



HAL
open science

Synthèse et résistance mécanique des couches d'oxyde de zirconium

Josiane Christelle Djuidje Dzungam

► **To cite this version:**

Josiane Christelle Djuidje Dzungam. Synthèse et résistance mécanique des couches d'oxyde de zirconium. Matériaux. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS021 . tel-01726383

HAL Id: tel-01726383

<https://theses.hal.science/tel-01726383>

Submitted on 8 Mar 2018

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

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

Synthèse et résistance mécanique des couches d'oxyde de zirconium

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à Université Paris-Sud

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules,
matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 30 janvier 2018, par

Josiane Christelle DJUIDJE DZUMGAM

Composition du Jury :

Mme Elisabeth Blanquet Directrice de recherches CNRS, Phelma (CNRS UMR 5266)	Présidente
M. Jérôme Crépin Directeur de recherche de l'Ecole des Mines (CNRS UMR 7633)	Rapporteur
M. Benoît Panicaud Professeur à l'Université de Technologie de Troyes (CNRS UMR 6281)	Rapporteur
M. Marc Tupin Ingénieur de recherches, CEA Saclay	Examineur
Mme Clotilde Berdin-Meric Professeur à l'Université Paris-Sud (CNRS UMR 8182)	Directrice de thèse
M. Michel Andrieux Maître de conférences à l'Université Paris-Sud (CNRS UMR 8182)	Co-Directeur de thèse

DEDICACES

A mes très chers parents Mr et Mme DZUMGAM

A mon adorable grand frère Mr Tadie Fumtum Alain V.

A ma princesse Maëlys Gueptué

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord DIEU tout puissant pour m'avoir accordé la grâce de réaliser ce travail.

Je tiens à remercier ensuite, Clotilde Berdin, ma directrice de thèse, qui a été à l'origine de cette thèse et qui l'a encadrée. Je te remercie de m'avoir fait confiance durant ces années. Ta constante disponibilité, tes judicieux conseils, tes connaissances et ton soutien permanent ont été déterminants dans l'aboutissement de ce travail.

Je tiens également à remercier Michel Andrieux, pour avoir accepté de co-encadrer cette thèse. Tes connaissances et tes conseils ont été d'un grand apport tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier tous les membres du jury de thèse, Jérôme Crépin, Benoît Panicaud, Elisabeth Blanquet et Marc Tupin qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mon travail.

Je tiens évidemment à remercier également Patrick Ribot pour son investissement dans l'élaboration et les caractérisations présentées dans ce travail.

Je remercie chaleureusement tous les membres du laboratoire SP2M pour m'avoir accueillie, aidée et soutenue durant la thèse. Vos conseils et vos critiques ont guidé mes réflexions. Merci à ceux qui ont accepté de répondre à mes questions durant mes recherches.

Je remercie mes très chers parents, M. et Mme DZUMGAM, qui ont toujours été là pour moi, malgré les nombreux kilomètres qui nous séparent « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fière ».

Je remercie la Famille TADIE : aucun mot ne saura exprimer ma gratitude envers vous. Pour toute l'affection et le soutien que vous ne cessez de me donner, je vous dis merci.

Merci également à ma mère et mon grand frère d'avoir fait le déplacement depuis le Cameroun spécialement pour ma soutenance.

Mes remerciements vont également à mes frères et Sœurs, Alain Tadie, Thierry Simo, Yannick Moteyo, Sylvie Fotso, Chantal Nguengne, Sandrine Kengne, neveux et nièces. Puissiez-vous trouver en ce travail une source de motivation et de persévérance aussi bien sur le plan intellectuel que dans tout autre domaines de la vie.

Ma fille Maëlys Gueptué, mon ange, ma princesse bref mon tout, tu as été ma source de motivation durant ces deux dernières années.

Je remercie la Famille TELA pour tous leurs soutiens inlassables tout au long de ces années et au cours de ce travail.

Je remercie maman Louise Tuesse pour son soutien tout au long de ces années et pour les bons moments passés en famille.

Merci spécialement à Moustapha Diallo, tu as été là dans les moments difficiles et si importants de ma vie. Mon cœur t'en serait profondément reconnaissant.

Merci aux doctorant et ami(e)s que j'ai côtoyés pendant ces trois années, Moustapha Diallo, Thierry Ndzana, Chengyi Dan, Linwei Li, Sébastien Préaud, Yoann Peperstraete, Joel Kinfack, Nicolas Osenciat, Yannick Ateba, Rodrigue Kamseu, Khaled Bouhlel. Beaucoup de courage dans la suite de vos travaux pour tous ceux qui y sont encore.

Je tiens à remercier mes collègues de bureau, Nicolas Osenciat, Sébastien Préaud, et Yoann Peperstraete pour leurs soutiens incondtionnels et leurs encouragements. Yoann, ta disponibilité et tes connaissances diversifiées ont été d'un apport indéniable pour la rédaction de mon mémoire.

Enfin je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

I.	INTRODUCTION	1
I.1.	Contexte scientifique	1
I.2.	Objectifs et démarche.....	2
II.	REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	5
II.1.	Zircone : propriétés	5
II.1.1.	Structures cristallines	5
II.1.2.	Propriétés thermo-élastiques	8
II.2.	Systèmes couche/substrat : couches de ZrO ₂	10
II.2.1.	Généralités.....	10
II.2.2.	Structures/microstructures des couches de ZrO ₂ issues de la corrosion	12
II.2.3.	Structures/microstructures des couches de ZrO ₂ déposées par MOCVD.....	15
II.2.4.	Contraintes résiduelles dans les couches de ZrO ₂ issues de la corrosion.....	17
II.2.5.	Contraintes résiduelles dans les couches de ZrO ₂ déposées.....	22
II.3.	Endommagements des couches	23
II.3.1.	Généralités.....	23
II.3.2.	Endommagement issu du processus de croissance des couches.....	23
II.3.3.	Caractérisation de la résistance mécanique des couches-multifissuration.....	29
II.3.4.	Multifissuration : modélisation	35
II.4.	Bilan du chapitre	40
III.	ELABORATION DES COUCHES DE ZrO₂.....	43
III.1.	Les substrats.....	43
III.1.1.	Compositions chimiques et propriétés de base	43
III.1.1.	Préparation des substrats.....	44
III.1.2.	Microstructures	45
III.2.	Techniques d'élaboration MOCVD et de caractérisation des couches	49
III.2.1.	Dépôts MOCVD : présentation de la technique.....	49
III.2.2.	Caractérisation de la microstructure.....	51
III.2.3.	Mesure des contraintes résiduelles	54
III.3.	MOCVD : première campagne	55
III.3.1.	Bilan des essais.....	55
III.3.2.	Influence de la température du substrat	57
III.3.3.	Influence du débit des gaz	59
III.3.4.	Effet de la pression totale.....	62
III.3.5.	Caractérisation de la couche native sur Zy-4.....	64
III.4.	MOCVD : seconde campagne - échantillons sains.....	65
III.4.1.	Conditions des dépôts et nomenclature	65
III.4.2.	Caractérisation microstructurale.....	67
III.5.	Oxydation naturelle.....	72
III.5.1.	Conditions d'oxydation.....	72
III.5.2.	Caractérisation microstructurale.....	73
III.6.	Elaboration mixte sur Zy-4 : oxydation/MOCVD.....	75

III.6.1. Démarche	75
III.6.2. Résultats	76
III.7. Discussion	79
III.8. Bilan.....	85
IV. ETUDE DE LA RESISTANCE MECANIQUE DES COUCHES DE ZRO₂.....	86
IV.1. Introduction	86
IV.2. Contraintes résiduelles	86
IV.2.1. Résultats	86
IV.2.2. Analyses.....	91
IV.3. Essais de résistance des couches	93
IV.3.1. Principe	93
IV.3.2. Essais de flexion.....	93
IV.3.3. Essais de traction.....	98
IV.4. Modélisation des essais de flexion	99
IV.4.1. Modèle numérique	100
IV.4.2. Comportement des matériaux.....	101
IV.4.3. Simulations préliminaires	103
IV.4.4. Comportement global des systèmes couches/substrat.....	106
IV.5. Etude de la multifissuration	108
IV.5.1. Méthode et objectif.....	108
IV.5.2. Résultats	109
IV.5.3. Distance interfissure en fonction de la déformation	111
IV.6. Résistance des couches.....	114
IV.6.1. Démarche	114
IV.6.2. Hypothèse des contraintes homogènes dans la couche.....	116
IV.6.3. Gradient de contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde.....	120
IV.7. Bilan.....	123
V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	125
BIBLIOGRAPHIE	129
ANNEXE A. TECHNIQUE DE DEPOT MOCVD	141
A.1. Techniques de dépôt MOCVD.....	141
A.2. Avantages et inconvénients du dépôt MOCVD.....	142
ANNEXE B. TECHNIQUE DE DIFFRACTION DES RAYONS X	143
B.1. Diffraction des rayons X	143
B.2. Identification des phases.....	145
ANNEXE C. CONTRAINTES INTERNES ET RESIDUELLES.....	146
C.1. Contraintes résiduelles.....	146
C.2. Méthode de la courbure.....	148

C.3. Méthode des $\sin^2\psi$	149
ANNEXE D. FICHES JCPDS	153
D.1. Zircone monoclinique	153
D.2. Zircone quadratique	154
D.3. Acier inoxydable : 304L	156
D.4. Zircaloy-4	157
ANNEXE E. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE ET STRUCTURALE DES COUCHES.....	159
E.1. Dépôt sur le silicium et sur le 304L.....	159
E.1.1. Etude microstructurale	159
E.1.2. Etude structurale	160
E.2. Dépôt sur le Zy-4 : Etude microstructurale	160
ANNEXE F. ELABORATION MIXTE : OXYDATION APRES DEPOT MOCVD.....	162
F.1. Paramètres expérimentaux	162
F.2. Epaisseurs des couches.....	163
F.3. Analyses des phases présentes	163
ANNEXE G. MULTIFISSURATION : OBSERVATION DES SURFACES.....	165
G.1. Essais de flexion trois points	165
G.2. Essais de traction.....	166
G.3. Distance entre les fissures en fonction du nombre de lignes réalisées	167
ANNEXE H. TAUX DE RESTITUTION DE L'ENERGIE	168
H.1. Définition du problème.....	168
H.2. Géométrie et conditions aux limites	169
H.3. Comportement des matériaux	169
H.4. Maillage	169
H.5. Résultats	170
ANNEXE I. GRADIENT DE CONTRAINTES RESIDUELLES	171

I. INTRODUCTION

I.1. Contexte scientifique

Les couches minces sont des couches de faible épaisseur, typiquement de quelques microns. Elles sont utilisées à plusieurs fins, pour leurs caractéristiques magnétiques (stockage d'information, système de sécurité, capteur, ...), chimiques (protection contre les attaques acides, barrières de diffusion, pour les applications bio-médicales), physico-chimiques ou mécaniques, comme revêtements de protection contre la corrosion, contre l'usure ou contre l'effet de la chaleur (barrières thermiques). Elles peuvent être utilisées pour la décoration (métallisation des surfaces). Elles sont également présentes naturellement lors des phénomènes de corrosion des alliages métalliques.

Dans les systèmes couche/substrat, il doit y avoir une accommodation mécanique entre le film déposé et le substrat. L'interface film/substrat et le dépôt doivent être mécaniquement résistants lors de toutes les phases du ou des dépôts et pendant l'utilisation après dépôt. L'adhésion de ces couches est donc essentielle. On s'intéresse ici aux cas des couches adhérentes et donc à des systèmes éprouvés de ce point de vue. D'autres types d'endommagement sont possibles : la fissuration verticale dans l'épaisseur du film ; ce type d'endommagement laisse un accès direct du milieu extérieur vers le substrat ce qui annihile le rôle protecteur du dépôt ou toute autre fonction. Nous nous intéressons essentiellement à ce type d'endommagement.

La fissuration des couches peut se produire lors de leur élaboration ou pendant leur utilisation. En effet, des contraintes thermiques ou mécaniques s'appliquent sur les systèmes en cours de croissance de la couche, et dans de nombreux cas, lors du fonctionnement des systèmes.

Déterminer les caractéristiques mécaniques des matériaux de couche reste difficile. En effet, il est souvent impossible d'utiliser les propriétés de matériau massif lorsqu'il existe. La microstructure des matériaux en couche est particulière : des phases hors équilibre peuvent apparaître, des textures morphologiques et cristallographiques sont souvent notées. De plus, ces couches sont soumises à des contraintes internes inhérentes au système couche/substrat. Il faut alors caractériser ces matériaux dans le système. Plusieurs essais mécaniques (traction, flexion...) sont utilisés pour étudier la multifissuration des couches d'oxyde. Mais il existe peu de prédiction concernant l'amorçage du phénomène et prenant en compte les effets structuraux et mécaniques des couches qui varient avec l'épaisseur de la couche.

La zircone en couche mince a su prouver son efficacité dans plusieurs domaines d'application, notamment en tant que barrière thermique, barrière de diffusion, revêtement de systèmes prothétiques, détecteurs de gaz, diélectriques... Les couches de zircone sur substrat métallique, peuvent être déposées intentionnellement pour leurs propriétés fonctionnelles ou se développer naturellement dans un environnement oxydant sur les alliages de zirconium. Dans tous les cas, la tenue mécanique de la couche est importante, pour maintenir la fonction visée. La zircone présente également différentes phases allotropiques dont la présence dépend des conditions de croissance de la couche. C'est donc un matériau de couche riche en état structuraux et microstructuraux.

I.2. Objectifs et démarche

Il existe divers procédés pour la mise en œuvre de ces couches de zirconium parmi lesquels le dépôt MOCVD. Le dépôt MOCVD est bien connu au sein de notre laboratoire et les couches obtenues présentent souvent une phase quadratique ou un mélange de phase monoclinique stable, et une phase quadratique métastable.

Les couches de zirconium sont également présentes sur les alliages de zirconium en environnement corrosif. Dans ce cas, elles sont majoritairement composées de zirconium monoclinique. Les gaines de combustible des réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP) françaises sont en alliage de zirconium. En conditions nominales de fonctionnement, la corrosion de ces gaines, induite par l'immersion dans le milieu primaire (eau à 320°C sous 150 bars), provoque la formation d'un film de zirconium. Cette corrosion dégrade les propriétés mécaniques et la conductivité thermique du gainage. Durant la corrosion de ces alliages, on constate l'apparition de fissures qui vont contribuer à l'accélération de la cinétique de corrosion. De nombreuses études sont disponibles sur le sujet et peuvent contribuer à notre travail. L'étude de la résistance des différentes phases peut aussi être intéressante pour cette application.

I.2. Objectifs et démarche

L'étude de la résistance mécanique des couches de zirconium répond ainsi à un double objectif : une étude générique de la résistance mécanique des couches fragiles sur substrat ductile, mais aussi l'étude d'un matériau de couche qui a un intérêt pour ses applications fonctionnelles et pour la corrosion des alliages de Zr utilisés dans l'industrie nucléaire. Ce double objectif nous conduit à choisir des procédés d'élaboration à des températures proches de la température d'oxydation du Zy-4 dans les REP, mais accessibles au dépôt MOCVD.

On s'intéresse essentiellement à la résistance mécanique de la couche, plus qu'à son adhérence.

Les objectifs de cette thèse sont donc :

- réaliser des couches de zirconium sur deux substrats ductiles : le Zy-4 et l'acier 304L pour étudier l'effet de substrat. Différentes conditions ou méthodes d'élaboration doivent permettre de faire varier la composition allotropique et la microstructure des couches. Ces couches doivent avoir une épaisseur minimale de l'ordre du micromètre afin de pouvoir appliquer la mécanique des milieux continus pour les études mécaniques.
- Caractériser ces couches d'un point de vue structural et mesurer les contraintes résiduelles.
- Caractériser la résistance mécanique des couches de zirconium et analyser les résultats en tenant compte de l'état initial structural et mécanique des couches. Les couches doivent être déposées sur des éprouvettes de flexion et de traction.

Dans le chapitre 2, nous présentons une revue bibliographique présentant les données existantes sur les systèmes couche/substrat, en particulier celles concernant la microstructure des couches de zirconium (couches déposées ou naturelles, textures cristallographique et morphologique) et les contraintes résiduelles. Les éléments de la littérature concernant l'endommagement des couches (faiencage, multi-fissuration, écaillage) et une modélisation de la multi-fissuration sont rapportés.

Dans le chapitre 3, nous commençons par présenter les matériaux utilisés pour les substrats : le Zy-4, l'acier 304L. Ensuite, nous donnons des éléments sur les techniques de caractérisation et les

méthodes d'analyse avec lesquelles cette étude a été menée. Une étude préalable pour la synthèse des couches par MOCVD est réalisée pour définir les conditions permettant d'obtenir des couches non endommagées à l'issue du procédé. Lors de cette étude, nous utilisons également le Silicium comme substrat. Nous exposons ensuite les conditions de réalisation de nos couches selon les 3 méthodes que nous avons sélectionnées : la technique MOCVD à 400 et 500°C, l'oxydation sous air à 500°C, et un procédé de synthèse mixant les 2 méthodes précédentes ; ces deux dernières techniques ne concernent que le Zy-4. Les résultats de la caractérisation structurale sont alors présentés et discutés.

Le chapitre 4 est dédié, dans une première partie, à l'étude des contraintes résiduelles mesurées dans les couches après le processus d'élaboration. Dans la deuxième partie, nous nous intéressons à la caractérisation de la résistance mécanique à l'aide d'essais de multifissuration. Des essais de flexion et de traction sont donc menés dans l'enceinte d'un microscope électronique à balayage. Les résultats sont alors analysés pour déterminer la résistance mécanique des couches.

II. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre, nous présentons les données existantes sur les systèmes couche-substrat. Nous débutons par une présentation des propriétés de l'oxyde de zirconium (ZrO_2), puis nous continuons avec les systèmes couche-substrat : microstructure des couches (couches déposées ou naturelles, textures cristallographique et morphologique) et contraintes résiduelles. A la fin de ce chapitre, les endommagements des couches (faïençage, multi-fissuration, écaillage) et une modélisation de la multi-fissuration sont présentés.

II.1. Zircon : propriétés

L'oxyde de zirconium de formule chimique ZrO_2 , appelé zircon, fait partie des matériaux fonctionnels grâce à ses caractéristiques diélectriques, sa conductivité thermique et sa stabilité chimique [Moulin et al. 2008]. Il se développe aussi naturellement lors de l'oxydation du zirconium et de ses alliages.

II.1.1. Structures cristallines

A l'équilibre thermodynamique, la zircon existe sous trois formes cristallographiques. A pression atmosphérique, la phase monoclinique (ZrO_{2m}) est stable jusqu'à $1170^\circ C$, puis se transforme par chauffage en une phase quadratique (ZrO_{2q}) stable jusqu'à $2370^\circ C$. Au-delà de cette température, la zircon est présente sous sa forme cubique, structure de type fluorine CaF_2 , avant d'atteindre sa température de fusion de $2680^\circ C$. Une phase orthorhombique peut parfois être rencontrée sous certaines conditions (notamment à haute pression). Le Tableau II-1 résume les caractéristiques cristallographiques de la zircon.

Structures cristallines	Monoclinique	Quadratique	Cubique	Orthorhombique (à haute pression)
Paramètres de maille (nm et °)	a : 0,53129 b : 0,52125 c : 0,51471 β : 99,218	a : 0,5120 b : 0,5120 c : 0,5250 β : 90	a : 0,5124	a : 0,5068 b : 0,526 c : 0,5077
Température de transition ($^\circ C$)	$T \leq 1170$	$1170 \leq T \leq 2370$	$T \geq 2370$	-
Masse volumique (g/cm^3)	5,56	6,1	5,83	6,064

Tableau II-1. Structures cristallographiques de la zircon à pression atmosphérique (sauf mention contraire) [Bocquillon et Susse 1969, Bernard et al. 2007] (fiches JCPDS 17-0923 pour la ZrO_{2q} et 37-1484 pour la ZrO_{2m})

Ces domaines de stabilité varient en fonction de la pression, mais aussi de la taille des cristallites. En général, la zircon quadratique existe pour des températures supérieures à $1170^\circ C$, mais elle peut être stabilisée à des températures inférieures sous l'effet de contraintes internes de compression [Block et al. 1985], ou par ajout d'éléments stabilisateurs, ou encore par diminution de la taille des cristallites [Becher et al. 1992]. Cet effet de la taille des cristallites serait lié à l'énergie de surface/interface des cristallites [Garvie 1965]. L'énergie de surface/interface des cristallites de zircon quadratique serait moins élevée que celle des cristallites monocliniques.

II.1. Zircone : propriétés

La transformation de phase quadratique \rightarrow monoclinique de la zircone s'accompagne d'une augmentation de volume importante (environ 4,5%) [Moulin et al. 2008]. Cette variation de volume se traduit par une augmentation des contraintes internes qui peuvent être relaxées par la fissuration de la zircone.

De nombreux travaux se sont focalisés sur la stabilisation de la phase quadratique à température ambiante par différents moyens, notamment grâce à des dopants comme les oxydes d'yttrium (Y_2O_3), de cérium (CeO_2), de magnésium (MgO) et de calcium (CaO). Les ions Zr^{4+} sont substitués par des ions dopants tout en créant des lacunes d'oxygène afin de préserver la neutralité du matériau.

La notion de taille critique des cristallites sur la stabilisation de la phase quadratique a également été étudiée. Lorsque les grains de zircone quadratique ont une taille inférieure à une valeur critique de l'ordre de 20 à 30 nm [Kim et al. 1995, Chraska et al. 2000], la phase devient stable à température ambiante. Cette taille critique des cristallites a été confirmée par des calculs [Moulin et al. 2008]. Ces auteurs montrent que le diamètre critique est égal à 10 nm à température ambiante (Figure II-1) dans l'hypothèse des grains sphériques. Barbéris [1995] a montré que la proportion de zircone quadratique dans une couche d'oxyde formée sur Zy-4 augmente quand la taille de grains diminue.

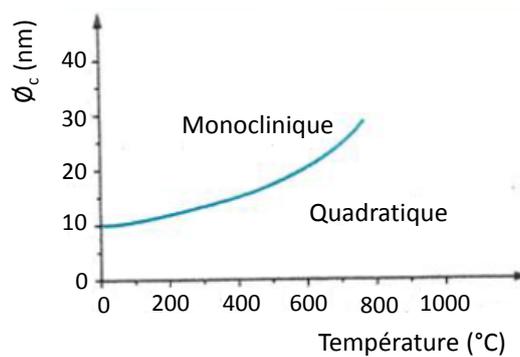


Figure II-1. Diamètre critique des grains pour la transformation $ZrO_2q \rightarrow ZrO_2m$ en fonction de la température [Moulin et al. 2008]

La maille de la zircone quadratique ZrO_2q (Figure II-2) est caractérisée par 3 axes orthogonaux dont 2 de longueurs identiques.

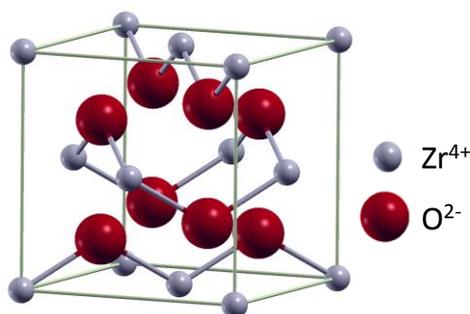


Figure II-2. Maille conventionnelle de la zircone quadratique (logiciel XCrySDen- X-Window Crystalline Structures and Densities)

Le repère cristallographique (repère de symétrie orthonormé du matériau) noté $(\vec{c}_1, \vec{c}_2, \vec{c}_3)$ et le repère cristallographique basé sur les 3 vecteurs de la maille parallélépipédique noté $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ sont confondus (Figure II-3) :

$$\begin{matrix} \vec{r} \\ a = a & \vec{r} \\ c_1 & b = b & \vec{r} \\ c_2 & c = c & \vec{r} \\ c_3 \end{matrix} \quad (II.1)$$

avec a , b et c les normes de \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

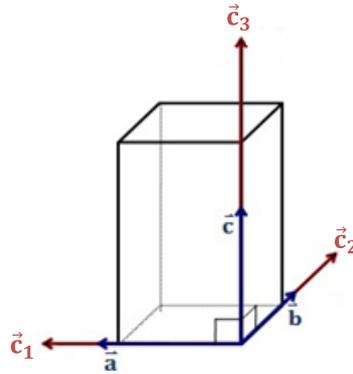


Figure II-3. Repère cristallographique et cristallographique pour la maille quadratique

La maille de la zircone monoclinique ZrO_2 est caractérisée par 3 axes de longueurs différentes et un angle différent de 90° entre les axes \vec{a} et \vec{c} (Figure II-4). Les grandeurs caractéristiques varient dans la littérature, selon la méthode de mesure [Parise 1996, Dali 2007, Gremillard 2002] ; en particulier certaines références proposent le paramètre a comme la plus longue arête de la maille [Valot et al. 1996, Béchade et al. 1998, Bernard et al. 2007] et d'autres proposent le paramètre c [Parise 1996, Li et al. 2004, Polatidis et al. 2013, Platt et al. 2015, Chen 2011]. Comme nous avons travaillé avec la fiche JCPDS 37-1484 (voir chapitre 3), nous retiendrons les paramètres donnés dans le Tableau II-1.

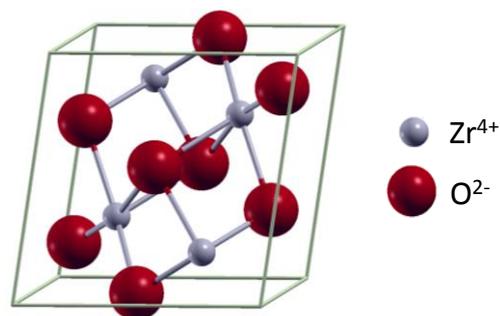


Figure II-4. Maille conventionnelle de la zircone monoclinique (logiciel XCrySDen -X-WindowCrystalline Structures and Densities)

Pour cette maille, on définit le repère cristallographique direct : $(\vec{c}_1, \vec{c}_2, \vec{c}_3)$ (Figure II-5).

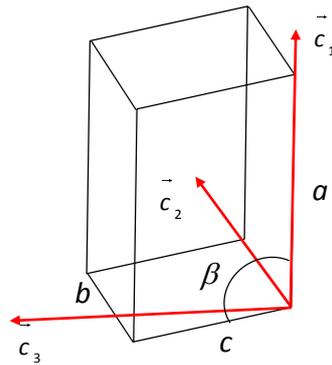


Figure II-5. Repère cristallographique et cristallogysique de la maille de zircone monoclinique

Les relations entre les vecteurs du repère cristallogysique et les vecteurs du repère cristallographique sont les suivantes :

$$\begin{matrix} \vec{r} \\ a = a \\ \vec{c}_1 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \vec{r} \\ b = b \\ \vec{c}_2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \vec{r} \\ c = c \cos \beta \\ \vec{c}_1 + c \sin \beta \\ \vec{c}_3 \end{matrix} \quad (II.2)$$

II.1.2. Propriétés thermo-élastiques

La symétrie quadratique conduit à l'existence de 2 coefficients de dilatation thermique [Bernard et al. 2007] ; le tenseur des coefficients de dilatation thermique de ZrO_2q s'exprime dans le repère cristallogysique de la façon suivante :

$$\alpha_{ij} (\text{K}^{-1}) = \begin{bmatrix} 1,08 & 0 & 0 \\ 0 & 1,08 & 0 \\ 0 & 0 & 1,37 \end{bmatrix} \quad (II.3)$$

Le tenseur des modules d'élasticité du monocristal de ZrO_2q [Berat 2001] en notation de Voigt avec : $l = i+j+1$ si $i \neq j$ et $l=i$ sinon ($i, j=1,2 \rightarrow l=4$; $i, j=2,3 \rightarrow l=6$; $i, j=1,3 \rightarrow l=5$) est :

$$C_{ij} (\text{GPa}) = \begin{bmatrix} 327 & 100 & 62 & 0 & 0 & 0 \\ 100 & 327 & 62 & 0 & 0 & 0 \\ 62 & 62 & 264 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 64 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 59 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 59 \end{bmatrix} \quad (II.4)$$

Pour la phase monoclinique, trois coefficients de dilatation thermique selon les 3 directions cristallogysiques sont donnés [Bernard et al. 2007, Simeone et al. 2003] :

$$\alpha_{aa} = 12,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}, \quad \alpha_{bb} = 2,16 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}, \quad \alpha_{cc} = 7,16 \times 10^{-6} \text{K}^{-1} \quad (II.5)$$

Exprimés dans le repère cristallogysique ($\vec{c}_1, \vec{c}_2, \vec{c}_3$) on a [Yao 2012] :

$$\alpha_{ij} (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}) = \begin{bmatrix} 12,78 & 0 & -1,12 \\ 0 & 2,16 & 0 \\ -1,12 & 0 & 6,98 \end{bmatrix} \quad (\text{II.6})$$

Le tenseur des modules d'élasticité du monocristal dans le repère cristallographique [Nevitt et al. 2001] en notation de Voigt est :

$$C_{ij} (\text{GPa}) = \begin{bmatrix} 240 & 127 & 67 & 0 & -23,3 & 0 \\ 127 & 426 & 144 & 0 & 38,3 & 0 \\ 67 & 144 & 358 & 0 & -25,9 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 130 & 0 & -38,8 \\ -23,3 & 38,3 & -25,9 & 0 & 78,7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -38,8 & 0 & 99,1 \end{bmatrix} \quad (\text{II.7})$$

On note 13 coefficients indépendants correspondant à la symétrie monoclinique avec 1 plan de symétrie : le plan (\vec{c}_1, \vec{c}_3) .

Comme nous le verrons par la suite, les couches de ZrO_2 issues d'une oxydation ou déposées, présentent souvent des textures cristallographiques. A partir des tenseurs définis pour le monocristal et de la texture, il est possible d'évaluer les propriétés thermo-élastiques des couches. Ces évaluations sont réalisées selon différentes hypothèses dont les plus simples sont 1) l'hypothèse de Voigt : les déformations sont homogènes dans le polycristal, 2) l'hypothèse de Reuss : les contraintes sont homogènes dans le polycristal.

Ces calculs peuvent être réalisés en supposant qu'il n'y a pas de texture cristallographique et que le matériau est isotrope. On trouve alors des coefficients d'élasticité isotrope sous l'hypothèse de Voigt et sous l'hypothèse de Reuss [Yao 2012] (Tableau II-2). Les valeurs moyennes de la somme des modules de Voigt et des modules de Reuss sont les estimations de Hill.

	ZrO_2m			ZrO_2q		
	E (GPa)	ν	$\alpha (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	E (GPa)	ν	$\alpha (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$
Voigt	270	0,26		210	0,27	
Reuss	226	0,27	7,3	192	0,285	11,7
Hill	248	0,265		201	0,28	

Tableau II-2. Coefficients thermoélastiques pour ZrO_2m et ZrO_2q calculés pour différentes hypothèses

Parise et al. [1998], Berdin et al. [2015] ont réalisé ces calculs pour différentes textures de fibres (Figure II-6). Il est à noter que dans ces travaux les axes \vec{a} et \vec{c} de ZrO_2m ont été inversés par rapport à notre notation (le paramètre c est le plus grand dans leurs travaux). Une texture de fibre est telle que la normale au plan (hkl) est dans la direction x_3 , mais la direction $[uvw]$ est orientée aléatoirement dans le plan défini par x_1 et x_2 qui est le plan de l'échantillon (Figure II-6).

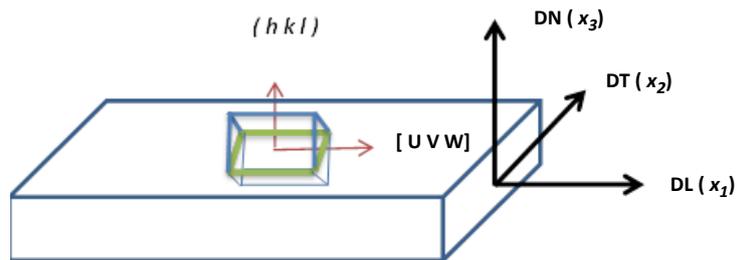


Figure II-6. Repère fixe et définition d'une texture, DN est la direction normale, DT est la direction transverse, DL est la direction de laminage

Différentes valeurs du module de Young dérivant de diverses méthodes sont utilisées dans la littérature. A partir des tests de nano-indentation, Bernard et al. [2007] mesurent le module de Young des couches obtenues par MOCVD. Pour la phase monoclinique, les valeurs sont plus faibles que pour la phase quadratique. Ils trouvent 160 GPa et 220 GPa respectivement pour ZrO_{2m} et ZrO_{2q}. Les valeurs sont différentes de celles obtenues par homogénéisation sous l'hypothèse de matériau isotrope. Ceci peut être dû à la présence d'une texture dans les couches testées par nano-indentation, à l'interprétation délicate des essais de nano-indentation ou à la présence de défauts dans la couche qui ne sont pas pris en compte dans le calcul.

Li et al. [2010] utilisent un module de Young proche de celui de Bernard et al. [2007] pour ZrO_{2m} (168 GPa) mais ces auteurs ne mentionnent pas la technique utilisée pour obtenir cette valeur. Polatidis et al. [2013] utilisent la même valeur pour les 2 phases : 253 GPa. Cette valeur est obtenue par une méthode d'homogénéisation. Béchade et al. [1998] utilisent un module issu aussi d'un processus d'homogénéisation ; leur valeur est un peu plus élevée : 281 GPa.

Pour évaluer les contraintes résiduelles dans nos différentes couches (voir chapitre 4) nous utiliserons les modules de Young de la dernière ligne du Tableau II-2, c'est-à-dire ceux obtenus par homogénéisation, en supposant la couche exempte de défaut et sans texture cristallographique.

II.2. Systèmes couche/substrat : couches de ZrO₂

II.2.1. Généralités

Les couches d'oxydes sur substrat métallique peuvent être déposées intentionnellement pour leurs propriétés fonctionnelles (optique, mécanique ...) pour des applications visées, ou se développer naturellement dans un environnement oxydant sous différentes atmosphères sur un substrat (oxydation). Le dépôt se fait par croissance externe de la couche d'oxyde à la différence de l'oxydation qui se produit par croissance interne de la couche d'oxyde dans le cas de Zr et de ses alliages.

Les films d'oxyde de zirconium (ZrO₂) sont intéressants en raison de leurs propriétés spécifiques (faible conductivité électrique [Levichkova et al. 2001], bonne inertie chimique [Margossian et al. 2007], excellente perméabilité [Ogawa2001], propriétés mécaniques importantes ...). Ils sont donc utilisés dans diverses applications :

- la zircone est appliquée en dentisterie esthétique ainsi que pour certaines restaurations prothétiques du fait de sa biocompatibilité [Denry et al. 2008],
- souvent dopée, la zircone 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 [Bertrand et al. 1997],
- 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 dans les lasers [Torres-Huerta et al. 2009] et dans des appareillages d'infrarouge [Shorrock et al. 1990],
- la zircone est considérée comme un bon matériau d'isolation électrique, elle est impliquée dans la fabrication des transistors CMOS (complementary metal-oxide semiconductor) [Zhao et al. 2002], des nouvelles générations de mémoires de stockage non volatile [Nishizawa et al. 2007, Kim et al. 1993] et des condensateurs de stockage [Lubig et al. 1992].

De nombreuses techniques de dépôt existent pour déposer des matériaux en couches, que ce soit des matériaux isolants ou conducteurs. Dans le cas de l'oxyde de zirconium on peut noter l'épitaxie par jet moléculaire [Tsipas et al. 2008], les procédés sol-gel [Botta et al. 1999, Jouili 2011], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, pour Chemical Vapor Deposition) [Chang et al. 2001] ou encore la pulvérisation [Qi et al. 2000].

Dans cette section, nous nous intéressons au type de dépôt réalisé au sein de notre laboratoire : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les dépôts CVD résultent de l'interaction chimique entre le mélange gazeux constitué des composés réactifs du zirconium et de l'oxygène (précurseurs de la réaction) et la surface solide du substrat à revêtir.

Cette technique exige un contrôle précis de la température du substrat, de la pression totale, ainsi que des débits des différents composants de la phase gazeuse. La technique CVD thermique classique décrite en annexe A a donné naissance à un grand nombre de variantes et de techniques dérivées, désignées par les acronymes suivants [Choy 2003, Halary et al. 2000] :

- LPCVD (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmospheric Pressure CVD), suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique,
- PECVD (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement : Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magnétron Plasma CVD, Remote-Plasma-Enhanced CVD, Laser- Enhanced CVD,
- ALCVD (Atomique Layer CVD) désigne la technique qui consiste à faire croître le dépôt par couches monoatomiques successives,
- LICVD (Laser Induced CVD): 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),
- MOCVD (Metal-Organic CVD) caractérise l'utilisation de composés organométalliques comme précurseurs.

Les dépôts sont réalisés sous forme de couches minces (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.

Dans cette étude, nous utilisons le procédé MOCVD. Au sein de notre laboratoire, de nombreuses études ont déjà été faites avec cette technique en utilisant des précurseurs organométalliques ; on peut citer les travaux de thèse de [Bernard 2004, Benali 2007, Jouili 2011, Chen 2011].

Les matériaux en couche ont des microstructures souvent différentes des matériaux massifs et l'assemblage avec un substrat conduit nécessairement à la présence de contraintes internes. Dans la suite, nous nous intéressons à ces 2 aspects essentiellement dans le cas des couches de ZrO₂ issues d'une oxydation et des couches issues de dépôts.

II.2.2. Structures/microstructures des couches de ZrO₂ issues de la corrosion

Lors de la corrosion du Zirconium et de ses alliages, on note une transition cinétique entre une cinétique d'oxydation sous-parabolique et une cinétique d'oxydation plutôt linéaire [Motta et al. 2008, Allen et al. 2012] (Figure II-7). Les épaisseurs critiques de couche associées à cette transition dépendent de l'alliage. Elles sont de l'ordre de 1-3 μm [Bisor 2010, Feron et al. 2015, Bradhurst et al. 1970, Kurpaska et al. 2012]. La transition est souvent associée au développement de fissures latérales dans la couche [Motta et al. 2008, Yilmazbayhan et al. 2006, Dali et al. 2012, Ni et al. 2011]. On parle alors de couche d'oxyde pré-transitoire et post-transitoire. Ici, nous nous intéressons plus spécifiquement à la microstructure des couches pré-transitoires.

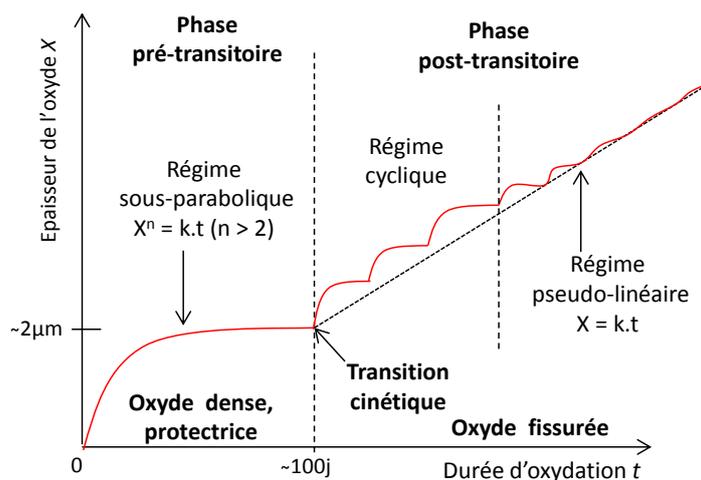


Figure II-7. Cinétique d'oxydation du zirconium et de ses alliages [Zumpicchiati 2015].

L'oxyde formé entre 300°C et 500°C comporte les deux formes allotropiques monoclinique et quadratique de la zircone [Barberis 1995, Yilmazbayhan et al. 2005, Hu et al. 2015]. Leur proportion varie suivant le stade de croissance de la couche d'oxyde. La présence de la phase quadratique en quantité appréciable dans les couches pré-transitoires a été mise en évidence, soit par spectroscopie Raman [Godlewski et al. 1991; Barbéris et al. 1997], soit par diffraction des rayons X [Garzarolli et al. 1991; Petigny et al. 2000].

Les techniques d'oxydation (température, pression et milieu oxydant) et la composition de l'alliage oxydé n'étant pas toujours identiques d'une étude à l'autre, les résultats de la littérature ne sont pas toujours comparables. Ces facteurs peuvent modifier la microstructure de l'oxyde qui se forme. Si tous les auteurs s'accordent sur la présence de la phase quadratique dans la zircone développée sur les alliages de zirconium, des variations importantes subsistent sur sa proportion moyenne et sur son

évolution au cours de l'oxydation en fonction de l'alliage. On peut cependant noter une unanimité sur la diminution de la proportion de ZrO_2q lorsque la couche s'épaissit.

Pétigny et al. [2000], à partir des mesures de DRX, ont évalué la fraction volumique de zircon quadratique après oxydation naturelle avec et sans correction de la texture. Ils constatent que cette fraction diminue de façon continue lorsque l'oxyde croît, avec une couche d'oxyde contenant 9% à 6% de ZrO_2q pour une couche développée sur Zr-1NbO et de 14% à 7% pour une couche développée sur Zy-4, pour des épaisseurs de quelques microns (Figure II-8).

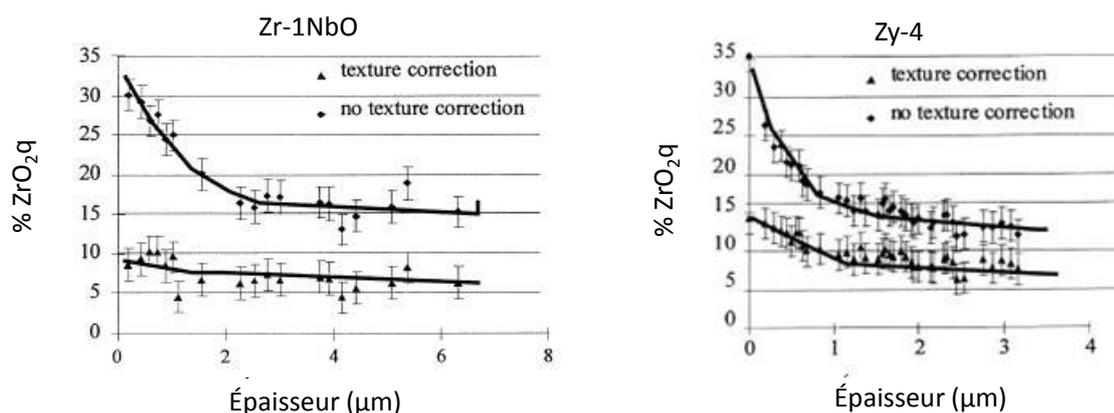


Figure II-8. Evolution de la fraction de zircon quadratique en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde [Pétigny et al. 2000]

Des travaux ont mis en évidence la présence de zircon quadratique localisée essentiellement à l'interface interne [Godlewski et al. 1994, Barberis et al. 1995, Maroto et al. 1996, Pétigny et al. 2000]. Cela est cohérent avec le fait que la fraction de zircon quadratique décroît lorsque l'épaisseur de la couche augmente si on suppose une épaisseur de couche quadratique à l'interface quasi-constante. La transition cinétique est associée à une nette diminution de la concentration de phase quadratique dans l'oxyde [Godlewski et al. 1991, Pétigny et al. 1998].

La présence de zircon quadratique, qui ne devrait pas exister aux températures étudiées, est induite, selon Godlewski et al. [2000], par la présence de fortes contraintes de compression à l'interface interne. Mais Yilmazbayhan et al. [2006] pensent que c'est également dû à la petite taille des grains.

Les observations morphologiques effectuées par Yilmazbayhan et al. [2006] et Motta et al. [2005] montrent l'existence d'une morphologie colonnaire et équiaxe de la couche d'oxyde obtenue par oxydation du Zy-4 : les grains de zircon croissent essentiellement sous forme de colonne dans la direction de croissance, mais ces couches de grains colonnaires sont séparées par des couches fines de grains équiaxes (Figure II-9). Les grains colonnaires sont prédominants dans la partie interne de l'oxyde et les grains équiaxes sont présents aux interfaces internes et externes. Les largeurs de colonnes associées à la zircon monoclinique sont comprises entre 10 nm et 28 nm et le diamètre des grains équiaxes composés de zircon quadratique est compris entre 5 nm et 20 nm.

Sur la Figure II-10, on peut voir la morphologie des grains d'oxyde formés sous air sur du FeCrAl (il ne s'agit pas de ZrO_2 ici). Grâce à des tailles de grains élevées, l'observation des coupes transversales montre une couche colonnaire à proximité de l'interface métal/oxyde et une couche mince équiaxe

localisée près de la surface externe. Cette structure colonnaire n'est donc pas particulière à l'oxyde thermique des alliages de Zirconium.

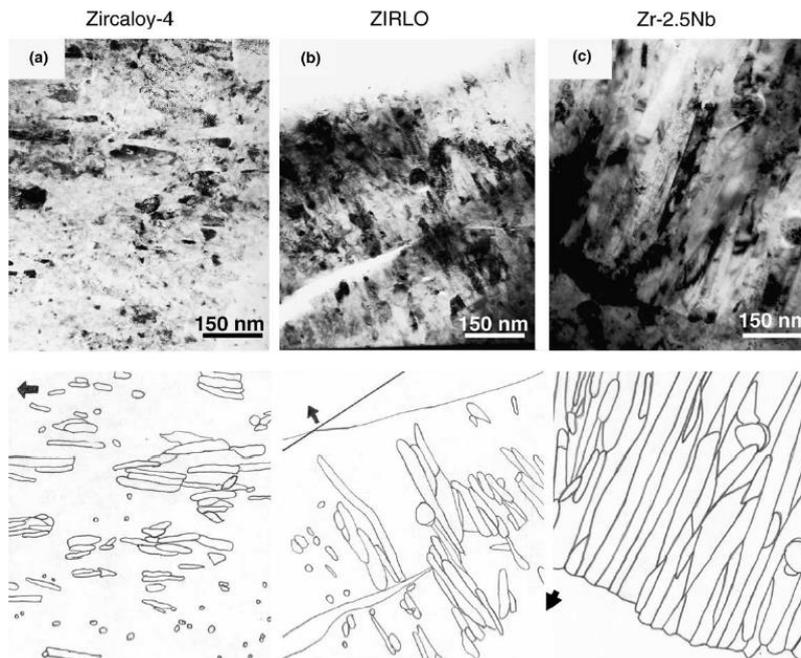


Figure II-9. Image MET montrant la morphologie des grains d'oxyde formés à 360 °C sous vapeur d'eau sur les alliages de zirconium. En dessous de chaque image, on représente une esquisse des joints de grains (les flèches noires indiquant la direction de croissance de l'oxyde) [Yilmazbayhan et al. 2006]

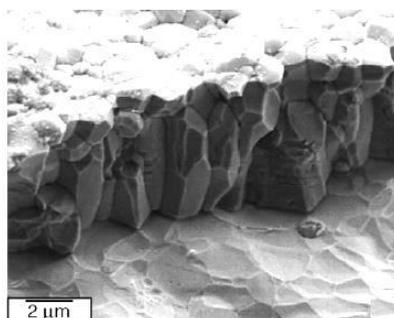


Figure II-10. Morphologie d'une couche d'oxyde sur un substrat de FeCrAl [Huntz et al. 2006]

Les textures morphologiques ne modifient pas le comportement du système couche/substrat du point de vue mécanique [Yao 2012]. Ce résultat suppose néanmoins une continuité parfaite entre les colonnes. Ce qui n'est probablement pas le cas.

Dans l'oxyde, on retrouve également des précipités de phase secondaire initialement présents dans le métal qui contient des éléments d'alliage. Par exemple, dans le Zy-4, le fer et le chrome forment avec le zirconium des précipités de type $Zr(Fe,Cr)_2$. L'état métallique ou oxydé de ces précipités dépend de leur position dans la couche d'oxyde [Pécheur et al. 1992].

Les films d'oxyde qui se développent sur les alliages de zirconium présentent des textures cristallographiques. On doit noter que le substrat est lui-même texturé. Li et al. [2004] ont effectué

des calculs de cristallographie. Ils montrent en faisant les rapports de surface molaire entre ZrO_2m et Zr texturé, que c'est la texture de fibre $(\bar{6}01)$ qui est la plus favorable pour accommoder les contraintes de croissance de la couche d'oxyde. Plusieurs auteurs [Yilmazbayhan et al. 2006, Pétigny et al. 2000] ont mesuré la texture cristallographique de la zircon monoclinique développée sur différents alliages de zirconium. La plupart des résultats montrent que l'on retrouve des textures de fibres de type $(\bar{m}01)$ avec $m = 2, 3, 4, 6$.

Zumpicchiati [2015] a réalisé des cartographies d'orientations cristallines (des structures de ZrO_2 monoclinique) à partir d'une lame mince tirée d'une couche d'oxyde formée sur le Zy-4. La cartographie est présentée avec la coloration IPF (*Inverse Pole Figure*) : c'est-à-dire que les couleurs indiquent pour chaque point indexé, le pôle de la structure orienté selon la direction de l'échantillon choisie comme référence (x_1, x_2 ou x_3 du repère de l'échantillon, voir Figure II-11).

La cartographie de la Figure II-11.a a pour référence l'axe x_1 . Cette figure montre que la majorité des grains sont orientés avec leurs pôles $(00\bar{1})$ dans la direction x_1 ; ces grains apparaissent en vert. Ils apparaissent en bleu sur la Figure II-11.b, qui a pour référence x_2 .

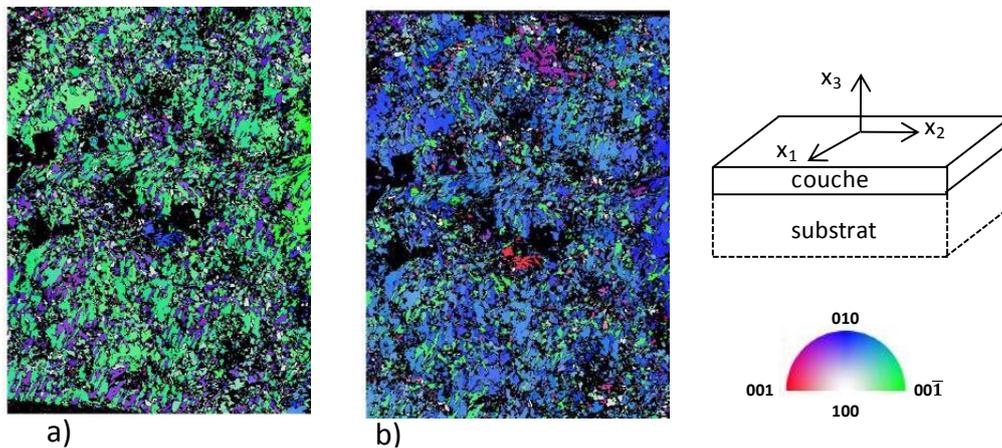


Figure II-11. Cartographies d'orientations cristallines en coloration IPF pour une lame mince de ZrO_2 sur Zy-4 avec pour direction de référence : a) x_1 et b) x_2 ; les zones noires sont non-indexées [Zumpicchiati 2015]

Grâce à une analyse plus générale et basée sur des figures de pôles, on peut dire qu'il existe une texture de fibre proche de (100) . Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus par Parise [1996]. Zumpicchiati [2015] s'est également intéressé au diamètre moyen des colonnes. Il trouve que l'échantillon ZrO_2m de l'échantillon $ZrO_2/Zy-4$ comporte des colonnes ayant un diamètre moyen de 35 nm avec un écart type de 28 nm. Cette valeur est supérieure au diamètre critique des grains de ZrO_2q qui est entre 10 nm et 15 nm.

D'après Lin et al. [2004], la texture cristallographique de ZrO_2m reste la même durant le processus d'oxydation. C'est aussi ce que trouvent Pétigny et al. [1998].

II.2.3. Structures/microstructures des couches de ZrO_2 déposées par MOCVD

La fraction volumique de la zircon quadratique pour les couches de zircon déposées par MOCVD a été abordée dans la littérature.

En se basant sur les travaux de Jouili [2011], les couches obtenues par MOCVD entre 600°C et 650°C

sont de structure quadratique. Pour des températures de dépôt au-delà de 650°C, les premiers cristaux de la phase monoclinique se forment. Cela peut être expliqué par la taille des cristallites et les contraintes résiduelles. En effet, comme la température augmente, il y a probablement moins de contraintes et l'augmentation de la taille des cristallites avec la température va déstabiliser la phase quadratique. Cela a aussi été observé par Chen [2011].

L'effet de la pression partielle d'oxygène sur la stabilisation de la phase quadratique sur un substrat en acier 304L a été étudié [Benali 2007]. L'auteur a montré que la diminution de la pression partielle d'oxygène 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 les films obtenus.

Pour les couches obtenues par dépôt MOCVD, on peut voir que l'état de la surface dépend des conditions de dépôt (Figure II-12). Pour des températures du substrat telles que $T < 750$ °C, les cristallites ont plutôt une forme sphérique tandis que pour des températures au-delà de 850 °C, les agglomérats sont plus ou moins facettés [Jouili 2011]. Chen [2011] montre qu'il y a aussi des effets de pression et de débit de gaz du précurseur sur la morphologie de la surface.

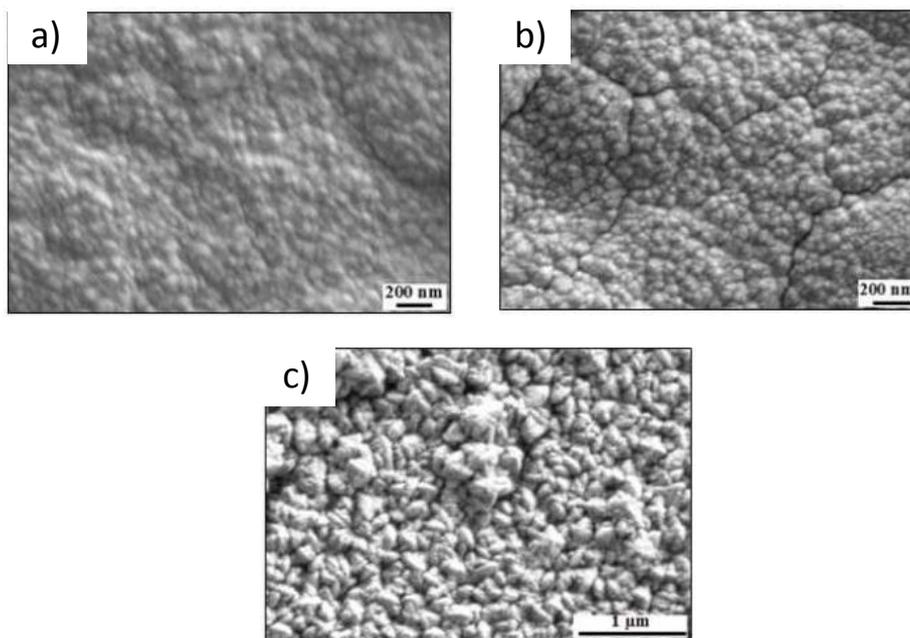


Figure II-12. Taille des cristallites de zircone déposée pour différentes températures du substrat : a) 600 °C, b) 750 °C et c) 950 °C [Jouili 2011]

Une structure en colonne ou en cône est observée pour les grains des couches de ZrO₂ déposée par MOCVD [Jouili 2011]. Elle est en général associée à une texture cristallographique de type fibre. Dans le cas de la zircone quadratique déposée par MOCVD et dans certaines conditions de dépôt, on observe une texture de fibres de type (100) [Jouili 2011] pour ZrO_{2q} (Figure II-13). Chen [2011] trouve une texture de fibre (110)_q pour ZrO_{2q} dans d'autres conditions de dépôt.

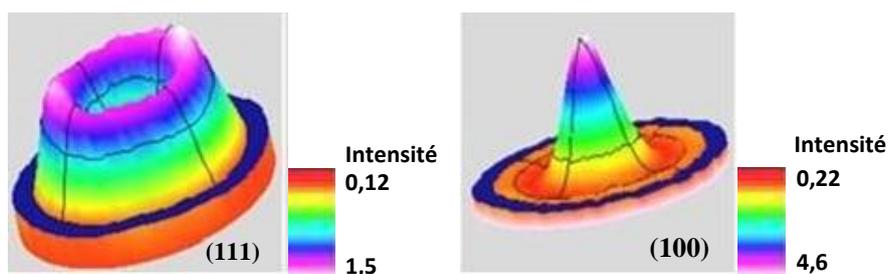


Figure II-13. Figures de pôles sur une couche de ZrO_2q déposée par MOCVD [Jouili 2011]

II.2.4. Contraintes résiduelles dans les couches de ZrO_2 issues de la corrosion

Les contraintes résiduelles (CR) sont des contraintes en état d'équilibre existant dans un matériau ou une structure mécanique en l'absence de tout chargement extérieur. Les contraintes résiduelles dans les systèmes couche/substrat ont différentes origines. Dans le cas des couches issues d'une oxydation, on observe [Huntz 1995] :

- Les contraintes de croissance liées à la différence de volume molaire de l'oxyde et du métal et qui peuvent dépendre du gradient de composition de la couche et des relations d'épitaxie entre le substrat et la couche d'oxyde.
- Les contraintes d'origine thermique dues à la différence des coefficients de dilatation thermique du métal et de l'oxyde (voir eq. C.14, annexe C). Elles dépendent du comportement thermomécanique des éléments du système ou du gradient de température. On note que l'oxydation se produit à haute température, et les contraintes sont souvent mesurées à température ambiante.
- Les contraintes d'origine mécanique dues aux transformations de phases durant la croissance de l'oxyde.

Il existe plusieurs techniques non destructives pour déterminer le niveau et la distribution des CR dans des matériaux cristallins. Les principales méthodes utilisées dans l'analyse des contraintes dans les films peuvent être classées en deux catégories [Lodini et Perrin, 1996] :

- Les méthodes diffractométriques, comme la diffraction des rayons X (DRX) ou des neutrons,
- Les méthodes non diffractométriques : par exemple, la méthode de la flèche fondée sur les déformations d'un substrat recouvert d'une couche.

Pour la plupart des méthodes, le principe est de mesurer les déformations, puis de les relier aux contraintes à l'aide des équations de l'élasticité. Le choix des modules d'élasticité modifie donc les valeurs des contraintes internes.

Le Tableau II-3 regroupe quelques résultats disponibles dans la littérature sur les valeurs des contraintes résiduelles dans les couches de zircane formées sur le Zr ou sur ses alliages et tirées d'un bilan réalisé par Guerain et al. [2015].

II.2. Systèmes couche/substrat : couches de ZrO₂

Auteurs	T (°C)	Substrat	Milieu oxydant	e_{ox} (μm)	$\langle\sigma_{res}\rangle$ (GPa)	Méthode de mesure
Polatidis et al. [2013]	360	Zy-4	Eau		-1,5	DRX Sync.
Kim et al. [2011]	450	Zr	Vapeur		-0,5 ; -4,5	Courbure
Béchade et al. [1998, 2000]	400	Zy-4 / M5	Vapeur		-0,1 ; -1,4	DRX
		Zy-4			-0,4	
Pétigny et al. [1998, 2000]	470	Zy-4	Vapeur	1 à 8	-0,5	DRX
		M5	Oxygène		-1	
Beie et al. [1994]	420	Zy-4	Vapeur		-1,5	DRX
Garzarolli et al [1991]	400	Zy-4	Vapeur		-0,2 ; -0,9	Courbure
Antoni-Le Guyadec [1990]	450	Zy-4	Oxygène	5	-3	Déflexion
Roy et Burgess [1970]	500	Zy-2	Oxygène	4	-1,4 à -1,7	Déflexion
		Zr		1,5	-0,8	
Bradhurst et Heuer [1970]	500	Zy-2	Oxygène	5	-0,6	Courbure

Tableau II-3. Valeurs des contraintes résiduelles moyennes présentes dans la couche d'oxyde, DRX Sync : le rayonnement X est issu d'un synchrotron, T est la température d'oxydation, $\langle\sigma_{res}\rangle$ est la moyenne des contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde, e_{ox} est l'épaisseur de la couche d'oxyde [Guerain et al. 2015]

Les valeurs des contraintes déterminées sont très différentes d'un auteur à l'autre mais elles sont toutes de compression ; elles varient de -0,2 GPa à -4,5 GPa. Les milieux oxydants et les techniques expérimentales ne sont pas les mêmes, les modules d'élasticité choisis ne sont pas toujours précisés. Les résultats de Pétigny et al. [1998, 2000] ont montré que les contraintes dans les couches de zirconium formées sur M5 sont supérieures en valeur absolue, aux contraintes dans les couches formées sur le Zy-4 dans les mêmes conditions d'oxydation (voir Figure II-14). Ces auteurs montrent aussi que les contraintes dans les couches de zirconium formées sur Zy-4 sont supérieures, en valeur absolue, aux contraintes dans les couches formées sur le Zr1%Nb-O (voir Figure II-15). Les résultats de Béchade et al. [1998, 2000] sont un peu différents, mais indiquent qu'au-dessus d'une épaisseur de 1 μm, la contrainte moyenne dans les couches formées sur Zy-4 est plus faible, en intensité que dans les couches formées sur M5.

Les résultats obtenus sur Zy-2 par Roy et Burgess [1970] et Bradhurst et Heuer [1970], pour le même milieu oxydant et à une température qui n'est que de 30°C supérieure à celle de Pétigny et al. [1998, 2000], sont également représentés sur la Figure II-14. On peut voir sur cette figure qu'en valeur absolue, la contrainte moyenne obtenue sur Zy-2 est inférieure à celle obtenue sur M5 mais supérieure à celle obtenue sur Zy-4.

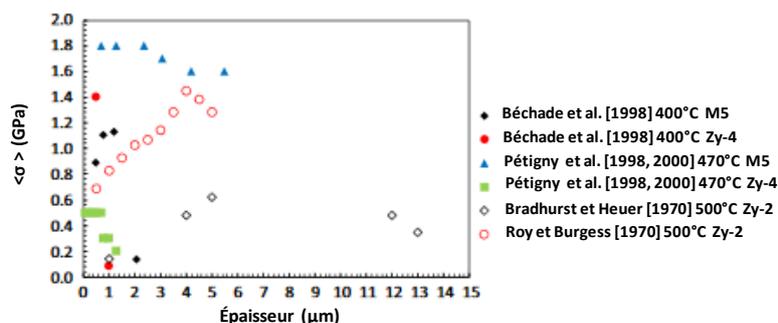


Figure II-14. Évolution de la valeur absolue des contraintes moyennes de compression en fonction de l'épaisseur des couches formées sur Zy-2, Zy-4 et M5 [Guerain et al. 2015]

Sur la Figure II-14, on note aussi l'évolution de la valeur absolue des contraintes résiduelles avec l'épaisseur de la couche. Cette évolution n'est pas la même pour tous les auteurs : certains trouvent une augmentation assez forte suivie d'une tendance à la diminution [Roy et Burgers 1970]. Cependant, il existe toujours une épaisseur critique au-delà de laquelle l'intensité des contraintes chute. Sur la Figure II-15, pour l'oxyde développé sur le Zy-4, les contraintes résiduelles augmentent en intensité avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à 2 μm , puis diminuent jusqu'à environ 6,5 μm où elles se stabilisent. Le même phénomène est observé pour l'alliage Zr1%Nb-O.

Ce type d'évolution est bien reproduit par le modèle proposé par Tao et al. [2014] pour les contraintes de croissance. Ils prennent en compte les déformations viscoplastiques dans le substrat et dans la couche, les déformations thermiques et une déformation de croissance proportionnelle à l'épaisseur de la couche.

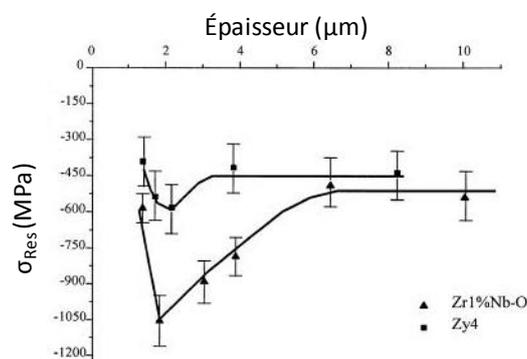


Figure II-15. Évolution des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur des couches formées sur Zy-4 et Zr1%NbO à 470°C [Pétigny et al. 2000]

Les contraintes résiduelles sont égales aux contraintes de croissance, σ_{gr} , additionnées des contraintes d'origine thermique, σ_{ther} , qui se développent au refroidissement du système :

$$\sigma_{res} = \sigma_{gr} + \sigma_{ther} \quad (\text{II.8})$$

Les contraintes thermiques ne dépendent que des propriétés thermo-mécaniques du substrat et du film ainsi que de la variation de température. En supposant ces propriétés indépendantes de la température et un refroidissement n'engendrant que des déformations élastiques, les contraintes se calculent aisément. On déduit alors souvent les contraintes de croissance de ces calculs et de la mesure des contraintes résiduelles. Néanmoins, des évaluations directes de contraintes de croissance ont parfois été réalisées.

Pétigny et al. [2000] ont mesuré les contraintes de croissance dans des couches de zirconium formées sur du Zr-1NbO et du Zy-4 recristallisé à 743 K à partir de mesures par Diffraction des Rayons X (DRX) (Figure II-16). On remarque que les couches de zirconium sont effectivement dans un état mécanique de compression et que la contrainte varie entre -0,5 et -2 GPa environ selon le substrat. On note qu'il ne s'agit pas simplement des résultats de contraintes résiduelles (Figure II-15) auxquelles on a retiré des contraintes thermiques car dans ce cas, les courbes seraient similaires mais translatées le long de l'axe des contraintes. Néanmoins, les incertitudes de mesure sont élevées.

Antoni-Le Guyadec a mesuré les contraintes de croissance par la méthode de la déflexion. Ces

résultats seront utilisés par Parise et al. [1998] (voir plus loin).

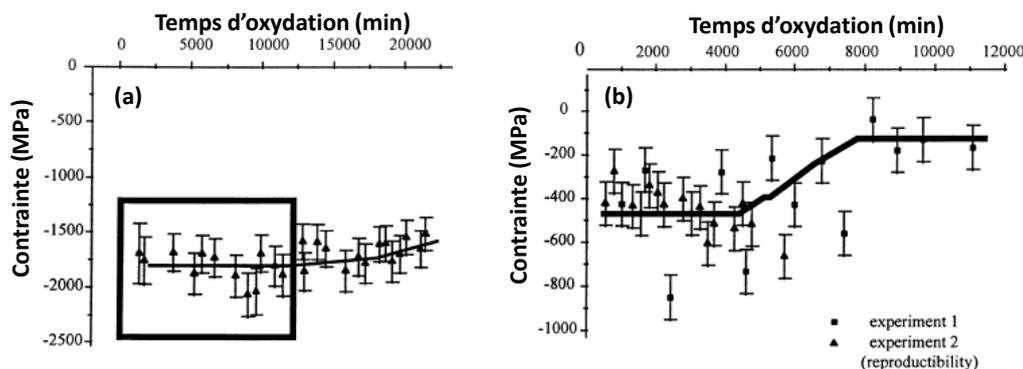


Figure II-16. Évolution de la contrainte de croissance dans la couche d'oxyde formée sur différents alliages du Zirconium : a) Zr-1NbO et b) Zy-4 [Pétigny et al. 2000]

Le rapport de Pilling et Bedworth (PBR, le rapport entre le volume molaire de l'oxyde sur celui du substrat) est communément considéré comme responsable de la génération de contraintes dites « de croissance » d'une couche d'oxyde sur son substrat métallique. D'après les travaux de Pilling et Bedworth [1923], un PBR inférieur à 1 signifie que la couche d'oxyde sera soumise à des contraintes mécaniques de traction. À l'inverse, un PBR supérieur à 1 entraîne des contraintes de compression dans la couche.

