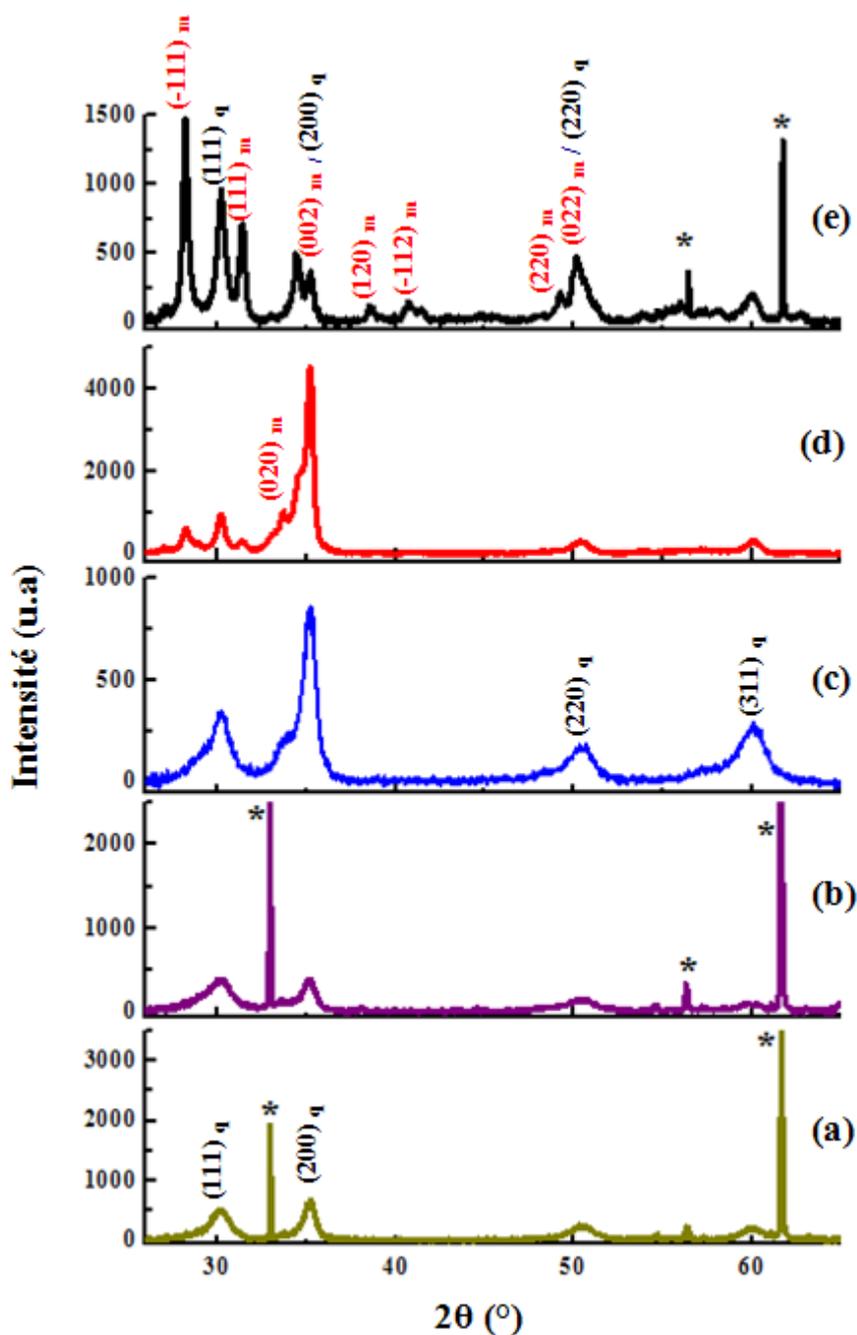


Figure III. 44. Diffractogrammes de DRX obtenus sur des films de zircon déposés à différentes températures de substrat (a) 600°C, (b) 650°C, (c) 750°C, (d) 850°C et (e) 950°C. * pics relatifs au substrat.

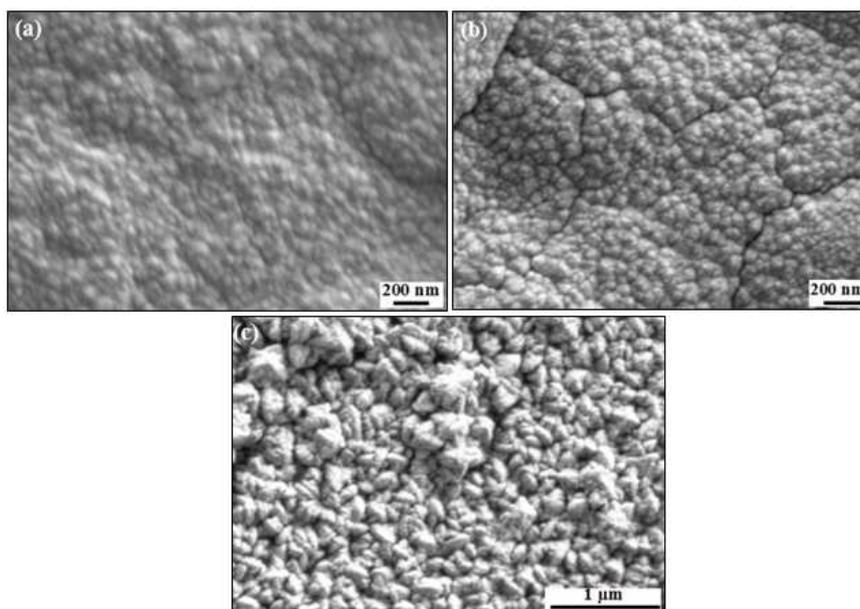


Figure III. 45. Taille des cristallites de zircono déposés à différentes températures du substrat : (a) 600°C, (b) 750°C et (c) 950°C.

La taille de cristallites de la phase quadratique a été évaluée à l'aide du pic $\{111\}_q$ de la phase quadratique en utilisant l'équation de Scherrer. On constate que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de croissance: 5,6 nm, 6,2 nm, 7 nm, 17 nm et 17,2 nm pour 600°C, 650°C, 750°C, 850°C et 950°C, respectivement. Ces résultats sont par ailleurs en accord avec les images obtenues avec MEB-FEG illustrées sur la figure III.45. La morphologie des cristallites pour les températures du substrat $T < 750$ °C, est plutôt de type sphéroïdal tandis que pour des températures au delà de 850 °C, les cristallites se présentent plutôt sous la forme de navettes (cristallites plus ou moins allongées et plus ou moins facettées). Ces aspects morphologiques sont fort probablement accompagnés par de changements structuraux et mécaniques.

V. 2. Microstructure des films et vitesse de croissance

En se basant sur les travaux de [Movchan1969] et [Sanders1971], le modèle développé par [Thornton1977] pour les films d'oxydes obtenus par PVD, peut être étendu pour les films d'oxydes déposés par CVD (ou MOCVD). Le modèle proposé peut prédire la microstructure

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

du film déposé en fonction de la température du substrat (T) et la température de fusion (T_m) du matériau déposé. Trois zones pour la description de la microstructure sont proposées en fonction du rapport de température T/T_m , voir figure III.46.

Zone I ($T/T_m < 0,25 - 0,3$) : Dans ce domaine de températures, les effets d'ombre dus à la présence des cristallites coniques sont prépondérants. De plus, dans cette gamme de températures, l'énergie d'activation de la diffusion est relativement faible, les dépôts présentent une structure colonnaire avec une faible compacité du film.

Zone II ($0,25 - 0,3 < T/T_m < 0,5$) : La température plus élevée favorise l'activation de la diffusion de surface. De ce fait, la taille des cristallites et la compacité augmentent. Cette zone est caractérisée par une structure colonnaire avec une surface plus lisse.

Zone III ($T/T_m > 0,5$) : Dans ce régime de températures, la diffusion, la recristallisation et la reconstruction de surface se produisent simultanément. Les films obtenus sont très compacts avec des cristallites équi-axiales sur toute l'épaisseur.

Zone T : C'est une zone de transition entre la zone I et la zone II dans laquelle les dépôts présentent une croissance mal définie sous forme de fibres.

D'après les micrographes de MEB-FEG observées en section transverse après polissage des films (illustrées sur la figure III.47.f-j), des films de zircone d'épaisseurs microniques ; $0,86 \mu\text{m}$, $1,62 \mu\text{m}$, $4,72 \mu\text{m}$, $4,6 \mu\text{m}$ et $1,4 \mu\text{m}$, pour des températures de dépôt 600 , 650 , 750 , 850 et 950°C , respectivement, présentant tous une structure colonnaire de croissance.

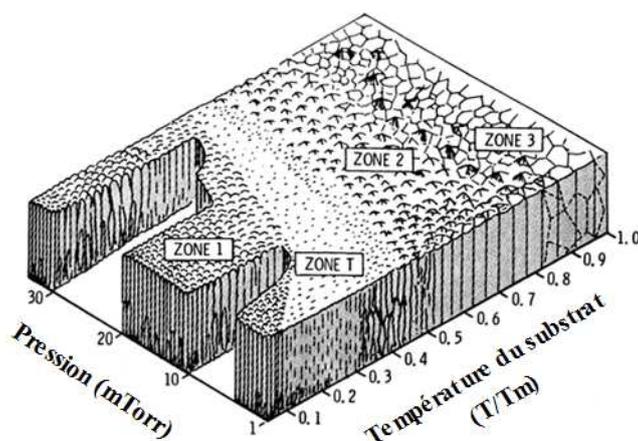
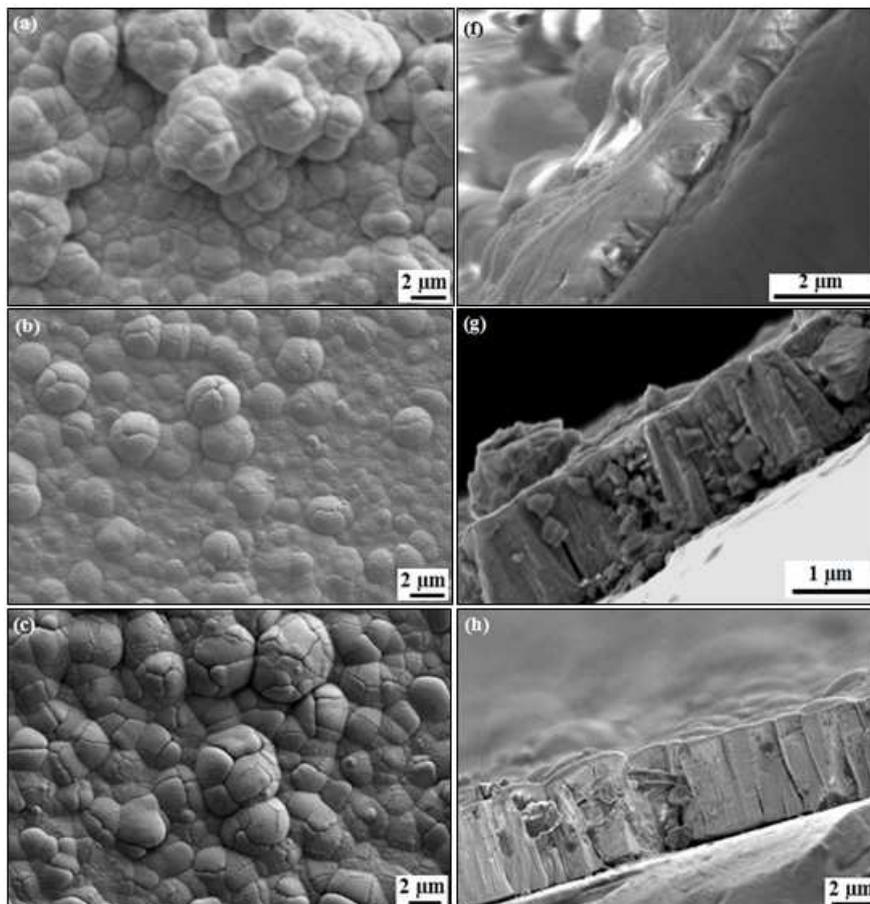


Figure III. 46. Schéma représentatif de microstructures des films déposés par pulvérisation magnétron en fonction de la pression et la température du substrat [Thornton1974].

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

Les films de zircone Z13, Z14 et Z15 montrent une structure colonnaire avec des cristallites allongées selon la direction parallèle à la direction de croissance et perpendiculaire à l'interface film-substrat. Ces cristallites présentent des micro-dômes en surface (figure III.47.a-c) et des microporosités ouvertes à travers la section transverse, Figure III.47.f-h. En tenant compte de la température de fusion de la zircone pure ($T_m=2680^\circ\text{C}$) et du modèle de Thornton ($T/T_m < 0,3$), la morphologie de nos films élaborés à basses températures est similaire à celle de la zone I décrite ci-dessus. La croissance colonnaire est favorisée car les phénomènes de diffusion sont négligeables dans cette gamme de températures. Tandis que les films Z16 et Z17 déposés à plus hautes températures montrent une structure colonnaire compacte avec un degré d'alignement élevé selon le modèle de Thornton ($0,3 < T/T_m < 0,5$). D'ailleurs, les écarts entre les colonnes de croissance orientées perpendiculairement à la surface du substrat ne sont plus visibles dans ce cas. Ceci est largement dû à l'activation de la diffusion de surface, caractéristique de la zone II, qui favorise la formation des films polycristallins denses.



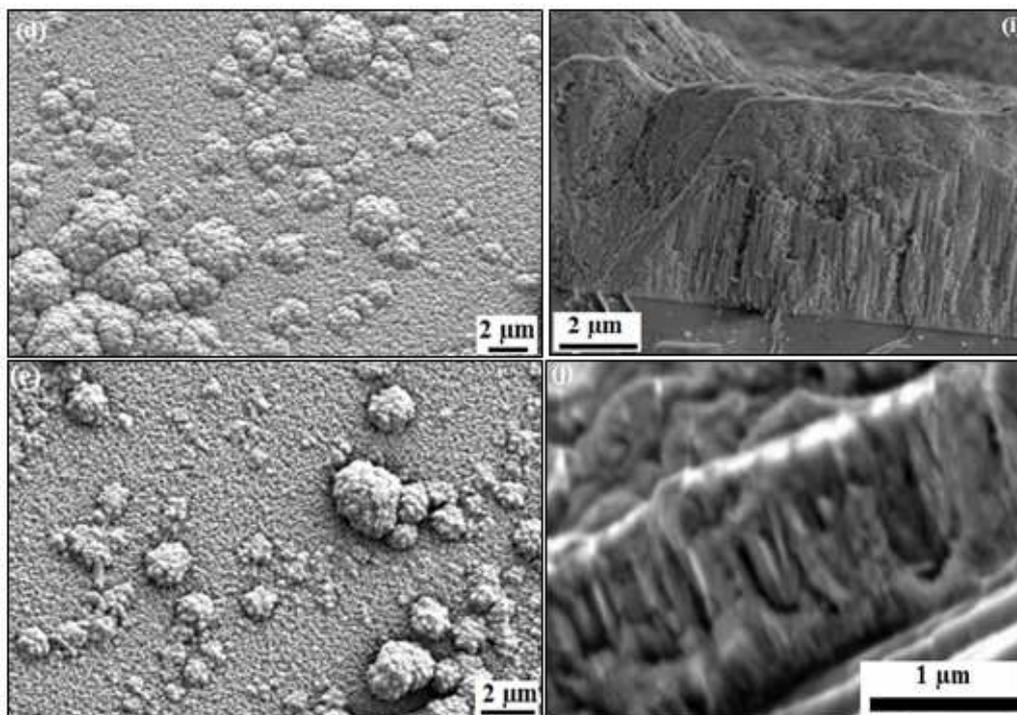


Figure III. 47. Morphologies (surface) et épaisseurs (coupe transverse) des films de zircone en fonction de la température du substrat ; (a-f) 600°C, (b-g) 650°C, (c-h) 750°C, (d-i) 850°C et (e-j) 950°C.

Il est cependant indispensable d'étudier comment la cinétique de croissance du film de ZrO_2 évolue avec la température de dépôt. La figure III.48, illustre la variation de la vitesse de croissance, qui suit généralement la loi logarithmique d'Arrhenius définie dans le § II.2.2 du premier chapitre, en fonction de l'inverse de la température. La vitesse de croissance évolue selon trois régimes distincts:

- Le premier régime, opérationnel à basses températures ($T < 750^\circ C$) montre une évolution brutale de la vitesse de croissance avec l'augmentation de la température. Dans ce régime la vitesse de croissance est limitée par les cinétiques de réactions en surface du précurseur.
- Le second régime, se produit pour des températures intermédiaires, $750^\circ C < T < 850^\circ C$; la vitesse de dépôt y varie peu avec la température. Dans ce cas, la croissance est limitée par le transport des espèces réactives, à travers le film, sur la surface du substrat.
- Au dessus de $850^\circ C$, la vitesse de croissance est inversement proportionnelle à l'augmentation de la température. Ce comportement de croissance observé pour les

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

températures les plus élevées, est souvent attribué à l'appauvrissement du précurseur en raison de sa grande réactivité thermique en phase gazeuse et des réactions homogènes qui prennent naissance au sein du milieu gazeux, formant des particules solides et appauvrissant de la sorte la phase gazeuse en espèces réactives. Au cours du processus de dépôt, le précurseur peut être chauffé par contact avec le substrat ou bien par les parois du réacteur (chauffage provoqué par le rayonnement même du substrat et de son porte substrat). De même, compte tenu de la pression partielle (quelques centaines de Pa) et de la température, le libre parcours moyen est relativement important; il est tout à fait envisageable que les molécules de précurseur rentrent en collisions avec d'autres molécules pour former des cristallites en phase homogène. Ainsi l'ensemble de ces facteurs contribuent très certainement à réduire la concentration de précurseur dans la phase gazeuse et diminuer la cinétique de dépôt dans ce domaine de température.

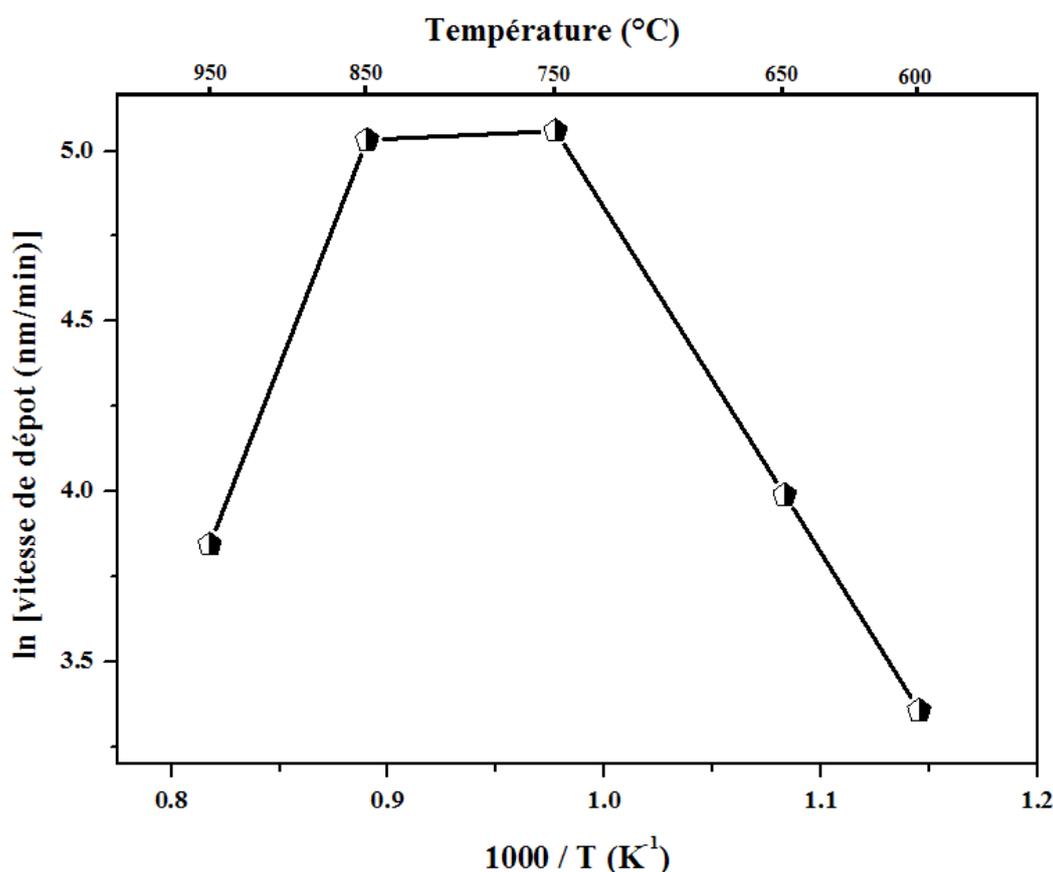


Figure III. 48. Tracé d'Arrhenius pour les films de zircon déposés à différentes températures du substrat.

Les faibles et/ou moyennes températures du substrat favorisent l'augmentation de la vitesse de dépôt et l'accélération de la nucléation des cristallites de zircone, de telle façon que les molécules du précurseur de zirconium et les molécules d'oxygène n'ont pas le temps nécessaire pour diffuser correctement vers leurs sites sur la surface du substrat. Ce régime forcé empêche les cristallites de coalescer, ce qui se traduit en définitive par la formation de films épais mais avec des irrégularités morphologiques sous forme de micro-dômes au niveau de la surface superficielle et des écarts entre les colonnes de croissance du film (Figure III.47.a-c & f-h). Pour des températures de substrats plus élevées, entre 850 et 950°C (figure III.47.d-e), la surface du film est moins rugueuse et la croissance devient plus uniforme avec la disparition progressive des micro-dômes. Les films semblent beaucoup plus denses et ne contiennent pas de porosité apparente (figure III.47.i-j). Aucune mesure quantitative sur la porosité ou sur la rugosité superficielle n'a pu être faite dans le cadre de la thèse pour confirmer ces constatations.

V. 3. Analyse de texture

L'effet de la température de croissance sur la texture cristallographique des films de zircone a été identifié en utilisant conjointement les diffractogrammes de DRX et les figures de pôles obtenues selon les orientations $\{111\}_q$ et $\{200\}_q$ de la phase quadratique pour les basses températures de substrat (600-750°C) et suivant les orientations $\{-111\}_m$ et $\{111\}_m$ de la phase monoclinique pour des températures de croissance assez élevées (850-950°C).

Les coefficients de texture de films de ZrO_2 déposés sur le substrat de silicium sont calculés à partir des pics de diffraction du diffractogramme de DRX en fonction de la température de croissance correspondant. Dans un premier temps, les coefficients de texture ont été évalués pour les films de zircone déposés entre 600°C et 750°C (figure III.49).

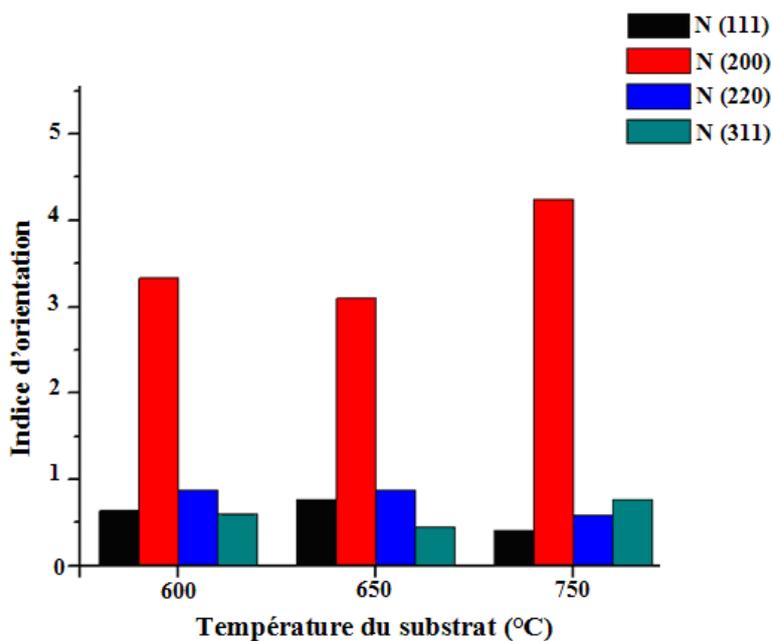


Figure III. 49. Coefficients de texture en fonction des températures du substrat.

En premier lieu, l'orientation $\{200\}_q$ est toujours majoritaire et son coefficient de texture, $N(200)$ augmente avec les températures croissantes ; il atteint son maximum, environ 5, pour une température de 750°C . Par ailleurs, les autres orientations, que ce soit l'orientation $\{111\}$, $\{220\}$ ou $\{311\}$ sont largement minoritaires.

Pour les températures les plus élevées, 850°C et 950°C , l'apparition de la phase monoclinique entraîne effectivement des changements structuraux dans les films de zircone. A la température de 850°C , l'intensité du plan $\{200\}_q$ de la phase quadratique est largement supérieure à celle des autres pics de diffraction comme le montre la figure III.44.d. Ceci peut être expliqué par la concurrence entre deux paramètres thermodynamiques : l'énergie libre de surface et l'énergie de déformation.

Dans cette gamme des températures, le degré d'orientation préférentielle des cristallites est déterminé à l'aide du rapport des intensités $\left\langle \frac{I(111)}{I(200)} \right\rangle$. Ce rapport d'intensité augmente avec la température du substrat. Elle passe de 0,2 à 2,6 pour 850°C et 950°C , respectivement.

Pour des températures de substrat comprises entre 600 et 750°C , les figures de pôles obtenues pour les familles de plans $\{111\}$ et $\{200\}$ sont représentées sur la figure III.50. La

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

comparaison entre les différentes figures de pôles montre un changement net de l'orientation des cristallites avec la variation de la température du substrat.

A 600 °C, la figure de pôles {111} présente un renforcement des intensités de diffraction pour ψ environ égal à 50°. Le rapport des intensités $[I_{\max} / I_{\min}]$ y est de l'ordre de 2,7, ce qui signifie que les cristallites formées sont orientées essentiellement selon l'orientation {111} <100>. Cette orientation préférentielle est confirmée par la figure de pôles {200} montrant une distribution assez dense de l'intensité à $\psi \sim 0^\circ$ et à environ $\psi \sim 50^\circ$, figure III.50.a.

Avec l'augmentation de la température de croissance, soit $T = 650^\circ\text{C}$, un renforcement de la texture est observé ; il se traduit par la présence de taches bien localisées sur les deux figures de pôles {111} et {200}, voir figure III.50.b. La présence de quatre spots sur la figure des pôles {111}, $\psi = 55^\circ$, écartés d'un angle de 90° en ϕ montre que les cristallites de zircone sont fortement orientées selon la direction [111] <001> ou [111] <010>. De plus sur la figure de pôles {200}, la concentration d'intensités bien réparties sur trois taches situées à $\psi = 45^\circ$ séparés par un angle de 90° en ϕ indique la forte orientation des cristallites [100] selon la direction <110>. D'autres taches sont observées sur la figure de pôles {200} avec des intensités bien différentes ; trois spots à $\psi \sim 55^\circ$ équidistants d'un angle 90° en ϕ et un spot à $\psi \sim 24^\circ$ correspondent aux directions [200] <111> et [200] <311>, respectivement.

Cette texture de fibre est encore observée suite à l'augmentation de la température du substrat, désormais à 750°C et accompagnée indirectement de l'épaississement du film de ZrO_2 . L'augmentation de l'épaisseur du film de zircone induit un affaiblissement de la texture de fibre obtenue précédemment à température plus basse et les cristallites ont alors tendance à s'orienter selon la direction <100>, voir figure III.50.c.

La figure III.51, illustre les figures de pôles pour les orientations $\{111\}_q$ et $\{200\}_q$ de la structure quadratique et les orientations $\{-111\}_m$ et $\{111\}_m$ de la structure monoclinique de la zircone pour la température de 850°C . Quatre spots à $\psi \sim 55^\circ$ sont observés sur la figure de pôles selon l'orientation $\{-111\}_m$ de la phase monoclinique signalant la forte texture bien localisée de cristallites selon la direction $[-111] <100>$. De même, sur la figure de pôles {200}, nous observons un maximum d'intensité positionné juste au centre de la figure de pôles. Ces observations démontrent que <100> constitue l'orientation préférentielle des cristallites. L'intensification de la texture selon l'orientation <100> évolue avec

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

l'augmentation de la température du substrat. Par exemple, l'intensité maximale sur la figure de pôles {200} pour le film déposé à 850°C est presque six fois plus grande que celle du film déposé à 750°C. D'autres orientations sont apparues sur les figures de pôles, telles que <220> et <311>, et sont représentées par des taches bien localisées en termes de ψ et φ avec une intensité moyenne.

A 950 °C, la texture selon la direction <100> a pris fin pour laisser la place à d'autres orientations plus intenses comme le montre la figure III.52. Sur les figures III.52.a et c, des taches qui correspondent à l'orientation <010> et/ou <001> sont localisées à $\psi \sim 55^\circ$. D'autres orientations telles que <311> à 25° et <110> à $\psi \sim 45^\circ$ sont par ailleurs observées sur la figure de pôles {200}, Figure III.52.d.

Ces observations démontrent que l'orientation préférentielle change en fonction de la température du substrat et en fonction de l'épaisseur du film de zircone. Les films de zircone réalisés par nos soins sont comparables deux à deux du point de vue de leur texture cristallographique. Considérons par exemple Z14 et Z17, films déposés à 650°C et 950°C, respectivement. Ces films présentent presque la même épaisseur ($\sim 1,5 \mu\text{m}$) et un état d'anisotropie quasiment identique où <010> / <001> est l'orientation préférentielle des cristallites. De la même manière, les films Z15 et Z16, ayant une épaisseur de $4,5 \mu\text{m}$ environ et déposés à 750°C et 850°C respectivement, arbore une orientation <100> qui devient ou demeure la direction favorisée pour la croissance des cristallites de zircone.

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

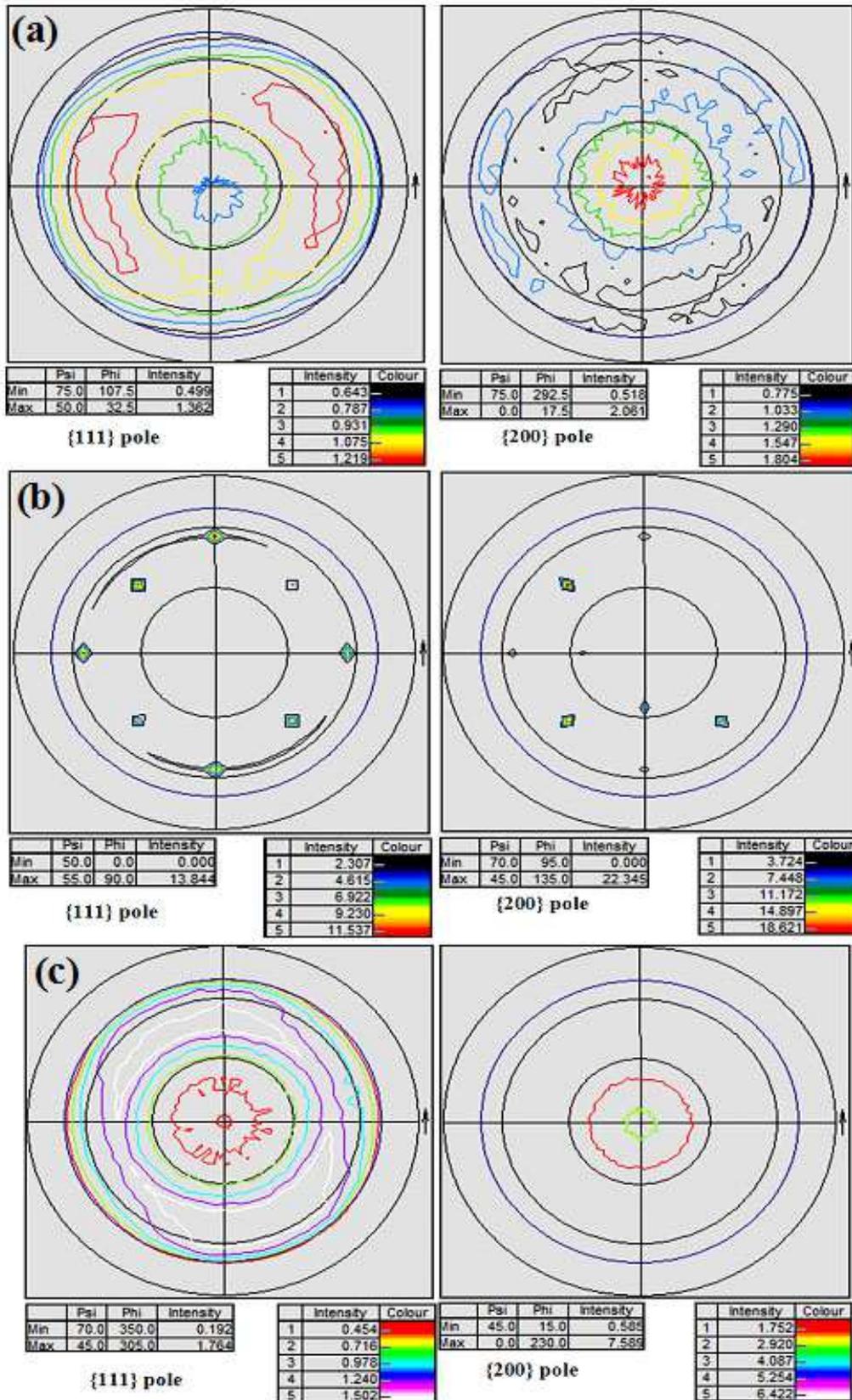


Figure III. 50. Figures de pôles selon les orientations $\{111\}$ et $\{200\}$ pour les films déposés à : (a) 600 °C, (b) 650 °C et (c) 750 °C.

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

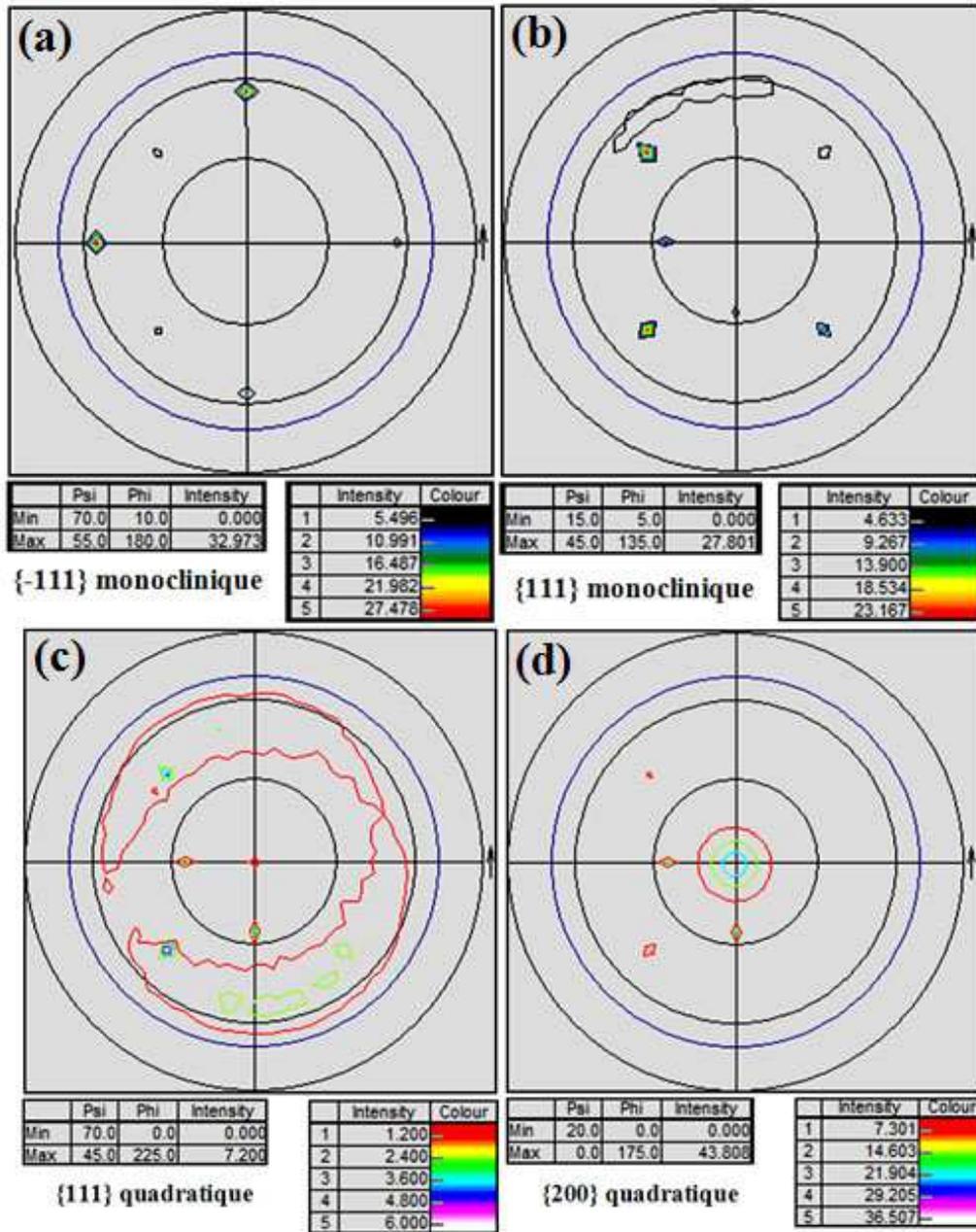


Figure III. 51. Figures de pôles selon les orientations ; (a) {-111} monoclinique, (b) {111} monoclinique, (c) {111} quadratique et (d) {200} quadratique pour le film de zircon déposés à 850°C.

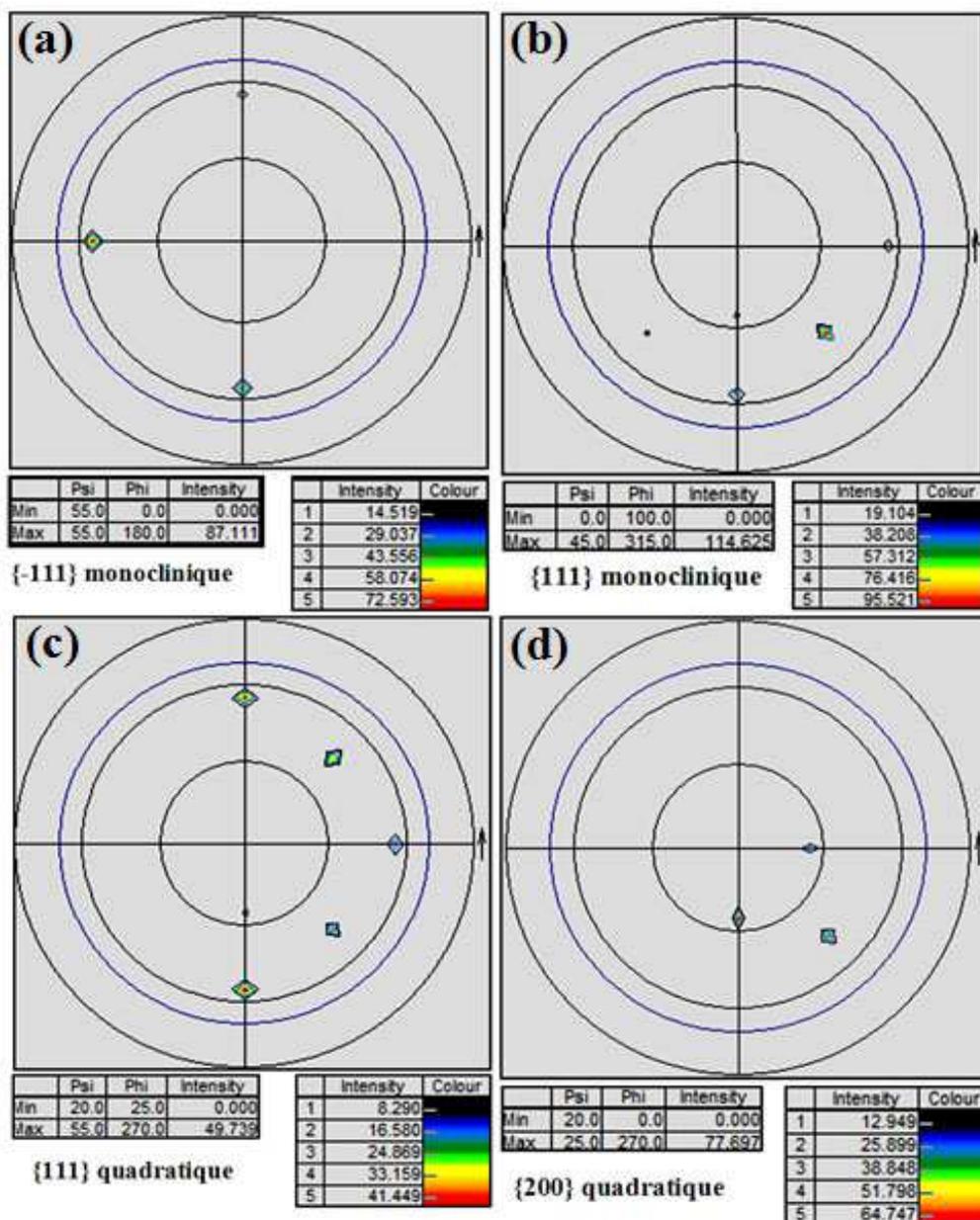


Figure III. 52. Figures de pôles selon les orientations ; (a) {-111} monoclinique, (b) {111} monoclinique, (c) {111} quadratique et (d) {200} quadratique pour le film de zircon déposé à 950°C.

Les analyses ci-dessus montrent que la texture des films de zircon est affectée par la variation de la température du substrat. Pour une gamme des températures comprise entre 600 et 650°C, les films de zircon présentent un mélange des orientations selon les directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 311 \rangle$. L'orientation $\langle 100 \rangle$ est devenue prédominante

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

lorsque la température du substrat augmente, elle atteint son maximum à 850°C. Finalement, pour des températures du substrat beaucoup plus élevées (950°C), l'orientation <100> disparaît complètement et les cristallites s'orientent préférentiellement selon d'autres orientations telles que <010>, <001>, <110> et <311>.

A basse température de croissance (500-600°C), la mobilité des molécules de précurseur adsorbées est faible. En conséquence, les molécules arrivant sur la surface du substrat ont une tendance à créer de nouveaux clusters (ou îlots) de petite taille avec des orientations préférentielles de type {100} en raison de la faible énergie libre du substrat. Cette tendance se manifeste sur tous les diffractogrammes de DRX des différents films (voir figure III.44.a-d) par des intensités élevées du pic de diffraction {200}. La faible énergie libre du substrat favorise la croissance des cristallites {200} tandis que la croissance des autres cristallites reste minoritaire en raison de leurs faibles mobilités [Zhang2004].

