



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

136026 9407

01 INPL 043 N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ÉCOLE DES MINES DE NANCY
LABORATOIRE DE SCIENCE ET GÉNIE DES SURFACES

(M) 2001 PRÉAUCHAT, B.

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE BARRIÈRES
THERMIQUES À BASE DE ZIRCON OBTENUES PAR DÉPÔT
CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTÉ PAR UN PLASMA
MICRO-ONDES - MISE AU POINT DU PROCÉDÉ, PROPRIÉTÉS
PHYSIQUES ET STABILITÉ DES REVÊTEMENTS VIS-À-VIS
DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE**

THÈSE

Présentée devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour l'obtention du titre de

Docteur de l'INPL

Spécialité : *Science et Ingénierie des Matériaux*

par

BORIS PRÉAUCHAT

Service Commun de la Documentation INPL Nancy-Brabois

Soutenue publiquement le 10 juillet 2001 devant la commission d'examen

JURY

DESSAISON Jean	Professeur - Université de Limoges	Rapporteurs
REMIENS Denis	Professeur - Université de Valenciennes	
HERTZ Dominique	Ingénieur Expert - Framatome	
FRANTZ Claude	Professeur - Université H. Poincaré Nancy I	Examineurs
MICHEL Henri	Directeur de Recherche - INPL	
DRAWIN Stefan	Ingénieur - ONERA	
GUÉDOU Jean Yves	Conseiller Scientifique - SNECMA	Invités
CHÉREAU Pascal	Ingénieur- Délégation Générale à l'Armement	

REMERCIEMENTS

Cette thèse de doctorat a été réalisée au Département des Matériaux Métalliques et Procédés de l'Office National d'Études et de Recherche Aérospatiales, dirigé par S. Naka, et financé par un programme de la DGA, présidé par M. Quenzer. Je leur suis particulièrement reconnaissant d'avoir soutenu ce projet.

En premier lieu, je souhaite vivement remercier pour son aide importante et sa très grande disponibilité, M. Stefan Drawin de l'ONERA, qui a co-dirigé cette thèse « sur le terrain ». Il a su faire preuve de beaucoup de patience à mon encounter et de persévérance en me guidant sur les voies de la rigueur scientifique. Dans les moments de doute comme dans ceux plus enthousiasmants de résultats encourageants, il a été d'un très grand soutien, particulièrement pour cette période délicate qu'a été la rédaction de ce manuscrit. Et surtout, il a accepté que je prenne une grande part de ce projet à mon compte, me laissant prendre mes responsabilités au travers des options choisies. Je souhaite à d'autres doctorants d'avoir un directeur de thèse laissant autant d'autonomie, c'est très formateur.

M. Michel, de l'École des Mines de Nancy, a accepté de diriger cette thèse. Qu'il en soit ici aussi remercié, sa critique toujours très constructive et motivée, m'a été d'un grand secours pour organiser la présentation de résultats nombreux et d'importance inégale.

La qualité du travail réalisé aurait sans aucun doute été bien moindre, sans l'aide précieuse de M. Bejet, du bureau d'étude du département DMSC de l'ONERA. Depuis le début de ce projet, c'est lui qui a dessiné et conçu les premières versions du réacteur de dépôt suivant les spécifications données par G. Seiberras et S. Chevillard au cours de leur thèse respective (je les remercie d'ailleurs de la qualité de leurs travaux préliminaires). Tout ce que je sais du design industriel, de l'usinage, de la soudure, etc. et des nombreuses autres contraintes, qui accompagnent la conception de machines complexes, m'a été transmis par M. Bejet. Je souhaite le remercier de son aide et de sa disponibilité : il a toujours été prompt à modifier de nombreuses fois les plans de pièces, pourtant difficiles à concevoir, au fur et à mesure de l'avancée de mes travaux.

Je tiens aussi à remercier tout particulièrement M. Josso qui m'a fait partager toute son expérience technique, importante au vu du nombre d'années que compte maintenant sa carrière... Nos conversations, lorsqu'elles étaient strictement professionnelles (sic), ont toujours abouti à la mise en place de solutions techniques efficaces.

La personne qui a dû fournir par ailleurs un énorme travail pour mener à bien ce projet est Mme Sanchez du Laboratoire de Cristallographie de DMMP à l'ONERA. Je tiens à la remercier d'avoir accepté d'examiner avec moi sans relâche autant de diagrammes DRX, mobilisant une grande partie de son temps pendant de longs mois.