Pour le système ZrO₂/Zr, le PBR varie entre 1,5 et 1,56 selon les études [Zhilyaev et al. 1999]. Si on considère une transformation isotrope, le calcul des contraintes de croissance conduit à plusieurs dizaines de GPa, ce qui est inacceptable et ne correspond pas aux mesures de déflexion en cours de croissance [Parise et al. 1998].

Parise et al. [1998] ont déterminé un tenseur de déformation de croissance en modélisant la déflexion d'une lame de Zy-4 au cours de son oxydation mesurée par Antoni-Le-Gyuadec [1990]. L'interface métal/substrat est dans le plan (x,y). La comparaison avec l'expérience leur a permis de proposer un tenseur de déformation de croissance anisotrope : $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 0,005$ et $\epsilon_{zz} = 0,54$. Cela suppose que ce tenseur de déformation s'applique de façon homogène sur toute la couche pour des épaisseurs de couche variant entre 0,5 et 3 μm . Dans l'état, ce résultat n'est pas compatible avec la proposition utilisée de Tao et al. [2014] d'une déformation de croissance qui dépend de l'épaisseur de la couche. Par contre, on peut retenir que le tenseur de transformation métal \rightarrow oxyde est anisotrope ; celui-ci pourrait en fait comporter des termes dépendant de la durée de l'oxydation.

En réalité, on peut penser qu'il existe un gradient de contraintes dans l'épaisseur de la couche. Busser [2009] a modélisé l'apparition d'un gradient de contraintes dans la couche d'oxyde. Pour cela il a utilisé la schématisation explicitée à la Figure II-17. Du fait des déformations irréversibles associées aux déformations viscoplastiques, les dimensions du substrat augmentent. Par conséquent, la déformation de croissance dans les couches apparues dans des instants précédents décroît, tandis que l'oxyde nouvellement formé à l'instant t est toujours soumis à une forte contrainte de compression due au tenseur de transformation métal \rightarrow oxyde. L'épaisseur de l'oxyde augmentant, les couches qui se sont formées au début du processus et qui se trouvent proches de la surface libre,

sont soumises à une contrainte de compression de plus en plus faible, voire même à une contrainte de traction.

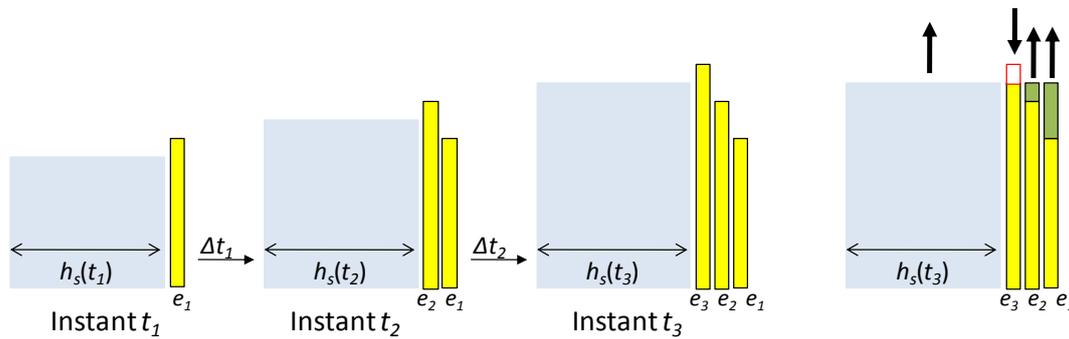


Figure II-17. Génération du gradient de contraintes dans le film d'oxyde à croissance interne due aux déformations viscoplastiques dans le métal, e_i l'épaisseur de la couche d'oxyde créée à l'instant t_i , h_s l'épaisseur du substrat [Busser 2009]

La décroissance des contraintes de compression dans la couche est souvent associée à la décroissance de la fraction volumique de $ZrO_2 \cdot q$. La décroissance des contraintes de compression déstabiliserait la phase quadratique autorisant la transformation de la phase quadratique en phase monoclinique.

Des mesures par spectroscopie Raman ont été effectuées par Godlewski et al. [2000] et Bouvier [2000] sur les couches de zircon formées sur du Zr-1NbO et du Zy-4 par oxydation dans l'eau sous pression. Un très fort gradient de contraintes est révélé dans la couche d'oxyde. L'évolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur d'oxyde pour différentes durées d'oxydation (en pré-transition) est représentée à la Figure II-18. On peut remarquer que les couches sont effectivement dans un état mécanique de compression, que la contrainte est maximale à l'interface oxyde/métal, qu'elle varie entre -1 et -1,5 GPa et que le gradient de contrainte est localisé et peut atteindre 2 GPa/ μm .

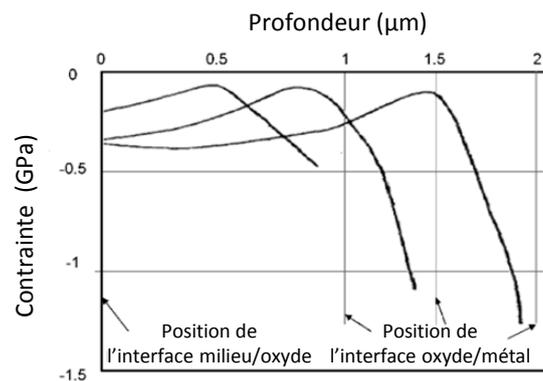


Figure II-18. Distribution spatiale de la contrainte à travers une couche de zircon formée par oxydation de Zy-4 à 360°C en eau pure à différents temps d'oxydation (25, 50 et 75 jours) [Godlewski et al. 2000]

Polatidis et al. [2013] ont mesuré le niveau de contraintes résiduelles dans les couches d'oxyde formées en autoclave à 360°C sur le Zy-4, à partir des mesures de diffraction des rayons X issus d'un rayonnement synchrotron sur les films de zircon. Ils suspectent un gradient de contraintes dans les couches mais leurs mesures ne sont pas assez précises pour affirmer l'existence de ce gradient.

II.2.5. Contraintes résiduelles dans les couches de ZrO₂ déposées

Les contraintes de croissance dans les couches déposées dépendent de leur composition chimique ainsi que de la méthode de dépôt utilisée et des conditions de dépôt qui influencent l'apport de la matière et sa diffusion dans la couche préformée. Différentes théories existent à ce sujet. On peut citer la théorie de Volmer-Weber pour laquelle on suppose que la croissance du film s'effectue par îlots qui coalescent : la germination de la phase condensée s'effectue tout d'abord sous forme de petits clusters distincts sur la surface du substrat puis avec l'arrivée d'autres atomes, les clusters grossissent en îlots qui viennent en contact et finalement coalescent pour former un film continu [Marty et Andrieu 1996]. Des simulations de l'évolution des contraintes sont proposées pour ce mécanisme : elles indiquent que les contraintes de traction apparaissent au stade de coalescence suivi d'un état stationnaire de compression ou de traction [Tello et Bower 2008, Yu et Thompson 2014]. L'état stationnaire dépend des propriétés du matériau de la couche et de la vitesse de croissance de la couche.

L'évolution des contraintes résiduelles dans les films d'oxydes déposés a fait l'objet de divers travaux [Hanabusa et al. 2004, Zhao et al. 2002, Jouilli 2011, Chen 2011, Bernard 2004, Benali 2007].

Jouilli [2011] a évalué l'état de contrainte dans les couches de zircone déposée par MOCVD sur le silicium à partir des mesures de diffraction des rayons X. Il trouve que le niveau de contraintes résiduelles diminue progressivement avec l'augmentation de la température du substrat : il passe de 500 MPa à -200 MPa pour des températures allant de 600°C à 950°C (Figure II-19). L'auteur attribue cette diminution des contraintes résiduelles à l'augmentation de la taille des cristallites avec la température du substrat ; cette augmentation induit une transformation de phase quadratique → monoclinique responsable de la génération de contraintes de croissance due à la variation du volume lors de la transformation de phase.

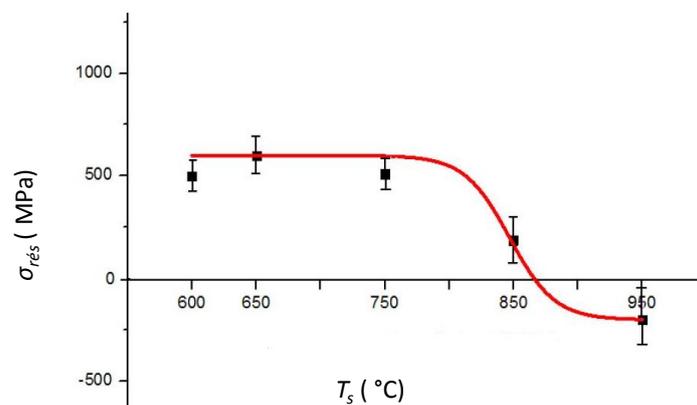


Figure II-19. Évolution des contraintes résiduelles dans les films de zircone en fonction de la température du substrat de silicium, T_s [Jouilli 2011]

Chen et al. [2011] se sont intéressés au gradient de contraintes dans les couches de ZrO₂ obtenues par dépôt MOCVD à 630°C sur un substrat de silicium. En variant le débit du précurseur (type A : 0,06 g/h.cm², type B : 0,12 g/h.cm² type C : 0,24 g/h.cm²), ces auteurs mesurent un gradient de contraintes résiduelles dans les couches de ZrO₂ pour tous les échantillons, comme le montre la Figure II-20. Les couches sont en traction à l'extrême surface des films, puis passent en compression à partir d'une certaine profondeur (environ 0,6 µm pour le type A, 0,8 µm pour le type B et 1 µm

pour le Type C). Le gradient est de l'ordre de 600 MPa/ μm . Ces mesures sont cohérentes avec la forme de « chips » que prennent les éléments de dépôts qui se détachent du substrat.

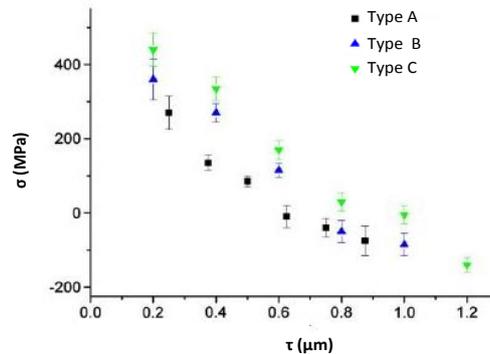


Figure II-20. Distribution des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur de pénétration pour les échantillons de type A, B et C [Chen et al. 2011]

II.3. Endommagements des couches

II.3.1. Généralités

Dans ce paragraphe, nous présentons les différents types d'endommagement des couches et les mécanismes proposés dans la littérature. Nous débutons par l'endommagement observable après le processus de croissance en l'absence de chargement extérieur. Une attention particulière est portée au cas des couches d'oxydation du Zr et de ses alliages. Puis, nous traitons les caractérisations de résistance mécanique des couches et plus particulièrement les essais de multi-fissuration. L'adhésion des couches est simplement évoquée par le biais de l'écaillage. Nous traitons donc essentiellement de l'endommagement de couches adhérentes.

II.3.2. Endommagement issu du processus de croissance des couches

En l'absence de sollicitations extérieures, on peut observer du faïençage sur la couche à l'issue du processus de croissance. Ce mode de rupture est dû à un état de contrainte biaxial. Kupsta et al. [2011] trouvent, dans le cas de dépôt par PVD de TiO_2 , que plus la température du substrat est élevée lors du dépôt, moins le faïençage est visible (Figure II-21). Cela suggère que le faïençage ne se produit pas au refroidissement mais lors de la croissance de la couche et que la température du substrat favorise la diminution des contraintes de croissance probablement par fluage du substrat. La sollicitation étant biaxiale, voire équibiaxiale si les propriétés sont isotropes dans le plan de la couche, les fissures s'amorcent selon des directions variées. Leur extension et leurs interactions provoquent le motif de rupture typique du faïençage, comme la modélisation par des éléments finis étendus peut le montrer [Liang et al. 2003].

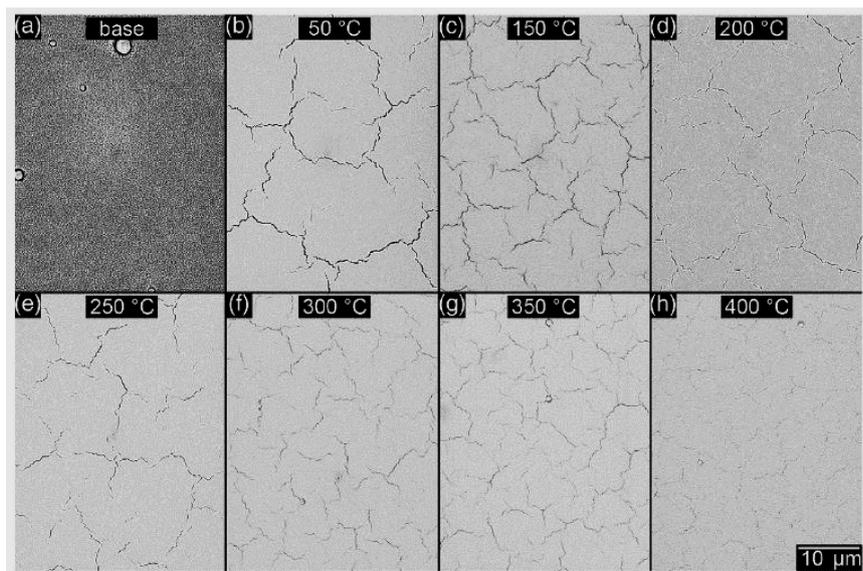


Figure II-21. Métal de base et morphologie des films de TiO_2 d'épaisseur 400 nm déposés par PVD sur Si à différentes températures [Kupsta et al. 2011]

La Figure II-21 montre des fissures ouvertes, mais on peut aussi observer des fissures fermées dans le cas de contraintes de compression, et également de l'écaillage. Evans et Lobb [1984] et Hu et Evans [1989] ont proposé deux processus d'endommagement impliquant des contraintes de compression et conduisant à de l'écaillage comme expliqué sur la Figure II-22 : cas I) rupture du film puis décohésion, cas II) décohésion puis rupture du film. Pour que la décohésion se produise en premier, il faut faire intervenir des imperfections d'interface (en terme de composition et donc de propriétés) car une interface parfaite et plane soumise à des contraintes homogènes dans son plan n'est pas sollicitée. Le cas I correspond à une forte adhésion de la couche sur le substrat, et le cas II, à une faible adhésion. Un cas intermédiaire est proposé par Bernouilli et al. [2015] lorsque le film est fragile : dans le cas II, on peut observer une rupture au centre de la partie décollée. Une ondulation de l'interface amplifie ces phénomènes [Caliez 2001].

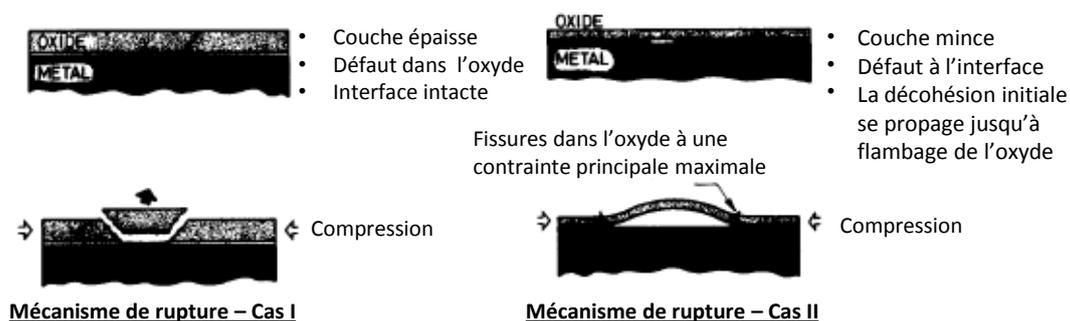


Figure II-22. Mécanisme d'écaillage d'une couche en compression (adapté de [Hu et Evans 1989])

D'autres types d'endommagement peuvent être observés après la croissance d'une couche. Dans le cas de l'oxyde qui se développe sur le Zr et ses alliages, deux types d'endommagement sont identifiés selon l'épaisseur de la couche (Figure II-23). Des fissures latérales, parallèles à l'interface métal-oxyde sont observées en couches périodiques [Parise et al. 1998, Yilmazbayhan et al. 2005, Motta et al. 2008, Ni et al. 2011, Tran 2011, Wang 2011, Dali et al. 2012]. Pour des épaisseurs plus

importantes, de quelques dizaines de μm , des fissures perpendiculaires à l'interface métal-oxyde apparaissent [Bradhurst et al. 1970, El Kadiri et al. 2015]. On note qu'elles ne se développent pas jusqu'à l'interface, ce qui laisse supposer qu'il existe un gradient de contrainte dans la couche, avec une contrainte en tension à la surface et en compression à l'interface [Bradhurst et al. 1970]. En effet, pour le cas d'un film rigide de propriétés homogènes soumis à un état de contrainte homogène, disposé sur un substrat plus souple, le taux de restitution d'énergie augmente avec la profondeur de la fissure dans la couche : une fissure qui s'amorce à la surface, se propage jusqu'à l'interface (annexe H et [Gecit 1979]). On doit noter que la présence de fissures latérales peut modifier la progression de la fissure transversale.

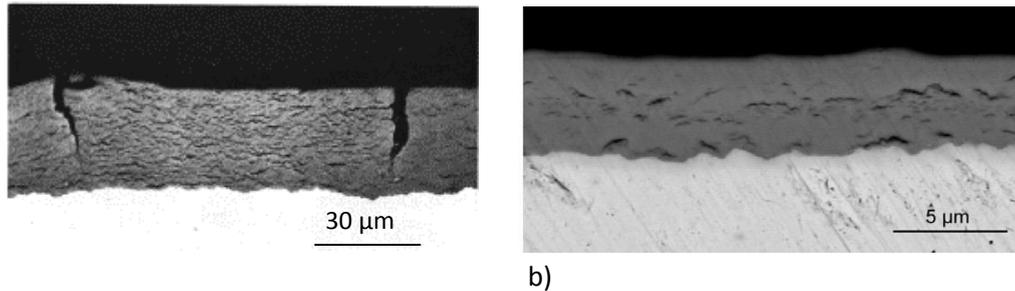


Figure II-23. a) Cliché MEB d'une couche d'oxyde de 30 μm formée sur Zy-2 [Bradhurst et al. 1970] ; b) Couche d'oxyde formée sur Zy-4 après 63 jours sous vapeur d'eau et sous une pression de 10 MPa [Dali et al. 2012]

Nous nous intéressons plus particulièrement aux fissures latérales qui apparaissent pour des épaisseurs de couche de l'ordre de 1-2 μm . La présence des microfissures latérales observées post-oxydation, semble associée à l'accélération de la cinétique d'oxydation de Zr et de ses alliages (voir paragraphe II.2.2). Elles diminuent potentiellement la durée de vie des gaines de combustible. Par conséquent, il est important de prédire les origines de ces microfissures. L'apparition de ces fissures est liée à l'état de contrainte dans la couche d'oxyde. Mais de nombreuses études citées précédemment montrent que la couche d'oxyde est dans un état macroscopique de compression de quelques 100 MPa à quelques GPa (voir paragraphe II.2.4) et parallèle à l'interface. Comme nous l'avons déjà évoqué, ceci est défavorable à la création de telles fissures si on considère le cas d'un matériau homogène, de contraintes homogènes et d'une interface plane. Pour développer des fissures latérales, il faut avoir des contraintes de traction perpendiculaires au plan de l'interface. Physiquement cela n'est possible que si on a des hétérogénéités dans le système, soit des hétérogénéités de composition, soit des hétérogénéités géométriques.

Qin et al. [2007] pensent que c'est la transformation de phase de ZrO_2 quadratique à ZrO_2 monoclinique qui va générer l'endommagement du système. En effet, lors de l'oxydation du zirconium, c'est la phase de ZrO_2m qui est majoritaire dans les couches d'oxydes, mais on trouve aussi ZrO_2q avec un gradient de composition et une concentration plus forte à l'interface métal-oxyde. Comme on l'a déjà précisé, si la concentration en phase quadratique décroît, cela indique que la ZrO_2q se transforme en ZrO_2m . Or cette transformation produit des contraintes car ZrO_2m a un volume molaire plus élevé que ZrO_2q . Ces contraintes conduiraient donc à la fissuration de la couche.

Les contraintes à l'échelle cristalline peuvent également constituer une source d'hétérogénéité. Des calculs d'agrégats polycristallins de zircone soumis à de la compression équi-biaxiale ont été réalisés [Yao 2012]. Différentes formes de grains ont été testés : équiaxes ou colonnaires (Figure II-24). Les

volumes élémentaires sont soumis à de la compression équi-biaxiale dans les directions x et y de l'ordre de 2 GPa, ce qui correspond à des contraintes internes dans une couche sur un substrat avec un plan d'interface (x,y) . Les résultats montrent que des contraintes normales σ_{zz} se développent dues aux incompatibilités des déformations cristallines ; elles peuvent atteindre 300 MPa (Figure II-25). Ces contraintes peuvent donc provoquer des microfissures qui seraient des amorfes à la fissuration latérale. Il n'y a pas d'effet morphologique car dans ces calculs seules les incompatibilités de déformation dues aux orientations cristallines des grains voisins interviennent dans l'évaluation des contraintes. Cependant, la morphologie peut intervenir dans l'endommagement car l'orientation ou la taille des défauts qui provoquent la rupture peuvent être liées à cette morphologie.

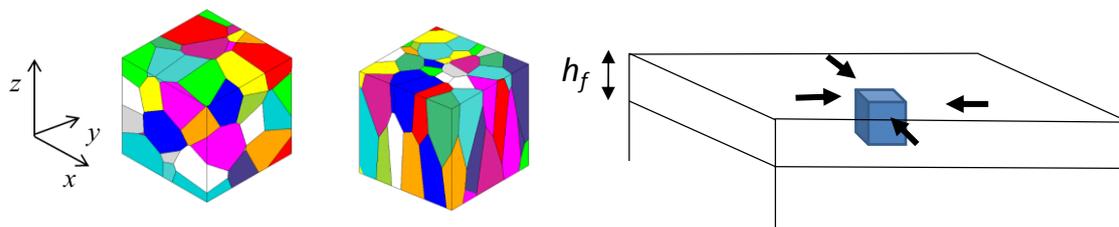


Figure II-24. Géométrie d'un agrégat de 64 grains équiaxes et colonnaires, chaque couleur correspond à un grain [Yao 2012, Berdin et al. 2013]

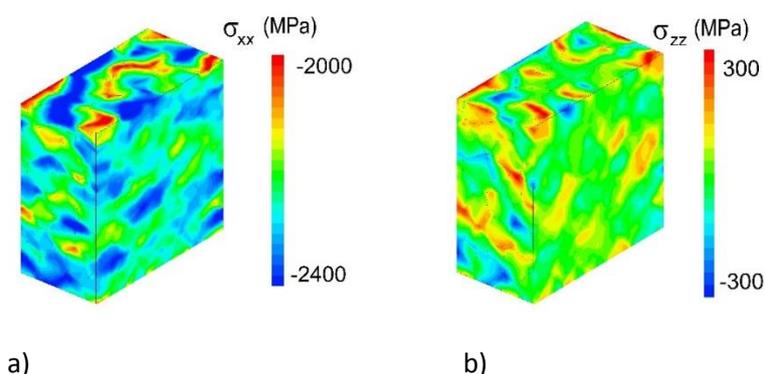


Figure II-25. Micro contraintes dans un agrégat de ZrO_2m (coupe à $x = 0,5$) présentant une texture de fibre d'axe $z = a$; a) contraintes σ_{xx} parallèles à l'interface ; b) contraintes σ_{zz} perpendiculaires à l'interface [Berdin et al. 2014]

En fait, l'origine des fissures latérales est généralement associée à l'ondulation du front d'oxydation. Ces fissures sont souvent positionnées au-dessus des ondulations de l'interface (Figure II-23.a), ce que montrent bien Ni et al. [2011] par tomographie X. Elles apparaissent à l'interface métal-oxyde ou à environ 50 à 200 nm de l'interface.

L'ondulation de l'interface modifie l'état de contraintes local. Cette hypothèse a été étudiée par Parise et al. [1998] et plus récemment par Vermaak et al. [2013] dans le cas de l'oxydation des alliages de Zr, mais aussi par Caliez pour les barrières thermiques [Caliez 2001]. Pour évaluer les contraintes dans le système couche-substrat, Parise et al. [1998] utilisent un calcul par éléments finis en 2D axisymétrique dans lequel l'ondulation de l'interface métal-oxyde est prise en compte (Figure II-26). L'état de contrainte moyen dans la couche est de type compression, parallèle à l'interface moyenne : il est calculé à partir des déformations de croissance dues au changement de volume

molaire entre le métal et l'oxyde déterminé dans ce même article de Parise (voir paragraphe II.2.4). La géométrie de l'interface modifie localement l'état de contrainte : alors qu'en moyenne il n'y a pas de contrainte perpendiculaire à l'interface, les résultats montrent qu'en haut de l'ondulation, le matériau est soumis à une forte contrainte de traction (Figure II-27); cette contrainte de traction de 1 GPa peut provoquer la fissuration latérale.

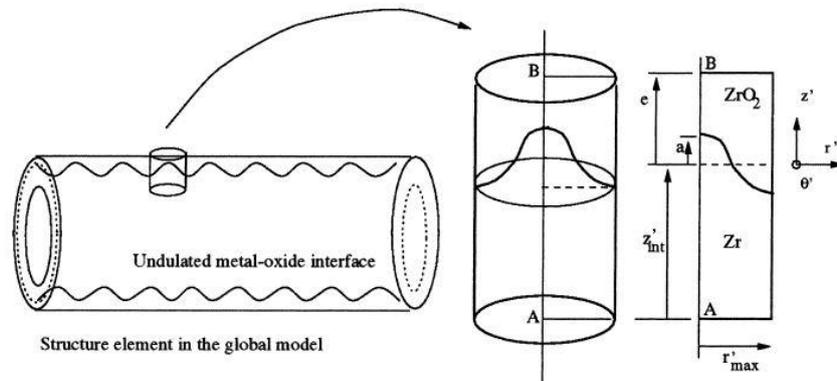


Figure II-26. Schéma de la démarche de modélisation de l'effet de l'ondulation d'interface sur l'état de contraintes local dans le travail de Parise et al. [1998]

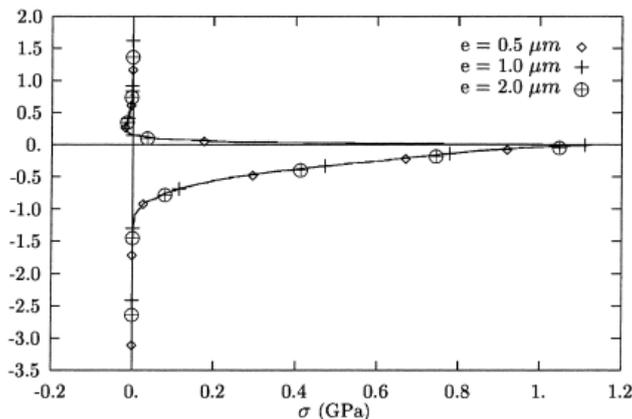


Figure II-27. Evolution de la contrainte d'ouverture de l'interface, le long de l'axe de symétrie [Parise et al. 1998]

Dans le cadre d'un travail antérieur à cette thèse [Djuidje 2014], nous avons repris ce type de calcul en testant l'effet de la texture cristallographique sur l'état de contraintes et l'influence d'une couche de ZrO_2 à l'interface métal-oxyde.

Nous avons testé deux textures cristallographiques de l'oxyde : les textures de fibre ($\bar{2}01$) et ($\bar{6}01$), conformément aux résultats de la littérature concernant la texture cristallographique (l'axe a de la maille monoclinique est le plus long dans cette notation des plans). Nous avons utilisé la loi de comportement viscoplastique de Chaboche implémentée dans le code de calculs par éléments finis Cast3M et le chargement est le tenseur de déformation PBR de Parise et al. [1998]. Les résultats indiquent qu'il n'y a pas d'effet de la texture cristallographique sur la contrainte normale à l'interface. Cette contrainte est maximale au début du chargement, et non quelques temps après, contrairement à ce que trouvent Vermaak et al. [2013].

Certains auteurs notent que les fissures transversales se développent à 50-200 nm de l'interface [Ni et al. 2011], ce qui pourrait correspondre à l'épaisseur d'une couche riche en ZrO_{2q} présente à l'interface métal-oxyde. Nous avons donc étudié l'effet mécanique d'une telle couche sur les états de contraintes au-dessus de l'ondulation, en supposant que la couche à l'interface est composée uniquement de ZrO_{2q} surmontée d'une couche de ZrO_{2m} . Si les contraintes dans le plan de l'interface moyen sont modifiées, ce n'est pas le cas des contraintes perpendiculaires à l'interface : à l'échelle de l'ondulation, on ne trouve pas d'effet de la couche de ZrO_{2q} sur la fissuration transversale.

Par la suite, nous avons pris en compte les hétérogénéités cristallines et l'hétérogénéité due à l'ondulation de surface en positionnant un agrégat polycristallin au-dessus de l'ondulation. En fait, nous avons appliqué sur le contour de l'agrégat, l'état de contrainte macroscopique trouvé au-dessus de l'ondulation (Figure II-28). Pour prendre en compte la présence d'une couche de ZrO_{2q} proche de l'interface, la moitié « basse » de l'agrégat est constituée de monocristaux de ZrO_{2q} avec une texture isotrope (voir le tenseur des modules d'élasticité du monocristal de l'éq. (II.4)). La partie haute est constituée de cristaux de ZrO_{2m} orientés avec une texture de fibre $(\bar{6}01)$. Les isovaleurs de σ_{zz} sont présentées sur la Figure II-29. On note des valeurs localement plus élevées dans la partie constituée de ZrO_{2q} , ce qui pourrait favoriser l'amorçage de la fissuration latérale.

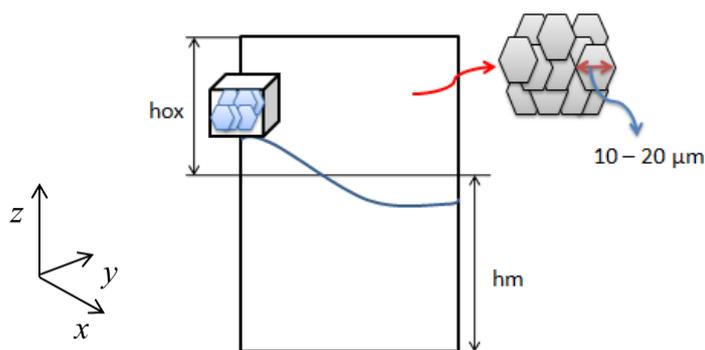


Figure II-28. Représentation de l'agrégat au-dessus de l'ondulation [Djuidje 2014]

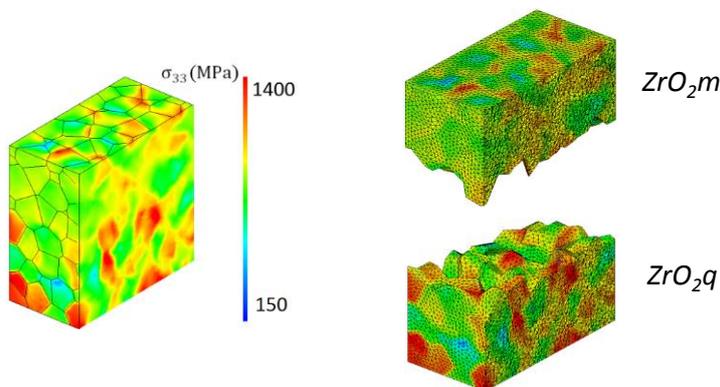


Figure II-29. Isovaleurs de $\sigma_{33} = \sigma_{zz}$ (en coupe à $x = 0,5$) d'un agrégat, composé d'une couche ZrO_{2m} texturée $(\bar{6}01)$ et d'une couche de ZrO_{2q} isotrope, sollicité par l'état de contrainte trouvé en haut d'une ondulation [Djuidje 2014]

II.3.3. Caractérisation de la résistance mécanique des couches-multifissuration

Pour étudier la résistance mécanique des couches, différents tests peuvent être utilisés. On s'intéresse ici à des tests caractérisant le comportement en volume de la couche et sa fissuration transverse (perpendiculaire à l'interface). Le comportement de l'interface n'est pas abordé, même si celui-ci peut avoir un rôle, en particulier pour l'apparition de l'écaillage. En effet, ce phénomène peut être en compétition avec la fissuration transverse de la couche.

On peut étudier la résistance mécanique des couches en réalisant des essais de microdureté. Les essais de dureté Vickers produisent des fissures amorcées aux coins de l'indenteur. Des analyses adaptées, permettent de déterminer la ténacité de la couche. La difficulté est alors d'éliminer l'effet du substrat lorsque les couches sont minces par rapport à la profondeur de l'empreinte réalisée. Bernard et al. [2007] ont utilisé cette technique pour déterminer la ténacité de couches de ZrO_2 déposées par MOCVD sur un substrat de Si. Ils trouvent $3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ pour un film composé de ZrO_2 et de ZrO_2 d'environ 200 nm.

De nombreux auteurs ont étudié la résistance mécanique des couches fragiles sur des substrats ductiles par des essais de multifissuration : il s'agit de mettre la couche en extension soit par un essai de traction [Yanaka et al. 1999, Vallino et al. 2000, Xie et Tong 2005, Mc Guigan et al. 2003, Ahmed et al. 2011] soit par un essai de flexion [Nagl et al. 1993, Bernard et al. 2002, Fu et al. 2013]. Le processus d'endommagement de la couche au cours du chargement en traction peut être décrit en quatre étapes (Figure II-30) :

- le substrat est dans sa phase élastique et aucune fissure n'est présente,
- quelques fissures apparaissent, perpendiculaires à la direction d'extension ; c'est le stade de l'amorçage ; on définit ϵ_{fis} , la déformation macroscopique à l'amorçage,
- les fissures se multiplient, la distance entre les fissures diminue lorsque la déformation imposée au substrat augmente. La distance entre les fissures atteint une valeur limite, souvent appelée la distance à saturation, d_{sat} , pour une déformation ϵ_{sat} .
- la décohésion de la couche apparaît par flambement local des segments de couche rompue comme le rapportent Bernard et al. [2002] ; des fissures désorientées de 45° ou plus peuvent apparaître et sont le signe de décollement qui sera suivi d'écaillage.

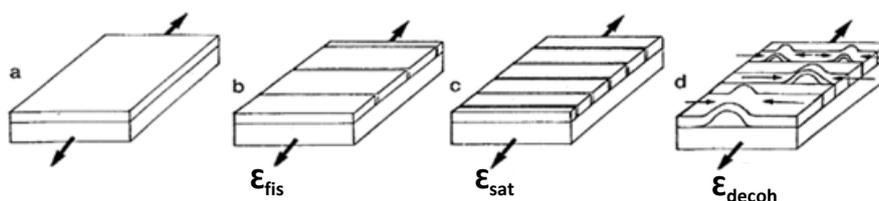


Figure II-30. Multi-fissuration et processus d'écaillage (d'après [Bernard et al. 2002]), ϵ_{fiss} : déformation à l'amorçage de fissure, ϵ_{sat} : déformation à la saturation en fissure et ϵ_{decoh} : déformation à décohésion de fissure

La mesure de la déformation à l'amorçage doit permettre d'évaluer la résistance mécanique de la couche, si l'état mécanique initial de la couche est connu.

Berat [2001] a effectué à 400 °C des essais de traction interrompus sur des couches d'oxyde d'épaisseur 10 μm formées sur des gaines de combustible en Zy-4. Des fissures perpendiculaires à la direction de traction apparaissent, puis de l'écaillage se produit (Figure II-31). Les contraintes de rupture transversales calculées sans tenir compte des contraintes résiduelles, varient de 800 à 1150 MPa. On doit noter que ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des contraintes calculées par Parise et al. [1998] pour ce qui concerne les contraintes qui se développent au-dessus des ondulations de l'interface et qui sont susceptibles de provoquer la fissuration latérale.

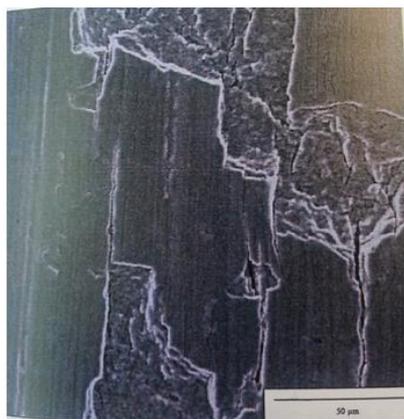


Figure II-31. Fissuration et écaillage d'une couche de zirconium sur gaine de combustible [Berat 2001]

Peu d'essais de multifissuration ont été réalisés sur les couches d'oxydation de Zr et de ses alliages. On trouve des résultats sur d'autres systèmes couche/substrat. Lors des essais de multifissuration, on peut relever la distance inter-fissures en fonction de la déformation macroscopique appliquée ; on peut aussi reporter son inverse, la densité linéique de fissure en fonction de la déformation (Figure II-32). Les résultats expérimentaux montrent que la distance entre fissures diminue très rapidement à partir de la déformation à l'amorçage, ϵ_{fis} , puis atteint une valeur asymptotique, d_{sat} (Figure II-32.a) [Xie et Tong 2005, Jansson et al 2006, Letierrier 2013, Huntz et al. 2006, Zhang et al. 2010, Huntz et al. 2006].

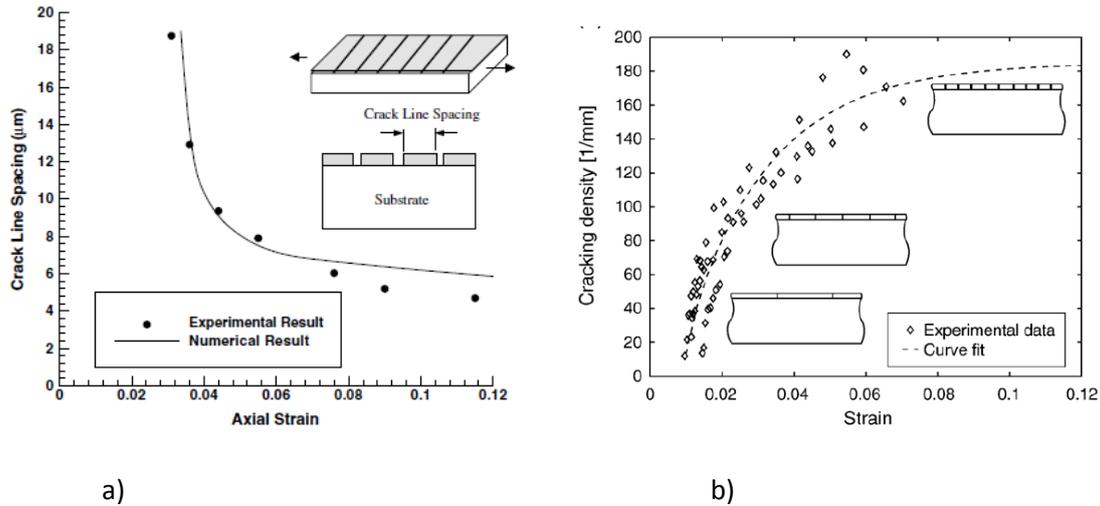


Figure II-32. a) Évolution de la distance entre fissures en fonction de la déformation macroscopique pour Al-Mg/Al₂O₃ [Xie et Tong 2005] ; b) évolution de la densité linéique de fissure en fonction de la déformation macroscopique pour polymère/SiN_x [Jansson et al. 2006]

De nombreux auteurs notent l'évolution de la déformation à l'amorçage en fonction de l'épaisseur du film, h_f : cette déformation diminue lorsque l'épaisseur de la couche augmente [Nairn et Kim 1992, Leterrier 2003, Jansson et al. 2006, Bernouilli et al. 2015]. Leterrier [2003] rapporte différents modèles indiquant que la dépendance de la déformation à l'amorçage avec l'épaisseur de la couche, est du type :

$$\varepsilon_{fis} = K \cdot h_f^{-1/n} \quad (II.9)$$

avec $n=2-4$ selon les modèles et K un paramètre. Ces modèles sont tous basés sur l'application d'un critère de mécanique linéaire de la rupture. Néanmoins, comme le rappelle Nairn et Kim [1992] cette grandeur ne peut pas être caractéristique de la couche car le chargement nécessaire pour rompre la couche dépend des contraintes résiduelles présentes dans la couche, et ces contraintes varient généralement avec l'épaisseur de la couche.

Nagl et al. [1993] présentent des essais de traction sur le système Ni/NiO. Les essais mécaniques sont réalisés à 20°C et à 900°C (à la température d'oxydation). Ils sont comparés à des résultats antérieurs obtenus sur le système Fe/(oxydes de Fe) à 550 °C et à 20 °C. Les auteurs proposent d'expliquer l'amorçage des fissures des couches par la présence de défauts agissant comme des fissures de taille proportionnelle à l'épaisseur des couches. Ainsi, ils posent :

$$\varepsilon_{fis} = \frac{K_{IC}}{E_f Y \sqrt{a}} \quad \text{avec } a = 0,4 h_f \quad (II.10)$$

Avec Y , un facteur géométrique, K_{IC} , la ténacité du matériau de la couche, E_f le module de Young et a la longueur du défaut qui s'exprime en fonction de h_f , la hauteur de la couche. Leurs résultats expérimentaux sont bien représentés par cette relation ; ils trouvent donc une expression équivalente à l'éq. (II.9) avec $n = 2$. Les différences que les auteurs trouvent entre les résultats obtenus à température ambiante et à la température de croissance de la couche, sont expliquées par

II.3. Endommagements des couches

le fluage de la couche lors de l'essai. Ainsi que les auteurs le notent eux-mêmes, ils devraient modifier l'expression en tenant compte des déformations internes ou résiduelles. Ils le font mais dans une expression en contrainte :

$$\sigma_c = \frac{K_{IC}}{Y \sqrt{\pi a}} + \sigma_{int} \quad (II.11)$$

avec σ_{int} , les contraintes internes (résiduelles pour les essais réalisés à température ambiante). Ils trouvent les contraintes internes avec l'ordonnée à l'origine de la courbe $\sigma_c - a^{-\frac{1}{2}}$ (Figure II-33). Ils en concluent qu'elles sont indépendantes de l'épaisseur de la couche. On a vu que ce n'est pas forcément le cas pour les couches de ZrO_2 issues d'oxydation ou de dépôts.

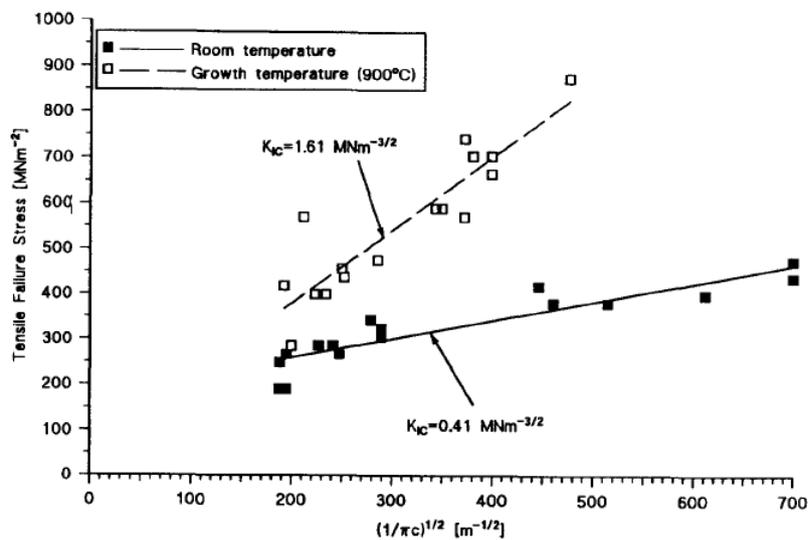


Figure II-33. Contrainte de rupture des couches de NiO sur Ni en fonction de la taille du défaut initiateur de rupture [Nagl et al. 1993]

On s'intéresse maintenant à la distance entre fissures à saturation. Plus l'épaisseur de la couche augmente, plus la distance à saturation (d_{sat}) est importante. Pour une épaisseur donnée (Figure II-34), d_{sat} augmente avec l'augmentation de la température de l'essai.

Des résultats similaires, au moins qualitativement, sont obtenus par Bernard et al. [2002] qui font le même type d'étude sur Ni/NiO avec des couches de 1 à 10 microns. Les auteurs montrent qu'un substrat poli et traité thermiquement permet une meilleure résistance de la couche qu'un substrat à l'état rectifié. Ils trouvent comme Nagl et al. [1993] que d_{sat} augmente avec l'épaisseur de la couche. Ganne et al. [2002] étudient la fissuration du tungstène déposé par PVD sur des substrats en acier. Ils mesurent une valeur de d_{sat} qui augmente avec l'épaisseur de la couche et avec la décroissance de la limite d'élasticité du substrat. Dans ces derniers cas (NiO/Ni et W/acier) des coupes transversales montrent que les fissures s'arrêtent à l'interface couche-substrat (Figure II-35).

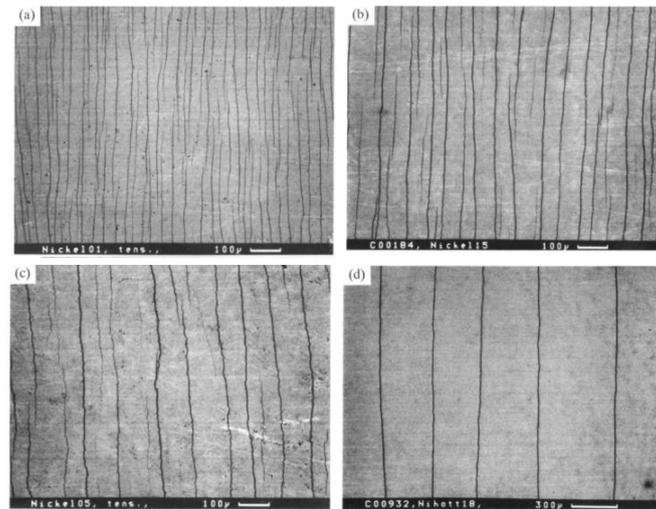


Figure II-34. Surfaces des films de NiO obtenus après une déformation appliquée de 1,12% à différentes températures et pour différentes épaisseurs de couche : a) 20°C, $e_{ox} = 7,5 \mu\text{m}$; b) 20°C, $e_{ox} = 19 \mu\text{m}$; c) 20°C, $e_{ox} = 45\mu\text{m}$; d) 900°C, $e_{ox} = 40 \mu\text{m}$ [Nagl et al. 1993]

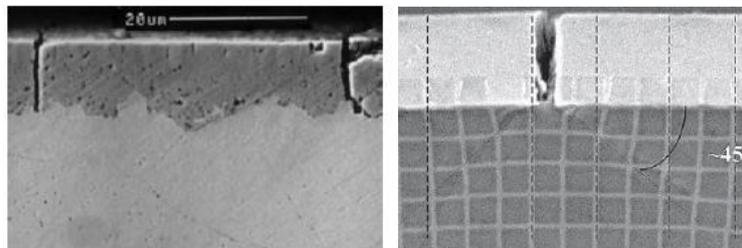


Figure II-35. Fissurations d'une couche de NiO sur Ni [Bernard et al. 2002] (gauche) et d'une couche de W sur l'acier [Ganne et al. 2002] (droite)

Chen et al. [2015] étudient la multifissuration de couches d' Al_2O_3 de 500 nm à 30 microns d'épaisseur sur un substrat d'Al. Ils trouvent aussi que d_{sat} augmente lorsque l'épaisseur augmente.

D'une manière générale, les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature montrent une évolution linéaire de la distance à saturation avec l'épaisseur de la couche sauf ceux de Jansson et al. [2006]. Les résultats peuvent se mettre sous la forme :

$$d_{sat} = A h_f + B \quad (\text{II.12})$$

Les paramètres de cette relation sont donnés dans le Tableau II-4 pour différents résultats de la littérature. On note que les résultats sont assez variés, avec néanmoins une cohérence des résultats de Nagl et al. [1993] et de Bernard et al. [2002] sur le système Ni/NiO dans le cas d'un substrat poli et traité thermiquement à 700 °C pendant 1h00 ; cet état du substrat peut effectivement correspondre à celui utilisé par Nagl et al. [1993] qui indique utiliser un substrat poli à l'état revenu.

L'effet de la température de l'essai est important et conduit à des distances entre fissures plus élevées pour une température d'essai plus élevée. La résistance de la couche peut diminuer avec l'augmentation de la température, et on peut penser que le transfert de charge du substrat vers la couche est moins efficace. La couche est donc moins chargée pour une déformation du substrat donnée, et il n'est plus possible d'atteindre la contrainte nécessaire à la rupture de la couche.

Ces résultats seront comparés à la prédiction donnée par le modèle de « shear-lag » proposé par Hu et Evans [1989] dans le paragraphe suivant.

Référence	système	h_f (μm)	T (°C)	A	B (μm)
[Nagl et al. 1993]	Ni/NiO	5-45	20	2,3	20
	Ni/NiO	5-45	900	10,8	140
	Fe/OxFe	5-40	20	1,8	30
	Fe/OxFe	5-60	550	7,8	70
[Bernard et al. 2002]	Ni rectifié/NiO	1-10	20	8,9	0
	Ni poli/NiO	1-10	20	3,6	5
[Chen et al. 2015]	Al/Al ₂ O ₃	7-30	20	3,8	0
[Ganne et al. 2002]	acier/PVD W	6-30	20	1,9	50

Tableau II-4. Paramètres de la relation entre la distance à saturation en fonction de l'épaisseur du film (éq. (II.14)) pour différents résultats de la littérature

Il existe un autre effet de l'épaisseur de la couche sur la multifissuration : plus l'épaisseur est faible, moins les fissures sont longues et rectilignes [Nagl et al. 1993, Bernouilli et al. 2015]. Pour le cas d'une couche et d'un substrat de comportement élastique linéaire, le taux de restitution d'énergie d'une fissure qui traverse la couche mais pas la largeur de l'éprouvette (Figure II-36), s'exprime ainsi [Xia et Hutchinson 2000] :

$$G = \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} g(\alpha, \beta) \sigma^2 h_f \quad (II.13)$$

avec ν_f , E_f , h_f le coefficient de Poisson, le module de Young et l'épaisseur de la couche, α , β , des paramètres dépendant des rapports des caractéristiques d'élasticité de la couche et du substrat, et σ la contrainte macroscopique d'ouverture de la fissure. Cette expression implique que plus la couche est épaisse, plus G est élevée et plus la variation de G avec la contrainte est élevée. Ainsi la fissure se propagera sous l'effet d'une augmentation de la contrainte d'ouverture d'autant plus faible que la couche est épaisse et vont rapidement apparaître plus longues. L'observation peut également s'expliquer par une ténacité qui diminue lorsque l'épaisseur de la couche augmente ; ceci ne serait pas surprenant pour un matériau fragile pour lesquels il est généralement admis que la rupture s'amorce sur des défauts dont la probabilité de présence augmente avec le volume sollicité.

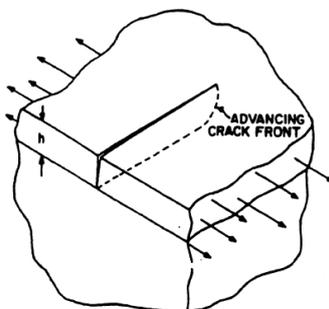


Figure II-36. Schéma d'une fissure qui se propage dans la largeur d'une couche d'épaisseur h [Xia et Hutchinson 2000]

Pour des films de faible épaisseur, on observe parfois des fissures en paquets et non rectilignes [Xie et Tong 2005, Bernouilli et al. 2015]. Les auteurs évoquent la déformation hétérogène des grains du substrat pour expliquer cet endommagement : les fissures apparaîtraient alors au-dessus des grains du substrat favorablement orientés pour la déformation (Figure II-37).

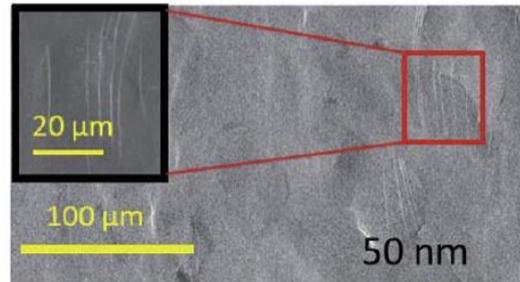


Figure II-37. Fissures localisées sur une couche de diamant de 50 nm sur du Ti et soumis à une extension dans la direction horizontale [Bernouilli et al. 2015]

II.3.4. Multifissuration : modélisation

Lorsque les substrats sont étirés, les couches se fissurent et s'écaillent. Le modèle de « Shear-Lag » initialement développé pour les matériaux composites à fibres courtes est très largement utilisé pour analyser la multifissuration. Il est basé sur l'hypothèse suivante (Figure II-38) : le transfert de charge de la matrice vers la fibre se produit par cisaillement à l'interface fibre/matrice [Kelly et Tyson, 1965].

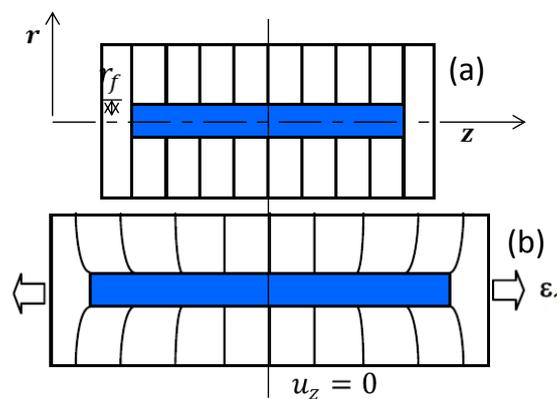


Figure II-38. Représentation du champ de déplacement dans la matrice autour de la fibre : a) Etat initial et b) En extension

Dans le modèle de Kelly et Tyson [1965], la matrice présente un comportement rigide plastique parfait. Nous rappelons les principaux résultats de ce modèle.

En considérant une portion de fibre de longueur dz (Figure II-39) et en écrivant les équations d'équilibre des forces dans la matrice et dans la fibre, on obtient :

$$\begin{cases} 2\pi r \tau \times dz = 2\pi r_f \tau_i \times dz \Rightarrow \tau(r) = \frac{r_f}{r} \tau_i \\ \pi r_f^2 \times d\sigma_f = -2\pi r_f \tau_i \times dz \Rightarrow \frac{d\sigma_f}{dz} = -2 \frac{\tau_i}{r_f} \end{cases} \quad (II.14)$$

où τ et τ_i sont respectivement la contrainte de cisaillement dans la matrice et la contrainte de cisaillement à l'interface, σ_f la contrainte axiale dans la fibre et r_f le rayon de la fibre.

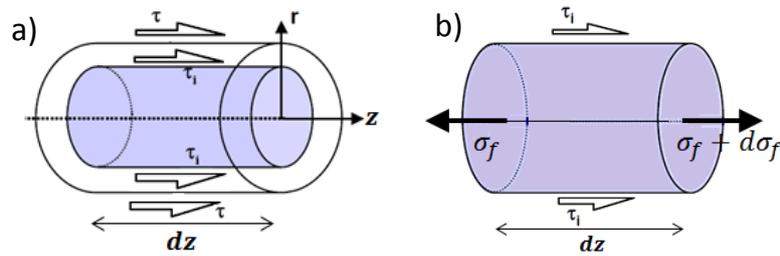


Figure II-39. Equilibre de : a) la matrice en cisaillement et b) une portion de fibre

La matrice est supposée avoir un comportement rigide plastique parfait ; la contrainte de cisaillement vaut donc soit 0, soit $\pm \tau_m$, avec τ_m la limite de plasticité en cisaillement de la matrice. Le transfert de charge est maximal aux bouts de la fibre ; ainsi, la contrainte de cisaillement est extrême aux bouts de la fibre, sur une longueur $qL/2$ où q est un paramètre de chargement lié à la déformation macroscopique de la matrice et L est la longueur de la fibre. En résolvant les eq. (II.14), on obtient pour une demi-fibre :

$$\begin{cases} \sigma_f = \frac{2\tau_m}{r_f} qL & \text{si } 0 \leq z \leq \frac{L}{2} \\ \sigma_f = 2 \frac{\tau_m}{r_f} \left(\frac{L}{2} - z \right) & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

Les profils de contrainte correspondant à ce modèle sont représentés sur la Figure II-40 pour une fibre complète.

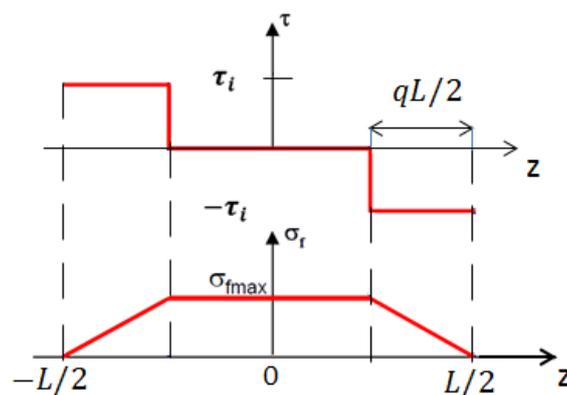


Figure II-40. Modèle de Kelly : profils de contrainte dans la fibre (σ_f) et à l'interface (τ) : cas d'une matrice de comportement rigide plastique parfait

La longueur $qL/2$ est une longueur de transfert de charge ; elle dépend du niveau de chargement. Lorsque la contrainte atteint la contrainte de rupture en traction dans la fibre, σ_c , la fibre rompt. Ce processus se reproduit à chaque augmentation de l'extension de la matrice, jusqu'à l'obtention de fragments de fibre de longueur inférieure à celle du transfert de charge : la contrainte de rupture ne peut plus être atteinte et le processus de fragmentation s'arrête. La distance critique entre fissures

en-deçà de laquelle il ne peut plus y avoir de rupture est la distance L_c (voir Figure II-41) :

$$L_c = q_c \frac{L}{2} = \frac{r_f \sigma_c}{\tau_m} \quad (\text{II.16})$$

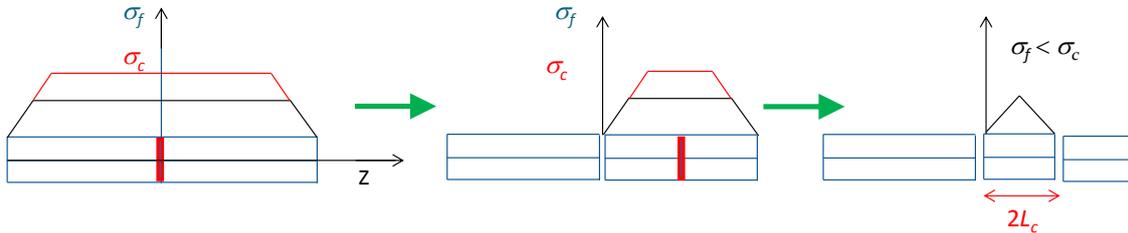


Figure II-41. Représentation schématique du principe de multi-fissuration et de l'existence d'une longueur minimale de segments L_c en fonction de la résistance de la fibre σ_c

Hu et Evans [1989] ont transposé cette démarche au cas de la multifissuration d'une couche mince fragile sur un substrat ductile. Ils ont alors remplacé le rayon de la fibre r_f par l'épaisseur du film h_f . En introduisant la limite d'élasticité en traction simple de la matrice, σ_y , et en supposant que le comportement plastique de la matrice satisfait au critère de von Mises, on écrit $\tau_m = \sigma_y / \sqrt{3}$ et on a finalement :

$$L_c = \frac{\sqrt{3} h_f \sigma_c}{\sigma_y} \quad (\text{II.17})$$

Si on tient compte des aspects aléatoires de la rupture, et donc du fait que la rupture ne s'effectue pas toujours au centre des segments, on peut dire que la distance à saturation entre les fissures, d_{sat} , sera telle que [Hu et Evans 1989, Ganne et al. 2002] :

$$L_c \leq d_{sat} < 2L_c \quad (\text{II.18})$$

En effet, pour une longueur de segment inférieure à L_c , on ne peut plus atteindre le critère de rupture et, au-dessus de $2L_c$, le critère sera très certainement atteint. Ainsi, si on applique un critère en contrainte critique indépendant de l'épaisseur de la couche, la distance critique à fissuration, d_{sat} , est proportionnelle à l'épaisseur de la couche. La mesure expérimentale de d_{sat} doit donc permettre d'évaluer la résistance mécanique de la couche si on connaît la limite d'élasticité du substrat.

Or, si on reprend les résultats du Tableau II-4, l'équation (II.17) ne semble pas s'appliquer : expérimentalement, on ne trouve pas une relation de proportionnalité car $B \neq 0$, et les applications numériques ne conviennent pas. Ganne et al. [2002] trouvent des valeurs expérimentales beaucoup plus grandes que celles prédites par l'expression (II.18). Ces auteurs évoquent des effets de plasticité mal pris en compte par le modèle analytique.

On peut ajouter que le transfert direct des résultats obtenus sur le problème fibre-matrice, qui est un problème axisymétrique, vers le problème couche-substrat, qui est un problème plan, pose question. En effet, dans le cas de la couche, la surface libre de la couche conduit à sa flexion lors de la rupture, comme le montrent bien les simulations de Toth et al. [2013] (voir Figure II-42) et Chen et al. [2015].

Cette flexion induit des contraintes dans la direction d'extension qui sont de compression en bout de segment de couche avant d'être de traction au milieu du segment. C'est effectivement ce que mesurent Ahmed et al. [2011] par spectroscopie Raman. Les profils de contrainte proposés par ce modèle sont donc approximatifs.

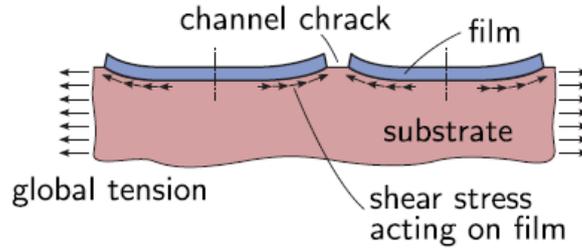


Figure II-42. Schéma de la flexion des segments de couches, tiré de [Toth et al. 2013]

Néanmoins, ce modèle est très utilisé car c'est une approche analytique assez simple. Hu et Evans [1989] l'utilisent pour calculer la ténacité de la couche par le biais du taux de restitution de l'énergie moyen appelé aussi taux de restitution stationnaire, G_{ss} :

$$G_{ss} = \frac{1}{h_f} \int_0^{h_f} G(a) da \quad (II.19)$$

avec $G(a)$, le taux de restitution d'énergie pour une fissure démarrant en surface de longueur $a \leq h_f$ et traversant la largeur de l'éprouvette. Dans le cas d'un milieu homogène, on a [Lemaitre et Chaboche 1985] :

$$G(a) = \frac{(1,122)^2 \sigma^2 \pi a}{E_f} \Rightarrow G_{ss} = \frac{(1,122)^2 \sigma^2}{2 E_f} \pi h_f \quad (II.20)$$

Hu et Evans [1989] rappellent l'expression dans le cas élastique avec une couche de propriétés différentes de celles du substrat. Ils proposent une expression dans le cas du substrat plastique. Dans le cas d'un substrat de comportement rigide plastique, cette expression s'écrit :

$$G_{ss}^{plastic} = \frac{\sigma^2 h_f}{E_f} \left(\pi F + \frac{\sigma}{\sqrt{3} \sigma_y} \right) \quad (II.21)$$

avec $\sigma = \sigma_{res} + E_f \varepsilon_A$

σ_{res} , E_f , E_s , ε_A représentent la contrainte résiduelle dans la couche et dans la direction d'extension, le module de Young du matériau de la couche, le module de Young du substrat, la déformation macroscopique appliquée au substrat et F , un facteur correcteur fonction du rapport des modules de Young de la couche et du substrat (si $E_f/E_s = 1$, $F = 0,62$; si $E_f/E_s = 2$, $F = 0,7$). Le premier terme dans la parenthèse correspond au cas élastique et le second à la correction de plasticité calculée à partir des champs de contraintes proposés par le modèle de « shear-Lag » (voir

eq. (II.15)). La validité de cette expression a été étudiée par Beuth et Klingbeil [1996] en comparant à des calculs par éléments finis ; ils trouvent que l'expression est correcte sauf lorsque le matériau de la couche est plus rigide que celui du substrat ($E_f/E_s \gtrsim 2$), et ceci malgré des expressions de champ de contraintes utilisés par Hu et Evans [1989] qui sont approximatives. A la rupture on a :

$$G_c = \frac{\sigma_c^2 h_f}{E_f} \left(\pi F + \frac{\sigma_c}{\sqrt{3}\sigma_y} \right) \quad (II.22)$$

avec $\sigma_c = \sigma_{res} + E_f \varepsilon_{fiss}$, la résistance mécanique de la couche et ε_{fiss} , la déformation macroscopique à l'apparition des fissures. Cela donne une relation entre la résistance mécanique de la couche, sa ténacité et son épaisseur. Si la partie élastique peut être négligée, et si toutes les caractéristiques sont indépendantes de l'épaisseur, on trouve une relation entre la déformation à l'amorçage des fissures ε_{fiss} et l'épaisseur de la couche, h_f , qui suit une équation du type de l'équation (II.11) avec $n = 3$ [Leterrier 2003]. On doit noter que dans cette application, les contraintes résiduelles sont supposées uniformes dans l'épaisseur, or nous avons vu que des gradients importants pouvaient exister.

Certains auteurs utilisent cette expression pour déterminer la ténacité des couches [Bernard et al. 2002, Ganne et al. 2002]. Bernard et al. [2002] trouvent une évolution quasi-linéaire de la ténacité (K_{Ic}) de la couche de NiO avec l'épaisseur de la couche ; la ténacité est plus faible lorsque le substrat est poli et traité thermiquement que lorsqu'il est simplement rectifié. Ganne et al. [2002] obtiennent des valeurs de ténacité de la couche de W, qui leurs suggèrent que la rupture est plutôt intergranulaire ; ce mode de rupture serait favorisé par la forme colonnaire des grains qui offrent donc une surface de joints de grains importante vis-à-vis des sollicitations transverses.