Dans cette gamme de basses températures ($T = 500-600^{\circ}\text{C}$) et comme il a été observé dans les sections précédentes, l'orientation préférentielle {100} est toujours dominante, quelle que soit l'épaisseur du film de zircon (mince ou épais). Ceci montre que les molécules adsorbées sur les plans {200} à faible énergie libre de surface contribuent plus efficacement à une vitesse de croissance élevée contrairement aux molécules qui s'adsorbent sur les plans {111}.

Pour des températures élevées, 950°C, les molécules adsorbées ont une mobilité de surface élevée due principalement à l'augmentation de la température du substrat. Bien que le croissance sur les plans {200} à faible énergie libre de surface soient favorables, cette mobilité de surface accrue favorise la croissance des cristallites selon des orientations autre que <100> traduites sur les diffractogrammes de DRX par la diminution de l'intensité du pic {200}_q en faveur des autres pics, principalement celles de la phase monoclinique {-111}_m et {111}_m [Kajikawa2008].

V. 4. Détermination des contraintes résiduelles

Le dépôt à haute température entraîne des effets importants sur la structure cristalline, la morphologie, l'orientation des cristallites mais aussi sur l'évolution des contraintes résiduelles

3. Elaboration des films de zircono par le procédé MOCVD

des films élaborés par MOCVD. Généralement, les hautes températures de dépôt induisent une relaxation des contraintes de croissance dans les films, qu'ils se trouvent initialement en tension ou en compression, via l'amélioration des mécanismes de diffusion. Le dépôt à hautes températures peut également favoriser l'apparition de nouvelles phases, particulièrement la phase monoclinique, thermodynamiquement plus stable à la température ambiante. La présence de cette nouvelle phase peut amplifier ou réduire le niveau des contraintes de traction ou de compression à cause du changement de volume associé dans le film de zircono.

Dans la présente étude, les contraintes résiduelles ont été déterminées par la méthode de diffraction conventionnelle des « $\sin^2\psi$ », dont la profondeur de pénétration a été limitée à quelques micromètres (5-10 μm). La famille de plans $\{311\}$ de la structure quadratique de zircono, présente dans tous les films de zircono dont le pic de diffraction résolu est situé à un angle 2θ de l'ordre de $\sim 60^\circ$, a été choisie pour la détermination des contraintes résiduelles générées dans les films de zircono pendant le processus de dépôt par MOCVD et au moment du refroidissement. Les courbes $d_{\phi\psi} = f(\sin^2\psi)$ des films de ZrO_2 déposés à différentes températures de dépôt sont présentés sur la figure III.53 dans laquelle la température du substrat et le niveau de contraintes résiduelles sont indiquées. Les valeurs des constantes élastiques radiocristallographiques (CER) $S_1^{(311)}$ et $\frac{1}{2}S_2^{(311)}$ ont été estimées à l'aide des expressions (2.20) et (2.21) proposées ou présentées dans le deuxième chapitre.

$$\boxed{\frac{1}{2}S_2^{(311)} = 5,35 \times 10^{-6} \text{ MPa}} \text{ et } \boxed{S_1^{(311)} = -1,08 \times 10^{-6} \text{ MPa}}$$

Les pentes des droites représentées sur les différentes courbes $d_{\phi\psi} = f(\sin^2\psi)$ changent avec la température du substrat du film de zircono. Par suite, les contraintes résiduelles qui en découlent sont aussi modifiées. La relation entre la température du substrat et les contraintes résiduelles est présentée sur la figure III.54. Les contraintes résiduelles sont en tension et semblent être stables pour des températures comprises entre 600°C et 750°C . Le niveau de ces contraintes résiduelles de traction diminue significativement pour des températures au delà de 750°C . L'état résiduel de contraintes dérive progressivement vers un état de contrainte compressif pour la température de substrat la plus élevée 950°C .

3. Elaboration des films de zircon par le procédé MOCVD

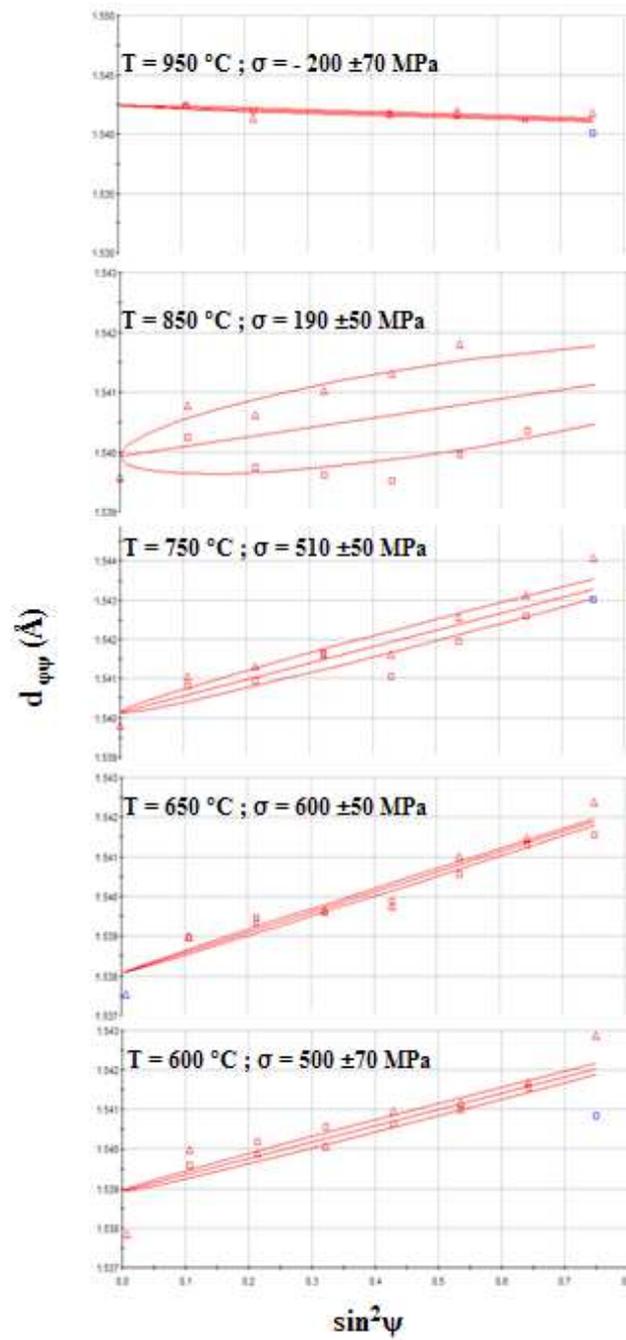


Figure III. 53. Courbes $d_{\phi\psi} = f(\sin^2\psi)$ des films de zircon déposés à différentes températures du substrat.

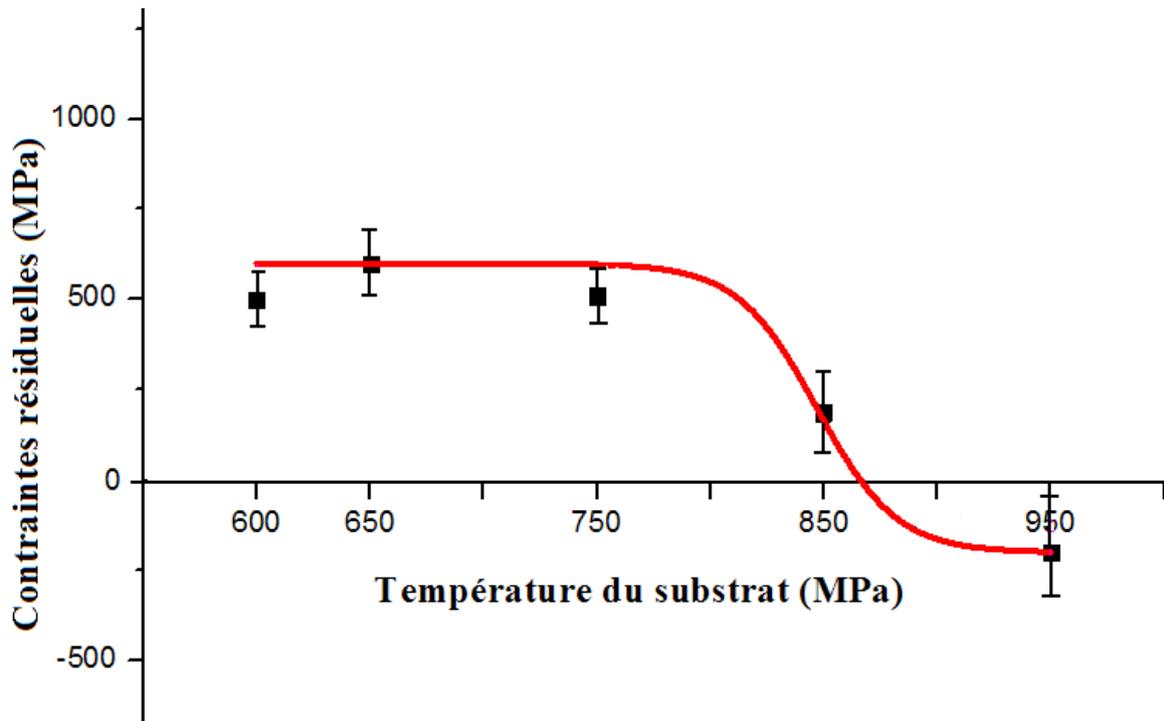


Figure III. 54. Evolution des contraintes résiduelles dans les films de zirconne en fonction de la température du substrat.

Les faibles niveaux de contraintes résiduelles déterminées expérimentalement sont issus de la compétition entre le mécanisme intrinsèque (croissance) et le mécanisme extrinsèque (d'origine thermique). Le coefficient de dilatation thermique moyen (α_{moy}) peut être estimé à partir de l'expression (3.6) donnée par [Simeone2003] qui tient compte à la fois des orientations cristallines et des pourcentages respectifs en phases quadratique et monoclinique présentes dans les films de zirconne (tableau III.14).

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

| Phase de la zircone | Direction Cristallographique | Coefficient de dilatation ($10^{-6}K^{-1}$) |
|---------------------|------------------------------|---|
| Monoclinique | a | 7.16 |
| | b | 2.16 |
| | c | 12.6 |
| Quadratique | a | 10.8 |
| | b | 13.7 |

Tableau III. 14. Coefficients de dilatation thermique de la zircone monoclinique et quadratique suivant leurs directions cristallographiques [Simeone2003].

L'expression du coefficient de dilatation moyen est la suivante :

$$\alpha_{moy} = (\%ZrO_2)_q \times \alpha(a_q) + (\%ZrO_2)_m \times \frac{\alpha(b_m) + \alpha(c_m)}{2} \quad (3.6)$$

Où $(\%ZrO_2)_q$ et $(\%ZrO_2)_m$ sont les pourcentages en volume de la phase quadratique et monoclinique, respectivement, $\alpha(a_q)$ est le coefficient de dilatation de la zircone quadratique suivant la direction a et $\alpha(b_m)$ et $\alpha(c_m)$ sont les coefficients de dilatation de la zircone monoclinique suivant les directions b et c du réseau.

Les valeurs des contraintes thermo-élastiques calculées pour les films de zircone déposés à différentes températures du substrat sont regroupées dans le tableau III.15. Dans les calculs, le module d'Young a été fixé à 220 GPa et le coefficient de Poisson à 0,27 [Pajares1996, Benali2007, Bernard2004].

| | 600 °C | 650 °C | 750 °C | 850 °C | 950 °C |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Contrainte thermique (GPa) | 1.12 | 1.22 | 1.42 | 1.36 | 1.34 |

Tableau III. 15. Niveaux des contraintes thermiques dans les films en fonction de la température du substrat.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

Les contraintes thermo-élastiques calculées dans les films de zircone sont toutes en tension (c.f. tableau III.15). Le niveau de contrainte de croissance (obtenu par différence de la contrainte résiduelle et de la contrainte thermo-élastique) reste d'autant plus compressif que la température du substrat est grande (c.f. figure III.55).

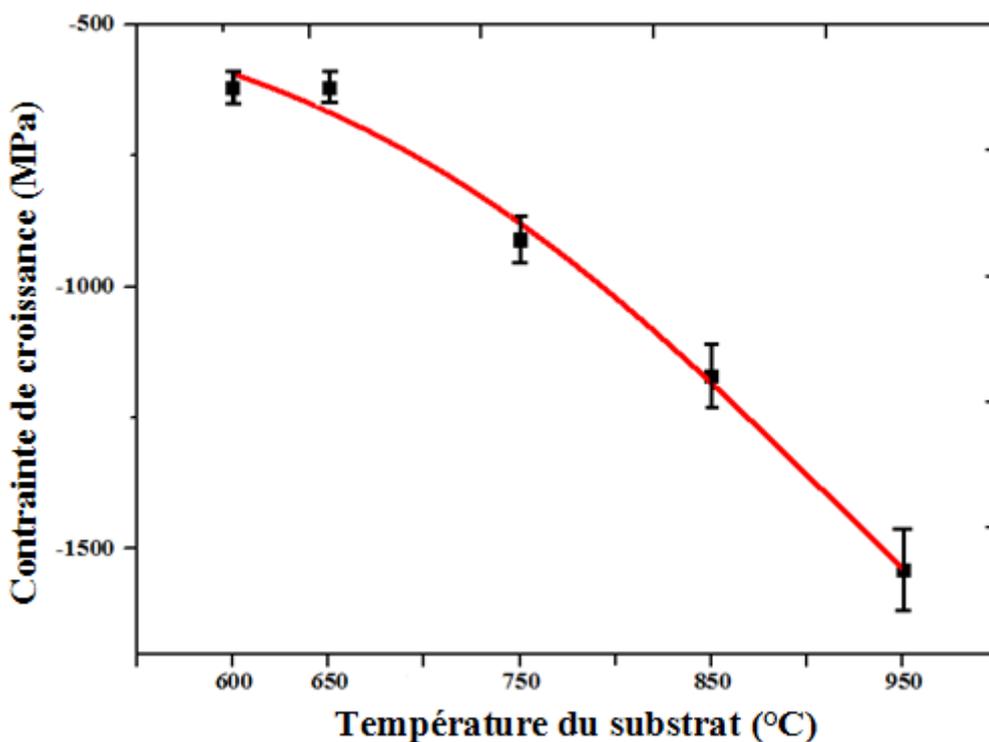


Figure III. 55. Evolution de la contrainte de croissance intrinsèque en fonction de la température du substrat.

Une telle variation de la contrainte intrinsèque (contrainte de croissance) peut trouver son origine dans plusieurs sources. En considérant les diffractogrammes de DRX des films de zircone des figures III.44.c-e, l'apparition de la structure monoclinique est corrélée avec une augmentation de la température de dépôt. Les intensités des pics représentatifs de cette nouvelle phase, $\{-111\}_m$ et $\{111\}_m$, deviennent de plus en plus élevées et ces pics sont progressivement plus marqués, montrant ainsi que la fraction volumique de cette phase est augmentée. La transformation de phase $q \rightarrow m$ contribue aussi énormément dans la génération des contraintes de compression rencontrées à hautes températures de dépôt puisqu'elle est associée à une augmentation de volume de 3 à 5% [Heiroth2010]. Nous

constatons ainsi que les variations des contraintes résiduelles dans les films de zircone ont été corrélées au changement de phase.

Par ailleurs, au cours du processus de MOCVD, les îlots et les clusters de la phase quadratique coalescent pour former de grosses cristallites, et certaines parmi elles atteignent une taille critique. Cette étape de croissance est contrôlée généralement par la température de dépôt. Le paragraphe V.1 de ce chapitre précisait déjà que la taille des cristallites évoluait avec la température. Ceci peut être notamment lié à l'augmentation de la mobilité de surface suite à l'augmentation de la température du substrat favorisant la croissance rapide des cristallites. Il est connu que les cristallites de haute énergie de condensation ont une mobilité de surface très élevée conduisant à la formation des cristallites atteignant rapidement la taille critique. Au delà de cette taille critique, la transformation martensitique $q \rightarrow m$ se produit, accompagnée par une augmentation importante du volume, +3,5 % à 950 °C, entraînant de la sorte un état de compression dans la phase nouvellement transformée dans le film de zircone [Li2002].

Les mécanismes présentés ci-dessus sont probablement à l'origine des observations faites sur les films réalisées au laboratoire. La nature compressive des contraintes de croissance illustrées sur la figure III.55 avec des niveaux assez importants montre que la structure quadratique est stabilisée malgré une taille de cristallites de 17 nm nettement supérieure à la taille critique de la transformation annoncée dans la littérature de l'ordre de 10 nm [li2002]. Ces mécanismes expliquent aussi le passage progressif d'un état en tension du film vers un état en compression lorsque la température du substrat augmente.

V. 5. Conclusion partielle

La température a un impact très important sur la structure cristalline, la morphologie et la texture cristallographique des films de zircone.

Des films de zircone biphasés sont obtenus pour des températures au-delà de 750°C, et la proportion volumique de la phase quadratique diminue progressivement en fonction de la température du substrat ; elle passe de 51% à 31% pour une température de 850°C et 950°C, respectivement. Cette transformation de phase a été activée suite à l'augmentation de la taille

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

des cristallites (5,6 nm à 17,2 nm pour 600°C et 950°C, respectivement) et à des mécanismes thermiques et mécaniques.

Les morphologies sont très différentes en fonction de la température du substrat :

- À basse températures du substrat, $T \leq 750^\circ\text{C}$, les phénomènes de diffusion sont négligeables et la morphologie des films de zircone présente des microporosités ouvertes à travers la section, similaire à celle de la zone T du modèle de Thornton.
- Tandis que l'activation de la diffusion superficielle réalisée pour des températures du substrat, $T > 750^\circ\text{C}$, favorise l'obtention des films de zircone dense et compacte. (cf. figure III.47).

La comparaison entre les différentes figures de pôles, montre un changement de l'orientation des cristallites avec la variation de la température du substrat :

- À basse température de substrat, 600°C, les cristallites sont majoritairement orientées dans la direction $\langle 100 \rangle$.
- À 650°C, les cristallites de zircone sont fortement orientées selon les directions $[111] \langle 001 \rangle / [111] \langle 010 \rangle$, ainsi que les cristallites $\{200\}$ sont fortement orientées suivant $[200] \langle 111 \rangle$ et $[200] \langle 311 \rangle$.
- À 750°C et avec l'augmentation de l'épaisseur du film de zircone, 4,7 μm , les cristallites de zircone sont de nouveau orientées selon la direction $\langle 100 \rangle$ et le degré de texturation est fortement renforcé dans cette direction pour une température de substrat de 850°C.
- Pour des températures élevées du substrat, 950°C, les cristallites de la zircone quadratique et monoclinique seront orientées dans d'autres directions tels que $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 311 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, comme observé sur les figures de pôles de l'échantillon Z17 (cf. figure III.52).

Nous avons pu constater aussi que le niveau des contraintes résiduelles diminue progressivement avec l'augmentation de la température du substrat (+ 500 \pm 70 MPa à - 200 \pm 70 MPa pour 600°C et 950°C, respectivement). Ceci est lié aux mécanismes de croissance tels que :

- La transformation de phase $q \rightarrow m$ produite à haute température de substrat accompagnée par une augmentation de volume de +3 à +5 % responsable de la génération des contraintes de compression.
- L'augmentation de la taille de cristallites avec la température du substrat ; elle contribue énormément à la génération de contraintes de compression capables de stabiliser la structure quadratique de la zircone même à haute température de substrat.

VI. Conclusions du chapitre

Influence de la pression partielle de l'oxygène

Pour de faibles pressions d'oxygène (5–40 Pa), on peut s'attendre à une stabilisation de la phase quadratique par la génération de contraintes de croissance en compression, l'augmentation de l'épaisseur du film déposé et l'amélioration de l'état superficiel du film de ZrO_2 .

À partir de 90 Pa en oxygène, l'amplitude de contraintes résiduelles de tension augmente et la morphologie du film se faïence, tandis que la texture cristallographique dans la direction $\langle 100 \rangle$ se renforce.

Influence de la pression totale

Pour de basses pressions (variant de 20 et 75 Pa), le film de zircone quadratique croît selon la direction $\langle 100 \rangle$, par contre, pour une pression de 260 Pa, la vitesse de dépôt croît (~ 65 nm/min), les contraintes résiduelles de tension augmentent fortement ($+2100 \pm 150$ MPa) et les cristallites de zircone sont arbitrairement orientées.

Influence de la fréquence d'injection

L'étude de l'influence de la fréquence d'injection souligne plusieurs points, que nous résumons ici.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

- le fréquence d'injection n'a pas d'impact particulier sur l'orientation préférentielle des cristallites de zircone orienté $\langle 100 \rangle$. La fréquence joue par contre un rôle sur la densité et l'adhérence du film déposé : plus la fréquence d'injection est élevée, plus l'adhérence et la densité du film de ZrO_2 sont médiocres.

- La fréquence d'injection influence la vitesse de croissance du film, de façon notable. Pour la même quantité de matière injectée, la vitesse de dépôt passe de 26 nm/min à 200 nm/min pour 0,8 Hz et 10 Hz, respectivement.

- La microstructure des films est fortement influencée par l'organisation des cristallites au sein du film déposé. Une faible vitesse d'injection, 26 nm/min, favorise la croissance des films denses où les contraintes résiduelles générées sont importantes. Tandis que les films déposés à forte vitesse de dépôt, 200 nm/min, présentent une structure moins compacte où les contraintes sont relaxées suite à la formation des espacements entre les colonnes de croissance.

Influence de la durée de dépôt

Le prolongement de la durée de la réaction en MOCVD nous permet d'obtenir des films de zircone épais de l'ordre de quelques micromètres. La stabilisation de la phase quadratique de la zircone est affectée par l'épaisseur du film suite à l'augmentation de la taille des cristallites et l'apparition des contraintes résiduelles dans le film au cours des stades de dépôt et pendant la phase de refroidissement. Nous avons constaté que les contraintes résiduelles se relaxent avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt de zircone tandis que la fraction volumique des cristallites suivant la direction $\langle 100 \rangle$ se renforce avec l'allongement du temps de dépôt.

Influence de la température du substrat

Pour une faible pression partielle en oxygène, la température du substrat a un impact direct sur la phase cristalline : sur un substrat de silicium, à des températures inférieures à 650°C , la phase quadratique de la zircone croît spontanément. Pour des températures $T \geq 750^\circ\text{C}$, la phase monoclinique de la zircone apparaît et sa fraction volumique augmente avec la température de substrat.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

La morphologie des films est fortement influencée par une augmentation de la température du substrat. À des températures $T \leq 750^{\circ}\text{C}$, les films de zircone présentent une microstructure similaire de la zone T (modèle de Thornton) avec des microporosités ouvertes à travers la section. C'est uniquement pour des températures $T \geq 850^{\circ}\text{C}$, que les films de zircone se caractérisent par une morphologie lisse, et une structure colonnaire bien compacte et conforme à celle de la zone II, décrite dans le modèle de Thornton.

Pour des températures comprises entre 600 et 650°C, les cristallites de zircone peuvent être orientées suivant diverses directions telles que $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 311 \rangle$. L'orientation des cristallites de zircone dans la direction $\langle 100 \rangle$ prédomine de plus en plus avec l'augmentation de la température de substrat et elle atteint son maximum pour 850°C. Pour une température de substrat beaucoup élevée, 950°C, l'augmentation de la mobilité de surface favorise le développement des cristallites de zircone selon d'autres directions tels que $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 311 \rangle$ au détriment de la direction $\langle 100 \rangle$.

Concernant la détermination des contraintes résiduelles par DRX, on montre que l'augmentation de la température du substrat contribue d'une part à l'augmentation de la taille de cristallites et d'autre part à l'activation de la transformation partielle de phase $q \rightarrow m$.

Références Bibliographiques

A

Abrutis2008: Abrutis A., Plausinaitiene V., Skapas M., Wiemer C., Salicio O., Longo M., Pirovano A., Siegel J., and Giesen C., Chemical vapor deposition of chalcogenide materials for phase-change memories, *Micro. Eng.*, **85**, p.2338-2341, 2008.

B

Bagchi1996: Bagchi A., and Evans A.G., The mechanics and physics of thin film decohesion and its measurement, *Interface Science*, **3 (3)**, p.169-193, 1996.

Ben Amor1998: Ben Amor S., Rogier B., Baud G., Jacquet M., and Nardin M., Characterization of zirconia films deposited by r.f. magnetron sputtering, *Mater. Sci. Eng. B*, **57**, p.28-39, 1998.

Bera2008: Bera D., Kuchibhatla S.V.N.T., Azad S., Saraf L. and all, Growth and characterization of highly oriented gadolinia-doped ceria (111) thin film on zirconia (111)/ sapphire (0001) substrates, *Thin Solid Films*, **516**, p.6088-6094, 2008.

Bernard2004: Bernard O., *Thèse du doctorat*, Université Paris Sud 11, 2004.

Benali2007: Benali B., *Thèse du doctorat*, Université Paris Sud 11, 2007.

C

Cammarata2000: Cammarata R.C., Sieradzki K., and Srolovitz D.J., Surface stress model intrinsic stresses in thin films, *Mater. Res. Soc.*, **15 (11)**, p.2468-2474, 2000.

Carroll2007: Carroll MS, Verley J.C., Sheng J.J., and Banks J., Roughening transition in nanoporous hydrogenated amorphous germanium roughness correlation to film stress, *J. Appl. Phys.*, **101 (6)**, p.063540-063545, 2007.

Chason2002: Chason E., Sheldon B.W., and Freund L.B., Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, p.156103-156106, 2002.

Collins1995: Collins D.E., Rogers K.A. and Bowman K.J., Crystallization of metastable tetragonal zirconia from the decomposition of a zirconium alkoxide derivative, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **15**, p.1119-1124, 1995.

D

Detavernier2005: Detavernier C. and Lavoie C., Texture in thin films, *Trans. Tech. Publications*, 2005.

Detor2009: Detor A.J., Hodge A.M., Chason E., and all, Stress and microstructure evolution in thick sputtered films, *Acta Mater.*, **57**, p.2055-2065, 2009.

Doerner1988: Doerner M.F., and Nix W.D., Stresses and deformation processes in thin films on substrates, *Cri. Rev. Solid State and Mater. Sci.*, **14 (3)**, p.225-268, 1988.

F

Freund2003: Freund L.B., and Suresh S., Thin film Materials, stress, defect formation and surface evolution, *Cambridge University Press*, ISBN 0 521 82281 5, 2003.

Friesen2002: Friesen C. and Thompson C.V., Reversible stress relaxation during precoalescence interruptions of Volmer-Weber thin film growth, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, p.126103-126106, 2002.

Fredriksson1996: Fredriksson E., and Forsgren K., Thermodynamic modelling of MOCVD of ZrO₂ from β -diketonates and different oxygen sources, *Surf. Coat. Tech.*, **88**, p.255-263, 1996.

G

Grovenor1984: Grovenor C.R.M., Hentzell H.T.G., and Smith D.A., The development of grain structure during growth metallic films, *Acta. Metall.*, **32 (5)**, p.773-781, 1984.

Gordon2001: Gordon R.G., Becker J., Hausmann D., and Suh S., Vapor deposition of metal oxides and silicates: Possible gate insulators for future microelectronics, *Chem. Mater.*, **13**, p.2463-2664, 2001.

Garvie1978: Garvie R.C., Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals, *J. Phys. Chem.*, **82 (2)**, p.218-224, 1978.

H

Hayakawa1998: Hayakawa M., Miyauchi H., Ikegami A., and Nishida M., Elastic constants of zirconia single crystals determined by X-ray measurements for polycrystals, *Mater. Trans., JIM*, **39 (2)**, p.268-274, 1998.

Hanabusa2004: Hanabusa T., Kusaka K., and Sakata O., Residual stress and thermal stress observation in thin copper films, *Thin Solid Films*, **459**, p.245-248, 2004.

Heiroth2010: Heiroth S., Lippert T., Wokaun A., Dobeli M., Rupp J.L.M., Scherrer B., and Gauckler L.J., Ytria-stabilized zirconia thin films by pulsed laser deposition: microstructural and compositional control, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **30**, p.489-495, 2010.

Hoffman1976: Hoffman R.W., Stresses in thin films : the relevance of grain boundaries and impurities, *Thin Solid films*, **34 (2)**, p.185-190, 1976.

J

Jones2007: Jones A.C, Aspinall H.C., and Chalker P.R., Molecular design of improved precursors for the MOCVD of oxides used in microelectronics, *Surf. Coat. Tehnol.*, **201**, p.9046-9054, 2007.

Jones1998: Jones A.C., Leedham T.J., Wright P.J., Crosbie M.J., Williams D.J., Fleeting K.A., Davies H.O., Otway D.J., and Brien P.O, Liquid injection MOCVD of zirconium dioxide using a novel mixed ligand zirconium precursor, *Chem. Vap. Deposition*, **4 (5)**, p.197-201, 1998.

Jones1999: Jones A.C., Leedham T.J., Wright P.J., Crosbie M.J., Williams D.J., Davies H.O., Fleeting K.A., Brien P.O, and Pemble M.E., The control of growth dynamics by the use of designed precursors for the MOCVD of electronic ceramics Part II, *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **2**, p.165-171, 1999.

Jeong2003: Jeong J., and Yong K., Temperature programmed desorption study of Zr-diethylamido precursor for ZrO₂ CVD, *J. Cryst., Grow.*, **254 (1-2)**, p.65-69, 2003.

Jerrold2002: Jerrold A.F., Chason E., Cammarata R.C., and Srolovitz D.J., Physical origins of intrinsic stresses in Volmer-weber thin films, *Mater. Res. Soc. Bull.*, **27**, p.19-25, 2002.

K

Kountouros1993: Kountouros P., and Petzow G., Science and technology of zirconia V, *Technomic Publising Co, Lancaster & Basel*, p.30-48, 1993.

Kandil1984: Kandil H.M., Greimer J.D., and Smith J.F., Single crystal elastic constants of Ytria-stabilized zirconia in the range 20° to 700°C, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67 (5)**, p.341-346, 1984.

Kisi1998: Kisi E.H., and Howard C.J., Elastic constants of tetragonal zirconia measured by a new powder diffraction technique, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81 (6)**, p.1682-1684, 1998.

Kuwabara2007: Kuwabara H., Menou N., and Funakubo H., Strain and in-plane orientation effects on the ferroelectricity of (111)-oriented tetragonal Pb(Zr_{0.35}Ti_{0.65})O₃ thin films prepared by MOCVD, *Appl. Phys. Lett.*, **90 (22)**, 222902, 2007.

Kukli1999: Kukli K., *Ph. D. Thesis*, Tartu University, Finland, 1999.

Kajikawa2008: Kajikawa Y., Roughness evolution during chemical vapor deposition, *Mater. Chem. Phys.*, **112 (2)**, p.311-318, 2008.

L

Livage1968: Livage J., Doi K., and Mazieres C., Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, p.349-353, 1995.

3. Elaboration des films de zircone par le procédé MOCVD

Liu1987: Liu D.W., Perry C.H., and Feinberg A.A., Neutron-scattering studies of phonons in disordered cubic zirconia at elevated temperatures, *Phys. Rev. B*, **36**, p.9212-9218, 1987.

Laugier1981: Laugier M., Intrinsic stress in thin films of vacuum evaporated LiF and ZnS using an improved cantilevered plate technique, *Vacuum*, **31(3)**, p.155-157, 1981.

Li2002: Li H., Lee J., Libera M.R., and Lee W.Y., Morphological evolution and weak interface development within chemical-vapor-deposited zirconia deposited on Hi-Nicalon Fiber, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85 (6)**, p.1561-1568, 2002.

M

Movchan1969: Movchan B.A., and Molodkin T., Multirow dislocation boundaries of crystallites in polycrystalline nickel, *Phy. Met. Metall. Ussr*, **27 (6)**, p.180, 1969.

N

Nix1999: Nix W.D., and Clemens B.M., Crystallite coalescence: a mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films, *Mater. Res. Soc.*, **14 (8)**, p.3467-3473, 1999.

Nix1989: Nix W.D., Mechanical Properties of thin films, *Met. Trans.*, **20A (11)**, p.2217-2245, 1989.

O

Overmeere2010: Overmeere Q.V., and Proost J., Stress-induced breakdown during galvanostatic anodising of zirconium, *Electro. Acta*, **55**, p.4653-4660, 2010.

P

Pasko2004: Pasko S.V., Pfalzgraf L.G.H., Abrutis A., Richard P., Bartasyte A., and Kazlauskienė V., New sterically hindered Hf, Zr and Y B-diketonates as MOCVD precursors for oxide films, *J. Mater. Chem.*, **14**, p.1245-1251, 2004.

Patil2005: Patil U., thèse du doctorat, *Ruhr University Germany*, 2005.

Penelle1994: Penelle R., and Baudin T., Analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X et des neutrons, *Ed. Sci. A. Lodini, M. Perrin*, CEA, 1994.

Paskova2001: Paskova T., Valcheva E., Bricht J., Tungasmita S., Persson P.O.A., Paskov P.P., Evtimova S., Abrashev M., and Monemar B., Defect and stress relaxation in HVPE-GaN films using high temperature reactively sputtered AlN buffer, *J. Cryst. Growth*, **230**, p.381-386, 2001.

Pajares1996: Pajares A., Wei L., Lawn B.R., Padture N.P., and Berndt C.C., Mechanical characterization of plasma sprayed ceramic coatings on metal substrates by contact testing, *Mater. Sc. Eng. A*, **208**, p.158-165, 1996.

Q

Qin2007: Qin W., Nam C., Li H.L., and Szpunar J.A., Tetragonal phase stability in ZrO₂ film formed on zirconium alloys and its effects on corrosion resistance, *Acta Materialia*, **55**, p.1695-1701, 2007.

R

Rickerby1989: Rickerby D.S., Jones A.M. and Bellamy B.A., X-ray diffraction studies of physically vapour deposited coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **37**, p.111-137, 1989.

Rajamani2002: Rajamani A., Sheldon B.W., Chason E. and Bower A.F., Intrinsic tensile stress and grain boundary formation during Volmer-Weber film growth, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, p.1204-1206, 2002.

S

Saito2008: Saito Y., Takao H., and Wada K., Synthesis of platelike CaTiO₃ particles by a topochemical microcrystal conversion method and fabrication of textured microwave dielectric ceramics, *Ceram. Inter.*, **34**, p.745-751, 2008.

Shao2003: Shao S., Fan Z., Shao J., and He H., Evolutions of residual stress and microstructure in ZrO₂ thin films deposited at different temperatures and rates, *Thin Solid Films*, **445**, p.59-62, 2003.

Sheldon2005: Sheldon B.W., Rajamani A., Bhandari A., Chason E., Hong S.K., and Beresford R., Competition between tensile and compressive stress mechanisms during volume –weber growth of aluminium nitride films, *J. Appl. Phys.*, **98**, 043509, 2005.

Seel2003: Seel S.C., and Thompson C.V., Tensile generation during island coalescence for variable island-substrate contact angle, *J. Appl. Phys.*, **93 (11)**, p.9038-9043, 2003.

Sayan2005: Sayan S., Nguyen N.V., and Ehrstein J., Structural, electronic and dielectric properties of ultrathin zirconia films on silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, p.15902(1)-15902(3), 2005.

Spaepen2000: Spaepen F., Interfaces and stresses in thin films, *Acta Mater.*, **48**, p.31-42, 2000.

Sanders1971: Sanders J.V., Chemisorption and reactions on metallic films, 1971.

Simeone2003: Simeone D., Baldinozzi G., Gosset D., Dutheil M., Bulou A., and Hansen T., Monoclinic to tetragonal semireconstructive phase transition of zirconia, *Phys. Rev. B*, **67 (6)**, p.1-8, 2003.

T

Tomaszewski1994: Tomaszewski H. and Godwod K., Influence of oxygen partial pressure on the metastability of undoped zirconia dispersed in alumina matrix, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **15**, p.17-23, 1995.

Torres2009: Torres-Huerta A.M., Dominguez-Crespo M.A., Ramirez-Meneses E., and Vargas-Garcia J.R., MOCVD of zirconium oxide thin films: synthesis and characterization, *App. Surf. Sci.*, **255**, p.4792-4795, 2009.

Teixeira2001: Teixeira V., Mechanical integrity in PVD coatings due to the presence of residual stresses, *Thin Solid Films*, **392 (2)**, p.276-281, 2001.

Thornton1974: Thornton J.A., Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11 (4)**, p.666-670, 1974.

Thornton1977: Thornton J.A., High-rate thick film growth, *Annual Review of Materials Science*, **7**, p.239-260, 1977.

V

Van der Drift1967: Van der Drift A., Evolutionary selection, principle governing growth orientation in vapour-deposited layers, *Philips Res. Repts.*, **22**, p.267-288, 1967.

W

Watanabe1999: Watanabe A, and Imai Y., KrF laser CVD of titanium oxide from titanium tetraisopropoxide, *Thin Solid Films*, **348**, p.63-68, 1999.

Z

Zhao2009: Zhao M., and Cao W.Q., The effects of deposition temperature on structure and dielectric properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films produced by pulsed laser deposition, *Ceram. Inter.*, **35**, p.2283-2287, 2009.

Zhao2002: Zhao Z.B., Hershberger J., Yalisove S.M., and Bilello J.C., Determination of residual stress in thin films: a comparative study of X-ray topography versus laser curvature methods, *Thin Solid Films*, **415 (1-2)**, p.21-31, 2002.

Zhang2004: Zhang J., and Adams J.B., Modeling and visualization of polycrystalline thin film growth, *Comp. Mater. Sc.*, **31**, p.317-328, 2004.

Chapitre 4

ELABORATION DES FILMS DE ZIRCONE PAR LE PROCEDE SOL-GEL

Le procédé Sol-Gel permet des mises en forme aisées de multiples matériaux sous diverses formes (films, fibres, ...). Les techniques de dépôt mises en œuvre peuvent paraître attractives par rapport à d'autres méthodes de dépôts par CVD et par PVD, détaillées dans le chapitre I pour de nombreuses raisons telles que la synthèse à basse température et à pression atmosphérique ou la simplicité de l'équipement.

Dans ce chapitre, des films de zircone non dopés ont été réalisés par la technique de dépôt spin-coating à partir d'un sol homogène. Pour améliorer la qualité des couches de zircone, plusieurs paramètres ont été testés tels que l'effet du taux d'hydrolyse, le vieillissement du sol, la température de recuit, la nature du substrat, et le mode du dépôt. Les sols utilisés et les films déposés ont été étudiés par thermogravimétrie, spectroscopie FTIR, DRX et MEB.

I. Préparation et caractérisation des sols

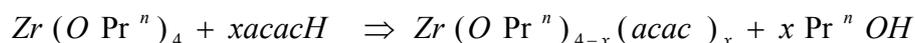
I. 1. Préparation des sols

Le n-propoxyde de zirconium $[\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]$ a été utilisé comme principal précurseur dans cette étude. La formation de dépôts, par voie Sol-Gel s'avère un peu compliquée en raison de l'extrême réactivité de ce précurseur vis-à-vis des réactions d'hydrolyse et de condensation. La méthode la plus utilisée pour modérer la réactivité du précurseur est d'échanger des ligands alcoolate par des ligands organiques [Livage1988]. Dans le domaine de la chimie du sol-gel, l'acide acétique et l'acétyl acétone sont souvent utilisés pour limiter cette réactivité [Weng2002]. Dans la présente étude, nous avons utilisé l'acétyl acétone comme modificateur organique.

Les solutions de dépôts ont été préparées à partir du protocole suivant : tetra n-propoxyde de zirconium / propan-2-ol / acétyl acétone (acacH) / eau. Le n-propoxyde de

4. Elaboration des films de zircone par le procédé Sol-Gel

zirconium est en solution à 70 % en poids dans le n-propanol (Alfa Products). Dans une fiole placée sur un agitateur à champs magnétique, 2,86 g du précurseur a été dissous dans 8,9 ml de propan-2-ol. La solution de n-propoxyde de zirconium (0,8 M) dispersée dans le propan-2-ol a réagi dans un premier temps avec une quantité ($x = \frac{[acac]}{[Zr]}$) d'acétylène acétone. Une réaction exothermique se produit lorsque l'acétylène acétone (acacH) est ajouté au précurseur d'alcoxyde. La solution vire au jaune, ce qui suggère la formation de la liaison acétylène acétone – zirconium. La réaction peut être décrite comme une substitution nucléophile comme suit :



La réaction avec l'acétylène acétone conduit à la formation d'un nouveau précurseur moléculaire présentant une structure moléculaire différente. L'hydrolyse des ligands des acétylèneacétonates est beaucoup plus difficile que dans le cas du groupe alcoxo. Ils diminuent la réactivité et la fonctionnalité du nouveau précurseur moléculaire, empêchent la condensation et entraînent la formation de petites particules dans le sol. Le précurseur modifié, $Zr(OPr^n)_{4-x}(acac)_x$ est ensuite hydrolysé par addition d'une quantité d'eau ($h = \frac{[H_2O]}{[Zr]}$) à la solution limpide. Le sol obtenu est conservé à température ambiante et sous pression atmosphérique pendant un mois. L'hydrolyse des groupes alcoxo produit des groupes Zr-OH réactifs vis-à-vis des réactions de condensation conduisant à la formation de particules. En fonction de deux paramètres chimiques, le taux de complexation (x) et le taux d'hydrolyse (h), plusieurs sols ont été préparés dans cette étude.

Un diagramme d'état (figure IV.1) a été tracé montrant l'évolution de l'état du mélange en fonction des paramètres (x) et (h) pour lesquels différents états ont été obtenus tels que des sols, des gels et des précipités. En présence d'un excès d'acétylène acétone ($x \geq 4$), des cristaux de composition chimique $Zr(acac)_4$ sont facilement formés sans aucun ajout d'eau. Dans la gamme $0,2 \leq x \leq 4,5$, des gels, des sols, et des précipités de $Zr(acac)_4$ sont successivement obtenus en augmentant la quantité d'acétylène acétone ajoutée (x). Des précipités bi-phasique et mono-phasique sont obtenus pour ($x < 1,3$ & $h < 5$) et ($x < 0,2$ & $h > 5$), respectivement. Pour $x > 0,2$ et $h > 5$, seuls des gels sont formés alors que pour $x > 1,3$, des sols clairs sont obtenus jusqu'à $x = 2$ pour laquelle la formation de $Zr(acac)_4$ débute.