M. Denis Boivin a aussi aimablement accepté de me former à la microscopie électronique à balayage.

Mmes Rio et Raffestin se sont montrées aussi bien aimables de bien vouloir me transmettre un peu de leur savoir-faire en matière de polissage et de microscopie électronique.

Je souhaiterais aussi remercier M. Mévrel, dont la grande culture scientifique et la disponibilité sont d'un grand soutien pour tous les doctorants travaillant sur les matériaux à l'ONERA. Il a bien voulu accepter de se livrer au délicat exercice de la critique des résultats exposés dans ce manuscrit afin de m'éviter de tomber dans la facilité.

Que SNECMA soit aussi remercier au travers de Madame NTSAMA et de Monsieur Henrion et Oberlander pour les substrats industriels qu'ils ont bien voulu me confier et expertiser.

Je tiens aussi à saluer Mme Bouhnik-Le Coz du Laboratoire de géochimie de l'université de Rennes I qui a bien voulu analyser gracieusement mes échantillons en un temps record.

Enfin, je souhaite saluer aussi chaleureusement tous les techniciens et ouvriers de l'ONERA qui ont œuvré au sein des divers ateliers de l'Office pour la fabrication des pièces du réacteur de dépôt (Jacky, Dédé, Daniel dit « Gougout », Christian, Patrick, Philippe, etc...). Leur expérience et, pour certains, leur grande dextérité ont fait la différence.

TABLES DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. CONTEXTE DE LA THÈSE	4
I.1. CONTEXTE INDUSTRIEL ET CONCEPT DE « BARRIÈRE THERMIQUE »	5
I.2. TECHNIQUES INDUSTRIELLES DE DÉPÔT DE ZIRCONÉ À VITESSES ÉLEVÉES	8
I.2.1. PROJECTION PAR TORCHE PLASMA	8
I.2.2. DÉPÔT PHYSIQUE EN PHASE VAPEUR EBPVD	9
I.3. PROPRIÉTÉS SOUHAITÉES POUR LES BARRIÈRES THERMIQUES	10
I.4. TECHNIQUES ALTERNATIVES DE DÉPÔT DE ZIRCONÉ YTTRIÉE	11
I.4.1. CHOIX DE LA PECVD	11
I.4.2. LES AUTRES TECHNIQUES	12
I.4.3. CONCLUSIONS SUR LES TECHNIQUES ALTERNATIVES	12
I.5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I	13
CHAPITRE II. GÉNÉRALITÉS SUR LA ZIRCONÉ YTTRIÉE	15
II.1. PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA ZIRCONÉ YTTRIÉE	16
II.1.1. DIAGRAMME DE PHASE ZrO_2 - Y_2O_3	16
II.1.2. PHASE CUBIQUE C	17
II.1.3. PHASES QUADRATIQUES T, T' ET T''	17
II.1.4. PHASE MONOCLINIQUE M	19
II.1.5. TRANSFORMATIONS DE PHASE DANS LA ZIRCONÉ YTTRIÉE	19
II.2. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE LA ZIRCONÉ YTTRIÉE	25
II.3. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II	28
CHAPITRE III. TECHNIQUE PECVD POUR LES DÉPÔTS DE ZIRCONÉ YTTRIÉE	32
III.1. GÉNÉRALITÉS SUR LA PECVD	33
III.1.1. PRINCIPES GÉNÉRAUX ET PARAMÈTRES DE LA CVD	33
III.1.2. BÉNÉFICES ATTENDUS DE L'UTILISATION D'UN PLASMA	34

III.2. CROISSANCE DES DÉPÔTS	35
III.2.1. MÉCANISMES DE GERMINATION ET DE CROISSANCE	35
III.2.2. DÉPÔTS OBTENUS PAR TECHNIQUE PVD	37
III.2.3. CROISSANCE DES DÉPÔTS CVD	40
III.3. CARACTÉRISTIQUES DES PREMIERS RÉACTEURS PECVD ONERA	43
III.3.1. PRÉCURSEURS RETENUS	44
III.3.2. GÉNÉRATION D'UN PLASMA VIA UN EXCITATEUR À « SIMPLE LANCEUR »	45
III.3.3. L'INJECTION DES GAZ DANS L'ENCEINTE	46
III.4. RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES RÉACTEURS DE PREMIÈRE GÉNÉRATION	46
III.4.1. MORPHOLOGIE COLONNAIRE DES DÉPÔTS À VITESSES ÉLEVÉES	46
III.4.2. PHASE CRISTALLOGRAPHIQUE T'	47
III.4.3. LES FAIBLESSES PERSISTANTES	47
III.4.4. CONCLUSIONS SUR LE RÉACTEUR SIMPLE LANCEUR	50
III.5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III	51