Différents auteurs ont utilisé ou développé des modèles de type « shear-lag » pour la modélisation de la multi-fissuration. Leur contribution majeure est de proposer des modèles permettant de calculer l'évolution de la densité de fissures en fonction de la déformation macroscopique appliquée au substrat. Mc Guigan et al. [2003] proposent un modèle dans lequel les matériaux ont un comportement élastique linéaire et la rupture de la couche est pilotée par un critère en contrainte critique. Il s'agit d'avantage de simulations que de prédictions car les paramètres du modèle sont identifiés sur les résultats expérimentaux. Fu et al. [2013] travaillent également en élasticité et testent 2 critères de rupture : le critère en contrainte critique et le critère en taux de restitution d'énergie critique. Les 2 critères donnent les mêmes tendances concernant l'évolution de la distance entre les fissures avec la déformation macroscopique. Néanmoins, les auteurs pointent les limites de leur modèle lorsque de fortes contraintes résiduelles de compression sont présentes. En effet, cela conduit à une extension plus forte du substrat pour provoquer la rupture de la couche. Il faut alors prendre en compte la plasticité du substrat. C'est ce que font Chen et al. [2015]. Ahmed et al. [2011] modifient les profils de contraintes utilisées de manière à rendre compte de la compression qui existe aux bouts des segments de couches, compression due à la flexion des segments.

D'autres auteurs utilisent la méthode des éléments finis pour représenter la multifissuration et parfois également l'écaillage grâce à l'utilisation des éléments finis cohésifs [Bialas et al. 2005, Xie et Tong 2005, Jansson et al. 2006, Fukumasu et al. 2010]. A noter que, à part Bialas et al. [2005], les auteurs ne prennent pas compte l'histoire du chargement dans le processus de rupture puisqu'ils

calculent l'état de contrainte pour une longueur de segment donnée. Fukumasu et al. [2010] montrent bien que les profils de contraintes proposés par Hu et Evans [1989] sont incorrects.

Li et al. [2010] réalisent des calculs en simulant la rupture transverse par des éléments à discontinuité et la rupture interfaciale à l'aide d'éléments cohésifs. La couche et le substrat ont un comportement élastique linéaire et la couche présente un module de Young plus élevé que celui du substrat. Ils montrent que : 1) la distance des fissures à saturation, d_{sat} , est proportionnelle à l'épaisseur de la couche, mais 2) le coefficient de proportionnalité A de l'expression (II.12) ne dépend pas de la résistance de la couche, 3) le coefficient A augmente lorsque le rapport des modules d'élasticité diminue, 4) il augmente lorsque la résistance de l'interface diminue (le décollement de l'interface limite le transfert de charge).

Xie et Tong [2005] étudient par éléments finis, le cas d'une couche de module de Young plus faible que celui du substrat, lequel présente un comportement élasto-plastique. Ils montrent que l'écroutissage du substrat a peu d'effet sur l'évolution de la densité de fissure en fonction de la déformation. Ils testent deux critères : le critère en contrainte et le critère en taux de restitution d'énergie et calculent la distance entre fissures en fonction de la déformation appliquée, selon l'épaisseur de la couche (Figure II-43) : les effets d'épaisseur sont différents selon les critères. Cela peut aider au choix du critère, mais ces résultats supposent que les valeurs critiques ne dépendent pas de l'épaisseur de la couche. Or, la composition, la texture, la rugosité de surface (la taille des agglomérats), la taille et la forme des cristallites varient avec l'épaisseur de la couche. Par ailleurs, ils trouvent que la valeur de d_{sat} augmente avec la valeur de la résistance de la couche, contrairement aux résultats de Li et al. [2010] obtenus en élasticité linéaire.

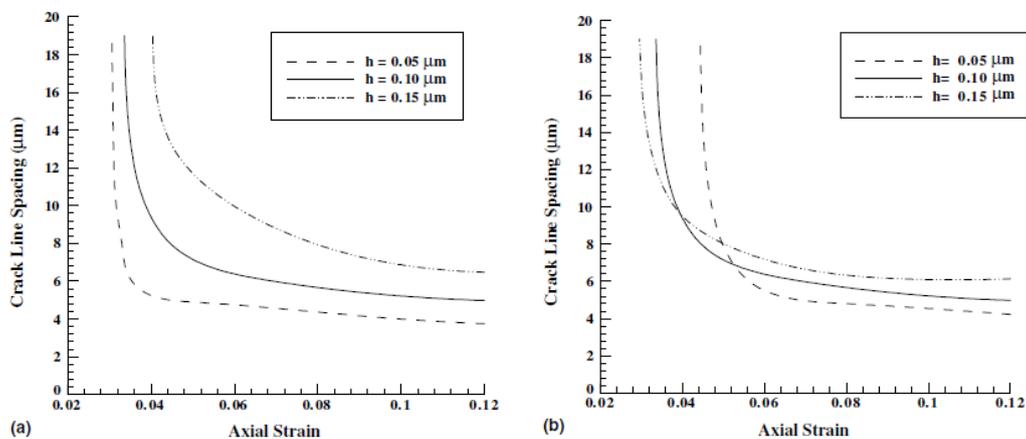


Figure II-43. Effet de l'épaisseur de la couche sur l'évolution de la distance entre les fissures avec la déformation : a) critère en contrainte critique, b) critère en taux de restitution d'énergie critique [Xie et Tong 2005]

II.4. Bilan du chapitre

Ce chapitre résume les propriétés et quelques applications des films de zircone, ainsi que les données existantes sur les systèmes couche/substrat : la microstructure (phases, textures cristallographiques et morphologiques) et les contraintes internes.

On peut en conclure que les couches déposées ou qui croissent par oxydation présentent toutes des textures cristallographiques de type fibre et une texture morphologique marquée avec une majorité de grains colonnaires qui croissent perpendiculairement à l'interface avec le substrat.

Les couches obtenues par oxydation des alliages de Zr sont composées de ZrO_{2m} et de ZrO_{2q} localisée essentiellement à l'interface métal/oxyde. Dans ce cas, on note une diminution de la proportion de ZrO_{2q} lorsque la couche s'épaissit.

En analysant les contraintes résiduelles dans les couches obtenues par oxydation naturelle des alliages de Zr, on en déduit que quelles que soient les conditions d'oxydation utilisées, la couche d'oxyde est toujours en compression. Cette contrainte de compression diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Dans certains cas, un très fort gradient de contraintes a été relevé dans la couche.

Pour les couches obtenues par dépôt MOCVD, la proportion de ZrO_{2q} et les contraintes résiduelles dépendent fortement des conditions utilisées lors de l'élaboration. Nous avons vu que, dans certaines conditions, l'augmentation de la température du substrat lors du dépôt fait varier le signe des contraintes résiduelles qui passent de traction à compression.

Nous nous sommes intéressés à l'endommagement des couches sur substrat. Pour l'oxydation naturelle du Zr, des fissures latérales, parallèles à l'interface métal/oxyde, se développent au cours de l'oxydation. Elles sont positionnées au-dessus des ondulations de l'interface métal/oxyde. Des calculs montrent que la rupture de l'interface (ou de la zircone proche de l'interface) pourrait se produire pour environ 1 GPa. Les résultats de traction de Berat [2001] indiquent que cette valeur est un bon ordre de grandeur pour la rupture transverse des couches de ZrO_2 issues d'une oxydation, si on ne tient pas compte des contraintes résiduelles. Des essais de dureté sur des couches de ZrO_{2m}/ZrO_{2q} obtenues par dépôt MOCVD ont permis d'évaluer la ténacité de ces couches à $3 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

L'étude de la résistance des couches peut être réalisée par traction ou flexion du système : une multifissuration perpendiculaire à l'interface et à la contrainte de traction se développe. Les résultats expérimentaux montrent une influence de l'épaisseur de la couche ; lorsque l'épaisseur augmente :

- La déformation appliquée à la couche pour l'amorçage des fissures diminue,
- Les fissures sont plus longues et rectilignes. Ce point pourrait s'expliquer par un critère en mécanique de la rupture,
- La distance entre les fissures à la saturation du phénomène de multifissuration augmente de façon linéaire avec l'épaisseur de la couche.

La première et la dernière observation sont partiellement reproduites par les modèles de type « shear-lag ». Ces modèles analytiques issus de la mécanique des composites permettent de relier la densité de fissure aux propriétés de la couche et du substrat. Les deux critères classiques de rupture sont proposés : le critère en contrainte critique et le critère en taux de restitution d'énergie critique. Avec le critère en contrainte critique, on trouve une distance entre les fissures à saturation qui est proportionnelle à l'épaisseur de la couche, proportionnelle à la résistance de la couche, mais aussi inversement proportionnelle à la limite d'élasticité du substrat. Les résultats expérimentaux ne vérifient pas cette relation.

II.4. Bilan du chapitre

Ces modèles analytiques permettent de bien comprendre le processus de multi-fragmentation des couches, mais ils sont approximatifs. Des auteurs utilisent la méthode des éléments finis pour simuler la multi-fragmentation. Les modèles par éléments finis permettent d'obtenir des résultats mécaniques plus précis mais pour des systèmes particuliers.

III. ELABORATION DES COUCHES DE ZrO₂

Dans ce chapitre, la présentation des matériaux de notre étude fait l'objet de la première partie. Dans la deuxième partie, nous présentons succinctement la technique MOCVD et les techniques de caractérisation avec lesquelles cette étude a été menée. Une étude préliminaire des conditions de dépôt MOCVD est réalisée. Nous exposons les résultats obtenus sur les films de zircone réalisés par oxydation naturelle et par le procédé MOCVD.

III.1. Les substrats

III.1.1. Compositions chimiques et propriétés de base

Les substrats utilisés au cours de cette étude sont le Zy-4, le 304L et le monocristal de silicium issu de plaques pour l'électronique (orientation [100]). Les dépôts sur les monocristaux de silicium sont effectués sur la face polie. On s'intéresse au silicium parce que c'est un substrat facile à préparer et de qualité constante, notamment en terme d'état de surface (qualité « optique/électronique », moins d'une marche atomique par pouce²). On peut également avoir très rapidement une information sur l'épaisseur de la couche par simple clivage du système à température ambiante suivi par l'observation au MEB de la surface de rupture. Une telle approche est impossible avec les deux autres substrats qui se déforment plastiquement. Il faut alors envisager une préparation longue et périlleuse (tronçonnage, enrobage sur la tranche, polissage de cette tranche avant observation).

Des feuillards de Zy-4 d'épaisseur 400 µm étaient disponibles au laboratoire, ainsi que des plaquettes d'acier 304L de même épaisseur. Nous avons réalisé des analyses EDX des deux substrats métalliques avec un détecteur EDAX-TSL dans une gamme d'énergie comprise entre 0,2 à 10 KeV. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-1. On vérifie bien que les compositions correspondent aux normes pour le Zy-4 [Tupin 2002] et pour l'acier 304L [Pacquentin 2011]. Ces deux alliages ont été choisis pour étudier l'effet de la nature du substrat sur les propriétés des couches de zircone déposées. Le Zy-4 permettra de réaliser aussi des couches d'oxyde thermique (par oxydation naturelle du substrat). C'est également l'alliage utilisé dans les centrales nucléaires françaises. La ductilité de ces 2 alliages permettra de caractériser mécaniquement les couches par extension du substrat.

Eléments	Si	Ni	Sn	Cr	Fe	Zr
304L	1-1,82	7-8,20	---	17,35-17,62	73,74-75,13	---
Zy-4	---	---	1,15-1,19	0,26-0,31	0,45	98,05-98,14

Tableau III-1. Composition des alliages étudiés en pourcentage massique (analyse EDX)

Les éprouvettes de 304L et de Zy-4 ont été usinées par électroérosion à partir des feuillards de Zy4 ou de feuilles de 304L.

En fonction des caractérisations prévues, deux lots ont été réalisés pour le substrat de Zy-4 (Figure III.1) :

III.1. Les substrats

- les éprouvettes destinées à l'essai de flexion 3 points sont des plaquettes parallélépipédiques de dimensions : $30 \times 5 \times 0,4 \text{ mm}^3$ pour Zy-4 et $25 \times 4 \times 0,4 \text{ mm}^3$ pour 304L.
- Pour l'essai de traction, des éprouvettes de Zy-4 ont été usinées avec des têtes plus larges pour le maintien dans les mors : dimensions de la partie utile : $12 \times 3 \times 0,4 \text{ mm}^3$.

Les caractéristiques thermoélastiques de ces 2 matériaux sont présentées dans le Tableau III-2.

Propriétés physiques et mécaniques	Zy-4	304L
Module d'élasticité (GPa)	96 à 20 °C [1]	192 à 25 °C [2]
Coefficient de Poisson	0,3 [1]	0,3 [3]
Coefficient de dilatation thermique linéique (K^{-1})	$7,4 \times 10^{-6}$ [1]	$1,78 \times 10^{-5}$ [3]
Masse volumique à 20 °C (g/cm^3)	6,5 [1]	7,9 [3]

Tableau III-2. Principales propriétés du Zy-4 et du 304L, [1] [Zumpicchiati 2015], [2] [Haddar et al. 2012], [3] [Benali 2007]

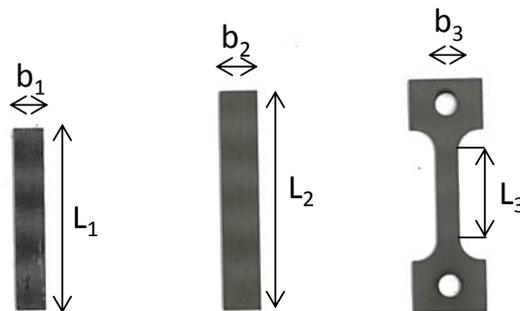


Figure III.1. Formes et dimensions des éprouvettes en mm (304L : $b_1 = 4$ $L_1 = 25$; Zy-4 : $b_2 = 5$ $L_2 = 30$ $b_3 = 3$ $L_3 = 12$) – épaisseur brute : 0,4 mm

III.1.1. Préparation des substrats

La rugosité du substrat a une influence sur la résistance mécanique des couches obtenues par oxydation : la résistance est plus élevée pour les rugosités initiales les plus élevées [Bernard et al. 2002]. Elle a aussi une influence sur la vitesse d'oxydation : la vitesse d'oxydation augmente avec la rugosité, au moins pour les substrats cristallins [Platt et al. 2015]. L'état initial de la surface peut également jouer sur la composition allotropique de la couche, par exemple, dans le cas du dépôt de TiO_2 [Jacota 2008]. Ainsi, on polit les substrats de Zy-4 et de 304L pour avoir des surfaces de rugosité contrôlée.

Pour ce faire, les éprouvettes sont positionnées sur un support avec un scotch double face afin de mieux les manipuler durant les opérations de préparation.

Le polissage –Le polissage est réalisé sur une machine de type METASERV 2000 GRINDER/POLISHER à l'aide d'un disque abrasif tournant à une vitesse de quelques centaines de tours par minute sous jet d'eau pour éviter l'échauffement de l'échantillon. Le polissage consiste en :

- **un dégrossissement** : cette opération est réalisée sur une série de papiers revêtus de carbure de silicium (SiC) dont la taille des grains est de plus en plus fine (1200, 2500, 4000), suivie à

chaque fois d'un rinçage à l'eau pendant quelques minutes. Il faut prendre soin de polir avec la même pression pour tous les échantillons.

- **La finition** : la finition qui dure au moins 30 min est réalisée sur un drap en feutre imprégné d'une solution de silice colloïdale dont les grains sont de plus en plus fins (granulométrie de quelques μm à $0,1 \mu\text{m}$) avec une pression plus faible, pour produire un état de surface « miroir ».

Préparation des substrats - 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 de certaines impuretés telles que des débris physiques et des 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 suivons le protocole de préparation de surface ci-dessous avant chaque dépôt :

- Immersion dans l'acétone pendant 2 min,
- Immersion dans de l'eau dé-ionisée pendant 2 min,
- Puis dans l'isopropanol pendant 2 min,
- Finalement dans l'eau dé-ionisée pendant 2 min et séchage sous un courant d'azote propre et sec.

III.1.2. Microstructures

Après préparation des échantillons suivant le protocole décrit précédemment, leur microstructure est révélée par attaque chimique. Nous observons les échantillons dans le plan (L,b) des éprouvettes (voir Figure III.1). Le réactif d'attaque chimique utilisé comporte 15 mL HNO₃, 15 mL HF et 70 mL d'H₂O. La durée de l'attaque est de 20 s pour le Zy-4 et 5 s pour le 304L à température ambiante (20 °C). Après attaque, les échantillons sont immédiatement rincés à l'eau pour arrêter la réaction, ensuite à l'éthanol, suivi d'un rinçage à l'acétone dans un bac à ultra-sons. Ces échantillons sont par la suite séchés sous un courant d'azote propre et sec.

Les observations en microscopie optique (Figure III.2) mettent en évidence des grains et des macles à la surface du 304L. En revanche, sur le Zy-4 on observe un motif uniformément repartit mais il est difficile d'identifier les grains sur ce cliché.

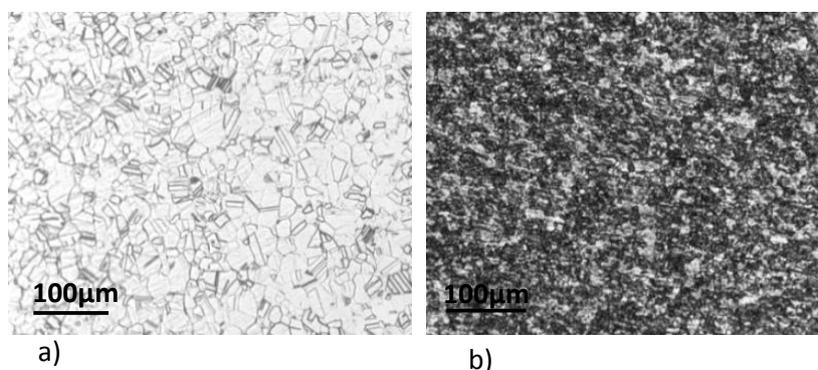


Figure III.2. Microstructure observée au microscope optique après attaque chimique des deux substrats: a) 304L, b) Zy-4

III.1. Les substrats

Dans la littérature, pour mieux identifier les grains du Zy-4, il est conseillé d'après Gong et al. [2013] d'effectuer une attaque chimique à l'aide d'une solution contenant 40% en volume d' H_2O , 30% en volume d' HNO_3 , 25% en volume d' HCl et 5% en volume d' HF .

Cette étude de la microstructure ne nous permet pas d'avoir des informations sur la forme et la taille des grains du Zy-4 et du 304L, ni sur leur texture cristallographique. Pour avoir ces informations, nous avons effectué une nouvelle analyse : la diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron Back Scattered Diffraction, EBSD).

Principe - lors d'une analyse EBSD, un faisceau d'électrons est dirigé sur un échantillon incliné à 70° par rapport à l'incidence normale. Cette inclinaison correspond à la configuration optimale permettant de maximiser la rétrodiffusion des électrons. Ces électrons sont diffractés par une famille de plans cristallins respectant la condition de Bragg. Si un écran fluorescent est placé près de l'échantillon, les traces des plans diffractant peuvent alors être observées. Ce sont les diagrammes de diffraction, aussi appelés diagrammes de Kikuchi [Baudin 2010]. La configuration de ces diagrammes dépend de la phase étudiée et de son orientation. Il est ainsi possible de caractériser la phase et son orientation cristalline pour chaque point analysé.

Pour réaliser cette analyse, nous avons effectué un polissage électrolytique en utilisant les paramètres suivants :

- Zy-4 : l'électrolyte A3 (Struers France), tension 15 V, Flux 13 et pendant 40 s
- 304L : l'électrolyte A2 (Struers France), tension 40 V, Flux 14 et pendant 12 s

Les analyses EBSD réalisées sur un MEB-FEG SUPRA 55 VP, équipée du système OIMTM avec l'aide de F. Brisset donnent les résultats présentés à la Figure III.3.

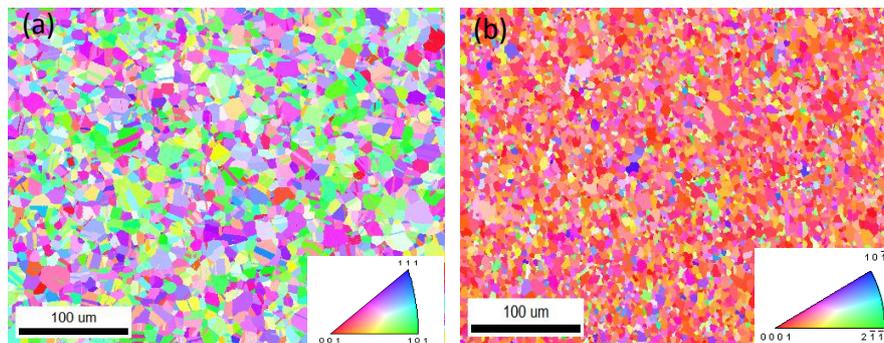


Figure III.3. Figures de pôles inverses obtenus par EBSD : a) 304L et b) Zy-4

La distribution en nombre de grains est donnée sur la Figure III.4. L'analyse de ces résultats nous a permis d'estimer la taille moyenne des grains pour les différents substrats : 6 μm pour le Zy-4 et 13 μm pour le 304L sans les macles et 13,5 μm en tenant compte des macles.

Etant donnée la forme équiaxe des grains de Zy-4, on peut supposer qu'il s'agit d'un état recristallisé. La taille moyenne de grains que nous avons trouvée est conforme aux résultats de la littérature pour cet état [Hellouin de Menibus 2013, Gong et al. 2013].

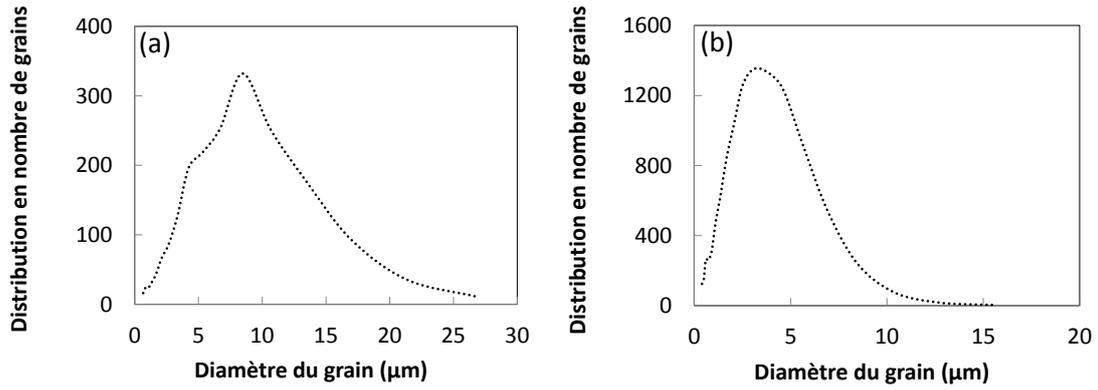


Figure III.4. Distribution de la taille des grains : a) 304L sans macle et b) Zy-4

Les analyses EBSD réalisées au sein du laboratoire nous ont permis d'étudier la texture cristallographique de nos plaques. Cette texture est accessible à travers l'interprétation des figures de pôles. En ce qui concerne le 304L (Figure III.5), on note des orientations préférentielles qui sont peu marquées au regard de l'intensité maximale des niveaux. On pourra considérer le substrat avec un comportement isotrope.

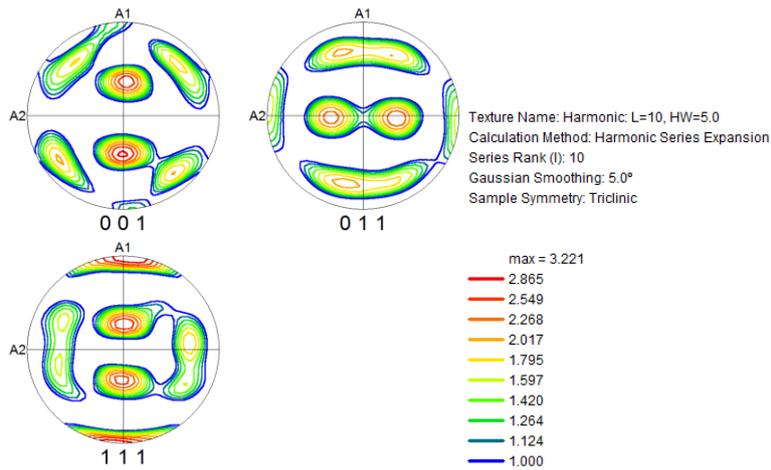


Figure III.5. Figures de pôles obtenues par analyse d'une cartographie EBSD sur une zone du 304L

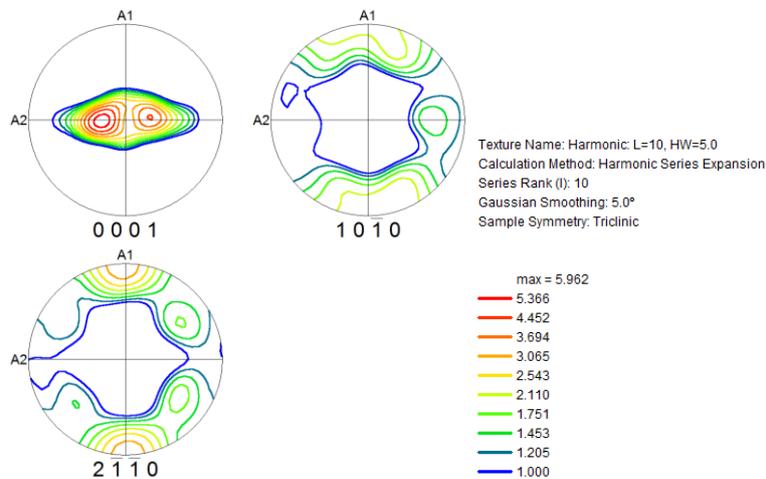


Figure III.6. Figures de pôles obtenues par analyse d'une cartographie EBSD sur une zone du Zy-4

Le Zy-4 présente une texture plus marquée (Figure III.6) avec une densité de pôles (0001) importante autour de la direction normale à la plaque comme précédemment observé dans la littérature pour des feuillards [Racine 2005].

Les analyses de diffraction des rayons X en θ - 2θ ont été effectuées sur nos échantillons dans le but de connaître les positions des différents pics pour faciliter leur identification lors de la caractérisation des couches. Les analyses ont été faites en condition normale de Bragg (θ - 2θ) sur une gamme en 2θ de 25° à 80° (Figure III.7). L'indexation des pics est faite à l'aide des fiches JCPDS 33-0397 et 89-4902 respectivement pour le 304L et pour le Zy-4.

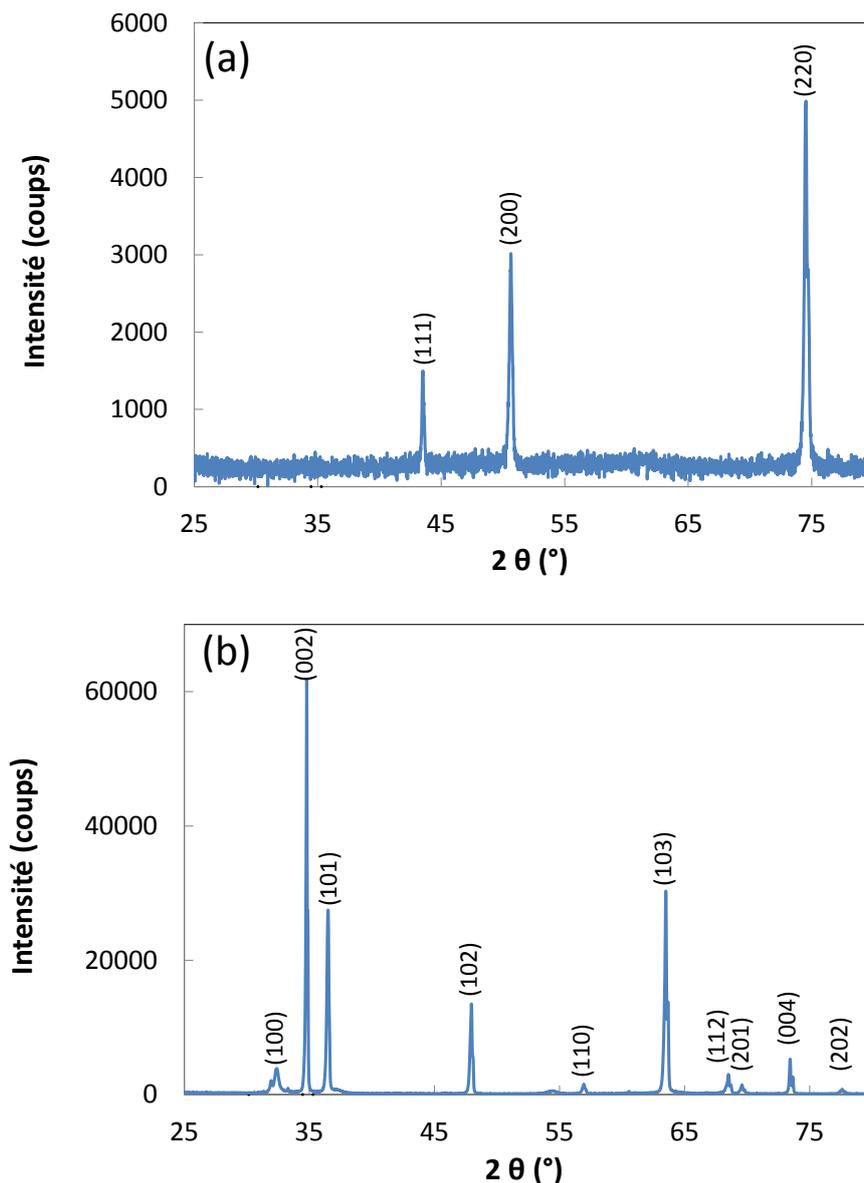


Figure III.7. Diffractogrammes en incidence normale des différents substrats : a) 304L et b) Zy-4 (hkl)

On note qu'aucun pic n'est attendu entre 25° et 40° pour le 304L, alors que ce n'est pas le cas pour le Zy-4. Cela aura une incidence sur l'identification des pics de ZrO_2 puisque selon les fiches JCPDS 37-0923 et 37-1484, nous attendons des pics de ZrO_{2q} et de ZrO_{2m} dans cette gamme d'angle. Le pic (111) pour le 304L devrait être d'intensité maximale pour le cas d'une texture isotrope. Les rapports

d'intensité attendus sont de $(200)/(111) = 0,45$ et $(220)/(111) = 0,26$ (fiche 00-033-0397). On note que ce n'est pas le cas. De même, pour le Zy-4, pour lequel le pic d'intensité maximale donnée par la fiche 01-089-4902 est (101), c'est-à-dire $(10\bar{1}1)$. Les résultats sont associés à la présence de textures cristallographiques mises en évidence à la Figure III.5 et la Figure III.6.

III.2. Techniques d'élaboration MOCVD et de caractérisation des couches

Les techniques présentées succinctement dans ce paragraphe et détaillées en annexe B ont permis de caractériser la morphologie, l'épaisseur et la composition allotropique des couches de ZrO_2 . Toutes ces techniques sont disponibles au sein de notre laboratoire.

III.2.1. Dépôts MOCVD : présentation de la technique

Précurseur– Afin de maîtriser le procédé, le comportement du précurseur doit être connu. Pour éviter les problèmes de volatilité liée à certains précurseurs [Bernard 2004], nous avons utilisé un précurseur associant à la fois des ligands cétones et iso-proxyde tel que le Zirconium tri-isopropoxy trétraméthylheptanedionateDiner (99,9%) ou $[Zr(OC_3H_7)_3(C_{11}H_{19}O_2)]_2$ (Figure III.8) ou tout simplement $[Zr_2(OPr^i)_6(thd)_2]$ fourni par la société EPIVALENCE. Ce précurseur permet à la fois un dépôt à basse température tout en maintenant une vitesse de dépôt raisonnable par rapport aux précurseurs β -dicétones [Jouili 2011].

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

Formule	$[Zr(OC_3H_7)_3(C_{11}H_{19}O_2)]_2$
Masse molaire (g/mol)	902,45
Température d'évaporation (°C)	200
Etat de réception	Poudre blanche

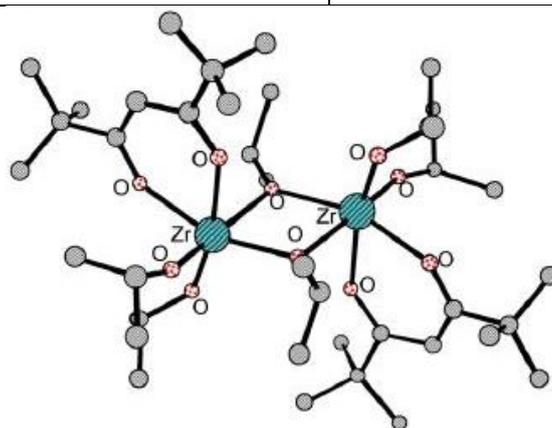


Figure III.8. Structure moléculaire du précurseur employé (boules grises : groupements méthyles) [Jouili 2011]

Dans les conditions normales, le $[Zr_2(OiPr)_6(thd)_2]$ se présente sous la forme d'une poudre blanche. Sensible à l'humidité, il doit être manipulé dans une boîte à gants sous argon. La réaction globale du dépôt de ZrO_2 donne des sous-produits non nocifs.

Dispositif expérimental – La Figure III.9 présente le schéma du réacteur utilisé au laboratoire pour élaborer les films de zircon. Ce réacteur est composé de sept parties : le bloc de commandes, les lignes de gaz, le container de précurseurs liquide et d'injection, la chambre de réaction, l'évacuation des gaz, le système de refroidissement et l'ordinateur de commande de l'injecteur. On utilise le dioxygène comme gaz réactif et le diazote comme gaz vecteur.

La chambre de dépôt du réacteur est composée d'un tube en quartz. A l'intérieur de ce tube est placé un porte-échantillon en inconel dont la température est imposée par une résistance chauffante. L'enceinte est chauffée à 200 °C pour assurer la vaporisation du précurseur et éviter tout point froid qui provoquerait une recondensation du précurseur. Les réactions chimiques ont lieu sur la surface du substrat ou dans les zones voisines. Suite aux réactions chimiques thermoactives, un film de zircon croît. Les sous-produits gazeux sont évacués vers l'extérieur à l'aide d'un système de pompage comportant un piège à azote liquide.

Le Tableau III-3 présente les domaines de valeur des paramètres expérimentaux des dépôts MOCVD réalisés au cours de ce travail.

Paramètres fixes	
Température de l'étuve (°C)	200
Temps d'ouverture (mms)	2
Substrats et précurseur	
Précurseur	[Zr ₂ (OiPr) ₆ (thd) ₂]
Solvant	cyclohexane
Substrats	plaquettes de Zy4, d'inox et de silicium [100]
Paramètres variables	
Pression totale dans le réacteur (Pa)	65-250
Débit d'azote (L/h)	0,58-5,2
Débit d'oxygène (L/h)	0,58-2,6
Température du substrat (°C)	400-500
Fréquence d'injection (Hz)	1-2
Concentration du précurseur (mol/L)	0,02-0,04
Durée du dépôt (min)	35-245

Tableau III-3. Conditions expérimentales de dépôt de films de Zircon par MOCVD

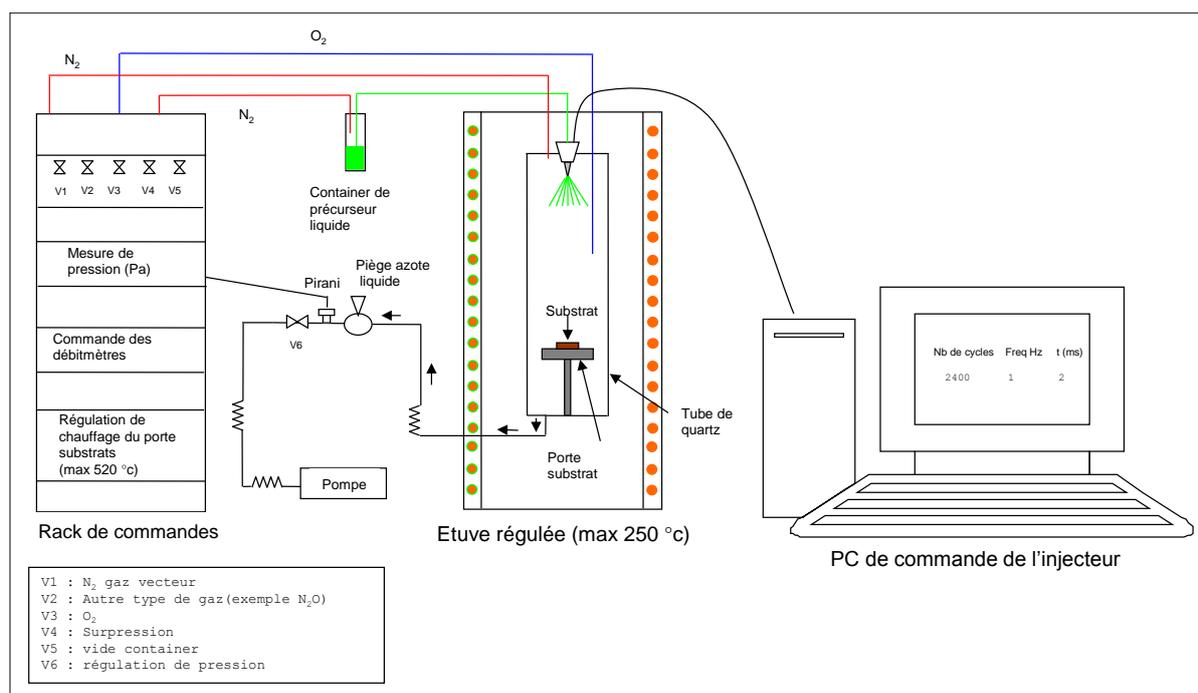


Figure III.9. Schéma complet du réacteur MOCVD pour l'élaboration des films de zircon, adapté par P. Ribot

Préparation du précurseur et déroulement du processus de dépôt – tout d'abord, les substrats sont introduits dans la chambre du réacteur directement après nettoyage pour éviter une contamination des substrats. Le réacteur est mis sous vide sans adjonction de gaz, afin d'atteindre une pression de l'ordre de 5 à 10 Pa. Cette mise sous vide préalable, est nécessaire afin de vérifier la parfaite étanchéité du réacteur et d'assurer un dégazage optimal des lignes de gaz et des parois. Le substrat et le four évaporateur sont alors chauffés. La montée en température prend environ 10 min. La solution de précurseur diluée dans du cyclohexane est préparée dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon pour éviter toute réaction compte-tenu de la haute affinité du précurseur vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau. Cette étape nécessite près de 40 min.

Une fois le précurseur prêt, la pression totale dans le réacteur, les débits de gaz sont ajustés et les paramètres d'injection (fréquence, temps d'ouverture) sont introduits dans le logiciel de pilotage de l'injection. Le processus est lancé.

A la fin du dépôt, qui correspond à l'arrêt de l'injection et du flux d'oxygène, on procède au refroidissement du réacteur en annulant les consignes de chauffage tout en laissant les échantillons refroidir dans l'étuve sous flux d'azote uniquement. A la fin de l'expérience, le tube en quartz de la chambre de réaction est nettoyé au cyclohexane pour éliminer les résidus du dépôt qui se sont formés par condensation du précurseur sur les parois.

III.2.2. Caractérisation de la microstructure

Les états de surface des films de zircon ont été examinés à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB).

L'identification de la structure cristalline des phases allotropiques présentes dans le matériau, la détermination des contraintes résiduelles ont été effectuées par la technique de diffraction des

rayons X (DRX). Cette identification des phases sur couches minces a été effectuée avec un diffractomètre Panalytical X'pert équipé d'un détecteur rapide (X'Celerator). Les rayons X proviennent de la raie K_{α} du cuivre dont la longueur d'onde $\lambda_{K_{\alpha}}$ vaut 0,154 nm. Les conditions d'excitation sont : $U = 40$ kV et $I = 45$ mA. L'ensemble des diagrammes de rayons X ont été réalisés avec un pas en 2θ de $0,025^{\circ}$ et un temps d'acquisition de 2964,180 s par pas afin de visualiser les pics les plus intenses de la zirconie.

Cette identification peut s'effectuer suivant deux configurations :

Incidence normale de Bragg θ - 2θ - les bras de la source et du détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Cette configuration est utilisée pour des dépôts suffisamment épais pour que la pénétration dans le substrat ne soit pas gênante. Elle permet de repérer l'éventuelle orientation préférentielle d'une famille de plans réticulaires parallèlement à la surface du dépôt et d'analyser quantitativement un mélange de phases s'il n'est pas texturé.

Incidence rasante- le faisceau incident reste fixe en faisant un angle très petit (de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés) avec la surface de l'échantillon. Seul le détecteur se déplace pour balayer angulairement les cônes de diffraction. Cette configuration est utilisée pour des films peu épais (quelques centaines de nm), car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin important dans le dépôt et de minimiser sa pénétration dans le substrat. Le rapport signal sur bruit en est donc amélioré.

La structure cristalline des échantillons a été étudiée par DRX en faible incidence (GIXRD) avec une incidence maximale de $\omega = 2^{\circ}$ (angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon). La zirconie quadratique et la zirconie monoclinique ont été identifiées en utilisant des fichiers JCPDS 17-0923 et 37-1484 respectivement (voir annexe D). Nous avons normalisé toutes les intensités par l'intensité du pic le plus intense de ZrO_2 quadratique ou monoclinique sur le diagramme expérimental.

Les données de diffraction permettent de calculer la fraction volumique en phase quadratique à partir des aires des pics de diffraction par les familles de plans $\{111\}_q$, $\{-111\}_m$ et $\{111\}_m$. Plusieurs auteurs ont tenté de donner une expression de la fraction volumique de la zirconie quadratique. Ces expressions peuvent s'exprimer sous la forme suivante:

$$f_q = \frac{A_{q_{100}}}{P(A_{m_1} + A_{m_2}) + A_{q_{100}}} \quad (\text{III.1})$$

A_{m_1} l'aire du pic $(-111)_m$, A_{m_2} l'aire du pic $(111)_m$, $A_{q_{100}}$ l'aire du pic à 100% en intensité théorique pour la ZrO_2 q. Le pic utilisé pour $A_{q_{100}}$ est différent selon les auteurs car ceux-ci n'indexent pas les spectres de ZrO_2 q avec la même fiche : il s'agit du pic $(111)_q$ pour la fiche 37-0923 et du pic $(101)_q$ pour la fiche 50-1089. Les différentes fiches d'identification des phases ainsi que les différentes valeurs du coefficient P pour la détermination de la fraction volumique en phase quadratique sont regroupées au Tableau III-4.

De nombreux auteurs utilisent l'expression avec $P = 1$, proposée par Garvie et Nicholson [1972].

Toraya et al. [1984] ont proposé une analyse en prenant en compte la géométrie du faisceau de RX, le coefficient d'absorption du matériau, la multiplicité et le facteur de structure associés à chaque famille de plans ; ils trouvent $P = 1,34$. On note que dans ce cas, la fraction volumique de ZrO_{2q} est plus faible que celle calculée avec $P = 1$. Ces 2 expressions ne tiennent pas compte de la texture cristallographique des couches. A partir de l'approche de Toraya et al. [1984], Parise [1996] propose $P = 2$ dans le cas où le pic $(111)_m$ est éteint, ce qui correspond à une texture souvent retrouvée pour les couches issues de l'oxydation des alliages de Zr.

Fiches	P	Auteurs
50-1089	1,3 – 1,34	Toraya et al. [1984]
37-0923	1,3 – 1,38	Glavicic et al. [1997], Barberis [1995], Petigny et al. [1998], Jouili [2011]
37-0923	2,042	Parise [1996], Béchade et al. [2003]
37-0923	1	Garvie et Nicholson [1972], Valot et al. [1996], [1997], Béchade et al. [1998], [2000], Maroto et al. [1996], Bernard [2004], Benali [2007]
50-1089	1	Polatidis et al. [2013], Gong et al. [2013], Platt et al. [2015], Chen [2011]

Tableau III-4. Fiches JCPDS et différentes valeurs du coefficient P de l'éq (III.1) selon plusieurs auteurs

Avec une connaissance précise de la texture de chacune des phases allotropiques de zircon, il serait possible de corriger le calcul des fractions volumiques. Des travaux sur des couches de zircon [Valot 1997, Benali 2007] intègrent des corrections de texture à travers le coefficient de texture $N(hkl)$ pour calculer la fraction volumique de ZrO₂ quadratique :

$$N(hkl) = \frac{I_{hkl}^{exp} / I_{hkl}^{theo}}{\frac{1}{n} \sum_{hkl} I_{hkl}^{exp} / I_{hkl}^{theo}} \quad (III.2)$$

Où I_{hkl}^{exp} correspondent aux intensités obtenues par DRX et I_{hkl}^{theo} aux intensités données par les fiches JCPDS des pics associés aux familles de plans $\{hkl\}$ considérés et n le nombre de pics de diffraction utilisé pour évaluer le coefficient de texture. Dans ce cas, on calcule la fraction volumique corrigée de ZrO_{2q} par :

$$f_q^* = \frac{\frac{A(111)_q}{N(111)_q}}{\frac{A(111)_m}{N(111)_m} + \frac{A(111)_m}{N(111)_m} + \frac{A(111)_q}{N(111)_q}} \quad (III.3)$$

Avec A l'aire des pics considérés.

Il existe des corrections plus complexes, si la distribution d'orientations cristallines est connue [Pétigny et al. 2000].

Nous verrons que dans le cas des couches composées de ZrO_{2m} et ZrO_{2q}, nous n'avons que le pic

(111)_q pour ZrO_{2q}, les autres étant souvent masqués par les pics de Zy-4. Finalement, nous utiliserons l'éq. (III.1) avec $P = 1$ pour évaluer la fraction volumique de ZrO_{2q}, par souci d'homogénéité avec les anciens résultats du laboratoire [Bernard et al. 2002, Jouili 2011].

Pour mesurer l'épaisseur des couches obtenues, nous avons effectué l'enrobage de nos échantillons dans une résine afin de mieux les manipuler durant le polissage et observé par la suite la tranche au MEB. L'enrobage est réalisé à chaud sur une machine de type STRUERS/LABO PRESS-1 du laboratoire.

III.2.3. Mesure des contraintes résiduelles

Pour évaluer les contraintes résiduelles présentes dans les couches de zircone, nous avons utilisé le même diffractomètre que celui utilisé pour la détermination des phases. Les contraintes résiduelles ont été déterminées sur le pic de ZrO_{2q} (111)_q et sur le pic de ZrO_{2m} (-111)_m. Une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA ont été utilisées. Nous avons mesuré les déformations en utilisant la méthode des $\sin^2\psi$ (annexe C.3). Les contraintes résiduelles peuvent ainsi être calculées à l'aide des constantes d'élasticité de la phase souhaitée.

Quinze angles ψ compris entre $-61,34^\circ$ et $61,34^\circ$ sont utilisés pour l'analyse des contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde pour des pas en 2θ et les temps par pas fonction de la couche à étudier. Les mesures peuvent durer plusieurs jours.

La contribution des contraintes thermoélastiques attendues dans le cas isotrope pour la couche et les différents substrats est calculée grâce à l'équation (III.4) et dont les résultats sont reportés au Tableau III-5. Cette formule est issue de l'hypothèse de contraintes homogènes dans la couche et de l'absence d'effet de flexion du système. Pour le cas de nos systèmes où le substrat est au moins 200 fois plus épais que la couche, cette dernière hypothèse est correcte.

$$\sigma_{th} = \frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} (\alpha_s - \alpha_{ox}) \Delta T \quad (III.4)$$

ou E_{ox} , α_{ox} et ν_{ox} représentent le module de Young, le coefficient de dilatation thermique et le coefficient de poisson de l'oxyde, α_s est le dilatation thermique du substrat et ΔT la variation de température.

Couches	σ_{th} 380°C (MPa)	σ_{th} 480°C (MPa)
Si		
ZrO _{2q}	995	1256
Zy-4		
ZrO _{2q}	450	568
ZrO _{2m}	-13	-17
304L		
ZrO _{2q}	-736	-842

Tableau III-5. Contraintes thermoélastiques dans le film pour différentes variations de températures

On constate que l'on a une contrainte très élevée pour le Silicium, ce qui peut générer des fissures sur les couches lors du refroidissement. On a une très faible contrainte de compression pour le Zy-4 dans le cas d'une couche de ZrO_{2m}, mais une forte traction pour une couche de ZrO_{2q} alors qu'avec un substrat en 304L, on attend des contraintes de compression quelle que soit la phase déposée.

III.3. MOCVD : première campagne

L'objectif est de faire croître des couches de ZrO₂ sur différents substrats afin d'obtenir des couches de l'ordre de 0,2 à 2 µm d'épaisseur. Cette dernière épaisseur est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur critique de l'oxyde avant la transition cinétique observée lors de l'oxydation des gaines de Zircaloy en milieu REP [Bisor 2010, Feron et al. 2015]. Elle permet également d'appliquer la mécanique des milieux continus lors de l'analyse des essais mécaniques qui seront réalisés sur les systèmes couche/substrat. Par ailleurs, plus la couche est mince, plus il est difficile de mesurer les contraintes résiduelles. Or, cette mesure est nécessaire dès lors que l'on s'intéresse à la résistance mécanique des couches.

On souhaite réaliser ces dépôts à des températures de l'ordre de 400 °C - 500 °C, températures souvent utilisées pour la caractérisation des oxydes sur les alliages de Zr. Ce sont de faibles températures pour le dépôt MOCVD. En effet, les travaux précédents concernant le dépôt MOCVD de ZrO₂ ont été réalisés à plus hautes températures [Bernard 2004, Benali 2007, Jouili 2011, Chen 2011]. L'objectif de la première campagne d'essais a donc été de déterminer des conditions expérimentales permettant d'avoir des couches déposées saines, c'est-à-dire ne présentant pas de fissures après le dépôt sur les substrats 304L et Zy-4, tout en ayant une épaisseur supérieure à 200 nm.

III.3.1. Bilan des essais

Nous avons effectué plusieurs dépôts en étudiant l'influence des paramètres expérimentaux qui peuvent avoir un effet sur la morphologie des couches élaborées par MOCVD : la température du substrat, la pression totale dans le réacteur de dépôt, les débits de gaz (O₂ et N₂). Les autres paramètres sont restés fixes (voir Tableau III-3).

Nous souhaitons étudier également l'influence du substrat sur la microstructure et sur la résistance de la couche, en comparant les résultats obtenus sur le 304L et sur Zy-4. Le dépôt MOCVD nécessitant une certaine température de substrat pour obtenir une épaisseur suffisante d'oxyde, nous avons choisi de travailler à 500 °C puis ensuite à 400 °C. L'ensemble des dépôts est présenté au Tableau III-6.

Lors de ces dépôts, la fréquence d'injection est de 1 Hz et la concentration de la solution de précurseur est 0,02 mol/L. Nous déposons toujours un volume de solution de 25 mL, sauf cas particuliers indiqués dans le Tableau III-6. Or, on constate que le temps de dépôt est variable pour les différents dépôts effectués : la même quantité de précurseur peut être déposée en 80 min comme en 120 min. Cela peut être dû au refroidissement de l'injecteur, par l'air comprimé dont on ne contrôle pas le débit ; cela peut aussi provenir d'un encrassement progressif de l'injecteur mais les dépôts les plus rapides ne sont pas toujours consécutifs au nettoyage de l'injecteur. Ainsi la maîtrise de la vitesse d'apport du précurseur reste un problème entier qui dépend fortement de la température de l'injecteur, de la viscosité de la solution et de la nature du précurseur. Il ne pourra être résolu qu'avec une régulation parfaite de la température de l'injecteur, de la pièce et le choix de précurseurs tels qu'ils ne favorisent pas l'encrassement de l'injecteur. Malgré le fait que le temps de dépôt peut avoir un effet sur la qualité de la couche ou de son épaisseur, nous ne discuterons pas son effet car nous ne le contrôlons pas.

Noms	T_s (°C)	P_T (Pa)	DO_2 (L/h)	DN_2 (L/h)	t_d (min)	e_{ox} (nm)	Observations
Si1	500	100	2,3	5,2	85	295	Fissuré
A1						-	Non fissuré
Si2	400	100	2,3	5,2	135	100	Non fissuré
A2						-	
Si3	400	100	1,15	2,6	120	190	Non fissuré
A3						-	
Z4	400	100	1,15	2,6	85	-	Fissuré
Si5	400	100	0,58	2,6	85	330	Non fissuré
A5						-	Fissuré
Si6	400	100	0,58	1,3	130	180	Non fissuré
A6						-	Fissuré
A7	400	100	1,15	2,6	125	-	Non fissuré
Z7						-	Fissuré
Si8*	400	100	1,15	2,6	245	680	Fissuré
A8*						-	
A9	400	100	2,6	1,15	80	-	Non fissuré
Z9						170	Fissuré
Si10	400	250	1,15	2,6	130	410	Non fissuré
A10						600	Fissuré
Z10						570	Fissuré
Si11	400	65	2,6	1,15	120	200	Non fissuré
A11						-	
Z11						-	
A12	400	65	2,6	1,15	130	-	Non fissuré
Z12						-	
Z13	400	65	2,6	1,15	90	-	Non fissuré
Z14*	400	65	2,6	1,15	270	900	Fissuré

Tableau III-6. Conditions d'élaboration par MOCVD des films de zircon ; essais préliminaires. *signifie que le volume du précurseur est de 50 mL dans les autres cas, ce volume vaut 25 mL. T_s est la température du substrat, DO_2 et DN_2 sont les débits des gaz, t_d est le temps de dépôt, e_{ox} est l'épaisseur d'oxyde mesurée

III.3.2. Influence de la température du substrat

Nous étudions tout d'abord l'influence de la température du substrat entre les dépôts 1 (température du substrat de 500 °C) et dépôt 2 (température du substrat de 400 °C) sachant que les autres paramètres sont fixes. La Figure III.10 représente les images de la surface des dépôts observée au MEB.

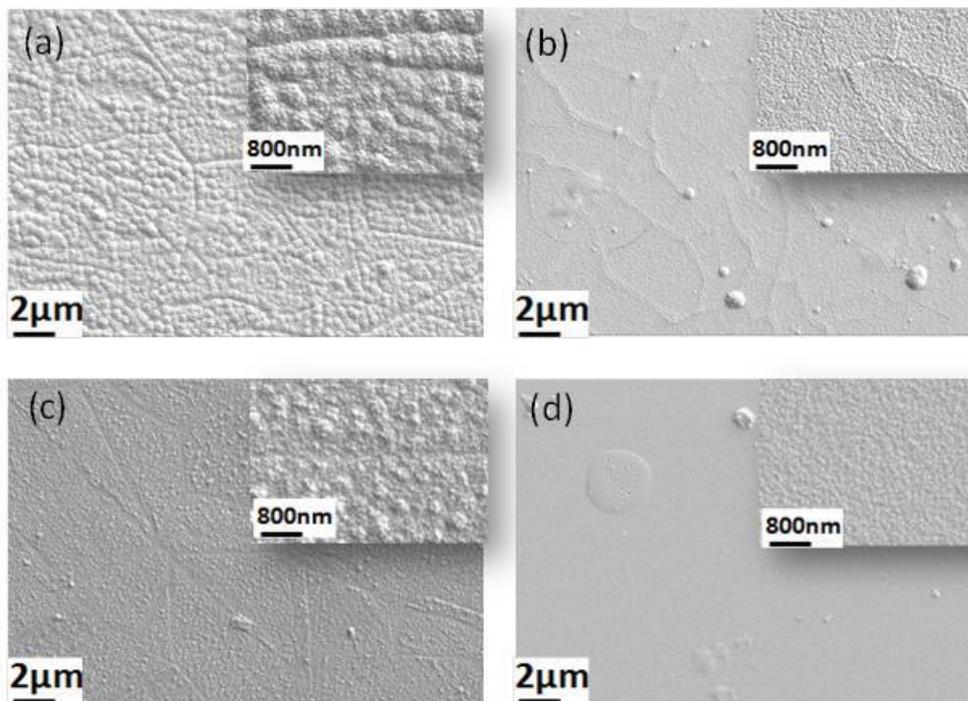


Figure III.10. Image de la surface : a) A1, b) Si1, c) A2 et d) Si2

Nous constatons que lorsqu'on augmente la température du substrat, la taille des agglomérats augmente. La couche de zircone qui se forme sur A1 et A2 n'est pas fissurée par contre celle qui se forme sur Si1 est fissurée.

L'épaisseur du dépôt est environ 300 nm pour Si1 et 100 nm pour Si2 alors que le volume déposé est identique. Cette évolution de l'épaisseur avec la température est attendue, les réactions conduisant au dépôt étant généralement activées thermiquement [Vahlas 2010].

Si on compare les spectres DRX des différents dépôts (voir Figure III.11), on peut noter que dans les 2 dépôts et pour les 2 substrats, c'est de la zircone quadratique $ZrO_{2,q}$ qui est déposée : aucun pic de $ZrO_{2,m}$ n'est identifiable. Ce résultat a été obtenu dans les précédents travaux [Bernard et al. 2002, Jouili 2011] et peut s'expliquer par la faible taille des cristallites et les fortes contraintes de compression qui sont souvent mesurées dans ces dépôts.

On note la présence d'une texture cristallographique. En effet, Dans le cas d'une zircone ne présentant aucune texture cristallographique, la fiche JCPDS nous indique que le rapport des intensités des pics $(200)_q$ et $(111)_q$ est de 0,25. Or, le rapport des intensités des pics ici est de 1,2 pour Si1 et 1,3 pour Si2. Le rapport des pics de diffraction est encore différent pour les dépôts A1 et A2. Une différence de texture peut aussi expliquer le fait que certains dépôts soient fissurés et d'autres non, même si l'anisotropie des monocristaux de $ZrO_{2,q}$ est faible (voir chapitre 2).

Concernant l'endommagement, on peut noter que les contraintes thermiques attendues sont de traction dans la couche sur Si et en compression sur 304L. Ces contraintes peuvent donc induire un endommagement de la couche sur Si. Néanmoins, cette analyse est hasardeuse, car on note que les fissures sont fermées sur Si1. Or, des fissures peuvent se former sous un état de compression (voir [Evans et Lobb 1984]) et apparaîtront alors fermées. Cela indiquerait alors des contraintes de croissance fortement en compression.

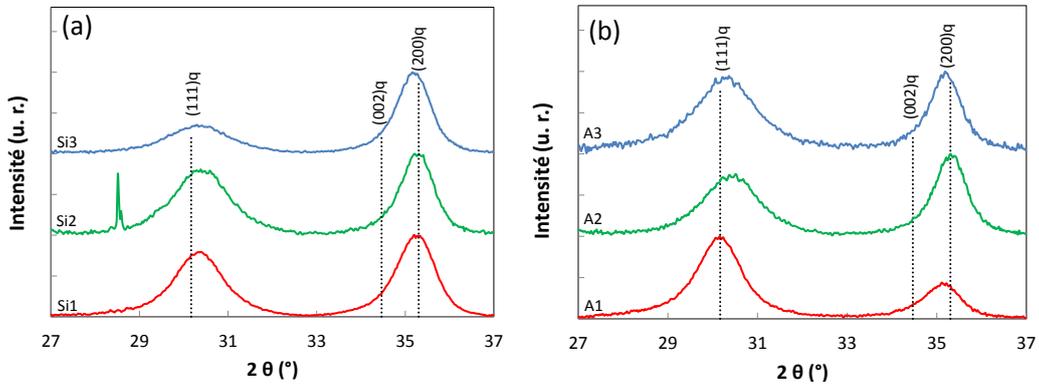


Figure III.11. Diffractogrammes de DRX ($\omega = 2^\circ$) des dépôts 1, dépôts 2 et dépôts 3 : a) Silicium et b) 304L

Pour la suite, la température du substrat est fixée à 400°C.

III.3.3. Influence du débit des gaz

Nous nous intéressons ici aux dépôts 2 à 7 : lors de ces dépôts, les débits de gaz porteurs et réactifs sont modifiés dans la même proportion pour une pression totale de 100 Pa. On note qu'il existe un effet sur l'endommagement des couches, et que cet effet dépend du substrat (Figure III.12).

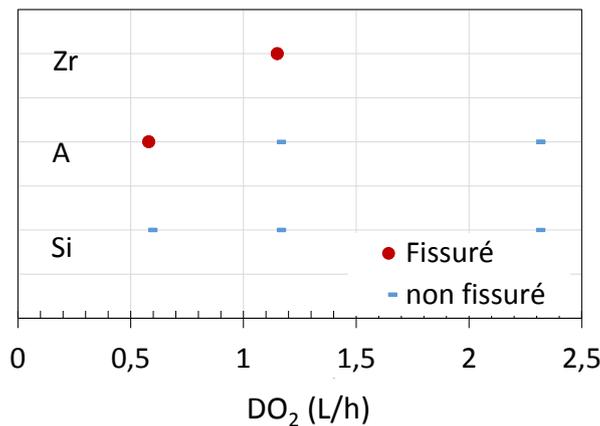


Figure III.12. Représentation de l'état d'endommagement des couches selon les substrats et le débit d'oxygène, pour une pression totale de 100 Pa et une température de substrat de 400°C ; Zr : substrat en Zr-4, A : substrat en 304L, Si : substrat en Si

Le dépôt 3 est réalisé dans les mêmes conditions que le dépôt 2 mais avec des débits de gaz divisés par 2 afin d'augmenter l'épaisseur déposée : en effet, Si2 a une épaisseur trop faible et la diminution des débits permettra un temps de séjour plus important des réactifs dans la zone de réaction à pression totale constante. On obtient une couche de ZrO₂q 3 fois plus épaisse sur Si (Figure III.13);

cette couche est saine à la fois sur Si et sur 304L. On note que la texture a probablement varié par rapport aux dépôts précédents : les rapports des hauteurs de pics de DRX sont différents des précédents (voir Figure III.11). Ainsi, on applique les conditions du dépôt 3 mais cette fois sur le substrat de Zy-4 : c'est le dépôt 4. Nous constatons que la couche de zircon obtenue sur Zy-4 est fissurée.

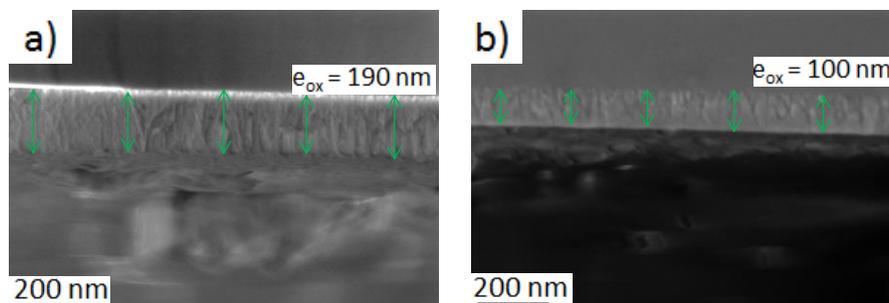


Figure III.13. Coupe transversale de la couche d'oxyde des dépôts : a) Si3 et b) Si2

Le diffractogramme de l'échantillon Z4 est donné à la Figure III.14. Nous avons pris 2θ entre 27° et 33° car au-delà de 33° nous avons des pics de Zy-4. Nous constatons que la couche de cet échantillon est biphasée ; on note le pic des plans $(-111)_m$ à $2\theta = 28,2^\circ$ de la phase monoclinique et le pic des plans $(111)_q$ à $2\theta = 30,2^\circ$ de la phase quadratique. La raie $(111)_m$ à $2\theta = 31,4^\circ$ n'est pas visible.

Pour les deux autres substrats, Si et 304L, c'est la phase quadratique qui se développe. Malgré le polissage des substrats avant leur introduction dans le réacteur, on peut supposer qu'une couche d'oxyde naturel se développe sur chacun d'entre eux. Ainsi, ZrO_{2q} se développe sur une couche native de SiO_2 pour le substrat en Si (ce que montrent bien Bernard et al. 2007]), sur une couche d'oxyde de chrome pour le substrat en 304L et de ZrO_2 pour le substrat en Zy-4. Comme on l'a vu dans le chapitre 2, cette couche comporte de la zircon monoclinique.

Ainsi, on peut supposer que la croissance d'une couche de ZrO_{2m} est favorisée par la présence de cette couche native. On peut émettre une seconde hypothèse : Zy-4 est oxydé pendant le processus de dépôt. Dans ce cas, à cause de l'oxydation interne de Zr, la couche serait constituée de ZrO_{2m} près du substrat surmontée d'une couche de ZrO_{2q} provenant du dépôt. Cette hypothèse sera discutée plus loin.

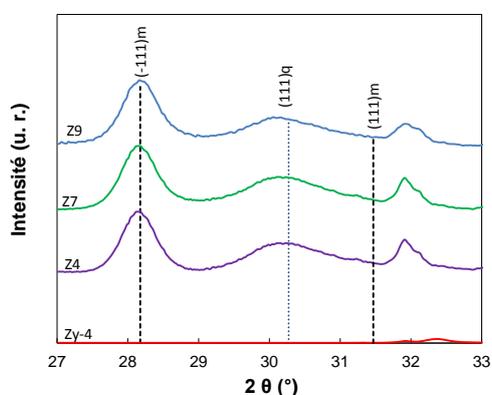


Figure III.14. Diffractogrammes de DRX de Z4, Z7, Z9

Si les contraintes thermiques attendues pour la phase monoclinique sont quasi-nulles pour le substrat Zy-4, elles sont négatives dans le cas de ZrO₂q sur le Zy-4. Pourtant des fissures ouvertes apparaissent. Cela indique que les contraintes de croissance sont positives dans cette couche, suffisamment pour contrebalancer les contraintes thermiques négatives.

Ces conditions de dépôt seront reproduites au dépôt 7 et donne les mêmes résultats : la couche sur 304L (A7) n'est pas fissurée (comme A3) et la couche sur Zy-4 (Z7) est fissurée comme Z4 (Figure III.15).

Le dépôt 8 est identique au dépôt 3 avec un volume déposé doublé : dans ce cas, on obtient une couche sur Si d'épaisseur triplée (640 nm sur Si8 contre 190 nm pour Si3). Cela peut s'expliquer par l'augmentation du rapport d'intensité de $(200)_q/(111)_q$ (2,1 pour Si3 et 4,2 pour Si8) qui serait associée à une vitesse de croissance différente de la couche pour les deux échantillons. L'épaisseur est dans la gamme des valeurs souhaitées, malheureusement cette couche est fissurée, de même que celle sur 304L (A8).