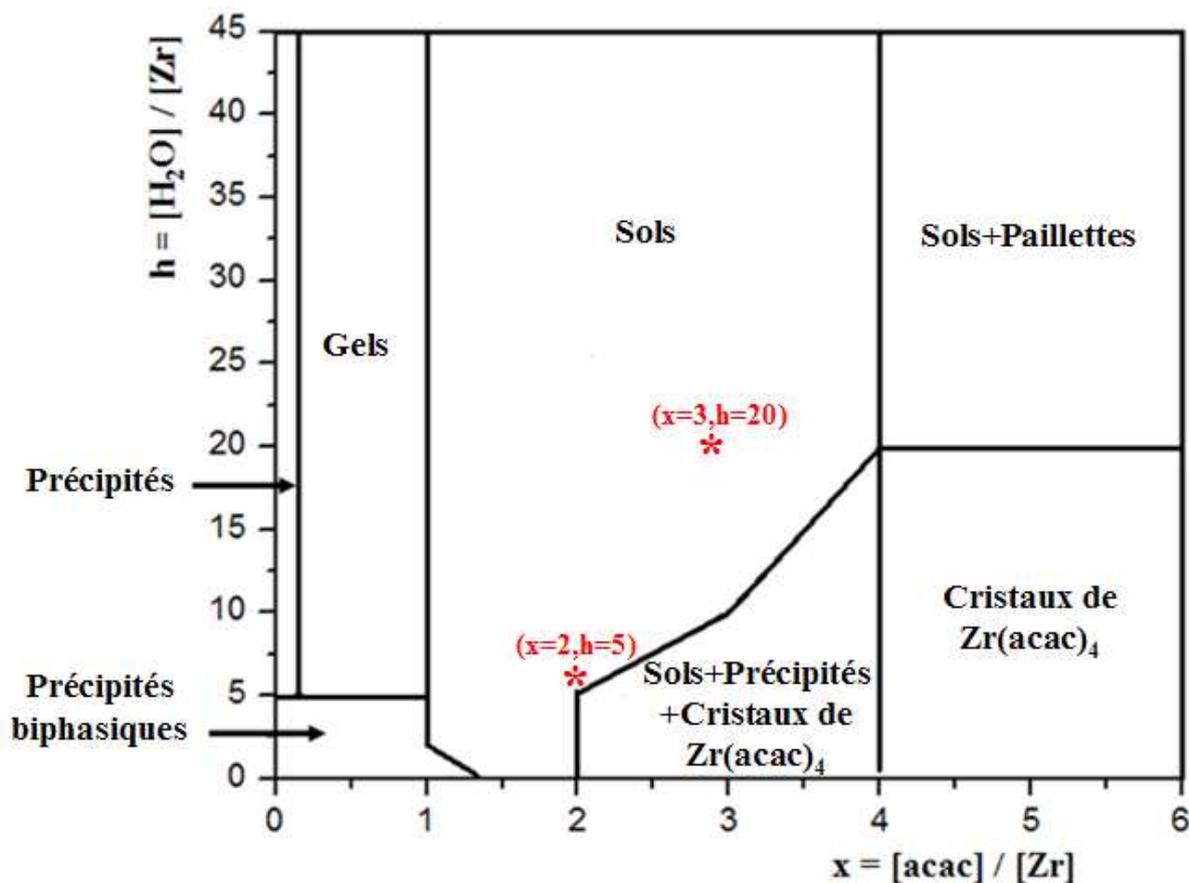


Figure IV. 1. Diagramme d'état à température ambiante pour $[Zr] = 0,8 M$.

La préparation des sols est une étape essentielle dans le processus de formation des films par le procédé Sol-Gel. De nombreux paramètres tels que le choix du précurseur et l'agent chélatant peuvent influencer la qualité de la solution. Dans la section suivante, nous allons présenter les principales caractéristiques de l'échantillon de zircone utilisé dans cette étude.

Pour élaborer des films par voie Sol-Gel, il faut utiliser des sols où le taux d'hydrolyse « h » doit être situé dans l'intervalle suivant $1 < h < 4$. Dans la suite, nous nous intéresserons à la caractérisation de sols.

I. 2. Caractérisation des sols

Les sols observés sur le diagramme d'état, Figure IV.1, avec différentes proportions x et h , ont été caractérisés. Dans un premier temps, nous nous étions intéressés à la détermination de la taille de nanoparticules à l'aide de la technique de diffusion de lumière (DL). En tenant compte de la viscosité des sols ($\sim 2,84$ cp), le diamètre hydrodynamique moyen des particules a été estimé à 2 nm. Les sols élaborés ont plus ou moins la même taille de nanoparticules.

Afin de caractériser un sol type représentatif, nous avons choisi le sol avec $x = \frac{[acac]}{[Zr]} = 3$ et

$$h = \frac{[H_2O]}{[Zr]} = 20.$$

Le sol ($x=3, h=20$) a été séché à température ambiante pendant 48 heures afin d'obtenir une poudre. La poudre amorphe obtenue, après séchage du sol, est composée d'un certain nombre d'entités organométalliques. Des analyses thermogravimétriques (ATG) combinées à des analyses thermodifférentielles (ATD) ainsi que des analyses par spectroscopie infrarouge (FTIR) ont été effectuées pour suivre l'évolution de la poudre durant le traitement thermique.

I. 2. 1. Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles

Par analyse thermogravimétrique, nous pouvons enregistrer en continu les variations de masse en fonction de la température de l'échantillon lors d'un cycle thermique. Elle peut être couplée à l'analyse de la thermodifférentielle où les effets de la chaleur liés à des changements physiques ou chimiques sont enregistrés en fonction de la température tandis que l'échantillon est chauffé à une vitesse uniforme. Des changements enthalpiques, que ce soit exothermiques ou endothermiques, sont causés par des transitions de phase, des réactions de déshydratation, des réactions de dissociation ou de décomposition. La transition de phase, la déshydratation et certaines réactions de décomposition produisent des effets endothermiques, alors que la cristallisation, l'oxydation et d'autres réactions de décomposition ou de réduction produisent des effets exothermiques.

4. Elaboration des films de zircone par le procédé Sol-Gel

Les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles sont réalisées, sous un flux d'air à 100 ml/min, à partir de la température ambiante jusqu'à 900°C avec une vitesse de chauffage de 2°C/min. La figure IV.2, présente les résultats de l'analyse ATG/ ATD réalisée sur le sol ($x=3$, $h=20$) séché en poudre.

D'après la figure IV.2, nous observons une corrélation entre les courbes ATG et ATD ce qui signifie que les effets thermiques sont accompagnés par des pertes de poids. Des pics sont observés sur la courbe ATD dont chacun correspond à une perte de poids mesurée par ATG. La première zone d'évolution d'ATD est un large endotherme se produisant à basse température, 70°C – 100°C, qui est attribué à la perte de l'eau et d'autres matières organiques résiduelles tels que le propanol ajouté, l'acétylène acétone libre, le propanol libéré après la réaction d'hydrolyse du précurseur et l'acacH adsorbé. Cette évolution se produit en même temps que la perte de masse de 16 % sur la courbe ATG.

Un dégagement de chaleur assez forte avec un maximum entre 350°C et 400°C a été observé avec l'analyse ATD, le phénomène est probablement dû à l'évaporation de l'eau adsorbée et à la combustion des composés organiques résiduels, particulièrement l'acétylène acétone, qui correspond à une forte perte de masse de 46% d'après l'analyse ATG.

Au delà de 400°C, la courbe ATG montre la présence d'une perte du poids progressive jusqu'à la température de 700°C. Aucune variation de poids n'est détectée au dessus de cette température. A 900°C, 43,5 % du poids initial de l'échantillon est présent dans la phase finale qui se présente sous la forme d'une poudre blanche, attribuée à la zircone.

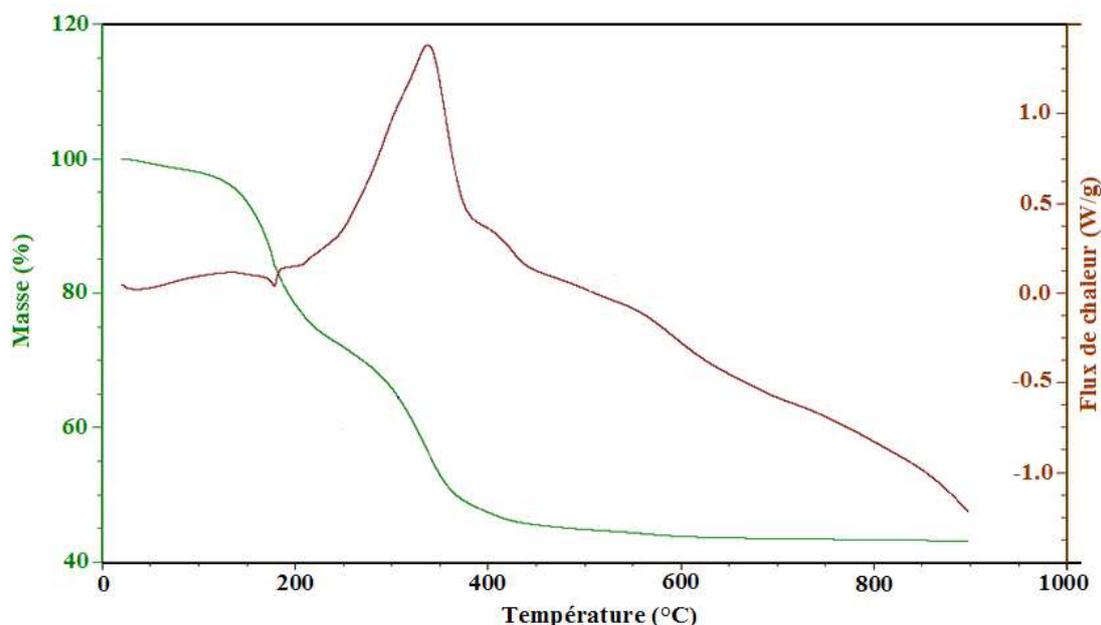


Figure IV. 2. Courbes d'ATG/ATD du gel de l'échantillon ($x = 3$, $h = 20$) obtenu après séchage à température ambiante pendant 48 heures et sous air.

Des informations complémentaires sur la décomposition et sur la cristallisation de l'échantillon sont obtenues grâce à des analyses supplémentaires par spectroscopie infrarouge (FTIR) et par diffraction des rayons X.

I. 2. 2. Analyses par spectroscopie infrarouge

L'objectif principal de l'analyse spectroscopique infrarouge est de déterminer les groupes chimiques fonctionnels dans un échantillon organique ou inorganique. Certains groupes fonctionnels peuvent absorber le rayonnement, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise sur le spectre. L'ensemble des bandes observées sur le spectre infrarouge permet l'identification des liaisons qui constituent le matériau analysé à partir de références, voir tableau IV.1, [Socrates1980, Chatry1993] comme c'est le cas de la zircon synthétisée par voie Sol-Gel par différents auteurs [Judes2009, Ali1999, Del Monte1999, Zhan1999]. La gamme spectrale étudiée se situe entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Les bandes de vibration apparaissent dans cette même gamme spectrale dans nos composés et sont reportées et attribuées dans le tableau IV.1.

4. Elaboration des films de zircone par le procédé Sol-Gel

| Bande d'absorption (cm ⁻¹) | Type de vibration |
|--|------------------------|
| 4000 – 3200 | O – H (stretching) |
| 3310 – 2800 | C – H (stretching) |
| 1870 – 1520 | C – O (stretching) |
| 1600 – 1450 | C – C (stretching) |
| 1360 – 1278 | C – H (bending) |
| 1150 – 900 | C – O – C (stretching) |
| 620 – 445 | Zr – OR \ Zr – O |

Tableau IV. 1. Position et attribution des bandes de FTIR.

La préparation des échantillons consiste à mélanger une faible quantité du sol traité (~2 mg) avec un excès de Bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille translucide. Le choix du Bromure de potassium est lié à sa large gamme spectrale de transmission (43500 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹).

La figure IV.3, présente le spectre FTIR entre 4000 – 400 cm⁻¹ d'un sol de zircone séché à température ambiante pendant 48 heures et recuit à 80°C pendant 1 heure [échantillon (x=3, h=20)]. Dans la région au dessus de 2000 cm⁻¹, on observe que des bandes proches de 3000 cm⁻¹ correspondant aux vibrations des liaisons CH [ν (C-H)] et la large bande vers 3400 cm⁻¹ correspondant à la vibration des liaisons OH [ν (O-H)]. On constate l'absence de bandes correspondant à des liaisons carbonyles terminales C=O [ν (C = O)], situées généralement dans l'intervalle 1750 – 1600 cm⁻¹, ce qui montre que tous les groupements carbonyles sont donc coordonnés au métal.

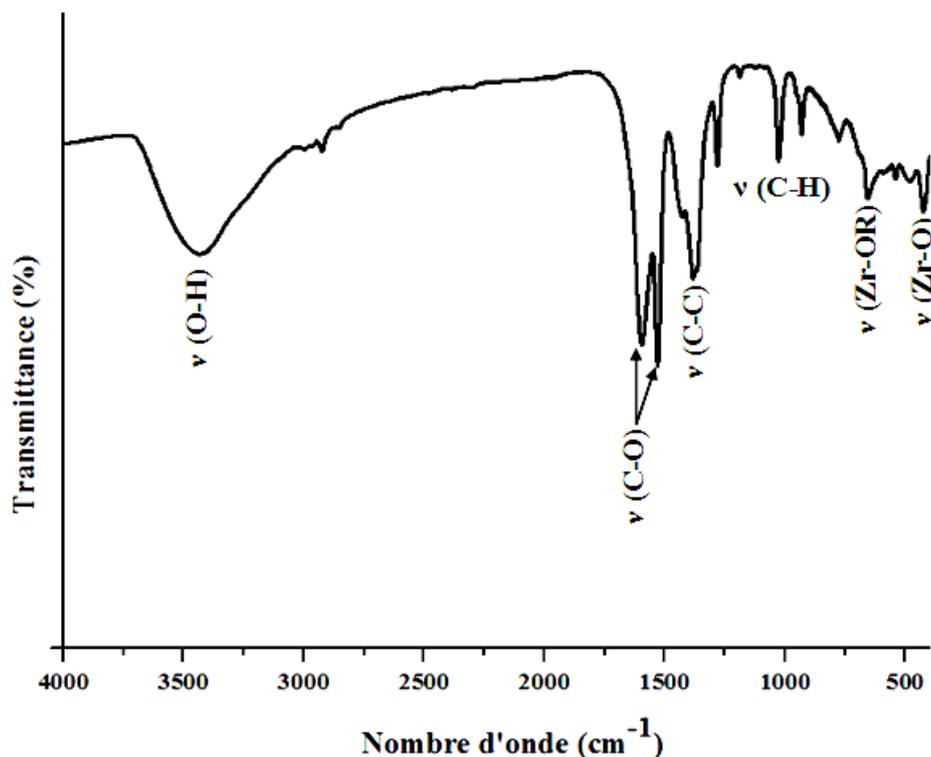


Figure IV. 3. Spectre de FTIR d'une poudre de sol ($x=3$, $h=20$) traitée à 80°C .

D'autres pics sont observés, ils ont été identifiés de la manière suivante :

- Les deux pics entre $1526 - 1586 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations $\nu(\text{C} - \text{O})$ de l'acétyle acétonate (chélatants : les ions Zr^{4+}).
- Le pic situé à 1377 cm^{-1} correspond aux contributions $\nu(\text{C} - \text{C})$ du propanol ou de l'acétyle acétone.
- Les bandes observées vers $1030 - 900 \text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux modes vibrationnels $\nu(\text{C} - \text{H})$.
- Les pics localisés à 659 cm^{-1} et 424 cm^{-1} sont attribués aux vibrations $\nu(\text{Zr} - \text{OR})$ et $\nu(\text{Zr} - \text{O})$ [Guo2004, Zhang2010].

Nous nous attacherons dans la suite à étudier le comportement de l'échantillon ($x=3$, $h=20$) en fonction de la température de recuit. Pour se faire, nous avons procédé au traitement thermique suivant:

4. Elaboration des films de zircone par le procédé Sol-Gel

- * Séchage du sol à température ambiante et sous pression atmosphérique pendant 48 heures,
- * Recuit de la poudre obtenue à 380°C pendant une heure avec une vitesse de montée de 250°C/h où la température correspond à une décomposition quasi-totale de la matière organique. Cette information a été obtenue à partir des courbes ATG/ATD.
- * Recuit à différentes températures par paliers jusqu'à 950°C.

La figure IV.4, présente les spectres IR de l'échantillon ($x=3$, $h=20$) recuit à différentes températures (450°C, 650°C, 750°C et 950°C).

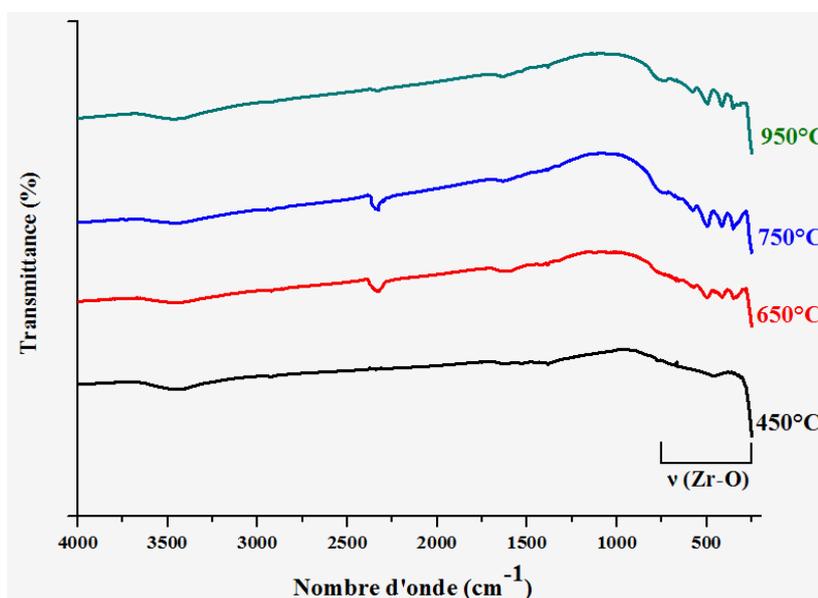


Figure IV. 4. Spectres de FTIR de l'échantillon ($x=3$, $h=20$) traité à différentes températures.

Pour une température de recuit de 450°C, l'intensité des pics caractéristiques des composés organiques ont disparu attestant des modifications structurales qui accompagnent la densification. Comme le montre la figure IV.4, la cristallisation commence à 450°C avec l'apparition de la bande 452 cm^{-1} caractéristique de la phase quadratique de zircone [Picquart2004, Neumayer2001]. Liu et al. [Liu2002] ont suggéré que pour des températures en dessous de 450°C, la poudre de zircone reste à l'état amorphe. Sur le spectre FTIR de la poudre recuite à 650°C, nous observons tous les modes de vibration caractéristiques de la phase quadratique à 577 cm^{-1} et 452 cm^{-1} .

Une transformation de phase progressive de la phase quadratique en phase monoclinique est observée sur les spectres FTIR des poudres recuites à 750°C et 950°C. La phase monoclinique est majoritairement obtenue pour une température de recuit de 950°C. Les principales bandes de vibration caractéristiques de la structure monoclinique sont localisées à 412 cm⁻¹, 492 cm⁻¹ et 579 cm⁻¹ [Picquart2004, Neumayer2001, Ozawa1997].

Les analyses des données extraites de la diffraction des rayons X vont nous permettre dans les prochains paragraphes d'expliquer et quantifier la coexistence des deux phases quadratiques et monoclinique détectées par la spectroscopie FTIR.

II. Préparation des films de zircon

Pour la fabrication des couches minces par le procédé Sol-Gel, plusieurs méthodes de dépôts peuvent être utilisées (voir chapitre I). Dans notre étude, les films de zircon ont été exclusivement déposés par la méthode « Centrifugation-évaporation » connue sous le nom de « Spin Coating ».

La réalisation des films s'effectue en trois étapes ; (i) le choix et la préparation des substrats, (ii) le dépôt du film par spin-coating et (iii) le séchage et le traitement thermique. Chacune de ces étapes sera décrite dans la suite.

II. 1. Choix et préparation des substrats

Il est primordial d'assurer la compatibilité et la bonne adhérence entre le substrat et le film de zircon déposé. Dans le processus de dépôt par voie Sol-Gel, le choix du substrat est conditionné par un certain nombre de critères tels que :

- * La bonne adhérence du film de zircon sur le substrat,
- * La bonne tenue à la température de frittage du film de zircon,
- * La bonne résistance aux chocs thermiques,

4. Elaboration des films de zircono par le procédé Sol-Gel

- * Le coefficient de dilatation thermique proche de celui du film de zircono afin de minimiser les contraintes résiduelles d'origine thermique dans le film et dans le substrat lors des traitements thermiques.

Les températures élevées subies par les films de zircono nécessitent en effet d'utiliser des substrats résistants thermiquement. Les substrats utilisés pour le développement des films de ZrO_2 dans cette étude sont le silicium et l'alumine (96%). Les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau IV.2.

| | Alumine (96%) | Silicium (100) |
|---|---------------|----------------|
| Dimensions (mm) | 15×10×1.5 | 10×10× 0.5 |
| Rugosité (µm) | 0,6 | 0,2 |
| Module d'Young (GPa) | 310 | 129,5 |
| Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6} K^{-1}$) 25 – 1000°C | 9 – 9,1 | 3,4 |
| Température maximale d'utilisation (°C) | 1700 | 1400 |

Tableau IV. 2. Principales caractéristiques physiques des substrats d'alumine et de silicium

La procédure de préparation de la surface du substrat constitue une étape importante dans le processus de dépôt par voie Sol-Gel. L'étape de préparation consiste à nettoyer la surface du substrat de telle sorte que ce dernier soit dépourvu de graisses, de rayures et d'aspérités. Ceci permet d'assurer une bonne mouillabilité et donc de garantir une bonne adhérence et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de la surface du substrat.

Les surfaces du substrat (silicium ou alumine) sont immergées dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 15 minutes. Les substrats rincés avec de l'eau desionisée et séchés sont ensuite introduits dans une solution de Piranha pendant 30 min. Cette solution contenant le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) avec le rapport volumique 1:4 est capable d'éliminer la plupart des matières organiques ce qui rend les surfaces du substrat extrêmement hydrophiles. Pour un nettoyage final, les substrats sont rincés à l'eau distillée et séchés sous flux d'azote.

4. Elaboration des films de zircone par le procédé Sol-Gel

Après l'étape de nettoyage et de préparation des substrats nous avons abordé la phase de dépôt qui est détaillée dans le paragraphe suivant.

II. 2. Dépôt des films de zircone par spin-coating

Le processus de dépôt par spin-coating a été réalisé à l'aide de DELTA 6 RC Spin Coater représenté sur la figure IV.5. Après préparation la surface, le substrat est maintenu collé sur un ruban placé au sommet du Spin Coater. Nous déposons une goutte de sol à l'aide d'une pipette sur la surface du substrat. En augmentant la vitesse de rotation, le sol s'étale sur la surface du substrat et le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge (voir chapitre I, § II.3.1).

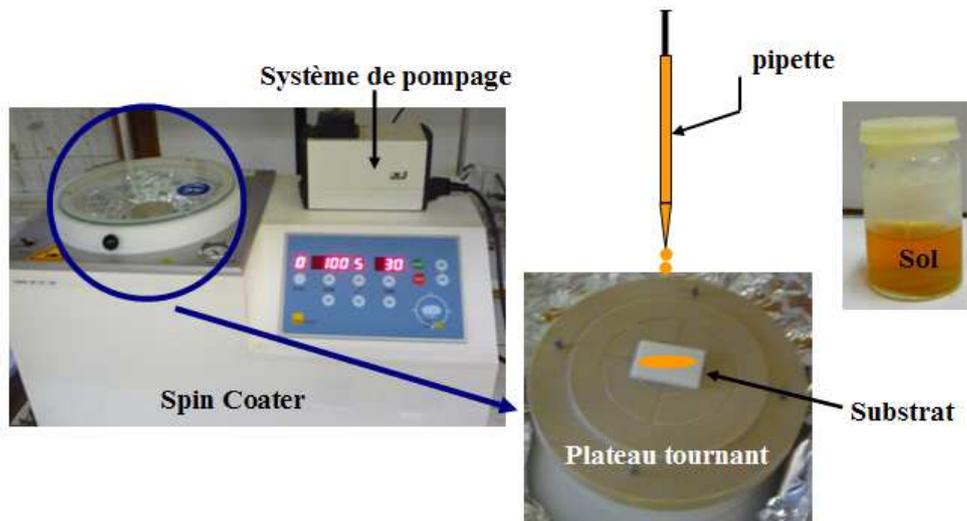


Figure IV. 5. Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt par la technique Spin-Coating.

De nombreux facteurs influencent l'épaisseur finale et l'uniformité des films déposés, tels que la vitesse et la durée de rotation, la viscosité initiale du sol utilisé, ainsi que son comportement au séchage à l'air [Le Roux1992, Birnie1995].

II. 3. Traitement thermique des films déposés

Après avoir déposé le sol sur le substrat, les films déposés sont séchés pendant 24 h à température ambiante et sous pression atmosphérique. Les films séchés sont ensuite traités thermiquement afin de promouvoir la condensation, la pyrolyse et la cristallisation.

La figure IV.6, montre le déroulement du processus de traitement thermique des films. Selon les données des analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles détaillées dans le paragraphe § I.2 de ce chapitre, la température de 80°C correspond à l'évacuation de l'eau et des solvants organiques, tandis que la température de 380°C permet la décomposition de la totalité de la matière organique. Le frittage, appelé aussi calcination, est la dernière étape de la procédure de traitement thermique favorisant la cristallisation des films minces de zircon amorphe déposés à de basses températures. La montée en température a été fixée à 1°C/min, par contre la descente en température a été réalisée par simple utilisation de l'inertie du four qui s'effectue à vitesses plus lentes (< 5°C/min).

Au cours de cette étude, nous avons étudié les effets de l'âge du sol, les propriétés de la surface du substrat, le mode du chauffage et le mode de dépôt sur la morphologie, la croissance et la microstructure des films de zircon.

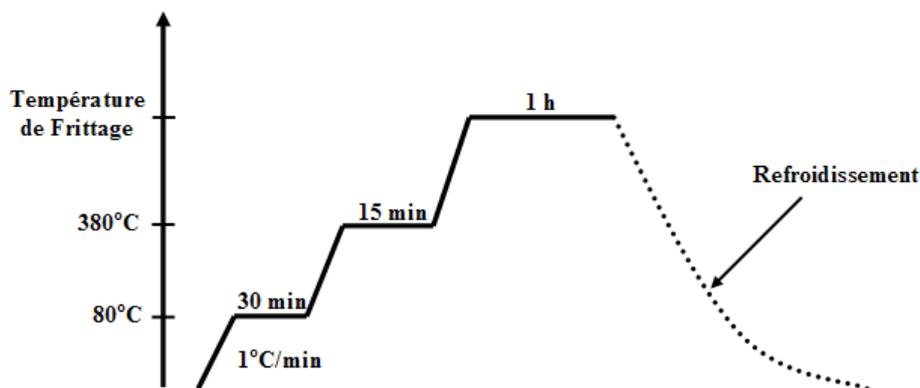


Figure IV. 6. Schéma de la procédure du traitement thermique des films.

III. Caractérisation des films de zircon

L'objectif de cette étude était de préparer des films de zircon épais continus et homogènes sur divers substrats en étudiant l'influence de chaque paramètre expérimental. L'adhérence des films, la morphologie de la surface, la phase cristalline et la microstructure des films ont été optimisées pour obtenir des films de zircon avec des meilleures propriétés.

III. 1. Effet de la composition et l'âge du sol sur la structure cristalline

III. 1. 1. Effet de la composition du sol

Nous abordons dans un premier temps, l'étude de l'évolution structurale des films de ZrO_2 en fonction de la composition du sol, particulièrement la quantité d'eau ajoutée, pour différentes températures de recuits réalisées par diffraction des rayons X.

Nous avons procédé à la préparation de sols de zircon avec un rapport $x = [acac]/[Zr]$ constant, « $x = 2$ », et un taux d'hydrolyse $h = [H_2O]/[Zr]$ variable : $h = 2, 5, 10, 20$ et 30 . Ces sols préparés puis vieillies pendant 24 heures à l'air, ont été déposés par spin-coating avec une vitesse de 600 tours/mn pendant 30 s sur des substrats de silicium nettoyés avec la solution Piranha. Par la suite, les échantillons ont été traités thermiquement, selon la procédure définie précédemment, sous différentes températures de calcination $450^\circ C, 500^\circ C, 550^\circ C, 650^\circ C, 750^\circ C, 850^\circ C$ et $950^\circ C$.

La figure IV.7, nous présente à titre d'exemple les diffractogrammes de DRX sous un faible angle d'incidence de 2° , des films de zircon déposés à différents taux d'hydrolyse et différentes températures de calcination. On constate que, quelle que soit la quantité d'eau ajoutée ($h \leq 30$) et à la même température de calcination, les films de zircon présentent toujours la même structure cristalline.

4. Elaboration des films de zircon par le procédé Sol-Gel

Les phases présentes dans les échantillons ne dépendent que de la température de calcination. Les premiers cristaux de la phase quadratique de la zircon commencent à apparaître à partir d'une température de calcination de 450°C (voir figure IV.8).

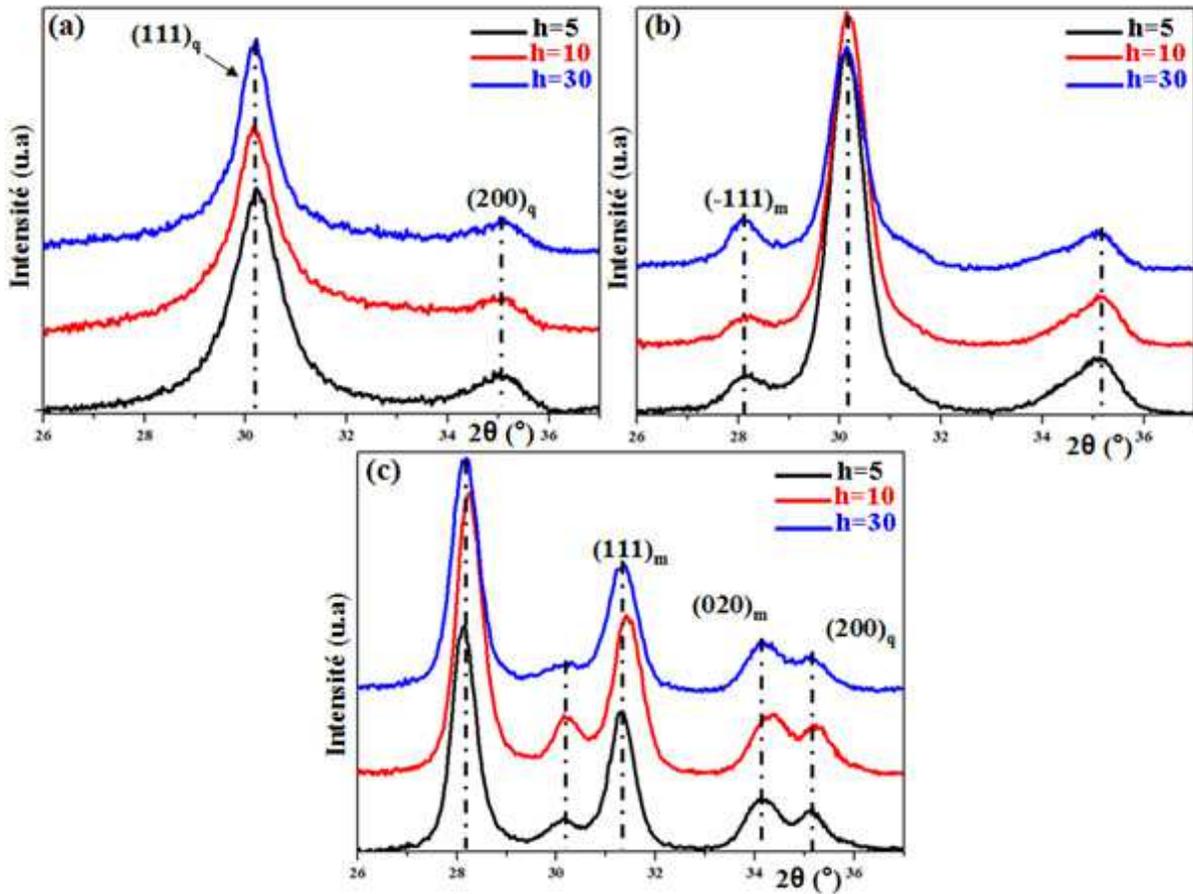


Figure IV. 7. Diffractogrammes des rayons X des films de zircon à partir des sols à différents taux d'hydrolyse traités à ; (a) 550°C, (b) 750°C et (c) 950°C.

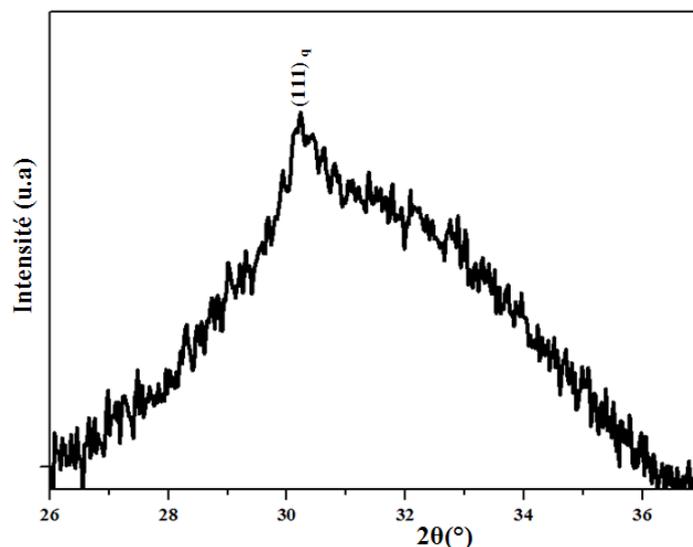


Figure IV. 8. Diffractogramme du film ZrO_2 traité à $450^{\circ}C$, $\{x = 2, h = 5\}$.

Une transformation de phase $q \rightarrow m$ se produit entre $550^{\circ}C$ et $750^{\circ}C$, plus précisément vers $650^{\circ}C$. Avec l'augmentation de la température de recuit, la phase monoclinique devient la phase majoritaire.

La figure IV.9 présente les différentes tailles moyennes des cristallites calculées à partir des pics de diffraction de la phase quadratique $\{111\}$, en utilisant l'équation de Debye-Scherrer pour les films déposés depuis des sols dont le taux d'hydrolyse égal à 2 et 20, respectivement, et traités à différentes températures de recuit. Pour la température de $950^{\circ}C$, la détermination de la largeur à mi-hauteur est imprécise à cause de la faible proportion volumique de la phase quadratique. Nous n'avons donc pas pu déterminer la taille des cristallites de la phase quadratique à $950^{\circ}C$. Cependant la taille moyenne des cristallites à partir du pic le plus intense $\{-111\}$ de la phase monoclinique a été évaluée.

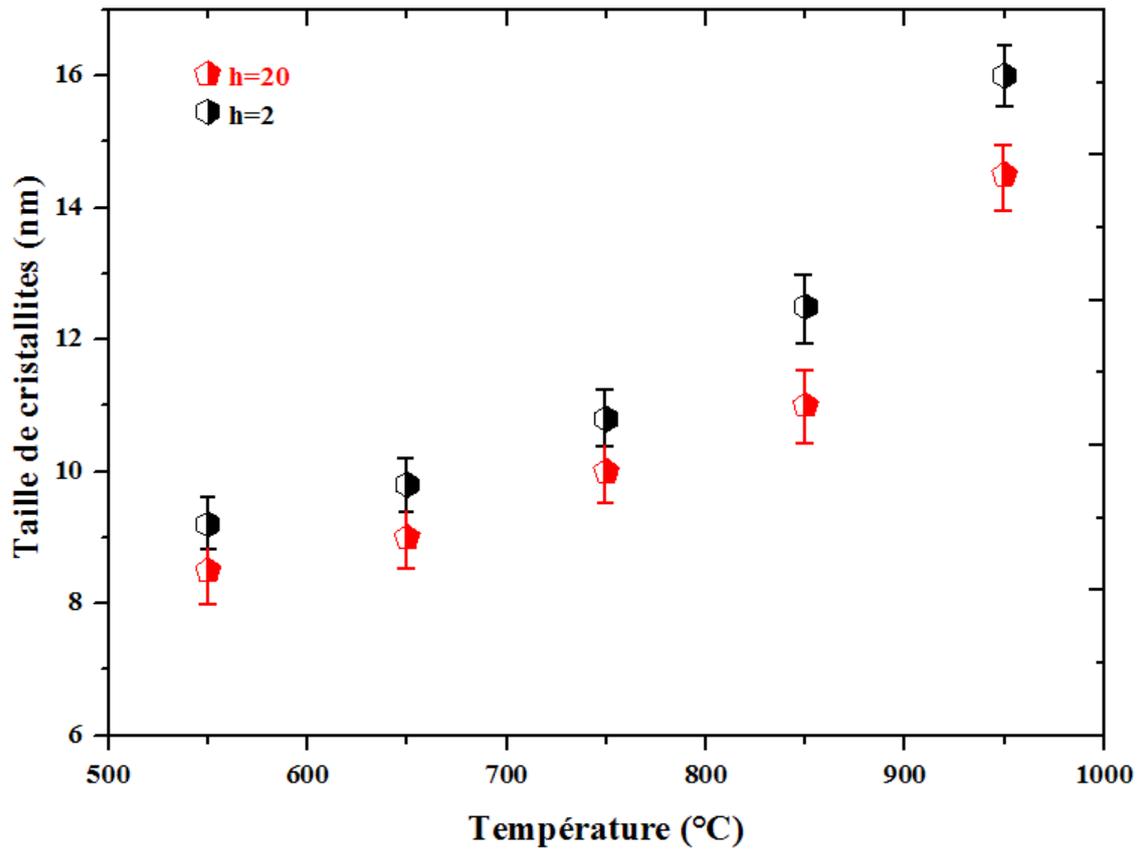


Figure IV. 9. Taille des cristallites des films de ZrO_2 déposés à partir des sols $h = 2$ et $h = 20$ en fonction de la température de calcination.

La taille moyenne des cristallites augmente rapidement avec la température de calcination. [Diaz-Parralejo2010] et al ont observé le même phénomène sur des films YSZ traités entre 500 et 1000°C. Cependant, la stabilité de la structure quadratique de la zircone est assurée par la petite taille des cristallites [Ehrhart2006]. Garvie et al [Garvie1965] associe ce phénomène à une surface spécifique importante des cristallites et à un excès d'énergie de surface. L'augmentation de la taille des cristallites, avec l'augmentation de la température de recuit, induit une diminution de la surface spécifique et de l'excès d'énergie, permettant ainsi la transformation en phase monoclinique.

Le tableau IV.3, illustre l'évolution de la taille des cristallites de la structure quadratique, à partir de pic de diffraction $\{111\}$, des films de zircone déposés à partir des sols pour différentes quantités d'eau et traités à deux températures de calcination 650°C et 850°C distinctes.

4. Elaboration des films de zircon par le procédé Sol-Gel

| T \ h | 2 | 5 | 10 | 20 | 30 |
|-------|----------|------------|----------|----------|------------|
| 650°C | 10 ± 0,2 | 9 ± 0,15 | 9 ± 0,3 | 9 ± 0,1 | 9 ± 0,3 |
| 850°C | 13 ± 0,1 | 12,5 ± 0,3 | 13 ± 0,3 | 13 ± 0,2 | 12,5 ± 0,1 |

Tableau IV. 3. Tailles des cristallites en fonction du taux d'hydrolyse « h » à 650°C et 850°C.

On peut constater que la taille des cristallites à une température de calcination donnée est presque invariante quel que soit le taux d'hydrolyse « h ». Viazzi et ses collaborateurs [Viazzi2006] ont montré que l'augmentation de la quantité d'eau dans le sol n'a aucun effet ni sur la structure quadratique de leurs échantillons de zircon, ni sur la taille des cristallites ce qui confirme bien nos résultats.

III. 1. 2. Effet de l'âge du sol

Dans l'intérêt de déterminer l'impact de l'âge du sol ou de la durée de vieillissement à l'air sur la structure cristalline des films de zircon, nous avons laissé vieillir le sol ($x = 2$, $h = 5$) préparé précédemment (paragraphe § III.1.1 de ce chapitre), dans un bain thermostaté à température ambiante (25°C) pendant dix jours. Le sol reste légèrement jaunâtre et ne montre aucun changement visible à l'œil nu au dixième jour. Les dépôts sont réalisés sur des substrats de silicium, avec une vitesse de rotation de 600 tr/mn pendant 30 s. Les films sont traités thermiquement à différentes températures de recuits (500, 550, 650, 750, 850 et 950°C) avant d'effectuer leur analyse structurale par DRX.

La figure IV.10, montre à titre indicatif une comparaison entre les diffractogrammes de DRX en faible incidence de 2° des films de zircon déposés à partir du sol sélectionné vieilli un jour et le même sol vieilli dix jours traités à 500°C, 650°C, 750°C et 950°C pendant une heure.

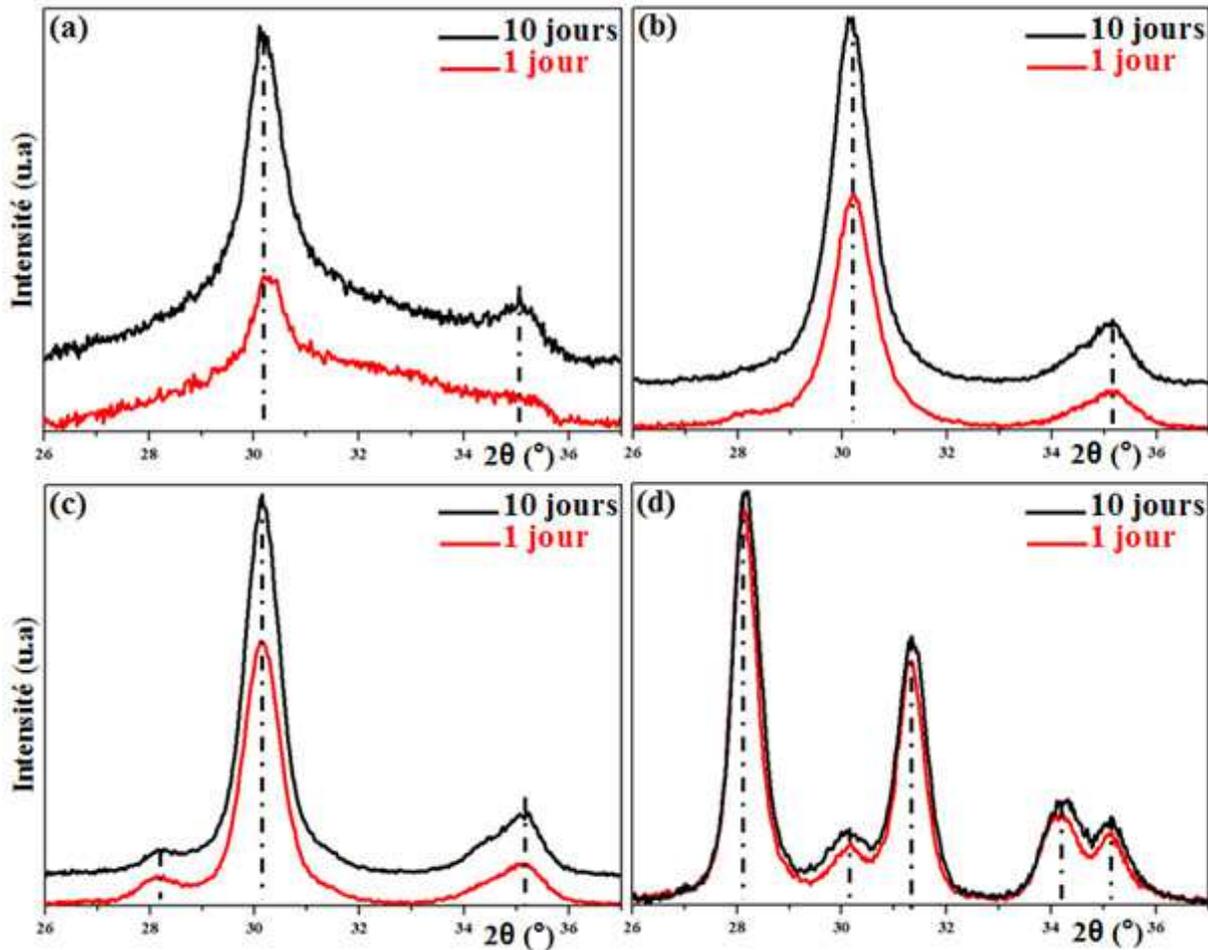


Figure IV. 10. Diffractogrammes des films ZrO_2 déposés à partir des sols âgés d'un jour et de 10 jours et traités à ; (a) $500^\circ C$, (b) $650^\circ C$, (c) $750^\circ C$ et (d) $950^\circ C$.