CHAPITRE IV. AMÉLIORATIONS APPORTÉES AU RÉACTEUR PECVD 53

IV.1. NOUVEAU PORTE-SUBSTRAT CHAUFFANT	56
IV.2. EXCITATEUR MICRO-ONDES « DOUBLE LANCEUR »	57
IV.3. INJECTION DES GAZ ET GÉNÉRATION DE PRÉCURSEURS	58
IV.3.1. RÉPARTITION DE L'YTTRINE DANS LES DÉPÔTS AVEC L'ANCIENNE POUTRE DE DISTRIBUTION DE GAZ	58
IV.3.2. CONCEPTION D'UNE NOUVELLE POUTRE DE DISTRIBUTION DES GAZ	60
IV.3.3. INFLUENCE DES DÉBITS DE GAZ SUR LA RÉPARTITION DE L'YTTRINE	61
IV.4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV	63

CHAPITRE V. ÉTUDE PARAMÉTRIQUE DES CONDITIONS DE DÉPÔT 64

V.1. LES CONDITIONS DE DÉPÔT RETENUES	66
V.2. COMPORTEMENT DES PRÉCURSEURS	67
V.2.1. LE CHLORURE DE ZIRCONIUM : $ZrCl_4$	68
V.2.2. LE TÉTRAMÉTHYLHEPTADIONATE D'YTTRIUM : $Y(THD)_3$	69
V.3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE SUBSTRAT SUR LE RENDEMENT DE DÉPÔT ET SUR LEUR TENEUR EN YTTRINE	71
V.3.1. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DU SUBSTRAT SUR LE RENDEMENT	71
V.3.2. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DU SUBSTRAT SUR LE TAUX D'YTTRINE	72
V.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN $ZrCl_4$ SUR LE RENDEMENT DE DÉPÔT	72
V.5. INFLUENCE DE LA POSITION DU SUBSTRAT SUR LE RENDEMENT DE DÉPÔT	73
V.5.1. POSITION DU SUBSTRAT PAR RAPPORT À L'INJECTION DES GAZ	74

V.5.2. POSITION DU SUBSTRAT PAR RAPPORT AU PLASMA	75
V.6. INFLUENCE DE LA PUISSANCE MICRO-ONDES INJECTÉE	75
V.7. INFLUENCE DE LA PRESSION TOTALE DANS L'ENCEINTE SUR LE RENDEMENT DE DÉPÔT ET SUR LE PLASMA	77
V.7.1. INFLUENCE DE LA PRESSION TOTALE SUR LA VITESSE DES GAZ ET LE RENDEMENT	77
V.7.2. INFLUENCE DE LA PRESSION TOTALE SUR LE PLASMA ET LE RENDEMENT	78
V.8. INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE	79
V.9. CARACTÉRISTIQUES DES SUBSTRATS UTILISÉS	80
V.9.1. LES SUBSTRATS EN ALUMINE FRITTÉE	80
V.9.2. LES SUBSTRATS EN SUPERALLIAGE	80
V.9.3. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SUBSTRATS	80
V.10. SYNTHÈSE SUR LE PROCESSUS DE DÉPÔT MIS EN PLACE DANS LE RÉACTEUR PECVD	81
V.10.1. RÔLE DU PLASMA	81
V.10.2. PROBLÈMES ENGENDRÉS PAR LE PRÉCURSEUR ORGANOMÉTALLIQUE	83
V.10.3. RÔLE DE LA TEMPÉRATURE DU SUBSTRAT	84
V.11. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V	85