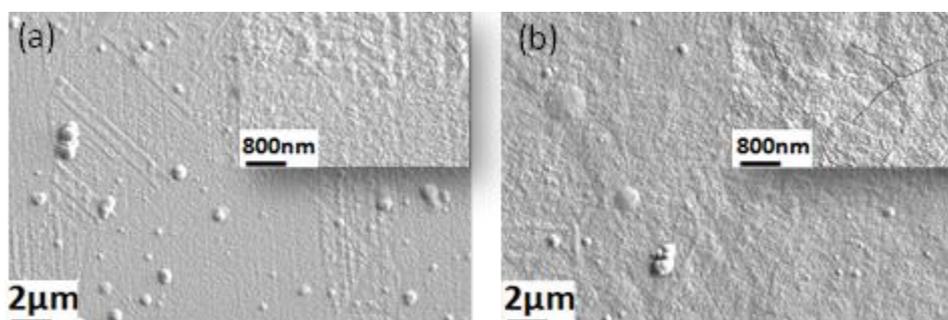


Figure III.15. Images de la surface des dépôts : a) A7 et b) Z7

On réalise le dépôt 5 en divisant par 2 uniquement le débit d'O₂, sans modifier le débit de N₂. On réalise alors une couche de ZrO₂q sur Si qui a une épaisseur de plus de 300 nm, confirmant l'effet favorable d'un faible débit d'O₂ sur l'épaisseur de la couche déposée. Cependant, la couche sur 304L (A5) est fissurée. Pour le dépôt 6, on divise alors par 2 le débit de N₂ par rapport au dépôt 5. Les résultats du dépôt 6 en termes d'endommagement et d'épaisseur de couche sont identiques à ceux du dépôt 3, avec des débits relatifs identiques.

En comparant les dépôts 2 et 6, on note qu'un débit plus fort en O₂ est favorable à la croissance d'une couche saine, mais peu épaisse. On réalise alors le dépôt 9 sur 304L et Zy-4 en doublant le débit d'O₂ par rapport au dépôt 7 (pour contrer l'endommagement) mais en divisant par 2 celui de N₂ afin de favoriser un dépôt plus épais. La couche obtenue sur 304L (A9) est effectivement saine, mais celle sur Zy-4 (Z9) présente des fissures. L'épaisseur de la couche n'est pas caractérisée.

Le débit relatif d'O₂ au débit de N₂ est identique dans les dépôts 2, 3 (4) et 6, mais les résultats en termes d'épaisseur et d'endommagement sont différents : cela indique que ce n'est pas le débit relatif des gaz vecteurs et réactifs qui est important, mais le débit absolu. Ce débit a une importance à la fois en termes de réactivité, puisqu'il s'agit du débit d'O₂, mais aussi en termes de matière apportée, car il joue aussi le rôle de gaz vecteur. Les résultats des dépôts 7 et 9 montrent que le débit de N₂ est également important (Figure III.16). Malheureusement, nos résultats sont trop parcellaires pour conclure plus précisément. Mais ce n'était pas l'objectif de cette thèse.

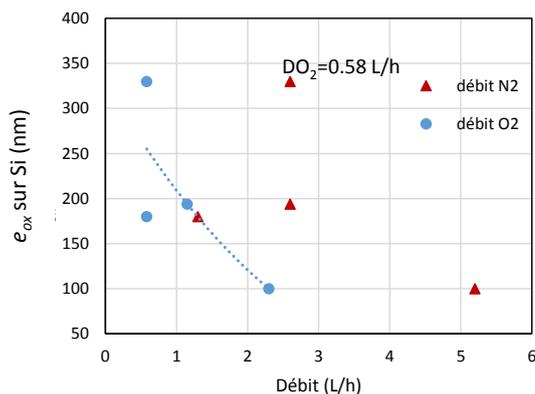


Figure III.16. Effet des débits de gaz sur l'épaisseur de la couche de ZrO_2 déposée sur Si

III.3.4. Effet de la pression totale

D'après Bernard et al. [2007], pour une température de dépôt de 700 °C, l'épaisseur de la couche n'est pas, aux incertitudes près, sensible à la pression totale dans le réacteur. Par contre pour des températures élevées (800 °C et 900 °C), l'épaisseur de la couche chute brutalement avec l'augmentation de la pression.

Nous testons alors l'effet de la pression totale. Le dépôt 10 correspond au dépôt 7 mais avec une pression totale multipliée par 2,5 (250 Pa). Dans ce cas, les couches obtenues sont épaisses (environ 600 nm) mais elles sont fissurées.

Bernard et al. [2007] trouvent une augmentation de l'épaisseur avec la diminution de la pression totale. Ces résultats sont trouvés à 800 °C et 900 °C par contre à 700 °C il n'y a pas d'effet de la pression totale sur l'épaisseur de la couche déposée. Nous observons à basse température de dépôt une croissance de l'épaisseur déposée avec l'augmentation de pression. Jouli [2011] trouve les mêmes résultats pour une température de dépôt de 500 °C.

Les dépôts suivants (12 et 13) sont effectués à une pression totale de 65 Pa (pour éviter l'endommagement), mais avec des débits d' O_2 du dépôt 9 afin de compenser l'effet de la faible pression totale sur l'épaisseur. On obtient alors des couches non fissurées.

Des tests de détermination de contraintes par DRX sur ces couches indiquent que les couches sont trop minces pour permettre cette caractérisation pourtant essentielle à l'analyse de la résistance mécanique des couches. On double donc le volume déposé lors du dépôt 13 avec le dépôt 14 : comme pour les autres tests pour lesquels le volume déposé a été doublé, on obtient une couche fissurée (Figure III.17).

Nous constatons néanmoins que les fissures semblent fermées sur Z14. Comme indiqué pour le dépôt Si1, de telles fissures peuvent se développer sous un état de compression. Sur ce dépôt épais, la mesure des contraintes résiduelles a été possible (Figure III.17). Nous trouvons un état de contrainte de compression de -1050 MPa dans ZrO_2 m. Cette contrainte de compression est compatible avec la présence de fissures fermées qui peuvent transmettre des contraintes.

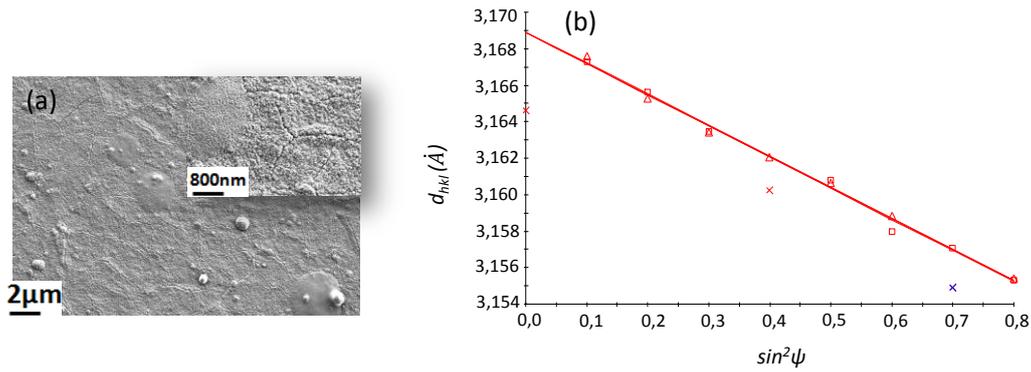


Figure III.17. a) Surface de Z14 et b) contraintes résiduelles sur le pic $(-111)_m$

Les spectres de DRX des échantillons Z10, Z13, Z14 sont donnés à la Figure III.18. Les fractions volumiques des phases ont été calculées à partir de ces spectres à l'aide de l'équation III.1 (Tableau III-7).

La Figure III.19 donne les spectres de DRX effectués sur le dépôt Z11 avec différents angles d'incidence. On note que la fraction de zircon quadratique augmente nettement lorsqu'on analyse majoritairement la surface ($\omega = 0,5^\circ$) : ainsi il existe probablement un gradient de composition allotropique ; on peut aussi envisager la présence d'une couche de zircon majoritairement monoclinique surmontée d'une couche de zircon majoritairement quadratique.

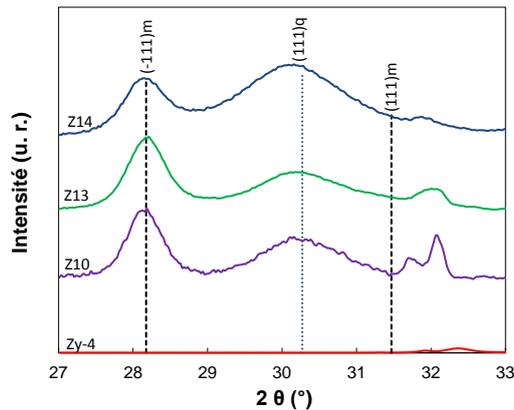


Figure III.18. Diffractogrammes de DRX de Z10, Z13, Z14, $\omega=2^\circ$

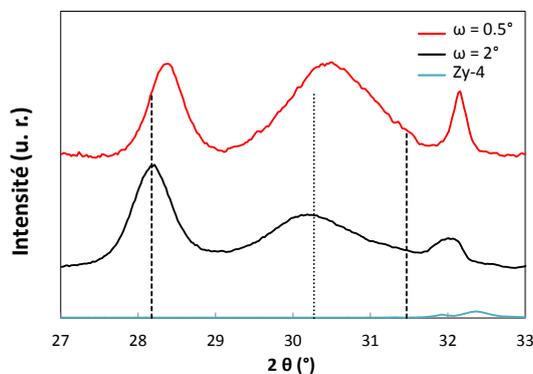


Figure III.19. Diffractogrammes de DRX sur Z11, pour $\omega = 2^\circ$ et $\omega = 0,5^\circ$

Noms	Z4	Z7	Z9	Z10	Z11	Z13	Z14
f_q (%)	24	27	21	45	47	32	77

Tableau III-7. Fraction de ZrO_2q pour différents dépôts sur Zy-4, $\omega = 2^\circ$

Sur les échantillons Z4, Z7, Z9, Z10 et Z14 nous constatons une différence d'endommagement de la couche (voir annexe E.2) : des fissures ouvertes (Z4, Z7, Z9, Z10) et des fissures fermées (Z14). Cela est cohérent avec le fait que la fraction de la phase quadratique est plus élevée dans Z14 : elle serait stabilisée par les contraintes de compression.

III.3.5. Caractérisation de la couche native sur Zy-4

Nous observons la présence de zircon monoclinique sur Zy-4 alors que seule la phase quadratique est observable sur les 2 autres substrats. La présence de ZrO_{2m} peut être l'indice d'une oxydation qui se produit lors du dépôt, ou d'une croissance modifiée par une couche d'oxyde initiale favorisant le développement de zircon monoclinique. Comme les substrats sont préparés (polis) juste avant d'être installés dans le réacteur, nous avons étudié la couche d'oxyde qui se forme dans les conditions de dépôt utilisés mais en l'absence de précurseur. La durée du traitement est donc de 10 min de montée en température à 200 °C pour l'enceinte et à 400 °C pour le porte-substrat, 40 min à 400 °C sous vide, 40 min à 400 °C avec débit de O_2 et 30 min de refroidissement. Nous appellerons la couche obtenue, « la couche native ».

Quatre types d'échantillons ont été préparés pour étudier la composition de « la couche native ». Les conditions de dépôt en l'absence de précurseur sont résumées dans le Tableau III-8.

Nom	P_T (Pa)	T_S (°C)	DO_2 (L/h)	t_d (min)	e_{ox} (nm)
Type A	5	400	-	40	
	65	400	-	40	
Type B	5	400	-	40	
	65	400	0,58	40	60
Type C	5	400	-	40	
	65	400	2,6	40	
Type D	5	400	-	40	
	10^5	400	-	40	
Type E	5	500	-	40	
	68	500	2,6	40	550

Tableau III-8. Conditions de dépôt en l'absence de précurseur, $DN_2 = 0$ L/h

Nous avons effectué des spectres sous incidence rasante à $\omega = 0,5^\circ$ sur un substrat que nous avons simplement poli : nous n'observons pas de signal correspondant à ZrO_2 . Si nous réalisons un spectre sur le dos de l'échantillon Z9 ou sur les échantillons de Zy-4 qui ont subi les conditions de dépôt sans précurseur, nous observons un signal indiquant la présence d'une « couche native » (Figure III.20) ; un fort pic $(-111)_m$ et un faible pic $(111)_q$ sont observés. La proportion de ces pics n'est pas sensible aux conditions dans le réacteur pour ce qui concerne les cas sans dépôt. Le « dos » de l'éprouvette Z9 présente une proportion plus importante de ZrO_2q . Cela peut être dû à la présence du précurseur

dans le réacteur.

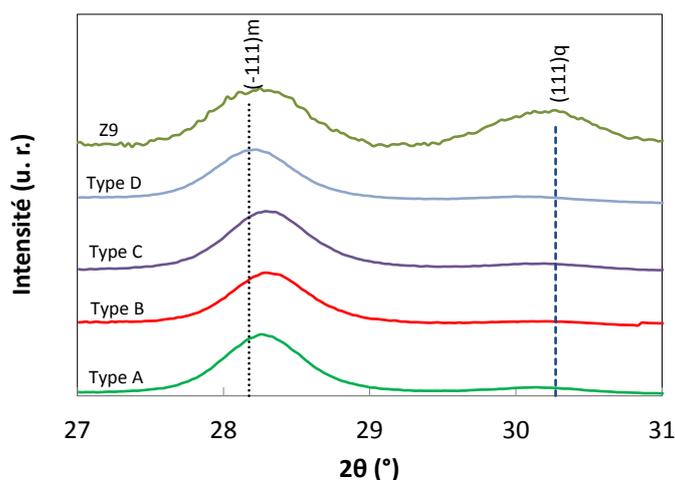


Figure III.20. Diffractogrammes de DRX sur « couche native » du Zy4, $\omega = 0,5^\circ$

A cette température de 400°C, les résultats de la littérature (voir paragraphe II.2.2) indiquent que l'oxydation du Zy-4 conduit à la croissance d'une couche constituée essentiellement de ZrO_{2m} (avec ZrO_{2q} plutôt située à l'interface avec le métal). Cela correspond à nos résultats en ce qui concerne les phases obtenues sur la « couche native ». L'épaisseur mesurée est de l'ordre de 60 nm et la fraction volumique de ZrO_{2q} de l'ordre de 15%. On peut comparer aux résultats des ATG obtenus sous air (voir paragraphe III.5) : on trouve en ATG un oxyde de 120 nm, ce qui est plus élevé que nos résultats, mais reste dans l'ordre de grandeur compte tenu des incertitudes de mesure de telles épaisseurs.

Nous avons également fait ce travail pour une température de substrat de 500°C (voir Tableau III-8). Pour cela nous avons utilisé une pression totale de 68 Pa ainsi qu'un débit d' O_2 de 2,6 L/h. L'observation au MEB donne une épaisseur 550 nm. Cette couche est composée de 12% en volume de ZrO_{2q} . Ces résultats sont cohérents avec les résultats d'ATG obtenus : une couche d'oxyde d'épaisseur 355 nm se forme au bout de 40 min à 500 °C (voir paragraphe III.6).

III.4. MOCVD : seconde campagne - échantillons sains

III.4.1. Conditions des dépôts et nomenclature

Lors de la première campagne de dépôt MOCVD, l'un des problèmes majeurs que nous avons rencontré était la faible épaisseur des couches saines, les couches plus épaisses étant fissurées à l'issue du dépôt. Or, il est difficile de déterminer les contraintes résiduelles sur des couches minces de quelques 100-200 nm.

A partir des résultats précédents, nous avons sélectionné une pression totale faible (inférieure ou égale à 100 Pa) et un débit de O_2 élevée ($DO_2 = 2,6$ L/h, $DN_2 = 1,15$ L/h). Nous avons choisi de modifier d'autres paramètres : nous avons augmenté la fréquence d'injection du précurseur (2 Hz au lieu de 1 Hz), et la concentration du précurseur (0,04 mol/L au lieu de 0,02 mol/L). Certaines couches ont été élaborées à 500 °C. Les couches ont été préparées selon les conditions de dépôt décrites dans le Tableau III-9. Pendant la phase de dépôt, la pression totale dans le réacteur est maintenue

constante à 80 Pa (400 °C) et à 100 Pa (500 °C). Dans ces nouvelles expériences, seul le paramètre « volume de la solution de précurseur », V_d , demeure variable. Les résultats montrent que nous avons trouvé des conditions permettant d'obtenir des couches saines plus épaisses que précédemment, mais nous allons voir que l'épaisseur reste limitée pour obtenir une couche non fissurée.

Afin d'identifier facilement les modes opératoires relatifs à chaque échantillon, nous avons modifié la dénomination des échantillons en prenant en compte la croissance thermique de ZrO_2 et le mode d'élaboration mixte présentés plus loin : les 2 premières lettres du nom sont relatifs au mode d'obtention (OM pour MOCVD, OX pour oxydation, XM pour les échantillons obtenus par oxydation suivie d'un dépôt par MOCVD). Pour les dépôts OM la troisième lettre correspond au substrat (Z pour le Zy-4 et A pour le 304L), le chiffre indique la température du substrat lors du dépôt (4 pour 400 °C, 5 pour 500 °C) ou de l'oxydation (voir colonne 2 du tableau III-9). Le dernier chiffre indique le numéro de l'échantillon obtenu dans ces conditions. Il peut correspondre à des volumes déposés (et donc des temps de dépôt) différents. On doit noter que lors de ces expériences, les temps de dépôt sont quasi-proportionnels au volume déposé.

Nom1	Nom2	P_T (Pa)	T_s (°C)	V_d (mL)	t_d (min)	e_{ox} (µm)	f_q (%)
Z16	OMZ4-1	80	400	12,5	35	0,25	21
Z15	OMZ4-2	80	400	25	70	0,5	32
Z17	OMZ4-3	80	400	37,5	135	0,62	71
Z18	OMZ4-4	80	400	50	185	0,92	76
Z24	OMZ5-1	100	500	12,5	35	0,75	45
Z22	OMZ5-2	100	500	25	77	1,1	52
A16	OMA4-1	80	400	12,5	37	0,14	100
A15	OMA4-2	80	400	25	80	0,5	100
A20	OMA4-3	80	400	25	75	0,5	100
A21	OMA4-4	80	400	50	155	0,85	100
A22	OMA5-1	100	500	25	75	1,2	100

Tableau III-9. Conditions d'élaboration des films de zircone et résultats élémentaires : couche OMZ (dépôt MOCVD sur le Zy-4), couche OMA (dépôt MOCVD sur le 304L), OMZ4-1 (premier dépôt sur le Zy-4 à 400°C), OMZ5-1 (premier dépôt sur le Zy-4 à 500°C), T_s température du substrat, V_d volume déposé, t_d temps de dépôt, e_{ox} épaisseur de la couche d'oxyde, f_q fraction volumique de ZrO_2 calculée par l'eq. (III.1)

L'effet d'un recuit au cours du dépôt sur le 304L a été examiné dans le but de relaxer une partie des contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde et de pouvoir obtenir des couches saines. Pour ce faire, nous avons effectué deux types de traitement thermique (Figure III.21) selon les étapes suivantes :

- **1** : La montée en température qui dure environ 10 min (l'éprouvette n'est pas dans le réacteur pour cette étape),

- **2** : Le processus de dépôt durant le palier isotherme à 400 °C,
- **3** : on augmente puis on maintient la température à 500 °C pendant environ 30 min pour relaxer les contraintes,
- **4** : on coupe l'alimentation du chauffage du porte-substrat et celle du réacteur.

Pour le premier traitement (Figure III.21.a), on effectue un seul dépôt suivi d'un traitement thermique pour relaxer les contraintes. Pour le second traitement (Figure III.21.b), on fait une première étape de dépôt (2) suivie d'une étape pour relaxer les contraintes (palier isotherme à 500°C noté (3) et enfin une seconde étape de dépôt à 400°C.

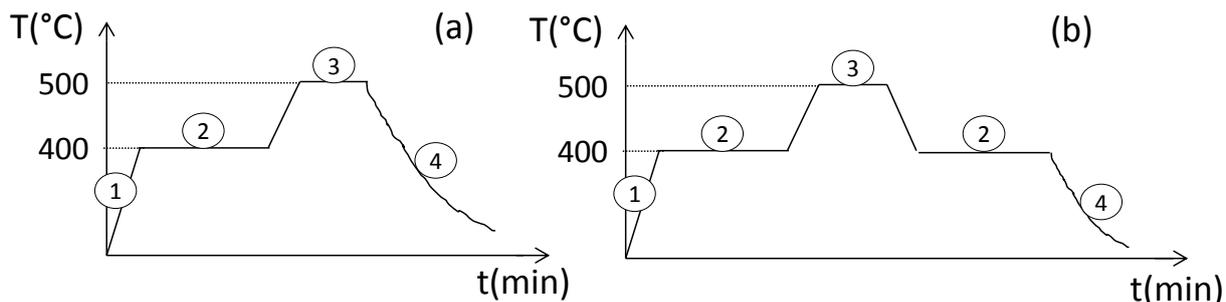


Figure III.21. Cycle du traitement thermique du 304L au cours du dépôt :a) OMA4-3 et b) OMA4-4

Les échantillons OMA4-1 et OMA4-2 n'ont pas subi de traitement thermique tandis que l'échantillon OMA4-3 a subi le premier traitement et l'échantillon OMA4-4 le second traitement (double dépôt).

III.4.2. Caractérisation microstructurale

La composition en phases dans les films de zircone ont été analysées comme précédemment. Nous présentons les résultats obtenus sur le 304L, puis sur le Zy-4.

La morphologie de la surface des échantillons OMA4-1, OMA4-2, OMA4-3 et OMA4-4 est présentée à la Figure III.22 et à la Figure III.23. Les couches d'oxyde obtenues dans ces conditions sont saines en surface.

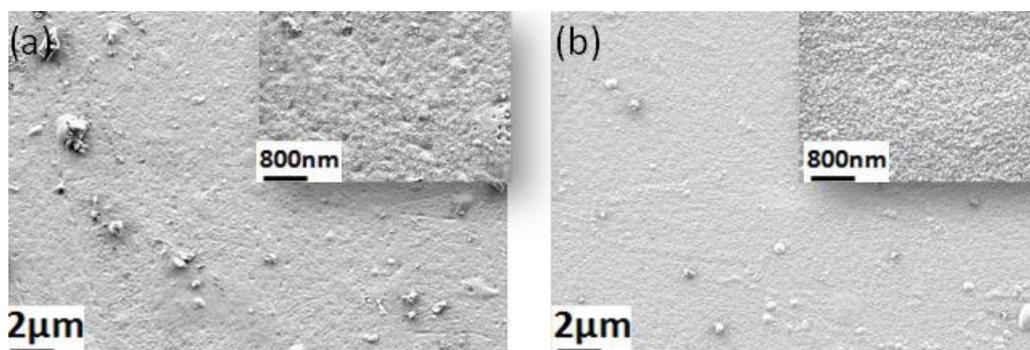


Figure III.22. Morphologies des films de zircone : a) OMA4-1 ($V_d = 12,5$ mL) et b) OMA4-2 ($V_d = 25$ mL), $P_T = 80$ Pa

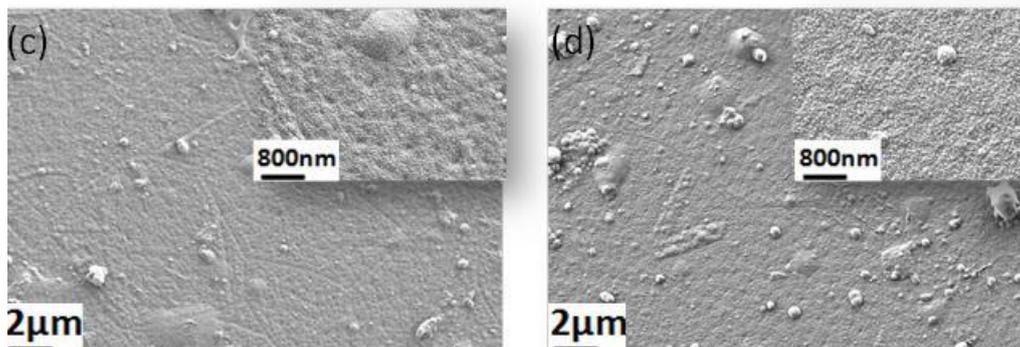


Figure III.23. Morphologies des films de zircone : c) OMA4-3 ($V_d = 25$ mL) et d) OMA4-4 ($V_d = 50$ mL), $P_T = 80$ Pa

Les observations des sections transverses des films de zircone ont été réalisées afin de déterminer les épaisseurs, après découpe, enrobage dans une résine conductrice et polissage (Figure III.24). Les épaisseurs sont indiquées dans le Tableau III-9. En tenant compte de l'incertitude de mesure, on peut considérer que les épaisseurs sont proportionnelles au volume déposé pour ce qui concerne les dépôts OMA4-2(3) et OMA4-4. Ce n'est pas le cas pour l'échantillon OMA4-1 qui n'est que de 140 nm : elle est 3 fois plus petite que l'épaisseur du film OMA4-2 pour un volume déposé et un temps de dépôt 2 fois plus faible seulement. Nous avons constaté qu'une partie du précurseur s'était déposée au niveau de l'injecteur ce qui peut expliquer la faible épaisseur obtenue. La couche obtenue à 500°C (OMA5-1) est 2 fois plus épaisse que celles déposées à 400 °C pour les mêmes volumes déposés. On retrouve ici un effet de la température du substrat.

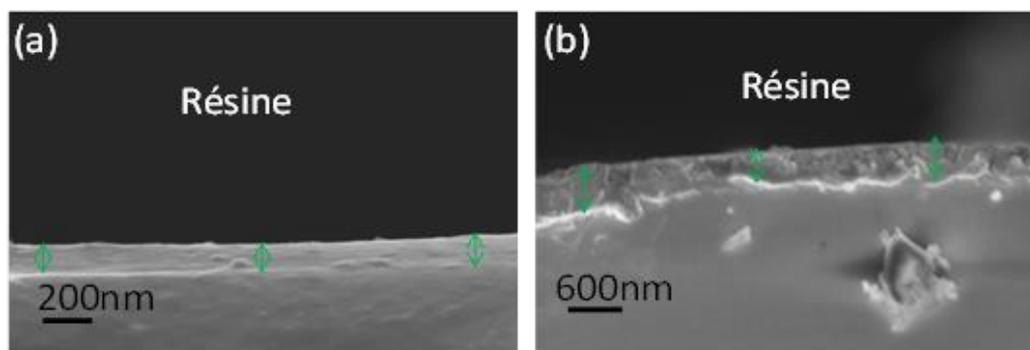


Figure III.24. Images MEB-FEG des sections transverses des films de zircone déposés avec différents volumes de la solution de précurseur : a) OMA4-1 et b) OMA4-2

Les diagrammes de la Figure III.25 correspondent aux quatre dépôts effectués sur le 304L. Ces diffractogrammes montrent l'apparition de différents pics de diffraction, caractéristiques de la zircone quadratique. On observe que tous les échantillons sont constitués exclusivement de la phase quadratique. En comparant les intensités relatives des pics avec les intensités relatives théoriques (JCPDS 37-0923), on note que la couche de ZrO_2 déposée présente peu de texture (Tableau III-10). L'étude du pic de diffraction $(200)_q$ nous a permis d'évaluer la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer : elle varie peu et indique des tailles de l'ordre de 10 nm. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par [Benali et al. 2008].

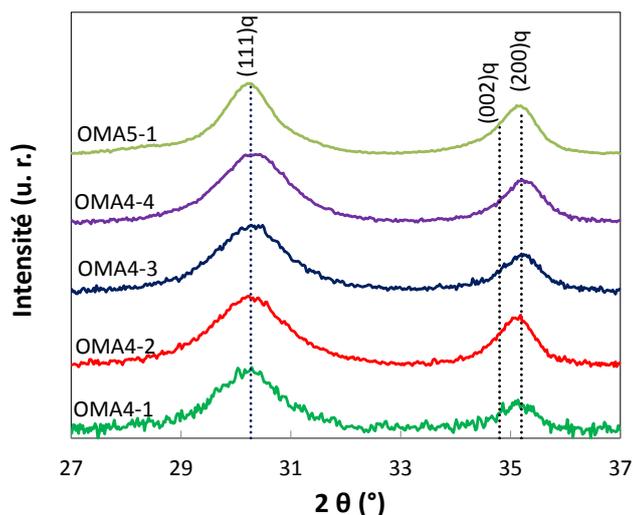


Figure III.25. Diffractogrammes de DRX pour les films de zircone déposés sur le 304L, $\omega = 2^\circ$

Echantillons	OMA4-1	OMA4-2	OMA4-3	OMA4-4	OMA5-1
N(200)	0,5	0,8	0,6	0,7	0,67
L_{200} (nm)	10	12	10	9	12

Tableau III-10. Coefficient de texture de la phase quadratique sur le 304L et taille des cristallites évaluées sur le pic $(200)_q$

Des dépôts MOCVD de zircone sur les substrats de Zy-4 ont été réalisés par la suite. Les morphologies de surface obtenues à 400 °C révèlent des surfaces saines et homogènes pour les volumes déposés de 12,5 mL (OMZ4-1) et 25 mL (OMZ4-2) (Figure III.26) et fissurées pour les volumes déposés de 37,5 mL (OMZ4-3) et 50 mL (OMZ4-4) (Figure III.27). Les fissures observées sur OMZ4-3 et OMZ4-4 sont fermées et pourraient être des fissures dues à la compression et au flambage de la couche comme expliqué pour Z14. On retrouve les difficultés rencontrées lors de la première campagne d'essais : quand on augmente le volume de la solution de précurseur, on augmente également l'épaisseur de la couche d'oxyde et on observe un faïençage généralisé de la couche. Les épaisseurs sont données dans le Tableau III-9. On note que les épaisseurs sont bien proportionnelles au volume déposé.

Deux dépôts OMZ5-1 et OMZ5-2 ont été réalisés pour une température de substrat de 500 °C dans les mêmes conditions expérimentales que les films OMZ4-1 et OMZ4-2 exceptée la pression totale plus élevée (Figure III.28). Les couches sont plus épaisses et non fissurées. Il s'agit des mêmes effets de la pression totale et de la température de dépôt que dans le cas du substrat de 304L. On note que la taille des agglomérats augmente avec l'épaisseur : ils sont nettement visibles sur OMZ5-2.

Au vu des résultats obtenus, on peut conclure que pour les conditions d'élaboration utilisées sur le Zy-4, il existe une épaisseur critique de 0,5 μm pour une température de substrat de 400 °C, au-dessus de laquelle les couches sont fissurées. Cette épaisseur est plus importante à 500 °C puisque la couche la plus épaisse est de 1,1 μm et n'est pas fissurée. Cet effet bénéfique de la température du substrat peut être dû à la relaxation des contraintes dans l'oxyde et le substrat favorisé par une hausse de la température de dépôt.

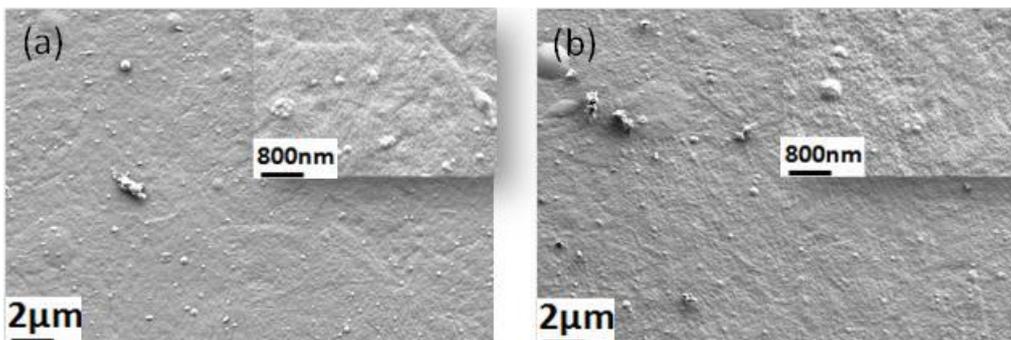


Figure III.26. Morphologies des films de zircone obtenus pour une température de substrat de 400 °C : a) OMZ4-1 ($e_{ox} = 0,25 \mu m$) et b) OMZ4-2 ($e_{ox} = 0,5 \mu m$)

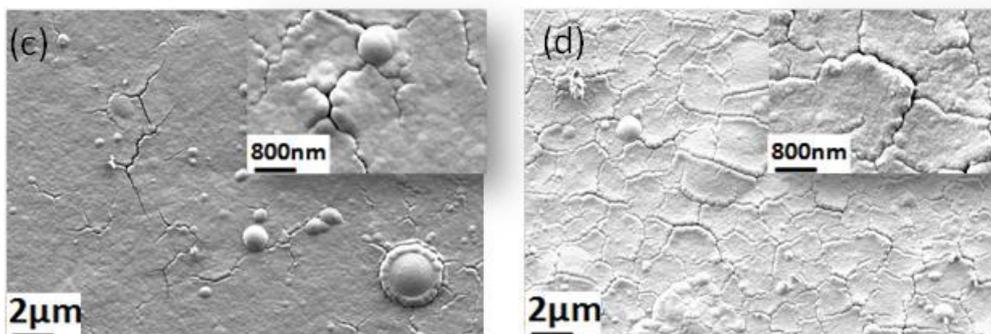


Figure III.27. Morphologies des films de zircone obtenus pour une température de substrat de 400 °C : c) OMZ4-3 ($e_{ox} = 0,62 \mu m$), et d) OMZ4-4 ($e_{ox} = 0,92 \mu m$)

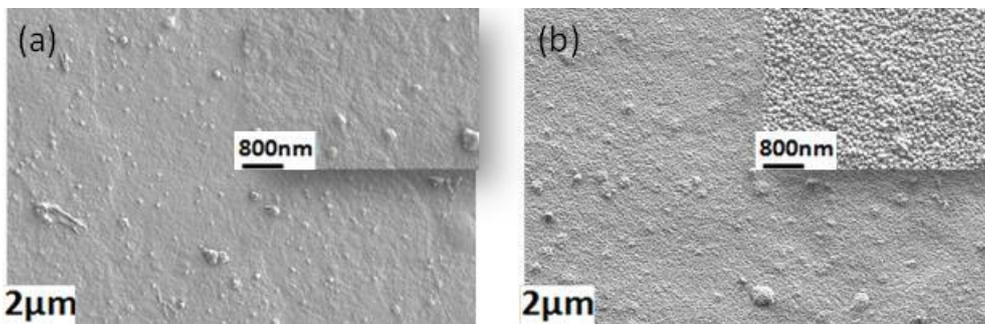


Figure III.28. Morphologies des films de zircone obtenus pour une température de substrat de 500 °C : a) OMZ5-1 ($e_{ox} = 0,75 \mu m$), et b) OMZ5-2 ($e_{ox} = 1,1 \mu m$)

Les diffractogrammes de la Figure III.29 correspondent aux six dépôts effectués. Tous les échantillons sont constitués de la phase monoclinique et de la phase quadratique. L'augmentation du volume de la solution de précurseur V_d ($OMZ4-3 = 3 \times V_d(OMZ4-1)$ et $V_d(OMZ4-2) = 2 \times V_d(OMZ4-1)$) se traduit par l'augmentation de l'intensité du pic quadratique $(111)_q$; étant donné les échelles, cela devient visible pour les dépôts OMZ5-1 et OMZ5-2.

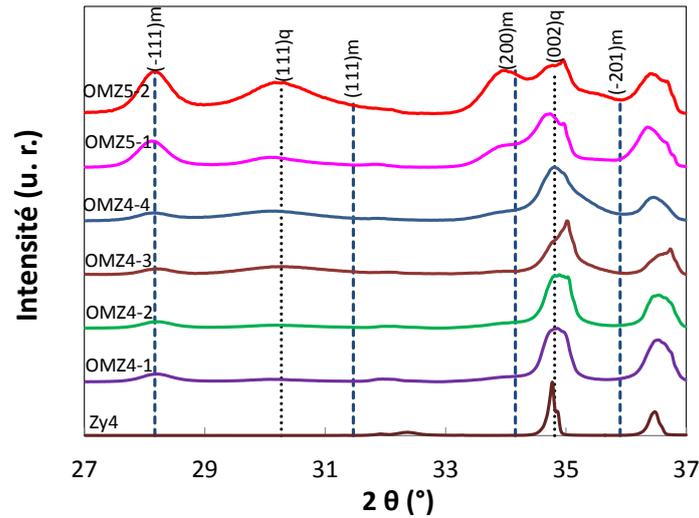


Figure III.29. Diffractogrammes de DRX obtenus sur des films de zirconie déposés sur le Zy-4, $\omega = 2$

La comparaison des diffractogrammes et des fiches JCPDS met en évidence des écarts entre les rapports d'intensité des différentes raies de diffraction. L'intensité relative du pic $(111)_q$ pour les échantillons OMZ4-2 et OMZ5-2 augmente avec l'augmentation de la température du dépôt mais aussi avec l'augmentation du volume déposé (voir OMZ4-1 et OMZ4-3). Il existe probablement une évolution de la texture cristallographique avec l'épaisseur de la couche déposée. Concernant la phase monoclinique, le pic $(111)_m$ est éteint. Ceci est assez classique mais pour les oxydes thermiques du Zy-4 (voir Parise [1996]).

Les diffractogrammes montrent également que la largeur des pics $(111)_q$ et $(-111)_m$ augmente légèrement avec la température indiquant aussi une augmentation de la taille des cristallites. Cette taille pour le pic $(111)_q$ vaut 7 nm et 9 nm à 400 °C et 500 °C, respectivement.

Après avoir évalué l'aire des pics de diffraction, nous avons déterminé la proportion de phases des différents échantillons ; elle est représentée en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde (Figure III.30).

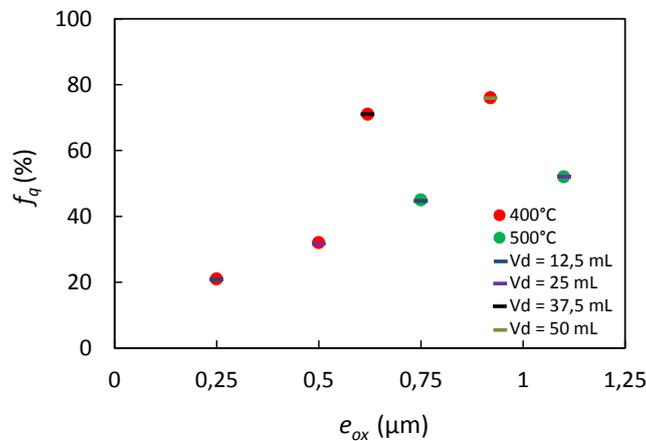


Figure III.30. Evolution de la fraction de la phase quadratique avec l'épaisseur de la couche d'oxyde (V_d : volume de la solution de précurseur)

La fraction volumique de zirconie quadratique pour les échantillons OMZ4-1 et OMZ5-1 d'une part et

d'autre part pour OMZ4-2 et OMZ5-2 augmente avec la température pour un même volume déposé. Pour une température de substrat donnée, la fraction de la zircone quadratique augmente avec l'épaisseur de la couche d'oxyde (avec le volume déposé).

III.5. Oxydation naturelle

III.5.1. Conditions d'oxydation

Dans cette partie, nous présentons 2 groupes de résultats :

- Des résultats d'oxydation à 500 °C sous air sec d'éprouvettes de Zy-4 destinées à faire des essais de flexion sur des couches d'épaisseurs variables et majoritairement constituées de ZrO_2m (voir paragraphe III.6.2). Ce travail a été réalisé par des apprentis de Polytech Paris-Sud dans le cadre d'un projet mené au printemps 2016.
- Des éprouvettes de traction en Zy-4 ont subi le même traitement mais à des températures différentes avec pour objectif d'avoir une couche d'oxyde d'épaisseur fixée. Ce travail a été réalisé par d'autres apprentis de Polytech Paris-Sud dans le cadre d'un projet mené au printemps 2017. L'objectif est ici d'avoir la même couche mais subissant probablement différents niveaux de contraintes résiduelles.

Dans tous les cas, les substrats sont préparés comme indiqué au paragraphe III.1.1. Nous présentons les résultats sur les éprouvettes de flexion, puis ceux obtenus sur les éprouvettes de traction.

Des analyses en thermogravimétrie (ATG) réalisées dans des travaux précédents (Figure III.31) ont été utilisées pour déterminer les durées d'exposition des éprouvettes afin d'obtenir différentes épaisseurs d'oxyde. Ces valeurs, e_{ox}^{ATG} sont indiquées dans le Tableau III-11. Les échantillons ont été traités un par un dans un four tubulaire. On note un faible effet de l'environnement aux temps courts.

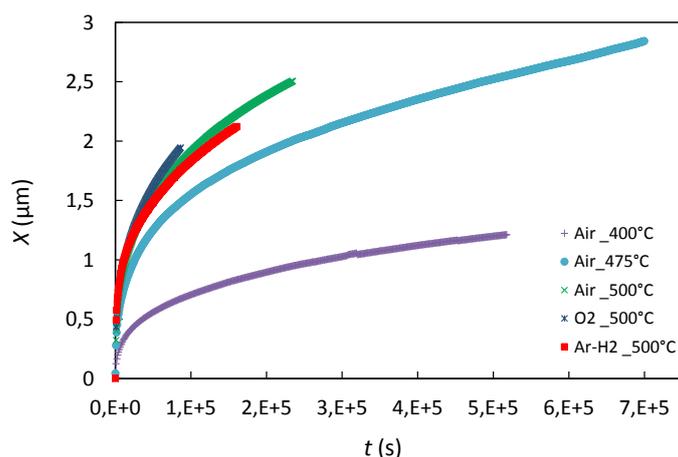


Figure III.31. Courbes isothermes des analyses en thermogravimétrie à $T = 400$ °C sous air, $T = 475$ °C sous air et $T = 500$ °C sous air, sous oxygène et sous argon

Echantillons	OX5-1	OX5-2	OX5-3	OX5-4	OX5-5	OX5-6
t_{ox} (h)	1,25	3,5	7,25	20,5	42,5	95
e_{ox}^{ATG} (μm)	0,48	0,75	1	1,5	2	2,75
e_{ox} (μm)	0,5	0,8	1,3	1,6	2,7	2,8

Tableau III-11. Durées d'oxydation sous air à 500 °C (OX5) pour les différentes épaisseurs de couches de zircon visées e_{ox}^{ATG} (épaisseur à l'isotherme) et épaisseur d'oxyde finalement mesurée e_{ox} sur les éprouvettes de flexion.

Dans le cas des éprouvettes de traction, l'épaisseur visée est de 1,5 μm à obtenir avec différentes températures. Les éprouvettes sont nommées avec un T suivi de la température d'oxydation utilisée.

Echantillons	T400	T475	T500
T (°C)	400	475	500
t_{ox} (h)	214	25	13,25
e_{ox}^{ATG} (μm)	1,5	1,5	1,5
e_{ox} (μm)	1,5	1,2	1,5

Tableau III-12. Eprouvettes de traction oxydées à différentes températures pour une épaisseur de couche de zircon visées e_{ox}^{ATG} et épaisseur d'oxyde finalement mesurées e_{ox} sur les éprouvettes de traction, t_{ox} est la durée de l'oxydation

III.5.2. Caractérisation microstructurale

Les observations en section transverse des films de zircon ont été réalisées afin de déterminer leurs épaisseurs (Figure III.32).

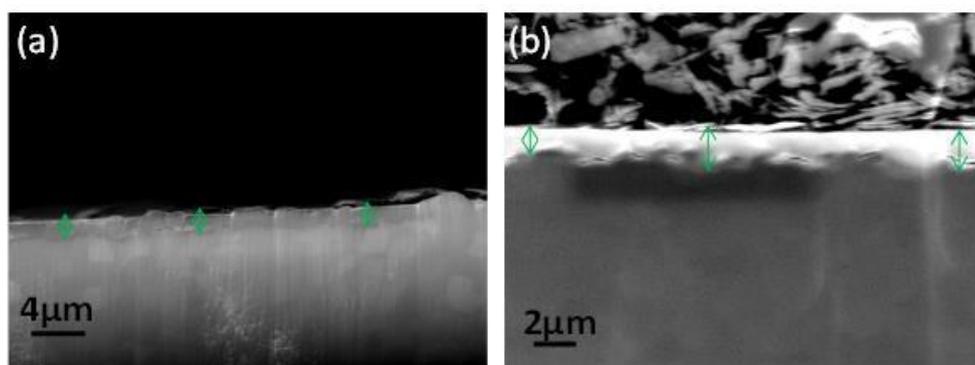


Figure III.32. Image MEB-FEG des films de zircon oxydés (section transverse) : a) OX5-5 et b) OX5-6

Les épaisseurs de films oxydés sur les éprouvettes de flexion (voir Tableau III-11) sont celles attendues sauf pour les échantillons OX5-3, OX5-5 qui sont respectivement 1,3 μm et 2,7 μm . Il n'y a pas de faïençage apparent en surface. On observe, comme dans les travaux sur l'oxydation du Zr-4,

des fissures latérales et parallèles à l'interface métal/oxyde pour une épaisseur d'oxyde plus de 2,5 μm . Ces fissures sont très proches de l'interface. Elles se sont produites en fin d'oxydation.

Nous avons caractérisé par DRX les couches d'oxyde formées sur le Zy-4, afin d'identifier les phases présentes dans l'oxyde, ainsi que la taille des cristallites de zircon monoclinique. La Figure III.33 montre les différents diagrammes obtenus après oxydation naturelle du Zy-4 à différents temps d'oxydation pour les éprouvettes de flexion.

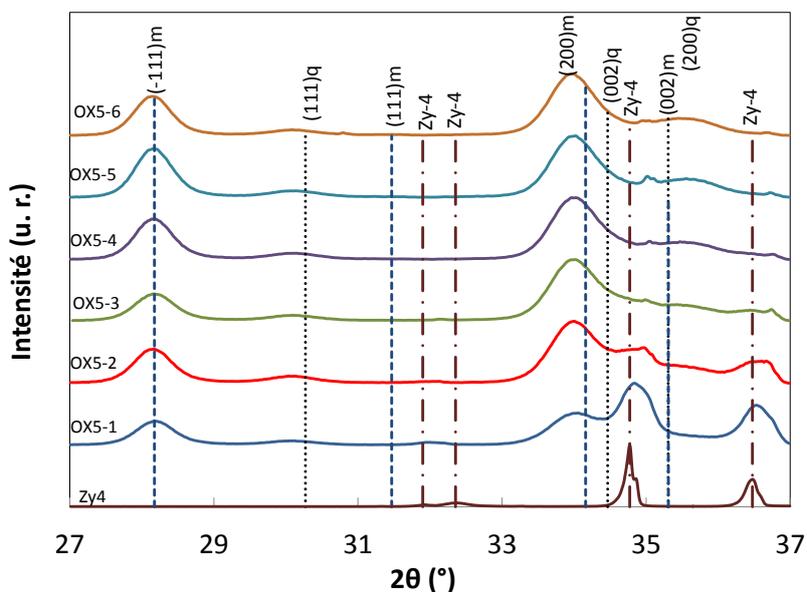


Figure III.33. Diffractogramme de DRX des différents échantillons oxydés, $\omega = 2^\circ$

Les différents diffractogrammes font apparaître des raies de la zircon monoclinique : $(-111)_m$ et $(200)_m$ et quadratique $(111)_q$ témoignant de la présence de ces deux phases comme observé précédemment dans la littérature (voir paragraphe II.2.2). Les pics de Zy-4 ne sont pratiquement pas observés pour des films d'épaisseur supérieure à 0,5 μm , indiquant qu'à cette incidence (2°) seule la couche est analysée.

On observe que le pic $(111)_m$ est éteint et que l'intensité du pic $(200)_m$ est importante par rapport à celle du pic $(-111)_m$ qui est supposée être plus intense. Cela a été aussi observé notamment par Parise [1996], Lin et al [2004]. Après calcul du coefficient de texture $N(200)$ sur l'ensemble des films oxydés, et en considérant l'incidence rasante, on peut conclure qu'il y a plus de plan $(100)_m$ parallèle à l'interface que ce qu'il y aurait dans le cas isotrope.

La taille des cristallites de la phase monoclinique associée au pic $(-111)_m$ a été estimée : elle ne varie pas et vaut 13 nm pour les différentes couches sur les éprouvettes de flexion. La fraction volumique de la zircon quadratique a été calculée à partir de l'éq. (III.1) (Figure III.34). Les résultats montrent que la teneur en phase quadratique diminue quand l'épaisseur de la couche d'oxyde croît. Cela a été observé précédemment par Pétigny et al. [2000], Béchade et al. [2003], Lin et al [2004] entre autres. Cette diminution est compatible avec le fait que, dans les couches d'oxydation des alliages de Zr, la zircon quadratique se situe à l'interface couche/substrat avec une épaisseur qui varie peu. Il y a donc une transformation de phase quadratique \rightarrow monoclinique qui se produit en cours d'oxydation

et qui est favorisée par une contrainte de compression plus faible en surface qu'à l'interface métal-oxyde.

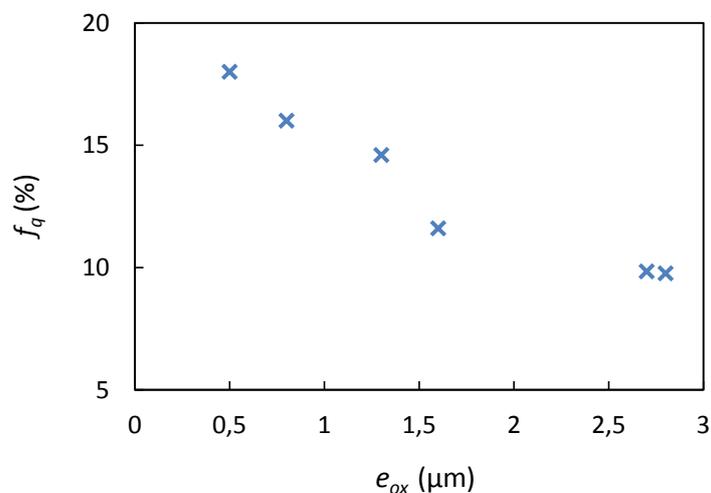


Figure III.34. Evolution de la fraction volumique de phase quadratique avec l'épaisseur de la couche d'oxyde pour les échantillons oxydés à 500°C sous air (OX5)

III.6. Elaboration mixte sur Zy-4 : oxydation/MOCVD

III.6.1. Démarche

L'oxydation d'un substrat en Zy-4 conduit à une couche de zircone plutôt monoclinique, tandis que le dépôt MOCVD sur Zy-4 produit une couche de ZrO₂ bien plus quadratique. En associant les deux techniques, on peut donc espérer modifier la composition de la couche mais également obtenir des couches plus épaisses qu'avec le seul dépôt MOCVD. Dans cette optique, nous avons effectué 2 types élaborations mixtes :

- Des dépôts MOCVD à 400 °C et 500 °C suivis d'une oxydation sous air à 500 °C.
- L'oxydation sous air à 500°C suivie d'un dépôt MOCVD : les échantillons ont d'abord été oxydés sous air à 500°C pour obtenir une première couche d'oxyde, puis un dépôt MOCVD à 400°C ou à 500°C a été réalisé dans un réacteur pour juxtaposer la deuxième couche d'oxyde (Tableau III-13). Pendant cette phase de dépôt, la pression totale dans le réacteur est maintenue à une valeur constante de 100 Pa.

La durée de l'oxydation a été fixée à 435 min, ce qui devrait donner une couche de 1 μm selon les résultats en isotherme d'ATG à 500 °C sous air. L'échantillon OX5-0 est l'échantillon test qui ne suit que l'oxydation. Nous avons mesuré l'épaisseur de sa couche et vérifié qu'elle vaut 1 μm comme attendu.

Nom	Synthèse	T_s (°C)	V_d (mL)	t_{ox} (min)	t_d (min)	e_{ox} (μm)	f_q (%)
OX5-0	Oxydation	500	–	435	-	1	15
X5M4-1	Oxydation	500	–	435	-		18
	MOCVD	400	12,5	-	35	1,5	
X5M4-2	Oxydation	500	–	435	-		24
	MOCVD	400	25	-	70	1,7	
X5M5-1	Oxydation	500	–	435			28
	MOCVD	500	12,5	-	35	1,8	
X5M5-2	Oxydation	500	–	435			48
	MOCVD	500	25	-	70	2,1	

Tableau III-13. Conditions d'élaboration des films de zircone : couche X5M4 (oxydation à 500°C, dépôt MOCVD à 400°C), couche X5M5 (oxydation à 500°C, dépôt MOCVD à 500°C), T_s est la température du substrat ou de l'oxydation, V_d est le volume déposé, t_{ox} est le temps d'oxydation, t_d est le temps de dépôt, e_{ox} est l'épaisseur totale de la couche d'oxyde (épaisseur de la couche déposée plus épaisseur de la couche oxydée), f_q est la fraction volumique de ZrO_2 calculée par l'éq. (III.1)

III.6.2. Résultats

Concernant le premier mode d'élaboration (dépôt MOCVD suivi d'une oxydation), les films OMZ4-1 ($e_{ox} = 0,14 \mu\text{m}$), OMZ4-2 ($e_{ox} = 0,5 \mu\text{m}$) et OMZ5-2 ($e_{ox} = 1,1 \mu\text{m}$) obtenus par le procédé MOCVD (voir paragraphe III.5.1) ont été mis dans un four sous air à 500 °C pendant 7h15 min ($e_{ox} = 1 \mu\text{m}$). Après observation de la morphologie des couches, on note que tous les films de zircone formés sont faïencés (voir annexe F). Nous ne discuterons pas ces résultats.

Le second mode d'élaboration mixte a permis d'obtenir des couches non faïencées en surface. Nous présentons les résultats de caractérisation sur ces couches. Quatre types de films de zircone X5M4-1, X5M4-2, X5M5-1 et X5M5-2 ont été préparés suivant le second mode d'élaboration.

Les images obtenues par MEB des films de zircone obtenus par oxydation naturelle suivie d'un dépôt MOCVD révèlent des surfaces saines comme le montre la Figure III.35 et la Figure III.36.

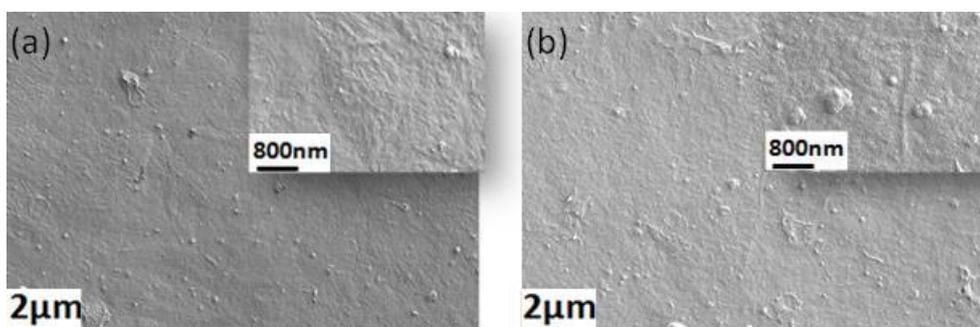


Figure III.35 . Morphologies des films de zircone : a) X5M4-1 ($e_{ox} = 1,5 \mu\text{m}$) et b) X5M4-2 ($e_{ox} = 1,7 \mu\text{m}$)

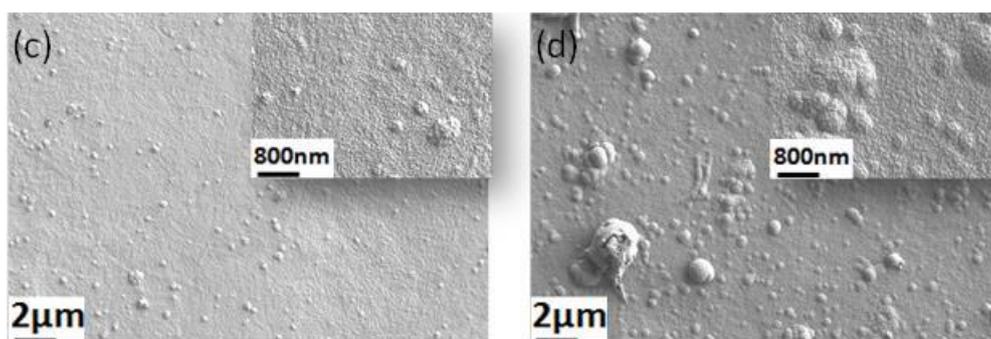


Figure III.36. Morphologies des films de zircone : c) X5M5-1 ($e_{ox} = 1,8 \mu\text{m}$) et d) X5M5-2 ($e_{ox} = 2,1 \mu\text{m}$)

L'image de la Figure III.37 présente la section transversale d'un film de zircone élaboré et observé au MEB-FEG et qui a permis de déterminer l'épaisseur des couches reportée dans le Tableau III-13. On distingue deux strates : 1) une première strate proche de l'interface et présentant des ondulations dans laquelle on observe des fissures latérales; cette couche a une épaisseur de $0,7 \mu\text{m}$. 2) une seconde strate superposée à la première et d'épaisseur $1,25 \mu\text{m}$. Ces deux strates pourraient être naturellement, celle obtenue par oxydation naturelle et celle déposée par MOCVD.

Cependant les épaisseurs ne correspondent pas aux épaisseurs attendues. En effet, on attend $1 \mu\text{m}$ d'oxyde thermique avant de juxtaposer un dépôt de $1,1 \mu\text{m}$ d'épaisseur. De plus, des fissures latérales typiques de l'oxydation se trouvent à l'interface entre les 2 strates : cette interface est vraisemblablement dans l'oxyde thermique. C'est une observation que nous avons faite pour les 3 autres échantillons obtenus par élaboration mixte. Ainsi le contraste entre les deux strates est difficile à expliquer.

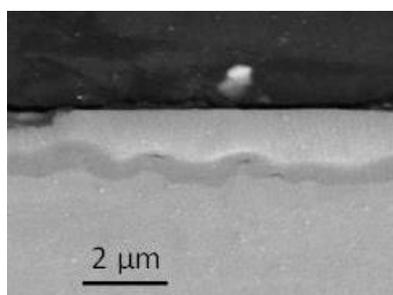


Figure III.37. Morphologie en section transversale de X5M5-2

Les diffractogrammes de la Figure III.38 montrent l'apparition de différents pics de diffraction, caractéristiques des différentes phases de la zircone. On observe une dominance des pics de diffraction $(-111)_m$ et $(200)_m$ de la zircone monoclinique ; c'est la phase que l'on obtient majoritairement par oxydation sous air à ces températures. On observe également le pic $(101)_q$ de la zircone quadratique qui fait partie des phases présentes après un dépôt MOCVD. L'intensité relative du pic de ZrO_2q augmente avec l'accroissement de température du substrat et bien sûr avec le volume déposée (*i.e.* l'apport de matière). Nous retrouvons ainsi un comportement similaire à celui rencontré dans les dépôts CVD en l'absence d'oxydation préalable (comme pour les dépôts OM4 et OM5).

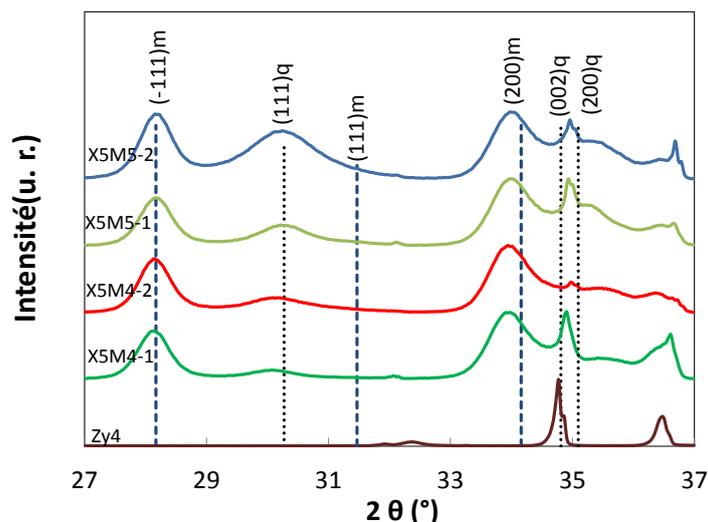


Figure III.38. Diffractogrammes des films de zircon obtenus par élaboration mixte sur le Zy-4, $\omega = 2^\circ$

La Figure III.39 donne les diffractogrammes de DRX effectués sur l'échantillon X5M4-2 avec différents angles d'incidence. On note que la fraction de zircon quadratique augmente nettement lorsqu'on analyse majoritairement la surface ($\omega = 0,5^\circ$). On peut conclure que ZrO_2q se situe en surface. Cela a été également observé dans le cas des couches déposées.

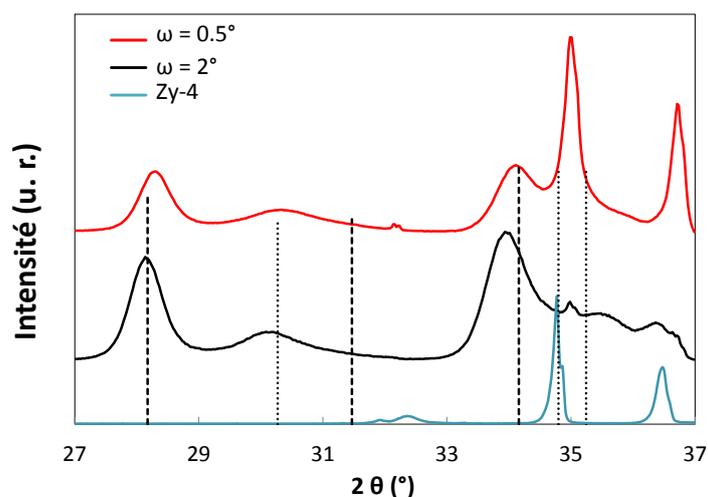


Figure III.39. Diffractogrammes de DRX sur X5M4-2, pour $\omega = 2^\circ$ et $\omega = 0,5^\circ$

Les textures particulières que semblent prendre les films de zircon déposée sur le Zy-4 peuvent être évaluées par l'équation (III.2). Nous avons utilisé cette équation pour déterminer le coefficient de texture sur l'ensemble des couches réalisées et les résultats sont présentés dans le Tableau III-14.

Echantillons	X5M4-1	X5M4-2	X5M5-1	X5M5-2
$N(-111)_m$	0,26	0,29	0,26	0,34
$N(200)_m$	1,74	1,71	1,66	1,74

Tableau III-14. Evaluation du coefficient de texture sur les films de zircon déposée sur le Zy-4

D'après les résultats obtenus, le coefficient de texture affecté au pic $(200)_m$ est plus important. Par conséquent, ce sont ces plans, cette direction $\{100\}_m$ qui sont majoritairement parallèles à l'interface, en tout cas bien plus que dans le cas isotrope.

Nous avons aussi déterminé la fraction volumique de phase quadratique dans les dépôts en utilisant l'équation (III.1) (Tableau III-15).

Echantillons	X5M4-1	X5M4-2	X5M5-1	X5M5-2
T (°C)	400		500	
V_d (mL)	12,5	25	12,5	25
e_{ox} (µm)	1,5	1,7	1,8	2,1
L_{111} (nm)	7,3	9,1	8,9	10,2
f_q (%)	18	24	28	48

Tableau III-15. Pourcentage de phase quadratique et taille de cristallites L du plan $(111)_q$ pour les échantillons obtenus par élaboration mixte

Pour une température donnée (400 °C ou 500 °C), la fraction de la zircone quadratique augmente avec l'épaisseur de la couche d'oxyde. La fraction volumique de zircone quadratique augmente avec la température pour un même volume déposé.

III.7. Discussion

Le fait que les couches déposées sur Zy-4 comportent une part non négligeable de ZrO_{2m} alors que seule la phase ZrO_{2q} est déposée sur les substrats d'une autre nature (silicium ou acier) pose la question de l'existence d'une oxydation auxiliaire durant la phase de dépôt. Une telle oxydation a été notée par Lazar et al. [2014] pour un dépôt de Al_2O_3 à 480 °C sur du 304L.

La diffusion de l'oxygène au travers de la couche déposée est inconnue. On fait l'hypothèse que la diffusion est identique dans cette couche déposée et dans celle de l'oxyde thermique. On utilise donc les résultats des ATG sous air. De plus, si l'oxydation est simultanée au dépôt, le calcul de l'épaisseur de l'oxydation doit être réalisé en tenant compte d'une évolution de l'épaisseur qui n'est pas celle obtenue par l'ATG puisque la couche déposée par MOCVD vient s'ajouter au cours du temps sur le dessus du système. On peut obtenir la cinétique globale en résolvant pas à pas une équation différentielle à l'aide de la vitesse de chacun des mécanismes. Cependant, si la vitesse de croissance interne peut être obtenue *via* les résultats de l'ATG, la vitesse de dépôt n'est pas connue *a priori*. Deux hypothèses peuvent simplement être faites pour encadrer les résultats dans le cas dépôt MOCVD (échantillons OM) : une hypothèse haute pour le calcul de l'épaisseur de l'oxyde thermique que nous appellerons « oxyde natif » et une hypothèse basse.

- **Hypothèse haute** : on suppose que la couche MOCVD est « transparente » pour la diffusion des espèces oxydantes. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche déposée est obtenue en retranchant à l'épaisseur totale e_{ox} , l'épaisseur de la couche oxydée au cours du procédé MOCVD que nous appelons « couche native ». Cette dernière, e_n^+ est déterminée en relevant l'épaisseur de l'oxyde au temps de dépôt t_d , sur la cinétique d'oxydation (voir

Figure III.40.a).

- **Hypothèse basse** : on suppose ici que la couche MOCVD est complète, et que l'oxydation du substrat ne se fait qu'au travers de cette couche MOCVD. Dans ce cas, pour une épaisseur totale donnée e_{ox} et en utilisant la cinétique d'oxydation obtenue par l'ATG, on détermine le temps d'oxydation correspondant. Par la suite, on retranche le temps de dépôt à ce temps, et la valeur obtenue est projetée sur la cinétique d'oxydation. On peut alors relever l'épaisseur de couche correspondante qui est l'épaisseur de la couche déposée e_d . L'épaisseur de la couche obtenue par oxydation, e_n^- est obtenue en retranchant l'épaisseur de l'oxyde déposé e_d à l'épaisseur totale (voir Figure III.40.b).

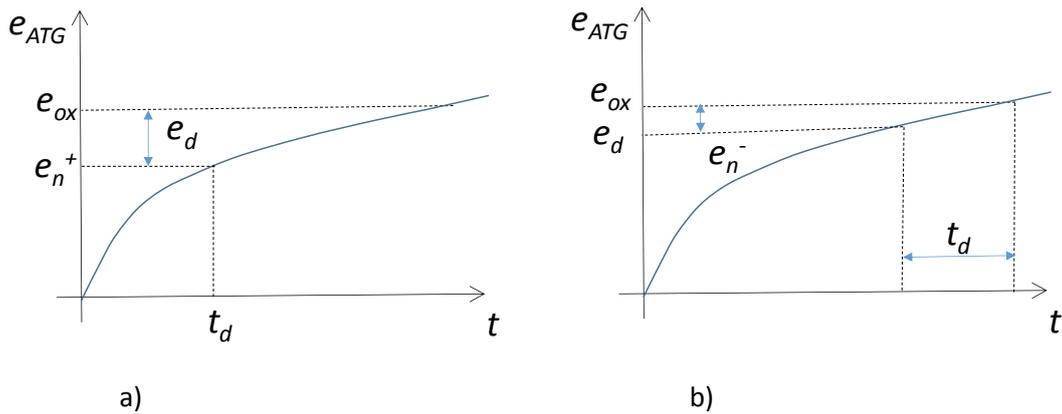


Figure III.40. Schémas pour la détermination de l'évaluation des épaisseurs des couches issues des différents processus pendant le temps de dépôt t_d : épaisseur de l'oxyde natif ou thermique, e_n et épaisseur oxyde déposé par MOCVD e_d pour a) l'hypothèse haute et b) l'hypothèse basse

Les mêmes analyses sont réalisées pour les échantillons ayant subi une oxydation préalable. On nomme e_{ox}^* l'épaisseur de l'oxyde issu de l'oxydation sous air à 500 °C (échantillons X5M4 et X5M5).