Selon la figure IV.10, nous pouvons constater que la cristallisation débute à la température de $450^\circ C$ (figure IV. 8) avec l'apparition de la phase quadratique de la zircone avec un pic situant à $2\theta=30,16^\circ \{111\}_q$. Les intensités des pics deviennent plus fortes avec l'augmentation de la température et l'âge du sol.

Dans le tableau IV.4, nous présentons les résultats des tailles moyennes des cristallites à partir de l'élargissement de pics ainsi que l'évolution des intensités de pics. Le vieillissement du sol n'a que peu d'influence sur la taille des cristallites qui augmente avec la température de calcination.

4. Elaboration des films de zircone par le procédé Sol-Gel

| Age du sol | 1 Jour | | | 10 Jours | | |
|------------|------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------|
| | Taille des cristallites (nm) | I (111) _q | I (-111) _m | Taille des cristallites (nm) | I (111) _q | I (-111) _m |
| 500°C | 9±0.3 | 600 | - | 9±0.25 | 1620 | - |
| 650°C | 9±0.15 | 2600 | - | 9±0.3 | 4200 | - |
| 750°C | 10±0.2 | 4880 | 340 | 11±0.3 | 7130 | 221 |
| 950°C | 14±0.4 * | 250 | 3720 | 13±0.3 * | 270 | 3830 |

Tableau IV. 4. Microstructure et caractéristiques des films à différentes âges des sols et différentes températures de calcination (* correspond au pic de diffraction {-111} de la phase monoclinique majoritaire).

Cependant, pour les films déposés à partir des sols vieillis, l'intensité du pic de diffraction {111} de la phase quadratique est plus intense en comparaison avec celui du film de zircone obtenu à partir du sol non vieilli. Ces observations montrent que la cristallisation s'améliore nettement avec le temps de vieillissement. Le degré de condensation est plus élevé quand le temps de vieillissement grand. Par ailleurs, l'effet du temps de vieillissement se réduit considérablement pour les températures de calcination élevées, 950°C, (figure IV.10.d), où nous observons une superposition des deux diffractogrammes DRX de 1 jour et de 10 jours.

Nous avons vu dans ces deux dernières parties que le taux d'hydrolyse « h » n'a que peu d'influence sur la taille des cristallites et sur la structure cristalline des films de zircone. Par contre, la température de calcination affecte la structure cristalline puisque nous observons la transition de l'amorphe vers la structure quadratique de la zircone à environ 450°C et une transformation de phase q → m à partir de 750°C. On note aussi que le temps de vieillissement n'a aucun impact sur la taille des cristallites, mais la cristallisation reste très sensible au paramètre temps de vieillissement.

III. 2. Effet du substrat

L'objectif de cette section est d'étudier la formation des films de zircon par la technique Sol-Gel sur des substrats de silicium et d'alumine. L'effet de la nature du substrat sur la formation des films de zircon sera étudié.

À partir des résultats obtenus dans les sections précédentes, le sol ($x = 2$, $h = 5$) a été sélectionné pour cette étude. Les propriétés physiques et mécaniques des deux substrats mis en œuvre utilisés sont détaillées dans le tableau IV.2. La figure IV.11, montre l'état de surface de chaque substrat avant le dépôt. Le substrat de silicium est parfaitement lisse, tandis que celui d'alumine est rugueux avec une valeur de la rugosité moyenne R_a mesurée par profilométrie d'environ $0,6 \mu\text{m}$.

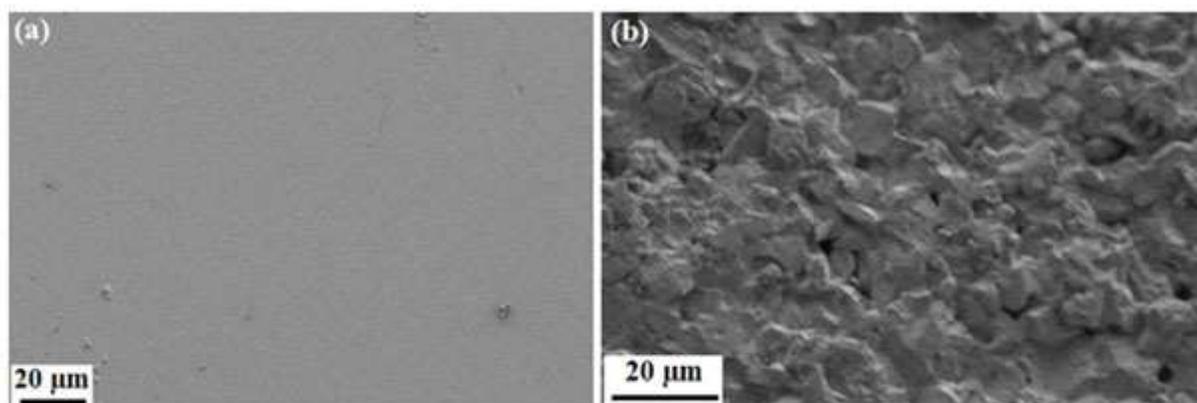


Figure IV. 11. Etat de surface du (a) substrat de silicium et du (b) substrat d'alumine.

Après avoir déposé une couche de zircon, les films sont traités thermiquement en utilisant la procédure décrite auparavant. Les effets de la rugosité du substrat et de la température de calcination sur la cristallisation et la morphologie des films de ZrO_2 ont été suivis par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage équipé d'un canon à effet de champ (MEB-FEG), respectivement.

III. 2. 1. Substrat de silicium

A partir du revêtement liquide et jusqu'au produit final, un retrait significatif du film se produit sur la surface du substrat. Une grande partie du retrait s'effectuera pendant l'évaporation de solvant accompagnée par des modifications morphologiques induites par l'élimination de la matière organique et la cristallisation.

Les images obtenues au MEB-FEG présentées sur la figure IV.12 nous ont permis de suivre l'évolution de la morphologie des films de ZrO_2 , déposés sur des substrats de silicium, en fonction de la température.

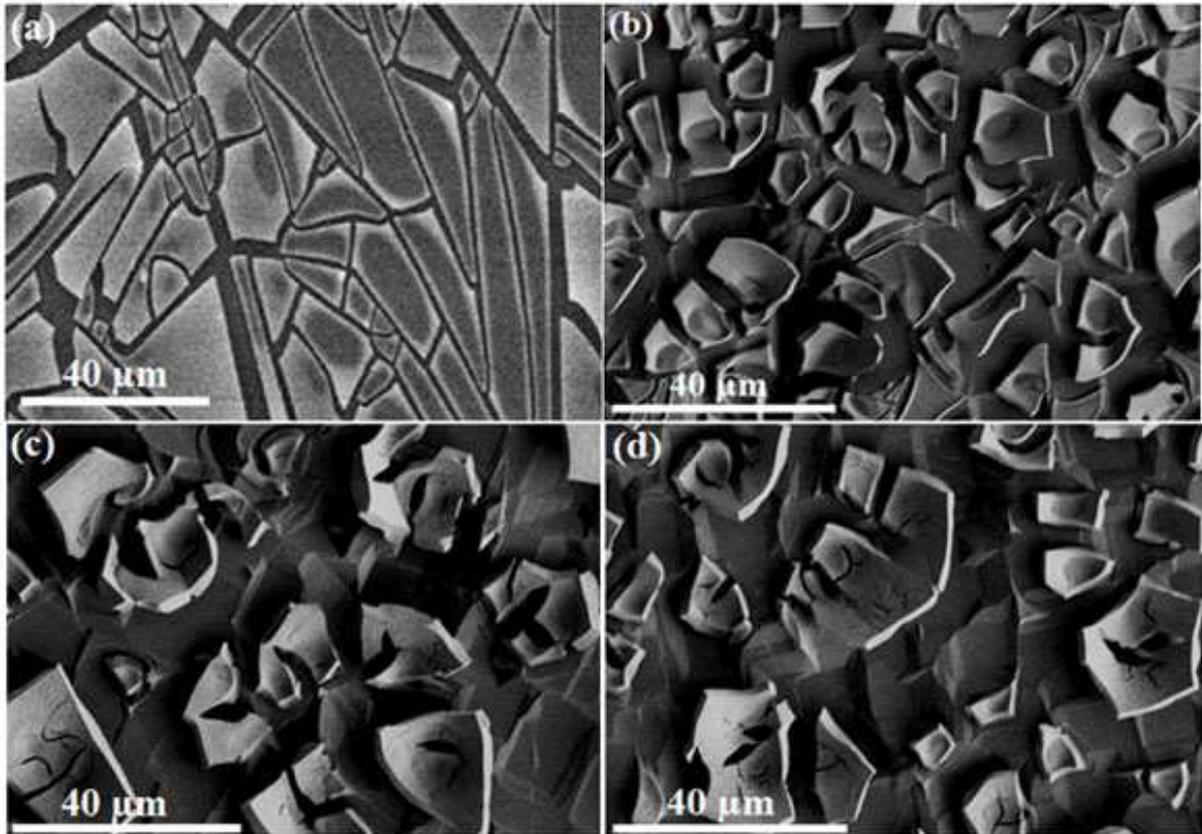


Figure IV. 12. Micrographies au MEB-FEG des films de zircon déposés sur substrats de silicium à (a) température ambiante, et traités à (b) 500°C, (c) 750°C et (d) 950°C.

Hughey et Cook ont confirmé que la présence des fissures en surface du film est causée par des contraintes de traction, tandis que l'écaillage du dépôt est le résultat de génération des

contraintes thermo-élastiques élevées produites durant le refroidissement après le traitement à hautes températures [Hughey2004].

Le film de zircon déposé à température ambiante présente une morphologie dense et homogène à l'exception de quelques fissures nettement visibles. Sur la figure IV. 12 (a), nous observons des sections séparées par des canaux linéaires dont le diamètre moyen est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres. La distribution des fissures semble être aléatoire.

Avec l'augmentation de la température du traitement thermique, la morphologie des films de zircon tend vers une morphologie faïencée et moins dense. A partir de 500°C, nous constatons sur les figures IV.12.b-d la présence de flocons bien définis sur la surface du substrat de silicium suite à l'enroulement du film décollé. Ces concavités observées sur la surface du film indiquent la naissance de contraintes résiduelles dans la zone superficielle des films suite au phénomène du retrait pendant le séchage, la cristallisation, et la différence du coefficient de la dilatation thermique entre le film et le substrat au cours du refroidissement [Ong2005, Sengupta1998]. Dans les travaux de Hu et Thouless [Hu1988] portant sur la fissuration des films de chrome déposés sur des substrats de verres, les auteurs ont montré que l'amplitude des contraintes dans le film s'intensifie avec le rayon de courbure du film détaché.

Afin d'éviter le phénomène de faïençage observé sur nos films de zircon, nous avons procédé à des dépôts du même sol sur des substrats d'alumine. Les résultats et les analyses sont exposés dans la suite.

III. 2. 2. Substrat d'alumine

Les morphologies typiques de surfaces des films de ZrO_2 déposés sur des substrats d'alumine à température ambiante et traités à différentes températures sont illustrées sur la figure IV.13. Les films de zircon sont plus denses que ceux déposés sur des substrats de silicium quelle que soit la température de traitement (figures IV.12 et 13). Cette différence morphologique est due à une bonne compatibilité du point de vue de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat d'alumine avec le revêtement de zircon.

4. Elaboration des films de zircono par le procédé Sol-Gel

Le dépôt de zircono obtenu après séchage à température ambiante est compact malgré la présence de quelques fissures distribuées d'une manière aléatoire en surface du film et dont les dimensions sont bien inférieures à celles observées sur le film déposé sur silicium (voir figure IV.12.a). Les microcavités/pores micrométriques forment des sites favorisant la nucléation et la propagation des fissures.

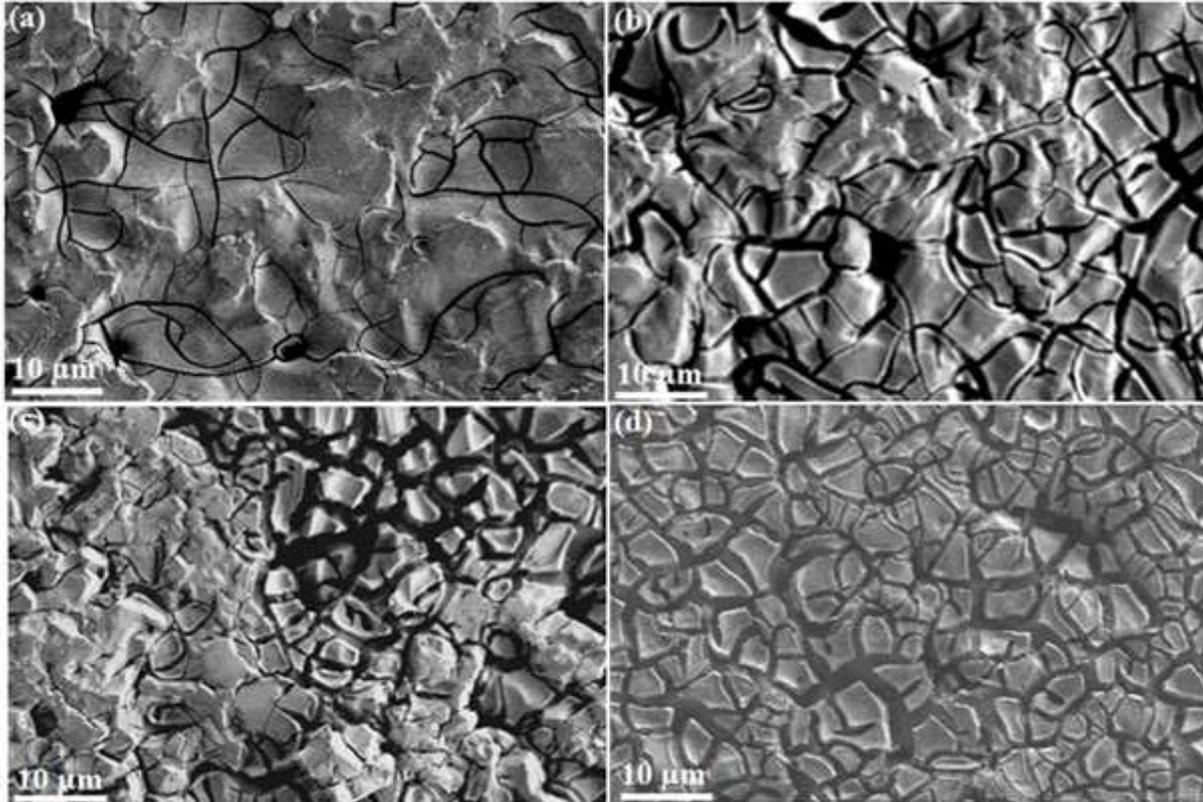


Figure IV. 13. Micrographies au MEB-FEG des films de zircono déposés sur substrats d'alumine à (a) température ambiante, et traités à (b) 500°C, (c) 750°C et (d) 950°C.

En augmentant la température de recuit de l'ambiante à 950°C, la largeur des fissures augmente en raison de l'évaporation du propanol, la combustion et la carbonisation de la matière organique ainsi que la dégradation thermique qui provoquent la formation d'entités du dépôt séparées mais bien adhérentes au substrat. La largeur des fissures est généralement gouvernée par les contraintes thermo-élastiques générées entre le film et le substrat pendant le refroidissement [Kramer2008, Hughey2004].

Etant donné que le coefficient de dilation thermique du silicium ($3,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est nettement inférieur à celui de la zircono ($10,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), les contraintes résiduelles d'origine

4. Elaboration des films de zircon par le procédé Sol-Gel

thermique de traction présentes dans le film de zircon déposé sur silicium sont élevées par rapport à celles existant dans le dépôt sur le substrat d'alumine ($9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ce qui se manifeste sur les micrographies obtenues au MEB-FEG par un élargissement de la largeur des fissures.

Après avoir examiné l'effet du substrat sur la morphologie des films de ZrO_2 par MEB-FEG, la structure cristalline a été identifiée par DRX. La figure IV.14 illustre des diffractogrammes de DRX des échantillons traités à 500°C , 750°C et 950°C . L'intensité des pics de diffraction, caractéristiques de la structure quadratique et monoclinique de la zircon, est fortement influencée par le type de substrat utilisé. Les intensités de diffraction des films déposés sur alumine sont bien supérieures à celles des films déposés sur silicium. Le tableau IV.5, récapitule les résultats des analyses des différents diffractogrammes de DRX des films de zircon.

| Substrat | Silicium | | | Alumine | | |
|---------------------|----------------|--|---|----------------|--|---|
| | % monoclinique | Taille des cristallites quadratique (nm) | Taille des cristallites monoclinique (nm) | % monoclinique | Taille des cristallites quadratique (nm) | Taille des cristallites monoclinique (nm) |
| 500°C | 0 | $9 \pm 0,25$ | — | 0 | $16 \pm 0,2$ | — |
| 750°C | ~ 3 | $11 \pm 0,3$ | — | ~ 66 | $16,5 \pm 0,1$ | $13,5 \pm 0,1$ |
| 950°C | ~ 76 | — | $13 \pm 0,3$ | ~ 92 | — | $15 \pm 0,2$ |

Tableau IV. 5. Analyses des résultats DRX des films de ZrO_2 déposés sur des substrats de silicium et d'alumine et traités à différentes températures de recuits.

La taille moyenne des cristallites et la proportion volumique de phase monoclinique semblent être influencées par la nature du substrat et la température de recuit (tableau IV.5). Dans le cas du substrat en silicium, un élargissement des pics de diffraction est observé, ce qui est la conséquence de la réduction de la taille des cristallites. Cependant la taille des cristallites observées sur les films de zircon déposés sur l'alumine est nettement supérieure, soit de 11 à 16 nm. L'augmentation ou la diminution de l'intensité de diffraction pourrait être en relation avec la variation de la taille des cristallites au sein du film de zircon puisque les cristallites de petites tailles sont difficilement détectables par DRX [Ugas-Carrion2010].

D'après les observations réalisées au MEB-FEG (figures IV.12 & 13), la forte adhérence du dépôt de zircon sur le substrat d'alumine se manifeste sur les diffractogrammes de DRX

4. Elaboration des films de zircon par le procédé Sol-Gel

par l'augmentation des intensités de diffraction. Ceci est dû essentiellement à la quantité élevée de la zircon sur l'alumine par rapport à celle déposée sur le silicium.

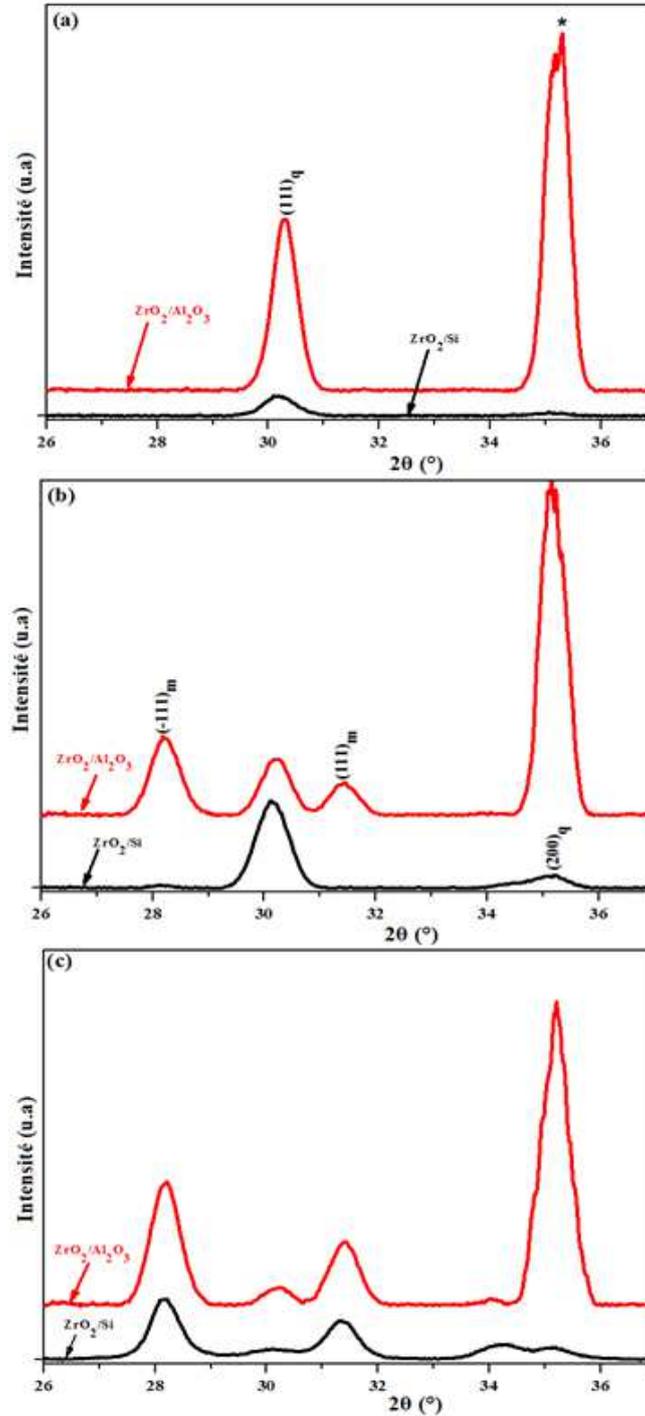


Figure IV. 14. Diffractogrammes de DRX des films de zircon déposés sur des substrats de silicium et d'alumine et traités à différentes températures (a) 500°C, (b) 750°C et (c) 950°C. (* pic d'alumine)

4. Elaboration des films de zircon par le procédé Sol-Gel

Du point de vue de la composition de phase, le dépôt sur alumine calciné à 750°C présente la coexistence des deux phases de la zircon avec une prédominance de la phase monoclinique (fraction de 66%) ; par contre l'analyse du même dépôt sur silicium révèle une composition quasi-quadratique (à près de 97%) malgré l'apparition de pic $\{-111\}$ de la phase monoclinique. Avec l'augmentation de la température du traitement, à 950°C, la structure monoclinique de la zircon prédomine avec un pourcentage de 76% et 92% pour les couches déposés sur silicium et alumine, respectivement.

La transformation de phase $q \rightarrow m$ des films de zircon semble être favorisée sur le substrat d'alumine qui constitue un milieu favorable pour la croissance des cristallites de zircon avec une taille moyenne de cristallites de 16 nm. Cette transformation martensitique $q \rightarrow m$ se produit à environ 650-750°C [Wang2007, Liu2002] et se traduit par l'apparition de certains reliefs de surface (figure IV.15).

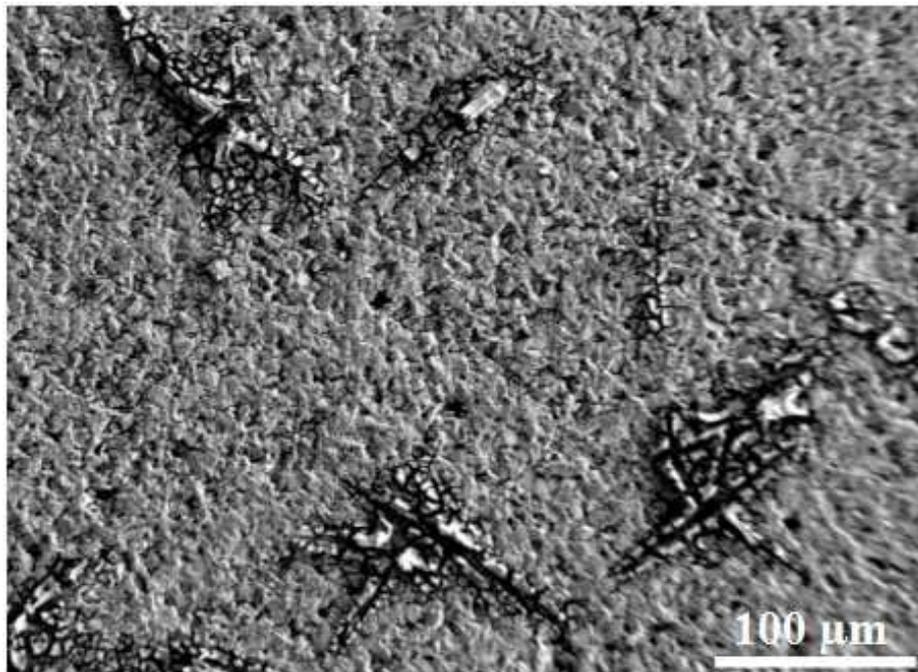


Figure IV. 15. Reliefs de surface induits par la transformation quadratique \rightarrow monoclinique pour le film de zircon déposé sur alumine et traité à 750°C.

L'énergie libérée au cours de la transformation de phase $q \rightarrow m$ entraîne la relaxation des contraintes concentrées à l'extrémité des fissures, aussi cette transformation martensitique est généralement accompagnée par une dilatation volumique de l'ordre de 5% responsable de

la génération de zones de compression au niveau de la pointe des fissures. Tous ces phénomènes sont à l'origine de ces reliefs de surface observés [Chen2002, Deville2004].

III. 2. 3. Conclusion partielle

Les examens des dépôts de zircon par MEB-FEG et par DRX montrent que les films de ZrO_2 déposés sur silicium sont faïencés et ne sont pas totalement couvrants ; Par ailleurs, ce phénomène de discontinuité s'accroît avec l'augmentation de la température du traitement de recuit. Tandis que les dépôts de zircon sur alumine semblent plus couvrants et adhérents malgré la présence de quelques fissures. Le substrat d'alumine favorise la croissance des cristallites de zircon pour lesquels l'augmentation de taille déclenche la transformation martensitique de la zircon à partir de $650^\circ C$, laquelle est caractérisée par l'apparition des reliefs de surface. Dans la suite de notre étude, les dépôts de zircon seront systématiquement réalisés sur des substrats d'alumine.

III. 3. Effet du mode de dépôt

Dans ce paragraphe nous allons étudier l'impact du mode de dépôt sur la microstructure, la morphologie et l'état mécanique des films de zircon déposés sur des substrats d'alumine et traités à différentes températures de recuit. Pour ce faire, deux modes de dépôt, Mode 1 (M1) et Mode 2 (M2) ont été définis.

Mode 1

Chaque couche de zircon déposée, à partir du sol ($x=2$, $h=5$), sur le substrat d'alumine est séchée à température ambiante pendant 24 heures, puis traitée thermiquement. Les rampes en température et paliers utilisés sont reportés sur la figure IV.16.

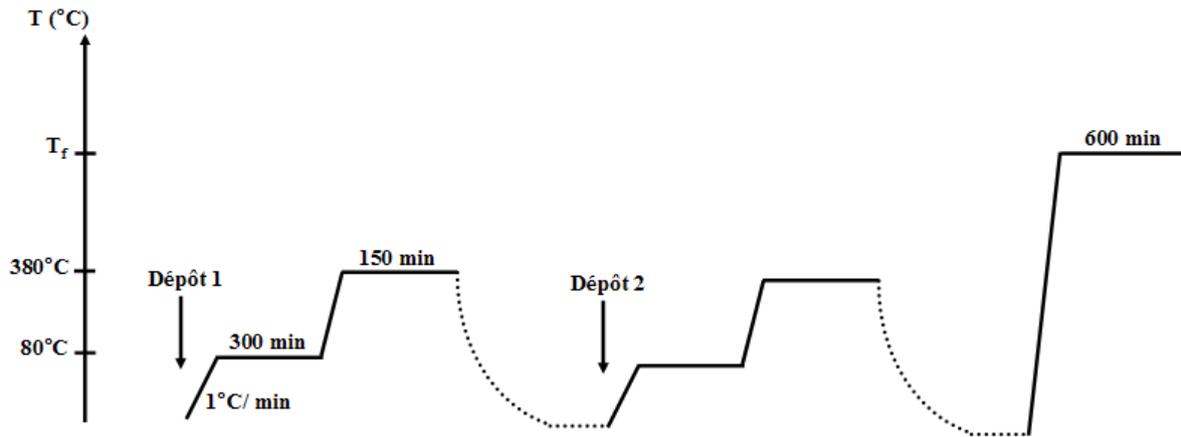


Figure IV. 16. Procédure du traitement thermique du mode de dépôt M1.

L'ensemble des 2 couches déposées seront traitées à la température finale T_f , variable, pendant 10 heures.

Mode 2

Après séchage à température ambiante et à 80°C pendant 300 min, la couche de zircone déposée est calcinée à 380°C avec une vitesse de montée en température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ suivie par un traitement thermique à la température finale T_f , variable, pendant 10 heures. Cette procédure a été répétée pour chaque couche déposée (figure IV.17).

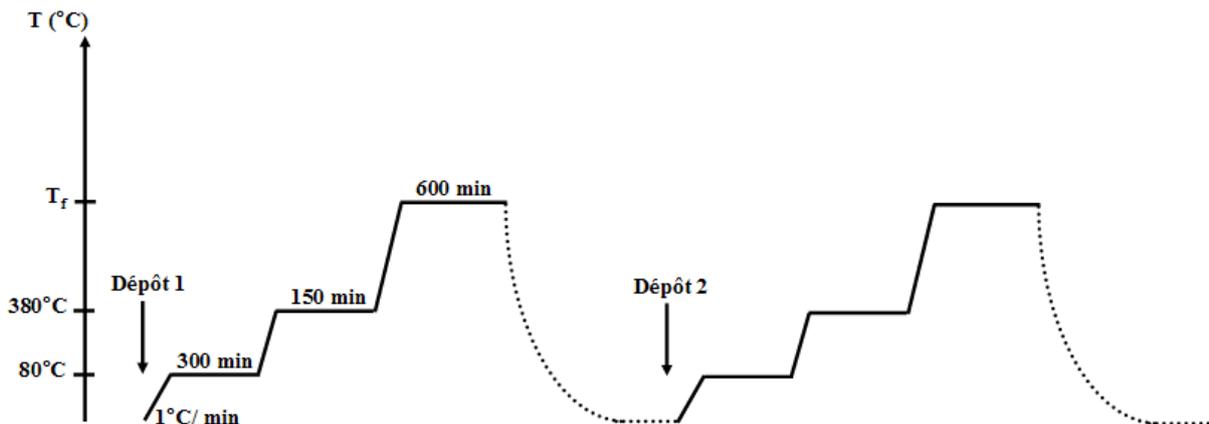


Figure IV. 17. Procédure du traitement thermique du mode de dépôt M2.

Dans un deuxième temps, nous allons procéder à l'analyse des couches obtenues par les techniques de DRX et de MEB-FEG.

III. 3. 1. Structure cristalline

La figure IV.18, présente le diffractogramme de DRX du substrat brut d'alumine utilisé. L'analyse a été faite sous une incidence rasante de 2° et dans la gamme angulaire θ - 2θ comprise entre 26 et 110° . La majorité des pics du substrat d'alumine correspondent à des pics de plusieurs phases différentes, ce qui rend notre étude assez compliquée, particulièrement pour la détermination de l'orientation préférentielle des cristallites. Dans la suite de notre étude, les analyses par DRX des films de zircon seront limitées dans un intervalle angulaire entre 26 et 33° . Sur cette gamme d'angles en 2θ , et comme le montre la figure IV.18, les pics de l'alumine ne sont pas décelables.

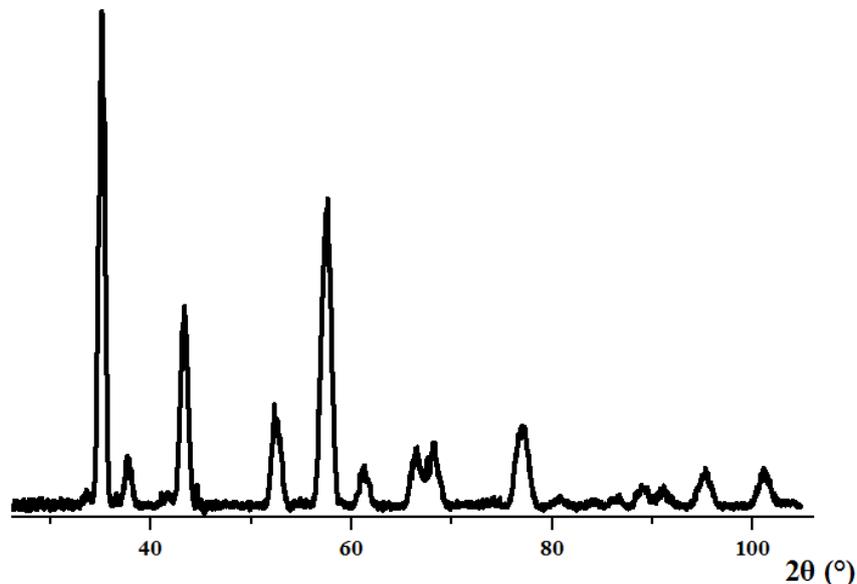


Figure IV. 18. Diffractogramme de DRX du substrat d'alumine utilisé.

Les diffractogrammes de DRX des films de zircon des modes de dépôt M1 et M2 sont représentés sur la figure IV.19.a et b, respectivement. À 450°C et quel que soit le mode de dépôt, les films de zircon sont totalement quadratiques. Les dépôts de ZrO_2 sont constitués d'un mélange des phases quadratique métastable et monoclinique lorsque la température du

4. Elaboration des films de zircon par le procédé Sol-Gel

traitement est supérieure à 650°C. La proportion volumique de la phase monoclinique varie avec le mode de dépôt et la température du traitement. Par exemple, à 950°C la quantité de la zircon monoclinique est de l'ordre de 85% pour le mode M1 alors qu'elle est de 90% pour le mode M2.

Le pic $\{-111\}_m$ s'affine lorsque la température de recuit augmente, ce qui est associé à la fois à une augmentation de la taille des cristallites et à une présence accrue de la phase monoclinique. La taille des cristallites à 650°C est de 14 nm et cette taille atteint les 17 nm pour la température de 950°C.

L'évolution du profil de pic $\{111\}_q$ en fonction de la température du traitement montre que pour des températures supérieures à 450°C, la position de l'angle 2θ se déplace vers la droite ce qui indique une diminution de la distance interréticulaire $d_{\{111\}}$. Les films sont donc en compression. Ces changements structuraux observés ont certainement influencé la morphologie ainsi que l'état textural et mécanique des films de zircon.

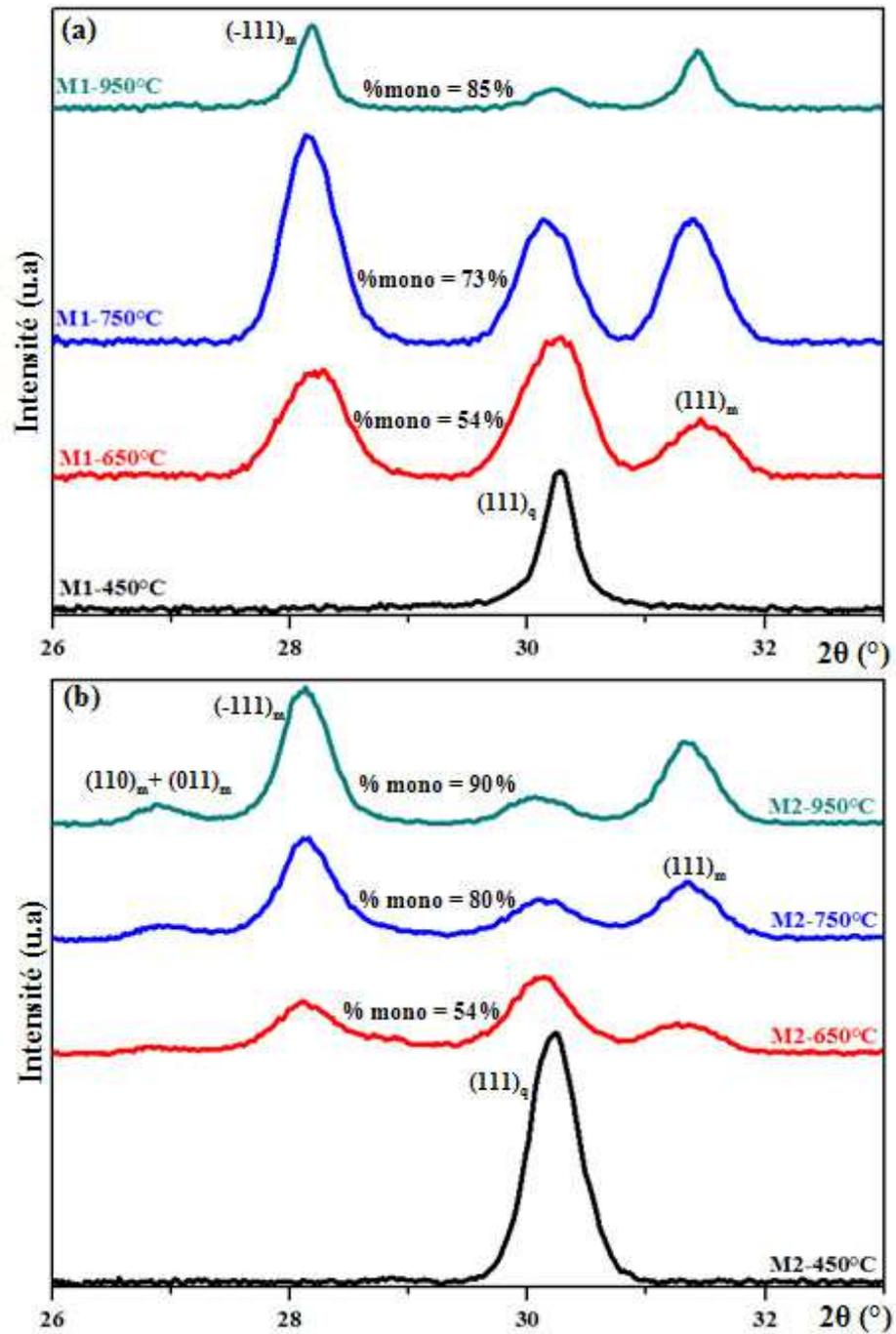


Figure IV. 19. Diffractogrammes de DRX pour les films de ZrO_2 déposés par les modes ; (a) M1 et (b) M2 et traités à différentes températures.

III. 3. 2. Morphologie

Les films de zircon obtenus par les deux processus de dépôt M1 et M2 ont été observées au MEB-FEG. La figure IV.20 regroupe les images de la surface des dépôts de zircon obtenus par le mode M1 après deux dépôts successifs par spin-coating.

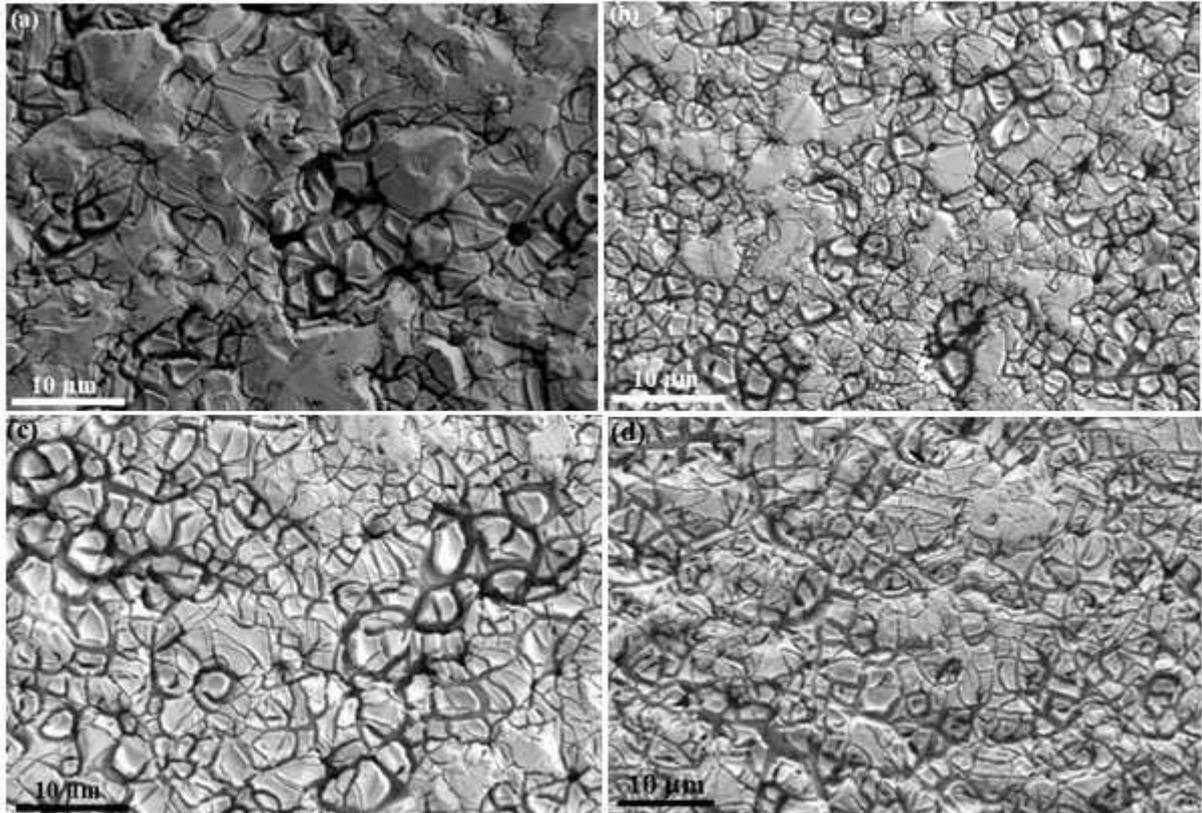


Figure IV. 20. Morphologie des films ZrO_2 déposés par le mode M1 et traités à différentes températures (a) 450°C (b) 650°C (c) 750°C et (d) 950°C.