CHAPITRE VI. CARACTÉRISTIQUES DES DÉPÔTS PECVD ÉLABORÉS À 500°C, 700°C ET 900°C

VI.1. PROPRIÉTÉS MORPHOLOGIQUES DES DÉPÔTS BRUTS	87
VI.1.1. MORPHOLOGIE DES DÉPÔTS ÉLABORÉS À 500°C	87
VI.1.2. MORPHOLOGIE DES DÉPÔTS ÉLABORÉS À 700°C	90
VI.1.3. MORPHOLOGIE DES DÉPÔTS ÉLABORÉS À 900°C	92
VI.1.4. DÉFAUTS DANS LES DÉPÔTS	96
VI.2. CRISTALLOGRAPHIE DES DÉPÔTS BRUTS	98
VI.2.1. PHASES EN PRÉSENCE DANS LES DÉPÔTS RÉALISÉS À 500°C, 700°C ET 900°C	99
VI.2.2. TEXTURE DES DÉPÔTS PECVD 500°C, 700°C ET 900°C	101
VI.3. ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES DÉPÔTS BRUTS	106
VI.3.1. CONTAMINANTS PRÉSENTS DANS LES DÉPÔTS DE ZIRCON YTTRIÉE	106
VI.3.2. DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN YTRINE DES DÉPÔTS	107
VI.4. POROSITÉ ET RUGOSITÉ DES DÉPÔTS 500°C, 700°C ET 900°C BRUTS	109
VI.4.1. POROSITÉ DES DÉPÔTS BRUTS	109
VI.4.2. RUGOSITÉ DES DÉPÔTS BRUTS	110
VI.5. SYNTHÈSE SUR LA CROISSANCE DES DÉPÔTS PECVD	111
VI.5.1. CAS DES DÉPÔTS PECVD 900°C	111
VI.5.2. CAS DES DÉPÔTS PECVD À BASSE TEMPÉRATURE DE SUBSTRAT	115
VI.6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VI	116

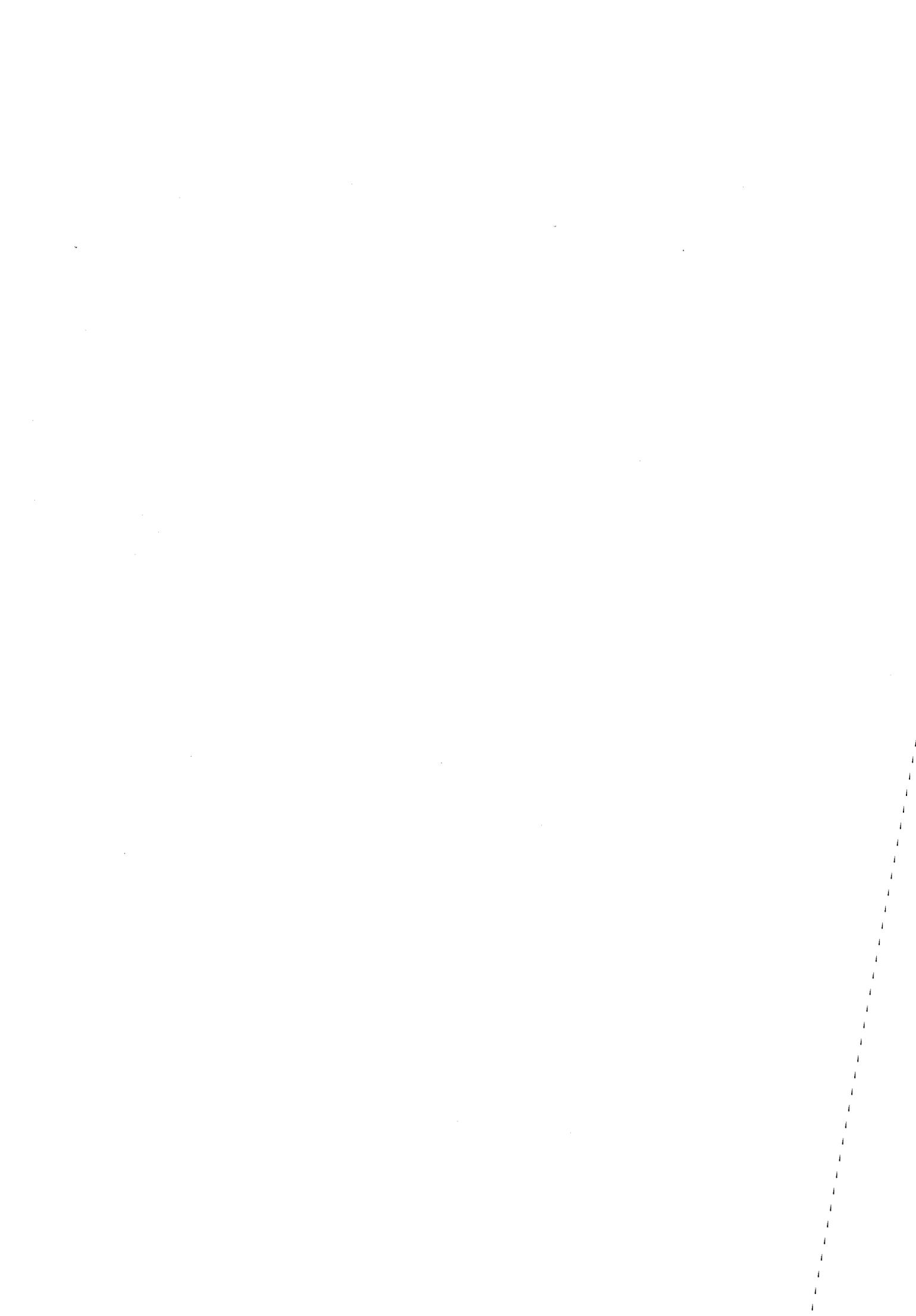
CHAPITRE VII. STABILITÉ ET PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES DÉPÔTS DE ZIRCON YTTRIÉE ÉLABORÉS PAR PECVD **119**