La réalité, dans le cas d'une oxydation en cours de procédé, se situe probablement entre ces 2 hypothèses haute et basse. Nous choisissons de calculer l'épaisseur de la couche déposée e_d à partir de la moyenne des 2 hypothèses selon l'expression (III.5). Les résultats sont donnés dans le Tableau III-16

$$e_d = e_{ox} - e_n - e_{ox}^* \quad e_n = \frac{1}{2}(e_n^+ + e_n^-) \quad (III.5)$$

L'épaisseur de la couche d'oxyde déposée sur Zy-4 est reportée en fonction du temps de dépôt, temps proportionnel au volume de la solution de précurseur. On peut définir une relation proportionnelle pour le cas des dépôts avec une température de substrat de 400 °C avec une corrélation raisonnable (Figure III.41.a). Ce type de relation a été trouvé par Bernard et al. [2007] pour le dépôt MOCVD de ZrO_2 sur Si à une température de 800 °C dans des conditions de pression différentes. On obtient ici une vitesse de croissance de l'ordre de 4 nm/min à 400 °C.

Si on étudie les résultats de dépôt obtenus à 500 °C (OMZ5-1 et OMZ5-2), et en supposant une relation proportionnelle entre l'épaisseur déposée et le temps de dépôt (on ne dispose que de 2 points), on trouve une vitesse de dépôt de 12 nm/min (Figure III.41.a).

	e_{ox} (μm)	t_d (min)	e_n^+ (μm)	e_n^- (μm)	e_{ox}^* (μm)	e_d (μm)
OMZ4-1	0,25	35	0,115	0,03	-	0,18
OMZ4-2	0,5	77	0,179	0,018	-	0,4
OMZ4-3	0,62	135	0,238	0,023	-	0,49
OMZ4-4	0,92	185	0,277	0,012	-	0,78
OMZ5-1	0,75	35	0,331	0,057	-	0,56
OMZ5-2	1,1	77	0,37	0,06	-	0,89
X5M4-1	1,5	35	0,003	0,002	1	0,49
X5M4-2	1,7	70	0,005	0,003	1	0,69
X5M5-1	1,8	35	0,033	0,012	1	0,78
X5M5-2	2,1	70	0,062	0,017	1	1,06

Tableau III-16. Calculs des épaisseurs de couches natives (oxydation au cours du dépôt) selon les hypothèses hautes (e_n^+) et basses (e_n^-)

On peut comparer les épaisseurs des couches obtenues sur Zy-4 et sur acier, sachant que dans le cas de l'acier, la couche d'oxyde native est de nature différente et supposée d'épaisseur nulle. On reporte l'épaisseur totale de l'oxyde obtenu après le procédé MOCVD sur le Zy-4 en fonction de l'épaisseur obtenue pour la même température de substrat et pour le même volume déposé sur l'acier 304L : on observe une bonne corrélation (Figure III.41.b). Si on retire l'épaisseur moyenne de la « couche native » calculée à partir des 2 hypothèses haute et basse, on trouve pour les 3 dépôts à 400 °C et le dépôt à 500 °C une corrélation satisfaisante avec un rendement qui semble un peu inférieur à 400 °C sur Zy-4, mais surtout à 500 °C. Néanmoins, il faudrait analyser un peu plus précisément la couche d'oxyde mesurée sur 304L, afin de bien mesurer l'épaisseur de la seule couche de ZrO₂.

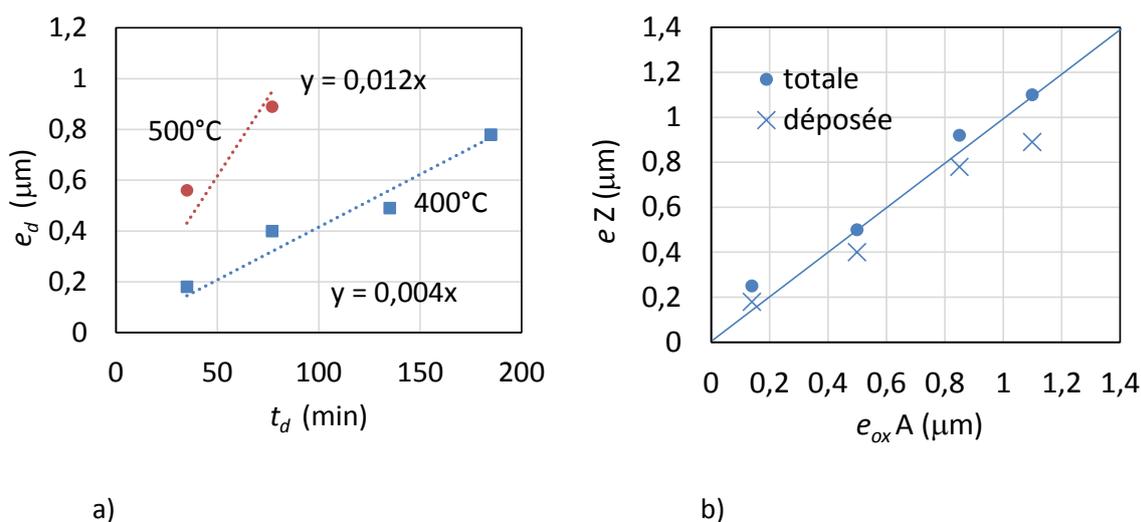


Figure III.41. Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde déposée sur Zy-4 en fonction a) du temps de dépôt (i.e. du volume déposé), b) de l'épaisseur de la couche déposée sur l'acier dans les mêmes conditions de dépôt, l'épaisseur de la couche d'oxyde sur Zy-4 est celle mesurée en totalité ou l'épaisseur corrigée de l'épaisseur de la « couche native ».

On peut également comparer les épaisseurs de couche déposée sur Zy-4 avec celles déposées après une oxydation sous air à 500 °C pendant 435 min (couches obtenues sur Zy-4 par élaboration mixte). Les résultats de l'ATG indiquent que la couche d'oxyde thermique devrait être de 1 µm en isotherme. A cette couche, on doit ajouter l'oxyde thermique qui se développe dans le réacteur pendant le dépôt, que nous avons appelé la « couche native ». Elle a été évaluée selon les 2 hypothèses énoncées précédemment et les résultats sont dans le Tableau III-16.

L'épaisseur de l'oxyde issu du procédé MOCVD est alors obtenue en retranchant l'épaisseur de ces 2 oxydes (thermique et « natif »). Elle est reportée en fonction de l'épaisseur déposée sur les échantillons OMZ. Les résultats indiquent que soit la vitesse du dépôt est bien supérieure après oxydation, soit on a en réalité une couche d'oxyde après 435 min à 500 °C qui est plus épaisse que la valeur mesurée sur OX5-0. En effet, pour que la corrélation soit correcte, il faut envisager une couche d'oxyde après 435 min à 500 °C de 1,3 µm.

On doit noter que la mesure des épaisseurs des couches présente également une incertitude : la préparation par enrobage et polissage est délicate, et la couche est absente partiellement à certains endroits. Pour les couches déposées, on peut estimer l'incertitude à ± 60 nm. En présence d'oxydation, l'interface est ondulée. Malgré nos précautions, on peut estimer la dispersion des valeurs de l'épaisseur à ± 100 nm. Pour ne pas alourdir les graphes, ces erreurs ne sont pas présentées.

L'ensemble de ces corrélations laisse penser qu'il existe une oxydation simultanée au dépôt sans pouvoir être affirmatif. On poursuit néanmoins avec cette hypothèse pour déterminer des épaisseurs équivalentes de couche de chaque phase.

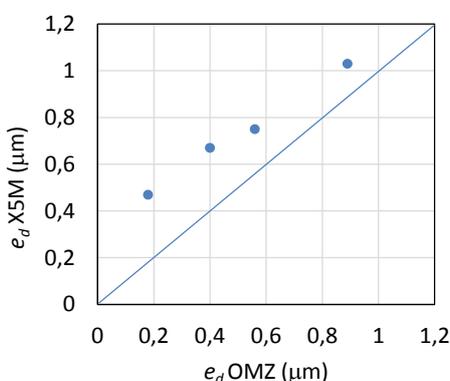


Figure III.42. Evolution de l'épaisseur d'oxyde déposée après l'oxydation(X5M) en fonction de l'épaisseur déposée lors de l'élaboration par simple MOCVD (OMZ) corrigée de la « couche native »

A partir de ces résultats et des fractions volumiques de ZrO_2q dans la totalité de la couche et dans la couche « native », on peut déterminer la composition allotropique de la couche. On cherche donc à déterminer l'épaisseur de ZrO_2q et ZrO_2m dans la couche native, e_q^n, e_m^n , et de la couche déposée e_q^d, e_m^d (Figure III.43).

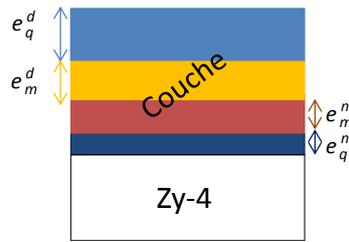


Figure III.43. Schématisation du système couche/substrat

En supposant que l'oxyde thermique simultanément au dépôt est composé de ZrO_{2m} et de ZrO_{2q} avec une fraction constante f_q^n mesurée lors des tests (paragraphe III.4.5), on a :

$$e_q^n = f_q^n e_n \quad e_m^n = e_n - e_q^n \quad (III.6)$$

$$e_q^d = f_q e_{ox} - e_q^n \quad e_m^d = e_d - e_q^d \quad (III.7)$$

On schématise la structure de la couche en supposant que la couche déposée est successivement composée de couches de ZrO_{2m} et de couches de ZrO_{2q} et on reporte les résultats uniquement pour les couches non fissurées, ce qui exclut OMZ4-3 et OMZ4-4. On fait l'hypothèse que dans l'oxyde thermique, ZrO_{2q} se situe à l'interface entre le métal et l'oxyde, comme l'indique la littérature sur l'oxydation de Zy-4 (voir paragraphe II.2.2), et que pour la couche déposée, c'est la phase quadratique qui est en surface comme le montre les résultats de DRX sous différentes incidences (voir Figure III.39). Les résultats sont reportés sur la Figure III.44. Ces schémas donnent la position de l'interface entre l'oxyde thermique et l'oxyde déposé par MOCVD. On note une forte fraction de ZrO_{2q} dans la couche déposée pour l'échantillon X5M5-2 ; cette fraction est difficile à expliquer, d'autant que comme on le verra au chapitre 4, l'état de contraintes résiduelles dans cette phase n'est pas favorable à sa stabilité.

Cette analyse montre clairement que de la zircone monoclinique et quadratique sont déposées sur le Zy-4, alors que sur le 304L (et le Si), seule la phase quadratique est déposée.

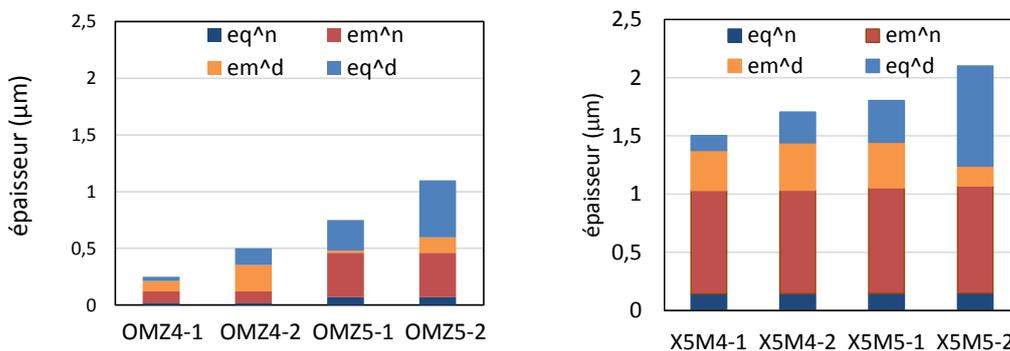


Figure III.44. Composition des couches en calculant l'épaisseur de l'oxyde thermique (ou natif) par la moyenne des hypothèses haute et basse ; avec e_q^n l'épaisseur de la couche quadratique native, e_m^n l'épaisseur de la couche monoclinique native, e_m^d l'épaisseur de ZrO_{2m} déposée et e_q^d , l'épaisseur de ZrO_{2q} déposée

La Figure III.45 présente la composition allotropique des couches obtenues par simple oxydation sur

les lames de flexion et sur les éprouvettes de traction. On note que la fraction de ZrO_2q et son épaisseur est plus faible sur les éprouvettes de traction que sur les éprouvettes de flexion. Cette différence est difficile à expliquer car les températures de dépôt et les épaisseurs sont du même ordre de grandeur pour les éprouvettes de flexion et les éprouvettes de traction. Les surfaces des échantillons ont été préparées par les opérateurs différents : même si la procédure est identique, il est probable que l'état de surface final soit fonction de l'opérateur qui applique par exemple une pression plus ou moins importante sur l'échantillon lors du polissage. Il semble que cela ait un impact sur la composition (fraction de phase quadratique et monoclinique) comme sur les contraintes résiduelles comme on le verra plus tard. C'est un point qui reste à quantifier.

En acceptant une schématisation de la microstructure en une couche de ZrO_2q et une couche de ZrO_2m , on note que, pour les éprouvettes OX5, la couche de ZrO_2m est sur le dessus de la couche, alors que pour les éprouvettes ayant subi un dépôt, c'est la couche de ZrO_2q qui est sur le dessus (éprouvettes OMZ et X5M).

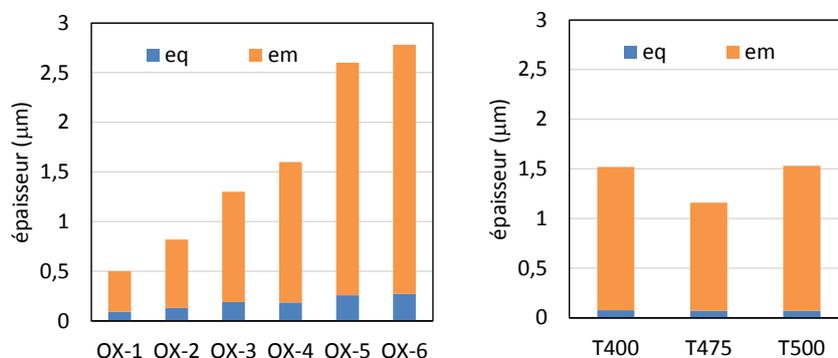


Figure III.45. Composition allotropique des couches de ZrO_2 pour les échantillons obtenus par oxydation à $500^\circ C$ sur les lames de flexion (OX) et sur les éprouvettes de traction (T)

Si la localisation de la phase quadratique de ZrO_2 dépend du mode d'élaboration, l'évolution de sa fraction volumique avec l'épaisseur de la couche en dépend également (Figure III.46) : elle augmente pour les couches obtenues par dépôt MOCVD et par élaboration mixte ; elle diminue pour les couches obtenues par oxydation naturelle.

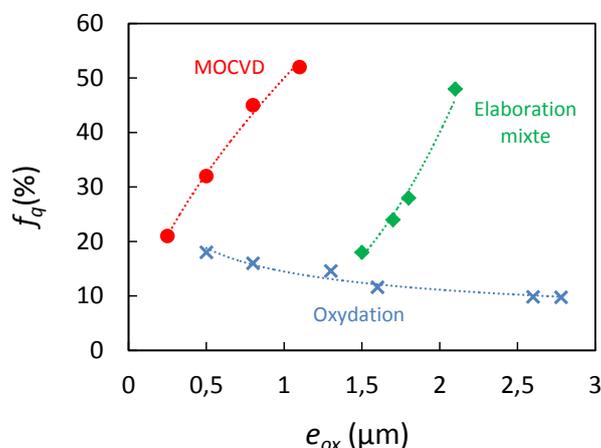


Figure III.46. Bilan de l'évolution de la fraction de la phase quadratique avec l'épaisseur de la couche d'oxyde

pour les différents modes d'élaboration

III.8. Bilan

Après avoir décrit les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail, nous avons présenté l'étude réalisée pour déterminer les conditions optimales de dépôts par MOCVD de films sur différents substrats, Si, 304L, Zy-4 afin d'obtenir des films d'épaisseur 0,2 à 1 μm à des températures de 400 °C et 500 °C. Plus d'une quinzaine de tentatives ont été nécessaires pour proposer de nouveaux paramètres permettant d'obtenir des couches d'épaisseur visée et non endommagées. Nous avons montré que de faibles débits de gaz et une forte pression favorisent une couche épaisse, mais les couches trop épaisses sont faïencées à l'issue du procédé.

En augmentant la fréquence d'injection et la concentration de la solution de précurseur pour des débits de gaz et une pression totale faible, des couches saines de 136 à 500 nm et de 0,85 μm à 1,1 μm ont pu être déposées à 400 °C et 500 °C, respectivement. Pour le dépôt à 400 °C sur 304L, un traitement thermique en cours de procédé a également été ajouté pour obtenir des couches non endommagées.

L'élaboration des films par oxydation naturelle, puis par oxydation naturelle suivie d'un dépôt MOCVD, nous a permis d'obtenir des couches épaisses et de compositions variées en termes de fraction de phases quadratique et monoclinique. Les couches obtenues dans les différents cas ont été caractérisées par MEB et DRX :

- Pour les dépôts MOCVD à 400 °C et 500 °C sur le 304L, la phase quadratique de la zircone a été rencontrée exclusivement
- On identifie à la fois de la phase quadratique et monoclinique pour les dépôts sur le substrat en Zy-4. Une oxydation naturelle simultanée au dépôt CVD se produit et pourrait favoriser le dépôt de la phase monoclinique au début du dépôt, mais la phase quadratique devient majoritaire à la fin du dépôt.
- L'oxydation naturelle du Zy-4 a conduit au développement d'une couche de zircone majoritairement monoclinique comme attendu d'après les résultats de la littérature.

Nous avons obtenu des couches de zircone sur deux substrats différents, et pour un substrat donné, des couches de composition allotropiques variées.

IV. ETUDE DE LA RESISTANCE MECANIQUE DES COUCHES DE ZrO₂

IV.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer dans un premier temps les contraintes résiduelles qui se développent dans la couche suite au processus d'élaboration (oxydation naturelle sous air, dépôt MOCVD et synthèse mixte). Par la suite, grâce à un chargement de flexion ou de traction dans l'enceinte d'un microscope électronique à balayage (MEB), nous réalisons des essais de multifissuration pour étudier la résistance mécanique des différentes couches réalisées.

IV.2. Contraintes résiduelles

IV.2.1. Résultats

Conformément à ce que nous avons vu au chapitre 3, les contraintes résiduelles seront mesurées à partir de la méthode des $\sin^2\psi$ sur le pic de diffraction de la ZrO_{2m} (-111)_m localisé à $2\theta = 28,2^\circ$ et sur le pic de diffraction de la ZrO_{2q} (111)_q localisé à $2\theta = 30,2^\circ$. Les conditions suivantes sont utilisées :

- Fente : 6 mm x 4 mm
- Gamme d'angles d'inclinaisons ψ : $[-61,34^\circ ; 61,34^\circ]$ (angle formé par la normale à la surface de l'échantillon et la normale au plan cristallin diffractant)
- Nombre d'acquisition (angle ψ) : 15
- Pas en 2θ : 0,006 rd
- $\phi = 0^\circ$

Des mesures répétées de diffraction des rayons X pour le même angle θ avec différents angles ψ sont exploitées pour identifier les déformations résiduelles. On calcule ensuite les contraintes résiduelles à partir de la loi de comportement en prenant comme hypothèse un comportement élastique linéaire isotrope. Comme la mesure est effectuée en surface, on suppose un état de contraintes plan équi-biaxial $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$ (avec x et y dans le plan de la couche). Ainsi, les contraintes résiduelles sont obtenues à partir de la pente de la droite de régression décrivant la variation de la distance inter-réticulaire en fonction de l'angle d'inclinaison ψ (voir annexe C.3) :

$$\frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1}{2} S_2 \sigma \sin^2 \psi + 2 S_1 \sigma \quad (\text{IV.1})$$

avec d_0 la distance inter-réticulaire des plans associés aux pics de diffraction sans déformation, $d_{\phi\psi}$ la distance inter-réticulaire après déformation, S_1 et S_2 sont les constantes radio-cristallographiques (CER) calculées à l'aide du modèle de Hill (voir chapitre 2). Les valeurs des CER correspondant à la phase monoclinique et à la phase quadratique de la zircone sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} S_2 = 5,12 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}; \quad S_1 = -1,09 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \quad \text{pour ZrO}_2\text{m} \\ \frac{1}{2} S_2 = 6,37 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}; \quad S_1 = -1,39 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \quad \text{pour ZrO}_2\text{q} \end{array} \right. \quad (\text{IV.2})$$

Un exemple de variation de la distance inter-réticulaire $d_{(111)_m}$ et $d_{(111)_q}$ pour la phase monoclinique et quadratique respectivement, est présenté en fonction de $\sin^2\psi$ à la Figure IV.1. La pente de la droite de régression qui représente les résultats, fournit la valeur des contraintes d'un état de contrainte plan équi-biaxial. Dans l'exemple présenté, pour l'échantillon OMA4-2 ($e_{ox} = 0,5 \mu\text{m}$), la pente est positive, et on trouve des contraintes de traction de l'ordre de 880 MPa. Certains points sont éliminés de l'analyse car ils s'éloignent très nettement de la régression. En général, ces points sont associés à des pics de faible intensité ou de forme asymétrique (voir annexe C.3). Pour certains échantillons, les points pourraient s'aligner sur une ellipse (Figure IV.1.b) ; si on suppose qu'il n'y a pas d'erreur de mesure, cette ellipse apparait en présence de cisaillement hors plan : $\sigma_{xz} = \sigma_{yz}$ (z perpendiculaire au plan de la couche). Le cisaillement mesuré vaut entre 5% et 10% de la contrainte $\sigma = \sigma_{xx}$; il reste faible et on le négligera.

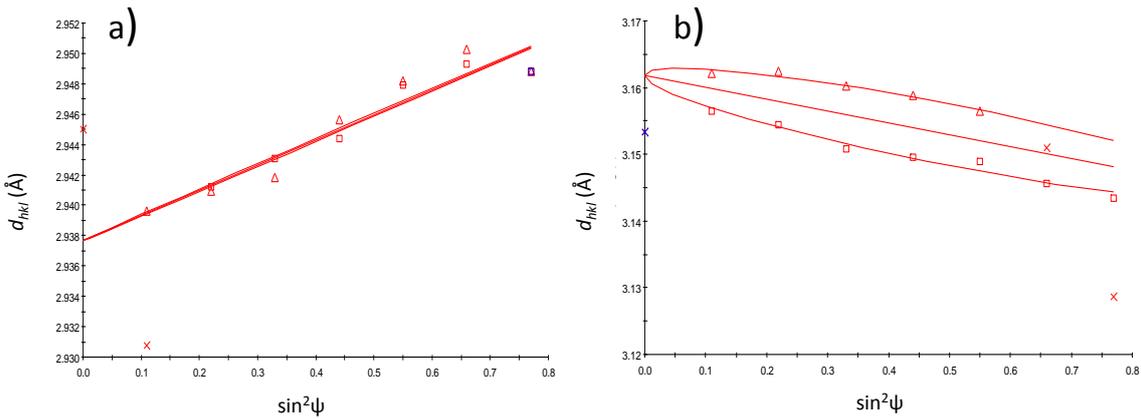


Figure IV.1. Distance inter-réticulaire en fonction de $\sin^2\psi$: a) la famille de plans $\{111\}_q$ sur OMA4-2 ($e_{ox} = 0,5 \mu\text{m}$) et b) la famille de plans $\{-111\}_m$ sur OX5-7 ($e_{ox} = 1,5 \mu\text{m}$), les triangles pour les valeurs de ψ négatives, les carrés pour les valeurs de ψ positives, les croix sont les points que nous avons supprimés de l'analyse

L'incertitude sur la valeur de la contrainte résiduelle est déterminée par l'erreur de régression calculée par le logiciel. C'est celle qui est indiquée dans les graphes donnés par la suite. Néanmoins, le choix de la ligne de base pour définir les pics et leur positionnement entraîne également une incertitude. On peut l'estimer entre 5% et 10% de la valeur mesurée selon les diffractogrammes. On doit noter que l'erreur sur la contrainte est proportionnelle au choix du module d'élasticité utilisé.

Nous avons déterminé les contraintes résiduelles pour les différents échantillons élaborés au cours de cette étude. La Figure IV.2 présente les contraintes résiduelles de la phase monoclinique pour toutes les éprouvettes présentant cette phase. Sur ce graphe, on peut voir que la phase monoclinique est comprimée quelle que soit la méthode d'élaboration utilisée. La contrainte de compression augmente en intensité avec l'épaisseur de la couche. Dans le cas des oxydes thermiques elle atteint une asymptote. Ce type d'évolution a été observé pour les couches d'oxydation des alliages de Zy-4 par Béchade et al. [1998], Pétigny et al. [2000] (voir chapitre 2).

Concernant les couches obtenues par dépôt MOCVD, on note que la température de dépôt a une influence sur le niveau de contrainte : les contraintes de compression sont inférieures dans les couches déposées à 500°C par rapport aux couches déposées à 400°C : la contrainte de compression dans la couche OMZ5-1 ($e_{ox} = 0,75 \mu\text{m}$) est moins intense que dans la couche OMZ4-2 qui est pourtant moins épaisse ($e_{ox} = 0,5 \mu\text{m}$). Les diffractogrammes de phases (Figure III.27) ne permettent de mettre en évidence un changement de texture. Il est probable que le substrat accommode d'autant mieux les déformations de croissance à 500 °C qu'à 400 °C, conduisant à des contraintes résiduelles moins fortes.

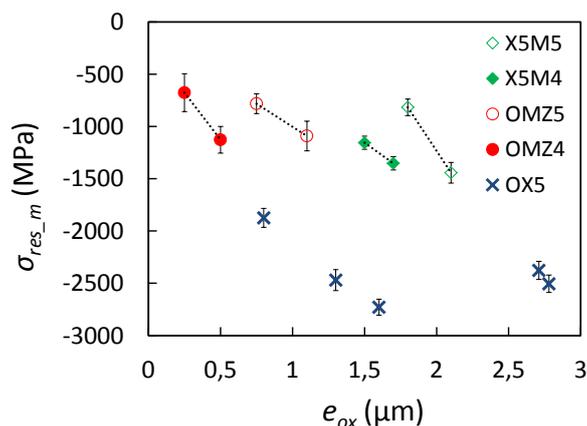


Figure IV.2. Contraintes résiduelles de ZrO_{2m} pour le pic $(-111)_m$ en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde : OX5 (oxydation à 500 °C), OMZ4 (dépôt MOCVD sur le Zy-4 à 400 °C), OMZ5 (dépôt MOCVD sur le Zy-4 à 500 °C), X5M4 (oxydation à 500 °C, dépôt MOCVD à 400 °C), couche X5M5 (oxydation à 500 °C, dépôt MOCVD à 500 °C)

Pour les éprouvettes de Zy-4 qui vont subir les essais de traction (voir plus loin), nous avons choisi de travailler à épaisseur de couche constante de 1,5 μm : les oxydations ont été réalisées à différentes températures d'oxydation (400 °C, 475 °C, 500 °C) pour des temps adéquats. En analysant les résultats de DRX avec les mêmes hypothèses que précédemment, les contraintes dans l'oxyde pour le pic de diffraction $(-111)_m$ de la ZrO_{2m} sont données dans le Tableau IV-1. De façon surprenante, les contraintes qui se sont développées à 500 °C sont supérieures en intensité à celles qui se sont développées à des températures inférieures. Cela peut être dû à un effet d'épaisseur si on compare T475 et T500, mais cette explication ne s'applique pas à la comparaison T400 et T500.

On note que ces contraintes de compression sont nettement inférieures en intensité à celles qui sont mesurées dans les couches thermiques développées sur les éprouvettes de flexion (OX5-1 à 6).

Noms	T (°C)	ΔT	e_{ox} (μm)	σ_{th_m} (MPa)	σ_{res_m} (MPa)
T400	400	380	1,5	-13	-682
T475	475	455	1,2	-16	-816
T500	500	480	1,5	-17	-950

Tableau IV-1. Eprouvette de traction avec e_{ox} l'épaisseur de l'oxyde, σ_{res_m} et σ_{th_m} les contraintes résiduelles et thermoélastiques pour la phase monoclinique pour les éprouvettes de traction

On s'intéresse également aux contraintes résiduelles de la phase quadratique $(111)_q$ pour les différents échantillons. La Figure IV.3 présente les contraintes en fonction de l'épaisseur de la

couche. Pour les couches obtenues par dépôt MOCVD, les contraintes résiduelles sont en compression. Par contre, elles sont en tension pour les couches obtenues par élaboration mixte. Quelle que soit la méthode d'élaboration utilisée, ces contraintes résiduelles augmentent en intensité avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Il est à noter, qu'à cause de la faible intensité du pic de diffraction $(111)_q$ pour les couches obtenues par oxydation thermique du Zy-4 (éprouvettes OX5 et T), les contraintes résiduelles de ZrO_{2q} n'ont pas pu être déterminées dans ces couches.

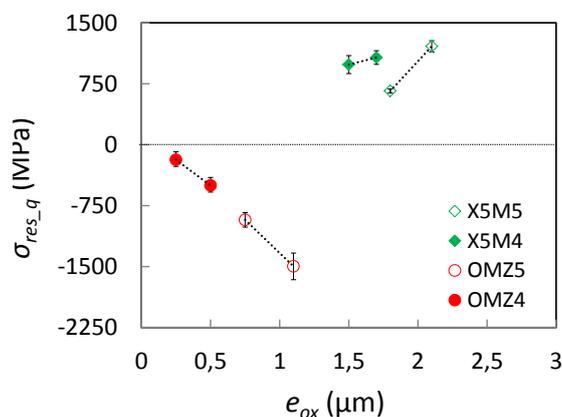


Figure IV.3. Contraintes résiduelles dans la phase ZrO_{2q} pour le pic $(-111)_q$ en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde : OMZ4 (dépôt sur le Zy-4 à 400°C), OMZ5 (dépôt sur le Zy-4 à 500°C), X5M4 (oxydation à 500°C, dépôt MOCVD à 400°C), couche X5M5 (oxydation à 500°C, dépôt MOCVD à 500°C)

Nous nous sommes intéressés par l'influence du substrat sur les résistances des couches déposées. Nous évaluons l'état de contraintes dans les couches formées sur le 304L. Nous rappelons que seule la phase quadratique ZrO_{2q} est observée sur ce substrat. On peut voir à la Figure IV.4 que la couche de ZrO_{2q} est en tension.

On rappelle une différence majeure entre les éprouvettes OMA4-2 et OMA4-3 : la seconde éprouvette a subi un traitement thermique de 30 min à 500 °C. Ce traitement a pour effet de faire chuter les contraintes résiduelles de 310 MPa. La chute de contrainte peut s'expliquer par le fluage du substrat favorisé par une faible taille de grains du matériau utilisé.

Si on compare les contraintes dans les éprouvettes OMA4-3 et OMA4-4, on peut penser que la contrainte résiduelle augmente avec l'épaisseur de la couche. Cependant, la première éprouvette a subi le traitement thermique à la fin du processus de dépôt, tandis que la seconde a subi le traitement thermique à la moitié du processus du dépôt.

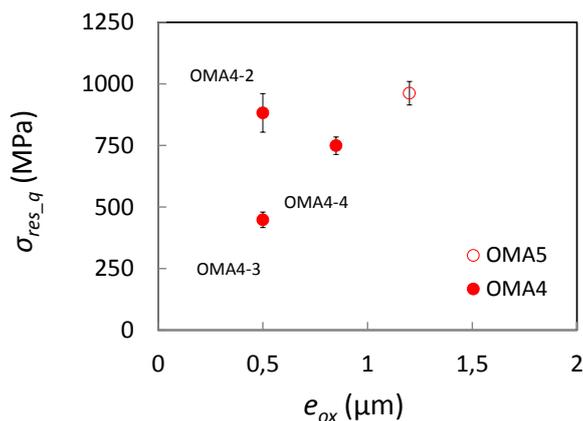


Figure IV.4. Contraintes résiduelles dans la zircone quadratique sur le pic $(-111)_m$ en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde : OMA4 (dépôt sur le 304L à 400 °C), OMA5 (dépôt sur le 304L à 500 °C)

On note que, pour tous les cas étudiés, l'intensité des contraintes résiduelles augmente avec l'augmentation de l'épaisseur totale de la couche : la compression augmente lorsque les contraintes sont négatives, la traction augmente lorsque les contraintes sont positives pour des conditions de croissance données. De même, on peut également conclure que pour un processus donné, l'intensité des contraintes diminue lorsque la température du dépôt augmente, au moins pour les couches sur le Zy4. Seules les contraintes mesurées dans les couches développées sur les éprouvettes de traction ne vérifient pas cette observation.

Dans l'analyse des contraintes résiduelles, on peut tester l'hypothèse de phase isotrope à partir des intensités des pics de diffraction relevée à différents angles ψ . On identifie le pic de diffraction qui présente l'intensité maximale, le pic de diffraction qui présente l'intensité minimale, puis on fait le rapport des intensités des deux pics (éq. IV.3). Ce rapport s'appelle le ratio de texture R [Norme 2009]. Si $R > 3$, la norme indique que l'hypothèse de la phase isotrope est inappropriée. Le Tableau IV-2 donne les valeurs du ratio de texture pour les différents échantillons élaborés.

$$R(hkl) = \frac{I_{max}}{I_{min}} \tag{IV.3}$$

Noms	OMZ4-1	OMZ4-2	OMZ5-1	OMZ5-2	X5M4-1	X5M4-2	X5M5-1	X5M5-2
$R(-111)_m$	2,1	1,6	1,3	4	1,4	1,9	3,4	4,2
$R(111)_q$	3	2,5	4	2,2	3,3	1,8	1,6	2,1

Tableau IV-2. Ratio de texture pour le pic monoclinique $(-111)_m$ et quadratique $(111)_q$

On note que pour la phase quadratique et la phase monoclinique de certains échantillons (OMZ5-1, OMZ5-2, X5M4-1, X5M5-1 et X5M5-2), quelques valeurs dépassent le critère cité plus haut. Si on regarde les diffractogrammes d'analyse de phases (Figure III.27), il est difficile d'identifier une différence de texture entre ces échantillons et ceux qui présentent une faible valeur de R . En toute rigueur, les valeurs de ces contraintes sont discutables. Les analyses de DRX devraient être affinées. Néanmoins, ces valeurs de contraintes résiduelles ne se distinguent pas de l'évolution générale des valeurs avec l'épaisseur de la couche ou la température.

IV.2.2. Analyses

La différence entre les contraintes de compression des couches d'oxyde thermique mesurées sur les éprouvettes de flexion et celles mesurées sur les éprouvettes de traction est surprenante. En effet, les couches ont été obtenues à la même température avec le même type d'environnement (sous air).

Néanmoins, les fours utilisés étant différents, nous avons testé l'effet du four et avons retrouvé des valeurs proches de celles des éprouvettes de traction. Nous nous sommes intéressés à la préparation des substrats : la préparation des éprouvettes de flexion a été réalisée par un opérateur différent de celle des éprouvettes de traction. Nous avons élaboré deux nouveaux échantillons par oxydation thermique à 500 °C par nos soins : OX5-7 et OX5-8. L'échantillon OX5-7 a une épaisseur de 1 µm et OX5-8, une épaisseur de 1,5 µm. On trouve pour ces deux couches des contraintes de compression de -690 MPa et -897 MPa. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur les éprouvettes de traction.

Il semble donc que les intensités élevées des contraintes résiduelles des couches obtenues par oxydation naturelle sur les éprouvettes de flexion soient dues à la préparation du substrat. Les modes opératoires sont pourtant *a priori* les mêmes (voir chapitre 2). La pression appliquée lors du polissage peut être mise en cause. Des études systématiques sur une machine de polissage automatisée permettraient d'approfondir cette piste. Quoiqu'il en soit, l'objectif du travail est d'étudier la résistance des couches en fonction de leur microstructure et en tenant compte de l'état de contraintes résiduelles. Il n'y a donc pas nécessité d'écarter ces éprouvettes.

Les analyses des contraintes résiduelles des phases monoclinique et quadratique (Figure IV.5) nous permettent de noter que pour les couches obtenues à 400 °C, les contraintes de compression dans la couche quadratique sont moins intenses que dans la couche monoclinique. Pour les couches obtenues par élaboration mixte, nous avons des contraintes de compression dans la couche de ZrO₂m. Lorsqu'on évolue vers la surface du film, nous avons plutôt des contraintes de traction dans la couche quadratique. Ceci laisse penser à l'existence d'un gradient de contrainte. Seules les couches déposées par MOCVD à 500 °C (OMZ5) ne satisfont pas à cette analyse avec une contrainte plus élevée en surface.

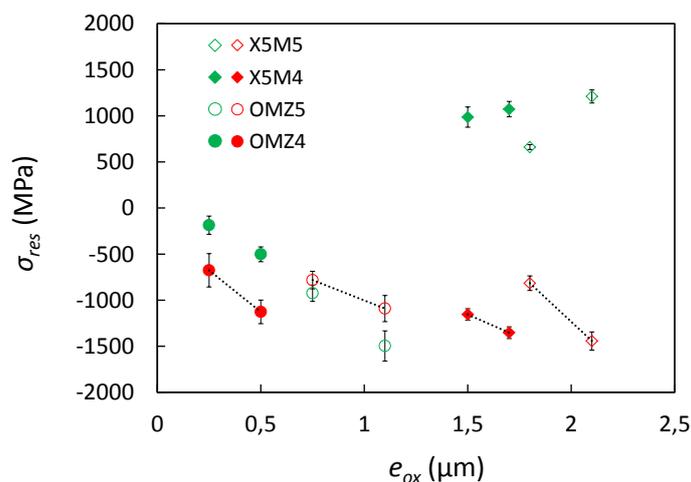


Figure IV.5. Contraintes résiduelles des phases monoclinique (en rouge) et quadratique (en vert) pour les dépôts MOCVD et pour l'élaboration mixte en fonction de l'épaisseur de l'oxyde

Les films obtenus par dépôt MOCVD sur le Zy-4 présentent tous un état de contraintes résiduelles de compression quel que soient les paramètres expérimentaux utilisés. Les contraintes thermoélastiques dues au refroidissement, σ_{th} , sont évaluées en utilisant l'équation (III.4) : pour ZrO_{2m} , elles sont quasi-nulles, tandis que pour ZrO_{2q} elles valent 450 MPa à 400 °C et 568 MPa à 500 °C. Le niveau de contraintes de croissance, σ_{gr} , est calculé ainsi :

$$\sigma_{gr_i} = \sigma_{res_i} - \sigma_{th_i} \quad i = q, m \quad (IV.4)$$

Avec $i = q$ pour ZrO_{2q} et $i = m$ pour ZrO_{2m} .

Pour l'élaboration mixte, les contraintes d'origine thermique ont été déterminées avec les températures de dépôt (400 °C et 500 °C), nous n'avons pas traité le cas des contraintes thermiques thermoélastiques dues à l'oxydation à 500 °C.

On observe que les contraintes de croissance sont quasi-identiques sur les 2 phases pour les couches OMZ4 (Tableau IV-3). Par contre, elles sont doubles dans ZrO_{2q} pour les couches OMZ5.

Pour les couches obtenues par synthèse mixte, la situation est encore différente : les contraintes résiduelles dans ZrO_{2q} sont positives, les contraintes de croissance également (Tableau IV-3). La zirconite quadratique croît sous des contraintes positives et reste stable au refroidissement malgré que le changement de température augmente ces contraintes de traction.

Echantillons	e_{ox} (μm)	σ_{th_q} (MPa)	σ_{th_m} (MPa)	σ_{gr_q} (MPa)	σ_{gr_m} (MPa)
OMZ4-1	0,25	450	-13	-636	-676
OMZ4-2	0,5			-952	-1100
OMZ5-1	0,75	568	-17	-1511	-782
OMZ5-2	1,1			-2065	-1191
X5M4-1	1,5	450	-13	536	-1156
X5M4-2	1,7			623	-1353
X5M5-1	1,8	568	-17	93	-816

X5M5-2	2,1	642	-1443
--------	-----	-----	-------

Tableau IV-3. Valeurs des contraintes avec σ_{gr} contraintes de croissance de l'oxyde et σ_{th} contraintes thermoélastiques

Les couches OMA4-2 ($e_{ox} = 0,5 \mu\text{m}$), OMA4-3 ($e_{ox} = 0,5 \mu\text{m}$), OMA4-4 ($e_{ox} = 0,85 \mu\text{m}$) et OMA5-1 ($e_{ox} = 1,2 \mu\text{m}$) obtenues par dépôt MOCVD sur le 304L présentent toutes un état de contraintes résiduelles de tension quelles que soient les conditions de dépôt choisies. Pour les couches ZrO₂q sur 304L, la contrainte thermoélastique est estimée à -640 MPa à 400 °C et à -806 MPa à 500 °C. Les contraintes résiduelles dans la couche sont en tension, or les contraintes d'origine thermique sont en compression par conséquent les contraintes de croissance dans la couche (σ_{gr}) sont fortement en tension (Tableau IV-4). Elles atteignent 1859 MPa pour OMA5-1. Pourtant, les couches ne sont pas fissurées à l'issue du procédé et la phase quadratique est présente à 20 °C. Si les propriétés de l'oxyde ne dépendent pas de la température entre 500 °C et 20 °C, on peut en déduire que la résistance en traction de ces couches est supérieure à cette valeur. La phase quadratique serait stabilisée dans ce cas par la taille des cristallites.

Noms	V_d (mL)	T_s (°C)	ΔT (°C)	e_{ox} (μm)	σ_{gr} (MPa)
OMA4-2	25	400	380	0,5	1463
OMA4-3	25	400	380	0,5	1156
OMA4-4	50	400	380	0,85	1413
OMA5-1	25	500	480	1,2	1859

Tableau IV-4. Contraintes de croissance (σ_{gr}) des couches de zirconé déposée sur le 304L

IV.3. Essais de résistance des couches

IV.3.1. Principe

Des essais mécaniques sont couramment utilisés pour tester la résistance mécanique des couches d'oxyde fragile élaborées suivant différentes méthodes sur des substrats ductiles. Il s'agit de mettre la couche en tension soit par un essai de traction, soit par un essai de flexion. Le processus d'endommagement de la couche au cours du chargement en traction est décrit au chapitre 2.

Pour cette étude, nous avons effectué des essais de flexion et de traction dans l'enceinte d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Les essais sont interrompus à différents niveaux de chargement et les éprouvettes sont maintenues sous charge afin d'observer leur surface pour caractériser l'évolution de l'endommagement.

IV.3.2. Essais de flexion

Les essais de flexion ont été menés sur une mini-machine de flexion DEBEN équipée d'une cellule de charge de capacité 300 N et disposée dans un MEB Sigma de ZEISS. La vitesse du déplacement de la traverse est constante pendant l'essai et égale à 0,02 mm/min. Les essais sur le Zy-4 oxydé (OX5) ont été réalisés dans le cadre d'un projet mené au printemps 2016 par des apprentis de Polytech Paris-Sud de 4^e année. Tous les essais ont été encadrés par P. Ribot pour la manipulation du MEB.

Nous avons utilisé la flexion trois points afin de solliciter un matériau constitué d'un film associé à

son substrat. Deux appuis distants d'une longueur L sont disposés symétriquement par rapport au point d'application de la charge qui est sous la forme d'un rouleau de 6 mm de diamètre (Figure IV.6). On a débuté les essais avec les éprouvettes de Zy-4. En fonction de la longueur de l'éprouvette, on a choisi une distance entre appuis de 18 mm pour les couches déposées sur le Zy-4. Pour les éprouvettes de 304L, compte-tenu de leur longueur, on a choisi une distance entre appuis de 15 mm.

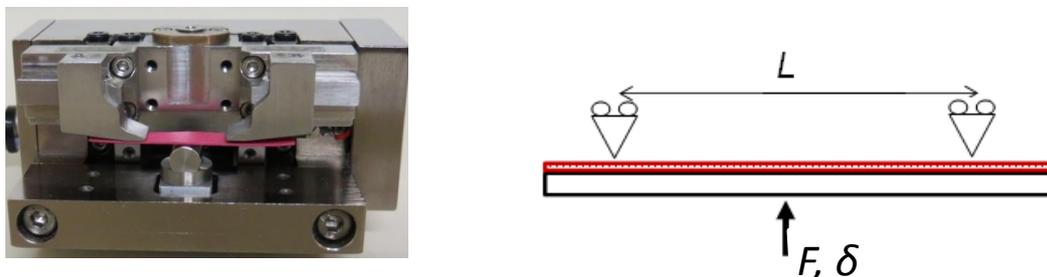


Figure IV.6. Photo de la mini-machine de flexion 3 points montrant une éprouvette en rouge, et schéma de l'essai de flexion 3 points

Avant les essais, nous avons effectué l'étalonnage du capteur de déplacement. On positionne une lame de Zy-4 entre les appuis de la machine de flexion. Sur le bloc mobile, on positionne un comparateur à aiguille qui permet de mesurer le déplacement du bloc mobile (δ) au micron près. On compare par la suite le déplacement obtenu à la mesure donnée par le capteur de déplacement de la machine (δ_{mes}). On obtient une courbe d'étalonnage parfaitement linéaire de 0 à 1,5 mm (voir Figure IV.7). Les deux déplacements sont reliés par :

$$\delta = 1,368 \delta_{mes} \tag{IV.5}$$

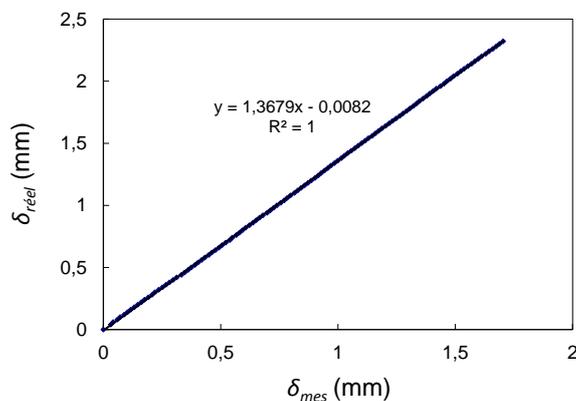


Figure IV.7. Courbe d'étalonnage du capteur de déplacement de l'appareil de flexion, $\delta_{réel}=\delta$

Les dix-neuf échantillons testés à température ambiante (20 °C) sont présentés au Tableau IV-5. Les épaisseurs du substrat (h_s) sont indiquées. Ces épaisseurs ont été obtenues de la façon suivante : à l'aide d'un palmer, on mesure l'épaisseur totale de l'éprouvette ; à cette épaisseur, on soustrait l'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée sur les micrographies réalisées au MEB (chapitre 3) pour obtenir l'épaisseur du substrat.

Noms	T_s (°C)	e_{ox} (μm)	h_s (μm)
------	------------	----------------------------	-------------------------

OMZ4-1	400	0,25	340
OMZ4-2	400	0,5	341
OMZ5-1	500	0,75	342
OMZ5-2	500	1,1	386
X5M4-1	400	1,5	368
X5M4-2	400	1,7	371
X5M5-1	500	1,8	389
X5M5-2	500	2,1	394
OX5-1	500	0,5	392
OX5-2	500	0,8	410
OX5-3	500	1,3	425
OX5-4	500	1,6	418
OX5-5	500	2,7	412
OX5-6	500	2,8	404
OMA4-1	400	0,14	372
OMA4-2	400	0,5	371
OMA4-3	400	0,5	375
OMA4-4	400	0,85	376
OMA5-1	500	1,2	410

Tableau IV-5. Echantillons analysés, T_s est la température de dépôt et d'oxydation, e_{ox} est l'épaisseur de l'oxyde et h_s est l'épaisseur du substrat

Il est à noter que les résultats mécaniques de l'échantillon OX5-1 ne sont pas analysés à cause d'un problème expérimental rencontré en début d'essai mécanique.

La Figure IV.8 présente les courbes globales de la force en fonction du déplacement pour les différentes couches élaborées sur le substrat de Zy-4. Les essais sont interrompus à différents niveaux de chargement afin d'observer la surface de l'éprouvette (voir plus loin). A chaque interruption on observe une diminution de la force (voir Figure IV.8 et Figure IV.9), ce qui est assez classique sur des machines électromécaniques. Ainsi on note 8 arrêts lors de l'essai OMZ5-1 (Figure IV.8.a). Ces relaxations d'effort ne sont pas notables sur la Figure IV.8.c car les courbes complètes acquises par l'ordinateur de pilotage n'ont pas été sauvegardées. Pour ces essais, les courbes ont été tracées à partir des valeurs de la force et du déplacement que nous avons notées à chaque interruption.

Les valeurs de la déflexion δ sont des valeurs de déflexion corrigées (voir expr. (IV.5)).

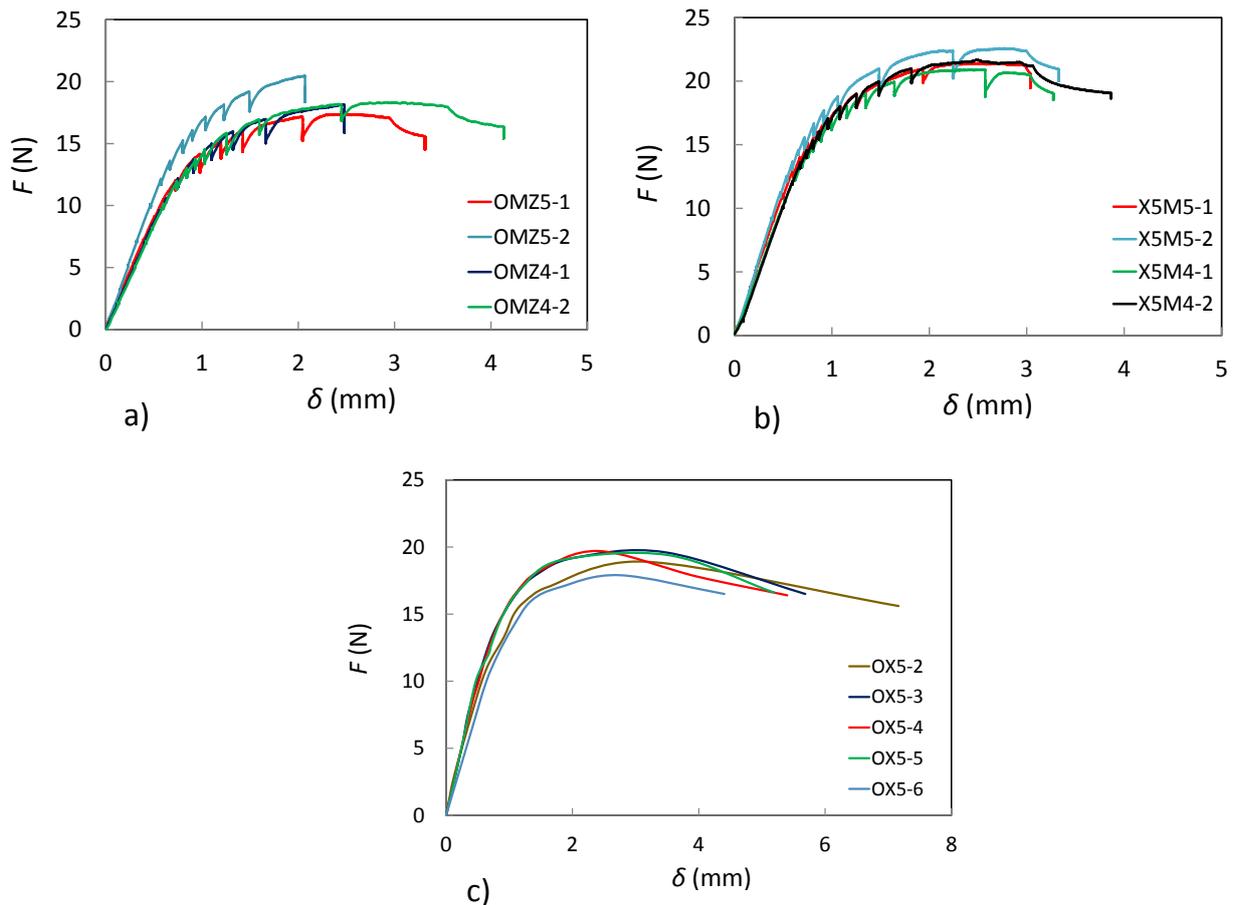


Figure IV.8. Résultats des essais de flexion pour les couches élaborées sur le Zy-4 : a) dépôt MOCVD, b) oxydation thermique suivie d'un dépôt MOCVD et c) oxydation thermique

Pour les essais effectués sur les couches obtenues par dépôt MOCVD sur le Zy-4 (Figure IV.8.a), on observe une courbe qui est différente des trois autres. La différence d'effort entre cette courbe et les trois autres est due essentiellement à la différence d'épaisseur des substrats. Elle est d'environ 40 μm (voir Tableau IV-5). On peut voir la différence d'épaisseur du substrat dans la raideur de la courbe.

La théorie des poutres permet de calculer en élasticité linéaire, la relation entre la flèche δ (le déplacement du point de l'application de l'effort) et la force appliquée F . Dans le cas de la flexion 3 points avec L , la distance entre appuis et en supposant que la couche n'apporte pas de contribution à la raideur dans un souci de simplicité, la raideur en flexion k_{theo} est donnée par :

$$F = \frac{48 E_s I}{L^3} \delta = k_{theo} \delta \Rightarrow k_{theo} = \frac{4 E_s b h_s^3}{L^3} \quad (IV.6)$$

I représente le moment quadratique de la section de la poutre, h_s est la hauteur de la poutre (du substrat), E_s est le module de Young du substrat, b est la largeur de la poutre reportée au chapitre 3, L est la distance entre appuis.

Les raideurs expérimentales (k_{exp}) des différents échantillons sont relevées à partir des graphes de la Figure IV.8. a : ce sont les pentes de la partie linéaire des courbes globales force-déplacement. Les

raideurs théoriques (k_{theo}) sont calculées à l'aide de l'expression (IV.6) pour $E_s = 96$ GPa. Les différentes valeurs sont mentionnées au Tableau IV-6.

Noms	OMZ4-1	OMZ4-2	OMZ5-1	OMZ5-2
h_s (μm)	340	341	342	386
k_{exp} (N/mm)	17,19	17,5	17,9	22,16
k_{theo} (N/mm)	12,95	13,05	13,18	18,93

Tableau IV-6. Raideurs des différents échantillons, k_{theo} raideur théorique, k_{exp} raideur expérimentale

Pour les couches OMZ4-1, OMZ4-2 et OMZ5-1, les raideurs expérimentales sont sensiblement équivalentes. Par contre, pour la couche OMZ5-2, la raideur expérimentale est plus grande (22,16 N/mm). C'est effectivement ce que l'on trouve avec le calcul de la raideur théorique : il s'agit d'un effet de hauteur de poutre : l'échantillon le plus épais présente la raideur la plus élevée.

Néanmoins, nous constatons que les raideurs théoriques sont inférieures aux raideurs expérimentales. On a une incertitude sur la valeur mesurée (k_{exp}) qui dépend de la précision du capteur d'effort et du capteur de déplacement. Nous avons étalonné le capteur de déplacement, mais pas le capteur d'effort. Cependant, la raideur théorique présente aussi une incertitude qui est déterminée par l'expression (IV.7).

$$\frac{\Delta k_{theo}}{k_{theo}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta E_s}{E_s}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2 + \left(\frac{3 \Delta h_s}{h_s}\right)^2 + \left(\frac{3 \Delta L}{L}\right)^2} \quad (IV.7)$$

avec $\Delta b = 0,05$ mm l'erreur sur la mesure de la largeur de l'éprouvette ; $\Delta L = 0,5$ mm l'erreur sur la mesure de la distance entre les points d'appuis, Δh_s l'erreur sur la mesure de l'épaisseur du substrat et ΔE_s l'erreur sur la valeur du module de Young. Compte-tenu des différentes valeurs, l'incertitude est de l'ordre de 12%. Elle peut expliquer, combinée à l'incertitude de la valeur mesurée k_{exp} , les différences entre valeurs mesurées et théoriques.

Nous nous sommes intéressés à l'influence du substrat en étudiant également la résistance mécanique des couches déposées sur le 304L. La Figure IV.9 présente les courbes force-déflexion pour les différents échantillons.

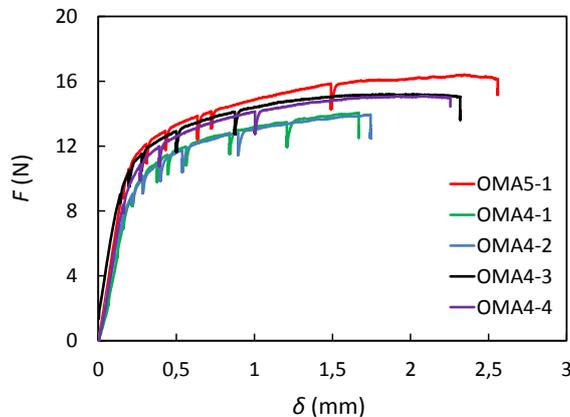


Figure IV.9. Résultats des essais de flexion pour les couches élaborées sur le 304L

IV.3.3. Essais de traction

L'objectif de l'essai de traction est identique à celui de l'essai de flexion et les essais sont menés selon la même procédure d'essai interrompu. Les essais de traction ont été réalisés au printemps 2017 par les étudiants de Polytech Paris-Sud dans le cadre d'un projet sur la micro-machine DEBEN acquise en 2016.

Cette machine est conçue avec un capteur de force de 1 kN. Les essais sont effectués à vitesse de traverse imposée constante (0,02 mm/min) de manière à obtenir une vitesse de déformation sur la longueur utile de l'ordre de $2,8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Il est à noter que nous n'avons pas fait l'étalonnage du capteur de déplacement avant les essais. Les essais de traction sont réalisés dans le MEB de l'IUT d'Orsay (Vega LSU de Tescan).

Les échantillons sont placés entre les mors de la mini-machine de traction (Figure IV.10) et introduit dans l'enceinte du MEB. On applique un effort pour mettre le système sous tension (1 N). La suite consiste à appliquer une force, à noter l'allongement correspondant.

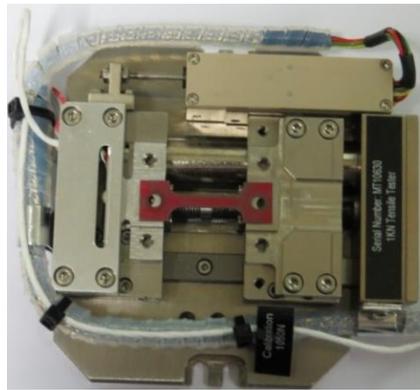


Figure IV.10. Photo de la mini-machine de traction montrant une éprouvette en rouge

Les trois éprouvettes de traction (voir chapitre 3) ont été testées à température ambiante (Tableau IV-7). A la Figure IV.11, nous avons représenté les courbes globales de la force en fonction du déplacement pour différentes couches obtenues par oxydation thermique du Zy-4. Comme pour les essais de flexion, à chaque interruption on observe une relaxation des contraintes. Les essais sont globalement reproductibles.

Noms	T (°C)	e_{ox} (µm)	h_s (µm)
T400	400	1,5	-
T475	475	1,2	-
T500	500	1,5	-

Tableau IV-7. Échantillons analysés en traction avec e_{ox} l'épaisseur de l'oxyde, T la température d'oxydation et h_s l'épaisseur du substrat

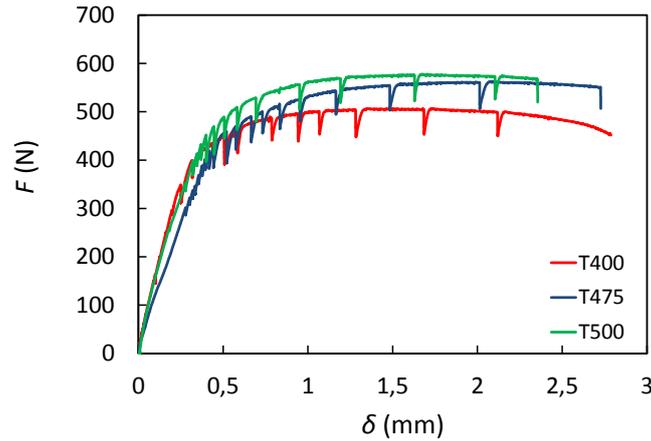


Figure IV.11. Courbes force– déflexion pour les essais de traction effectués sur couches obtenues par oxydation thermique du Zy-4

Dans le cas de la traction, la relation entre la raideur théorique dans le domaine de l'élasticité linéaire (k_{theo}) et le module de Young du matériau est donnée par :

$$k_{theo} = \frac{E_s S_0}{L_0} \tag{IV.8}$$

E_s le module de Young du substrat, S_0 la section de l'éprouvette, L_0 la longueur utile de l'éprouvette. Toutes ces valeurs sont reportées au chapitre 3. Les raideurs expérimentales (k_{exp}) des différents échantillons sont relevées à partir des graphes de la Figure IV.11. Les raideurs théoriques (k_{theo}) sont calculées à l'aide de l'expression (IV.8) pour $E_s = 96$ GPa. Les différentes valeurs sont mentionnées au Tableau IV-8.

Noms	T400	T475	T500
e_{ox} (μm)	1,5	1,2	1,5
K_{exp} (N/mm)	1967	1369	1851
K_{theo} (N/mm)		9600	
K_m (N/mm)	2473	1597	2293

Tableau IV-8. Constante de raideur pour les différents essais de traction

On note que la raideur théorique est beaucoup plus grande que la raideur obtenue à partir de l'expérience. Cette différence est due à la raideur du montage (K_m) que nous n'avons pas caractérisé par un étalonnage mais que nous avons calculée (Tableau IV-8). Les déplacements seront donc corrigés en conséquence par la relation suivante :

$$\delta_{corr} = \delta - F \left(\frac{1}{k_{exp}} - \frac{1}{k_{theo}} \right) = \delta - \frac{F}{k_m} \tag{IV.9}$$

IV.4. Modélisation des essais de flexion

Pour bien interpréter le comportement mécanique de ces systèmes, une des grandeurs à identifier est le chargement imposé à la couche au moment de l'apparition des fissures, et en particulier la

contrainte de traction perpendiculaire à la direction d'apparition des fissures, ou bien la déformation d'extension perpendiculaire aux fissures. Or, la relation entre les déformations dans la couche (sur la partie en tension de la poutre) et le déplacement (δ) n'est pas triviale. On peut l'obtenir par la théorie des poutres si les matériaux ont un comportement élastique linéaire. Cependant, le substrat se déforme plastiquement lors de nos essais. Pour déterminer les déformations à l'apparition des fissures, nous avons effectué une modélisation par éléments finis avec le logiciel Cast3M développé au CEA afin d'intégrer le comportement élastoplastique dans nos calculs.

IV.4.1. Modèle numérique

Concernant la modélisation numérique, les symétries de chargement, de géométrie et de conditions aux limites permettront dans tout ce qui suit de travailler sur le quart de l'éprouvette ($\frac{1}{2}$ en longueur et $\frac{1}{2}$ en largeur). Les calculs sont réalisés sur un modèle tridimensionnel, on choisit la géométrie d'échantillon (Figure IV.12) : le substrat a une hauteur h_s ; le film a une hauteur e_{ox} , pour le 304L, la longueur $long1$ vaut 7,5 mm ; la largeur $larg1$ vaut 2 mm et pour le Zy-4, $long1 = 9$ mm, $larg1 = 2,5$ mm. Les valeurs de h_s et de e_{ox} dépendent des échantillons utilisés pour chaque essai de flexion. La longueur est dans la direction x , la largeur dans la direction y et la hauteur est dans la direction z .

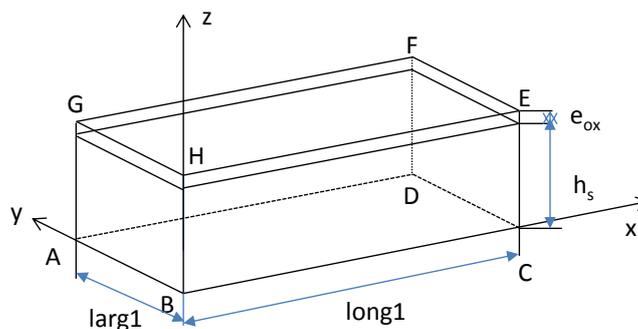


Figure IV.12. Géométrie du système couche - substrat avec les axes utilisés dans la modélisation

Pour le maillage (Figure IV.13), on a choisi des hexaèdres à interpolation quadratique (CU20) et intégration complète. Ils sont plus performants en flexion. Ce choix nous a donné 2436 éléments et 11835 nœuds. La couche est discrétisée en hauteur par 4 éléments ; cette discrétisation devrait suffire car nous attendons des profils de contraintes linéaires en z dans la couche et des gradients faibles, au moins pour la zone centrale de l'éprouvette qui nous intéresse (zone où les phénomènes d'endommagement seront observés).

Le maillage permet de sélectionner au centre de l'éprouvette un volume de la couche qui correspond à la zone observée lors des essais de multifissuration. Ce volume appelé « volume de jauge » servira à calculer des moyennes de variables mécaniques : il correspond au volume généré dans la couche par l'élément au centre de l'éprouvette (voir Figure IV.13). Son volume est de $150 \times 150 \times e_{ox} \mu\text{m}^3$, ce qui correspond à $300 \times 300 \times e_{ox} \mu\text{m}^3$ en tenant compte des symétries.

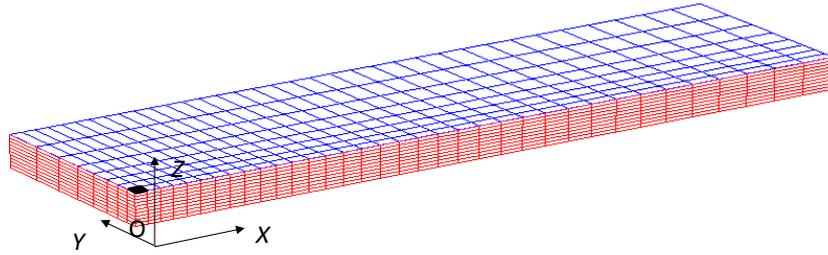


Figure IV.13. Maillage du système couche – substrat ; la zone noire est le volume de jauge pour le calcul de la moyenne des variables mécaniques dans la zone d’observation des fissures

Les conditions aux limites pour nos simulations prennent en compte les deux symétries de plan de la plaque. Les déplacements imposés sont donc (voir Figure IV.12) :

Face (BCEH) plan de symétrie $y = 0$: $U_y = 0$

Face (ABHG) plan de symétrie $x = 0$: $U_x = 0$

Ligne (EF) ($z = h_t$) : $U_z = 0$

Pour modéliser les contraintes internes, on réalise un chargement pseudo-thermique de sorte que :

$$(\alpha_s - \alpha_{ox}) \Delta T = \frac{(1 - \nu_{ox})}{E_{ox}} \sigma_{xx}^{ox} \quad (IV.10)$$

On choisit $\alpha_{ox} = 0$ et $\alpha_s \Delta T$ est calculé pour obtenir la contrainte interne désirée dans la couche. La courbure du système conduit au final à une valeur un peu inférieure à la valeur visée (voir plus loin).