Le dépôt de ZrO_2 se révèle un peu couvrant même après deux dépôts successifs par spin-coating. A plus fort grandissement, des discontinuités sont encore visibles suite à la stratification (ou empilement) des deux couches déposées par spin-coating, lesquelles sont aussi probablement liées à des effets de retraits variables en fonction de la température de recuit ce qui met à nu quelques endroits du substrat (figure IV.21). Des fissures se forment dans chacune des deux couches déposées et traitées thermiquement. Les couches et leurs fissures respectives s'empilent l'une sur l'autre.

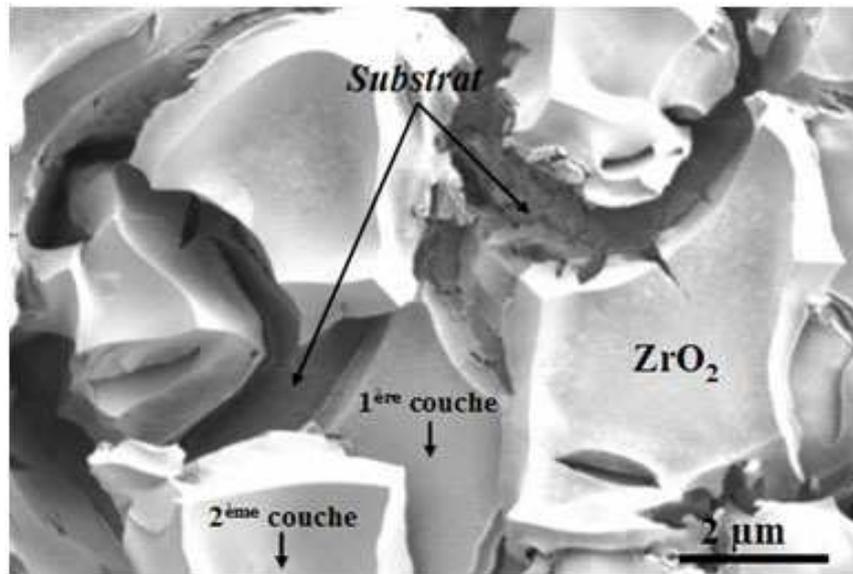


Figure IV. 21. Images au MEB-FEG des films de zircon issues du mode de dépôt M1.

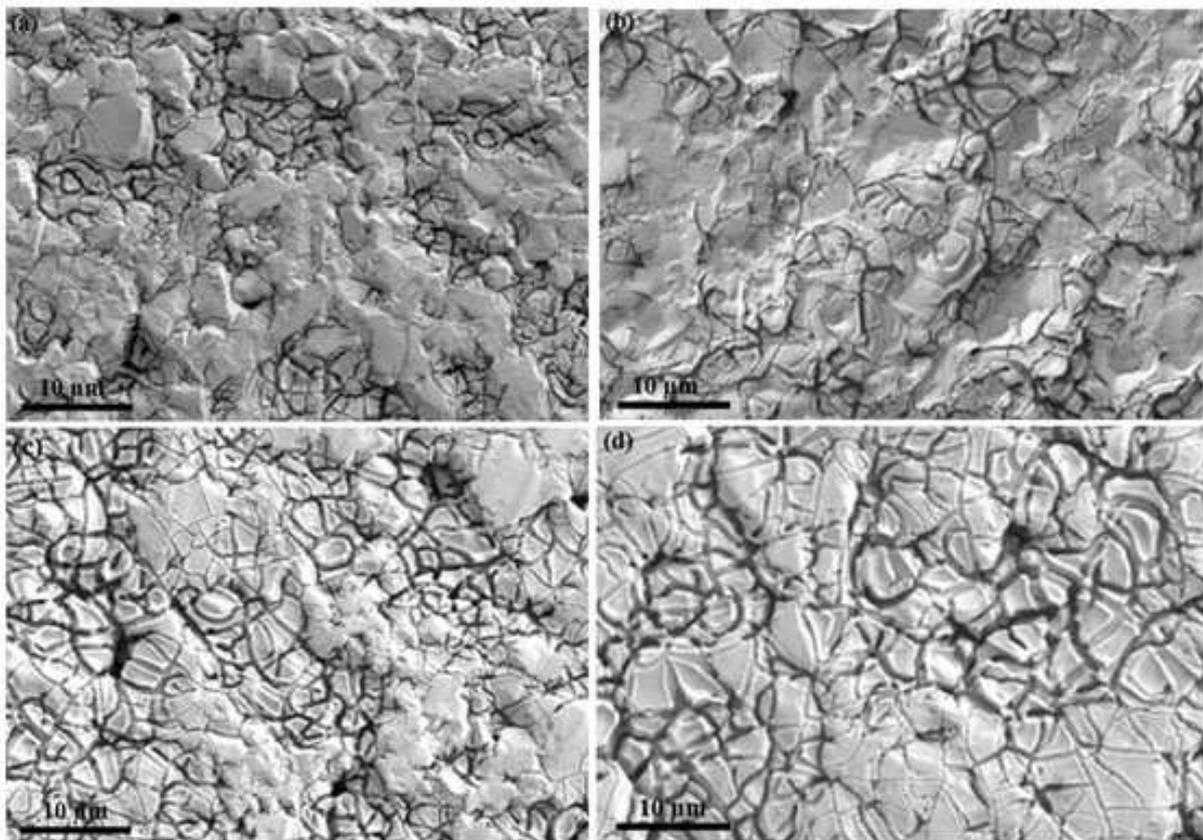


Figure IV. 22. Images au MEB-FEG des films ZrO_2 déposés par le mode M2 et traités à différentes températures (a) 450°C (b) 650°C (c) 750°C et (d) 950°C.

4. Elaboration des films de zircono par le procédé Sol-Gel

En ce qui concerne les dépôts obtenus par le mode M2, nous constatons qu'ils présentent presque la même morphologie que celle des dépôts réalisés selon le mode M1 sauf que les variations topographiques sont plus au moins limitées. Cela permet de réduire les discontinuités rencontrées avec le mode M1 (la figure IV.21) et ce mode permet de combler les microcavités responsables de la propagation des fissures (figure IV.22). Par ailleurs, on constate à plus forte échelle de grandissement, que la deuxième couche déposée par spin-coating se forme entre les ilots de zircono isolés et joue le rôle de liant en comblant les fissures afin d'homogénéiser le dépôt de zircono (figure IV.23).

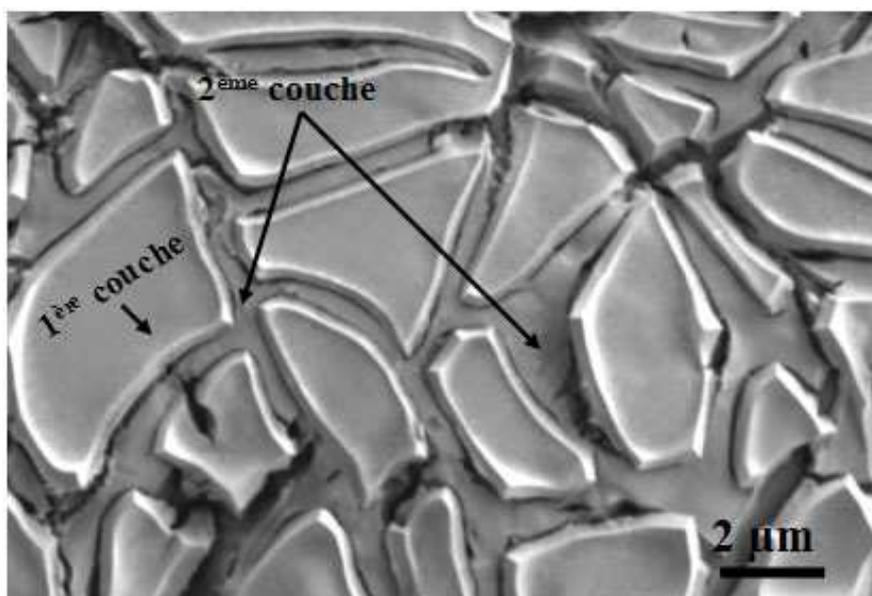


Figure IV. 23. Images au MEB-FEG des deux spin-coating lors du mode M2.

Les épaisseurs des films déposés ont été estimées à partir de la mesure de l'épaisseur des ilots de zircono séparés à plus forte échelle de grandissement. Pour les films déposés avec le mode M1, le fait que les deux couches déposées par spin-coating soient superposées (figure IV.21) nous a permis de déterminer facilement les épaisseurs des dépôts de zircono traités à différentes températures. Cependant, la deuxième couche déposée par spin-coating selon le mode M2, vient s'intercaler entre les espacements des différents ilots séparés et permet de couvrir les endroits nus du substrat, comme le montre la figure IV.23. Cette observation nous a permis d'estimer l'épaisseur totale du dépôt qui correspond à celle de la première couche

4. Elaboration des films de zircon par le procédé Sol-Gel

déposée par spin-coating. Le tableau IV.6, illustre les épaisseurs des films de zircon déposés selon M1 et M2 et traités à différentes températures.

| Température (°C) | Epaisseur du film (nm) | |
|------------------|------------------------|---------|
| | Mode M1 | Mode M2 |
| 450 | 930 | 750 |
| 650 | 770 | 500 |
| 750 | 710 | 370 |
| 950 | 660 | 400 |

Tableau IV.6. Estimation des épaisseurs des films de zircon déposés par les modes M1 et M2.

On constate que l'épaisseur du film de zircon diminue avec la température de traitement thermique. L'élimination des ligands acétates par simple oxydation à de hautes températures permet l'accélération de la réaction de condensation ce qui explique la densification et la compaction du film de zircon avec la température de recuit [Celik2000, Brenier2001].

La fissuration des films de zircon est affectée par les différentes étapes suivies lors de l'opération du dépôt des films par voie sol-gel. Dans la suite, nous allons montrer que ces différences morphologiques sont liées aux mécanismes de croissance.

III. 3. 3. Analyses de la texture

Afin de déterminer l'orientation préférentielle des cristallites formées dans les films de zircon déposés selon les deux modes M1 et M2 et en fonction de la température de traitement, des figures de pôles pour la famille de plans {111} de la phase quadratique et {-111} de la phase monoclinique ont été réalisées.

4. Elaboration des films de zircon par le procédé Sol-Gel

Les figures IV.24 et IV.25 présentent les figures de pôles pour les films de zircon déposés par les deux modes M1 et M2, respectivement.

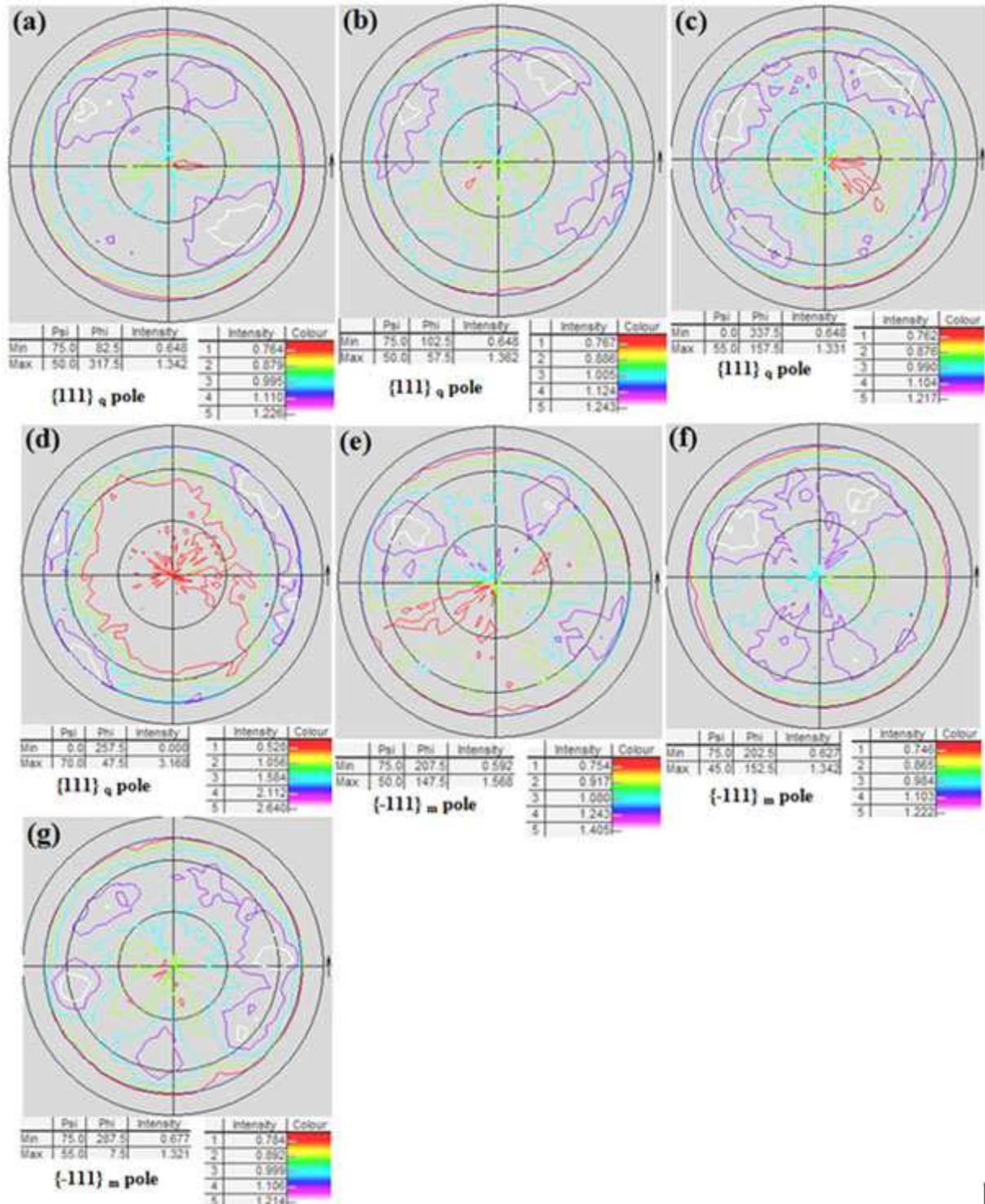


Figure IV. 24. Figures de pôles des films de ZrO_2 déposés selon le mode M1 et traités à différentes températures ; $\{111\}_q$: (a) 450°C (b) 650°C (c) 750°C (d) 950°C et $\{-111\}_m$: (e) 650°C (f) 750°C et (g) 950°C.

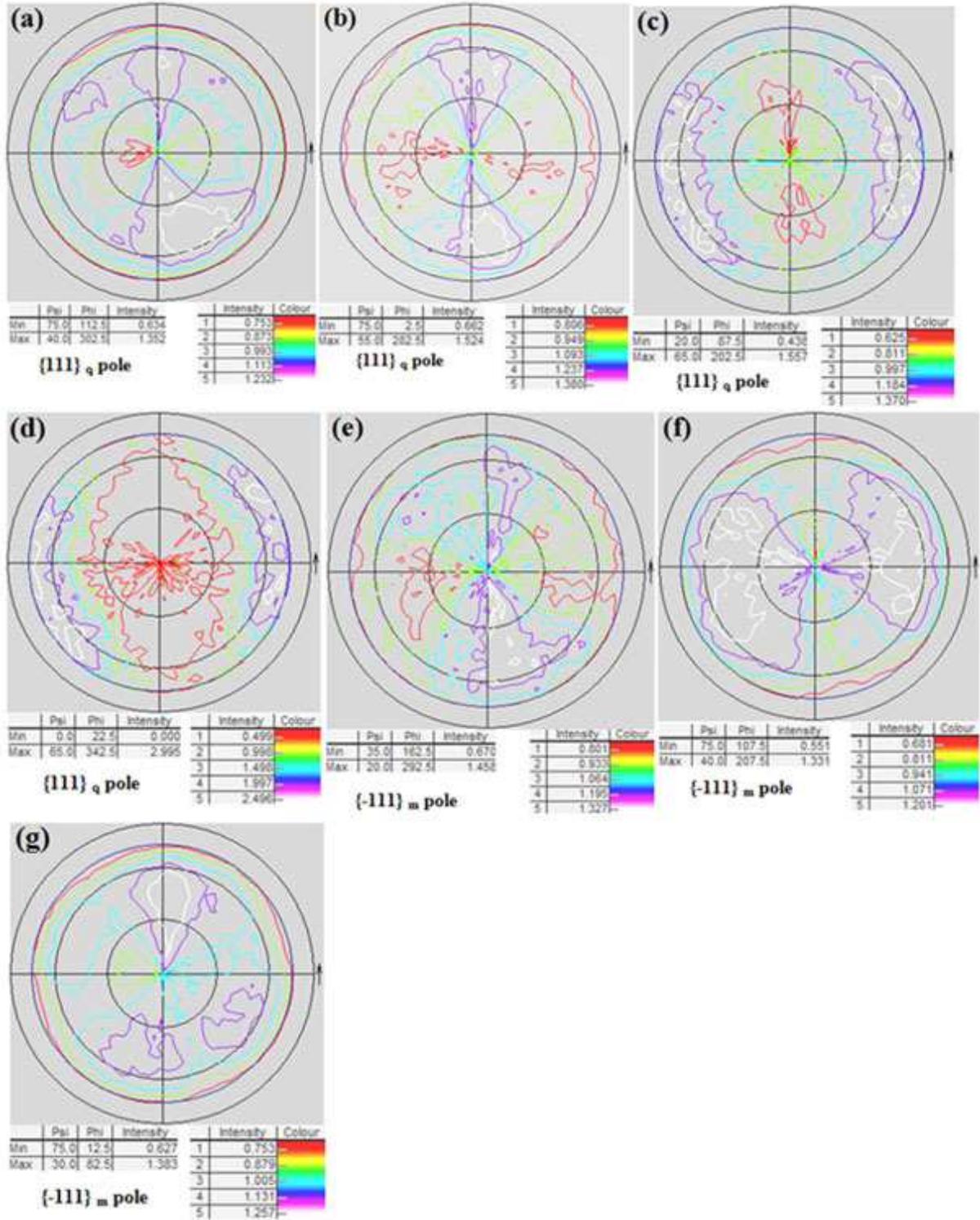


Figure IV. 25. Figures de pôles des films de ZrO₂ déposés selon le mode M2 et traités à différentes températures ; {111}_q : (a) 450°C (b) 650°C (c) 750°C (d) 950°C et {-111}_m : (e) 650°C (f) 750°C et (g) 950°C.

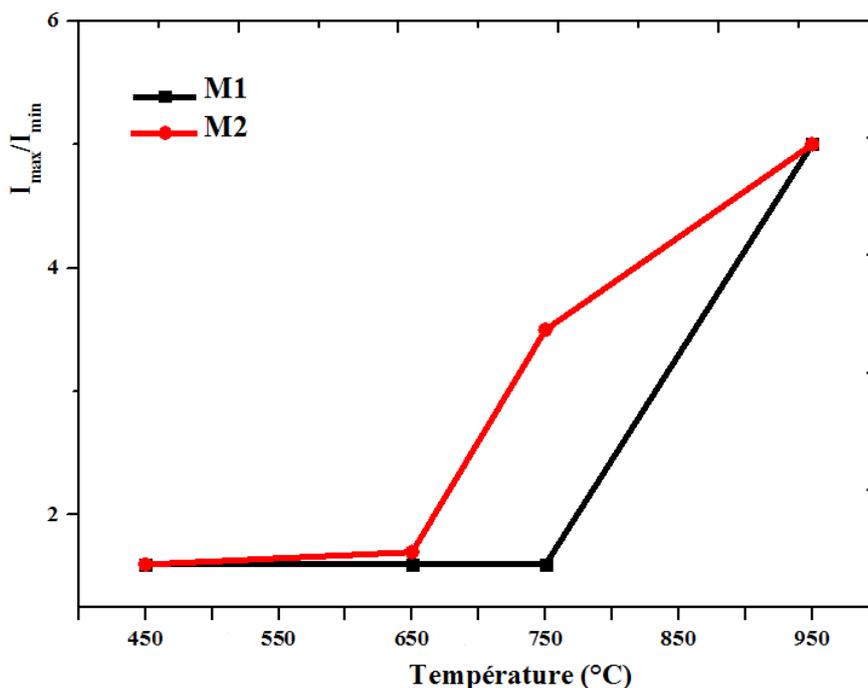


Figure IV. 26. Evolution du degré de texturation dans la phase quadratique des films de ZrO_2 en fonction de la température de recuit.

Nous avons pu déterminer, selon les figures de pôles, le degré de texturation des films de zircon en fonction de la température de recuit et du mode de dépôt. Pour la phase quadratique, l'état de texturation évolue nettement avec la température de recuit (figure IV.26).

Concernant les films de ZrO_2 déposés selon le mode M1, le degré de texturation reste faible et stable dans la gamme de température comprise entre 450 et 750°C. Des taches intenses et plus ou moins larges localisées à $\psi = 55^\circ$ et écartées d'un angle ϕ de 90° ont été observées sur les figures de pôles, ce qui indique que les cristallites de zircon quadratique $\{111\}$ sont orientés selon la direction $[111] \langle 100 \rangle$ ou $[111] \langle 010 \rangle$ ou $[111] \langle 001 \rangle$. Au-delà de la température critique, à 750°C, le rapport des intensités $\{I_{\max}/I_{\min}\}$ augmente avec la température ; il est de 5 pour le film recuit à 950°C. À cette température une transition d'orientation se produit, dont l'intensité maximale a été localisée à $\psi \sim 70^\circ$ représentée par quatre spots équidistants deux à deux séparés par un angle de 45° confirmant la croissance des cristallites de la zircon quadratique selon l'orientation $[111] \langle 111 \rangle$ comme l'avaient vu d'autres auteurs [Kaouache2008].

4. Elaboration des films de zircone par le procédé Sol-Gel

L'analyse des figures de pôles $\{111\}$ quadratique des films de zircone déposés suivant le mode M2 illustre presque la même évolution texturale rencontrée dans le cas des films déposés selon le mode M1.

Cependant, l'examen des figures de pôles $\{-111\}$ de la phase monoclinique des films de zircone révèle que la croissance et l'orientation des cristallites monocliniques sont affectées par le mode de dépôt employé ainsi que la température de recuit. Pour le mode M1, le développement des cristallites monocliniques se renforce avec la température de recuit selon l'orientation $[-111] \langle 010 \rangle$ et/ou $[-111] \langle 001 \rangle$ représentée par des spots positionnés à $\psi = 55^\circ$. Tandis que la croissance des cristallites monoclinique $\{-111\}$ des films déposés en mode M2 et recuit à 650°C reste aléatoire ne présentant aucune orientation préférentielle particulière (figure IV.27.a). Toutefois, le recuit à des températures élevées déclenche le développement des cristallites de zircone selon l'orientation $\{-111\} \langle 011 \rangle$ évoquée sur les figures de pôles par des taches assez larges situées à un angle $\psi \sim 30\text{-}40^\circ$ (voir figures IV.25.f-g & IV.27.b-c).

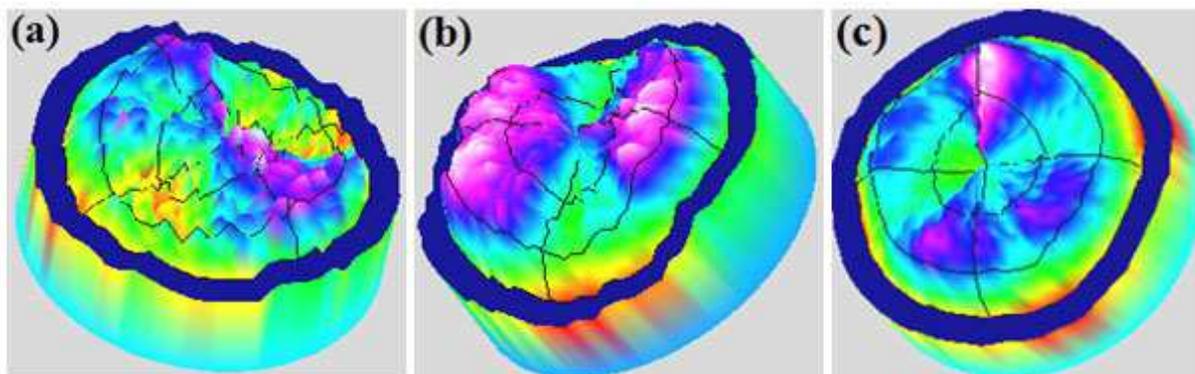


Figure IV. 27. Figures de pôles en représentation 2,5 D pour la famille des plans $\{-111\}_m$ des films de zircone monoclinique issus du mode M2 et traités à : (a) 650°C (b) 750°C et (c) 950°C .

Après avoir identifié l'état textural des films de zircone en fonction du mode de dépôt et de la température de recuit, nous allons nous intéresser dans la suite à la détermination des contraintes résiduelles générées pendant les différents stades du dépôt réalisé par la voie Sol-Gel.

III. 3. 4. Détermination des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles dans les films de zircon élaborés par la voie Sol-Gel ont été largement étudiées [Mehner2001, Ong2005*], particulièrement par la mesure de la flèche, la méthode est appelée « curvature measurements ». Cette méthode est valable pour des échantillons avec une géométrie particulière, c'est à dire des échantillons bi-lames avec une longueur largement supérieure à sa largeur, mais surtout pour des films parfaitement homogènes et isotropes. Beaucoup d'efforts ont été déployés pour comprendre les mécanismes de génération des contraintes résiduelles et comprendre leur évolution à hautes températures. Dans notre étude, la détermination des contraintes résiduelles a été réalisée en utilisant la méthode de DRX classique des « $\sin^2\psi$ ».

Afin d'éviter la superposition des pics du substrat d'alumine avec ceux des films déposés, les analyses de contraintes résiduelles ont porté sur la famille des plans $\{111\}_q$ de la phase quadratique ($2\theta = 30,17^\circ$). Le fort rapport intensité/ bruit de fond de la famille des plans $\{111\}_q$, ainsi que le faible degré de texturation selon l'orientation $\{111\}$ surtout pour les températures comprises entre 450-750°C nous permettent de déterminer les contraintes résiduelles dans la phase quadratique selon la norme européenne 15305 d'Avril 2009 [Norme2009]. Les résultats des mesures effectuées sur les dépôts M1 et M2 sont reportés sur la figure IV.28.

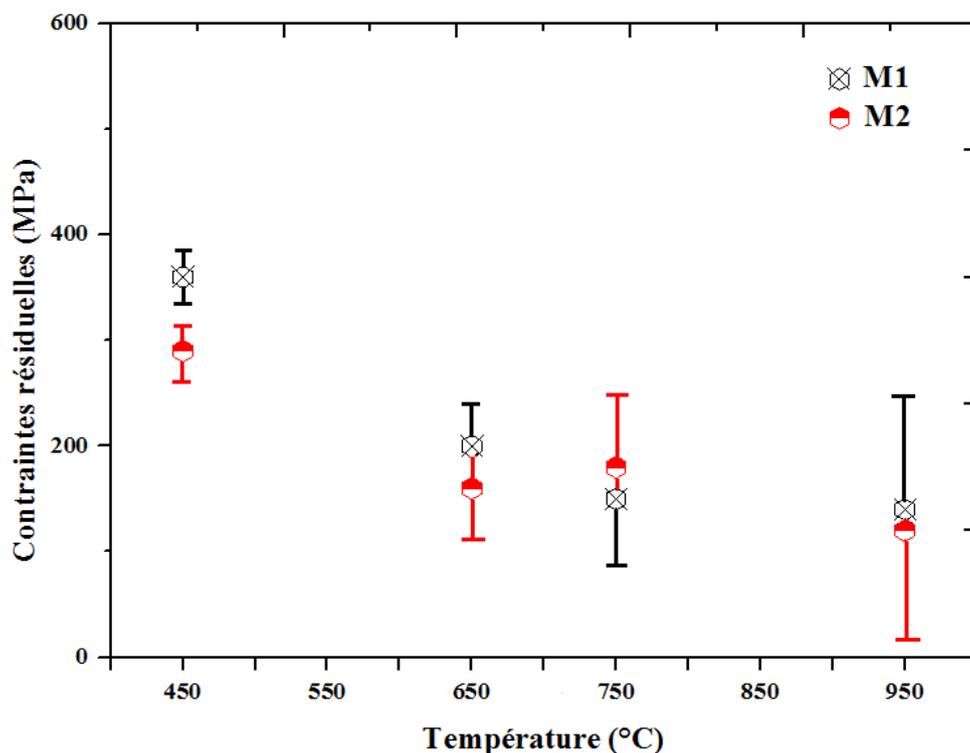


Figure IV. 28. Contraintes résiduelles dans la phase quadratique des films de ZrO₂ déposés selon les protocoles de dépôt M1 et M2 à différentes températures.

Les contraintes résiduelles générées dans la phase quadratique des films de zircone déposés selon les deux modes M1 et M2, traités à différentes températures de recuits sont en traction dont le niveau des contraintes varie avec la température de recuit. Par exemple pour les températures de 450°C à 950°C, la valeur des contraintes passe de 360 MPa à 140 MPa pour le mode M1 et de 290 MPa à 120 MPa pour le mode M2. Ces résultats montrent que l'évolution des contraintes dépend fortement de la température de recuit et du mode de dépôt.

Les valeurs de contraintes résiduelles déterminées dans les films de zircone représentent la somme des contraintes intrinsèques (croissance) et extrinsèques (thermique). Dans l'élaboration des films par le procédé Sol-Gel, les contraintes intrinsèques proviennent de la densification et le retrait du film pendant les étapes de séchage et de transformation de phases, principalement $q \rightarrow m$ tandis que les contraintes extrinsèques sont dues essentiellement au refroidissement après le traitement de recuit.

Lors du processus de séchage, l'évaporation du solvant organique s'est effectuée par diffusion à travers les pores. Cette évaporation engendre un effondrement de la structure par

4. Elaboration des films de zircon par le procédé Sol-Gel

des forces capillaires induites à l'intérieur des pores [Bao2010, Mehner2005]. Les forces capillaires induisent des contraintes mécaniques intenses dans les films qui se traduisent par l'apparition de craquelures sur la surface supérieure des films (voir figures IV.20-22). Pendant le traitement de recuit qui suit directement l'étape de séchage, il y a eu génération de contraintes mécaniques dans le film déposé suite à la contraction du matériau accompagnée par la réduction du volume (épaisseur). Cette contraction du matériau s'accélère avec l'augmentation de la température de recuit et s'accompagne par la fermeture des pores. En conséquence, les contraintes résiduelles de traction (voir figure IV.29) se relaxent. De plus, la transformation de phase $q \rightarrow m$ qui se produit entre les deux températures de recuits à 450°C et à 650°C est accompagnée par une dilatation volumique de l'ordre de 4 à 5% [Mehner2001] et une augmentation de la proportion de la phase monoclinique, qui passe de 0% à 54%. Cette variation de volume a entraîné une relaxation des contraintes résiduelles qui tendent à se stabiliser pour les hautes températures de recuits, à 750°C et à 950°C. Les contraintes résiduelles générées dans les dépôts M2 sont moins importantes que celles produites en mode M1 ; ceci peut être expliqué par la transformation de phase $q \rightarrow m$ qui est plus prononcée en mode M2 qu'en mode M1. La relaxation des contraintes résiduelles de traction dans les dépôts M2 n'y est sûrement pas étrangère.

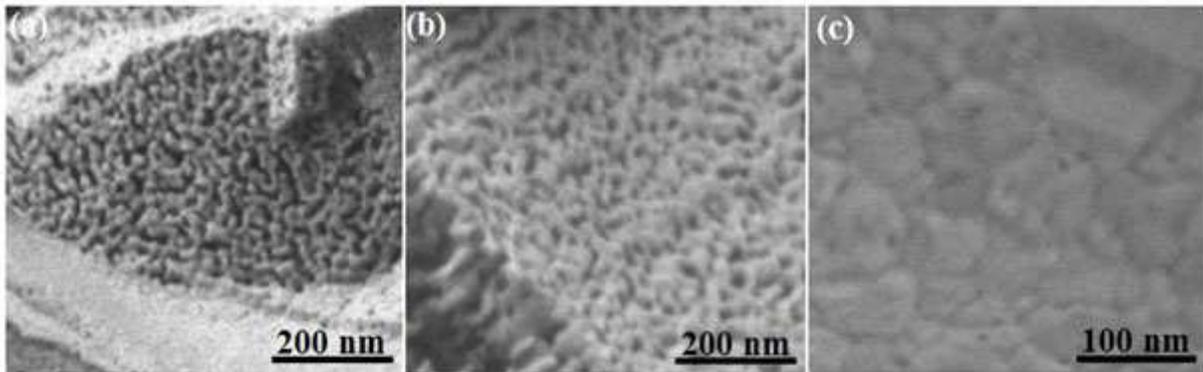


Figure IV.29. Rétrécissement des ouvertures des pores avec la température de recuit ; (a) 450°C (b) 650°C et (c) 950°C.

Plusieurs auteurs [Atanassov1999, Islamoglu2002] ont insisté sur l'importance de la contribution des contraintes thermiques dans l'évolution des contraintes résiduelles pendant le refroidissement après le traitement de recuit. Dans notre cas d'étude, il est possible de

4. Elaboration des films de zircon par le procédé Sol-Gel

déterminer le rôle joué par les contraintes thermiques dans les films de zircon. Etant donné que le coefficient de dilatation thermique de l'alumine est de $9,1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, pour les températures comprises entre l'ambiante et 1000°C , il nous reste à déterminer le coefficient de dilatation thermique de la zircon à chaque température de recuit et en fonction de la composition de phases en utilisant l'expression (3.6) donnée dans le troisième chapitre. La valeur approximative de la contrainte thermique dans le film de zircon est calculée au moyen de l'expression (2.8) citée dans le deuxième chapitre. Les valeurs des contraintes thermiques dans les films sont rassemblées dans le tableau suivant.

| | Contraintes Thermiques (MPa) | | | |
|---------------|------------------------------|-------|-------|-------|
| | 450°C | 650°C | 750°C | 950°C |
| Mode du dépôt | | | | |
| M1 | 155 | -30 | -175 | -335 |
| M2 | 155 | -30 | -220 | -390 |

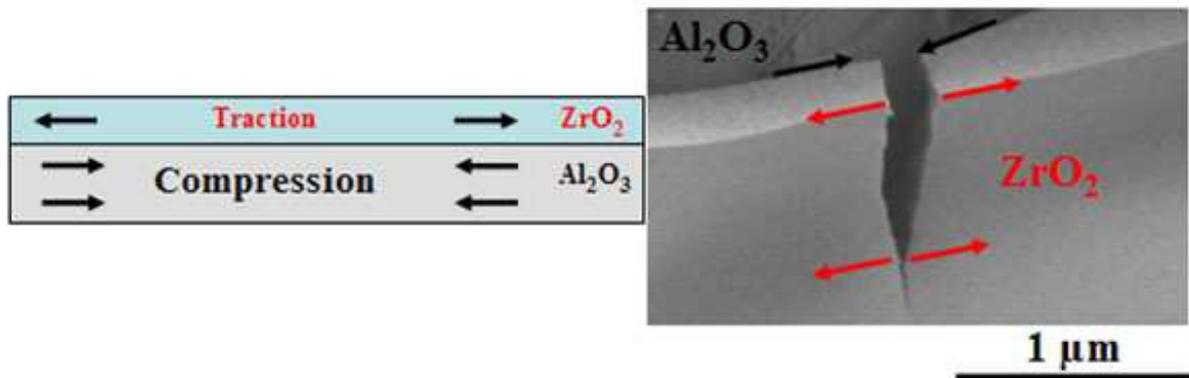
Tableau IV. 7. Valeurs des contraintes thermiques dans les films en fonction du mode de dépôt et de la température de recuit.

Les contraintes thermiques produites dans le revêtement de zircon pendant le refroidissement changent de signe en augmentant la température de traitement de recuit. À 450°C , les contraintes thermiques sont en tension avec une valeur de 155 MPa quel que soit le mode de dépôt M1 ou M2. Cependant, ces contraintes thermiques deviennent compressives dès l'apparition des premiers cristaux monocliniques de la zircon suite à l'augmentation de la température de recuit. Les dépôts de zircon déposés par le mode M2 pour lesquels la proportion de la phase monoclinique est majoritaire sont soumis à des contraintes thermiques de compressions plus importantes que ceux déposés par le mode M1 (voir tableau IV.7).

Une corrélation entre la morphologie de films et les contraintes résiduelles générées depuis le dépôt jusqu'au refroidissement se dégage. Les contraintes intrinsèques de traction déterminées dans les revêtements de zircon doivent favoriser l'ouverture des fissures au cours du refroidissement. Par ailleurs, le niveau des contraintes thermiques de compression qui s'accroît avec la température de recuit, contrarie les contraintes de traction ce qui aboutit

4. Elaboration des films de zircone par le procédé Sol-Gel

à la densification des dépôts de ZrO_2 par la fermeture des failles (voir figure IV.30) et la réduction des dimensions des pores (voir figure IV.29).



III. 3. 5. Conclusion partielle

Le mode de dépôt employé pour préparer des films de zircone par voie Sol-Gel peut avoir un effet significatif sur la morphologie de surface, la structure cristalline ainsi que sur la microstructure des films obtenus. Quel que soit le mode du dépôt utilisé, des morphologies plus au moins fissurées sont obtenues après traitement de recuit. Les causes possibles de ces craquelures observées dans les dépôts M1 et M2 peuvent être l'élimination des matières organiques résiduelles durant la phase de densification, le séchage et le recuit final et enfin pendant le refroidissement. Le régime de dépôt M2 est le mode le plus adapté pour l'obtention de films moins faïencés après dépôt de deux couches. D'après les analyses menées sur les dépôts M2, nous avons constaté que la quantité de résidus organiques se réduit suite au recuit de chacune des couches. Par conséquent, les niveaux de contraintes résiduelles de traction dans ces films sont beaucoup moins élevés que ceux rencontrés dans les films M1 et permettent *in fine* de minimiser la fissuration des couches déposées.

IV. Conclusions du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les protocoles d'élaboration de l'oxyde de zirconium (ZrO_2) par le procédé Sol-Gel sous forme de films. Les produits obtenus ont été ensuite caractérisés par diverses techniques d'investigations telles que l'analyse ATG-ATD, la spectroscopie de FTIR, la DRX et l'observation au MEB-FEG.

Dans un premier temps, différents systèmes avec des taux variables d'hydrolyse « h » et d'agents complexants « x » ont été préparés et nous avons pu établir un diagramme d'état entre « x » et « h ». Des sols ont été sélectionnés, séchés à température ambiante dans des conditions atmosphériques puis caractérisés structurellement. Les analyses ATG/ATD nous ont permis de choisir les températures de séchage et de décomposition des composés organiques ; à 80°C et à 380°C, respectivement. Par ailleurs, des mesures en FTIR réalisées sur des poudres de zircone recuites à différentes températures ont montré une évolution structurale de la poudre de zircone en fonction de la température du traitement thermique. Plus particulièrement, la température de cristallisation et de la transformation de phases $q \rightarrow m$ sont parfaitement identifiables par le suivi de l'augmentation de l'intensité des bandes correspondant aux modes actifs de FTIR avec la réduction de la symétrie de la structure en passant du solide amorphe aux phases quadratique et monoclinique de zircone [Lopez2001].

Dans un deuxième temps, et après caractérisation des sols, nous avons réalisé des films de zircone à partir des sols âgés de 1 à 10 jours et avec différents taux d'hydrolyse par la méthode spin-coating sur des substrats de silicium et d'alumine afin de déterminer l'effet de l'âge du sol et la quantité d'eau ajouté sur la structure cristalline et la microstructure des films de ZrO_2 . L'examen des dépôts de zircone par DRX montre que la cristallisation du gel amorphe vers la structure quadratique de zircone a lieu à 450°C. Au dessus de 650°C, nous avons remarqué la coexistence de deux phases (quadratique et monoclinique) de la zircone. La proportion de phase monoclinique et la taille moyenne des cristallites associés augmentent avec la température de recuit, indépendamment du taux d'hydrolyse h. La cristallisation est nettement améliorée avec le vieillissement du sol.

Le suivi de la morphologie des films de ZrO_2 déposés sur des substrats de silicium et traités à différentes températures, a été réalisé par l'observation au MEB-FEG. Cette technique révèle la présence de dépôts non couvrants et peu adhérents caractérisés par une

4. Elaboration des films de zircon par le procédé Sol-Gel

distribution aléatoire de fissures sur toute la surface du film quelle que soit la température de recuit. Avec l'ajustement des températures de traitement thermique aux températures caractéristiques du sol élaboré (d'évaporation du solvant et de la décomposition de la matière organique), la cohésion et l'adhérence de dépôts sur le substrat de silicium été améliorée de façon significative. Cependant, la très faible rugosité de la surface du substrat affecte la mouillabilité de surface et joue également un rôle sur la faible adhérence des dépôts.

Les revêtements de zircon sur les substrats d'alumine sont bien plus couvrants. Leur morphologie est améliorée par rapport aux films déposés sur silicium. Ils présentent des craquelures superficielles de faibles dimensions. Ces différences morphologiques sont principalement causées par la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film de zircon et des substrats (silicium et alumine) lors du refroidissement après le recuit.

Dans l'objectif d'améliorer l'adhérence et la morphologie du film déposé, nous avons testé deux modes de dépôt, M1 et M2. Nous avons constaté que les films de zircon traités thermiquement à la température de recuit final après chaque dépôt par spin-coating (M2) présentent un comportement physique et mécanique remarquable par rapport à ceux obtenus par dépôt d'une deuxième couche par spin-coating sans traitement thermique intermédiaire à la température finale de recuit (T_f).

Nous avons conclu que la formation du film de zircon par le procédé Sol-Gel dépend de différents paramètres. Ces paramètres peuvent influencer la structure cristalline, la morphologie superficielle et l'état mécanique résiduel des films de zircon obtenus.

Références Bibliographiques

A

Ali1999: Ali A.A.M., Zaki M.I., Thermal and spectroscopic studies of polymorphic transitions of zirconia during calcination of sulphated and phosphated $Zr(OH)_4$ precursors of solid acid catalysts, *Thermochimica Acta*, **336**, p.17-25, 1999.

Atanassov1999: Atanassov G., Turlo J. Fu J.K., and Dai Y.S., Mechanical, optical and structural properties of TiO_2 and MgF_2 thin films deposited by plasma ion assisted deposition, *Thin Solid Films*, **342**, p.83-92, 1999.

B

Bao2010: Bao Q., Zhao K., and Liu J., Characterization of wollastonite coatings prepared by sol-gel on Ti substrate, *J. Coat. Technol. Res.*, DOI 10.1007/s11998-009-9236-7, 2010.

Birnie1995: Birnie D.P., Vogt R.N., Orr M.N., and Schifko J.R., Coating uniformity and device applicability of spin coated sol-gel PZT films, *Microelec. Engin.*, **29**, p.189-192, 1995.

Brenier2001: Brenier R., and Gagnaire A., Densification and aging of ZrO_2 films prepared by sol-gel, *Thin Solid Films*, **392**, p.142-148, 2001.

C

Celik2000: Celik E., Avci E., and Hascicek Y.S., High temperature sol-gel insulation coatings for HTS magnets and their adhesion properties, *Physica C*, **340**, p.193-202, 2000.