VII.1. STABILITÉ THERMIQUE DE LA MORPHOLOGIE DES DÉPÔTS	120
VII.1.1. ÉVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE 500°C	120
VII.1.2. ÉVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE 700°C	123
VII.1.3. ÉVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE 900°C	125
VII.2. DÉSTABILISATION DE LA PHASE T' À HAUTE TEMPÉRATURE	127
VII.2.1. PHASES EN PRÉSENCE DANS LES DÉPÔTS PECVD 700°C	128
VII.2.2. PHASES EN PRÉSENCE DANS LES DÉPÔTS PECVD 900°C	133
VII.3. SYNTHÈSE SUR LA STABILITÉ THERMIQUE DES DÉPÔTS	138
VII.3.1. STABILITÉ DES MORPHOLOGIES ET ÉVOLUTION DE LA POROSITÉ	138
VII.3.2. NATURE DES PHASES EN PRÉSENCE DANS LES DÉPÔTS	141
VII.3.3. ANALYSE DE PHASES SUR LES DÉPÔTS ÉLABORÉS À 700°C ET À 900°C	144
VII.3.4. CINÉTIQUE DE DÉSTABILISATION DES DÉPÔTS	146
VII.4. PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES DÉPÔTS DE ZIRCON YTTRIÉE	150
VII.4.1. COMPORTEMENT DES DÉPÔTS PECVD 700°C ET 900°C VIS-À-VIS DU CYCLAGE THERMIQUE	150
VII.4.2. CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DES DÉPÔTS PECVD 700°C ET 900°C	154
VII.5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VII	158

CHAPITRE VIII. SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS **160**

ANNEXE I - GÉNÉRALITÉS SUR LES PLASMAS MICRO-ONDES GÉNÉRÉS PAR SYSTÈME « SURFAGUIDE » **166**

ANNEXE II – TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES **174**



LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I. 1 : Puissance spécifique atteinte par les turboréacteurs Pratt & Whitney en fonction de la température des gaz en entrée de turbine [95SOE]. Comparaison avec la puissance maximale théorique.	5
Figure I. 2 : Les différentes générations d'aubes et leurs systèmes de refroidissement, permettant l'utilisation de gaz entrants toujours plus chauds [95SOE]. Actuellement, le refroidissement se fait en interne et par un film en surface.	6
Figure I. 3 : Température maximale d'utilisation des superalliages au cours des trois dernières décennies dans les turboréacteurs Pratt & Whitney [95SOE].	6
Figure I. 4 : Profil de température à la traversée d'une barrière thermique déposée sur une aube.	7
Figure I. 5 : Schéma de principe de la projection plasma.	8
Figure I. 6 : Morphologie caractéristique d'une barrière thermique projetée plasma [00IBE].	9
Figure I. 7 : Morphologie caractéristique d'une barrière thermique EBPVD [00IBE].	9
Figure I. 8 : Schéma de principe d'une enceinte de dépôt EBPVD.	9