Pour la modélisation de la flexion 3 points, on a les mêmes conditions aux limites auxquelles on ajoute une condition de déplacement sur la ligne (AB) dans la direction des z positifs (voir Figure IV.12). Si on souhaite modéliser la flexion dans une éprouvette présentant des contraintes résiduelles, le chargement est réalisé en 2 temps : le chargement pseudo-thermique, puis le chargement mécanique. Les calculs sont réalisés avec l’option « grands déplacements » ; en effet, un déplacement de 2 mm est imposé à une poutre de 0,4 mm de hauteur environ.

IV.4.2. Comportement des matériaux

Les substrats (Zy-4 et 304L) ont un comportement élastoplastique. Nous considérons leur comportement isotrope, même pour le Zy4 pour lequel une texture cristallographique a été mise en évidence (chapitre 3). Les propriétés d’élasticité sont données dans le chapitre 2 (Tableau II.2). Des essais de traction et/ou de flexion permettent de déterminer la loi d’écrouissage des substrats.

On suppose que le Zy4 et l’acier 304L suivent un critère de von Mises et un écrouissage isotrope. Cette dernière hypothèse n’est pas très importante dès lors que les chargements subis sont essentiellement monotones croissants. La fonction de charge pour les matériaux composant les substrats s’écrit :

$$f(\sigma) = J_2(\sigma) - R(p) \quad (IV.11)$$

Avec $J_2(\sigma)$ la contrainte équivalente de von Mises pour le tenseur des contraintes σ , R la variable d'érouissage isotrope et p la déformation plastique équivalente cumulée [Lemaitre et Chaboche 1988].

Etant donné que les matériaux subissent un traitement en température lors du dépôt ou lors de l'oxydation, nous avons caractérisé le comportement mécanique des substrats post-traitement.

L'essai de traction sur le Zy-4 a été effectué à température ambiante à l'aide d'une machine de traction Shimadzu AGS X300 qui supporte une force maximale de 10 kN. La vitesse du déplacement de la traverse est imposée à 0,6 mm/min, donc la vitesse de déformation à $3,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Une éprouvette ayant subi un traitement thermique dans un réacteur (sous vide) à une température du substrat maintenue constante à 500 °C pendant 120 min a été sollicitée. La Figure IV.14.a présente les résultats obtenus lors de l'essai.

Nous n'avons pas réussi à réaliser d'essai de traction sur les éprouvettes de 304L, car les éprouvettes sont trop petites pour les maintenir dans les mors plats de la machine.

Nous avons effectué les essais de flexion 3 points sur les échantillons de Zy-4 ayant subi les traitements thermiques suivants :

- Une éprouvette a été mise dans un four sous Argon à 500 °C pendant 7h00 puis refroidis four coupé sous Argon pendant 2h30 et à l'air à partir de 200 °C. La hauteur du substrat est de $h_s = 370 \mu\text{m}$. Le traitement simule la durée d'oxydation la plus longue.
- Une éprouvette a été mise dans un four sous Argon à 400 °C pendant 2 h puis refroidis four coupé sous Argon pendant 2 h et à l'air à partir de 230 °C. La hauteur du substrat est de $h_s = 380 \mu\text{m}$ (la différence de hauteur avec l'éprouvette précédente est due au polissage). Ce traitement représente la durée d'un dépôt MOCVD.

La Figure IV.14.b présente les résultats obtenus après les essais de flexion pour les deux types de traitements thermique sur le Zy-4.

Les analyses des essais permettent de déterminer la loi d'érouissage suivante pour le Zy4 :

$$R_z(p) = \sigma_{0z} + Q(1 - \exp(-bp)) \quad (IV.12)$$

avec $\sigma_{0z} = 350 \text{ MPa}$, $Q = 205 \text{ MPa}$ et $b = 26$. Les résultats des simulations sont représentés à la Figure IV.14.a pour la traction et Figure IV.14.b pour la flexion. On note que la différence entre l'éprouvette traitée à 400 °C et celle traitée à 500 °C est due uniquement à la hauteur de l'éprouvette. La plasticité du substrat se développe entre 0,3 et 0,4 mm de déflexion. La température du traitement ne modifie pas le comportement.

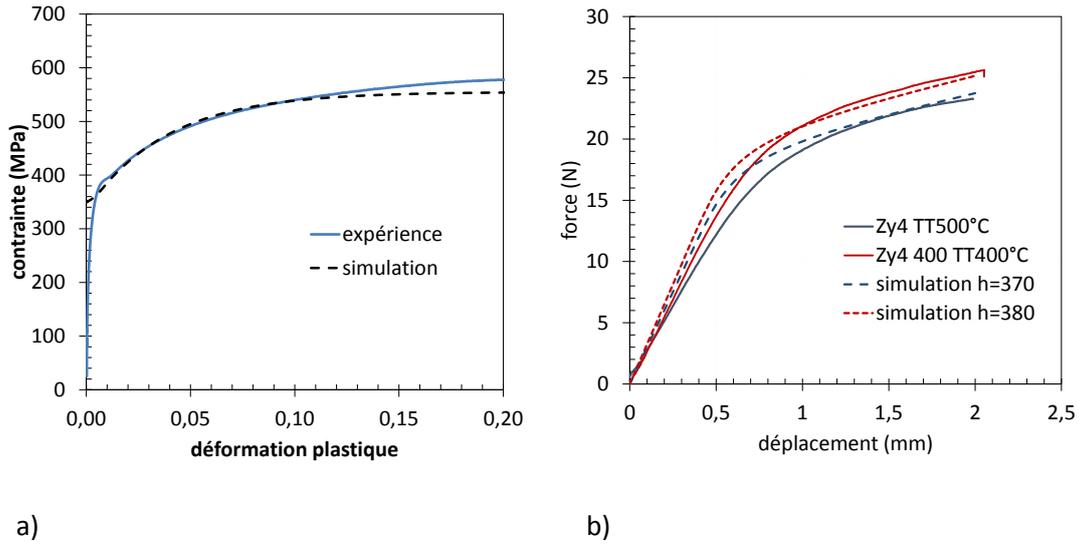


Figure IV.14. Comparaison de la simulation et de l'expérience pour les essais sur le Zy4, TT 500 traitement thermique à 500°C, TT 400 traitement thermique à 400°C ; a) traction ; b) flexion 3 points

Une éprouvette en 304L a subi le même traitement à 400 °C que le Zy4 pour la simulation du traitement MOCVD. Le résultat est présenté à la Figure IV.15. Pour l'acier 304L, la simulation de l'essai de flexion donne les résultats suivants :

$$R_A(p) = \sigma_{0A} + K \cdot p^n \tag{IV.13}$$

avec $\sigma_{0A} = 275$ MPa, $K = 650$ MPa et $n = 0,5$. La comparaison de l'expérience et de la simulation est en Figure IV.15.

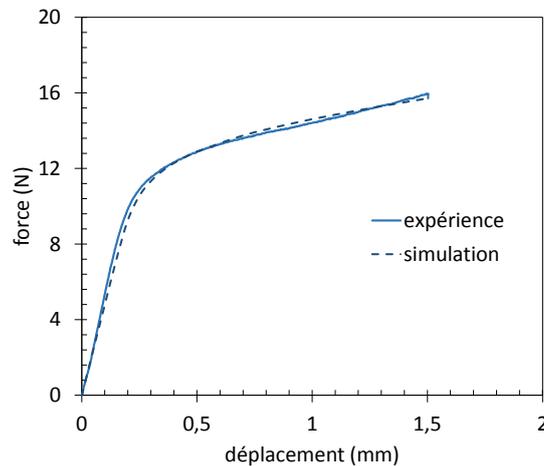


Figure IV.15. Comparaison de la simulation et de l'expérience pour l'essai de flexion sur le 304L

On suppose que les couches (ZrO_{2m} et ZrO_{2q}) ont un comportement élastique linéaire isotrope. La couche ZrO_{2m} présente un module de Young de 248 GPa et un coefficient de Poisson de 0,27. La couche ZrO_{2q} présente un module de Young de 201 GPa et un coefficient de Poisson de 0,28.

IV.4.3. Simulations préliminaires

IV.4. Modélisation des essais de flexion

Les propriétés des différents matériaux des systèmes couches-substrats sont définies. Néanmoins, certaines couches sont constituées d'un mélange de ZrO_2m et ZrO_2q . Nous allons donc évaluer l'effet du module de traction de la couche sur la simulation du système en flexion. Une couche de $2\ \mu m$ sur $368\ \mu m$ de substrat en Zy4 est soumise à de la flexion 3 points. Dans ces simulations, la distance entre les appuis est de $18\ mm$. Quatre simulations sont réalisées :

- Une simulation en supposant que la couche est composée uniquement de ZrO_2m
- Une simulation en supposant que la couche est composée uniquement de ZrO_2q
- Une simulation avec une couche dont les propriétés sont calculées par la moyenne arithmétique du module de traction et du coefficient de Poisson des 2 types de zircone à proportion égale : $E_{ox} = 225\ GPa$, $\nu_{ox} = 0,275$
- Et une simulation sans couche avec un substrat de $370\ \mu m$ de hauteur.

La présence de la couche conduit à une augmentation de l'effort pour un déplacement donné (Figure IV.16). On note que la différence d'effort entre les simulations avec couche et sans couche est de $0,9\ N$ pour un déplacement de $1,5\ mm$ correspondant à un effort d'environ $17\ N$. Il y a très peu de différence entre les simulations avec les couches dont le module de traction varie entre 201 et $248\ GPa$. D'un point de vue global, nous pourrions utiliser les propriétés moyennes définies plus haut pour représenter le comportement élastique des couches de ZrO_2 sans nous préoccuper de la fraction de ZrO_2q .

Nous sommes intéressés par l'évolution de la déformation dans le volume de jauge au cours du chargement. Cette information locale doit nous permettre de calculer l'état de contrainte dans la couche et dans chaque phase lors de la flexion au moment de l'apparition des fissures. On note que l'évolution de la déformation axiale ε_{xx} dépend peu des propriétés d'élasticité définies dans la simulation. Ainsi une seule simulation avec des propriétés moyennes permettra de calculer les contraintes dans chaque phase, par le biais des déformations.

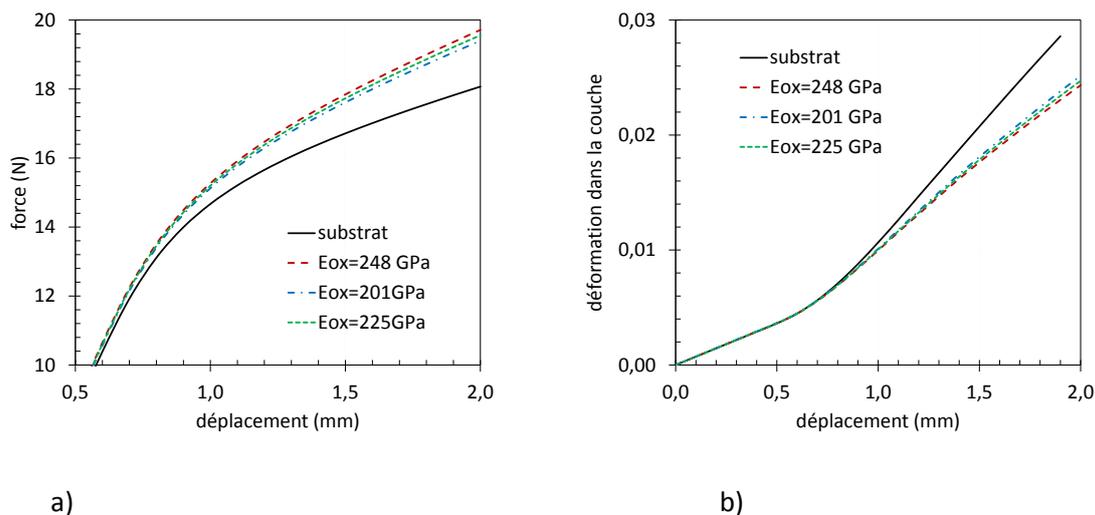


Figure IV.16. Effet des propriétés d'élasticité d'une couche de $2\ \mu m$ sur 1 substrat de $368\ \mu m$, a) courbe force-déplacement ; b) courbe déformation moyenne dans la couche sur le volume indiquée sur la Figure IV.13

Les couches étant soumises à de fortes contraintes résiduelles, nous évaluons l'impact de ces contraintes sur la simulation en introduisant une étape de chargement pseudo-thermique avant le

chargement mécanique. Les contraintes résiduelles visées sont de -1 GPa dans une couche de 2 μm . Au final, les contraintes obtenues sont de -988 MPa.

Les contraintes résiduelles de compression conduisent à une diminution de l'effort à fournir pour fléchir l'éprouvette à un déplacement donné (voir Figure IV.17.a). On peut noter que la différence d'effort observée sur cette figure est faible : 0,4 N à 1,5 mm de déplacement. La prise en compte des contraintes résiduelles a donc un faible impact sur la courbe globale.

Sur la Figure IV.17.b, on reporte la déformation axiale ε_{xx} moyennée dans le volume de jauge en fonction du déplacement pour différentes hypothèses de calcul. On note que les deux courbes qui correspondent au système couche-substrat avec ou sans contraintes résiduelles sont parallèles. Il suffit donc de faire des calculs sans les déformations résiduelles. On les ajoutera ensuite en post-traitement pour obtenir l'état de déformations et de contraintes dans la couche au moment de la fissuration de la couche.

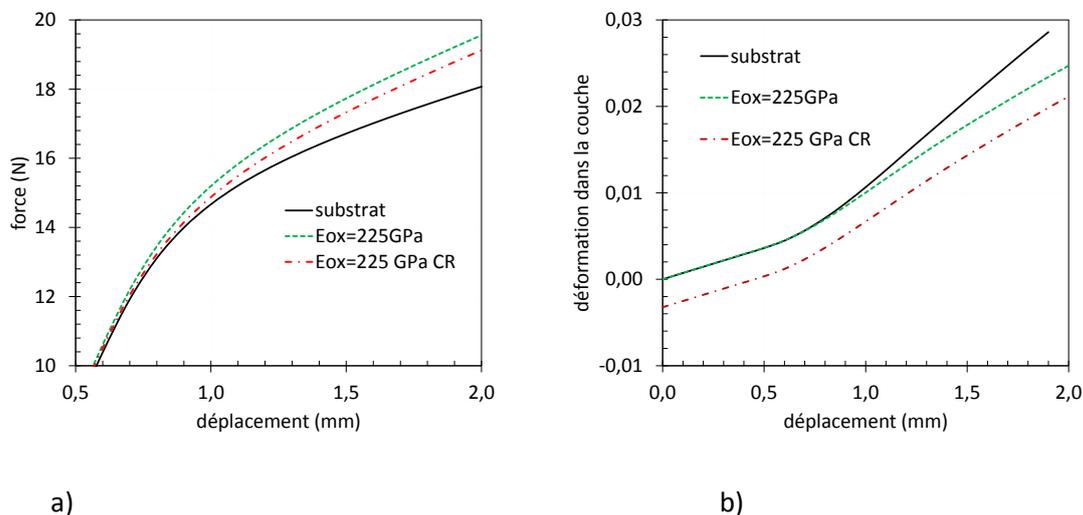


Figure IV.17. Effet des contraintes résiduelles de -1 GPa dans une couche de 2 μm sur 1 substrat de 368 μm , a) courbe force- déplacement ; b) courbe déformation moyenne dans la couche sur le volume indiquée sur la Figure IV.13, CR en tenant compte des contraintes résiduelles

La Figure IV.18 et la Figure IV.19 montrent les isovaleurs de la contrainte σ_{xx} dans la couche et dans le substrat à l'issue du chargement pseudo-thermique (c'est-à-dire à l'issue du processus de croissance de la couche), pour le cas des contraintes résiduelles visées de -1 GPa. On note la courbure du système, courbure néanmoins faible. Au centre de la plaque, dans la zone qui servira à l'observation de l'endommagement, les contraintes sont homogènes. Sur la Figure IV.18, on observe les effets de bords dus aux propriétés différentes de la couche et du substrat : autour de la plaque, des contraintes de cisaillement se développent.

Concernant le gradient dans l'épaisseur de la couche, la variation de la contrainte est inférieure à 1 MPa sur 2 μm pour une valeur de -988 MPa. Dans le substrat la contrainte varie de 21 MPa proche de l'interface substrat-film, à -10 MPa à sa surface libre (Figure IV.19). A noter que si on prend en compte un module de substrat plus faible qui correspond au module de traction à 500 $^{\circ}\text{C}$, $E_s = 64$ GPa, [Hellouin de Menibus 2013], les résultats dans le substrat sont peu modifiés, la contrainte de compression dans la couche est plus faible : - 965 MPa.

Lorsque le système est soumis à la flexion et que la déflection est de 1 mm, et en l'absence contraintes résiduelles, la contrainte dans la couche varie de 2475 MPa à 2500 MPa : elle présente un gradient de l'ordre 12 MPa/ μm ; ce gradient reste faible.

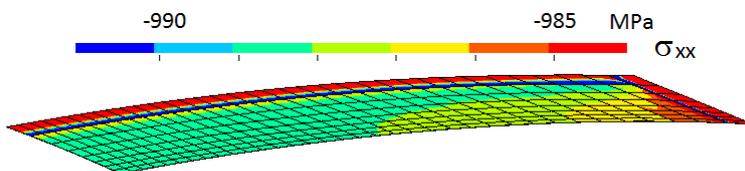


Figure IV.18. Isovaleurs en MPa dans la couche de la contrainte σ_{xx} associée aux contraintes résiduelles – déformée x30

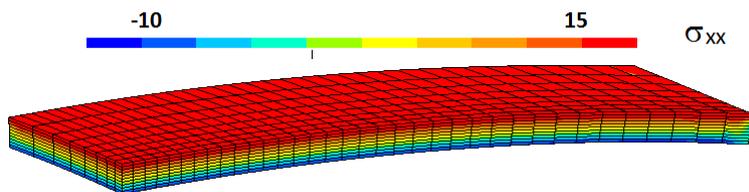


Figure IV.19. Isovaleurs en MPa dans le substrat de la contrainte σ_{xx} associée aux contraintes résiduelles – déformée x30

La Figure IV.20 montre l'évolution des contraintes σ_{xx} et σ_{yy} moyennées dans le volume de jauge défini à la Figure IV.13 lorsque l'on prend en compte les contraintes résiduelles et que l'éprouvette est soumise à la flexion. On note, comme attendu, que l'état de contraintes résiduelles est équi-biaxial. Lorsque la déflection (δ) augmente, la contrainte axiale σ_{xx} augmente, selon 2 régimes dus au développement de la plasticité dans le substrat. Cependant, la contrainte σ_{yy} augmente également. Ainsi, nous ne pourrions pas considérer que le volume de jauge subit exclusivement une traction uniaxiale lors de la flexion.

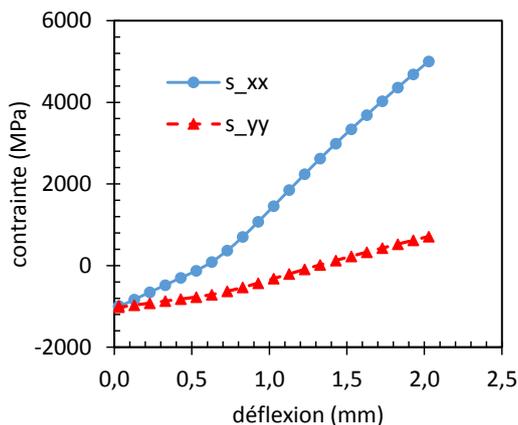


Figure IV.20. Evolution des contraintes moyennées dans le volume de couche défini à la σ_{xx} (s_{xx}) et σ_{yy} (s_{yy}) en fonction de la déflection pour la couche de 2 μm avec des contraintes résiduelles de -1 GPa et $E_{ox}=225$ GPa sur le substrat de 368 μm

IV.4.4. Comportement global des systèmes couches/substrat

Dans cette partie nous allons comparer les résultats obtenus par la modélisation numérique ($F = f(\delta)$) à ceux obtenus expérimentalement. Les contraintes résiduelles sont prises en compte dans la simulation.

Dans un premier temps, on s'intéresse aux échantillons (X5M5-1 et X5M4-1) obtenus par élaboration mixte. La Figure IV.21 présente la courbe force-déplacement des résultats expérimentaux et ceux de la simulation numérique.

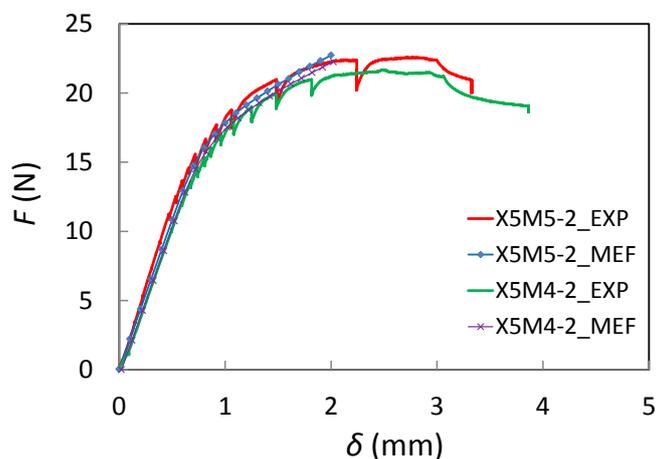


Figure IV.21. Comparaison expérience / modélisation, courbe force-déplacement des échantillons obtenus par élaboration mixte ; MEF modélisation par éléments finis, EXP expérience

On peut dire que les courbes simulées sont correctes jusqu'à environ 1,8 mm de déflexion. Si on va plus loin en déplacement, les résultats vont diverger : on note que la force simulée va croître alors que la force mesurée atteint un maximum et décroît. Lors de la simulation, on ne prend pas en compte les effets de contact ; les déplacements étant importants, l'éprouvette glisse entre les appuis, ce que la simulation ne représente pas. La force simulée pour un déplacement donné sera donc plus élevée que celle obtenue en tenant compte de la variation de géométrie due au glissement. C'est un point que nous avons étudié par des simulations bidimensionnelles. Cependant, ce n'est pas très important dans la mesure où, comme le verra on s'intéressera à des résultats dont les valeurs de déplacement sont comprises entre 0,5 et 1,5 mm.

Dans un second temps, on s'intéresse aux échantillons obtenus par dépôt MOCVD. A la Figure IV.22, nous constatons également que pour tous les échantillons, les courbes simulées sont en accord avec les résultats expérimentaux et les raideurs sont sensiblement identiques. La différence d'effort observée à la Figure IV.22.b (OMZ5-1 et OMZ5-2) est due essentiellement à la différence d'épaisseur du substrat comme indiqué précédemment.

Pour les couches déposées sur le 304L, nous comparons également les résultats obtenus par modélisation numérique ($F = f(\delta)$) à ceux obtenus expérimentalement (Figure IV.23). Toutes les simulations ont été effectuées avec une épaisseur du substrat de 370 μm.

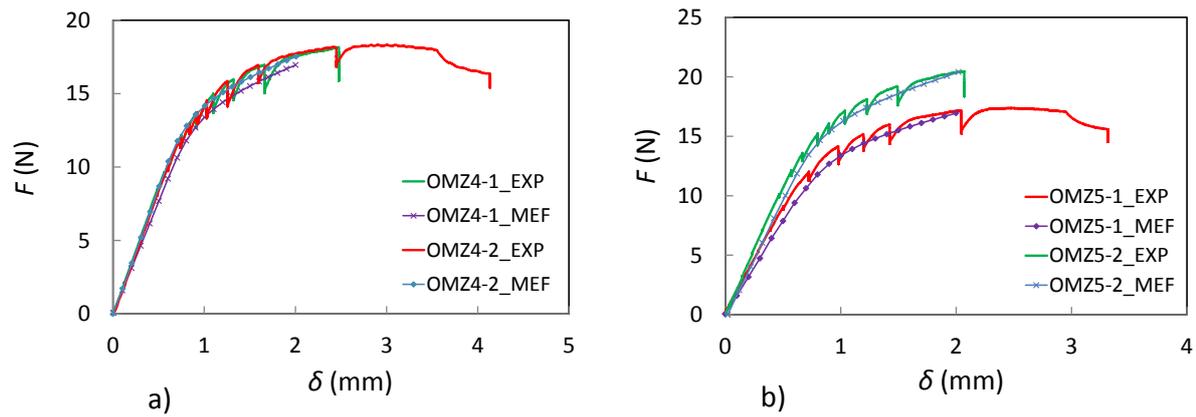


Figure IV.22. Comparaison expérience / modélisation, courbe force-déplacement des échantillons obtenus par dépôt MOCVD à : a) 400 °C et b) 500 °C ; MEF modélisation par éléments finis, EXP expérience

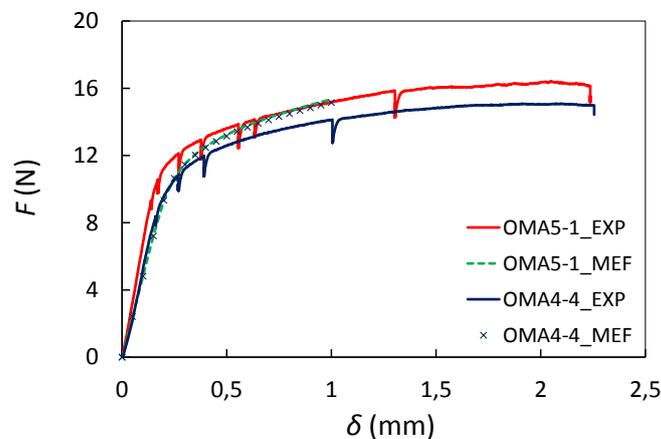


Figure IV.23. Comparaison expérience / modélisation, courbe force-déplacement des échantillons obtenus par dépôt MOCVD sur le 304L

Ces observations nous permettent de conclure que les résultats numériques sont en accord avec les résultats expérimentaux au moins pour le comportement global, dans la gamme de déplacement qui nous intéresse, *i.e.* 0,5 à 1,5 mm.

IV.5. Etude de la multifissuration

IV.5.1. Méthode et objectif

Les éprouvettes sont recouvertes au préalable d'un dépôt d'or pour faciliter la visualisation des surfaces en microscopie électronique. Les étapes de nos essais sont les suivantes :

- on applique une force au système couche/substrat ; la plaquette commence à être fléchi. Le chargement est interrompu et on observe la surface de l'éprouvette. A ce stade aucune fissure n'apparaît sur la surface. On poursuit le chargement.
- A partir d'une certaine charge et d'un certain déplacement, noté δ_{fis} , la couche sur la plaquette présente quelques fissures perpendiculaires à la direction principale d'extension (direction x). Les premières fissures apparaissent soit près des bords, soit au centre de l'éprouvette. Après ces observations, nous poursuivons le chargement.

- Des microfissures apparaissent entre les premières fissures ou des fissures se propagent. On les différencie des premières fissures par leur largeur due à la différence d'ouverture entre ces nouvelles fissures et les anciennes. Les premières fissures se sont ouvertes. A partir d'un certain chargement, on n'observe plus de nouvelles fissures : c'est la saturation du processus de multifissuration (voir chapitre 2). En mesurant la distance moyenne entre les fissures on peut en déduire la distance à saturation d_{sat} définie au chap. 2.

IV.5.2. Résultats

Afin d'observer la surface de l'éprouvette et l'endommagement à chaque stade, les essais sont interrompus à plusieurs niveaux de chargement. A chaque interruption deux types d'images sont prises : images à fort grossissement et à faible grossissement à l'endroit où le matériau est le plus déformé. Par la suite nos analyses seront effectuées sur les images prises à fort grossissement afin de quantifier l'évolution de l'endommagement et d'évaluer de façon précise la distance entre les fissures et déduire la distance à saturation (voir la méthode plus loin).

A la Figure IV.24 et à la Figure IV.25 nous présentons les images en surface des couches OMZ5-2 et X5M5-2 sollicitées en flexion aux différents stades du processus de fissuration. Les surfaces des autres échantillons sont présentées en annexe G.1.

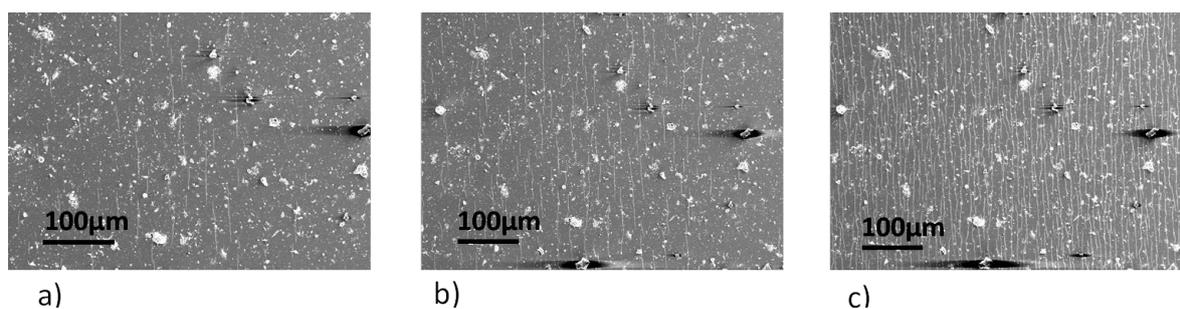


Figure IV.24. Fissuration de la couche de zircone après l'essai de flexion de l'échantillon OMZ5-2 ($e_{ox} = 1,1 \mu\text{m}$) : a) premières fissures, b) multi-fissuration et c) saturation en fissures ; la direction de sollicitation est horizontale

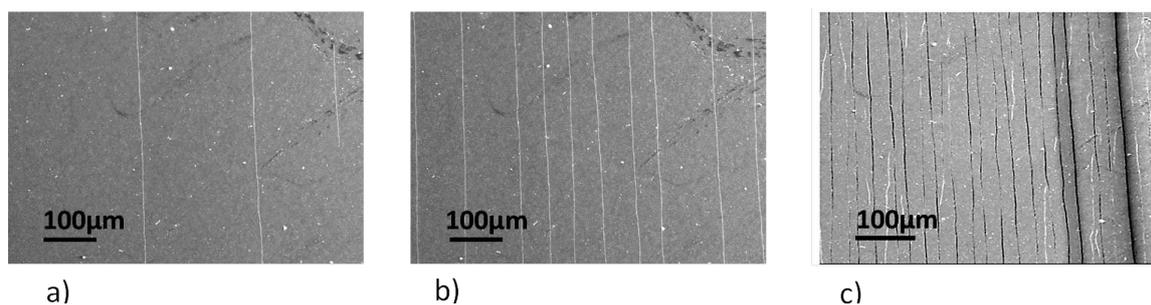


Figure IV.25. Fissuration de la couche de zircone après l'essai de flexion de l'échantillon X5M5-2 ($e_{ox} = 2,1 \mu\text{m}$) : a) premières fissures, b) multi-fissuration et c) saturation en fissures ; la direction de sollicitation est horizontale

Afin de mettre en évidence les fissures et leur apparition, nous les avons surlignées en différentes couleurs : noire pour les fissures présentes à l'étape précédente, rouge pour les nouvelles fissures et vertes pour les extensions des fissures de l'étape précédente. Ce travail est présenté pour deux couches (OMZ5-2 pour $e_{ox} = 1,1 \mu\text{m}$ et X5M5-2 pour $e_{ox} = 2,1 \mu\text{m}$) (Figure IV.26). Sur la couche la

plus mince, il y a autant d'extensions de fissures que de création de nouvelles fissures. Pour la couche d'épaisseur 2,1 μm , nous ne pouvons trouver que de nouvelles fissures dans le champ car la longueur des fissures occupe tout le champ. Cela ne veut pas dire qu'il n'y a pas d'extension de fissure initialement hors champ.

Cependant cela met en évidence le phénomène suivant : plus la couche est épaisse, plus les fissures sont longues, rectilignes et continues. Par contre des fissures courtes, sinueuses, non traversantes dans la largeur sont observées pour une épaisseur plus faible. C'est une observation qui a déjà été faite dans la littérature pour d'autres systèmes (voir chapitre 2). Elle peut être attribuée à la valeur du taux de restitution d'énergie d'une fissure non traversante dans la largeur comme expliqué au chapitre 2.

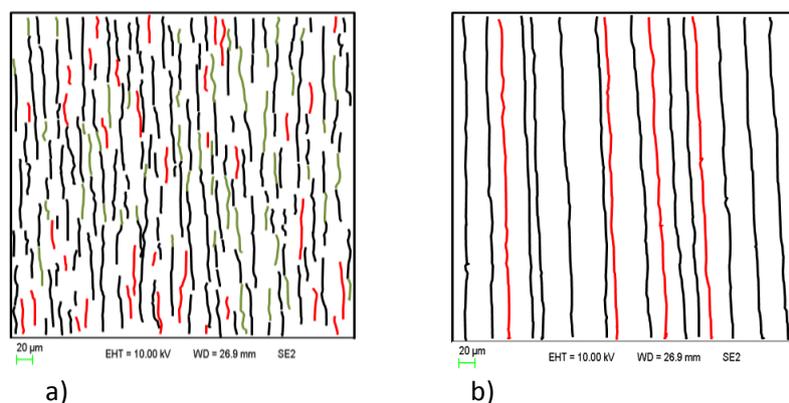


Figure IV.26. Images montrant l'influence de l'épaisseur sur la qualité des fissures : a) OMZ5-2 ($e_{ox} = 1,1 \mu\text{m}$) et b) X5M5-2 ($e_{ox} = 2,1 \mu\text{m}$)

Nous n'avons noté aucun signe d'écaillage pour les éprouvettes couches/Zy4 sollicitées en flexion. Pour les essais de traction, les écaillages sont présents (voir annexe G.2). L'analyse des essais de flexion nous a montré que la déformation maximale atteinte est d'environ 3%. Pour les essais de traction, les déformations à l'écaillage sont d'environ 3% également. On ne peut pas conclure si l'absence d'écaillage lors des essais de flexion est un phénomène associé aux couches testées et aux contraintes résiduelles plus élevées ou si la déformation atteinte n'est simplement pas suffisante.

Les surfaces des couches déposées sur le substrat de 304L sont présentées à la Figure IV.27 et à la Figure IV.28 à différents stades des essais de flexion.

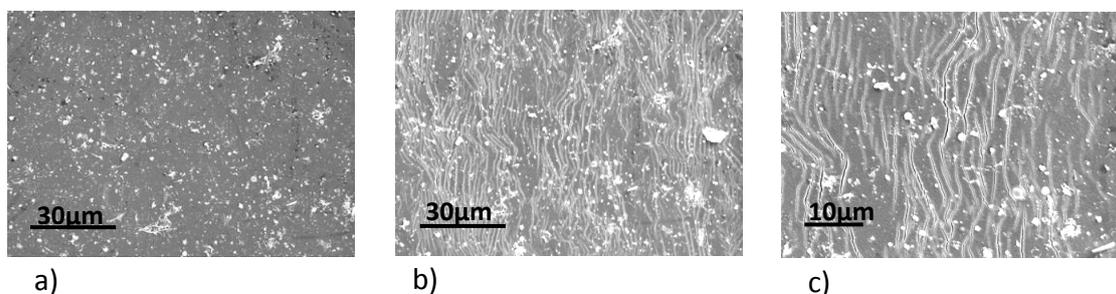


Figure IV.27. Fissuration de la couche de zircon après l'essai de flexion 3 points de l'échantillon OMA4-4 ($e_{ox} = 0,85 \mu\text{m}$) : a) premières fissures, b) saturation en fissures et c) ouverture des fissures ; la direction de sollicitation est horizontale

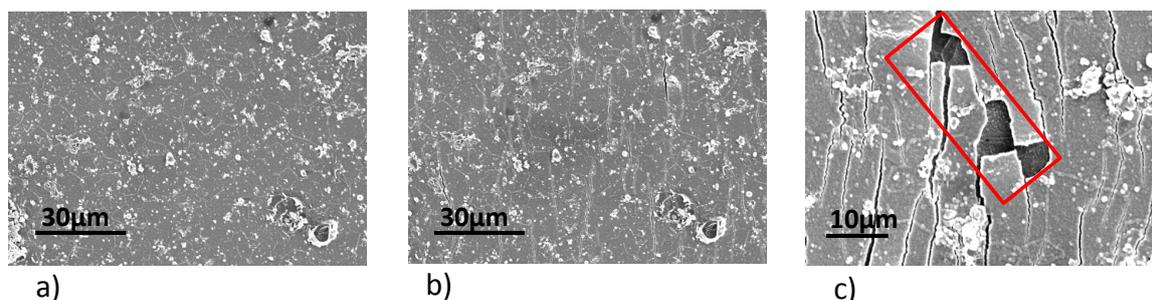


Figure IV.28. Fissuration de la couche de zircon après l'essai de flexion 3 points de l'échantillon OMA5-1 ($e_{ox} = 1,2 \mu\text{m}$) : a) premières fissures, b) saturation en fissures et c) écaillage ; la direction de sollicitation est horizontale

Sur ces images, nous voyons une localisation des fissures par paquets pour l'échantillon OMA4-4 et pour les autres échantillons (OMA4-1 et OMA4-3, voir annexe G.1). Elle est probablement pilotée par la déformation des grains du 304L qui ont un diamètre moyen de l'ordre de $13 \mu\text{m}$. On peut noter des joints de grains sur la Figure IV.28.a. Le diamètre des grains est deux fois plus grand que le diamètre moyen des grains du substrat en Zy-4 ($6 \mu\text{m}$). De plus, le comportement du 304L est peut-être plus hétérogène à l'échelle cristalline, que celui du Zy4 qui est texturé. On constate, comme dans la littérature [Xie et al. 2004, Bernoulli et al. 2015], que lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche, ces fissures par paquets ont tendance à diminuer pour donner des fissures courtes réparties plus uniformément : pour l'échantillon OMA5-1, on peut voir des fissures courtes, sinueuses, non traversantes dans la largeur.

Pour les couches déposées sur le 304L, les écaillages sont présents pour la couche la plus épaisse.

IV.5.3. Distance interfissure en fonction de la déformation

Pour quantifier l'évolution de l'endommagement et la densité des fissures qui se développent au cours de la déformation pour les différents types d'essais, nous avons étudié les images obtenues après les essais. Ces mesures sont une caractérisation de la cinétique d'endommagement des couches et donc de leur résistance.

Pour évaluer la distance moyenne entre les fissures, il s'agit de tracer des lignes perpendiculaires aux fissures et de mesurer la longueur des segments entre les intersections avec les fissures (Figure IV.29). Ce travail est réalisé sur un champ constant, pour chaque niveau de chargement et manuellement, mais nous avons automatisé partiellement la procédure au cours du stage de Ngoubeyou [2017].

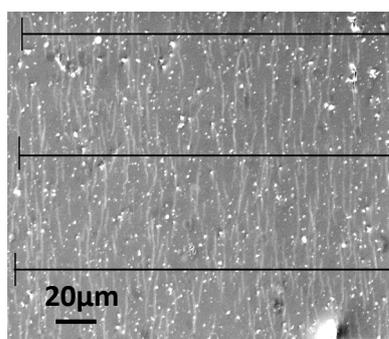


Figure IV.29. Microstructure d'une couche montrant les fissures et lignes pour la méthode des interceptes

La première étape reste manuelle. Elle consiste à :

- définir un champ de dimensions fixes (l'image de la Figure IV.30 correspond à l'essai T500 pour une déformation de $\epsilon = 0,034$ et le cadre noir correspond à la zone étudiée). Cette étape est réalisée car les champs pris en photographie ne sont pas exactement les mêmes d'un niveau de chargement à l'autre. Nous choisissons un champ qui est commun à toutes les images.
- Retracer à main levée à l'aide de l'outil de dessin de PowerPoint, les fissures sur l'image : en effet les contrastes de l'image sont insuffisants pour extraire les fissures automatiquement par un traitement d'images.
- Mettre en arrière-plan un réseau de lignes perpendiculaires aux fissures (voir Figure IV.31),
- Importer l'image dans le logiciel imageJ et transformer l'image en niveaux de gris.
- Réaliser une image binaire en sélectionnant tous les pixels supérieurs à un seuil. Ceci permet d'éliminer les fissures; le réseau de lignes est alors coupé au niveau des fissures (Figure IV.31).
- Faire une « analyse » des particules pour obtenir la longueur de chacune des lignes : il s'agit de la distance entre les fissures. On retire de cette analyse toutes les lignes qui interceptent le bord de l'image (Figure IV.31). Une étude statistique a permis de trouver que le réseau de lignes devait comporter au moins 15 lignes si on veut être précis (voir annexe G.3). Les mesures ont été réalisées avec un réseau de 20 lignes.

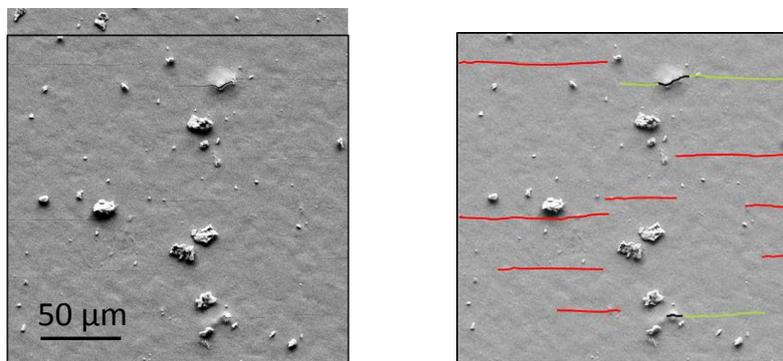


Figure IV.30. Champ défini et fissures retracées à main levée (la direction de traction est verticale)

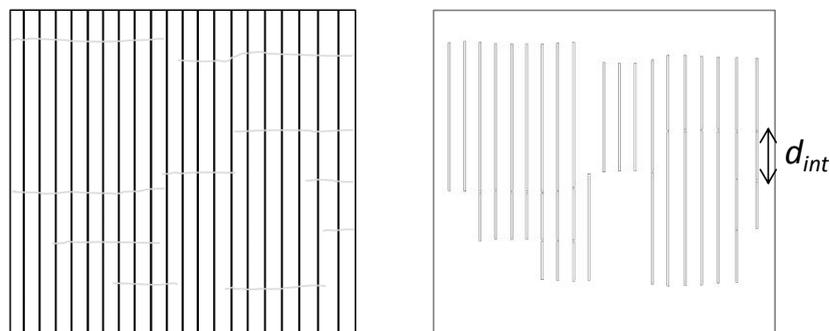


Figure IV.31. Lignes verticales disposées sur le champ étudié et analyse avec le logiciel imagej, d_{int} distance entre les fissures

Deux essais de traction et deux essais de flexion ont été analysés ainsi. On montre les résultats de la distance entre les fissures pour deux échantillons (T475 et T500) en fonction de la déformation (Figure IV.32). On note une forte dispersion des distances entre les fissures. La dispersion se réduit lorsque la déformation du substrat augmente. La valeur moyenne se réduit rapidement jusqu'à atteindre une valeur quasi-constante. La dernière valeur est considérée comme la distance interfissures à saturation, d_{sat} .

L'ensemble des distances moyennes en fonction de la déflexion est donné à la Figure IV.33 pour les essais de flexion sur Zy4.

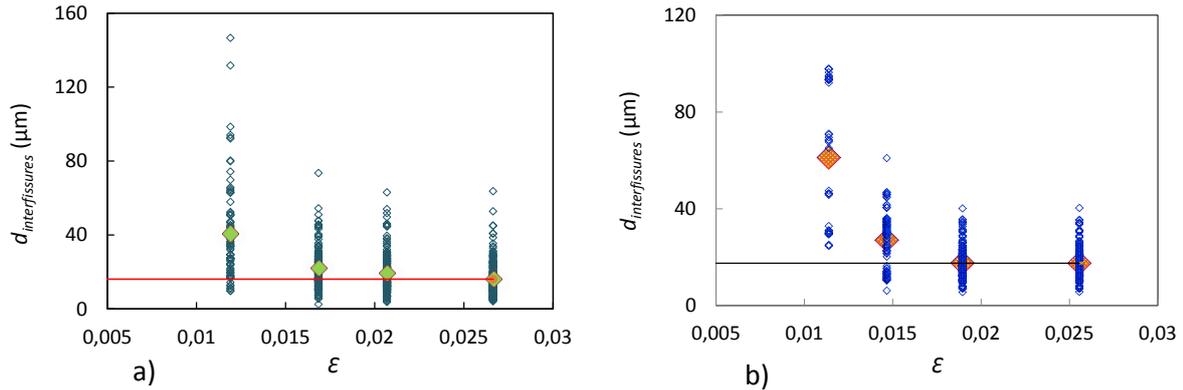


Figure IV.32. Distances entre les fissures en fonction de la déformation, tous les points sont indiqués, les losanges donnent les valeurs moyennes : a) T475 et b) T500 (mesure automatique)

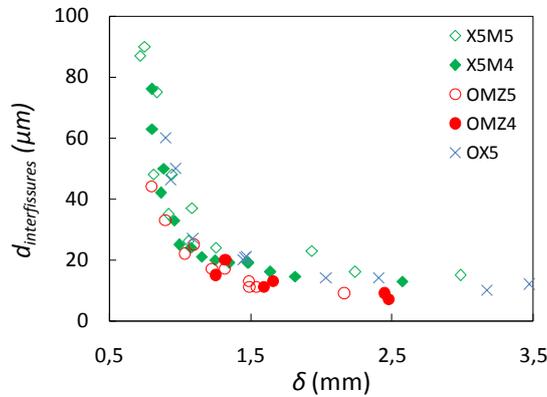


Figure IV.33. Distances entre les fissures en fonction de la déflexion pour les différents échantillons (mesure manuelle)

Quel que soit l'essai réalisé, on constate que les distances entre les fissures diminuent avec l'augmentation de la déformation ou de la déflexion. Ces résultats ont été précédemment observés dans la littérature (voir chapitre 2).

Après avoir déterminé la distance moyenne entre les fissures, on peut obtenir la distance à saturation en fissures. La Figure IV.34 présente les valeurs de distances à saturation en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

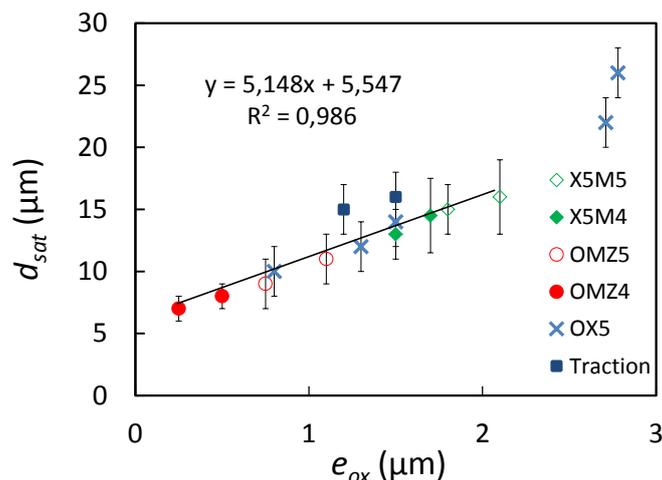


Figure IV.34. Distance à saturation en fissures en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour les essais de flexion et les essais de traction avec le substrat en Zy4

La distance à saturation augmente de façon linéaire avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde au moins pour $0,25 \leq e_{ox} \leq 2$ μm . L'ensemble des résultats s'aligne sur cette droite, excepté les résultats sur les 2 éprouvettes OX5 comportant les couches les plus épaisses et sur les 2 éprouvettes ayant subi les essais de traction (T475 et T500, T400 n'a pas été analysé). La loi linéaire est donc la même quelle que soit le niveau des contraintes résiduelles dans les différentes couches. Cela semble logique car lorsque la couche est multifissurée, les contraintes résiduelles sont relaxées. Néanmoins, il est notable que la loi soit également indépendante de la fraction de ZrO_2 dans la couche.

Ce type d'évolution de la distance des fissures à la saturation en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde est classique (voir chapitre 2). Les coefficients de la loi linéaire varient avec le couple de matériaux couche/substrat et la température de l'essai. Ici, on note que l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle, contrairement à la prédiction du modèle de shear-lag (voir exp. II.20). La pente vaut 5. Li et al. (2010) simulent le processus de multifissuration par éléments finis sous l'hypothèse de matériaux élastique linéaire isotrope avec E_f le module de traction de la couche, E_s le module de traction du substrat et $E_f/E_s > 1$. Ils obtiennent une distance à saturation qui est d'autant plus élevée que le rapport entre les modules de traction de la couche et du substrat s'approche de 1. Ils trouvent une distance à saturation de $4e_{ox}$ dans le cas $E_f/E_s = 1,76$. Ce rapport est proche de celui des systèmes $\text{ZrO}_2/\text{Zy4}$. Ainsi, la distance à saturation pourrait être majoritairement pilotée par le rapport des modules d'élasticité entre la couche et le substrat.

IV.6. Résistance des couches

IV.6.1. Démarche

Nous nous intéressons à la résistance mécanique des couches. Les fissures qui apparaissent sont perpendiculaires à la direction d'extension du substrat et donc perpendiculaires à la direction principale des contraintes. Ceci est un résultat classique pour les matériaux fragiles. Pour la flexion, il s'agit de la contrainte σ_{xx} (voir Figure IV.12). Pour simplifier l'écriture, nous omettrons les indices tant qu'il ne sera pas nécessaire de les préciser.

Pour étudier la résistance mécanique des couches d'oxyde, nous devons déterminer la contrainte subie par la couche au moment de l'apparition des premières fissures, σ_R . Il s'agit de la contrainte extérieure appliquée par l'essai de flexion ou de traction à cet instant, σ_{fis} , additionnée de la contrainte résiduelle dans la même direction σ_{res} :

$$\sigma_{R_i} = \sigma_{fis_i} + \sigma_{res_i} \quad i = m, q \quad (IV.14)$$

avec i qui définit la phase dans laquelle le calcul est réalisé. On doit noter que cette contrainte est la résistance mécanique σ_c de la phase dans laquelle la rupture s'amorce. Si la rupture est supposée s'amorcer dans la phase quadratique et se propager dans la phase monoclinique *par ex.*, alors on pourra écrire $\sigma_{c_q} = \sigma_{R_q}$, mais on ne pourra pas écrire cette égalité pour la phase monoclinique. En effet, la situation mécanique est différente dans le cas de l'amorçage et de la propagation de fissure.

Dans le cas de la traction simple, la contrainte σ_{fis_i} pour une phase i est donnée par :

$$\sigma_{fis_i} = E_{ox_i} \varepsilon_{fis} \quad (IV.15)$$

Où E_{ox_i} correspond au module de Young de la phase i (monoclinique ou quadratique) et ε_{fis} représente la déformation à l'amorçage de fissures dans la couche.

La déformation à l'amorçage dans le cas de la traction est une moyenne entre la déformation au moment où les fissures apparaissent sur l'image et la déformation de la dernière image sans fissure (Tableau IV-9). Tant que la couche n'est pas fissurée, la déformation dans la couche est identique à celle du substrat.

NOMS	T400	T475	T500
$e_{ox} (\mu m)$	1,5	1,2	1,5
ε_{fis}	0,0080	0,0067	0,0102

Tableau IV-9. Déformations à l'amorçage pour les essais de traction

Pour les essais de flexion, l'état de contraintes dans la couche est supposé plan, donc $\sigma_{jz} = 0, j = x, y, z$. Nous avons vu que la contrainte σ_{yy} n'était pas nulle sur le volume de jauge et que nous ne pouvons pas considérer la sollicitation du volume de jauge comme uniaxiale. La relation de comportement en élasticité linéaire isotrope nous donne donc la contrainte axiale qui nous intéresse pour la rupture, σ_{xx} à partir des déformations ε_{xx} et ε_{yy} :

$$\sigma_{xx_i} = \frac{E_i}{1 - \nu_i^2} (\varepsilon_{xx} + \nu_i \varepsilon_{yy}) \quad i = q, m \quad (IV.16)$$

E_i et ν_i correspondent au module de Young et au coefficient de poisson de l'oxyde pour la phase i considérée. Nous appliquons cette relation au moment de l'amorçage pour les différentes phases.

Pour déterminer les déformations à l'amorçage dans la couche, nous avons utilisé les calculs par éléments finis. Ces calculs permettent de tracer les déformations moyennes dans le volume de jauge,

en fonction du déplacement δ . Le déplacement à l'amorçage de fissure est obtenu en faisant une moyenne entre le déplacement au moment où les fissures apparaissent sur l'image (δ_{\max}) et le déplacement de la dernière image sans fissure (δ_{\min}). La Figure IV.35 résume la démarche pour ε_{xx} . On réalise la même démarche pour ε_{yy} .

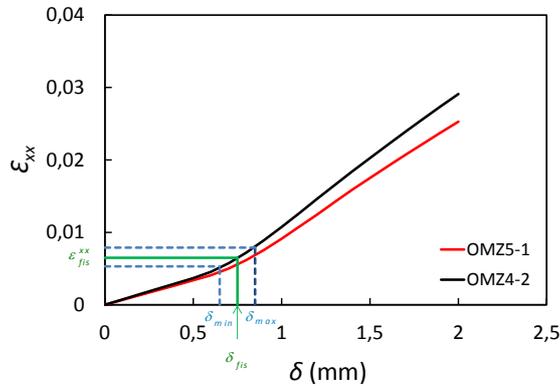


Figure IV.35. Courbe de déformations en fonction des déplacements

Nous pouvons calculer σ_{fis} pour chaque phase, en cohérence avec la schématisation de la microstructure des couches réalisée à la fin du chap. 3. Nous pouvons également considérer la couche composée d'un mélange homogène des 2 phases, ZrO_2q et ZrO_2m . La contrainte moyenne appliquée au moment de l'amorçage de fissures pour une telle couche est donnée par :

$$\langle \sigma_{fis} \rangle = \frac{e_m}{e_{ox}} \sigma_{fis_m} + \frac{e_q}{e_{ox}} \sigma_{fis_q} \quad (IV.17)$$

σ_{fis_m} et σ_{fis_q} correspondent aux contraintes à l'amorçage de fissure dans la phase monoclinique et quadratique, e_m et e_q sont les épaisseurs de la couche monoclinique et quadratique.

IV.6.2. Hypothèse des contraintes homogènes dans la couche

La Figure IV.36 présente la contrainte moyenne $\langle \sigma_{fis} \rangle$ appliquée au moment de l'amorçage de fissures pour toutes les couches élaborées. A la Figure IV.37, nous présentons les contraintes appliquées dans la phase monoclinique et dans la phase quadratique.

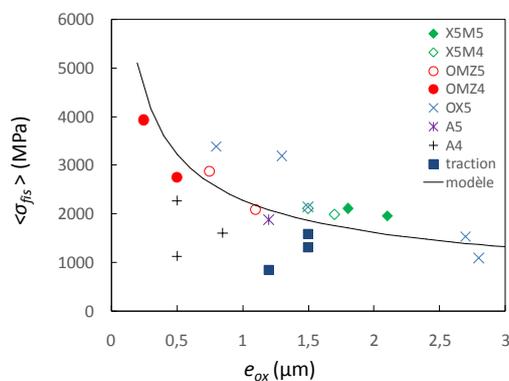


Figure IV.36. Évolution de la contrainte moyenne à l'amorçage de fissures en fonction de l'épaisseur de

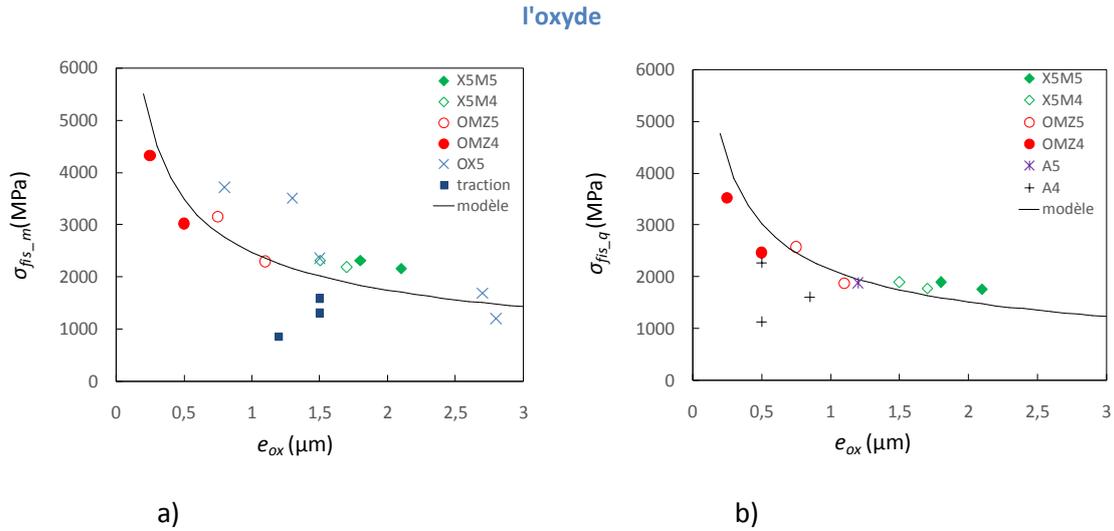


Figure IV.37. Évolution de la contrainte à l’amorçage de fissures en fonction de l’épaisseur de l’oxyde : a) ZrO_2m et b) ZrO_2q

On note une tendance pour l’évolution de σ_{fis} avec l’épaisseur totale de la couche d’oxyde : σ_{fis} diminue lorsque l’épaisseur de la couche augmente. Cette tendance est valable lorsqu’on considère la valeur moyenne de contraintes ou la valeur calculée dans chaque phase. On peut superposer à ces points une courbe de type : $\sigma_{fis} = A (e_{ox})^{-1/2}$ comme indiqué dans le chapitre 2 par l’exp. (II.9) exprimée en déformation. Quelques points s’écartent de cette évolution : la valeur de T475, OX5-2 pour la phase monoclinique, et la valeur de OMA4-2 pour la phase quadratique.

Les déformations à l’amorçage de fissures sur le 304L sont discutables car elles dépendent de la déformation de chacun des grains du substrat, déformation à laquelle nous n’avons pas accès avec notre simulation. On peut retenir le résultat pour l’éprouvette OMA5-1 qui présente une répartition uniforme des fissures. On note également que les résultats des éprouvettes de traction se distinguent. Elles se distinguaient aussi pour la mesure de d_{sat} .

A part ces valeurs, l’ensemble des résultats est correctement représenté par une loi de ce type quel que soit le mode d’élaboration. On peut discuter ce lissage en suivant Nagl et al. [1993] qui obtiennent le même type de résultats. Ils supposent que la rupture de la couche est amorcée par un défaut qui agit comme une fissure dont l’épaisseur est proportionnelle à la hauteur de la couche (voir chap. 2). La mécanique de la rupture permet alors de calculer la contrainte macroscopique à rupture dans cette situation :

$$\sigma_c = \frac{K_{IC}}{Y \sqrt{\pi a}} \quad a = \alpha e_{ox} \tag{IV.18}$$

Avec Y un facteur fonction de la géométrie du problème, a la longueur de la fissure équivalente au défaut, α un coefficient de proportionnalité, K_{IC} la ténacité du matériau. Pour un défaut en surface, on note $Y = 1,122$ [Lemaitre et Chaboche 1988]. Ce défaut pourrait être lié à la rugosité de surface qui augmente avec l’épaisseur de la couche, ou à la longueur des grains colonnaires par exemple. On suppose que le défaut est en surface par conséquent Y est fixe. On cherche à optimiser $K_{IC} / Y \sqrt{\pi \alpha}$. Pour cela, on fixe K_{IC} , Y et on fait varier α . Mais, on pourrait faire d’autres choix. Si par exemple on

suppose que le défaut n'est plus en surface, Y varie. Les données expérimentales sont lissées par les paramètres donnés au Tableau IV-10.

Contraintes	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	Y	α
phase monoclinique	1,2	1,122	0,06
phase quadratique	1,2	1,122	0,08
valeur moyenne	1,2	1,122	0,07

Tableau IV-10. Valeurs des paramètres utilisés pour lissés les données expérimentales

On note que pour les valeurs de α considérées, l'exp. (IV.18) valable pour un milieu homogène peut être utilisée : la présence d'une interface ne modifie pas la valeur du taux de restitution d'énergie donc du facteur d'intensité des contraintes pour $\alpha < 0,3$ (voir annexe H). Nous avons pris une valeur de ténacité permettant de rester dans ce cadre. Elle est inférieure à la valeur trouvée par Bernard et al. [2007], mais elle reste du même ordre de grandeur.

Cette approche est bien adaptée à la phase monoclinique des couches d'oxydes thermiques (OX5) car celle-ci est majoritairement en surface. Mais elle devrait aussi bien convenir au cas de la phase quadratique pour les couches déposées pour la même raison. Il se trouve que le lissage est plutôt meilleur pour cette phase si on exclut les points relatifs au substrat 304L pour les couches présentant des localisations de fissures (Figure IV.37).

Ainsi, si on ne tient pas compte des contraintes résiduelles, les résultats de caractérisation mécanique montrent que la rupture pourrait être amorcée par un défaut qui agit comme une fissure et dont la taille dépend de l'épaisseur de la couche.

Néanmoins, la contrainte subie par la couche au moment de la rupture doit être calculée en tenant compte des contraintes résiduelles comme Nagl et al. [1993] le rappellent :

$$\sigma_c = \frac{K_{Ic}}{Y \sqrt{\pi \alpha e_{ox}}} + \sigma_{res} \quad (IV.19)$$

Ces auteurs en déduisent les contraintes résiduelles dans leur couche et trouvent donc une valeur indépendante de l'épaisseur de la couche afin de valider leur premier lissage. Dans notre étude, nous avons mesuré ces contraintes résiduelles, et nous avons montré qu'elles dépendaient de l'épaisseur de la couche.

Nous calculons donc la contrainte subie par la couche au moment de la rupture en tenant compte des contraintes résiduelles, à l'aide de la formule IV.14 : dans la phase monoclinique σ_{R_m} et dans la phase quadratique σ_{R_q} de l'oxyde. La Figure IV.38 présente les résultats obtenus.

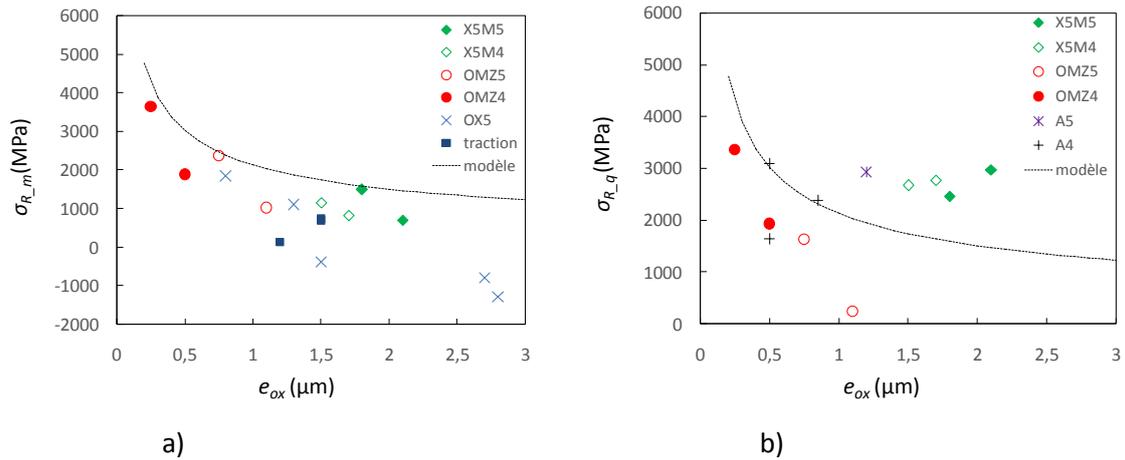


Figure IV.38. Évolution de la contrainte subie par la couche au moment de la rupture de la couche en fonction de l'épaisseur de l'oxyde : a) ZrO_{2m} et b) ZrO_{2q}

On constate alors que la majorité des points s'éloigne du modèle théorique. Ce résultat était attendu dans la mesure où l'intensité des contraintes résiduelles que nous avons mesurées augmente avec l'épaisseur de la couche.

Dans le cas des éprouvettes obtenues par oxydation du Zy-4 (OX5), on peut supposer que la contrainte critique de la phase monoclinique vaut la contrainte appliquée car cette phase est très majoritaire ; il est donc probable que la rupture s'amorce dans cette phase. Si on étudie les résultats, on trouve que (Figure IV.38.a.) :

- les contraintes au moment de la rupture diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde.
- Elles deviennent négatives pour les couches les plus épaisses. Ceci est impossible : nous ne pouvons observer des fissures ouvertes sous un état de compression.

Ces résultats étaient attendus dès lors que la déflexion à l'amorçage diminue lorsque l'épaisseur de la couche augmente (en particulier pour les éprouvettes OX5), alors que les contraintes résiduelles sont de plus en plus compressives. Ceci représente une contradiction apparente majeure.

Dans cette première approche, nous avons supposé que la contrainte critique des différentes phases dépendait de l'épaisseur de la couche d'oxyde et que la ténacité était constante. On peut tester l'hypothèse d'une ténacité dépendante de l'épaisseur de la couche au travers des changements de microstructure avec l'épaisseur (texture, longueur des colonnes...). C'est la voie choisie par Ganne et al. [2002] et Bernard et al. [2002].

Cette hypothèse n'est faite que sur la phase quadratique : en effet, les valeurs de contrainte dans la couche au moment de la rupture dans certaines couches de ZrO_{2m} sont négatives (OX5-4,5 et 6). On calcule alors le taux de restitution d'énergie à l'aide de l'expression (II.23) tiré du modèle de Hu et Evans [1989], en tenant compte ou pas de la plasticité : G_c est le taux de restitution d'énergie dans le cas où la plasticité du substrat n'intervient pas et G_{pc} est le résultat du calcul complet :

$$G_{pc} = \frac{\sigma_{R-q}^2}{E_q} e_{ox} \left(\pi F + \frac{\sigma_{R-q}}{\sqrt{3}\sigma_0} \right) = G_c + \frac{\sigma_{R-q}^3}{E_q \sqrt{3}\sigma_0} e_{ox} \quad (IV.20)$$

avec σ_0 la limite d'élasticité du substrat. Le taux de restitution d'énergie critique, qu'il soit calculé en élasticité ou en tenant compte de la plasticité du substrat, augmente avec l'épaisseur de la couche (Figure IV.39). Compte-tenu du fait que la contrainte appliquée au moment de la rupture, $\sigma_{R,q}$, ne présente pas de tendance particulière en fonction de e_{ox} , on retrouve une dépendance linéaire du taux de restitution d'énergie critique avec l'épaisseur conformément à l'expr. (IV.20).