Chatry1993: Chatry M., Thèse de doctorat de l'université Paris VI, 1993.

Chen2004: Chen X.Y., Zheng X.H., Fang H.S., Shi H.Z., and all, The study of martensitic transformation and nanoscale surface relief in zirconia, *J. Mater. Sc. Lett.*, **21**, p.415-418, 2004.

D

Del Monte1999: Del Monte F., Preparation and optical characterization of thick-film zirconia and titania ormosils, *J. Sol-Gel Sc. Technol.*, **15**, p.73-85, 1999.

Deville2004: Deville S., Guénin G., and Chevalier J., Martensitic transformation in zirconia Part I. Nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief, *Acta Mater.*, **52**, p.5697-5707, 2004.

Diaz-Parralejo2010: Diaz-Parralejo A., Ortiz A.L., and Caruso R., Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 sol-gel films, *Ceram. Inter.*, **36**, p.2281-2286, 2010.

E

Ehrhart2006: Ehrhart G., Capoen B., Robbe O., Boy Ph., Turrell S., and Bouazaoui M., Structural and optical properties of n-propoxide sol-gel derived ZrO₂ thin films, *Thin Solid Films*, **496**, p.227-233, 2006.

G

Guo2004: Guo G.Y., and Chen Y.L., New zirconium hydroxide, *J. Mater. Sci.*, **39**, p.4039-4043, 2004.

Garvie1965: Garvie R.C., The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystalline size effect, *J. Phys. Chem.*, **69**, p.1238-1243, 1965.

H

Hench1990: Hench L.L., and West J.K., The sol-gel process, *Chem. Rev.*, **90 (1)**, p.33-72, 1990.

Hu1988: Hu M.S., Thouless M.D., and Evans A.G., The decohesion of thin films from brittle substrates, *Acta Metall.*, **36 (5)**, p.1301-1307, 1988.

Hughey2004: Hughey M.P., and Cook R.F., Massive stress changes in plasma-enhanced chemical vapour deposited silicon nitride films on thermal cycling, *Thin Solid Films*, **460 (1-2)**, p.7-16, 2004.

I

Islamoglu2002: Islamoglu Y., Celik E., Parmaksizoglu C., and Hascicek Y.S., Effects on residual stresses of annealing parameters in high-temperature ZrO₂ insulation coatings on Ag/Bi-2212 superconducting tapes using finite element method, *Materials and Design*, **23**, p.531-536, 2002.

J

Judes2009: Juldes J., and Kamaraj V., Preparation and characterization of yttria stabilized zirconia minispheres by the sol-gel drop generation method, *Mater. Sc. Poland*, **27 (2)**, p.407-415, 2009.

K

Kaouache2008: Kaouache B., Labat S., Thomas O., Maitrejean S., and Carreau V., Texture and strain in narrow copper damascene interconnect lines an X-ray diffraction analysis, *Microelec. Engin.*, **85**, p.2175-2178, 2008.

Kramer2008: Kramer S., Faulhaber S., Chambers M., Clarke D.R., Levi C.G., Hutchinson J.W., and Evans A.G., Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration, *Mater. Sc. Eng., A* **490**, p.26-35, 2008.

L

Le Roux1992: Le Roux J.D and Paul D.R., Preparation of composite membranes by a spin coating process, *J. Memb. Sci.*, **74**, p.233-252, 1992.

Livage1988: Livage J., Henry M., and Sanchez C., Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid St. Chem.*, **18**, p.259-341, 1988.

Liu2002: Liu W.C., Wu D., Li A-D., Ling H-Q., Tang Y-F., and Ming N-B., Annealing and doping effects on structure and optical properties of sol-gel derived ZrO₂ thin films, *Appl. Surf. Sc.*, **191**, p.181-187, 2002.

Lopez2001: Lopez E. F., Escribano V.S., Panizza M., Carnasciali M.M., and Busca G., Vibrational and electronic spectroscopic properties of zirconia powders, *J. Mater. Chem.*, **11**, p.1891-1897, 2001.

M

Mehner2001: Mehner A., K-Westkamp H., Hoffmann F., and Mayr P., Crystallisation and residual stress formation of sol-gel-derived zirconia films, *Thin Solid Films*, **308-309**, p.363-368, 2001.

Mehner2005: Mehner A., Datchary W., Bleil N., Zoch H.-W, Klopstein M.J., and Lucca D.A., The influence of processing on crack formation, microstructure, density and hardness of sol-gel derived zirconia films, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **36 (1)**, p.25-32, 2005.

N

Neumayer2001: Neumayer D.A., and Cartier E., Materials characterization of ZrO₂-SiO₂ and HfO₂-SiO₂ binary oxides deposited by chemical solution deposition, *J. Appl. Phys.*, **90 (4)**, p.1801-1808, 2001.

Norme2009: Norme européenne n°15305, Méthode d'essai pour l'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, 2009.

O

Ong2005: Ong R.J., and Payne D.A., Processing effects for integrated PZT: residual stress, thickness, and dielectric properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88 (10)**, p.1839-2847, 2005.

Ong2005*: Ong R.J., Berfield T.A., Sottos N.R., and Payne D.A., Sol-gel derived Pb(Zr, Ti)O₃ thin films : residual stress and electrical properties, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **25**, p.2247-2251, 2005.

Ozawa1997: Ozawa M., Suzuki S., Loong C-K., and Nipko J.C., Neutron and raman scattering studies of surface adsorbed molecular vibrations and bulk phonons in ZrO₂ nanoparticules, *Appl. Surf. Sc.*, **121-122**, p.133-137, 1997.

P

Picquart2004: Picquart M., Lopez T., Gomez R., Torres E., Moreno A., and Garcia J., Dehydration and crystallization process in sol-gel zirconia thermal and spectroscopic study, *J. Therm. Anal. Calor.*, **76**, p.755-761, 2004.

S

Sengupta1998: Sengupta S., Park S.M., Payne D.A., and Allen L.H., Origins and evolution of stress development in sol-gel derived thin layers and multideposited coatings of lead titanate, *J. Appl. Phy.*, 83 (4), p.2291-2296, 1998.

Socrates1980: Socrates G., Infrared and Raman characteristic group frequencies, Tables and Charts, *Jhon Wiley*, 1980.

U

Ugas-Carrion2010: Ugas-Carrion R., Sittner F., Yekhehtaz M., Flege S., Brotz J., and Ensinger W., Influence of stabilizing agents on structure and protection performance of zirconium oxide films, *Surf. Coat. Tech.*, **204**, p.2064-2067, 2010.

V

Viazzi2006: Viazzi C., Deboni A., Ferreira J.Z., Bonino J-P., Ansart F., Synthesis of yttria stabilized zirconia by sol-gel route: influence of experimental parameters and large scale production, *Solid State Sc.*, **8**, p.1023-1028, 2006.

W

Wang2007: Wang H., Li G., Xue Y., and Li L., Hydrated surface structure and its impacts on the stabilization of t-ZrO₂, *J. Solid State Chem.*, **180**, p.2790-2797, 2007.

Weng2002: Weng L., Bao X., and Sagoe-crentsil K., Effect of acetylacetone on the preparation of PZT materials in sol-gel processing, *Mater. Sc. Eng.*, **B96**, p.307-312, 2002.

Z

Zhan1999: Zhan Z., and Zeng H.C., A catalyst-free approach for sol-gel synthesis of highly mixed ZrO₂-SiO₂ oxides, *J. Non-Cryst. Solids*, **243**, p.26-38, 1999.

Zhang2010: Zhang Y., Yin H., Liu C., Yu L., Jiang T., and Hang Y., Evolution of zirconia coating layer on rutile TiO₂ Surface and pigmentary property, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, p.1458-1466, 2010.

Chapitre 5

ETUDE COMPARATIVE

&

**SYNTHESE DE COUCHES MULTIPLES DE
ZIRCONIUM PAR LES DEUX PROCÉDES MOCVD
ET SOL-GEL**

Ce chapitre est consacré dans un premier temps à l'étude comparative des films de zirconium obtenus par les deux techniques de dépôt (MOCVD et Sol-Gel). À la lumière des différentes caractérisations effectuées et présentées dans les deux chapitres 3 et 4 précédents, des conclusions seront tirées concernant la morphologie, la structure et les mécanismes d'orientation et de croissance des films de zirconium déposés par ces deux procédés chimiques, l'un en phase vapeur et l'autre par voie liquide.

En s'appuyant sur les principales conclusions soulignées dans cette étude comparative, nous tenterons de réaliser des empilements successifs de couches (multicouches) de zirconium afin de comprendre leurs impacts sur la morphologie, la structure et l'état mécanique des films élaborés en vue de leur application.

A. Étude comparative

Cette étude comparative vise, en utilisant les principaux résultats obtenus et présentés dans les chapitres précédents à répondre à plusieurs questions fondamentales que l'on peut se poser à l'issue de ces investigations.

I. Est-il possible d'élaborer un film de zirconium quadratique micronique dense et homogène avec ces techniques ?

Avec la technique du dépôt par MOCVD, les propriétés structurales et morphologiques dépendent fortement des paramètres expérimentaux employés au cours du processus d'élaboration comme nous les avons décrits dans le troisième chapitre tels que la pression (partielle d'oxygène ou totale), la fréquence d'injection, le temps de la réaction (ou le temps de dépôt) ainsi que la température du substrat. L'optimisation de ces paramètres opératoires en MOCVD conduit à l'obtention de films de zirconium d'épaisseur micronique mais plusieurs combinaisons des paramètres sont toutefois possibles. Par exemple, avec le précurseur β -dicétone $[Zr_2(OPr^i)_6(thd)_2]$, contrairement aux résultats obtenus par O. Bernard avec une autre

5. Etude comparative & Synthèse des couches multiples de ZrO₂ par MOCVD et Sol-Gel

β -dicétone [Zr₂(thd)₄] [Bernard2004], nous avons pu déposer des films de zircone à une température de substrat relativement basse. Si nous travaillons avec une température $T_s = 500^\circ\text{C}$ et à basse pression partielle d'oxygène (entre 5 à 23 Pa), l'augmentation de la pression totale de la réaction en MOCVD conduit à une vitesse de dépôt importante (voir figure III.18) : au bout de 15 min de dépôt, un film de zircone de 1 μm d'épaisseur peut déjà être obtenu.

D'autres paramètres qui s'avèrent prépondérants pour augmenter la vitesse de croissance peuvent intervenir pour accroître l'épaisseur du film de ZrO₂. En particulier, les effets remarquables du temps de la réaction ainsi que la fréquence d'injection peuvent être soulignés. Le dépôt à haute fréquence d'injection active le mécanisme d'apport du précurseur sur la surface du substrat et agit sur la vitesse du dépôt, ce qui se traduit par une augmentation de l'épaisseur du film de zircone pour un temps de dépôt fixé. Nous avons vu dans la section III.2 du troisième chapitre, que la vitesse de dépôt s'accélère avec l'augmentation de la fréquence d'injection : elle passe de 26 nm/min à 200 nm/min pour des fréquences de 0,8 Hz et 10 Hz, respectivement. L'allongement de la durée de la phase de dépôt à une fréquence d'injection donnée favorise le développement de films épais de zircone. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la quantité de précurseur apporté sur le substrat de silicium mais aussi par une augmentation de la cinétique de dépôt sur une surface de zircone en la comparant à la cinétique sur une surface de Si. Ainsi, pour une durée de dépôt de 150 min (5 fois plus long que le temps habituel, i.e. 5 fois plus de précurseur apportée sur la surface), l'épaisseur du dépôt ZrO₂ obtenu est 10 fois supérieure à celle obtenue sur un film élaboré pendant une durée de 30 min (voir figure III.36).

Il reste à signaler l'effet majeur de la température du substrat qui contribue à l'augmentation de la cinétique de croissance de zircone dans une certaine gamme de température. Les résultats des analyses et des caractérisations ont montré que l'évolution de la vitesse de dépôt est croissante avec l'augmentation de la température du substrat et atteint sa limite à une température voisine de 750°C avec une épaisseur maximale de 4,72 μm pour 30 min de dépôt. Au-delà de cette température de 750°C , l'épaisseur du film de zircone décroît proportionnellement avec l'augmentation de la température du substrat. Ce phénomène est probablement causé par l'appauvrissement de la phase gazeuse en précurseur. Ce dernier est lié à des mécanismes thermiques comme des réactions en phase homogène.

5. Etude comparative & Synthèse des couches multiples de ZrO_2 par MOCVD et Sol-Gel

En ce qui concerne la densité du film de zircone, certaines précautions doivent être prises afin d'obtenir des couches à la fois épaisses et denses. La densité et la morphologie des films élaborés par MOCVD semblent être affectées par le mécanisme de croissance lequel est fortement lié aux variations des paramètres expérimentaux. Les films de ZrO_2 obtenus à des pressions partielles d'oxygène relativement élevée, typiquement 90 Pa (9 l/h), enregistrent la présence des fissures, de faïençages au sein du dépôt, lesquels sont orientés parallèlement à la surface du substrat. Ces endommagements spontanés sont causés par la transformation partielle $q \rightarrow m$ suite à l'augmentation de la taille moyenne des cristallites jusqu'à 12 nm, ainsi que par de fortes contraintes résiduelles de traction au niveau de la surface superficielle du film (de l'ordre de $+1300 \pm 130$ MPa). A l'inverse, nous pouvons constater que le dépôt sous faible pression partielle d'oxygène contribue à l'amélioration de la densité du dépôt.

Le paramètre « épaisseur » peut aussi influencer la densité du revêtement de zircone. Par exemple, l'échantillon Z8 le plus épais, soit 8 μm déposés pendant 150 min présente une morphologie en mosaïque en surface sous forme d'ilots séparés par des fissures nanométriques, tandis que le revêtement de zircone paraît très couvrant (adhérent) et aucun pic de diffraction associé au substrat de silicium n'a été observé (voir figure III.32.e). Les craquelures observées sont disposées perpendiculairement à la surface du substrat et sont générées suite au prolongement de la durée de dépôt ou à une augmentation de la fréquence d'injection. L'effet de ces deux paramètres semble entraîner un mauvais arrangement des atomes déposés en créant des cavités traversantes du film entre les colonnes de croissance au-delà d'une certaine épaisseur critique comme le montre la figure V.1.

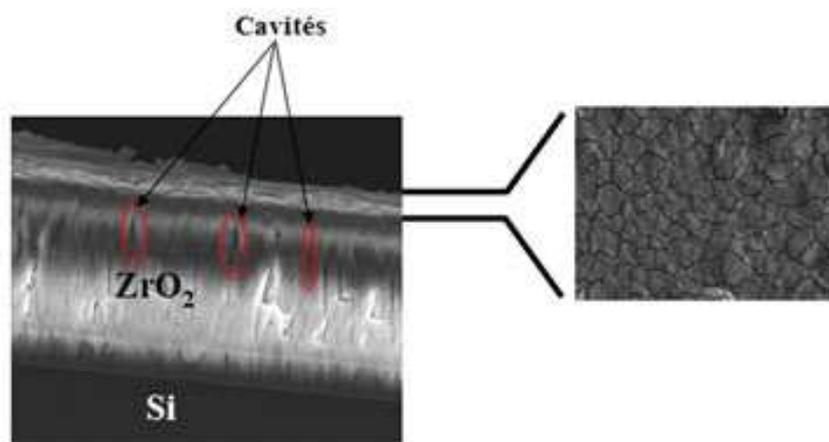


Figure V.1. Formation des craquelures dans la couche de zircone au-delà de l'épaisseur critique.

5. Etude comparative & Synthèse des couches multiples de ZrO₂ par MOCVD et Sol-Gel

La densité des films de zircone déposés par MOCVD, bien que non quantifiée par porosimétrie au mercure pour quantifier la porosité fermée, montre une remarquable sensibilité par rapport à la température du substrat. Le dépôt à des températures élevées du substrat, typiquement $T > 750^{\circ}\text{C}$, produit des revêtements caractérisés par une morphologie dense avec une compacité élevée entre les différentes colonnes de croissance. Cette microstructure observée est essentiellement due à l'activation de la diffusion de surface avec l'augmentation de la température du substrat (voir figure III.47.c-j), phénomène tout à fait conforme à la morphologie de la zone II proposée par le modèle de Thornton.

En conclusion, un dépôt de zircone épais et dense peut être obtenu par le processus en MOCVD si les conditions suivantes sont validées :

- * *Faible pression partielle d'oxygène (entre 5 et 23 Pa)*
- * *Faible fréquence d'injection (de 0,8 à 2 Hz)*
- * *Temps de dépôt inférieur à 60 min*
- * *Température de substrat variable entre 750°C et 950°C.*

Avec le procédé Sol-Gel, l'élaboration des couches épaisses de zircone s'avère une tâche difficile au vu des résultats présentés tout au long du quatrième chapitre. L'épaisseur des dépôts de zircone obtenue est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Même s'il est possible de réaliser des couches microniques de zircone par multiplication du nombre de couches réalisées par « spin-coating », le fameux phénomène de faïençage produit au cours de séchage et de traitement de recuit a été par la suite systématiquement rencontré. L'origine de ce phénomène provient essentiellement des contraintes internes de traction générées pendant les phases de séchage par évaporation des solvants organiques à travers des pores, de la transformation de phase $q \rightarrow m$ suite à une augmentation de la taille des cristallites, ainsi que des contraintes thermo-élastiques générées entre le film et le substrat lors du refroidissement de l'empilement. L'amélioration de la densité du dépôt de zircone élaboré par la voie Sol-Gel peut être assurée par l'utilisation d'un substrat en alumine plutôt qu'en silicium en raison d'un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la zircone. Les contraintes thermo-élastiques sont de la sorte amoindries et le traitement thermique à la température de recuit final après chaque spin-coating contribue énormément à la densification du film de ZrO₂ par

relaxation des contraintes de traction. Par conséquent, les films réalisés sur un substrat d'alumine sont beaucoup moins faïencés mais ne sont pas encore de qualité optimale.

II. Quels sont les paramètres expérimentaux clefs pour développer un film de zircone quadratique orienté {100} ?

Il est tout à faire envisageable d'obtenir des couches de zircone quadratiques orientées {100} par MOCVD et par Sol-Gel mais cela va dépendre des paramètres de chaque procédé de synthèse. Parmi eux, deux paramètres (l'épaisseur du revêtement de zircone et la température du substrat choisie) demeurent les plus pertinents.

L'étude des films de zircone élaborés par MOCVD montre que l'orientation préférentielle des cristallites semble être très sensible à la pression totale dans l'enceinte de réaction. Les premières investigations ont montré que l'orientation {100} s'intensifie avec l'enrichissement du milieu réactionnel en oxygène, tandis que le dépôt à pression totale élevée tend à limiter l'orientation selon {100} et contribue à établir une croissance aléatoire des cristallites. Si nous conservons une pression totale de l'ordre de 20 à 100 Pa et nous travaillons dans la gamme des températures comprises entre 500°C et 600°C (à relativement basses températures donc), l'examen des figures de pôles de deux familles de plan {111} et {200} de la phase quadratique révèle l'existence d'une texture de fibre pour $\psi \sim 55^\circ$ et 0° , respectivement. Cette texture fibreuse confirme l'orientation préférentielle {100} des cristallites {111} et {200} où différentes directions de croissance sont possibles tels que : $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$. Cet état textural reste valable quelle que soit l'épaisseur, nanométrique ou micrométrique, de la couche déposée (voir figure V.2).

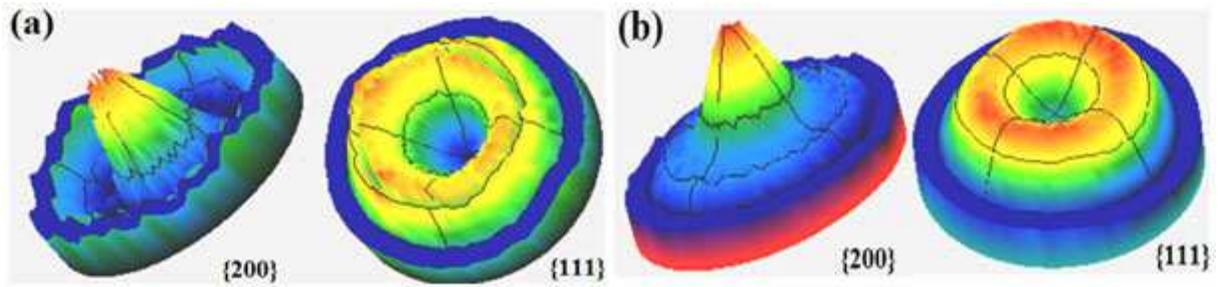


Figure V.2. Figures de pôles $\{111\}$ et $\{200\}$ des films de zircone quadratique réalisés par MOCVD pour : (a) film mince [220 nm] et (b) film épais [3 μm].

L'augmentation de la température du substrat entraîne des changements sur l'orientation des cristallites de zircone. La température de 750°C favorise le développement des cristallites selon l'orientation $\{100\}$. Par ailleurs, le renforcement de la texture cristallographique selon cette orientation se produit à la température de 850°C, température pour laquelle les cristallites de zircone biphasée (quadratique et monoclinique) sont bien orientées suivant les directions $[-111] \langle 100 \rangle$ et $[200] \langle 100 \rangle$ respectivement (voir figure V.3).

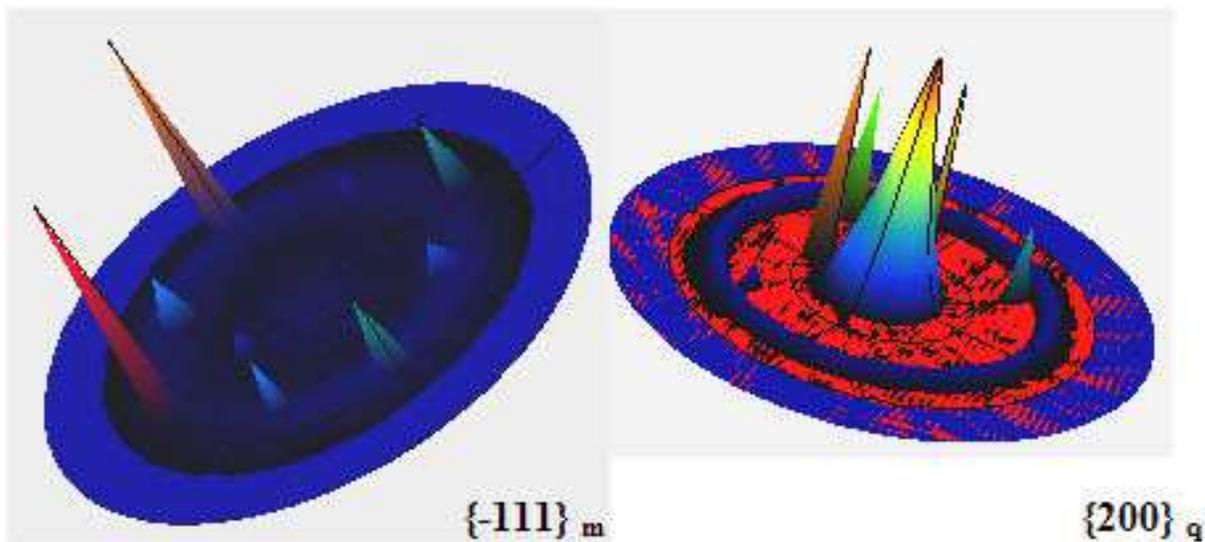


Figure V. 3. Figures de pôles $\{-111\}_m$ et $\{200\}_q$ du film de ZrO_2 biphasée déposé à 850°C réalisé par MOCVD.

Indépendamment du mode de dépôt par voie Sol-Gel, M1 ou M2, des films de zircone orientés selon l'orientation $\{100\}$ et suivant différentes directions possibles $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ ou

5. Etude comparative & Synthèse des couches multiples de ZrO_2 par MOCVD et Sol-Gel

$\langle 001 \rangle$ peuvent être obtenus après un traitement de recuit pendant 1 heure et avec une vitesse de montée en température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour le mode M1, les cristallites de la zircone sont orientés $\{100\}$ lorsque la température de recuit est comprise entre 450°C et 750°C . Comparativement, pour le mode M2, la température de recuit ne devra pas dépasser les 650°C . Au-delà de cette température critique, les cristallites de zircone seront orientées selon l'orientation préférentielle $\{111\}$.

En définitive, les analyses de texture de films de zircone obtenus par MOCVD et par Sol-Gel montrent que la texture cristallographique selon l'orientation $\{100\}$ est plus prononcée dans le cas des films de ZrO_2 déposés par MOCVD par rapport à ceux issus de Sol-Gel, et ce, quelle que soit la température de dépôt (voir figure V.4). Cette différence du degré de texture cristallographique ne peut être liée qu'aux paramètres de chaque processus d'élaboration.

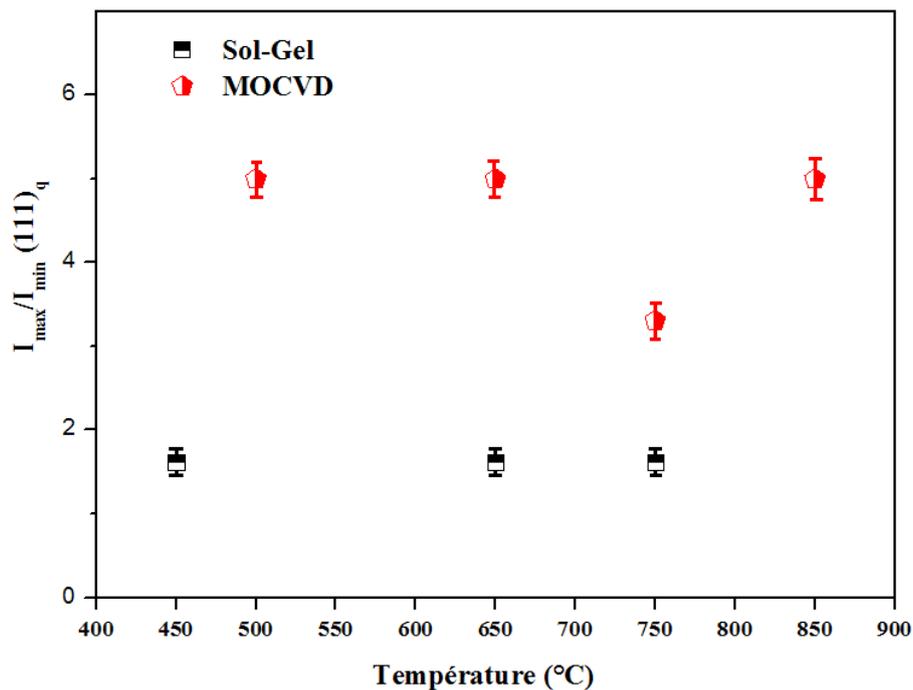


Figure V.4. Evolution du degré de texture selon l'orientation $\{100\}$ dans les films de ZrO_2 déposés par MOCVD et par Sol-Gel.

III. Quels sont les paramètres expérimentaux clés pour développer un film de zircone quadratique orienté $\{111\}$?

D'après les travaux présentés dans le troisième chapitre, l'élaboration des revêtements de zircone orientés $\{111\}$ par la technique de MOCVD est possible mais rarement rencontrée avec les conditions expérimentales employées. Pour de basses températures du substrat, typiquement entre 500°C et 600°C , les films de zircone quadratique déposés sont toujours orientés $\{100\}$. L'analyse des figures de pôles $\{200\}$ du film de ZrO_2 déposé sur silicium à 650°C , montre que les cristallites $\{200\}$ sont en train de croître selon des directions diversifiées. Parmi ces cristallites, nous avons distingué un pourcentage de ces cristallites orientés selon la direction $[200] \langle 111 \rangle$ représenté par quatre spots bien localisés à $\psi \sim 55^\circ$ et séparés par un angle ϕ de 90° (voir figure V.5). Tandis que les cristallites $\{111\}$ du même film de zircone ont tendance à s'orienter selon les directions $[111] \langle 010 \rangle$ ou $[111] \langle 001 \rangle$. Ces observations montrent que la température de 650°C peut être favorable pour l'obtention des films de zircone quadratique orientés $\{111\}$ si nous arrivons à encourager la croissance des cristallites $\{111\}$ selon la direction $\langle 111 \rangle$ par modulation des autres paramètres. Par exemple, l'augmentation de la pression totale de la réaction en MOCVD comme le montre la figure III.19.c limite le développement des cristallites selon l'orientation $\{100\}$ et incite la croissance selon l'orientation $\{111\}$.

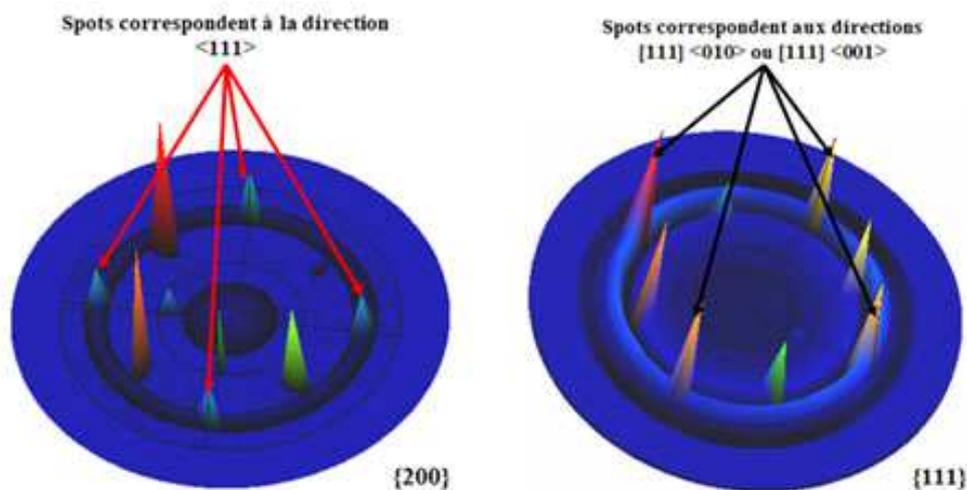


Figure V.5. Evolution des orientations cristallographiques au sein du film de ZrO_2 quadratique déposé à 650°C et $P_T = 100 \text{ Pa}$ par MOCVD.

Par ailleurs, les cristallites de zircone du film déposé à 950°C sont orientées selon de multiples directions telles que $\langle 311 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, tandis que l'orientation $\langle 100 \rangle$ se dégrade progressivement en terme d'intensité. L'apparition de l'orientation suivant la direction $\langle 110 \rangle$ signale la possibilité d'avoir des films de zircone orientés $\{111\}$ si nous utilisons de hautes températures du substrat, $T_s > 950^\circ\text{C}$.

Certains dépôts de zircone fabriqués par Sol-Gel présentent une orientation préférentielle $\{111\}$. Cette orientation est obtenue pour de hautes températures de recuit. Pour le mode de dépôt M1, des cristallites de zircone orientée $\{111\}$ selon la direction $[111] \langle 111 \rangle$ et représentée par des taches localisées à $\psi \sim 70^\circ$ sur la figure de pôles du film recuit à 950°C (voir figure IV.24. d). Par contre, des revêtements de zircone orientés suivant l'orientation $[111] \langle 111 \rangle$ sont obtenus par la méthode de dépôt M2 à partir de 750°C (voir figure IV.25. c-d).

Des films de zircone orientés $\{111\}$ peuvent être obtenus à très haute température. Ceci constitue un point commun pour les deux procédés, MOCVD et Sol-Gel.

Néanmoins, en MOCVD, le développement de la texture selon une telle orientation est affecté par les deux mécanismes principaux : la germination dans un premier temps et en second lieu la croissance. Le changement des paramètres opératoires tels que la pression totale, le débit d'oxygène, la température de substrat, le temps de dépôt, ... entraîne des modifications de l'orientation de cristallites. A ce stade, nous ne pouvons pas définir d'une façon permanente et individuelle l'influence de chaque paramètre tel que la température du substrat, l'épaisseur de la couche et la pression totale sur l'orientation préférentielle des cristallites de zircone. A titre d'exemple, les films de zircone quadratique déposés à 600°C et à différents temps de dépôt (\neq épaisseurs) ont toujours la même orientation $\{100\}$. De même, les deux dépôts de ZrO₂ qui présentent la même épaisseur (1,6 μm et 1,4 μm) et déposés à différentes températures de substrat 650°C et 950°C, respectivement, conservent la même orientation selon les directions $[111] \langle 010 \rangle$ ou $[111] \langle 001 \rangle$. Ces constatations suggèrent que la température du substrat et l'épaisseur du revêtement n'ont aucune influence sur l'orientation préférentielles des cristallites ce qui est probablement faux. Une étude plus poussée devra être menée sur la corrélation de ces mécanismes.

IV. Quel est le rôle joué par les contraintes intrinsèques sur la structure et la morphologie des films de zircone?

Les contraintes intrinsèques sont généralement associées aux processus de croissance du film en cours de dépôt. Les mécanismes du développement des contraintes intrinsèques dans les films de zircone déposés par MOCVD et par Sol-Gel, ainsi que leur impact sur la structure cristalline et la morphologie des dépôts seront présentés dans la suite de ce paragraphe.

Tout au long de cette étude, nous avons constaté que l'amplitude ainsi que le signe des contraintes intrinsèques (traction ou compression) produites dans les films de zircone dépendent des paramètres et du processus de dépôt. Nombreux sont les mécanismes responsables du développement des contraintes intrinsèques de traction et/ou de compression.

Dans le cas des films de zircone déposés par MOCVD, les analyses montrent que les contraintes intrinsèques générées dans les films minces de ZrO₂ sont généralement de traction, tandis que l'épaississement du dépôt entraîne la relaxation de ces dernières. À titre d'exemple, l'échantillon Z1 le moins épais de la série d'échantillons (600 nm) est caractérisé par la présence de contraintes intrinsèques de traction (+ 125 MPa) alors que des contraintes intrinsèques de compression (- 1075 MPa) sont calculées dans l'échantillon Z8 le plus épais (8 µm). Ce changement et même cette inversion de l'état de contrainte peut être expliqué par le modèle de croissance en mode Volmer-Webber qui propose que les molécules du précurseur vaporisées se condensent sur le substrat pour former des molécules adsorbées. Par la suite des clusters (agglomérats) se réunissent pour former des cristallites et des joints de cristallites. Au cours de la formation de ces cristallites, le film minimise son énergie libre de surface en réduisant l'énergie d'interface des joints de cristallites. Cette minimisation d'énergie entraîne la formation des joints de cristallites supposés bien adhérents au substrat et conduisent à la génération de contraintes de traction. La relaxation des contraintes de traction observées est fréquemment due au prolongement du temps de dépôt qui favorise l'augmentation de la taille moyenne de cristallites au cours de la coalescence et la formation des colonnes de croissance, voir figure III.34, permettant la transition vers des contraintes intrinsèques de compression (voir figure V.6).

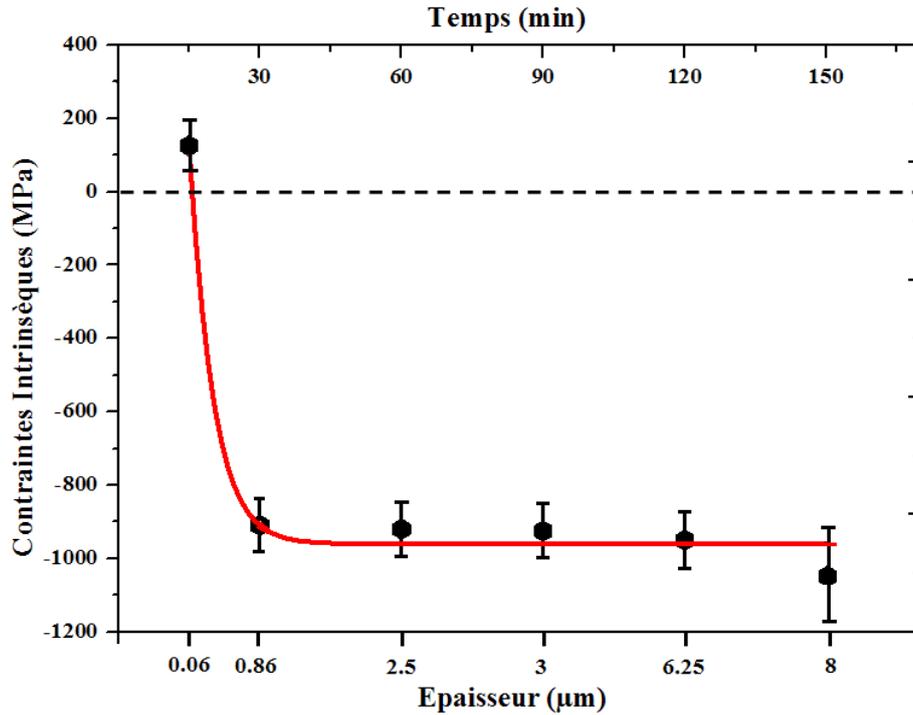


Figure V. 6. Évolution des contraintes intrinsèques évaluées à partir des contraintes résiduelles et des contraintes extrinsèques dans les films de zircone déposés à 600°C en fonction du temps de dépôt.

($\sigma_{\text{thermoélastiques}} \sim 1.1 \text{ GPa}$)

La comparaison des tailles de cristallites des films minces et épais révèle que la taille de cristallites croît avec l'épaisseur croissante du film, et que le plateau de croissance de cristallites observé, figure III.34, coïncide avec le plateau des contraintes intrinsèques. Ce plateau confirme que les contraintes intrinsèques dans les films de zircone varient peu dans la gamme d'épaisseur comprise entre 0,86 et 8 μm .

Par ailleurs, d'autres paramètres sont capables de créer une relaxation des contraintes intrinsèques de traction dans le cas d'un dépôt élaboré par MOCVD. Parmi eux, on peut citer un dépôt à basse pression réactionnelle qui limite le développement des contraintes de traction dans la zircone en faveur des contraintes intrinsèques de compression responsable de la stabilisation de la structure quadratique (voir tableau III.7). De même, les températures du substrat élevées peuvent être avantageusement utilisées pour relaxer les contraintes intrinsèques générées dans le dépôt de zircone via l'amélioration des mécanismes de diffusion atomique en surface et aux joints de cristallites.

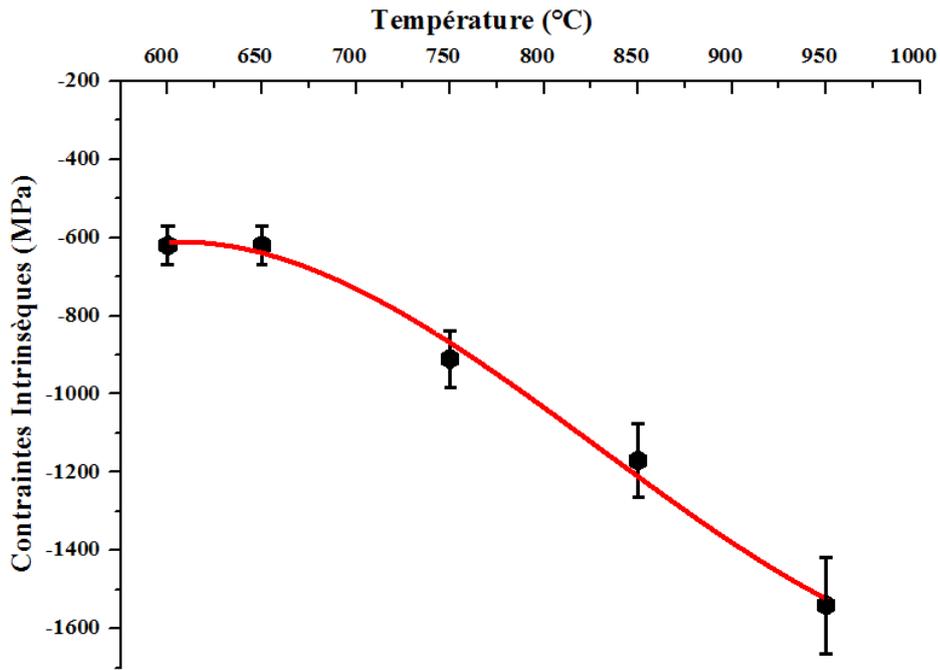


Figure V.7. Évolution des contraintes intrinsèques déterminées par DRX dans les films de zircone déposés par MOCVD à différentes températures du substrat. ($\sigma_{\text{thermoélastiques}}$ tableau III.15)

La figure V.7 suggère que les contraintes intrinsèques de compression augmentent avec les températures du substrat en raison des mécanismes de diffusion (atomique et moléculaire) qui favorisent la cristallinité des films déposés et l'apparition de la phase monoclinique de la zircone. L'apparition de cette phase monoclinique est accompagnée d'une dilatation volumique (4 à 5%) et d'une augmentation importante de la taille des cristallites, de 6 nm à 17 nm pour 600°C et 950°C respectivement, ce qui peut aisément introduire un niveau supplémentaire de contraintes intrinsèques de compression illustrés sur la figure ci-dessus.

La microstructure des films de zircone dépend à son tour de l'amplitude des contraintes intrinsèques produites durant la phase de croissance et selon le modèle de Thornton, discuté précédemment, les revêtements de zircone de la zone I ($T_s < 750^\circ\text{C}$) présentent une microstructure composée de colonnes de croissance séparées par des frontières ouvertes et vides. Inversement, les dépôts réalisés à une plus haute température de substrat, $T_s > 850^\circ\text{C}$ (Zone II), montrent une structure fibreuse, dense et lisse due essentiellement à l'augmentation de l'amplitude des contraintes intrinsèques de compression (voir figure V.8).