Les résultats sont très dispersés et cette analyse souffre des mêmes défauts que l'analyse en contrainte : certains résultats s'écartent nettement de l'évolution moyenne, et l'analyse ne peut pas être menée pour les résultats présentant des contraintes à la rupture négatives. Par ailleurs, il est peu envisageable que la ténacité de la couche augmente avec l'épaisseur. Il est plus probable, que l'épaisseur augmentant, les défauts dans la couche soient plus critiques et que la ténacité diminue.

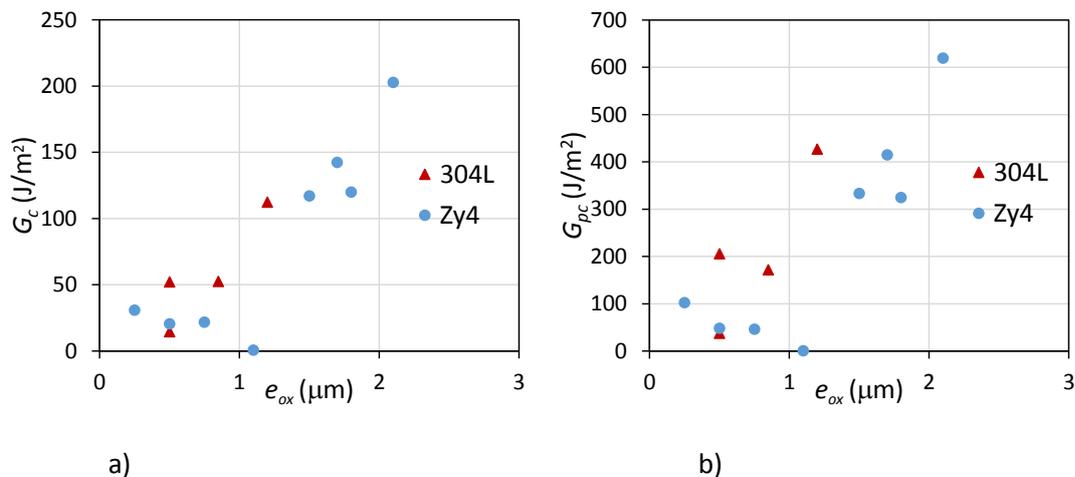


Figure IV.39. Evolution du taux de restitution d'énergie critique de ZrO_2q déposée sur substrat Zy4 et sur 304L, a) calcul en élasticité ; b) calcul en plasticité par l'expression (II.28)

IV.6.3. Gradient de contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde

En définitive, si on fait abstraction de l'état de contraintes résiduelles, nos résultats sont en bon accord avec une approche théorique. Mais alors comment expliquer les résultats d'essais mécaniques en tenant compte des contraintes résiduelles mesurées dans les couches réalisées ?

L'analyse précédente est basée sur l'hypothèse que les contraintes résiduelles sont homogènes dans la couche et dans les phases. Les résultats de la littérature montrent que ce n'est pas forcément le cas (voir chapitre 2) Pour le cas des couches obtenues par oxydation, on trouve des contraintes critiques négatives au moment de la rupture alors que les fissures sont ouvertes. On ne peut que penser que l'hypothèse consistant à considérer que les contraintes résiduelles sont homogènes dans la couche n'est pas correcte.

On s'intéresse dans un premier temps aux couches que l'on peut supposer homogènes en composition :

- les couches obtenues par oxydation : elles sont majoritairement composées de ZrO_2m .
- Les couches déposées sur l'acier : elles sont composées de ZrO_2q .

On traite le premier cas : les couches obtenues par oxydation du Zy4. Une fonction linéaire est

choisie pour représenter l'évolution des contraintes résiduelles dans l'épaisseur des couches d'oxyde. C'est la fonction la plus simple. Si les résultats de Godlewski et al. [2000] sur les couches de ZrO₂ thermique ne sont pas en accord avec ce choix, ceux de Chen et al. [2011] sur les couches déposées peuvent être représentés par ce type de loi. On pose :

$$\sigma_{res_m}(z) = a_m \times z + b_m \quad z \in [0, e_{ox}] \quad (IV.21)$$

avec σ_{res} la contrainte résiduelle normale dans la direction x (pour alléger la notation : $\sigma_{xx} \equiv \sigma$), a_m et b_m les paramètres de la loi. L'interface métal-oxyde est repérée par $z=0$, tandis que $z = e_{ox}$ est la surface libre de l'oxyde.

Pour déterminer les 2 paramètres, a et b , il faut 2 équations : 1) la moyenne de la contrainte sur la couche est égale à la valeur mesurée par DRX, σ_{res_m} ; 2) la rupture est déclenchée par un défaut à la surface ; en effet, les résultats de la littérature indiquent que la compression est plus forte près de l'interface. Or pour les matériaux fragiles, la rupture a lieu plus probablement dans la zone où la contrainte principale de traction est la plus forte, c'est-à-dire en surface. On doit noter que l'on suppose toujours que la contrainte normale à l'interface σ_{zz} est négligeable et n'intervient pas dans la valeur moyenne mesurée par DRX. Ces 2 conditions s'écrivent :

$$\frac{1}{2} a_m \times e_{ox} + b_m = \sigma_{res_m} \quad (IV.22)$$

$$\sigma_{fiss_m} + a \times e_{ox} + b = \sigma_{cm} \quad (IV.23)$$

avec σ_{cm} , la contrainte critique de la phase monoclinique. On doit ajouter la condition suivante $a \geq 0$; dans le cas contraire, l'hypothèse de rupture en surface ne peut pas être faite car la contrainte serait plus importante à l'interface métal/oxyde. Cela implique :

$$\sigma_{cm} \geq \sigma_{res_m} + \sigma_{fiss_m} \quad (IV.24)$$

Si la contrainte critique σ_{cm} est choisie constante pour les 4 échantillons OX5-2 à OX5-6, elle doit être supérieure à 1844 MPa. On peut également poser que la contrainte critique varie avec l'épaisseur et que la ténacité du matériau est constante, comme exprimée à l'eq. (IV.18). On choisit α de sorte à minimiser les gradients. On trouve $\alpha = 0,13$ pour $K_{IC} = 1,2 \text{ MPa.m}^{-1/2}$.

Les résultats sont dans le Tableau IV-11. Ils ne sont pas très différents selon que l'on considère la contrainte indépendante de l'épaisseur de la couche ou non : les gradients de contraintes augmentent avec l'épaisseur de la couche, sauf pour l'échantillon OX5-4. Les contraintes résiduelles à l'interface (valeur de b) atteignent -5000 MPa, et les gradients atteignent 2000 MPa/ μm .

Ces valeurs semblent élevées. On rappelle qu'elles sont associées à un module de Young de 248 GPa. Les gradients des contraintes résiduelles mesurés par Chen et al. [2011] sont plutôt de l'ordre de 600 MPa/ μm pour des profondeurs de pénétration d'au maximum 1 μm et un module de Young de 220 GPa. Godlewski et al. [2000] mesurent des gradients de cet ordre mais localisé proche de l'interface métal-oxyde.

IV.6. Résistance des couches

On peut également s'interroger sur la propagation d'une fissure de la surface vers l'interface dans ces gradients de contraintes. Il est probable que la fissure n'atteigne pas l'interface pour le niveau de chargement à l'amorçage car proche de l'interface la contrainte extérieure appliquée ne suffit pas à compenser la forte compression. En revanche, on note une augmentation des contraintes résiduelles en surface en fonction de l'épaisseur de l'oxyde : c'est ce qu'on rencontre dans la littérature ; en effet, selon [Chen et al 2011], plus l'épaisseur de l'oxyde est grande, plus les contraintes résiduelles à la surface de l'oxyde sont élevées. Cela correspond aussi au schéma proposé par Busser [2009] pour l'évolution des contraintes.

	σ_c (MPa)	a (MPa/ μm)	b (MPa)	σ_c (MPa)	a (MPa/ μm)	b (MPa)
OX5-2	1844	0	-1866	1862	48	-1884
OX5-3	1844	1134	-3127	1414	472	-2697
OX5-4	1844	2620	-4435	1317	2263	-4426
OX5-5	1844	1968	-5146	981	1315	-4245
OX5-6	1844	2244	-5631	964	1616	-4751

Tableau IV-11. Calcul des paramètres de la loi de variation linéaire des contraintes résiduelles dans les couches d'oxydes des échantillons OX5 selon 2 hypothèses : gauche : hypothèse de la contrainte critique constante, droite, hypothèse de la contrainte critique fonction de l'épaisseur (ténacité constante)

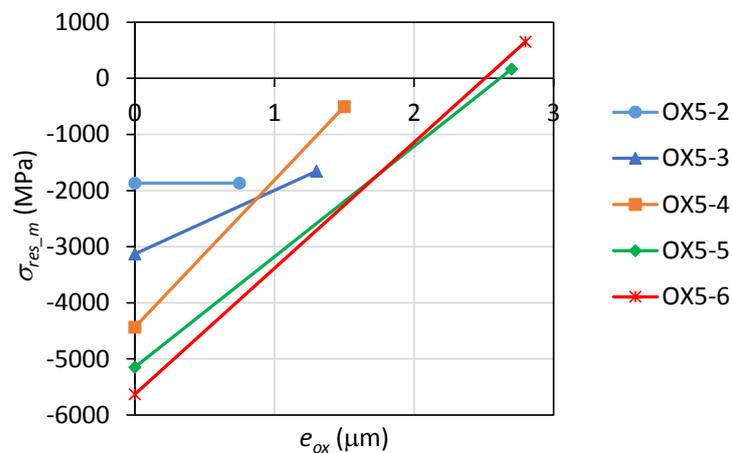


Figure IV.40. Gradient de contrainte résiduelle pour les échantillons OX5 ; hypothèse de la contrainte critique constante

Ce travail est réalisé pour les couches déposées sur l'acier 304L. Il s'agit ici de ZrO_2q . On pose :

$$\sigma_{res_q}(z) = a_q \times z + b_q \quad z \in [0, e_{ox}] \quad (\text{IV.25})$$

Dans le cas de ces couches, les contraintes résiduelles sont positives et leur intensité augmente avec l'épaisseur de la couche. Si on garde l'hypothèse d'une rupture en surface, et donc d'un gradient positif, la contrainte critique doit être au minimum de 3087 MPa (pour un module de Young de 201 GPa). Les résultats sont indiqués dans le Tableau IV-12. On doit remarquer que cette valeur est élevée. On sait simplement que la plus forte contrainte de croissance calculée est de 1859 MPa

(Tableau IV-4) et que la couche n'était pas endommagée en surface à l'issue du processus.

Rappelons ici que, les déformations à l'amorçage de fissures sur le 304L sont discutables car elles sont assez dépendantes des grains qui se déforment en dessous.

	σ_c (MPa)	a (MPa/ μm)	b (MPa)
A4-2	3146	0	882
A4-3	3146	2426	- 1129
A4-4	3146	1057	- 44
A5-1	3146	230	652

Tableau IV-12. Calcul des paramètres de la loi de variation linéaire des contraintes résiduelles dans les couches d'oxydes des échantillons A4 et A5

Nous pouvons appliquer cette démarche aux couches obtenues par MOCVD sur Zy4 ou par synthèse mixte. Ce travail est présenté en annexe I. Les résultats sont pour certains inacceptables, avec des contraintes en surface ou à l'interface métal-oxyde qui atteignent plusieurs dizaines de GPa. La démarche est trop simpliste et l'analyse des résultats de DRX l'est aussi très certainement.

IV.7. Bilan

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur les contraintes résiduelles dans les films de zircon et les résultats obtenus sur les essais mécaniques dans l'enceinte d'un MEB.

De la mesure des contraintes résiduelles, on retient que l'intensité des contraintes augmente avec l'épaisseur de la couche. Cette intensité diminue si la température de procédé est plus importante, au moins pour les dépôts MOCVD. Des contraintes très fortes en traction sont obtenues dans la phase quadratique. On retient également l'intérêt de réaliser des traitements de relaxation de contrainte au cours des dépôts pour limiter l'amplitude des contraintes résiduelles. Il pourrait être intéressant de s'y intéresser plus précisément pour pouvoir la prédire et optimiser les traitements afin d'obtenir des couches épaisses non fissurées.

L'analyse des images de la multi-fissuration a montré que l'épaisseur des couches d'oxydes a un effet sur la géométrie des fissures. Plus l'épaisseur de l'oxyde est grande, plus les fissures sont longues et réparties uniformément. Une hétérogénéité de fissuration pour les couches les moins épaisses élaborées sur le 304L, a été notée. Elle est attribuée à la taille des grains du substrat par rapport à l'épaisseur de couche.

La reconstitution du développement des fissures à la surface de l'oxyde a permis de déterminer les distances entre les fissures à saturation dans les couches. Elles ne dépendent ni des phases initialement présentes, ni des contraintes résiduelles. Ce dernier point est raisonnable car les contraintes résiduelles sont relaxées lorsque la couche est multifissurée.

Grâce à la modélisation par éléments finis, nous avons déterminé la déformation à l'amorçage des fissures. On constate que pour les couches obtenues sur Zy-4, la déformation appliquée pour l'amorçage des fissures décroît lorsque l'épaisseur de la couche croît. A part pour quelques points, cette décroissance est bien représentée par une approche de type mécanique linéaire de la rupture : les fissures sont amorcées par des défauts dont la longueur est proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Si on considère des défauts en surface, l'ordre de grandeur de la ténacité est de 1,2

$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Les incertitudes associées à ces corrélations amènent à considérer qu'il n'y a pas de différence entre la phase quadratique et la phase monoclinique.

Néanmoins, on constate que la déformation appliquée à l'amorçage décroît alors que l'intensité des contraintes résiduelles de compression dans la phase monoclinique croît pour les couches sur substrat en Zy-4. En tenant compte des contraintes résiduelles, l'approche précédente n'est plus applicable.

De plus, on trouve des valeurs négatives de contraintes subies par la couche au moment de la rupture pour les couches les plus épaisses issues de l'oxydation de Zy-4. Ceci est impossible car les fissures sont ouvertes.

Tenir compte des contraintes résiduelles amène à une contradiction apparente majeure (« plus les contraintes résiduelles sont de compression, moins il faut étirer la couche pour la rompre »), alors que si on n'en tient pas compte, une explication plausible aux résultats d'essais mécaniques peut être proposée. On peut s'interroger sur la présence de ces contraintes en début d'essais mécaniques, mais les essais sont réalisés quelques jours après l'élaboration des couches et nous avons eu l'occasion de vérifier leur stabilité sur quelques mois par des mesures répétées sur quelques échantillons.

L'hypothèse de l'existence d'un gradient de contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde a donc été émise en se basant sur des données de la littérature. Les informations à notre disposition étant réduites, le calcul de ce gradient n'est qu'une première approche très grossière. On peut encore s'appuyer sur l'idée de défauts dans la couche dont la profondeur est proportionnelle à l'épaisseur. En se basant sur la représentation choisie, il est difficile de conclure sur l'existence d'un gradient de contrainte dans la couche mais on retrouve certaine cohérence avec des données de la littérature : l'augmentation des contraintes résiduelles en surface en fonction de l'épaisseur de l'oxyde.

Il semble alors important de tenter d'évaluer la présence de gradient de contraintes en utilisant l'approche de Chen et al. [2011]. Une étude plus précise des contraintes doit être entreprise. Des essais de traction avec mesure de contraintes internes sous charge pourraient être également réalisés.

On peut également s'interroger sur l'indépendance des résultats, d_{sat} et ε_{fis} , vis-à-vis de la quantité de phase quadratique dans la couche. Les phases devraient être caractérisées après chargement. Les éprouvettes de flexion ne se prêtent pas bien à cette caractérisation car elles ne sont plus planes après chargement. Il faudrait envisager de réaliser des dépôts MOCVD sur des éprouvettes de traction.

V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Notre travail avait les objectifs suivants :

- Elaborer des films de zircone micrométriques à des températures de 400 °C à 500 °C par différentes méthodes permettant d'obtenir des couches comportant différentes fractions de phases de zircone monoclinique et quadratique, soumises à différents états de contraintes résiduelles
- Les caractériser mécaniquement afin de déterminer leur résistance mécanique en fonction de leur composition et des contraintes résiduelles.

Nous avons retenu 3 techniques de dépôts :

- Le dépôt MOCVD à 400 °C et 500 °C sur deux substrats différents : le Zy-4 et l'acier 304L
- L'oxydation sous air à 500 °C du Zy-4
- Une synthèse mixte pour le substrat en Zy-4 : oxydation sous air et dépôt MOCVD à 400 °C ou à 500 °C

Une longue étude a été nécessaire pour déterminer les conditions optimales pour le dépôt MOCVD sur les deux types de substrat (304L, Zy-4) afin d'obtenir des couches non fissurées à des températures de 400 °C et 500 °C. Nous avons montré qu'aux températures utilisées, de faibles débits de gaz et une forte pression favorisent une couche épaisse. Mais les couches trop épaisses sont faïencées à l'issue du dépôt ; l'épaisseur critique dépend de la température de dépôt.

En adaptant les conditions de dépôt, nous avons pu déposer des couches saines. Pour les dépôts à 400 °C sur 304L, un traitement thermique en cours de procédé a également été ajouté pour obtenir des couches non endommagées.

Nous avons aussi élaboré des couches par oxydation naturelle, puis en mixant l'oxydation naturelle et le dépôt MOCVD. Le dépôt MOCVD suivi d'une oxydation n'a pas permis d'obtenir des couches saines. L'oxydation suivie d'un dépôt MOCVD a permis d'obtenir des couches plus épaisses et de compositions allotropiques différentes.

Les couches d'oxyde formées par les différentes méthodes d'élaboration ont été caractérisées pour obtenir la nature des phases présentes, leur fraction volumique :

- Pour les dépôts MOCVD, seule la phase quadratique de la zircone a été rencontrée à 400 °C et 500 °C sur le 304L.
- Pour tous les dépôts sur le substrat en Zy-4, on identifie à la fois de la phase quadratique et monoclinique. La fraction volumique de phase quadratique augmente avec l'épaisseur de la couche de 21% à 50% pour les couches.
- L'oxydation naturelle du Zy-4 a conduit au développement d'une couche de zircone majoritairement monoclinique comme attendu d'après les résultats de la littérature. La fraction volumique de zircone quadratique reste autour de 12-15%.
- La synthèse mixte présente donc naturellement les 2 phases allotropiques avec des

proportions de phase quadratique variant de 18% à 48%.

Afin d'expliquer la présence de la phase monoclinique sur le Zy-4 alors qu'elle est totalement absente des couches déposées sur 304L dans les mêmes conditions, l'hypothèse d'une oxydation naturelle qui se produit au cours du dépôt CVD a été étudiée. Cette hypothèse semble correcte même si l'analyse des résultats n'est pas totalement concluante. La phase monoclinique observée dans les dépôts MOCVD sur Zy-4 proviendrait alors partiellement de cette oxydation concurrente. La présence de cet oxyde thermique pourrait favoriser le dépôt de la phase monoclinique au début du dépôt, mais la phase quadratique deviendrait majoritaire à la fin du dépôt.

Ainsi, en faisant varier la température des substrats lors des dépôts, nous avons élaboré sur le substrat en Zy-4, à 400 °C et 500 °C, des couches saines de zircone de 0,25 µm à 3 µm d'épaisseur avec des proportions de phase monoclinique et quadratique variées. La localisation principale de la phase quadratique est différente également selon le type de dépôt : elle se situe plutôt en surface pour les dépôts MOCVD et donc aussi pour les dépôts obtenus par synthèse mixte, alors que la littérature indique que la phase quadratique se situe majoritairement à l'interface avec le métal pour les couches d'oxyde thermique. Nous avons également des couches de zircone purement quadratique sur les substrats en acier 304L.

Nous avons mesuré les contraintes résiduelles en utilisant la méthode des $\text{Sin}^2\psi$. Nous avons constaté que les contraintes résiduelles mesurées sur le pic de diffraction de la ZrO_2m (-111)_m sont en compression quelle que soit la méthode d'élaboration utilisée pour les couches sur le Zy-4. Pour les échantillons obtenus par synthèse mixte, les contraintes résiduelles mesurées sur le pic de diffraction de la ZrO_2q (111)_q sont en tension, par contre elles sont en compression pour les couches obtenues par dépôt MOCVD sur le Zy-4. Pour les dépôts MOCVD sur le 304L, la phase quadratique est en traction alors qu'elle était en compression sur le Zy-4.

Quelle que soit la méthode d'élaboration utilisée, ces contraintes résiduelles augmentent en intensité avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Nous avons ensuite réalisé des essais mécaniques de flexion dans l'enceinte d'un MEB sur les différents échantillons obtenus. Pour les essais de flexion sur le Zy-4, nous avons obtenu le schéma classique d'endommagement : premières fissures, multifissuration puis saturation en fissures. Nous avons constaté que plus la couche est épaisse, plus les fissures sont longues et leur répartition uniforme. C'est un résultat déjà rencontré dans la littérature.

Sur le 304L, nous avons observé une hétérogénéité de fissuration pour une faible épaisseur de couche qui peut être due à la taille de grains du 304L. Mais lorsque l'épaisseur de la couche devient plus importante (environ 1,2 µm), on observe des premières fissures courtes, suivies de la multifissuration et de l'écaillage.

La distance à saturation en fissures augmente de façon linéaire avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde indépendamment de la microstructure/structure et des contraintes résiduelles. Il n'est pas surprenant que les contraintes résiduelles ne jouent pas de rôle, car ces contraintes sont relaxées par les fissures. On ne note pas d'effet de la fraction de phase quadratique sur la distance à saturation des fissures. Soit les propriétés des 2 phases monoclinique et quadratique sont proches,

soit on peut s'interroger sur la présence de la phase quadratique en fin d'essai.

Par l'intermédiaire de calculs par éléments finis avec le logiciel Cast3M, nous avons modélisé les essais de flexion dans un système couche/substrat afin d'obtenir les contraintes dans la couche pour les niveaux de déflexion enregistrés lors des essais jusqu'à l'amorçage des fissures. On trouve que la contrainte de traction appliquée à l'amorçage des fissures diminue lorsque la couche est plus épaisse. Cette tendance est valable quelle que soit le mode d'élaboration même si quelques résultats s'en écartent. Elle peut être expliquée par une rupture amorcée par des défauts dans la couche qui agiraient comme des fissures et qui seraient de taille proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Il pourrait s'agir de défauts associés aux agglomérats apparaissant en surface et dont la taille augmente avec l'épaisseur de la couche. Cela peut aussi provenir de défauts le long des colonnes de grains. Cela conduit à une ténacité moyenne de la couche de $1,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ si on considère des défauts en surface de $0,08 e_{\text{ox}}$ pour ZrO_2q et de $0,06 e_{\text{ox}}$ pour ZrO_2m . Une même tendance a été trouvée dans la littérature par Nagl et al. [1993].

Cette tendance montre que la contrainte de traction appliquée à l'amorçage des fissures ne dépend pas de la composition de la couche, ni des contraintes résiduelles. La résistance à la fissuration ne serait donc pas sensible à la fraction initiale de zircon quadratique.

Cependant, la contrainte appliquée pour provoquer l'amorçage des fissures doit dépendre des contraintes résiduelles. Nous avons déterminé la contrainte subie par la couche au moment de la rupture (σ_R) en tenant compte des contraintes résiduelles des couches d'oxydes déterminées par diffraction des rayons X.

Lorsqu'on considère des contraintes résiduelles homogènes dans la couche d'oxyde, on ne peut plus appliquer la théorie de défauts initiateurs de rupture de taille proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Pour les couches obtenues par oxydation naturelle du Zy-4 qui sont majoritairement composées de zircon monoclinique, on trouve une contrainte négative dans cette phase au moment de l'amorçage des fissures. Il devient alors impossible d'expliquer l'amorçage des fissures dans cette phase.

L'hypothèse d'un gradient de contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde a donc été émise. Les informations sur les contraintes étant réduites à la valeur moyenne mesurée par DRX, nous avons dû supposer que le gradient était linéaire dans les couches obtenues par oxydation sur Zy-4 ou par dépôt sur 304L et que la rupture est déclenchée à partir de la surface de la couche. Nous trouvons alors une contrainte critique pour la phase monoclinique de 1844 MPa. Les gradients sont importants et atteignent $2600 \text{ MPa}/\mu\text{m}$. En se basant sur la représentation choisie, il est difficile de conclure sur l'existence d'un gradient de contrainte dans la couche mais on retrouve une certaine cohérence avec des données de la littérature : l'augmentation des contraintes résiduelles en surface en fonction de l'épaisseur de l'oxyde.

En perspective à ce travail de thèse, plusieurs orientations peuvent être envisagées. Elles se déclinent en 2 axes principaux :

- La synthèse des couches et la microstructure,
- La mesure des contraintes résiduelles et les aspects mécaniques.

Concernant la synthèse, des efforts doivent être faits pour bien maîtriser le processus de dépôt par MOCVD à ces basses températures. Il s'agirait de comprendre pourquoi certaines conditions conduisent à des couches fissurées et d'autres non. On doit noter que ce n'était pas l'objectif de cette thèse. On peut s'intéresser plus précisément à l'origine de la phase monoclinique lors des dépôts MOCVD sur le Zy-4 afin de mieux comprendre la structure des couches testées mécaniquement. Pour cela, on pourrait envisager de réaliser les dépôts en présence d'O¹⁸, afin de déterminer ensuite dans quelle zone de la couche, on retrouve cet isotope. Néanmoins, il faudrait déterminer au préalable l'origine de O₂ dans la couche de ZrO₂ déposée : provient-il de l'atmosphère gazeuse ou de la molécule de précurseur ?

Un point important concerne la prise en compte des contraintes résiduelles dans l'évaluation du chargement à la rupture. Soit les contraintes résiduelles sont déjà effacées par la mise en place des éprouvettes avant l'essai mécanique. Ce point peu probable doit être néanmoins vérifié par la mesure des contraintes résiduelles sur l'éprouvette positionnée dans le montage. La mesure des contraintes internes dans la couche sous charge serait intéressante. Elle est possible avec les essais de traction. La présence de la phase quadratique en fin d'essai doit aussi être vérifiée, étant donnée les fortes contraintes de traction que l'on relève à l'amorçage des fissures.

Des mesures de gradient de contraintes au moins pour les couches les plus épaisses devraient être tentées selon la méthode utilisée dans la thèse de Chen [2011]. Une analyse de la texture cristallographique des films de zircone au moyen de la fonction de distribution des orientations donnera une description précise de l'orientation d'une phase de la zircone. L'analyse des contraintes résiduelles pourraient être alors modifiée.

BIBLIOGRAPHIE

Ahmed F., Bayerlein K., Rosiwal S. M., Göken M., Durst K., Stress evolution and cracking of crystalline diamond thin films on ductile titanium substrate: Analysis by micro-Raman spectroscopy and analytical modelling, *Acta Mat.* 59, p. 5422-5433, 2011.

Allen T. R., Konings R. J. M., Motta A. T., Corrosion of Zirconium Alloys, *Comprehensive Nuclear Materials*, vol. 5, p. 49-68, 2012.

Antoni-Le Guyadec F., Approche mécano-chimique de l'oxydation du Zircaloy- 4, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1990.

Barbérís P., Merle-Méjean T., Quintard P., On Raman spectroscopy of Zirconium oxides films, *Journal of Nuclear Materials* 246, p. 232–243, 1997.

Barberis P., Zirconia powders and Zircaloy oxide films: tetragonal phase evolution during 400°C autoclave tests, *Journal of Nuclear Materials* 226, p. 34-43, 1995.

Baudin T., Analyse EBSD- Principe et cartographies d'orientations, *Techniques de l'Ingénieur*, M4138, 2010.

Béchade J. L., Brenner R., Goudeau P. and Gailhanou M., Determination of residual stresses in a zirconia layer by X-ray diffraction and by a micromechanical approach : thermoplastic anisotropy effect, *The metallurgy Journal*, Vol. 100, p. 1151-1156, 2003.

Béchade J. L., Goudeau P., Gailhanou M., Yvon P., X-rays determination of residual stresses and phase quantification in ZrO₂ oxide layers formed on Zircaloy-4, *High Temp. Mat. Processes* 2 (3), p. 59–67, 1998.

Béchade J.L., Dralet R., Goudeau P., Yvon P., Studies of Zirconium alloy oxide layers using synchrotron radiation, *Mater. Sci. Forum* 347–349, p. 471– 476, 2000.

Becher P., Swain M. V., Grain-Size-Dependent Transformation Behavior in Polycrystalline Tetragonal Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 75, p. 493-502, 1992.

Beie H.J., Mitwalsky A., Garzarolli F., Ruhmann H., Sell H.J, *ASTM STP* 1245, p. 615–643, 1994.

Benali B., De l'élaboration aux propriétés des couches de zircone, mécanismes de stabilisation de la phase quadratique, thèse de l'Université Paris – Sud 11, 2007.

Benali B., Huntz A. M., Andrieux M., Ignat M., Poissonnet S., Internal stresses and stability of the tetragonal phase in zirconia thin layers deposited by MOCVD, *Appl. Surf. Sci.* vol. 254(18), p. 5807-5813, 2008.

Berat R., L., Influence d'une couche de zircone sur le comportement mécanique des tubes en Zircaloy-4, thèse de l'Ecole Centrale Paris, 2001.

Berdin C., Pascal S., Tang Y., Internal stresses at the crystalline scale in textured ZrO₂ films before lateral cracking, Journal of Nuclear Materials 460, p. 44–51, 2015.

Berdin C., Tang Y., Pascal S., Micro stresses in ZrO₂ Layer and Lateral Cracking, Advanced Materials Research, Vol. 996, p. 924-929, 2014.

Berdin C., Yao Z. Y., Pascal S., Internal Stresses in polycrystalline Zirconia: Microstructure effects, Computational Materials 70, p. 140-144, 2013.

Bernard O., Amiri G., Haut C., Feltz B., Huntz A. M., Andrieux M., Mechanical and microstructural characterization of oxide films damage, Mat. Sc and Eng. A335, p. 32-42, 2002.

Bernard O., Caractérisation microstructurale et mécanique de films céramiques déposés par PVD et MOCVD sur substrats céramiques, thèse de l'Université Paris – Sud 11, 2004.

Bernard O., Huntz A., M., Andrieux M., Seiler W., Ji V., Poissonnet S., Synthesis, structure, microstructure and mechanical characteristics of MOCVD deposited zirconia films, Applied Surface Science 253, p. 4626–4640, 2007.

Bernoulli D., Häfliger K., Thorwarth K., Thorwarth G., Hauertand R., Spolenak R., Cohesive and adhesive failure of hard and brittle films on ductile metallic substrates: a film thickness size effect analysis of the model system hydrogenated diamond-like carbon (a-C:H) on Ti substrates, vol. 83, p. 29-36, 2015.

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

Beuth J. L. and Klingbeil N. W., Cracking of the thin films bonded to elastic-plastic substrates, J. Mech. Phys. Vol. 44, p. 1411-1428.

Bialas M., Majerus P., Herzog R., R. Mroz R., Numerical simulation of segmentation cracking in thermal barrier coatings by means of cohesive zone elements, Mat. Sc. And Eng. A 412, p. 241-251, 2005.

Bisor C., Compréhension du mécanisme de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion en conditions REP : impact des hydrures sur la corrosion du Zy-4, thèse de l'Université d'Evry-Val d'Essonne, 2010.

Block S., Jornada J. A. H., Piermarani G. J., Pressure-Temperature Phase Diagram of Zirconia, J.Am. Ceram. Soc. 68, p. 497, 1985.

Bocquillon G., Susse C., Diagramme de phase de la zircone sous pression, Rev. Int. HautesTempér. et Réfract., t. 6, p. 263-266, 1969.

Botta S. G., Navio J. A., Hidalgo M. C., Restrepo G. M., Litter. M. I., Photocatalytic Properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ Semiconductors Prepared by a Sol-gel Technique, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry* 129,p. 89–99, 1999.

Bouvier P., Etude Raman des distributions de phase et de contrainte dans des couches d'oxydation d'alliages de Zirconium, thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 2000.

Bradhurst D. H., Heuer P. M., The influence of oxide stress on the breakaway oxidation of Zircaloy-2, *J. Nucl. Mater.* 37 p. 35–47, 1970.

Busser V., Mécanismes d'endommagement de la couche d'oxyde des gaines de crayons de combustible en situation accidentelle de type RIA, thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.

Caliez M., Approche locale pour la simulation de l'écaillage des barrières thermiques EBPVD, thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.

Chang J .P and Lin Y. S., Highly Conformal ZrO₂ Deposition for Dynamic Random Access Memory Application, *Journal of Applied Physics* 90, p. 2964–2969, 2001.

Chen F. L., He X., Prieto-Munoz P. A., Yin H. M., Opening-mode fractures of a brittle coating bonded to an elasto-plastic substrate, *International Journal of Plasticity* 67, p. 171-191, 2015.

Chen Z., Prud'homme N., Wang B., Ji V., Residual stress gradient analysis with GIXRD on ZrO₂ thin films deposited by MOCVD, *Surface & Coatings Technology* 206, p. 405-410, 2011.

Chen Z., Relation microstructure et propriétés mécaniques des films de zircone obtenus par MOCVD, thèse de l'Université Paris – Sud 11, 2011.

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

Chraska T., King A. H., and Berndt C. C., On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia, *Mater. Sc. Eng. A* 286, p. 169-178, 2000.

Dali Y., Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes, thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.

Dali Y., Tupin M., Bossis P., Pijolat M., Wouters Y., Jomard F., *J. Nuc. Mat.* 426, p 148-159, 2012

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

Djuidje J. C., Modélisation multi-échelles des contraintes internes d'une couche d'oxyde de zirconium, stage du master M2, CEA - l'Université Paris Sud 11, 2014.

El Kadiri H., Utegulov Z. N., Khafizov M., Asle Zaeem M., Mamivand M., Oppedal A. L., Enakoutsu K., Cherkaoui M., Graham R. H., Arockiasamy A., Transformations and cracks in zirconia films leading to

breakaway oxidation of Zircaloy, *Acta Materialia* 61, p. 3923–3935, 2013.

Evans H. E., Lobb R. C., conditions for the initiation of oxide-scale cracking and spallation, *Corrosion Science* 24, p. 209-222, 1984.

Feron D., Richet C., Bonin B., *Corrosion and Alteration of Nuclear Materials*, commissariat de l'énergie atomique et aux énergies alternatives, A Nuclear Energy Division Monograph, p. 1-153, 2015.

Fu Y., Zhang X. C., Xuan F. Z., Tu S. T., Wang Z. D., Multiple cracking of thin films due to residual stress combined with bending stress, *Computational Material Science* 73, p. 113-119, 2013.

Fukumasu N. K., Angelo C.M., Ignat M., Souza R. M., Numerical study of tensile tests conducted on systems with elastic-plastic films deposited onto elastic-plastic substrates, *Surface & Coatings Technology* 205, p. 1415–1419, 2010.

Ganne T., Crépin J., Serror S., Zaoui A., Cracking behaviour of PVD tungsten coatings deposited on steel substrates, *Acta Mat.* 50, p. 4149-4163, 2002.

Garvie R. C. and Nicholson P. S., Phase Analysis in Zirconia Systems, *J. of am. Ceram. Soc.*, Vol. 55 (6), p. 303-305, 1972.

Garvie R. C., The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect, *J. Phys. Chem.* 69, p. 1238-1243, 1965.

Garzarolli F., Seidel H., Tricot R., Gros J. P., ASTM STP 1132, p. 395–415, 1991.

Gecit M. R., Fracture of a surface layer bonded to a half space, *Int. J. Eng. sci* 17, p. 287-295, 1979.

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

Godlewski J., Bouvier P., Lucazeau G. and Fayette L., Stress distribution measured by Raman spectroscopy in zirconia films formed by oxidation of Zr based alloys. The 12th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354, p. 887, 2000.

Godlewski J., How the tetragonal zirconia is stabilized in oxide scale formed on Zirconium alloy corroded at 400 C in steam water?, ASTM STP 1245, p. 663–683, 1994.

Godlewski J., Gros J., Lambertin M., Wadier J., Weidinger H., Raman spectroscopy study of the tetragonal-to-monoclinic transition in Zirconium oxide scales and determination of overall oxygen diffusion by nuclear microanalysis of O18, ASTM STP 1132, p. 416–436, 1991.

Gong W., Zhang H., Qiao Y., Tian H., Ni X., Li Z., Wang X., Grain morphology and crystal structure of pre-transition oxides formed on Zircaloy-4, *Corrosion Science* 74, p. 323-331, 2013.

Gremillard L., Relation microstructure-durabilité dans une zircone biomédicale, thèse de l'Institut National des sciences Appliquées de Lyon, 2002.

Guerain M., Duriez C., Grosseau-Poussard J. L., Mermoux M., Review of stress fields in Zirconium alloys corrosion scales, *Corrosion Science* 95, p. 11–21, 2015.

Haddar N., Köster A., Kchaou Y., Remy L., Thermal–mechanical and isothermal fatigue of 304L stainless steel under middle range temperatures, *C. R. Mecanique* 340, p. 444–452, 2012.

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.

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.

Hellouin de Menibus A., Formation de blisters d’hydrures et effet sur la rupture de gaines en Zircaloy-4 en conditions d’accident d’injection de réactivité, thèse de l’Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.

Hitchman M. L., Jensen K. F., *Chemical Vapor Deposition –Principe and Applications*, Academic Press, London 1993.

Hu J., Garner A., Ni N., Gholinia A., Nicholls R., Lozano-Perez S., Frankel P., Preuss M. et Grovenor C., Identifying suboxide grains at the metal-oxide interface of a corroded Zr-1.0%Nb alloy using STEM-transmission-EBSD and EELS. *Micron*, Vol. 69, p. 35–42, 2015.

Hu M. S., Evans A. G., The cracking and decohesion of thin films on ductile substrates, *Acta. metall.* Vol. 37, p. 917-925, 1989.

Huntz A. M., Stresses in NiO, Cr₂O₃ and Al₂O₃ oxide scales, *Mater. Sci Eng. A.* 201, p. 211-228, 1995.

Huntz A. M., Maréchal L., Lesage B., Molins R., Thermal expansion coefficient of alumina films determined by a deflection technique, *Appl. Surf. Sc.* 252,p. 7781-7787, 2006.

Jacota S. A., Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par MOCVD : microstructure et biocompatibilité, thèse de l’Université de Toulouse, 2008.

Jansson N. E., Leterrier Y., Medico L., Månson J.-A. E., Calculation of adhesive and cohesive fracture toughness of a thin brittle coating on a polymer substrate, *Thin Solid Films* 515, p. 2097–2105, 2006.

Jouili M., Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenus par MOCVD et sol-gel, thèse de l’Université Paris – Sud 11, 2011.

Kelly A. and Tyson W. R., Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum, *J. of the Mech. and Phys. of Solids* ,Vol. 13, p. 329-338, 1965.

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.

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.

Kim Y. S., Jeong Y. H., Jang J. N., Stress measurements during thin film Zirconium oxide growth, *J. Nucl. Mater.* 412, p. 217–220, 2011.

Kodas T. T., Hampden-Smith M. J., *The chemistry of Metal CVD*, Weinhein-New York, 1995

Kupsta M. R., Taschuk M. T., Brett M. J., Sit, Overcoming cap layer cracking for glancing-angle deposited films, *Thin Solid Films* 519, p.1923-1929, 2011.

Kurpaska L., Analysis of mechanical stresses at high temperatures in oxide films : application to the Zr/ZrO₂ system, thèse de l'Université de Compiègne, 2012.

Kyriopoulou I., Etude Microstructurale et Mécanique d'Assemblages Brasés de Nitrure de Silicium/Fonte à graphite Sphéroïdal, thèse Ecole Centrale paris, 1999.

Lazar A.-M., Yespica W. P., Marcelin S., Pébère N., Samélor D., Tendero C., Vahlas C., Corrosion protection of 304L stainless steel by chemical vapor deposited alumina coatings, *Corrosion Science* 81, p. 125–131, 2014.

Le maitre et Chaboche, Mécanique des matériaux solide, 2^{ième} ed., 1988.

Leterrier Y., Durability of nanosized oxygen-barrier coating on polymers, *Prog. Material Science* 48, p.1-55, 2003.

Levichkova M., Mankov V., Starbov N., Karashanova D., Mednikarov B., Starbova K., Structure and properties of nanosized electron beam deposited zirconia thin films, *Surface and Coatings Technology* 141, p. 70-77, 2001.

Li H., Glavicic M.G., Szpunar J. A., A model of texture formation in ZrO₂ films, *Materials Science and Engineering A366* , p. 164–174, 2004.

Li L., Brancherie D., Farvergeon J., Roelandt J. M., Numerical approach for the description of different fracture models for Zr/ZrO₂ system – Deterministic and probabilistic aspects, *Surf. & Coatings Tech.* 205, p. 1475-1480, 2010.

Liang J., Huang R., Prévost J. H., Suo Z., Evolving crack patterns thin films with the extended finite element method, *International Journal of Solids and Structures* 40, p. 2343–2354, 2003.

Lin J., Li H., Szpunar J., Bordoni R., Olmedo A., Villegas M. et Maroto A., Analysis of zirconium oxide formed during oxidation at 623 K on Zr-2.5Nb and Zircaloy-4. *Materials Science and Engineering*, 381, p. 104–112, 2004.

Lodini A. et Perrin M., Analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X et des neutrons, édition de CEA, 1996.

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.

Margossian P. and Laborde G., Restaurations céramocéramiques, EMC, p 23- 272-C-15, 2007.

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

Marty A. et Andrieu S., croissance et structure des couches minces, Colloque C7, supplément au journal de Physique III, Vol. 6, novembre 1996.

McGuigan A. P., Briggs G. A. D., Burlakov V. M., Yanaka M., Tsukahara Y., An elastic–plastic shear lag model for fracture of layered coatings, *Thin Solid Films* 424, p. 219–223, 2003.

Motta A. T., Gomes da Silva M. J., Yilmazbayhan A., Comstock R. J., Cai Z., Lai B., Microstructural characterization of oxides formed on model Zr alloys using synchrotron radiation, *J. ASTM*. Vol.5, p 1-19, 2008.

Motta A., Yilmazbayhan A., Comstock R., Partezana J., Sabol G., Lai B. et Cai Z., Microstructure and growth mechanism of oxide layers formed on Zr alloys studied with micro-beam synchrotron radiation. The 14th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP 1467, page 205, 2005.

Moulin G., Favergeon J., Béranger G., Zircone céramique fonctionnelle, *Techniques de l'ingénieur, Matériaux fonctionnels* ref. N3210 v1, pub.10 oct. 2008.

Nagl M. M., Saunders S. R. J., Evans W. T. and Hall D. J., the tensile failure of nickel oxide scales at ambient and at growth temperature, *Corrosion Science* 35, p. 965-977, 1993.

Nairn J. A., Kim S.-R., A fracture mechanics analysis of multiple cracking in coating, *Eng. Fract. Mech.* 42, p. 195-208, 1992.

Nevitt M. V., Chan S. K., Liu J. Z., Grimsditch M. H., Fang Y., The elastic properties of monoclinic ZrO₂, *Phy. B*, 150, p. 230 -233, 2001.

Ngoubeyou S. A., Analyse de la multifissuration des couches de ZrO₂ en traction et en flexion, stage du master M1, Université Paris Sud, 2017.

Ni N., Lozano-Perez S., Sykes J. M., Smith G. D. W., Grovenor C. R. M, Focussed ion beam sectioning for 3D characterisation of cracking in oxide scales formed on commercial ZIRLO™ alloys during corrosion in high temperature pressurized water, *Corrosion Science* 53, p. 4073-4083, 2011.

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.

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

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

Pacquentin W., Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des surfaces modifiées par traitement laser : application à l'amélioration de la résistance à la corrosion localisée des aciers

inoxydables, thèse de l'Université de Bourgogne 2011.

Parise M., Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium : étude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal – oxyde, thèse de l'école nationale supérieure des mines de paris, 1996.

Parise M., Sicardy O., Cailletaud G., Modelling of the mechanical behavior of the metal –oxide system during Zr alloy oxidation, *J. Nuc. Mat.* 256, p. 35-46, 1998.

Pecheur D., Lefebvre F., Motta A. T. and Lemaignan C., *J. Nuc. Mat.* 189, p. 318-332, 1992.

Pétigny N., Barberis P., Lemaignan C., Valot Ch., Lallemand M., In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy 4 and Zr-INbO, *J. Nuc. Mat.* 280, p. 318-330, 2000.

Pétigny N., Comparaison de l'oxydation de deux alliages de zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ : texture, phase, contrainte, thèse de l'Université de Bourgogne, 1998.

Pétigny N., Valot Ch., Barberis P., Lallemand M., Ciosmak D., Mesnier M.T., Heizmann J. J., Vadon A. et Laruelle C., Oxydation d'alliages de zirconium : gradients de phase et texture, *J Phys. IV France* 8, p. 179-186, 1998.

Pierson H. O., Handbook of chemical vapor deposition, Principles, Technology and applications, Noyes publication, west wood NJ, USA, ed. 1992.

Pilling N. Et Bedworth R., The oxidation of metals at high temperatures. *Journal of the Institute of Metals*, 29, p. 529–591, 1923.

Platt P., Polatidis E., Frankel P., Klaus M., Gass M., Howells R., Preuss M., A study into stress relaxation in oxides formed on zirconium alloys, *Journal of Nuclear Materials* 456, p. 415-425, 2015.

Polatidis E., Frankel P., Wei J., Klaus M., Comstock R. J., Ambard A., Lyon S., Cottis R. A., Preuss M., Residual stresses and tetragonal phase fraction characterisation of corrosion tested Zircaloy-4 using energy dispersive synchrotron X-ray diffraction, *Journal of Nuclear Materials* 432, p. 102–112, 2013.

Poulsen H. F., Nielsen S. F., Lauridsen E. M., Schmidt S., Suter R. M., Margulies L., Lorentzen T. and Juul Jensen D., Three-dimensional maps of grain boundaries and the stress state of individual grains in polycrystals and powders. *J. Appl. Cryst.*, Vol.34, p.751, 2001.

Poulsen H.F., Three-Dimensional X-Ray Diffraction microscopy: Mapping polycrystals and their dynamics. Springer, Berlin, Germany, Springer Tracts in Modern Physics, vol.205, p.154, 2004.

Qi W.-J., Nieh R., Lee B. H., Kang L., Jeon Y., and Lee J. C., Electrical and Reliability Characteristics of ZrO₂ Deposited Directly on Si for Gate Dielectric Application, *Applied Physics Letters* 77, 20, p. 3269–3271, 2000.

Qin W., Nam C., Li H. L., 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.

Racine A., Influence de l'orientation des hydrures sur les modes de déformation, d'endommagement et de rupture du Zircaloy-4, thèse de l'école polytechnique, 2005.

Roy C., Burgess B., A study of the stresses generated in zirconia films during the oxidation of Zirconium alloys, *Oxid. Met.* 2, p. 235–261, 1970.

Schneider J. R., Bouchard R., Brückel T., Lippert M., Neumann H. B., Poulsen H. F., Rutt U., Schmidt T., Von Zimmermann M., High energy synchrotron radiation. A new probe for condensed matter research. *J. Phys. IV France*, Vol. 4, (n° C9), p. 415, 1994.

Shorrock N. M., Potter 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.

Simeone D., Baldinozzi G., Gosset D., Dutheil M., Bulon A., and Hansen T., Monoclinic to tetragonal semi-reconstructive phase transition of zirconia, *Phys. Rev. B* 67, 064111, 2003.

Tao Z., Rakotovo F., Grosseau-Poussard J.-L., Panicaud B., Determination of stress fields and identification of thermomechanical parameters in a thermally grown oxide under thermal cycling loadings, using advanced models, *Advanced Materials Research* Vol. 996, p. 896-901, 2014.

Tello J. S., Bower A. F., Numerical simulations of stress generation and evolution in Volmer–Weber thin films, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 56, p. 2727–2747, 2008.

Toraya H., Yoshimura M., and Somiya S., Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-ray diffraction, *communications of the American Ceramic Society*, p. 119-121, 1984.

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.

Toth F., Rammerstorfer F.G., Cordill M. J., Fischer F. D., Detailed modelling of delamination buckling of thin films under global tension, *Acta Mater.* p. 2425–2433, 2013.

Tran Minh-Thi, Approche des mécanismes d'oxydation thermique par l'émission acoustique, thèse de l'Université de Grenoble, 2011.

Tsipas P., Volkos S. N., Sotiropoulos A., Galata S. F., Germanium-Induced Stabilization of a Very High-K Zirconia Phase in ZrO₂/GeO₂ Gate Stacks, *Applied Physics Letters* 93, 8 p. 082904, 2008.

Tupin M., Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium : Zircaloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitants, thèse de l'Institut National de Polytechniques de Grenoble, 2002.

Vahlas C., Chemical Vapor deposition of metal: From unary systems to complex metallic alloys, *Properties and Eng. Of complex intermetallics*, p. 49-81, 2010.

Vallino N., Lahoche L., Roelandt J.M., Lorman V., Rochal S.B., Gaillet L., Moulin G., Numerical

approach to the study of the stressed (0 0 1)NiO/(1 1 1)Ni coatings, Computational Materials Science 19, p. 329-338, 2000.

Valot C., Ciosmak D., Mesnier M. T, Lallemand M., Phase analysis by variable-incidence X-ray diffraction : application to zirconium oxidation, oxidation of Metals, Vol. 48, p. 329-345, 1997.

Valot C., Ciosmak D., Mesnier M. T., Sciora E., Lallemand M., Heizmann J.J., Vadon A. et Laruelle C., La diffraction des rayons X : un outil pour l'étude des réactions solides-gaz (avantages et développements), Journal de Physique IV, colloque C4, supplément au Journal de Physique III, Vol. 6, juillet 1996.

Vermaak N., Parry G., Bréchet R. E. Y., New insight into crack formation during corrosion of zirconium – based metal – oxide systems, Acta Mater ,61, p. 4374 : 4383, 2013.

Wang B., Comportement à l'oxydation des verres métalliques massifs à base de Zirconium, thèse de l'Université de Paris Sud, 2011.

XiaZ. C., Hutchinson John W., Crack patterns in thin films, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 48 , p. 1107-1131, 2000.

Xie C., Tong W., Cracking and decohesion of a thin Al₂O₃ film on a ductile Al-5%Mg substrate, Acta Mat. 53, p. 477-485, 2005.

Yanaka M., Katoa Y., Tsukaharaa Y., Takedab N., Effects of temperature on the multiple cracking progress of sub-micron thick glass films deposited on a polymer substrate, Thin Solid Films , Vol. 355-356, p. 337-342, 1999.

Yao Z. , Contrainte résiduelles dans les couches de ZrO₂ : influence de la microstructure, stage du master M2, CEA - l'Université Paris Sud 11, 2012.

Yilmazbayham A., Breval E. , Motta A. T., Comstock R. J., Transmission electron microscopy examination of oxide layers formed on Zr alloys, Journal of Nuclear Materials 349, p. 265-281, 2006.

Yilmazbayhan A., Gomes da Silva¹ M., Motta A., Kim H.-G., Jeong Y. H., Park J.-Y., Comstock R., Lai B. , Cai Z., Characterization of oxides formed on model zirconium alloys in 360°C water using micro-beam synchrotron radiation, Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors, p. 201-210, 2005.

Yu H. Z., Thompson C. V., Grain growth and complex stress evolution during Volmer–Weber growth of polycrystalline thin films, Acta Materialia 67, p.189–198, 2014.

Zhang X. C., Liu C. J., Xuan F. Z., Wang Z. D., Tu S. T., Effect of residual stresses on the strength and fracture energy of the brittle film : Multiple cracking analysis, Computational materials Science 50, p. 246-252, 2010.

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.

Zhilyaev A. P., Szpunar J. A., Influence of stress developed due to oxide layer formation on the oxidation kinetics of Zr–2.5%Nb alloy, J. Nucl. Mater. 264 : 327, 1999.

Zumpicchiat G., Modélisation numérique de la diffusion corrosion des alliages de Zirconium, thèse Université Paris Sud, 2015.

Annexe A. Technique de dépôt MOCVD

A.1. Techniques de dépôt MOCVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt sous vide de films, à partir de précurseurs gazeux. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Fréquemment, des sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction [Hitchman et al. 1995, Kodas et al. 1993, Pierson 1992].

La réaction peut se décomposer en 5 phases (Figure A. 1) :

- Transport (du ou) des espèces réactives à l'état gazeux vers le substrat
- Adsorption de ces réactifs sur la surface
- Réaction en phase adsorbée et croissance du film
- Désorption des produits secondaires volatils
- Transport et évacuation des produits gazeux hors de l'enceinte de dépôt.

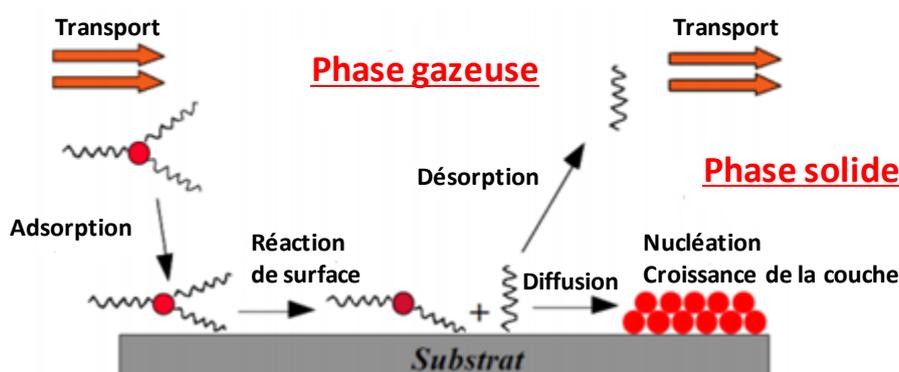


Figure A. 1. Principales étapes du procédé du dépôt chimique en phase vapeur [Chen 2011]

La création du dépôt ne peut se faire que dans des conditions thermodynamiques permettant la réaction : l'énergie nécessaire à la réaction est apportée sous forme thermique en chauffant soit l'intégralité de l'enceinte (four à paroi chaude) soit seulement le porte-substrat (four à parois froides).

Il existe une grande variété de précurseurs en CVD. Le choix du précurseur dépend de leurs caractéristiques (stabilité, volatilité) dans les domaines de température et de pression désirée.

L'utilisation d'un précurseur plus réactif passe par l'utilisation d'un ou plusieurs composés présentant des liaisons de faible énergie et qui se rompent à basse température. Les plus utilisés sont les organométalliques qui comportent, la plupart du temps dans leur structure, des liaisons caractéristiques du matériau à déposer. La technique MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), est un type spécifique de technique CVD qui utilise un précurseur organo-métallique. Les températures de dépôts en MOCVD sont relativement plus basses qu'en CVD classique puisque l'utilisation de précurseurs organométalliques abaisse sensiblement les températures de vaporisation

et de décomposition des précurseurs.

Pour mieux maîtriser le procédé MOCVD, on doit parfaitement connaître le comportement du précurseur. Le Tableau A. 1 présente les propriétés chimiques, physiques et thermiques de quelques précurseurs pour le dépôt de ZrO_2 .

Précurseurs	Propriétés physiques (°C)	Température minimale de dépôt (°C)	Température d'évaporation (°C)
$Zr_2(OPr^i)_6(thd)_2$	160-163	> 350	200
$Zr(thd)_4$	180 (subl./0,1torr)	> 550	220-230
$ZrCl_4$	331 (subl. /)	> 800	158-200

Tableau A. 1. Propriétés de quelques précurseurs de la MOCVD des films de zirconium [Jouili et Chen 2011]

Dans la littérature, plusieurs problèmes ont été rencontrés pour déposer de l'oxyde de zirconium à partir de précurseurs organométalliques ou halogénés. Les précurseurs β -dicétones $Zr(thd)_4$ sont des solides de faible volatilité et les températures minimales de dépôt demeurent encore assez élevées. Les précurseurs tétrachlorures de zirconium ($ZrCl_4$) ont aussi une faible volatilité mais ils sont associés à une toxicité importante. Pour ce précurseur, le substrat doit être maintenu à une température supérieure à 800°C. La question est alors de savoir quel précurseur utiliser pour réaliser des dépôts à basse température et résoudre le problème de volatilité. 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 $Zr_2(OPr^i)_6(thd)_2$ [Jouili 2011].

A.2. Avantages et inconvénients du dépôt MOCVD

Les avantages et les inconvénients du procédé MOCVD sont cités dans le Tableau A. 2:

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> -Rapide -Recouvrement uniforme de supports de grandes dimensions, de formes complexes et creuses -Films denses et uniformes dans toute l'épaisseur -Dépôt des films d'oxydes dans une large gamme de pression : Pression atmosphérique (10^5 et 10^2Pa) 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût élevé des précurseurs - Complexité de l'installation - Vieillessement des précurseurs au cours du temps - toxicité des précurseurs organométalliques

Tableau A. 2. Avantages et inconvénients du procédé MOCVD [Jouili 2011]

Annexe B. Technique de diffraction des rayons X

B.1. Diffraction des rayons X

Nous utilisons la diffraction des rayons X pour caractériser les couches de ZrO_2 obtenues lors des différents dépôts que nous avons effectués.

La diffraction des rayons X est largement utilisée pour caractériser la structure cristallographique des matériaux cristallins, ainsi que la texture. Elle permet également de déterminer la proportion de phase présente dans un film, la taille de cristallites à partir de l'élargissement des raies de diffraction et d'analyser l'état mécanique par la détermination des contraintes internes.

Un faisceau de rayons X monochromatique qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée (Figure B. 1):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{B.1})$$

où θ l'angle d'incidence avec le plan diffractant, n un nombre entier appelé «ordre de diffraction (nombre de longueur d'onde dans la différence de marche de 2 rayons réfléchis par 2 plans consécutifs)», d_{hkl} la distance inter-réticulaire et λ la longueur d'onde des rayons X.

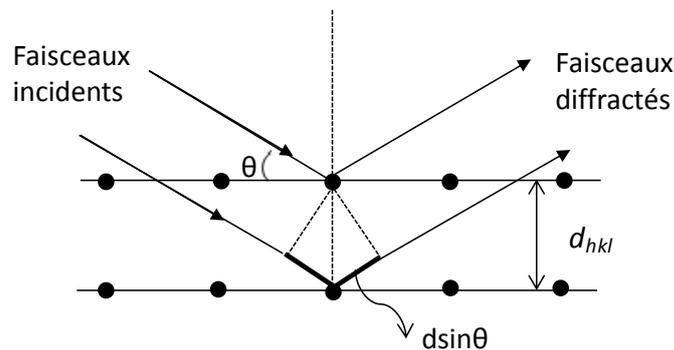


Figure B. 1. Schéma d'incidence normale de Bragg (θ - 2θ) en diffraction de rayon X

Pour caractériser les couches minces obtenues, nous travaillons en incidence rasante, afin de ne pas avoir les pics de diffraction du substrat. En effet, le faisceau incident fait un angle d'incidence faible et fixe $\omega = 2^\circ$ avec la surface de l'échantillon afin de ne pénétrer que dans la couche et ne pas interagir avec le substrat. Le détecteur se déplace pour balayer les faisceaux diffractés. Donc les plans diffractants ne sont plus parallèles à la surface mais font avec ce dernier un angle de $(\theta - \omega)$ contrairement à une incidence normale (Figure B. 2).

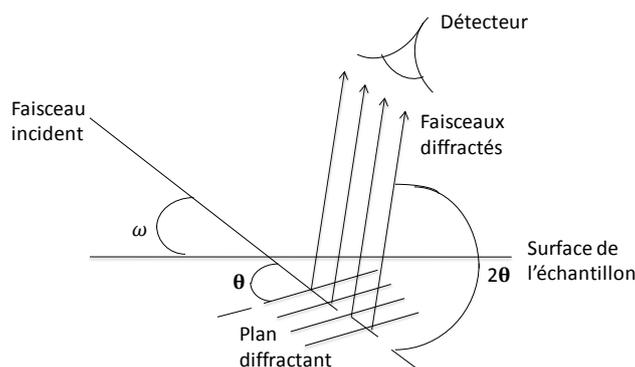


Figure B. 2. Schéma d'incidence rasante en diffraction de rayons X

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. 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).

Pour une surface donnée, un pic peut être plus ou moins large (étalé), donc plus ou moins haut. On caractérise la largeur d'un pic par sa largeur à mi-hauteur H (en anglais *full width at half maximum* FWHM), c'est-à-dire la largeur du pic à mi-hauteur entre la ligne de base et le sommet du pic (Figure B. 3).

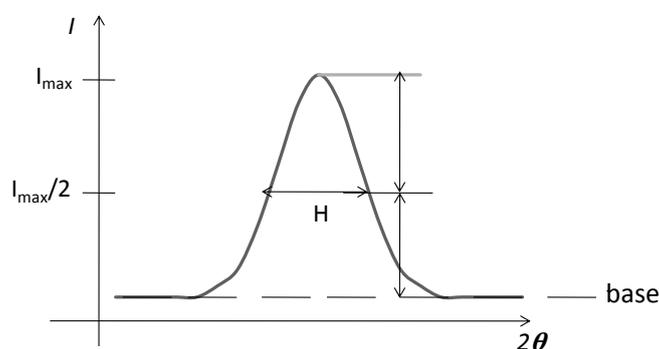


Figure B. 3. Raie de diffraction $I = f(\theta)$ définition de la largeur à mi-hauteur

Nous pouvons alors déterminer la taille moyenne de cristallites en première approximation à partir de l'élargissement de pic en utilisant la formule classique de Scherrer (éq. D.2) qui suppose l'absence de microdéformations:

$$L_{hkl} = \frac{k \lambda}{H \cos \theta} \quad (\text{B.2})$$

où L_{hkl} est la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan (hkl) étudié, λ la longueur d'onde des rayons X ($\lambda_{Cu} = 0,154 \text{ nm}$), θ l'angle de diffraction, H la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (hkl) (en radian) et k est la constante de Scherrer, elle vaut 0,89.

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.

B.2. Identification des phases

C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X. Un matériau formé d'une phase cristalline donnée va toujours donner lieu à des pics de diffraction aux mêmes angles, avec des hauteurs relatives qui dépendent de la texture cristallographique. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudre ou échantillon massif polycristallin), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase.

La procédure d'identification des phases se fait en utilisant les fiches JCPDS ; on compare les résultats obtenus avec ces fiches.

Annexe C. Contraintes internes et résiduelles

Les contraintes internes sont des contraintes qui se développent dans un corps hétérogène en termes d'état. Elles sont calculées ou mesurées suivant différentes méthodes. On s'intéresse ici à des méthodes non destructives applicables au cas des couches minces.

C.1. Contraintes résiduelles

La mesure de la courbure de système couche – substrat est un moyen très utilisée pour caractériser les propriétés thermomécaniques des matériaux ou les contraintes résiduelles. Le système ressemble à un bilame. Ce bilame est élaboré à haute température et on recherche la valeur des contraintes résiduelles d'origine thermique qui apparaissent au cours du refroidissement.

Formule avec flexion et matériaux élastique

Dans le cas d'un bilame, si le coefficient de dilatation thermique de la couche d'oxyde est inférieur à celui du substrat, $\alpha_{ox} < \alpha_s$, la couche sera en compression uniaxiale et le substrat sera en traction uniaxiale (Figure C. 1). Le système se courbe de sorte à diminuer les contraintes dans chaque partie. Par la théorie des poutres, on obtient la solution analytique rappelée dans [Kyriopoulou 1999] pour un changement de température uniforme ΔT :

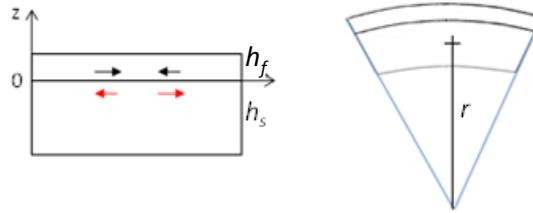


Figure C. 1. Système couche - substrat à l'état initial et déformé à cause des contraintes résiduelles, h_s est l'épaisseur du substrat, h_f est l'épaisseur du film [Kyriopoulou 1999]

La contrainte dans l'oxyde pour $0 \leq z \leq h_f$ est :

$$\sigma^f = E_f \left[\frac{(z - z_0)}{r} + \varepsilon_0 - \alpha_f \Delta T \right] \quad (C.1)$$

La contrainte dans le substrat pour $-h_s \leq z \leq 0$ est :

$$\sigma^s(z) = E_s \left[\frac{(z - z_0)}{r} + \varepsilon_0 - \alpha_s \Delta T \right] \quad (C.2)$$

avec h_f , E_f , α_f l'épaisseur, le module de Young et les coefficients de dilatation thermique de la couche, h_s , E_s , α_s représentent l'épaisseur, le module de Young et les coefficients de dilatation thermique du substrat. La déformation ε_0 est la déformation en l'absence de courbure:

$$\varepsilon_0 = \frac{\alpha_f h_f E_f + \alpha_s h_s E_s}{h_f E_f + h_s E_s} \Delta T \quad (C.3)$$

Elle définit la fibre $z = z_0$:

$$z_0 = \frac{E_f h_f^2 - E_s h_s^2}{2(h_f E_f + h_s E_s)} \quad (C.4)$$

La courbure $1/r$ est calculée pour la fibre par $z=z_0$:

$$\frac{1}{r} = \frac{6 E_f h_f E_s h_s (h_f + h_s) (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T}{E_f^2 h_f^4 + E_s^2 h_s^4 + 2 E_f h_f E_s h_s (2 h_s^2 + h_f^2 + 3 h_f h_s)} \quad (C.5)$$

Formule avec flexion et substrat élasto-plastique

La méthode de résolution est similaire au cas élastique. La loi d'écoulement dans ce cas est définie par :

$$\varepsilon_p = \begin{cases} 0 & \text{si } \sigma < \sigma_y \\ (\sigma - \sigma_y) / K & \text{si } \sigma \geq \sigma_y \end{cases} \quad (C.6)$$

K est le module d'écroissage linéaire et σ_y est la limite d'élasticité en traction simple de la lame. La zone plastique commence à l'interface et peut s'étendre dans le substrat tant que le critère est dépassé sur une épaisseur h_y .