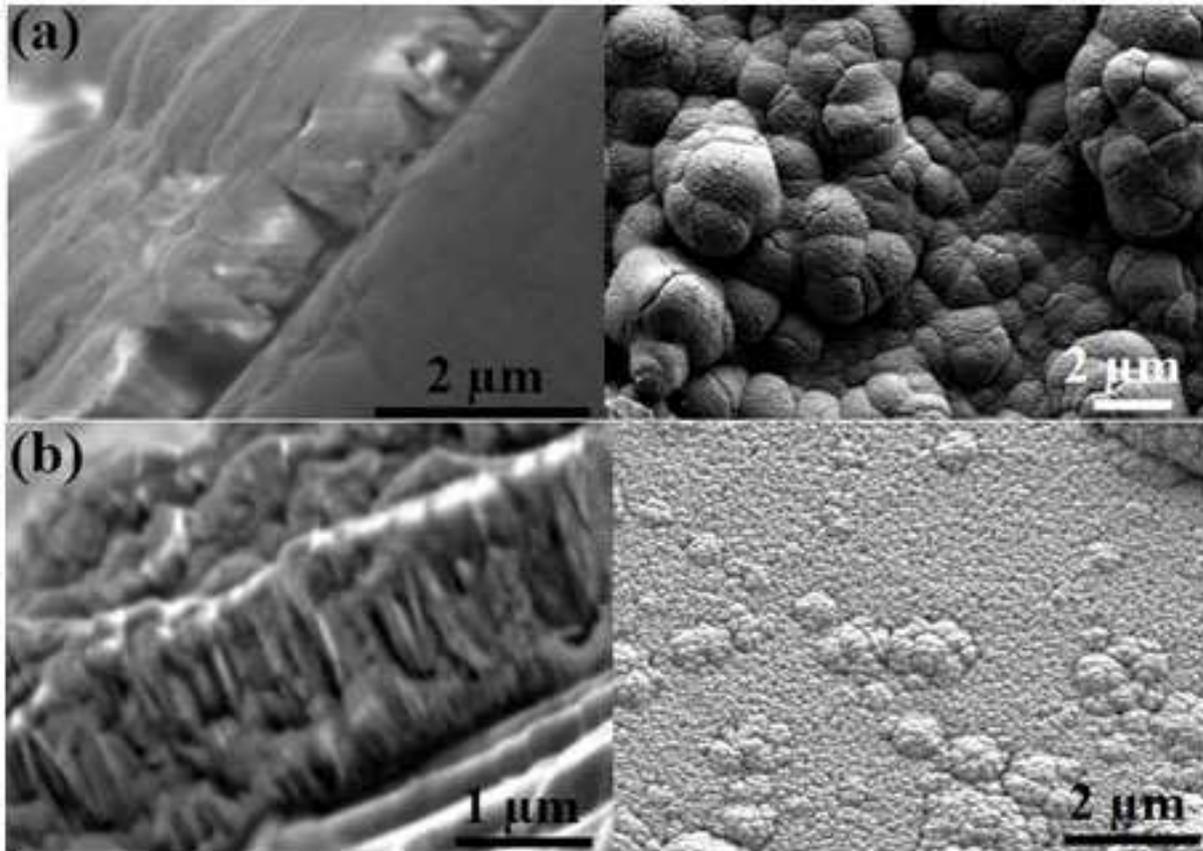


Figure V. 8. Microstructure des films de zircone déposés par MOCVD à différentes températures du substrat : (a) 650°C et (b) 950°C.

Ces analyses démontrent que les contraintes intrinsèques jouent un rôle primordial sur l'aspect structural et morphologique des films de ZrO_2 déposés par MOCVD.

L'étude des films de zircone de deux séries, M1 et M2, déposés sur des substrats d'alumine par voie Sol-Gel et traités à différentes températures de recuit montre que les contraintes thermiques évoluent progressivement vers un état de compression suite à l'augmentation de la température de recuit et la composition de phase cristalline (voir tableau IV.7). Néanmoins, la composante intrinsèque reste en traction dans le domaine étudié.

Le traitement de recuit des dépôts de zircone à des températures élevées est accompagné par la réduction de l'épaisseur de la couche mais aussi par l'augmentation de l'amplitude des contraintes intrinsèques suite à l'amélioration de la cristallinité des couches, la transformation de phases $q \rightarrow m$ et l'activation du mécanisme de diffusion comme nous l'avons vu dans le cas des films ZrO_2 synthétisés par MOCVD.

5. Étude comparative & Synthèse des couches multiples de ZrO_2 par MOCVD et Sol-Gel

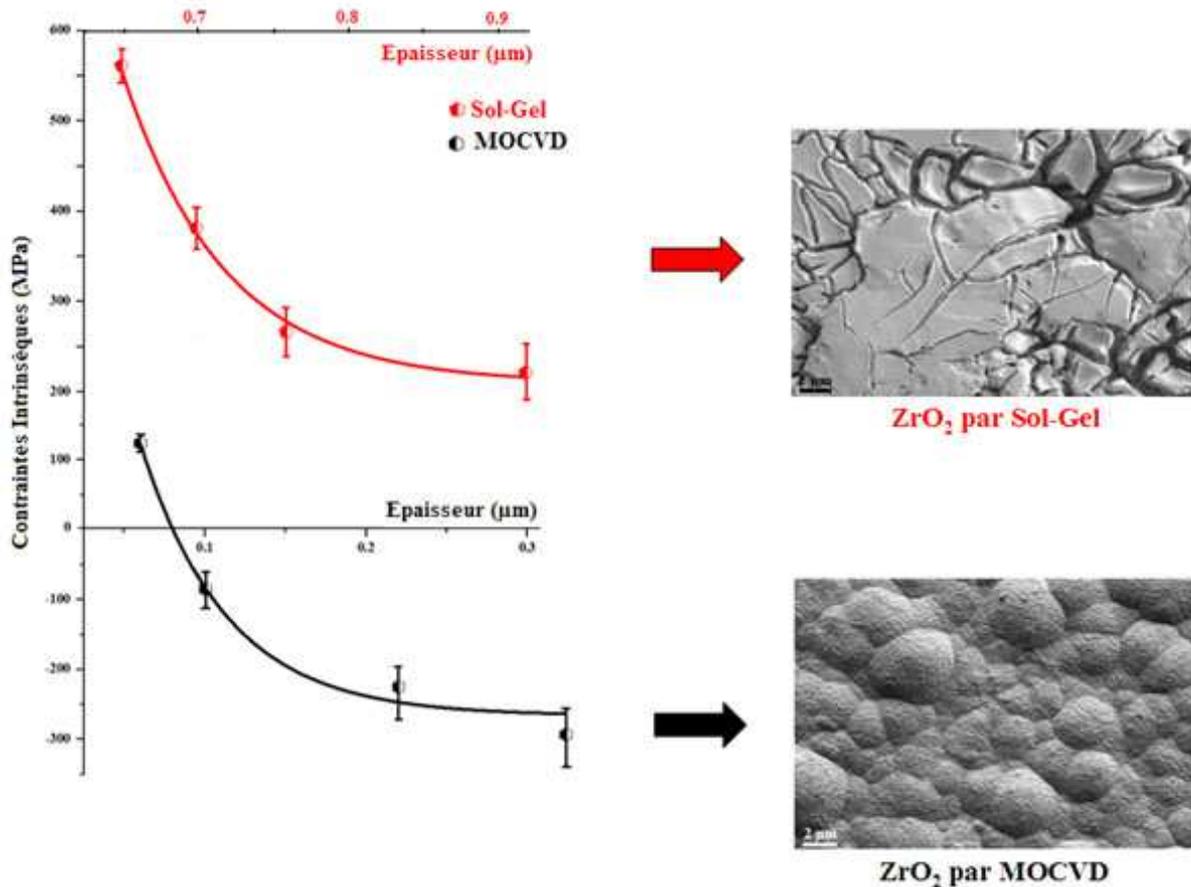


Figure V. 9. Évolution des contraintes intrinsèques dans les dépôts de zircone obtenus par MOCVD et par Sol-Gel et leur impact sur la microstructure.

La comparaison des résultats des deux techniques de dépôt révèle que les contraintes intrinsèques (de croissance) sont en compression pour les films issus de la MOCVD et en traction pour les dépôts obtenus par Sol-Gel. Ceci peut expliquer l'impact de la nature des contraintes intrinsèques sur la morphologie des revêtements de zircone, figure V.9, notamment en ce qui concerne les contraintes de compression qui sont favorables pour l'obtention des couches denses et homogènes (MOCVD) contrairement aux contraintes de traction indésirables (Sol-Gel).

V. Conclusion partielle

Prenant appui sur cette étude comparative, il est possible d'affirmer que la structure cristalline, la morphologie et la microstructure des films sont fortement affectées par les paramètres expérimentaux exploités pendant la phase de dépôt. Quel que soit le procédé de dépôt, par MOCVD ou par voie Sol-Gel, nous avons intérêt à optimiser les conditions d'élaboration afin de contrôler les mécanismes de croissance des cristallites et du film, ceci dans le but d'obtenir de la zircone épaisse avec de bonnes qualités microstructurales et propriétés mécaniques.

Le dépôt à des températures relativement importantes du substrat, typiquement $T_s \geq 750^\circ\text{C}$, le bon contrôle de la vitesse de dépôt et la maîtrise du temps de la réaction en MOCVD permettent la réalisation de couches épaisses de zircone avec une microstructure dense et homogène. Cependant l'utilisation de substrats avec des coefficients de dilatation thermique voisins de la zircone permet de réduire les contraintes thermiques produites dans le dépôt. Par ailleurs ; la multiplication des couches empilées en « spin-coating » et le traitement de recuit à des températures élevées favorise la relaxation des contraintes intrinsèques et améliore la qualité du film de zircone réalisé par Sol-Gel.

B. Couches multiples de zircone

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié l'influence des paramètres du procédé, qu'il soit par MOCVD ou par voie Sol-Gel, sur la morphologie et la microstructure des films de zircone. Ces études ont été réalisées systématiquement afin d'optimiser les conditions de dépôt. L'objectif de ce paragraphe est d'envisager le dépôt de la zircone à partir d'un empilement multiple de couches réalisées par les deux techniques (MOCVD et Sol-Gel). Cette méthode hybride de dépôt est exploitée dans l'intérêt d'améliorer le contrôle de la morphologie du revêtement et de déterminer leur impact sur la structure cristalline et la microstructure des films de zircone.

I. Bi-couches de zircone par MOCVD

Dans cette section nous nous intéresserons à l'élaboration d'un film de zircone épais en réalisant une bi-couche par le procédé MOCVD. Le dépôt s'effectuera, non pas sur un substrat vierge, mais sur un film de zircone épais Z15 d'une épaisseur de $4,72 \mu\text{m}$ et orienté $\langle 100 \rangle$ préalablement réalisé. Pendant la phase de fabrication, nous avons gardé les mêmes conditions expérimentales employées pour la réalisation du film Z15 citées dans le tableau III.12 (voir figure V.10).

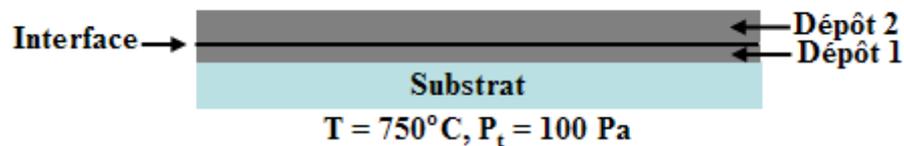


Figure V.10. Illustration schématique de la superposition de deux dépôts de zircone réalisés par MOCVD.

Les micrographies réalisées au MEB-FEG de la section transversale et la surface supérieure du film bi-couche déposé sont présentées sur les figures V.11.a et V.11.b, respectivement. L'épaisseur totale du film de zircone est de l'ordre de $12 \mu\text{m}$ environ (figure V.11.a) et l'épaisseur de la deuxième couche déposée est de $7,3 \mu\text{m}$. La vitesse de dépôt de la première couche de zircone sur le substrat de silicium est estimée à 157 nm/min tandis que celle de la deuxième couche déposée sur la zircone est de 240 nm/min . Ces résultats révèlent que la première couche de zircone constitue un bon terrain pour la croissance de cristallites de zircone en doublant les cinétiques de dépôt. Du point de vue morphologique, le film de zircone est homogène et dense. Les dômes observés sur la figure V.11.b, sont répartis d'une façon régulière et assurent la compacité de la couche déposée. Généralement, et au-delà d'une épaisseur critique, la compacité du film de zircone diminue suite à l'apparition des écarts entre les colonnes de croissance comme nous l'avons vu dans le cas de l'échantillon Z8 déposé à 600°C (voir figure III.25).

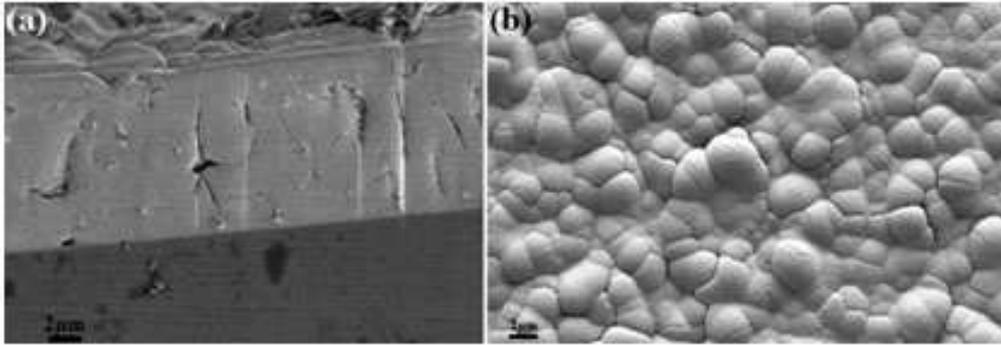


Figure V. 11. Images au MEB-FEG de (a) la section transverse et (b) la morphologie du film de zircone déposé sur Z15.

Malgré le fort épaissement du film bi-couche, déposé à $750^{\circ}C$, l'espacement entre certaines colonnes de croissance reste inférieur à $0,1 \mu m$, ce qui n'est pas le cas du film Z8 ayant $8 \mu m$ d'épaisseur où la distance séparatrice de deux colonnes voisines est de $0,2 \mu m$. Ces observations montrent que la densité et l'homogénéité du film de zircone dépend fortement de la température du substrat choisie (Modèle de Thornton).

La connaissance des phases cristallines formées lors du dépôt et de la texture cristallographique présente dans les couches de croissance est indispensable pour la compréhension des mécanismes de la croissance des films bi-couche de zircone. Les deux diffractogrammes de DRX des deux échantillons, monocouche et bi-couche, sont présentés sur la figure V.12.

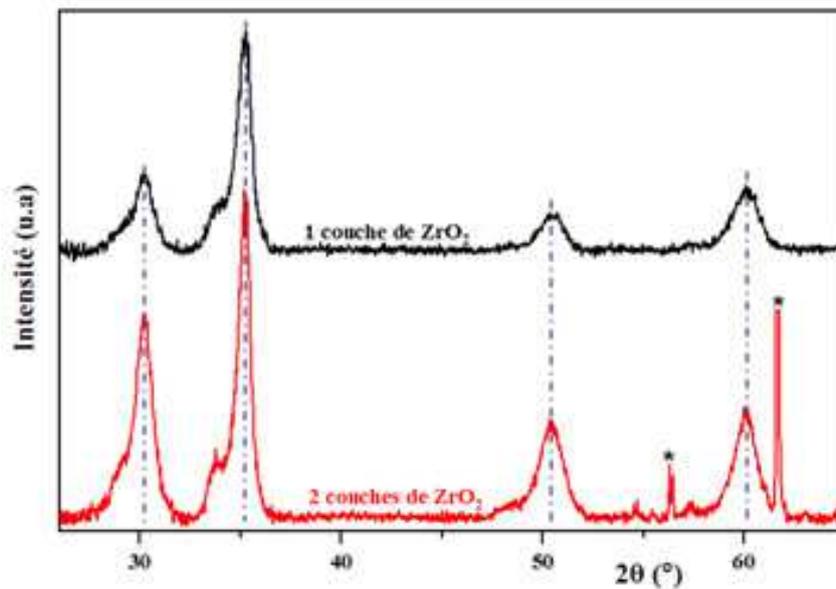


Figure V. 12. Diffractogrammes des films de zircone : Z15 (monocouche) et bicouche de zircone. (* pic du substrat de silicium)

5. Etude comparative & Synthèse des couches multiples de ZrO₂ par MOCVD et Sol-Gel

La composition de phases des deux films de zircone est majoritairement quadratique malgré l'apparition négligeable de quelques cristaux de la structure monoclinique marquée par les pics à 29,03° (-111) et 34,63° (020) en 2θ.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) des différents pics de diffraction se rétrécit après le dépôt de la deuxième couche de zircone sur l'échantillon Z15 ce qui traduit une augmentation de la taille des cristallites. D'ailleurs, le calcul de la taille de cristallites des deux familles de plans {111} et {200} pour le film Z15 et le film bi-couche sont 7 – 9 nm et 8 à 11 nm, respectivement. De plus, les fortes intensités des pics de diffraction {200} par rapport aux autres pics de diffraction et particulièrement par rapport aux pics de la famille {111} sur les diagrammes de diffraction, montrent que la croissance des cristallites est favorisée selon l'orientation {200} <100> majoritaire aux dépens des autres orientations habituellement compétitives.

Les cristallites de zircone continuent à croître dans cette orientation {200} <100> même à très forte épaisseur (12 μm) ce qui est cohérent avec les résultats présentés dans le paragraphe § IV.3 du troisième chapitre. Les figures de pôles portées sur les deux familles des cristallites {111} et {200} de deux films (Z15 et la bi-couche) de zircone et présentées sur les figures V.13.a et V.13.b, respectivement, montrent que les cristallites {111} sont orientées suivant l'orientation {111} <100> et les cristallites {200} ont gardé aussi la même direction, ce qui confirme les conclusions tirés de l'analyse par DRX.

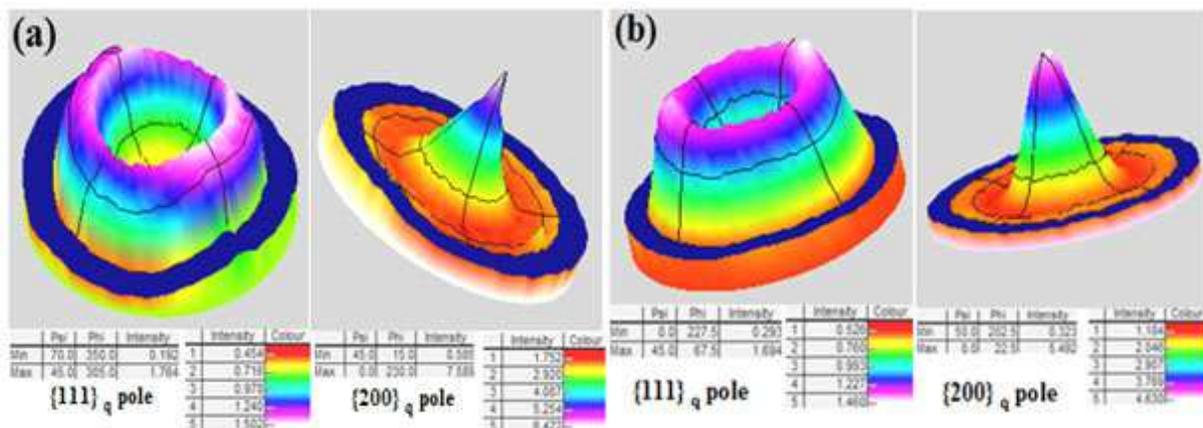


Figure V. 13. Figures de pôles de deux familles de plans {111} et {200} pour (a) le film Z15 et (b) bi-couche de zircone.

5. Etude comparative & Synthèse des couches multiples de ZrO₂ par MOCVD et Sol-Gel

La microstructure observée est le résultat d'une croissance compétitive où les cristallites {200} croissent majoritairement aux dépens d'autres cristallites en raison des différences de réactivité de surface et de la diffusivité des espèces adsorbés [Daniel2009]. Cette compétition typique se traduit généralement par la croissance suivant une orientation préférentielle {200}. La formation de certains vides inter-colonnaires et des joints des cristallites entre les colonnes voisines semblent être en grande partie responsable des contraintes résiduelles dans le film de zirconium déposé.

La détermination du niveau moyen des contraintes résiduelles dans le film de zirconium bi-couche a été réalisée par la méthode de DRX conventionnelle des $\text{Sin}^2\psi$ portée sur la famille des plans {311} où l'angle de diffraction 2θ est environ à 60° . Suite à l'augmentation de l'épaisseur du film de zirconium, le niveau de la contrainte résiduelle de traction passe de $+510 \pm 50$ MPa pour le film Z15 ($4,72 \mu\text{m}$) à $+720 \pm 50$ MPa pour la bi-couche de zirconium ($12 \mu\text{m}$). Ceci révèle que l'épaississement du revêtement de zirconium amplifie le niveau des contraintes de traction.

D'autre part, la comparaison entre le film Z8 ($8 \mu\text{m}$ d'épaisseur) et le film Z15 ($4,72 \mu\text{m}$) indique que le niveau des contraintes résiduelles passe de $+25 \pm 40$ MPa à $+510 \pm 50$ MPa, respectivement. La diminution du niveau des contraintes de traction dans le film Z8 malgré son épaisseur assez élevée est due essentiellement à sa morphologie moins dense caractérisée par de nombreuses cavités entre les colonnes de croissance, tandis que le film Z15 possède une morphologie de surface bien dense. La densité du film déposé contribue alors énormément dans le développement des contraintes de traction. La présence des microcavités entre les colonnes de croissance voisines du film épais permet la diffusion des molécules du précurseur entre les joints des cristallites ce qui contribue au développement des contraintes de compression comme c'est le cas pour le film Z8. Machlin a d'ailleurs montré dans ses travaux de recherche portant sur l'élaboration des films d'oxydes par voie chimique, que les structures poreuses ou avec des joints des cristallites poreuses présentent des contraintes de traction plus faibles par rapport aux structures les plus denses [Machlin1995].

Conclusion partielle

Cette étude nous a montré que la réalisation d'un film bi-couche constitué d'un film de zircone déposé sur un autre film de zircone déjà préparé à haute température du substrat par le procédé MOCVD s'avère possible. Un dépôt à la fois dense et épais avec une orientation préférentielle <100> est obtenu. La densité du film se déduit de la forte adhésion entre les différents joints des cristallites qui limite l'incorporation des molécules du précurseur et du développement de fortes contraintes résiduelles de traction à l'exception d'une minorité de microporosités qui apparaissent dans certains endroits du film suite à l'augmentation de la hauteur des colonnes de croissance. L'orientation de croissance favorisée par les cristallites de zircone reste la même, <100>, quelle que soit l'épaisseur du film déposé.

II. Multicouches de zircone par Sol-Gel

Dans le quatrième chapitre de ce manuscrit, nous avons pu constater que le dépôt de deux couches spin-coating par le mode M2 améliorerait notablement la morphologie du film de zircone après le traitement thermique de recuit. Pour cette raison, les premiers essais de revêtements à couches multiples (7 couches) ont été réalisés par spin-coating en adoptant le mode de dépôt M2 et traités à deux températures de recuit (à 450°C et à 950°C). Il s'agissait dans ce travail préliminaire de :

- * Etudier les principaux changements morphologiques survenus en fonction du nombre de couches déposées et la température de recuit
- * Etablir des liens entre la morphologie obtenue avec le mécanisme de croissance et les contraintes résiduelles générées dans le dépôt avec couches multiples.

La figure V.14 nous montre les images obtenues au MEB-FEG des échantillons à couches multiples traités à 450°C et à 950°C.

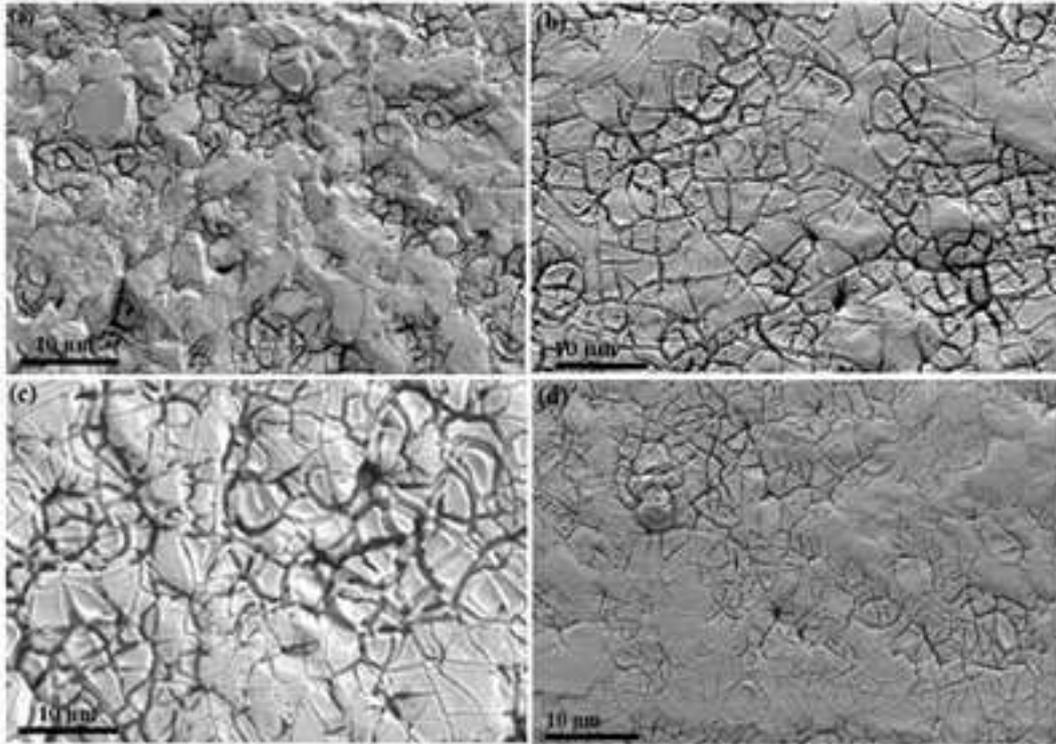


Figure V. 14. Images au MEB-FEG des films de zircone avec couches multiples obtenues par sol-gel traités à 450°C après (a) 2 couches (c) 7 couches spin-coating et à 950°C après (b) 2 couches et (d) couches spin-coating.

Le dépôt de zircone semble adhérent au substrat d'alumine quelle que soit la température de recuit. Cependant, la rugosité de la surface des films reste remarquable du fait de la présence des différents îlots de hauteur variable. La morphologie superficielle des films s'améliore nettement avec la multiplication des couches spin-coating (figure V.14.c) et l'augmentation de la température de recuit. L'échantillon obtenu après dépôt des couches multiples par spin-coating et traité à la température de 950°C selon le mode de dépôt M2 montre un dépôt de zircone bien couvrant et d'un état de surface assez lisse par rapport aux films élaborés précédemment en raison de la distribution homogène des îlots formés ainsi que de fortes liaisons entre eux (figure V.14.d).

Les résultats fournis par l'analyse de DRX justifient les observations données par les images au MEB-FEG et insistent sur les effets prépondérants de la température de recuit et la quantité de matière déposée suite au dépôt des couches multiples comme le souligne la figure V.15.

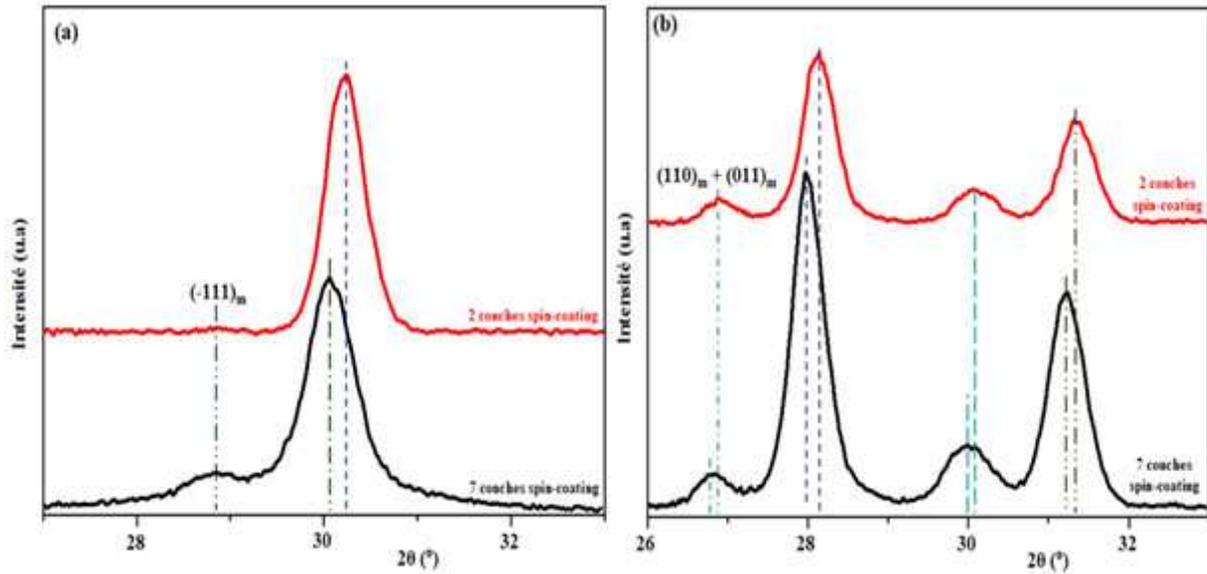


Figure V. 15 .Diffractogrammes de DRX des films de zircone avec couches multiples obtenues par sol-gel traités à : (a) 450°C et (b) 950°C après dépôt de 2 et 7 couches spin-coating.

L'épaississement du revêtement de zircone par les dépôts multiples entraîne la transformation de phase $q \rightarrow m$ à basse température de recuit. Les premiers cristaux de la structure monoclinique de zircone sont apparus dès la température de recuit de 450°C et sont identifiables par le pic de la famille des plans $\{-111\}$ à 2θ environ 28,84° (figure V.15.a). Généralement, selon des résultats présentés dans le chapitre IV, la transformation de phase quadratique \rightarrow monoclinique se produit à environ 600 et 650°C suite à une augmentation de la taille moyenne des cristallites quadratiques au-delà de 16 nm pour la zircone monocouche déposée sur alumine. Cependant, la taille des cristallites quadratiques de la zircone à couches multiples est de l'ordre de 14 nm, valeur légèrement inférieure à la taille critique de la transformation $q \rightarrow m$ qui est de 16 nm. L'apparition de la phase monoclinique à basse température est fort probablement liée à d'autres mécanismes de croissance non encore évoqués dans le cas de dépôts avec couches multiples obtenues par la voie Sol-Gel.

D'après les diffractogrammes de DRX, nous constatons que l'intensité des pics de diffraction du dépôt est de plus en plus intense avec la multiplication du nombre de couches déposées par spin-coating traitées aux températures de recuit à 450°C et à 950°C. De plus, le traitement de recuit répété après chaque opération de dépôt va activer le mécanisme de la recristallisation responsable de l'augmentation de la taille de cristallites du film (figure V.15.b).

5. Etude comparative & Synthèse des couches multiples de ZrO₂ par MOCVD et Sol-Gel

Ces changements structuraux produits dans le dépôt avec couches multiples sont suivis par des variations de l'orientation des cristallites et l'état mécanique du film signalés sur les diffractogrammes de diffraction des rayons X par le déplacement des pics correspondants aux différents plans cristallographiques (figure V.15).

La détermination de l'orientation préférentielle des cristallites dans les films de zircone en fonction du nombre de couches déposées et la température de recuit est réalisée à l'aide des figures de pôles pour les deux familles des plans $\{111\}_q$ et $\{-111\}_m$ des deux phases quadratique et monoclinique de la zircone, respectivement (voir figure V.16). Pour le film majoritairement quadratique et à basse température de recuit, l'orientation $\{100\}$ constitue la direction de développement des cristallites quadratiques de la zircone indépendamment du nombre de couches déposées (figure V.16.a-b). Cependant, le film avec couches multiples traité à des hautes températures de recuit témoigne que la croissance des cristallites monocliniques (majoritaires) reste aléatoire quelle que soit l'épaisseur du dépôt (figure V.16.c-d). D'un autre côté, l'orientation préférentielle $\{100\}$ des cristallites quadratiques (minoritaires) est faiblement renforcée avec un rapport des intensités $[I_{\max}/I_{\min}]$ des figures de pôles $\{111\}_q$ passant de 2 à 3 suite à l'augmentation de la température de recuit.

D'après la figure V.16.c, nous constatons que la réduction du nombre de couches déposées privilégie la croissance des cristallites de la phase quadratique selon l'orientation $\{111\}$.

5. Etude comparative & Synthèse des couches multiples de ZrO₂ par MOCVD et Sol-Gel

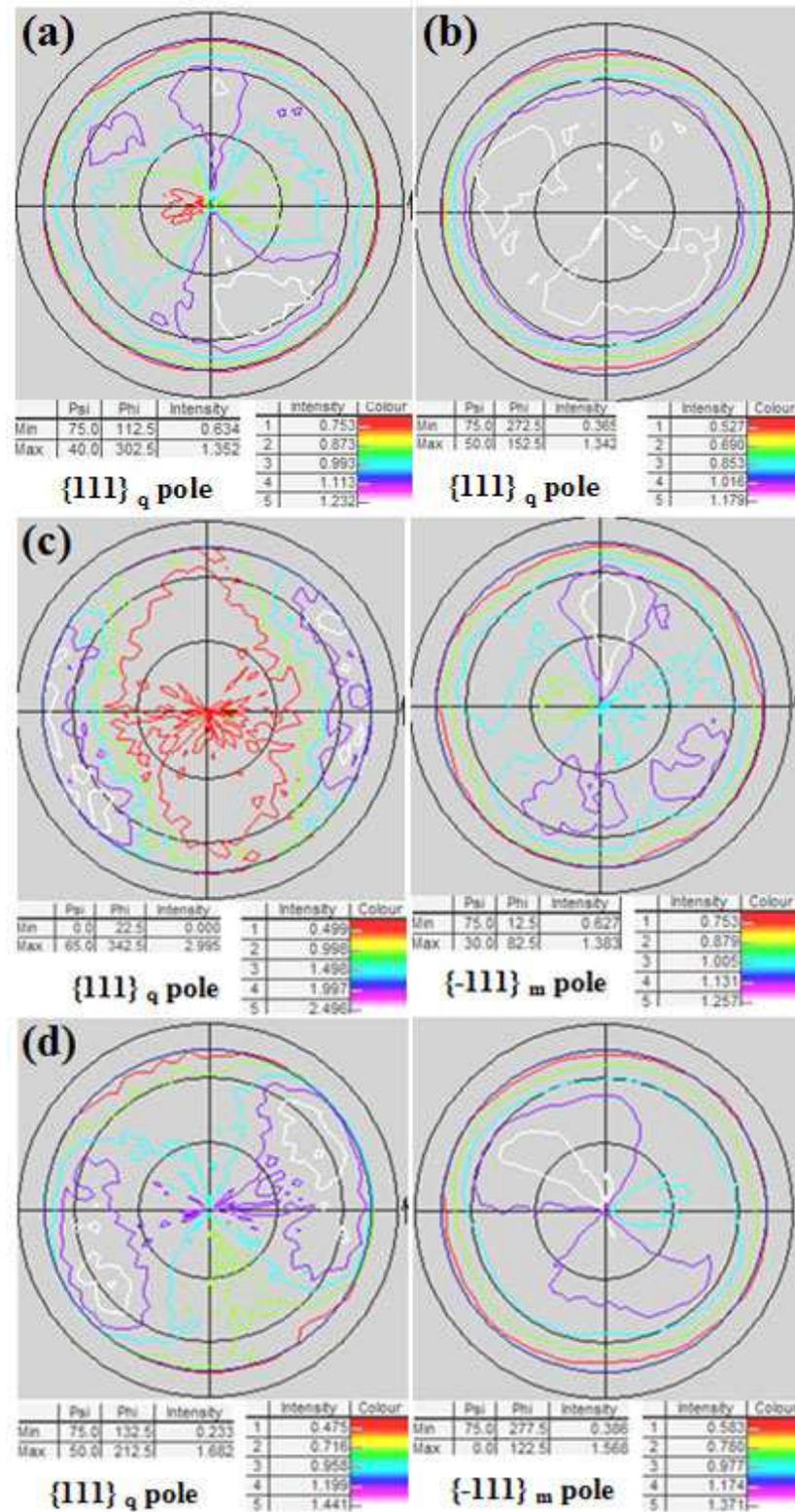


Figure V. 16. Figures de pôles de deux familles des plans $\{111\}_q$ et $\{-111\}_m$ des dépôts de zircone avec couches multiples obtenues par la voie Sol-Gel traités à : 450°C (a) 2 couches (b) 7 couches & 950°C (c) 2couches et (d) 7 couches.

5. Etude comparative & Synthèse des couches multiples de ZrO_2 par MOCVD et Sol-Gel

Les analyses de texture cristallographique montrent que ces changements dans l'orientation des films prennent place à haute température de recuit et en fonction du nombre de couches déposées (donc de l'épaisseur). L'évolution de l'état de texture cristallographique peut être par la suite à l'origine de changements morphologiques et structuraux observés ci-dessus.

Par conséquent, l'épaisseur du dépôt est identifiée comme un paramètre critique. La morphologie des échantillons après le traitement de recuit final est en rapport avec l'épaisseur du revêtement. Les épaisseurs des dépôts avec couches multiples recuites à 450°C et à 950°C sont de $1,4\ \mu\text{m}$ et de $850\ \text{nm}$ respectivement. Les craquelures observées sur les films sont principalement induites par des contraintes résiduelles résultantes du mécanisme de croissance et du traitement thermique. Les niveaux des contraintes résiduelles déterminées par la méthode de DRX conventionnelle des $\text{Sin}^2\psi$ et à partir de pic de diffraction $\{111\}$ de la phase quadratique sont illustrés sur la figure V.17.

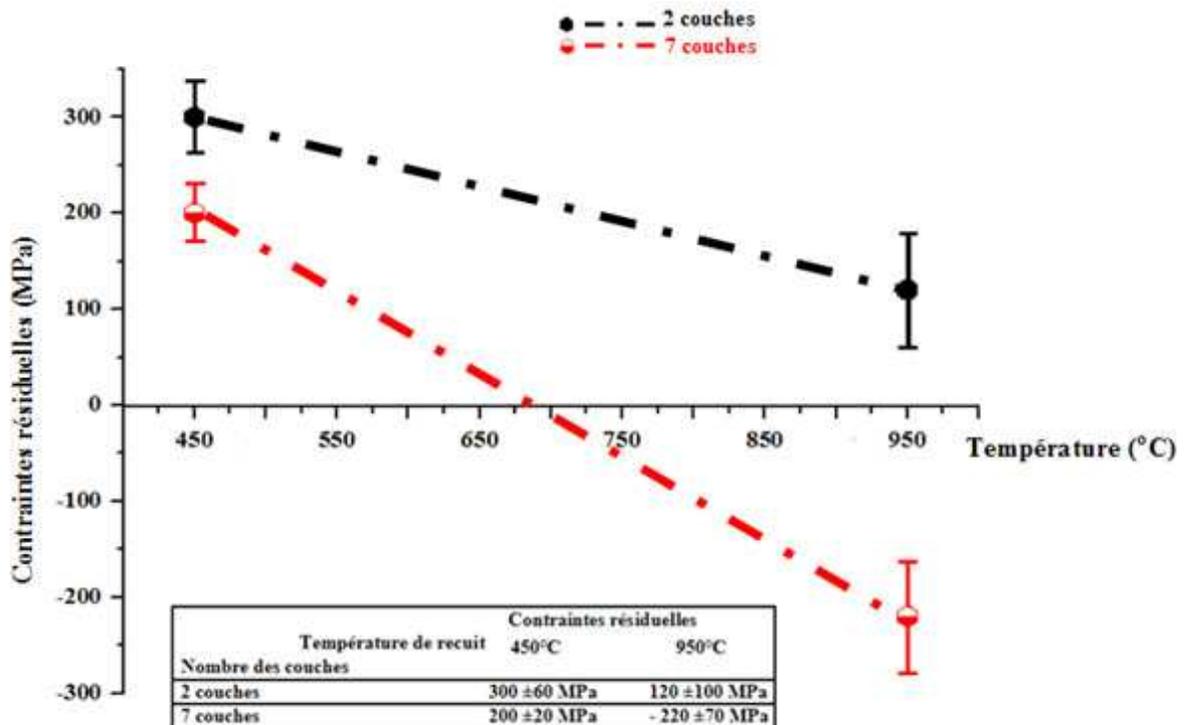


Figure V. 17. Evolution des contraintes résiduelles en fonction du nombre des couches déposées et de température de recuit du mode de dépôt M2 réalisées par sol-gel

5. Etude comparative & Synthèse des couches multiples de ZrO₂ par MOCVD et Sol-Gel

Les films réalisés par Sol-Gel avec 2 couches sont en traction pour les deux températures de calcination. Cependant, l'augmentation du nombre de couches par spin-coating engendre progressivement la relaxation des contraintes résiduelles de traction. De même, le traitement de recuit des échantillons avec couches multiples à haute température entraîne un état de compression dans la phase quadratique du film (figure V.17). Nous constatons ainsi que l'amélioration de la densité et l'homogénéité des films de zircone déposés par Sol-Gel est obtenue par la multiplication du nombre des couches à déposer et le traitement thermique à des températures élevées. Ces dernières favorisent une relaxation des contraintes de croissance en traction à la température de recuit et induisent des contraintes de compression lors du refroidissement.

Conclusion partielle

La méthode de dépôt des couches multiples par la technique spin-coating constitue un avantage pour l'élaboration de dépôts denses et homogènes. Les analyses effectuées révèlent que la morphologie des films s'améliore par recouvrement des pores restant dans les couches précédemment déposées et par traitement à haute température de recuit. Dans ces conditions de dépôt, l'épaisseur de l'échantillon se réduit et des contraintes de compression apparaissent. Les forces de liaisons au sein du matériau empêchent le retrait dans la direction parallèle à la surface du substrat et limitent de la sorte la propagation des fissures et l'apparition de craquelures.

C. Conclusion du chapitre

L'étude comparative nous a permis de cibler les paramètres opératoires conduisant à l'optimisation de l'aspect morphologique, la structure et la croissance des films de zircone obtenus par MOCVD et par Sol-Gel. Ainsi, par exemple, l'obtention d'un dépôt de zircone épais et dense par le procédé de MOCVD nécessite l'utilisation d'une faible pression partielle en oxygène (typiquement de 5 à 23 Pa), une faible fréquence d'injection (0,8 – 2 Hz), un temps de dépôt inférieur à 60 min et une température du substrat comprise entre 750°C et

5. Etude comparative & Synthèse des couches multiples de ZrO₂ par MOCVD et Sol-Gel

950°C. D'autre part, il a été montré que l'utilisation de l'alumine comme substrat contribue à la minimisation des contraintes intrinsèques en réduisant l'écart de coefficient de dilatation thermique entre la couche et son substrat dans le procédé par la voie sol-gel. Ainsi, la multiplication des couches empilées en « spin-coating » et le traitement à des températures élevées conduisent généralement à l'élaboration des films de ZrO₂ denses et homogènes. Indépendamment des procédés de dépôt par MOCVD ou par Sol-Gel, l'obtention d'une zirconne orientée {111} est possible pour des températures très élevées alors que dans le cas contraire, c'est l'orientation {100} qui prédomine en règle générale.

L'homogénéité et la densité des films de zirconne obtenus par empilement sont améliorées. La densité du dépôt de zirconne obtenue par MOCVD est assurée par la forte adhésion entre les différents joints des grains tandis que le recouvrement des pores restant dans les couches précédentes constitue le facteur déterminant pour l'homogénéité du dépôt de zirconne élaborée par la voie Sol-Gel.

Références Bibliographiques

B

Bernard2004: Bernard O., *Thèse du doctorat*, Université Paris Sud XI, 2004.

D

Daniel2009: Daniel R., Martinschitz K.J., Keckes J., and Mitterer C., Texture development in polycrystalline CrN coatings: the role of growth conditions and a Cr interlayer, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42** (7), 075401, 2009.

M

Machlin1995: Machlin E.S., *Materials science in microelectronics II: The effects of structure on properties in thin films*, New York: Giro Press, 1995.

**CONCLUSIONS GENERALES
&
PERSPECTIVES**

Bien que les films de zircone soient produits par de nombreuses techniques de dépôt, deux techniques d'élaboration par MOCVD et par Sol-Gel ont été retenues dans le cadre de cette thèse.

Notre travail avait deux objectifs principaux :

1. L'élaboration de films de zircone non dopée, minces ou épais, par les deux techniques de dépôts en maîtrisant les avantages et les inconvénients de chaque technique et en recherchant les conditions optimales de dépôt.

2. La compréhension du mécanisme de croissance du film, de l'évolution de l'état mécanique (contraintes résiduelles) et microstructural (phase et structure cristalline, morphologie, texture cristallographique) des films fabriqués à l'aide des techniques d'investigation telles que DRX, MEB-FEG, FTIR, ATD/ATG, ...

La première partie de notre travail a donc porté sur l'élaboration des dépôts de ZrO_2 par le procédé MOCVD en modifiant différentes conditions opératoires, à savoir, la pression partielle d'oxygène, la pression totale, la fréquence d'injection, la durée de dépôt et la température du substrat. Il a été possible de disposer d'éléments tangibles nous permettant de sélectionner les conditions de dépôt les plus adaptées à l'élaboration de films épais de zircone (typiquement plusieurs microns). Grâce aux techniques de DRX et de MEB-FEG, nous avons pu caractériser finement la microstructure, la croissance ainsi que l'état mécanique des films de zircone en fonction des différentes conditions de dépôt choisies.

Nous avons observé une augmentation de l'épaisseur du film de ZrO_2 essentiellement quadratique accompagnée par une amélioration notable de l'état superficiel du dépôt lorsque la pression partielle d'oxygène dans la chambre de réaction est limitée à 5 Pa ou à 40 Pa. Cependant, l'augmentation de cette pression partielle en oxygène (au-delà de 40 Pa) entraîne la déstabilisation de la structure quadratique de zircone et contribue à l'augmentation du niveau de contraintes résiduelles en tension responsable de la fissuration (sous forme de faïençage) du film. L'analyse des figures de pôles a montré que l'orientation des cristallites de

zircones selon la direction $\langle 100 \rangle$ se renforçait avec l'augmentation de la pression partielle en oxygène.

Les films de zircones déposés à différentes pressions totales dans le réacteur présentent systématiquement une orientation des cristallites suivant la direction $\langle 100 \rangle$. Toutefois, le signal enregistré suivant cette orientation perd progressivement de l'intensité avec l'augmentation de la pression totale dans le réacteur tandis que par ailleurs l'épaisseur du film et les contraintes résiduelles de tension croissent, atteignant des niveaux très importants : près de $+2100 \pm 150$ MPa pour un film de zircones de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur élaboré sous une pression totale de 260 Pa.

L'impact du régime pulsatoire sur la qualité et la structuration des cristallites au sein du film déposé a aussi été analysé. Cette étude a été conduite en fonction des paramètres du pulse, à savoir, la fréquence d'injection et la durée de dépôt. Pour une faible fréquence d'injection (0,8 Hz), des films de ZrO_2 denses et plus contraints par rapport à ceux déposés à partir de la même quantité de matière injectée mais à forte fréquence d'injection (10 Hz) ont été obtenus. Par contre, il n'a pas été possible d'observer des changements en terme d'orientation préférentielle $\langle 100 \rangle$ lors de la variation de la fréquence d'injection.

L'allongement la durée de la réaction en MOCVD entraîne une augmentation de l'épaisseur micrométrique du film de zircones. Les analyses par DRX nous ont permis de montrer que l'augmentation de l'épaisseur du dépôt de ZrO_2 déstabilise partiellement la structure quadratique de la zircones suite à l'augmentation de la taille moyenne des cristallites et participe à la relaxation des contraintes résiduelles au sein du film épais, notamment sous l'effet de la création d'espacements entre les colonnes de croissance. Par ailleurs, l'orientation des cristallites de zircones suivant la direction $\langle 100 \rangle$ se renforce avec l'allongement du temps de dépôt.

Enfin, le paramètre le plus pertinent peut être, pour contrôler la microstructure des films de zircones et leur état de contraintes résiduelles consistait à faire varier la température du substrat. Une augmentation de cette température a entraîné une augmentation de la taille moyenne des cristallites, et a provoqué une transformation partielle de phase quadratique \rightarrow monoclinique ($T \geq 750^\circ\text{C}$) et a grandement amélioré la compacité de la structure colonnaire associée à une amélioration de l'aspect morphologique des films de ZrO_2 ($T \geq 850^\circ\text{C}$).

L'évaluation des contraintes résiduelles par la méthode classique de $\sin^2\psi$ a révélé que les films de ZrO_2 déposés à des températures du substrat inférieures à $850^\circ C$ présentent un état de contraintes en tension. Des dépôts à plus haute température du substrat, $T \geq 850^\circ C$, conduisent à la relaxation des contraintes en tension et favorisent l'évolution du champ de contraintes vers un état en compression. C'est à $950^\circ C$ que cet état compressif est le plus marqué et le plus propice à la stabilisation de la phase quadratique de zircon.

Les films de ZrO_2 élaborés à des températures entre 600 et $650^\circ C$ présentent une orientation suivant diverses directions telles que $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 311 \rangle$. L'augmentation de la température du substrat favorise l'orientation des cristallites de zircon à faible énergie libre de surface dans la direction $\langle 100 \rangle$. Pour des températures du substrat, $T > 850^\circ C$, les cristallites de zircon se développent selon d'autres directions tels que $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 311 \rangle$ au détriment de la direction $\langle 100 \rangle$.

Dans un second temps, des films de zircon réalisés par la voie Sol-Gel à partir d'un sol choisi sont déposés sur des substrats de silicium et d'alumine. Des études préliminaires ont d'abord été faites sur les films de zircon en fonction des paramètres expérimentaux. Nous avons montré que la cristallisation du gel amorphe vers une structure quadratique de la zircon débute à $450^\circ C$; cette cristallisation s'améliore avec le vieillissement du sol utilisé. De plus, la coexistence de deux phases (quadratique et monoclinique) de la zircon se produit pour des températures $T > 650^\circ C$. Indépendamment du taux d'hydrolyse « h », la taille de cristallites augmente avec la température de recuit et favorise l'apparition de la structure monoclinique de la zircon.

Les images au MEB-FEG et les analyses par DRX montrent que le dépôt de zircon sur le substrat d'alumine est plus couvrant et homogène ce qui se traduit par la minimisation en nombre et en dimension des craquelures superficielles observables sur les dépôts de ZrO_2 réalisés sur un substrat de silicium. Cependant, la multiplication du nombre de couches de ZrO_2 et le traitement thermique à la température de recuit final après chaque dépôt par spin-coating (mode M2) contribuent énormément à l'amélioration du comportement physique et mécanique des films de zircon. Des déterminations de contraintes résiduelles au sein de films de zircon ont été entreprises afin de comprendre et par la suite d'accroître les propriétés d'adhérence des dépôts. Il s'avère que les films de ZrO_2 déposés par la voie Sol-Gel présentent des contraintes résiduelles de tension de valeurs relativement faibles (de l'ordre de

+360 MPa), lesquelles se relaxent avec la température de recuit. Les films de zirconium obtenus par la voie Sol-Gel présentent une orientation préférentielle des cristallites suivant la direction $\langle 100 \rangle$ pour des températures de recuit $T \leq 750^\circ\text{C}$ alors que pour des températures de recuit élevées, $T > 750^\circ\text{C}$, la croissance des cristallites selon la direction $\langle 111 \rangle$ s'accélère au détriment de la direction $\langle 100 \rangle$.

L'étude comparative de ces deux techniques de dépôt utilisées dans ce travail nous a permis de mettre en avant les avantages et les limites de chacune d'elles. Le procédé de MOCVD permet d'obtenir des films de zirconium à la fois denses et épais avec des cristallites bien orientées $\{100\}$ ou $\{111\}$. L'utilisation de la technique de dépôt par Sol-Gel conduit à des films de zirconium moins épais par rapport à ceux obtenus par MOCVD, mais la maîtrise des paramètres de dépôt et la multiplication du nombre des couches constitue un avantage pour l'élaboration des films de zirconium denses et homogènes.

Aussi, en perspective de ce travail, plusieurs directions peuvent être envisagées pour la poursuite de cette étude.

Concernant le procédé MOCVD, il serait nécessaire d'effectuer des dépôts de zirconium sur des substrats d'alumine afin de pouvoir déterminer l'impact de l'état de surface et les propriétés caractéristiques du nouveau substrat sur la vitesse de dépôt, l'aspect morphologique et les mécanismes de croissance de la zirconium. Il peut être ensuite particulièrement intéressant d'élaborer des films de zirconium à partir d'autres précurseurs à base de zirconium tels que le $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4]$ et le $[\text{Zr}(\text{thd})_4]$ qui se décomposent à différentes températures, à 285°C et à 550°C , respectivement, et tester l'influence de leurs compositions chimiques sur la qualité, l'épaisseur et la microstructure du film de zirconium déposé.

En ce qui concerne les films de ZrO_2 déposés par Sol-Gel, les dépôts élaborés restent toujours faïencés. Pour remédier à cet aspect morphologique parfois rédhibitoire du point de vue d'applications industrielles, l'ajout des éléments métalliques actifs comme le cobalt (Co), le barium (Ba) et le potassium (K) ainsi que d'autres catalyseurs basiques tel que le polyéthylène glycol (PEG) peuvent améliorer considérablement la qualité du film de zirconium en assurant des interconnexions dans des structures polymériques très ramifiées entre les différents îlots isolés. D'autre part, l'augmentation de la viscosité du « sol » de départ par

chauffage et/ou l'augmentation de la quantité de l'acétyl acétone pourrait contribuer à l'obtention des dépôts de zircone épais, denses et homogènes.

Une analyse quantitative plus approfondie de la texture cristallographique au moyen de la fonction de distribution des orientations (ODF) donnera une description très précise de l'orientation d'une seule phase de la zircone (même composition et même structure cristalline).

Il reste aussi à élaborer des films de zircone à très haute température de substrat pour le procédé MOCVD et de recuit ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) pour le procédé Sol-Gel afin d'identifier l'orientation préférentielle des cristallites de zircone pendant la phase de croissance.

Des travaux au sein de notre laboratoire sont d'ailleurs en cours sur ces sujets. Ils visent à minimiser les incertitudes obtenues sur les niveaux de contraintes résiduelles déterminées expérimentalement dans les dépôts de zircone. En effet, les fortes textures ainsi que l'effet de la divergence du faisceau incident engendrent de grandes dispersions dans les déterminations de contraintes par DRX. Ces erreurs pourraient être limitées en utilisant d'autres méthodes expérimentales telles que la méthode en faible incidence de DRX (la multi-réflexion et la méthode de $\text{Sin}^2\psi^*$). Par ailleurs, les effets de gradients de contraintes résiduelles observés dans les films obtenus par MOCVD pourraient être considérés avantageusement avec cette nouvelle approche.

ANNEXES

Annexe 1

Fiche JCPDS : 17-0923

- * PDF index name : Zirconium Oxide (ZrO₂)
- * Crystal system : Tetragonal
- * Space group: P-4m2
 - a(Å) = 5,12; b(Å) = 5,12; c(Å) = 5,25
 - $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 - Volume of cell: 137,63
 - Z: 4
- * Subfiles: Inorganic, Alloy, Metal or intermetallic, Corrosion, Superconducting Material.
- * Quality: Blank (B)
- * Temperature: Pattern at 1020°C
- * References: U.S. Bureau of Mines, Open File Report
- * Peak list: 24 reflections in pattern, Radiation = 1, 54056

| 2θ(°) | Int. (%) | (hkl) |
|--------------------------------|-----------------|--------------|
| 30,167 | 100 | (111) |
| 34,466 | 18 | 002) |
| 35,307 | 25 | (200) |
| 42,611 | 6 | (112) |
| 49,785 | 65 | (202) |
| 50,373 | 35 | (220) |
| 53,546 | 2 | (221) |
| 58,559 | 25 | (113) |
| 59,725 | 45 | (311) |
| 62,119 | 12 | (222) |
| 68,027 | 2 | (312) |
| 68,823 | 2 | (321) |
| 71,903 | 4 | (004) |
| 73,928 | 8 | (400) |
| 77,323 | 2 | (114) |
| 79,549 | 2 | (330) |
| 80,676 | 12 | (313) |
| 81,587 | 8 | (331) |
| 82,435 | 6 | (204) |
| 83,129 | 4 | (024) |
| 84,375 | 4 | (420) |
| 92,763 | 6 | (224) |
| 94,026 | 10 | (005) |
| 98,341 | 4 | (314) |

Annexe 2

Fiche JCPDS : 37-1484

- * PDF index name : Zirconium Oxide (ZrO₂)
- * Crystal system : Monoclinic
- * Space group: P21/a
 - a(Å) = 5,3129; b(Å) = 5,2125; c(Å) = 5,1471
 - $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 - $\beta = 99,218^\circ$
 - Volume of cell: 140,7
 - Z: 4
- * Subfiles: Inorganic, Alloy, Mineral, metal or intermetallic, Corrosion, Common Phase, Educational pattern, Forensic, NBS pattern, Superconducting Material.
- * Quality: Star (S)
- * Comments:
 - **Color:** Colorless

 - **General comments:** Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns; Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed.

 - **Sample source:** Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 1300°C for 48 hours.

 - **Structure:** The structure of ZrO₂ (baddeleyite) was determined by McCullough and Tureblood (1) and confirmed by Smith and Newkrik (2).

 - **Analysis:** Sepctrographic analysis showed that this sample contained less than 0,01% each of Al, Hf and Mg and between 0,1 and 0,01% each of Fe, Si and Ti.

 - **Polymorphism:** There are a number of polymorphic forms of ZrO₂ stable at different temperatures and pressures.

 - **Additional pattern:** To replace 13-307 and 36-420 and validated by calculated pattern 24-1165.

 - See ICSD 18190 (PDF 72-1669); 15983 (PDF 72-597); 26488 (PDF 74-815); See ICSD 60903 (PDF 78-50).

 - **Temperature:** The mean temperature of the data collection was 25.5°.
- * References:
 - McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C., *Powder Diffraction*, **1**, 275, (1986)
 - (1) McCullough, J., Trueblood, K., *Acta Crystallogr.*, **12**, 507, (1959)

* Peak list: 59 reflections in pattern, Radiation = 1, 54056

| 2θ(°) | Int. (%) | (hkl) |
|--------------------------------|-----------------|--------------|
| 17,419 | 3 | (001) |
| 24,047 | 14 | (110) |
| 24,440 | 10 | (011) |
| 28,174 | 100 | (-111) |
| 31,467 | 68 | (111) |
| 34,159 | 21 | (200) |
| 34,382 | 11 | (020) |
| 35,308 | 13 | (002) |
| 35,899 | 2 | (-201) |
| [38,395] | 1 | ([-210]) |
| 38,540 | 4 | (120) |
| 39,410 | <1 | (012) |
| 39,989 | <1 | (-211) |
| 40,724 | 12 | (-112) |
| 41,149 | 5 | (201) |
| 41,373 | 5 | (-121) |
| 44,825 | 7 | (211) |
| 45,521 | 6 | (-202) |
| 48,948 | 2 | (-212) |
| 49,265 | 18 | (220) |
| 50,115 | 22 | (022) |
| 50,558 | 13 | (-221) |
| 51,192 | 5 | (-122) |
| 54,103 | 11 | (003) |
| 54,678 | <1 | (221) |
| [55,269] | 11 | ([122]) |
| 55,399 | 11 | (310) |
| 55,569 | 9 | (-311) |
| 55,881 | 6 | (031) |
| 57,166 | 7 | (-113) |
| 57,860 | 4 | (-131) |
| 58,266 | 3 | (-222) |
| 59,773 | 8 | (131) |
| 60,053 | 7 | (-203) |
| 61,365 | 5 | (311) |
| 61,982 | 5 | (-312) |
| 62,836 | 8 | (113) |
| 64,077 | 1 | (320) |
| 64,248 | 2 | (230) |
| 64,964 | <1 | (032) |
| 65,382 | 2 | (-231) |
| 65,698 | 6 | (023) |
| 65,882 | 4 | (-132) |
| 68,910 | 1 | (231) |
| 69,618 | <1 | (321) |

| 2θ(°) | Int. (%) | (hkl) |
|--------------------------------|-----------------|--------------|
| 70,188 | <1 | (-322) |
| 71,069 | 2 | (-223) |
| 71,298 | 4 | (-401) |
| 71,948 | 1 | (400) |
| 72,102 | 1 | (-232) |
| 72,448 | <1 | (040) |
| 72,640 | <1 | (312) |
| 73,578 | <1 | (-313) |
| 74,680 | 2 | (004) |
| 75,044 | 4 | (140) |
| 76,408 | 1 | (-114) |
| 77,390 | <1 | (330) |
| 78,076 | <1 | (401) |
| 78,864 | 1 | (033) |

**LISTE DES TABLEAUX
ET
FIGURES**

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| I. 1 : Fiches JCPDS (36-0420 et 37-1484) et propriétés de la phase monoclinique à la température ambiante | 6 |
| I. 2 : Fiches JCPDS (17-0923 et 50-1089) et propriétés de la phase quadratique à la température ambiante..... | 6 |
| I. 3 : Fiches JCPDS (17-0684 et 49-1642) et propriétés de la phase cubique à la température ambiante | 7 |
| I. 4 : Fiches JCPDS 37-1413 et propriétés de la phase orthorhombique à la température ambiante | 7 |
| I. 5 : Propriétés mécaniques et physiques de la zirconne | 9 |
| I. 6 : Avantages et limites du procédé MOCVD | 26 |
| I. 7 : Avantages et limites de la voie Sol-Gel | 33 |
| III. 1 : Informations générales sur le précurseur employé | 87 |
| III. 2 : Propriétés des précurseurs de la MOCVD des films de zirconne | 87 |
| III. 3 : Conditions d'élaboration des films type Z1, Z2 et Z3 | 89 |
| III.4 : Conditions opératoires pour l'acquisition des diffractogrammes (méthode des $\sin^2\psi$) | 99 |
| III. 5 : Contraintes de croissance des films des zirconne déposés à différentes pressions partielles d'oxygène | 102 |
| III. 6 : Conditions des dépôts des films Z4, Z5 et Z6 : Influence de la pression totale | 105 |
| III. 7 : Contraintes résiduelles déterminés par DRX et estimation de contraintes de croissance pour les films de zirconne Z4, Z5 et Z6 | 113 |
| III. 8 : Intensité de diffraction, angle de diffraction, taille de cristallite et épaisseur en fonction de la pression totale de dépôt | 113 |
| III. 9 : Paramètres des dépôts de films de zirconne Z7, Z8 et Z9 | 116 |
| III. 10 : Conditions d'élaboration de films de zirconne à différentes durées de dépôt | 129 |
| III. 11 : Taille de cristallites selon différents {hkl} en fonction du temps de dépôt | 138 |
| III. 12 : Paramètres des dépôts réalisés à différentes températures du substrat | 146 |
| III. 13 : Pourcentage de la phase quadratique calculé pour les deux films Z16 et Z17 élaborés à 850°C et 950°C, respectivement | 147 |
| III. 14 : Coefficients de dilatation thermique de la zirconne monoclinique et quadratique suivant leurs directions cristallographiques | 165 |
| III. 15 : Niveaux des contraintes thermiques dans les films en fonction de la température du substrat | 165 |
| IV. 1 : Position et attribution des bandes de FTIR | 185 |

| | |
|--|-----|
| IV. 2 : Principales caractéristiques physiques des substrats d'alumine et de silicium | 189 |
| IV. 3 : Tailles des cristallites en fonction du taux d'hydrolyse « h » à 650°C et 850°C | 196 |
| IV. 4 : Microstructure et caractéristiques des films à différentes âges des sols et différentes températures de calcination | 198 |
| IV. 5 : Analyses des résultats DRX des films de ZrO ₂ déposés sur des substrats de silicium et d'alumine et traités à différentes températures de recuits | 203 |
| IV. 6 : Estimation des épaisseurs des films de zircone déposés par les modes M1 et M2 | 214 |
| IV. 7 : Valeurs des contraintes thermiques en fonction du mode de dépôt et de la température de recuit | 222 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| 1. Representation schématique de la démarche de cette thèse | 3 |
| I. 1. Diagramme de phases binaire du système Zr-O | 5 |
| I. 2. Diagramme Pression-Température de la zircone sous forme de film mince | 8 |
| I. 3. Evolution de la taille de cristallites en fonction de la température | 9 |
| I. 4. Les trois modèles d'insertion cationique dans la maille de la zircone | 12 |
| I. 5. Illustration de la teneur en phase quadratique en fonction de la distance par rapport à l'interface oxyde/métal | 13 |
| I. 6. Modèle de corrélation entre taille de cristallite et charge appliquée | 15 |
| I. 7. Méthodes générales des dépôts des couches minces | 17 |
| I. 8. Les différents mécanismes lors d'un dépôt par MOCVD | 20 |
| I. 9. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température de dépôt | 22 |
| I. 10. Structure du ligand β -dicétonate | 24 |
| I. 11. Les différentes étapes de déposition par le méthode « Dip-Coating » | 30 |
| I. 12. Les quatre étapes du processus « Spin-Coating » | 31 |
| II. 1. Schéma du diffractomètre | 45 |
| II. 2. Réflexion de rayons X par une famille des plans réticulaires (hkl) | 46 |
| II. 3. Pic de diffraction d'un plan cristallin (hkl) | 46 |
| II. 4. Diffractogramme d'un film de zircone élaboré par Sol-Gel à 750°C | 48 |
| II. 5. Représentation schématique de la géométrie de réflexion pour l'analyse de textures | 51 |
| II. 6. Principe de la projection stéréographique | 52 |
| II. 7. Schématisation de la texture aléatoire | 53 |
| II. 8. Schématisation de la texture de fibre | 54 |
| II. 9. Schématisation de la texture cube | 55 |
| II. 10. Génération des contraintes intrinsèques lors de la croissance du film | 57 |
| II. 11. Définitions de trois ordres de contraintes résiduelles | 58 |
| II. 12. Angles de références utilisés pour la méthode $\text{Sin}^2\psi$ | 60 |
| II. 13. Variation de la distance interréticulaire et l'angle de diffraction suite à la déformation du réseau cristallin | 61 |
| II. 14. Exemples de courbes $\Delta 2\theta = f(\text{sin}^2\psi)$: (a) contrainte biaxiale (b) contrainte triaxiale (c) film texturé | 66 |
| II. 15. Parcours du rayon X dans la géométrie g- $\text{sin}^2\psi$ | 68 |
| II. 16. Géométrie de la méthode g- $\text{sin}^2\psi$: orientation du vecteur de diffraction caractérisée par l'angle $\psi_{\{hkl\}}$ | 68 |

| | |
|---|-----|
| II. 17. Microscope électronique à balayage (MEB) | 70 |
| II. 18. Schéma de fonctionnement du MEB | 72 |
| II. 19. Schéma de principe du spectromètre FTIR | 74 |
| II. 20. Spectromètre Perkin Elmer Spectrum 100 | 74 |
| II. 21. Appareillage et principe de la thermobalance | 75 |
| III. 1. Schéma représentatif de la partie contrôle et distribution du réacteur MOCVD | 83 |
| III. 2. Schéma représentatif de la zone d'injection et de dépôt du réacteur MOCVD | 83 |
| III. 3. Schéma représentatif de la partie d'évacuation du réacteur MOCVD | 84 |
| III. 4. Variation de la vitesse de dépôt de zircone avec la température du substrat pour [Zr ₂ (OPr ⁱ) ₆ (thd) ₂] et [Zr(thd) ₄] | 88 |
| III. 5. Diffractogrammes GIXRD (angle d'incidence 2°) pour les films de zircone déposés à différentes pressions partielles d'oxygène : a) 90 Pa ; b) 40 Pa ; c) 5 Pa | 91 |
| III. 6. Evolution de la taille des cristallites en fonction de la pression partielle d'oxygène (P _{O2}) | 92 |
| III. 7. Morphologies de films de zircone déposés à différentes pressions partielles d'oxygène : a) 5 Pa ; b) 40 Pa et c) 90 Pa | 94 |
| III. 8. MEB-FEG des films de zircone, sur la section, déposées à : a) 9 l/h ; b) 4 l/h et c) 0,5 l/h | 95 |
| III. 9. Vitesse de dépôt estimée de films de zircone déposées à différentes pressions partielles d'oxygène | 95 |
| III. 10. Facteur d'orientation des films de zircone en fonction de la pression partielle d'oxygène..... | 97 |
| III. 11. Figures de pôles selon l'orientation {200} pour les films de zircone élaborés sous différentes pressions partielles d'oxygène : a) 5 Pa ; b) 40 Pa et c) 90 Pa | 98 |
| III. 12. Figures de pôles selon l'orientation {111} pour les films de zircone élaborés sous différentes pressions partielles d'oxygène : a) 5 Pa ; b) 40 Pa et c) 90 Pa | 98 |
| III. 13. Contraintes résiduelles de films de zircone déposées à différentes pressions partielles d'oxygène | 101 |
| III. 14. Variation de la contrainte de croissance en fonction de l'épaisseur du film | 103 |
| III. 15. Diffractogrammes DRX des films (a) Z4, (b) Z5 et (c) Z6. Particularité : influence de la pression totale dans le réacteur | 106 |
| III. 16. Images MEB-FEG des films de zircone déposés à différentes pressions totales (a) 20 Pa, (b) 75 Pa et (c) 260 Pa. Particularité : Morphologie | 107 |
| III. 17. Images MEB-FEG des films de zircone déposés à différentes pressions totales (a) 20 Pa, (b) 75 Pa et (c) 260 Pa, respectivement (section transverse) | 108 |
| III. 18. Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale | 109 |

| | |
|---|-----|
| III. 19. Figures des pôles {111} et {200} pour les films de zircone déposés à différentes pressions totales dans l'enceinte de réaction ; (a) 20 Pa (b) 75 Pa et (c) 260 Pa | 112 |
| III. 20. Figures des pôles selon l'orientation <200> pour les films de zircone déposés à différentes pressions totales dans l'enceinte de réaction : (a) 75 Pa et (b) 260 Pa | 112 |
| III. 21. Diffractogramme DRX des films de zircone déposés sur de substrats de silicium à différentes fréquences d'injection, (a) 10 Hz, (b) 2 Hz et (c) 0,8 Hz. * pic du substrat de Si | 117 |
| III. 22. Epaisseur des films de zircone déposés à (a) 10 Hz, (b) 2 Hz et (c) 0,8 Hz | 118 |
| III. 23. Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la fréquence d'injection | 119 |
| III. 24. Croissance colonnaire du film de zircone déposé à faible fréquence d'injection (0,8 Hz) | 120 |
| III. 25. Morphologies de surfaces de films déposés à, (a) 10 Hz, (b) 2 Hz et (c) 0,8 Hz | 121 |
| III. 26. Variation du facteur d'orientation du plan (200) en fonction de la fréquence d'injection | 122 |
| III. 27. Figures de pôles des familles de plans {111} et {200} pour le film de zircone déposé à 0,8 Hz | 122 |
| III. 28. Figures de pôles des familles de plans {111} et {200} pour le film de zircone déposé à 2 Hz | 123 |
| III. 29. Figures de pôles des familles de plans {111} et {200} pour le film de zircone déposé à 10 Hz | 123 |
| III. 30. Orientation préférentielle {200} pour les films de zircone déposés ; (a) 0,8 Hz, (b) 2 Hz et (c) 10 Hz | 124 |
| III. 31. Contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur de films de zircone avec 2 méthodes d'analyse impliquant deux différentes profondeurs de pénétration de rayons X | 126 |
| III. 32. Diffractogrammes DRX des films de zircone déposés à différents temps de dépôt sur de substrat de silicium (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min et (e) 150 min. * pics du Substrat | 130 |
| III. 33. Coexistence de deux phases monoclinique et quadratique de la zircone pour de temps de dépôt assez élevés | 131 |
| III. 34. Taille de cristallites de la phase quadratique en fonction du temps de dépôt | 132 |
| III. 35. Epaisseurs de films de zircone en fonction du temps de dépôt ; (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min et (e) 150 min | 133 |
| III. 36. Epaisseur de films de ZrO ₂ en fonction du temps de dépôt | 134 |
| III. 37. Images MEB-FEG de différents films déposés à ; (a) 30 – 60 min, (b) 90 min, (c) 120 min et (d) 150 min | 135 |
| III. 38. Effet de la durée de dépôt sur l'indice d'orientation | 137 |
| III. 39. Figures de pôles normalisées pour l'orientation {111} et {200} pour de films de zircone déposés à ; (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min et (e) 150 min | 140 |

| | |
|---|-----|
| III. 40. Figures de pôles de l'orientation {200} en 2,5 D pour de films de zircone déposés à ; (a) 30 min et (b) 150 min | 141 |
| III. 41. Evolution des contraintes résiduelles dans la région proche de la surface obtenues en incidence rasante de films de zircone en fonction de l'épaisseur | 142 |
| III. 42. Evolution de contraintes résiduelles dans les couches intérieures obtenues par méthode classique des $\sin^2\psi$ de films de zircone en fonction de l'épaisseur | 143 |
| III. 43. Représentation schématique de la croissance d'un film de zircone en fonction du temps de dépôt | 144 |
| III. 44. Diffractogrammes DRX obtenus sur des films de zircone déposés à différents températures de substrat (a) 600°C, (b) 650°C, (c) 750°C, (d) 850°C et (e) 950°C. * pics relatifs au substrat | 148 |
| III. 45. Taille des cristallites de zircone déposée à différentes températures du substrat : (a) 600°C, (b) 750°C et (c) 950°C | 149 |
| III. 46. Schéma représentatif de microstructures des films déposé par pulvérisation magnétron en fonction de la pression et la température du substrat | 151 |
| III. 47. Morphologies (surface) et épaisseurs (coupe transverse) des films de zircone en fonction de la température du substrat ; (a-f) 600°C, (b-g) 650°C, (c-h) 750°C, (d-i) 850°C et (e-j) 950°C ... | 152 |
| III. 48. Tracé d'Arrhenius pour les films de zircone déposés à différentes températures du substrat. | 154 |
| III. 49. Coefficients de texture en fonction des températures du substrat | 155 |
| III. 50. Figures de pôles selon les orientations {111} et {200} pour les films déposés à : (a) 600 °C, (b) 650 °C et (c) 750 °C | 158 |
| III. 51. Figures de pôles selon les orientations ; (a) {-111} monoclinique, (b) {111} monoclinique, (c) {111} quadratique et (c) {200} quadratique pour le film de zircone déposés à 850°C | 159 |
| III. 52. Figures de pôles selon les orientations ; (a) {-111} monoclinique, (b) {111} monoclinique, (c) {111} quadratique et (c) {200} quadratique pour le film de zircone déposés à 950°C | 160 |
| III. 53. Courbes $d_{\phi\psi} = f(\sin^2\psi)$ des films de zircone déposés à différentes températures du substrat. | 163 |
| III. 54. Evolution des contraintes résiduelles dans les films de zircone en fonction de la température du substrat. | 164 |
| III. 55. Evolution de la contrainte de croissance intrinsèque en fonction de la température du substrat | 166 |
| IV. 1. Diagramme d'état à température ambiante pour $[Zr] = 0,8 M$ | 181 |
| IV. 2. Courbes ATG/ATD du gel de l'échantillon ($x = 3$, $h = 20$) obtenu après séchage à température ambiante pendant 48 heures et sous air | 184 |

| | |
|---|-----|
| IV. 3. Spectre de FTIR d'une poudre de sol ($x=3$, $h=20$) traitée à 80°C | 186 |
| IV. 4. Spectres de FTIR de l'échantillon ($x=3$, $h=20$) traité à différentes températures | 187 |
| IV. 5. Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt par la technique Spin-Coating | 190 |
| IV. 6. Schéma de la procédure du traitement thermique des films | 191 |
| IV. 7. Diffractogrammes des rayons X des films de zirconne à partir des sols à différents taux d'hydrolyse traités à ; (a) 550°C, (b) 750°C et (c) 950°C | 193 |
| IV. 8. Diffractogramme du film ZrO_2 traité à 450°C, $\{x = 2, h = 5\}$ | 194 |
| IV. 9. Taille des cristallites des films de ZrO_2 déposés à partir des sols $h = 2$ et $h = 20$ en fonction de la température de calcination | 195 |
| IV. 10. Diffractogrammes des films ZrO_2 déposés à partir des sols âgés d'un jour et de 10 jours et traités à ; (a) 500°C, (b) 650°C, (c) 750°C et (c) 950°C | 197 |
| IV. 11. Etat de surface du (a) substrat de silicium et du (b) substrat d'alumine | 199 |
| IV. 12. Micrographes au MEB-FEG des films de zirconne déposés sur substrats de silicium à (a) température ambiante, et traités à (b) 500°C, (c) 750°C et (d) 950°C | 200 |
| IV. 13. Micrographes au MEB-FEG des films de zirconne déposés sur substrats d'alumine à (a) température ambiante, et traités à (b) 500°C, (c) 750°C et (d) 950°C | 202 |
| IV. 14. Diffractogrammes DRX des films de zirconne déposés sur des substrats de silicium et d'alumine et traités à différentes températures (a) 500°C, (b) 750°C et (c) 950°C. (* pic d'alumine) | 204 |
| IV. 15. Reliefs de surface induits par la transformation quadratique \rightarrow monoclinique pour le film de zirconne déposé sur alumine et traité à 750°C | 205 |
| IV. 16. Procédure du traitement thermique du mode de dépôt M1 | 207 |
| IV. 17. Procédure du traitement thermique du mode de dépôt M2 | 207 |
| IV. 18. Diffractogramme de DRX du substrat d'alumine utilisé | 208 |
| IV. 19. Diffractogrammes de DRX pour les films de ZrO_2 déposés par les modes ; (a) M1 et (b) M2 et traités à différentes températures | 210 |
| IV. 20. Morphologie des films ZrO_2 déposés par le mode M1 et traités à différentes températures (a) 450°C (b) 650°C (c) 750°C et (d) 950°C | 211 |
| IV. 21. Images MEB-FEG des films de zirconne issues du mode de dépôt M1 | 212 |
| IV. 22. Images MEB-FEG des films ZrO_2 déposés par le mode M2 et traités à différentes températures (a) 450°C (b) 650°C (c) 750°C et (d) 950°C | 212 |
| IV. 23. Images au MEB-FEG des deux spin-coating lors du mode M2 | 213 |
| IV. 24. Figures de pôles des films de ZrO_2 déposés selon le mode M1 et traités à différentes températures ; $\{111\}_q$: (a) 450°C (b) 650°C (c) 750°C (d) 950°C et $\{-111\}_m$: (e) 650°C (f) 750°C et (g) 950°C | 215 |

| | |
|--|-----|
| IV. 25. Figures de pôles des films de ZrO ₂ déposés selon le mode M2 et traités à différentes températures ; {111} _q : (a) 450°C (b) 650°C (c) 750°C (d) 950°C et {-111} _m : (e) 650°C (f) 750°C et (g) 950°C | 216 |
| IV. 26. Evolution du degré de texturation dans la phase quadratique des films de ZrO ₂ en fonction de la température de recuit | 217 |
| IV. 27. Figures de pôles en représentation 2,5 D pour la famille des plans {-111} _m des films de zircon monoclinique issus du mode M2 et traités à : (a) 650°C (b) 750°C et (c) 950°C | 218 |
| IV. 28. Contraintes résiduelles dans la phase quadratique des films de ZrO ₂ déposés selon les protocoles de dépôt M1 et M2 à différentes températures | 220 |
| IV.29. Rétrécissement des ouvertures des pores avec la température de recuit ; (a) 450°C (b) 650°C et (c) 950°C | 221 |
| IV. 30. Schématisation des contraintes intrinsèques et thermiques dans un revêtement de zircon sur substrat d'alumine | 223 |
| V. 1. Formation des craquelures dans la couche de zircon au-delà de l'épaisseur critique | 232 |
| V. 2. Figures de pôles {111} et {200} des films de zircon quadratique réalisés par MOCVD pour : (a) film mince [220 nm] et (b) film épais [3 µm] | 235 |
| V. 3. Figures des pôles {-111} _m et {200} _q du film de ZrO ₂ biphasée déposé à 850°C réalisé par MOCVD | 235 |
| V.4. Evolution du degré de texture selon l'orientation {100} dans les films de ZrO ₂ déposés par MOCVD et Sol-Gel | 236 |
| V.5. Evolution des orientations cristallographiques au sein du film de ZrO ₂ quadratique déposé à 650°C et P _T = 100 Pa par MOCVD | 237 |
| V. 6. Évolution des contraintes intrinsèques évaluées à partir des contraintes résiduelles et des contraintes extrinsèques dans les films de zircon déposés à 600°C en fonction du temps de dépôt. (σ _{thermoélastiques} ~ 1.1 GPa) | 240 |
| V.7. Évolution des contraintes intrinsèques mesurées par XRD dans les films de zircon déposés par MOCVD à différentes températures du substrat. (σ _{thermoélastiques} tableau III.15) | 241 |
| V. 8. Microstructure des films de zircon déposés par MOCVD à différentes températures du substrat : (a) 650°C et (b) 950°C | 242 |
| V. 9. Évolution des contraintes intrinsèques dans les dépôts de zircon obtenus par MOCVD et Sol-Gel et leur impact sur la microstructure | 243 |
| V.10. Illustration schématique de la superposition de deux dépôts de zircon réalisés par MOCVD | 245 |
| V. 11. Images au MEB-FEG de (a) la section transverse et (b) la morphologie du film de zircon déposé sur Z15 | 246 |
| V. 12. Diffractogrammes des films de zircon : Z15 (monocouche) et bicouche de zircon. (* pic du substrat de silicium) | 246 |

V. 13. Figures de pôles de deux familles de plans $\{111\}$ et $\{200\}$ pour (a) le film Z15 et (b) bi-couche de zircone247

V. 14. Images au MEB-FEG des films de zircone multicouche traités à 450°C après (a) 2 couches (c) 7 couches spin-coating et à 950°C après (b) 2 couches et (d) 7 couches spin-coating250

V. 15 .Diffractogrammes de DRX des films de zircone multicouche traités à : (a) 450°C et (b) 950°C après dépôt de 2 et 7 couches spin-coating251

V. 16. Figures de pôles de deux familles des plans $\{111\}_q$ et $\{-111\}_m$ des dépôts de zircone multicouche traités à : 450°C (a) 2 couches (b) 7 couches & 950°C (c) 2couches et (d) 7 couches253

V. 17. Evolution des contraintes résiduelles en fonction du nombre des couches déposées et de température de recuit du mode de dépôt M2254

RESUME / SUMMARY

Mechanical and microstructural characterizations of zirconia films obtained by MOCVD and Sol-Gel

SUMMARY

The fundamental purpose of this study is to demonstrate the feasibility to obtain an undoped zirconia thick film, by controlling the microstructure and mechanical state, using MOCVD and Sol-Gel techniques. Firstly, we try to optimize the MOCVD deposition conditions, by varying the different process parameters, leading to the production of ZrO₂ micrometric and dense films. The stability of the tetragonal zirconia phase depends on the oxygen partial pressure, the substrate temperature and the film thickness. The crystallographic texture of {100} type is obtained for the deposits obtained under a substrate temperature $T \leq 850^{\circ}\text{C}$ and a low total pressure. Concerning mechanical state of the zirconia films, the thickness increasing can relax the tensile residual stress within the deposit. This phenomenon accents beyond a critical thickness due to the creation of columns spaces during film growth. In the second part, we show that the quality of the Sol-Gel deposition is controlled by substrate origin, use of aged sol, increase of “spin-coating” layers number, deposition mode and annealing temperature. Some deposit characteristics such as crystallization, phase composition and film adhesion are easily controlled by sol aging, annealing temperature and thermal expansion coefficient associated to the used substrate, respectively. The microstructure (phase crystalline structure, crystallite size, crystallographic texture) and the internal stresses (thermal and residual) were characterized. The Sol-Gel technique has the advantage of providing zirconia films with low stress level compared to the films obtained by MOCVD. Regardless of the deposition process, MOCVD and / or Sol-Gel, the development of ZrO₂ oriented films is in function with the treatment temperature. The attempt to get multilayer zirconia by coupling MOCVD/Sol-Gel methods shows the possibility to choose the deposition parameters in order to produce films with controlled and wanted microstructure and mechanical state.

Key words: Zirconia, MOCVD, Sol-Gel, thick films, crystal growth, microstructure, phase transformation, residual stresses, thermal stresses, crystallographic texture, Grazing incidence XRD (GIXRD).

Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenus par MOCVD et Sol-Gel

RESUME

L'objectif fondamental de cette étude est de montrer la faisabilité de l'élaboration de films épais de zircone non dopée, en contrôlant la microstructure et l'état mécanique, par MOCVD et par Sol-Gel. Dans un premier temps, nous avons essayé d'optimiser les conditions de dépôt de MOCVD, en jouant sur les différents paramètres du procédé conduisant à l'obtention des films de ZrO_2 micrométriques et denses. La stabilité de la phase quadratique de la zircone est conditionnée par la pression partielle en oxygène, la température du substrat ainsi que l'épaisseur du dépôt. La texture cristallographique de type $\{100\}$ est obtenue pour les dépôts réalisés à une température de substrat $T \leq 850^\circ C$ et pour de faibles pressions totales. Concernant l'état mécanique des couches de zircone, l'augmentation de l'épaisseur du film peut relaxer les contraintes résiduelles de tension au sein du dépôt. Ce phénomène s'accroît au-delà d'une épaisseur critique suite à la création des espacements entre les colonnes de croissance du film. Parallèlement, nous avons montré que la qualité des dépôts obtenus par le procédé Sol-Gel est maîtrisée par le choix du substrat, l'utilisation de « sols » vieillissants, la multiplication du nombre de couches « spin-coating », le mode de dépôt ainsi que la température de recuit. Certaines propriétés caractéristiques du dépôt telles que la cristallisation, la composition de phases cristallines et l'adhérence sont aisément contrôlées respectivement par l'âge du sol, la température de recuit et le coefficient de dilatation thermique associé au substrat utilisé. La microstructure (changement de phases, taille des cristallites, texture cristallographique) et les contraintes internes (thermiques et intrinsèques) ont été caractérisées. Le Sol-Gel présente l'avantage de proposer des films de zircone très peu contraints par rapport aux films obtenus par le procédé MOCVD. Quel que soit le procédé de dépôt, MOCVD et/ou Sol-Gel, l'élaboration des films de ZrO_2 orientés demeure fonction de la température du traitement. La tentative d'élaborer des multicouches de zircone par un couplage MOCVD/Sol-Gel montre la possibilité de sélectionner des paramètres de dépôt propices à la fabrication d'un film présentant un état microstructural et mécanique contrôlé et voulu.

Mots clés : Zircone, MOCVD, Sol-Gel, films épais, croissance cristalline, microstructure, transformation de phases, contraintes résiduelles, contraintes thermiques, texture cristallographique, DRX en faible incidence.