La contrainte dans l'oxyde pour $0 \leq z \leq h_f$ est :

$$\sigma_f^{res} = E_f \left[\frac{(z - z_0)}{r} + \varepsilon_0 - \alpha_f \Delta T \right] \quad (C.7)$$

La contrainte dans le substrat pour $-h_y \leq z \leq 0$ est :

$$\sigma_s^{res}(z) = E_s \left[\frac{(z - z_0)}{r} + \varepsilon_0 - \alpha_s \Delta T - \varepsilon^p \right] \quad (C.8)$$

Dans le reste du substrat $-h_s \leq z \leq -h_y$ la contraintes est :

$$\sigma_s^{res}(z) = E_s \left[\frac{(z - z_0)}{r} + \varepsilon_0 - \alpha_s \Delta T \right] \quad (C.9)$$

Dans le cas où le substrat est parfaitement plastique c'est-à-dire $K = 0$, les expressions de r , ε_0 et z_0 sont les suivantes :

$$\frac{1}{r} = \frac{6E_f E_s (h_s - h_y) h_f (h_f + h_s + h_y) (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T + 6\sigma_y h_y (E_f h_f (h_f + h_y) - E_s h_s (h_s - h_y))}{E_f^2 h_f^4 + E_s^2 (h_s - h_y)^4 + 2E_f h_f E_s (h_s - h_y) (2h_f^2 + 2h_s^2 + 2h_y^2 + 2h_s h_y + 3h_f (h_s - h_y))} \quad (C.10)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{(\alpha_f h_f E_f + \alpha_s (h_s - h_y) E_s) \Delta T - \sigma_y h_y}{h_f E_f + (h_s - h_y) E_s} \quad \text{et} \quad z_0 = \frac{E_s (h_y^2 - h_{fs}^2) + E_f h_f^2}{2(h_f E_f + (h_s - h_y) E_s)} \quad (C.11)$$

On doit noter que ces formules peuvent s'appliquer pour n'importe quel type d'origine de contrainte résiduelle ou interne. En effet, s'il s'agit de déformation de croissance, il suffit de remplacer la déformation thermique par la déformation de croissance : $\alpha_f \Delta T \rightarrow \varepsilon^{igr}$

- Formule en l'absence de flexion

Si on considère des plaques plutôt que des poutres, l'état de contraintes est alors équi-biaxiale au centre du système, pour le cas d'un matériau isotrope dans le plan(x,y) avec des coefficients indépendants de la température, les contraintes dans le système sont données par :

La contrainte dans la couche est :

$$\sigma_{xx}^f = \sigma_{yy}^f = \frac{(\alpha_s - \alpha_f) E_f h_s E_s}{h_s E_s (1 - \nu_f) + h_f E_f (1 - \nu_s)} \Delta T \quad (C.12)$$

ν_f et ν_s le coefficient de poisson de l'oxyde et du substrat, respectivement.

La contrainte dans le substrat est :

$$\sigma_{xx}^s = \sigma_{yy}^s = - \left(\frac{h_f}{h_s} \right) \sigma_{xx}^f \quad (C.13)$$

Ces calculs sont réalisés avec l'hypothèse d'isotropie élastique. Si on introduit une anisotropie, en considérant le cas de l'isotropie transverse (cas idéal des textures de fibre) dans le plan de l'interface (x,y), pour la contrainte dans la couche d'oxyde, on a :

$$\sigma_{ox}^{xx} = \frac{E_{ox}^x}{1 - \nu_{ox}^{xy}} (\alpha_s - \alpha_{ox}^{xx}) \Delta T \quad (C.14)$$

$$E_{ox}^x = \frac{1}{S_{xxxx}^{ox}} \quad \nu_{ox}^{xy} = \frac{-S_{xxxx}^{ox}}{S_{xxxx}^{ox}} \quad (C.15)$$

S_{ijkl}^{ox} sont les composantes du tenseur des complaisances de l'oxyde dans le repère global du système.

C.2. Méthode de la courbure

Pour mesurer les contraintes internes dans un bilame, on peut donc utiliser le fait que le système est dissymétrique et qu'il se courbe.

Les formules précédentes concernant le bilame, sont données pour une poutre sollicitée en uniaxiale. Les contraintes résiduelles dans les systèmes couches-substrat sont plutôt équi-biaxiales. Par conséquent, on remplace dans les formules de flexion, le module de Young E , par un module équivalent tenant compte de cet état :

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu} \quad (\text{C.16})$$

Pour les couches minces ($h_f E_f \ll h_s E_s$), le gradient de contraintes due à la courbure est négligeable. Soit la courbure $\kappa = 1/r$ du substrat, La contrainte moyenne dans la couche mince est donnée par la formule de Stoney :

$$\sigma^f = \frac{(h_s)^2 E_s}{6(1 - \nu_s) h_f} (\kappa_0 - \kappa_1) \quad (\text{C.17})$$

κ_0 et κ_1 les courbures initiales et finales du substrat.

C.3. Méthode des $\sin^2\psi$

Cette méthode, repose sur la détermination de l'état de contrainte dans le matériau par la mesure des distances inter-réticulaires, utilisées comme jauges de déformation. C'est une méthode d'analyse par diffraction des rayons X (DRX), directe et non destructive qui est basée sur la mesure du déplacement des raies de diffraction du rayonnement X à une famille de plans $\{hkl\}$ étudiée en fonction de l'orientation (ϕ, ψ) de ces plans par rapport à la surface de l'échantillon (Figure C. 2).

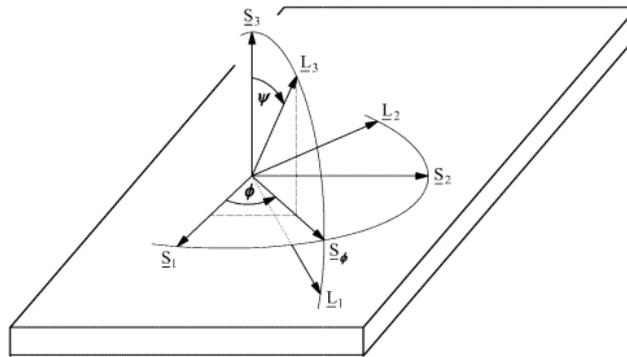


Figure C. 2. Représentation schématique du repère utilisé dans la méthode des $\sin^2\psi$, ϕ (angle entre une direction fixe dans le plan de l'éprouvette et la projection sur ce plan de la perpendiculaire aux plans réticulaires de diffraction), ψ la déclinaison, soit l'angle formé angle entre la normale de l'éprouvette et la normale aux plans réticulaires de diffraction, $(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{S}_3)$ est le repère lié à l'éprouvette, $(\vec{L}_1, \vec{L}_2, \vec{L}_3)$ est le système de coordonnées du laboratoire ; \vec{L}_3 est perpendiculaire aux plans réticulaires de diffraction (hkl) et c'est la bissectrice des faisceaux incident et diffracté [Norme 2009]

Les déformations, dans une couche mince, sont décrites, dans le repère de l'échantillon, par un tenseur d'ordre 3 à 9 composantes :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{C.18})$$

Par application de la loi d'élasticité linéaire, on a :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{s}} \underline{\underline{\sigma}} \quad (\text{C.19})$$

où $\underline{\underline{s}}$ est le tenseur des complaisances.

L'équation générale de la déformation qui sous-tend cette méthode est donnée par :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \underline{\underline{\varepsilon}}(\vec{n}) \cdot \vec{n} \quad (\text{C.20})$$

$$\text{avec } \vec{n} \begin{cases} \cos \phi \sin \psi \\ \sin \phi \sin \psi \\ \cos \psi \end{cases} \text{ dans le repère de la plaque } (\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{S}_3) \text{ avec } \vec{S}_3 \text{ la normale à la plaque.}$$

Si l'on effectue l'hypothèse que $\varepsilon_{ij} = 0$ pour $i \neq j$, on a dans le cas d'une élasticité linéaire isotrope, la déformation est donnée par :

$$\begin{cases} \varepsilon_{11} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{11} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \\ \varepsilon_{22} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{22} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \\ \varepsilon_{33} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{33} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \end{cases} \quad (\text{C.21})$$

D'où la déformation $\varepsilon_{\phi\psi}$ mesurée selon la direction φ avec l'angle variable ψ s'exprime alors :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2} S_2 \left[(\sigma_{\phi} - \sigma_{33}) \sin^2 \psi + \sigma_{33} + \sigma_{\phi 3} \sin 2\psi \right] + S_1 \text{Tr}(\sigma) \quad (\text{C.22})$$

avec $\text{Tr}(\sigma) = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$, $\frac{1}{2} S_2 = \frac{1+\nu}{E}$, $S_1 = -\frac{\nu}{E}$ et ν le coefficient de poisson.

σ_{ϕ} est la contrainte définie dans le plan du film suivant la direction ϕ , S_2 et S_1 étant des constantes d'élasticité radiocristallographiques qui peuvent être obtenues par un calcul à partir du tenseur de rigidité d'un monocristal ou par des mesures expérimentales. Le calcul théorique rigoureux exige la prise en compte de l'anisotropie élastique de tous les grains, ainsi que l'interaction entre les grains. La base de la démarche théorique est de lier les déformations macroscopiques et microscopiques.

Pour la détermination des contraintes résiduelles, on considère généralement un état de contrainte biaxial dans le volume de matériau analysé car les rayons X sont peu pénétrants : la surface de l'échantillon étant libre de contraintes on a $\vec{\sigma} \cdot \vec{S}_3 = \vec{0}$. L'expression simplifiée de la déformation est la

suivante :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_{\phi} \sin^2 \psi + S_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (\text{C.23})$$

Avec $\sigma_{\phi} = \sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi$

Nous obtenons finalement la relation entre la variation de l'angle de diffraction 2θ et $\sin^2 \psi$:

$$\Delta(2\theta) = - \frac{\Delta d}{d} \frac{2}{\cot \theta} = \left[- \frac{1}{2} S_2 \sigma_{\phi} \frac{2}{\cot \theta} \right] \sin^2 \psi + S_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \frac{2}{\cot \theta} \quad (\text{C.24})$$

On trace la variation de l'angle de diffraction 2θ en fonction de $\sin^2 \psi$, la pente de cette droite va nous permettre de déterminer les contraintes connaissant les constantes d'élasticité du film et du substrat.

Les contraintes résiduelles peuvent aussi être calculées par DRX avec un rayonnement synchrotron.

La source de rayonnement synchrotron offre une opportunité pour caractériser, sans détruire, la microstructure en trois dimensions. Cette source génère :

- des rayonnements X de haute énergie dans une gamme de 8 à 150 keV qui peuvent pénétrer la matière de plusieurs centimètres dans l'aluminium, et plusieurs millimètres dans l'acier [Schneider et al. 1994].
- des faisceaux si intenses que même un signal d'un volume d'un micron cube ou moins peut être distingué du bruit de fond [Poulsen 2004].

Ces caractéristiques des sources de rayonnement synchrotron et des équipements de détection permettent des mesures extrêmement rapides (de l'ordre d'un millième de seconde), [Poulsen et al. 2001].

Pour nos mesures, nous avons utilisé la méthode χ avec $\phi = 0^\circ$. L'échantillon est positionné de sorte à mesurer la contrainte de traction –compression dans la longueur des éprouvettes.

Les résultats montrent que nous avons parfois des pics non symétriques avec des épaulements, mais aussi des pics de faible intensité. Ces cas sont observés à la Figure C. 3. Le point A correspond à $\psi = 0$ et $\sin^2 \psi = 0$. Le point B correspond à $\psi = 61,34$ et $\sin^2 \psi = 0,77$. Ces deux points ont été éliminés de l'analyse.

Nous notons également la présence d'une ellipse ouverte qui semble indiquer que la présence de cisaillement hors plan de l'ordre de 10% de la contrainte mesurée.

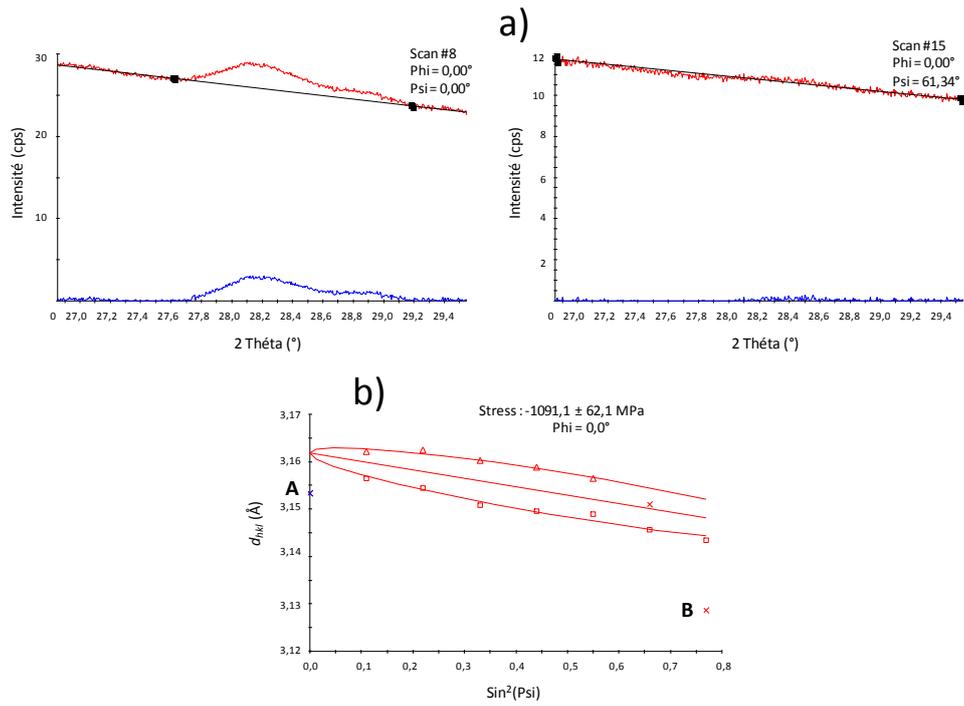


Figure C. 3. Echantillon OMZ4-2 : a) Pics de diffraction pour deux angles $\psi = 0,0^\circ$ et $61,34^\circ$; b) exemple de courbe $d_{hkl} = f(\text{sin}^2\psi)$

Annexe D. Fiches JCPDS

D.1. Zircone monoclinique

Fiche JCPDS 37-1484

*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)

*Temperature : The mean temperature of the data collection was 25.5°C.

*References : McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C.,

Peak list

No.	(hkl)	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
1	(001)	5,08701	17,419	3,0
2	(110)	3,69765	24,048	14,0
3	(011)	3,63907	24,441	10,0
4	(-111)	3,16470	28,175	100,0
5	(111)	2,84063	31,468	68,0
6	(200)	2,62268	34,160	21,0
7	(020)	2,60618	34,383	11,0
8	(002)	2,53992	35,309	13,0
9	(-201)	2,49945	35,900	2,0
10	(-210)	2,34250	38,396	1,0
11	(120)	2,33404	38,541	4,0
12	(012)	2,28450	39,411	1,0
13	(-211)	2,25274	39,990	10
14	(-112)	2,21377	40,725	12,0
15	(201)	2,19188	41,150	5,0
16	(-121)	2,18053	41,374	5,0
17	(211)	2,02030	44,826	7,0
18	(-202)	1,99101	45,522	6,0
19	(-212)	1,85933	48,949	2,0
20	(220)	1,84810	49,266	18,0
21	(022)	1,81874	50,116	22,0

22	(-221)	1,80383	50,559	13,0
23	(-122)	1,78297	51,193	5,0
24	(003)	1,69371	54,104	11,0
25	(221)	1,67723	54,680	1,0
26	(122)	1,66070	55,270	11,0
27	(310)	1,65712	55,400	11,0
28	(-311)	1,65245	55,570	9,0
29	(031)	1,64394	55,883	6,0
30	(-113)	1,61000	57,168	7,0
31	(-131)	1,59235	57,861	4,0
32	(-222)	1,58220	58,268	3,0
33	(131)	1,54586	59,775	8,0
34	(-203)	1,53932	60,055	7,0
35	(311)	1,50952	61,367	50,0
36	(-312)	1,49596	61,984	50,0
37	(113)	1,47767	62,838	8,0
38	(320)	1,45201	64,079	1,0
39	(230)	1,44856	64,250	2,0
40	(032)	1,43432	64,966	1,0
41	(-231)	1,42616	65,384	2,0
42	(023)	1,42006	65,700	6,0
43	(-132)	1,41654	65,884	4,0
44	(231)	1,36150	68,912	1,0
45	(321)	1,34937	69,620	1,0
46	(-322)	1,33980	70,190	1,0
47	(-223)	1,32534	71,071	2,0
48	(-401)	1,32165	71,300	4,0
49	(400)	1,31130	71,950	1,0
50	(-232)	1,30888	72,104	1,0
51	(040)	1,30348	72,450	1,0
52	(312)	1,30050	72,642	1,0
53	(-313)	1,28622	73,580	1,0
54	(004)	1,26995	74,682	2,0
55	(140)	1,26469	75,046	4,0
56	(-114)	1,24548	76,410	1,0
57	(330)	1,23211	77,392	1,0
58	(401)	1,22298	78,079	1,0
59	(033)	1,21273	78,866	1,0

D.2. Zircone quadratique

Fiche JCPDS 17-0923

*Crystal system : Tetragonal

*Space group : P-4m2

$a(\text{\AA}) = 5,12; b(\text{\AA}) = 5,12; c(\text{\AA}) = 5,25$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

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

No.	(hkl)	2 θ [°]	I [%]
1	(111)	30,167	100
2	(002)	34,466	18
3	(200)	35,307	25
4	(112)	42,611	6
5	(202)	49,785	65
6	(220)	50,373	35
7	(221)	53,546	2
8	(113)	58,559	25
9	(311)	59,725	45
10	(222)	62,119	12
11	(312)	68,027	2
12	(321)	68,823	2
13	(004)	71,903	4
14	(400)	73,928	8
15	(114)	77,323	2
16	(330)	79,549	2
17	(313)	80,676	12
18	(331)	81,587	8
19	(204)	82,435	6
20	(024)	83,129	4
21	(420)	84,375	4
22	(224)	92,763	6
23	(005)	94,026	10
24	(314)	98,341	4

Fiche JCPDS 50-1089

*Crystal system : Tetragonal

*Space group : P42/nmc

$a(\text{\AA}) = 3,5984; b(\text{\AA}) = 3,5984; c(\text{\AA}) = 5,1520$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Volume of cell : 66,71

Z : 2

- *Subfiles : Alloy, metal or intermetallic, corrosion, inorganic, modelled additional pattern
- *Quality : Calculated (C)
- *Temperature Factor : ITF
- *Reference : *Calculated from ICSD using POWD-12++*

Peak list

No.	(hkl)	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
1	(101)	2,95007	30,272	100,0
2	(002)	3,69765	34,799	8,0
3	(110)	2,54445	35,244	13,2
4	(102)	2,09460	43,154	0,9
5	(112)	1,81025	50,367	33,6
6	(200)	1,79920	50,698	18,2
7	(201)	1,69860	53,936	0,1
8	(103)	1,54987	59,605	11,7
9	(211)	1,53606	60,196	22,6
10	(202)	1,47504	62,963	5,7
11	(212)	1,36482	68,721	0,2
12	(004)	1,28800	73,462	1,8
13	(220)	1,27223	74,526	4,2
14	(104)	1,21266	78,872	0,2
15	(213)	1,17426	81,989	8,1
16	(301)	1,16822	82,505	4,1
17	(114)	1,14916	84,183	2,9
18	(222)	1,14069	84,954	2,4
19	(310)	1,13791	85,210	3,4

D.3. Acier inoxydable : 304L

Fiche JCPDS 033-0397

- *Compound name : Chromium Iron Nickel Carbon
- *Common name : austenite
- *Empirical formula : $C_{0.06}Cr_{0.29}FeNi_{0.16}$
- *Chemical formula : $FeCr_{0.29}Ni_{0.16}C_{0.06}$
- *Crystal system : Cubic
- *Space group : Fm-3m

$a(\text{Å}) = 3,5911; b(\text{Å}) = 3,5911; c(\text{Å}) = 3,5911$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Volume of cell : 46,31

Z: 4

*Subfiles : Alloy, metal or intermetallic, inorganic

*Quality : Star (S)

*Reference : Pfoertsch, Ruud, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1982)Peak list

No.	(hkl)	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
1	(111)	2,07500	43,583	100,0
2	(200)	1,79610	50,792	45,0
3	(220)	1,26970	74,699	26,0
4	(311)	1,08280	90,697	30,0
5	(222)	1,03680	95,968	12,0
6	(400)	0,89790	118,161	3,0

D.4. Zircaloy-4Fiche JCPDS 89-4902

*Compound name : Zirconium

*Chemical formula : Zr

*Crystal system : Hexagonal

*Space group : Fm-3m

a(Å) = 3,2320; b(Å) = 3,2320; c(Å) = 5,1470

 $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$

Volume of cell : 46,56

Z : 2

*Subfiles : Alloy, metal or intermetallic, inorganic, modelled additional pattern

*Quality : Calculated (C)

*Reference : *Calculated from ICSD using POWD-12++*Peak list

No.	(hkl)	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
1	(100)	2,79899	31,949	25,2
2	(002)	2,57350	34,834	25,6

3	(101)	2,45892	36,513	100,0
4	(102)	1,89445	47,984	13,3
5	(110)	1,61600	56,936	14,4
6	(103)	1,46274	63,554	14,2
7	(200)	1,39950	66,790	2,0
8	(112)	1,36855	68,507	14,3
9	(201)	1,35047	69,555	101
10	(004)	1,28675	73,545	1,8
11	(202)	1,22946	77,590	2,3
12	(104)	1,16912	82,428	1,8

Annexe E. Caractérisation microstructurale et structurale des couches

E.1. Dépôt sur le silicium et sur le 304L

Les images suivantes présentent les surfaces des films de zircone obtenues sur les différents échantillons à l'aide du MEB équipé d'un FEG.

E.1.1. Etude microstructurale

Les images obtenues pour différentes conditions expérimentales révèlent des surfaces saines et fissurées comme le montrent les Figure E. 1, Figure E. 2, Figure E. 3, et Figure E. 4. Les débits de gaz et le volume de la solution de précurseur ont une influence significative sur la microstructure des couches formées sur les différents substrats.

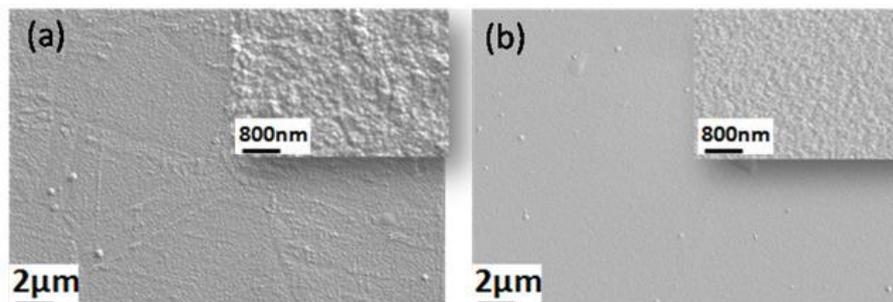


Figure E. 1. a) A3 et b) Si3

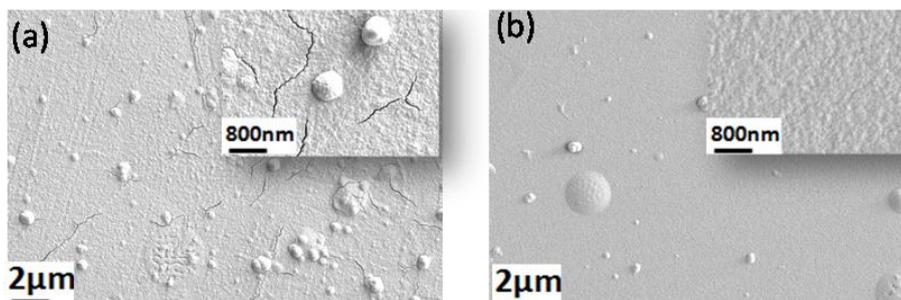


Figure E. 2. a) A5 et b) Si5

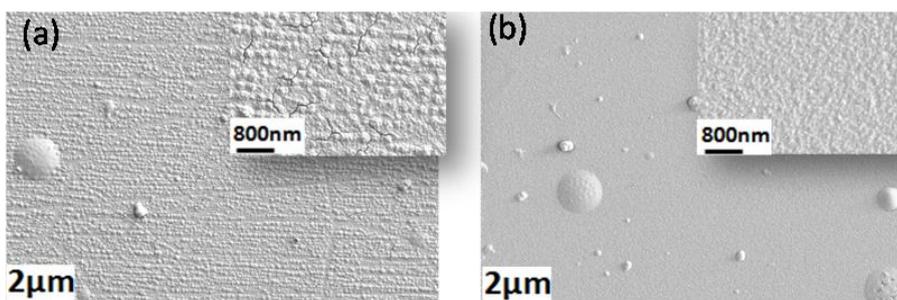


Figure E. 3. a) A6 et b) Si6

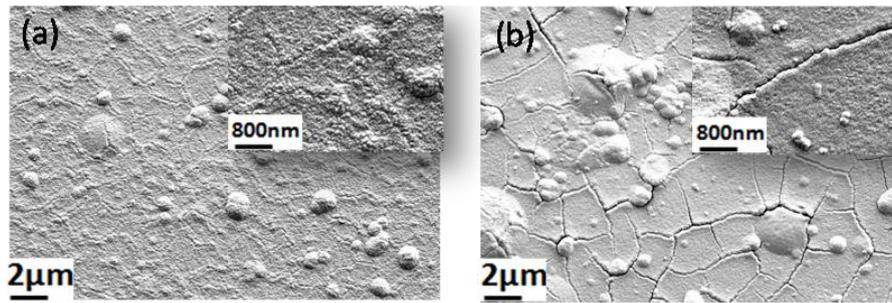


Figure E. 4. a) A8* et b) Si8*

E.1.2. Etude structurale

Les diffractogrammes de la Figure E. 5 correspondent aux 4 dépôts effectués sur le silicium et sur le 304L pour différents paramètres expérimentaux. Nous pouvons observer la dominance de la phase quadratique de la zirconne caractérisée par les deux pics $(111)_q$ et $(200)_q$ pour $2\theta = 30,2^\circ$ et $35,4^\circ$, respectivement, selon les fiches JCPDS.

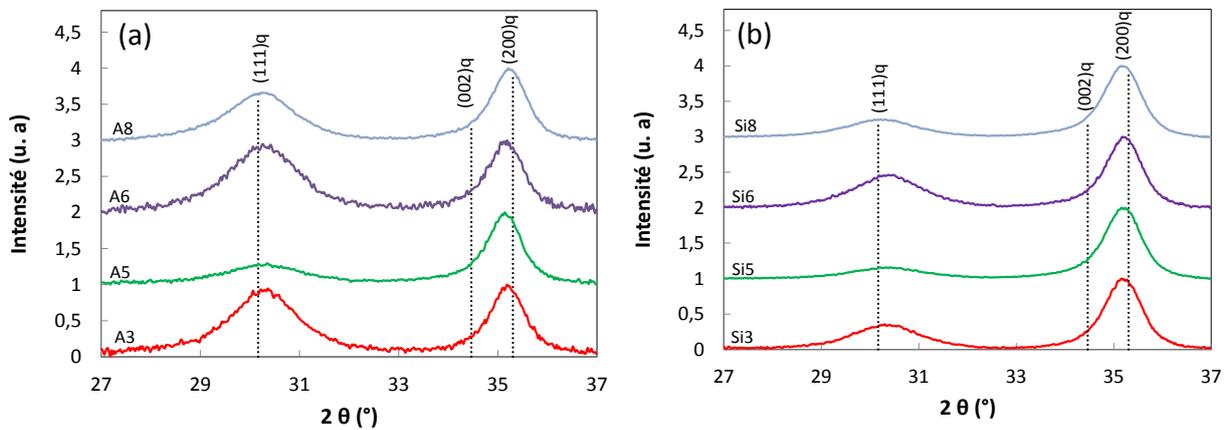


Figure E. 5. Diffractogrammes de DRX ($\omega = 2^\circ$) des dépôts 3, dépôts 5, dépôts 6 et dépôts 8 : a) 304L et b) Silicium

Le rapport des pics de diffraction est différent pour les dépôts A5 et A8 idem pour les dépôts Si5 et Si8.

E.2. Dépôt sur le Zy-4 : Etude microstructurale

A la Figure E. 6, on observe une différence de microstructure : des fissures fermées et des fissures ouvertes.

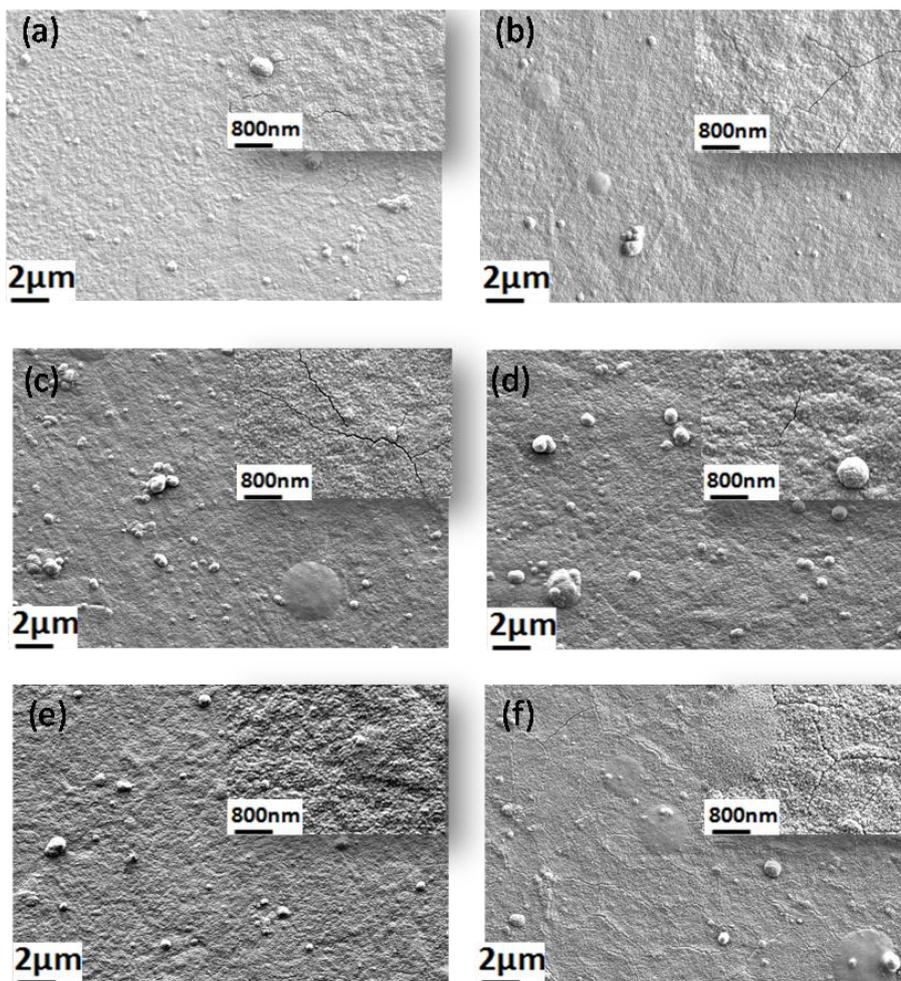


Figure E. 6. Morphologie de la surface : a) Z4, b) Z7, c) Z9, d) Z10, e) Z11 et f) Z14*

Annexe F. Elaboration mixte : oxydation après dépôt MOCVD

F.1. Paramètres expérimentaux

Afin d'augmenter l'épaisseur de la couche d'oxyde et obtenir des compositions de couches variables pour étudier l'effet sur la résistance mécanique, nous avons ajouté par oxydation naturelle une couche d'oxyde de 1 μm sur les échantillons M4X5-1, M4X5-2 et M5X5-1 obtenus par MOCVD :

Noms	Noms	Synthèses	T_s (°C)	V_{dep} (mL)	t_{ox} (min)	e_{ox} (μm)	f_q
Z16	M4X5-1	MOCVD	400	12,5	-	0,25	2
		Oxydation	500	-	435	-	-
Z15	M4X5-2	MOCVD	400	25	-	0,5	2
		Oxydation	500	-	435	-	-
Z19	M5X5-1	MOCVD	500	25	-	0,9	2
		Oxydation	500	-	435	-	-

Tableau F. 1. Condition d'élaboration mixte des films de zircone : M4X5 (couche déposée à 400°C suivie d'une oxydation à 500°C); M5X5 (couche déposée à 500°C suivie d'une oxydation à 500°C)

Les images obtenues par MEB-FEG des films de zircone élaborés sous différentes conditions présentes des surfaces fissurées comme le montrent la Figure F. 1.

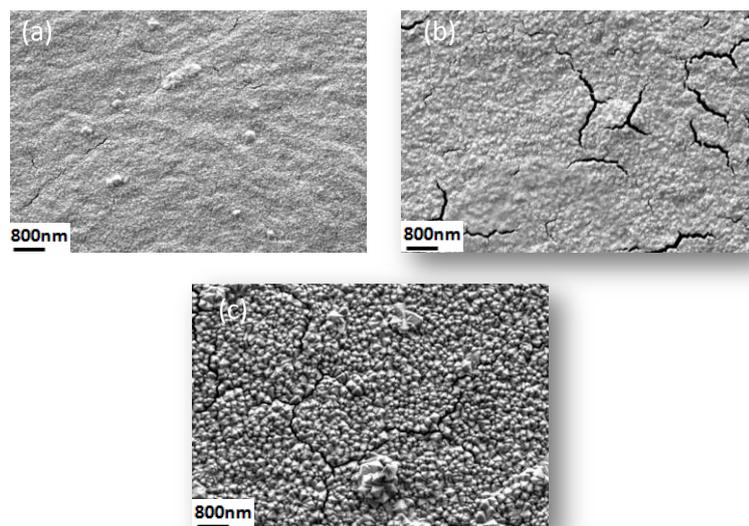


Figure F. 1. Morphologie de la surface : a) M4X5-1, b) M4X5-2 et c) M5X5-1

F.2. Epaisseurs des couches

Après un polissage de la section transversale de l'échantillon M4X5-2, l'observation au MEB-FEG (voir Figure F. 2) de ces sections nous permet de déterminer les épaisseurs des différentes couches déposées.

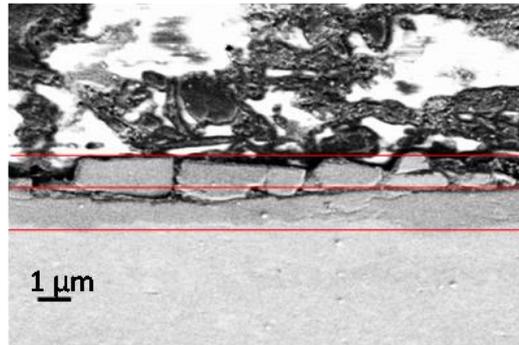


Figure F. 2. Image de la section transversale observée au MEB-FEG de la couche M4X5-2

Sur cette figure, on distingue deux strates formées : 1) une première strate proche de l'interface et présentant des ondulations dans laquelle on observe des fissures de délaminage à priori dans la couche MOCVD et des fissures latérales; cette couche a une épaisseur de $0,6 \mu\text{m}$. 2) une seconde couche supérieure avec des fissures transversales ouvertes et d'épaisseur $0,8 \mu\text{m}$. Ces deux couches pourraient être naturellement, celle déposée par MOCVD et celle obtenue par dépôt MOCVD. Cependant les épaisseurs ne correspondent pas aux épaisseurs attendues. Ainsi c'est difficile d'expliquer le contraste entre les deux strates.

F.3. Analyses des phases présentes

Les diffractogrammes de la Figure F. 3 et Figure F. 4 correspondent aux différentes couches élaborées. Nous pouvons observer la présence de la phase monoclinique caractérisée par les pics $(-111)_m$ et $(111)_m$ et la phase quadratique par le pic $(111)_q$.

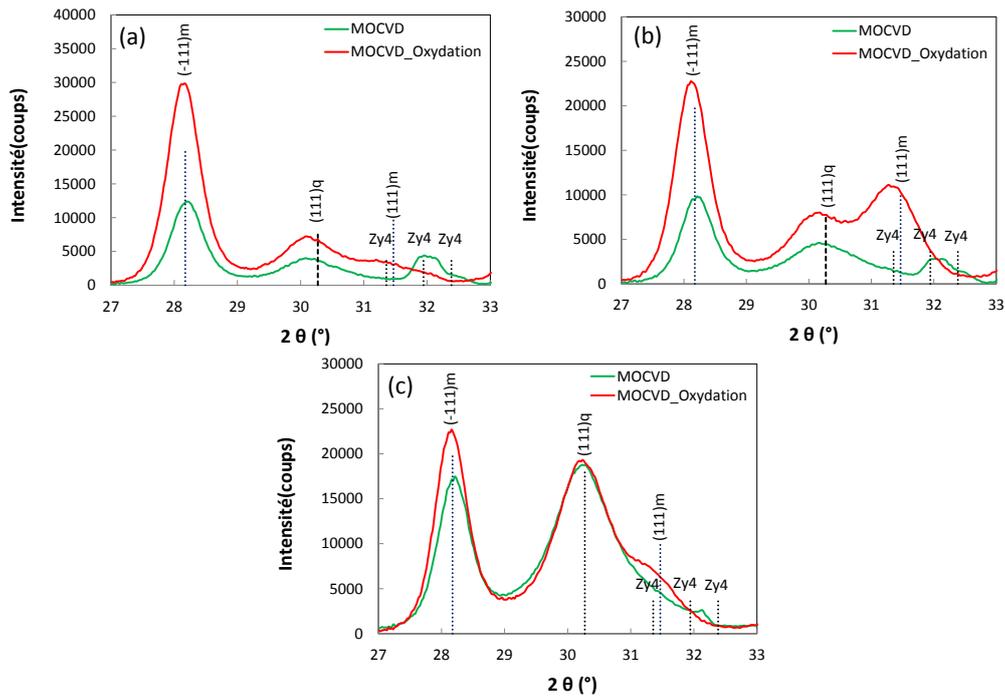


Figure F. 3. Diffractogrammes de DRX en incidence rasante $\omega = 2^\circ$, sur le Zy-4 : a) M4X5-1, b) M4X5-2, et c) M5X5-1

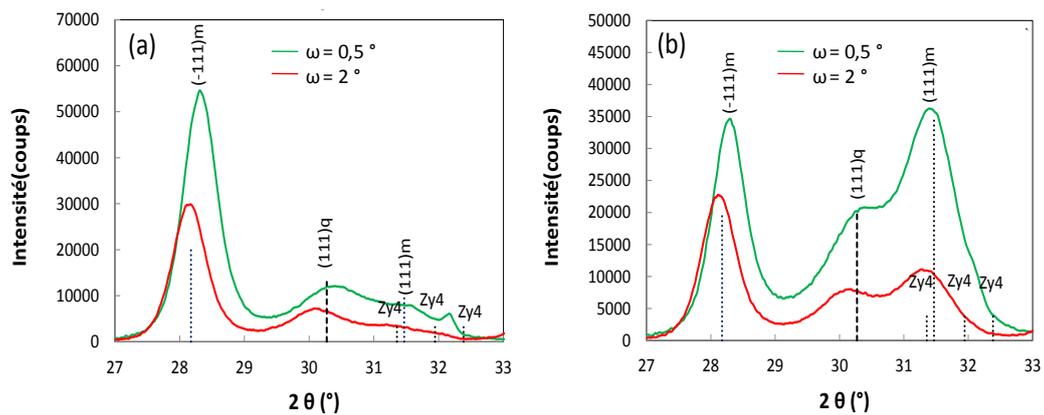


Figure F. 4. Diffractogrammes de DRX en incidence rasante $\omega = 0,5^\circ ; 2^\circ$, sur le Zy-4 : a) M4X5-1 et b) M4X5-2.

Pour les diagrammes de la Figure F. 4, la fraction volumique en phases quadratique est évaluée par le rapport (III.1) et donné dans le

Noms	e_{ox} (μm)	$f_q(\%)$ ($\omega = 2^\circ$)	$f_q(\%)$ ($\omega = 0,5^\circ$)
M4X5-1	1,2	6	10
M4X5-2	1,4	9	30

Tableau F. 2. Fraction volumique de la phase quadratique

On constate que, plus le faisceau de diffraction X sonde en profondeur la couche de ZrO_2 plus la fraction volumique de ZrO_2q décroît.

Annexe G. Multifissuration : observation des surfaces

G.1. Essais de flexion trois points

Les Figure G. 1, Figure G. 2, Figure G. 3 et Figure G. 4 représentent les surfaces des couches déposées sur le Zy-4 après sollicitation en flexion.

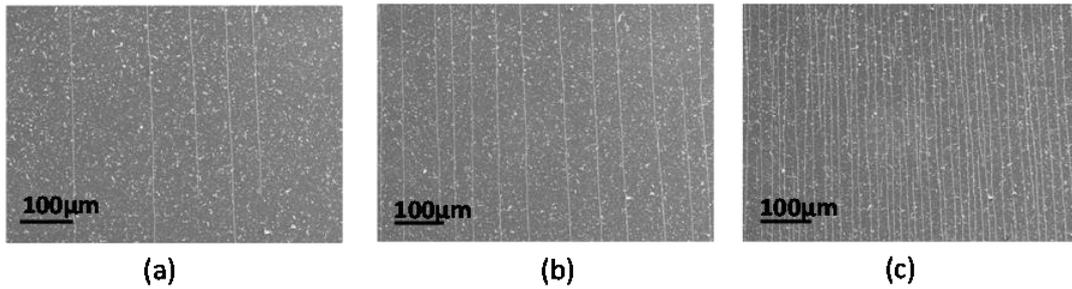


Figure G. 1. Fissuration de la couche de zircon après l'essai de flexion de l'échantillon X5M5-1 ($e_{ox} = 1,8 \mu\text{m}$) : a) premières fissures, b) multi-fissuration et c) saturation en fissures; la direction de sollicitation est horizontale

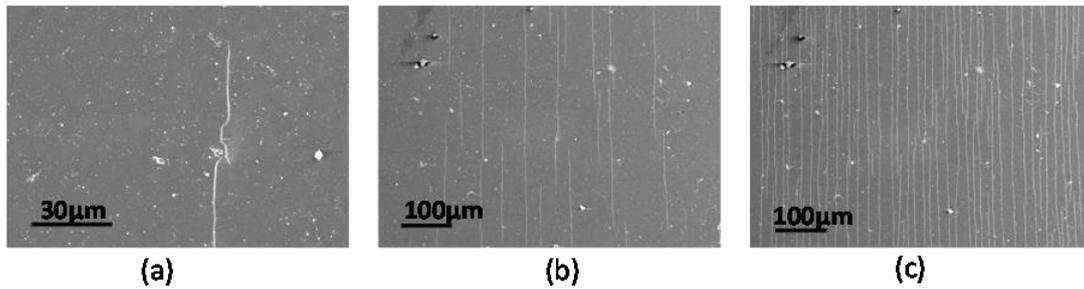


Figure G. 2. Fissuration de la couche de zircon après l'essai de flexion de l'échantillon X5M4-2 ($e_{ox} = 1,7 \mu\text{m}$) : a) premières fissures, b) multi-fissuration et c) saturation en fissures ; la direction de sollicitation est horizontale

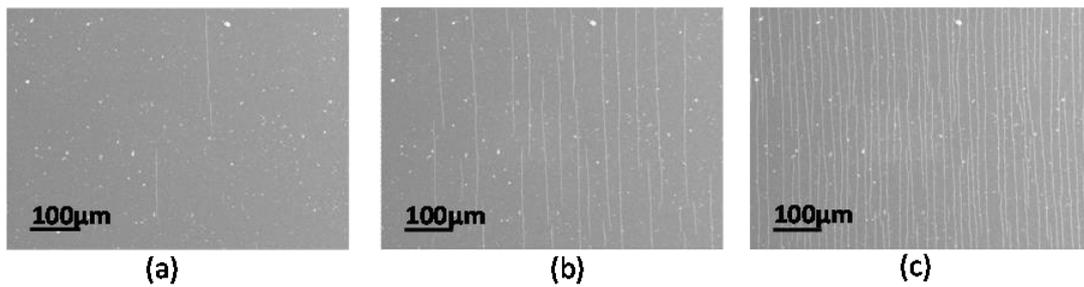


Figure G. 3. Fissuration de la couche de zircon après l'essai de flexion de l'échantillon X5M4-1 ($e_{ox} = 1,5 \mu\text{m}$) : a) premières fissures, b) multi-fissuration et c) saturation en fissures ; la direction de sollicitation est horizontale

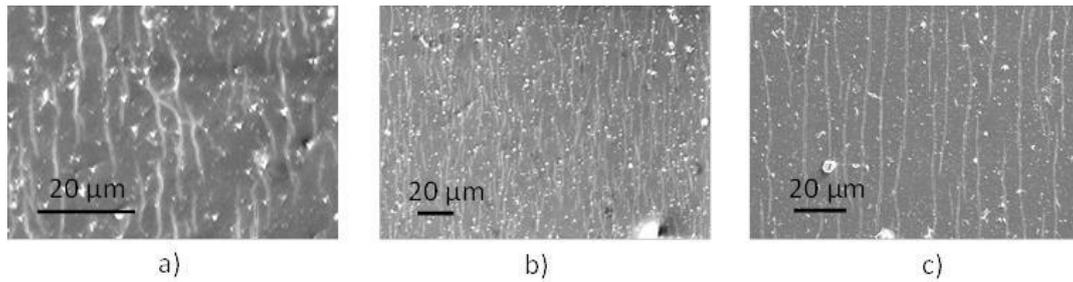


Figure G. 4. Fissuration de la couche de zircon après l'essai de flexion à la saturation en fissures : a) OMZ4-1 ($e_{ox} = 0,25 \mu\text{m}$), b) OMZ4-2 ($e_{ox} = 0,5 \mu\text{m}$) et c) OMZ5-1 ($e_{ox} = 0,8 \mu\text{m}$); la direction de sollicitation est horizontale

La Figure G. 5 présente la microstructure des couches déposées sur le 304L après sollicitation en flexion.

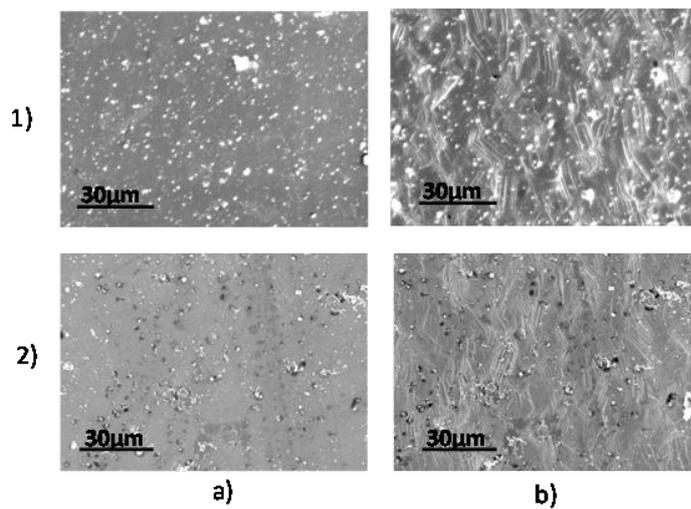


Figure G. 5. Fissuration de la couche de zircon après l'essai de flexion 3 points des échantillons ; 1) OMA4-1 ($e_{ox} = 0,14 \mu\text{m}$) et 1) OMA4-3 ($e_{ox} = 0,5 \mu\text{m}$): a) premières fissures, b) saturation en fissures ; la direction de sollicitation est horizontale

G.2. Essais de traction

La microstructure des couches élaborées sur le Zy-4 après sollicitation en traction est présentée à la Figure G. 6 pour les températures d'oxydation de 475 °C et 500 °C.

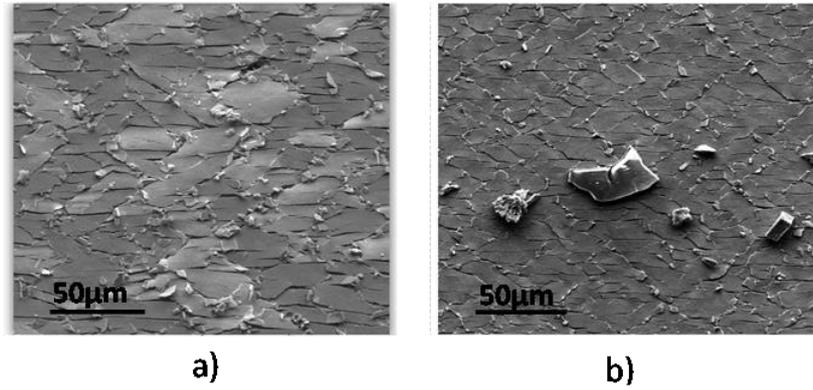


Figure G. 6. Fissuration de la couche de zircone après l'essai de traction de l'échantillon : °a) T500 ($e_{ox} = 1,5 \mu\text{m}$) et b) T475 ($e_{ox} = 1,2 \mu\text{m}$) ; image à la saturation en fissures ; la direction de sollicitation est verticale

G.3. Distance entre les fissures en fonction du nombre de lignes réalisées

La distance entre les fissures en fonction du nombre de lignes réalisées pour l'échantillon T475 pour une déformation de 0,01 est présentée à la Figure G. 7.

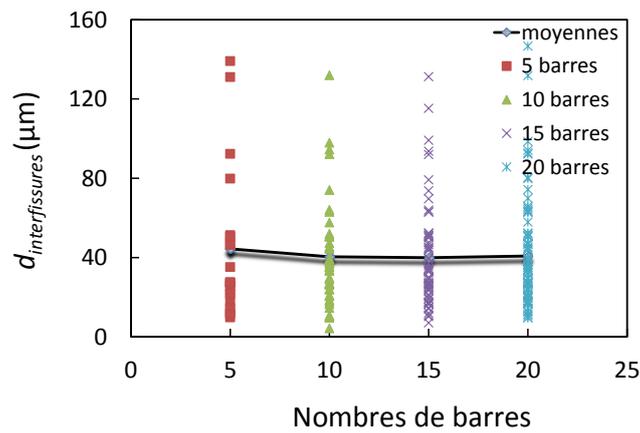


Figure G. 7. Évolution de la distance entre les fissures en fonction du nombre de ligne réalisé sur l'échantillon T475 ($\epsilon = 0,01$)

Annexe H. Taux de Restitution de l'énergie

H.1. Définition du problème

Il s'agit ici de calculer le taux de restitution d'énergie d'une fissure se développant dans une couche. La fissure est supposée de longueur a . Dans le cas d'une fissure traversante qui démarre la surface d'un matériau élastique linéaire isotrope de propriétés E et ν , on a en contraintes planes [Lemaitre et Chaboche 1985] :

$$G(a) = \frac{1}{E} (1,12)^2 \sigma^2 \pi a \quad (\text{H.1})$$

Il s'agit alors de calculer G pour le cas d'un système couche-substrat avec une fissure qui débute à la surface de la couche et se propage vers l'interface avec le substrat, et d'une fissure qui débute à l'interface et qui va vers la surface (Figure H. 1). Les propriétés de la couche sont E_f et ν_f et les propriétés du substrat E_s et ν_s .

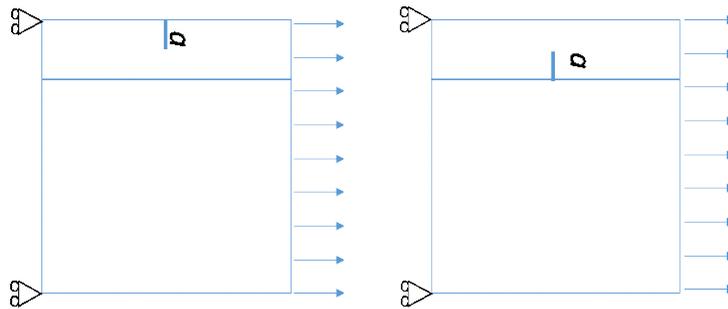


Figure H. 1. Schéma des systèmes modélisés

Les calculs sont réalisés par la méthode des éléments finis à déplacements imposés. Dans ce cas, le taux de restitution d'énergie vaut la variation d'énergie élastique du système :

$$G(a) = - \frac{1}{B} \frac{\partial w_{def}}{\partial a} \quad w_{def}(a) = \int_V \frac{1}{2} \sigma : \varepsilon^e dV \quad (\text{H.2})$$

Avec B , l'épaisseur. Par éléments finis, nous calculerons la variation d'énergie élastique pour différents sauts de fissure :

$$G(a) = - \lim_{\Delta a \rightarrow 0} \frac{-1}{B \Delta a} (w_{def}(a + \Delta a) - w_{def}(a)) \quad (\text{H.3})$$

On calcule par la suite $\frac{w_{def}(a)}{B \Delta a}$ pour différentes valeurs de Δa (0,01 ; 0,02 ; 0,04) et on obtient $G(a)$ par extrapolation.

H.2. Géométrie et conditions aux limites

Les calculs sont réalisés sur un modèle tridimensionnel. On choisit la géométrie d'échantillon : le substrat $h_s = 20$; le film $h_f = 1$; long = 10 ; larg = 2 (Figure H. 2).

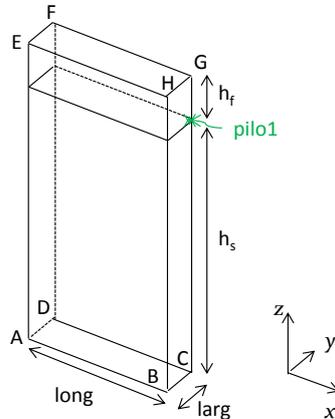


Figure H. 2. Géométrie du système couche-substrat

Les conditions aux limites pour nos simulations prennent en compte les deux symétries de plan de la plaque. Les déplacements imposés sont donc :

Face (ABHE) : Plan de symétrie $y = 0$ $u_y = 0$,

Face (DCGF) : Plan de symétrie $y = 2$ $u_y = \text{cst}$: une condition en équation est donnée pour les nœuds de cette face : tous les déplacements u_y sont identiques à celui du nœud « pilo1 » (voir figure)

Face (ABCD) : $z = 0$ $u_z = 0$

Face (BCGH) : face plane $x = \text{long}$ $u_x = U$, le déplacement est imposé.

Face (ADFE) : Plan de symétrie $x = 0$ $u_x = 0$ dans les conditions initiales sans fissure.

Pour créer la fissure, on change les conditions aux limites. La face (ADFE) : Plan de symétrie $x = 0$ $u_x = 0$ en fonction de la longueur de fissure a comprise entre 0 et h_f .

H.3. Comportement des matériaux

Le substrat a un module de Young de 100 GPa, un coefficient de poisson 0,3. La couche a un module d'Young de 200 GPa et un coefficient de poisson 0,3. Cette situation est proche du cas de la couche de zircon sur le substrat de zirconium.

H.4. Maillage

Pour le maillage (Figure H. 3), on a choisi des hexaèdres à interpolation linéaire CUB8 et intégration complète. Des prismes à base triangulaire sont également utilisés pour les zones de transition de maillage.

L'épaisseur de la couche est découpée en 100 segments. Ainsi la fissure peut se propager par pas de

0,01. Le maillage est raffiné près de l'interface. Le découpage dans l'épaisseur est peu important ici car nous considérons un état plan de contraintes (ce maillage tridimensionnel a été réalisé initialement pour pouvoir traiter le cas d'une sollicitation uniaxiale superposée à des contraintes résiduelles équibiaxial).

Ce choix nous a donné 16209 nœuds pour 10804 éléments.

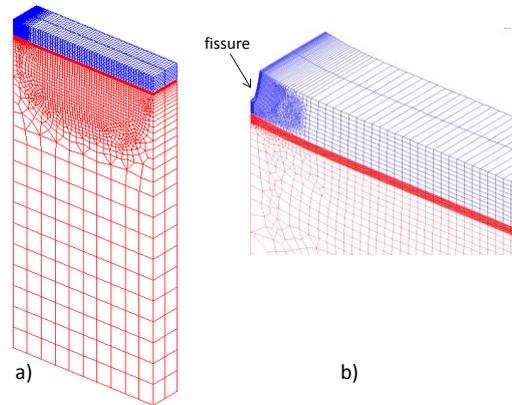


Figure H. 3. Maillage initial du système couche-substrat et b) maillage plus fissure se propageant de l'extérieur vers l'intérieur

H.5. Résultats

La Figure H. 4 présente les résultats du taux de restitution de l'énergie obtenus dans le cas où la fissure se propage de l'intérieur vers l'extérieur et le cas où elle se propage de l'extérieur vers l'intérieur (l'unité de G a été calculée en posant $h_f = 1 \mu\text{m}$).

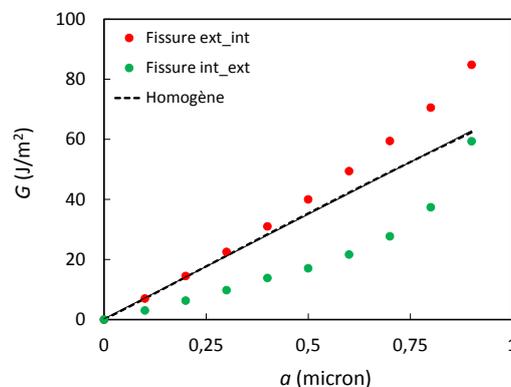


Figure H. 4. Taux de restitution de l'énergie pour un substrat élastique (Fissure ext_int fissure se propageant de l'extérieure vers l'intérieure ; Fissure int_ext fissure se propageant de l'intérieure vers l'extérieure)

Les résultats du taux de restitution de l'énergie obtenus pour une fissure se propageant de extérieure vers l'intérieure sont accord avec ceux obtenus par [Gecit 1979]. On peut voir que, le taux de restitution de l'énergie est plus faible pour une fissure se propageant de l'intérieure vers l'extérieure, par rapport à celui d'une fissure se propageant de l'extérieure vers l'intérieure.

La présence du substrat a un rôle notable sur le taux de restitution d'énergie pour des fissures de taille supérieure à $0,3 h_f$ si on compare le cas homogène au cas hétérogène. On note que le $G(a)$ est une fonction croissante, donc en statique, une fissure qui s'amorce s'étend sur toute l'épaisseur de la couche.

Annexe I. Gradient de contraintes résiduelles

Pour les couches obtenues par MOCVD sur Zy4 ou par élaboration mixte, nous avons appliqué la même démarche que celle utilisée pour les couches obtenues par oxydation naturelle du Zy-4. Dans ce cas, les deux phases monoclinique et quadratique sont présentes. Les résultats obtenus avec Mathematica® conduisent à des résultats inacceptables pour l'éprouvette X5M4-1 : les contraintes à l'interface sont positives et atteignent 25 GPa, tandis qu'elles sont négatives en surface et valent -26 GPa. Les gradients dans la phase monoclinique sont négatifs pour les éprouvettes OMZ5-1, OMZ5-2 et X5M4-1.

Ces résultats ne permettent pas d'expliquer pourquoi il faut moins charger pour rompre des couches plus épaisses. Les hypothèses sont probablement trop grossières ou simplement inadaptées.

Si on utilise les schémas de microstructure présentés en Figure III.44, la phase quadratique se situe majoritairement à l'interface métal-oxyde et en surface. Quatre couches se succèdent de l'interface vers la surface : la couche de ZrO₂q native, la couche de ZrO₂m native, la couche de ZrO₂m déposée, la couche de ZrO₂q déposée. Si on suppose un gradient de contrainte résiduelle linéaire dans chaque couche, cela donne 8 paramètres à déterminer ; or nous ne disposons que de 5 équations : 3 équations de continuité de la déformation axiale (ε_{xx}) aux interfaces et 2 équations basées sur la moyenne des contraintes résiduelles mesurées dans chaque phase. On peut ajouter une équation supplémentaire si on suppose que la rupture a lieu en surface ou en 1 point particulier de la couche. Cela ne permet pas de résoudre le système.

On schématise alors la couche constituée de 1) couche de ZrO₂q native (épaisseur e_q^n), 2) une couche de ZrO₂m (d'origine thermique, e_m^n et déposée e_m^d), 3) une couche de ZrO₂q déposée (épaisseur e_q^d) (voir chapitre 3, Figure III.44). Les contraintes résiduelles sont supposées constantes dans la couche ZrO₂q native car elle est de faible épaisseur ; un gradient linéaire est supposé pour les contraintes résiduelles dans la couche de ZrO₂m ; pour limiter le nombre d'équations, on suppose que les contraintes résiduelles sont constantes dans la couche ZrO₂q déposée. On a donc :

$$\begin{aligned} \sigma_{res_qn}(z) &= b_{qn} \quad 0 \leq z \leq e_q^n \\ \sigma_{res_m}(z) &= a_m \times z + b_m \quad e_q^n \leq z \leq e_q^n + e_m \\ \sigma_{res_qd}(z) &= b_{qd} \quad e_q^n + e_m \leq z \leq e_{ox} \end{aligned} \quad (I.1)$$

avec $e_m = e_m^n + e_m^d$. Les 4 équations pour résoudre le système sont alors les 2 équations de continuité des déformations aux interfaces (ZrO₂q native/ ZrO₂m et ZrO₂m/ZrO₂q déposée) et les 2 équations basées sur la moyenne des contraintes résiduelles mesurées dans chaque phase (sans tenir compte du coefficient d'atténuation des RX en fonction de la profondeur) :

$$\frac{1}{E_q^*} b_{qn} = \frac{1}{E_m^*} (a_m e_q^n + b_m)$$

$$\frac{1}{E_m^*} (a_m (e_q^n + e_m) + b_m) = \frac{1}{E_q^*} (a_{qd} (e_q^n + e_m) + b_{qd})$$

$$\frac{1}{e_m} \int_{e_q^n}^{e_q^n + e_m} (a_m z + b_m) dz = \sigma_{res_m}$$

$$\frac{1}{e_q^n + e_q^d} \left[e_q^d b_{qn} + \int_{e_q^n}^{e_q^n + e_m} (a_q^d z + b_q^d) dz \right] = \sigma_{res_q}$$
(I.2)

Avec $E_i^* = E_i / (1 - \nu_i)$, $i = q, m$ pour tenir compte de l'état équi-biaxial des contraintes.

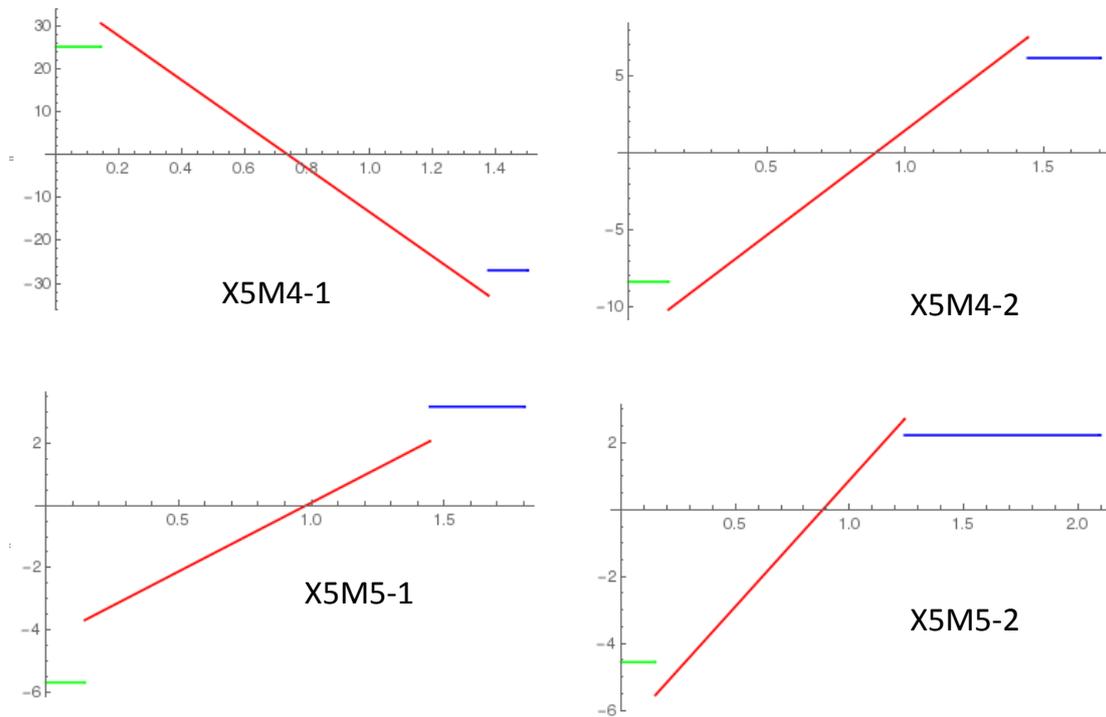


Figure I. 1. Gradients de contraintes dans les éprouvettes OM et X5M (en ordonnée la contrainte en GPa et en abscisse la distance à l'interface)

Titre : Synthèse et résistance mécanique des couches d'oxyde de zirconium.

Mots clés : couches minces, zircone, dépôt chimique, endommagement, contraintes internes.

Résumé : Le dépôt MOCVD, l'oxydation naturelle sous air et l'oxydation naturelle suivie d'un dépôt MOCVD ont été utilisés pour synthétiser des couches de zircone d'environ 1 µm d'épaisseur. Dans un premier temps, nous avons déterminé les conditions optimales pour le dépôt MOCVD sur le 304L et le Zy-4, à 400°C et 500°C. Les deux autres techniques nous ont permis d'obtenir des couches plus épaisses et de compositions différentes en termes de fractions de phases quadratique et monoclinique.

Nous avons caractérisé les phases et les contraintes résiduelles dans les couches par DRX. Grâce à un chargement de flexion ou de traction dans l'enceinte d'un MEB, nous avons réalisé des essais de multifissuration. Sur le Zy-4, nous avons obtenu le schéma classique d'endommagement : apparition de fissures perpendiculaires à la direction d'extension, augmentation du nombre

de fissures jusqu'à saturation de la multifissuration. Sur le 304L, nous avons observé une hétérogénéité de fissuration pour les couches les moins épaisses, qui peut être due à la taille des grains du substrat par rapport à l'épaisseur de couche.

On montre que la distance entre les fissures à saturation ne dépend ni des phases, ni des contraintes résiduelles. Elle varie linéairement avec l'épaisseur de la couche.

La modélisation par éléments finis des essais de flexion nous a permis d'obtenir la contrainte à l'amorçage des fissures. La résistance des couches ne dépend pas de la fraction de phase quadratique et ne semble pas dépendre des contraintes résiduelles, mais elle décroît lorsque l'épaisseur croît. La prise en compte des contraintes résiduelles pour expliquer l'amorçage des fissures conduit à supposer que ces contraintes sont fortement hétérogènes dans les couches.

Title : Synthesis and mechanical strength of zirconium oxide layers.

Keywords : thin layers, zirconia, chemical deposition, damage, internal stresses.

Abstract: MOCVD deposition, air thermal oxidation and thermal oxidation followed by MOCVD deposition were used to produce the zirconia layers. First, in order to obtain films of controlled thickness (a few microns), we determined the optimal MOCVD deposition conditions on the 304L and Zy-4, at 400°C and 500°C. The two other techniques allowed us to obtain thicker layers of different tetragonal phase fractions.

The volume fraction of tetragonal phase of zirconia and the residual stresses in the layers was characterized by DRX. Multiple cracking tests were performed inside a SEM through bending or tensile tests. On the Zy-4, we obtained the classic damage scheme: cracks perpendicular to the extension direction appear and multiply until saturation.

On the 304L, cracks were localized for the thinner layers; this may be due to the grain size of the substrate with respect to the layer thickness.

For the layers obtained on Zy-4, the minimal distance between the cracks does not depend neither of the tetragonal phase fraction nor of the residual stresses. It varies linearly with the layer thickness.

Using the finite element method, the stress at fracture initiation was obtained. It decreases with the increase of the layer thickness independently of the tetragonal phase fraction and of the residual stresses. To take into account the residual stresses in assessment of the layer strength, high residual stress gradient have to be supposed.