CHAPITRE II

Figure II. 1 : Diagramme de phase Zircone-Yttrine, d'après Scott [75SCO]. Dans la zone grisée, il est possible d'observer de la zircone biphasée M+T.	16
Figure II. 2 : Maille cubique.	17
Figure II. 3 : Maille quadratique.	17
Figure II. 4 : Maille monoclinique.	17
Figure II. 5 : Diagramme de phase Zircone-Yttrine, d'après Yashima <i>et al.</i> [96YAS], intégrant les trois phases tétraogonales ainsi que les phases cubiques et monocliniques. Les lignes de transformations de phase lors de refroidissements rapides T_0^{t-m} , T_0^{c-t} et $T_0^{c-t'}$ ou $T_0^{t-t'}$ demandent à être confirmées.	18
Figure II. 6 : Microstructure « herringbone » dans la zircone yttrée à 8 mole%YO _{1,5} [88ING].	19
Figure II. 7 : Schéma de maclage de la microstructure « herringbone » [98KEL].	19
Figure II. 8 : Précipités en lattes de la phase tétraogonale (4 mole%Y ₂ O ₃), observés en champ clair [93SAK].	20
Figure II. 9 : Parois d'antiphase dans le réseau anionique traversant les précipités, observées en champ sombre suivant {112} [93SAK].	20
Figure II. 10 : Schéma expliquant les parois d'antiphase par les fautes dans l'alternance des déplacements des anions lors de la transformation c→t' [93SAK].	20
Figure II. 11 : Forme de l'énergie libre avant, pendant et après une transition de phase du premier ordre et du second ordre.	21
Figure II. 12 : Ligne de la température T ₀ de transition de phase entre c et t' [86LAN].	21
Figure II. 13 : Microstructure « tweed » [91LEL], orientation des précipités suivant <110>.	22
Figure II. 14 : Microstructure « modulée », les précipités sont désorientés de 10° par rapport à <111> [93SAK].	22

Figure II. 15 : Positions relatives des courbes d'énergie libre des phases c et t lors de la transition de phase ($\Delta G_{disp.}$ est le gain en énergie libre dû à la formation de la phase tétragonale [88HEU]).	22
Figure II. 16 : Échantillons à microstructure « modulée » (cercles blancs) dans le domaine biphasé c+t [86SAK].	23
Figure II. 17 : Limites du domaine biphasé c+t calculés (en trait plein), et la spinodale calculée (en pointillés) [91SAK].	23
Figure II. 18 : Croissance des lattes de type 2, 3, 3', 4, 4' et 5' de la phase monoclinique au sein de la microstructure « herringbone » de la phase tétragonale [98KEL].	24
Figure II. 19 : Hystérésis de la température de la transition de phase tétragonale-monoclinique au chauffage et au refroidissement [81SUB].	25
Figure II. 20 : Évolution des paramètres des phases de la zirconne pure avec la température [69PAT].	25
Figure II. 21 : Contrainte à rupture par rapport à la ténacité de diverses céramiques à base de zirconne [85SWA].	26
Figure II. 22 : Domaines de teneur en yttrine des céramiques Y-TZP et YPSZ [00HAN].	26
Figure II. 23 : La ferroélasticité est définie par analogie au ferromagnétisme et à la ferroélectricité, la surface hachurée est proportionnelle à l'énergie dissipée pendant un cycle [98VIK].	27
Figure II. 24 : Disposition dans un grain t' des domaines d'orientation suivant les trois variants [87HEU].	27

CHAPITRE III

Figure III. 1 : Modes de croissance des cristaux. A : Croissance en trois dimensions, modèle Volmer-Weber. B : Croissance en couche puis en îlots, modèle Stranski-Krastanov. C : Croissance en deux dimensions, couche par couche, modèle Franck-van der Merwe. [93JEN]	35.
Figure III. 2 : Allure de l'énergie libre en fonction de la taille des germes pour une croissance 3D.	37
Figure III. 3 : Développement de colonnes dont les faces cristallographiques équivalentes n'ont pas toutes les mêmes vitesses de croissance et qui ne voient pas le flux d'espèces sous le même angle [67DRI].	38
Figure III. 4 : Modèle de croissance de Thornton adapté aux dépôts épais [77THO]. Morphologie des dépôts suivant la température du substrat et la pression dans l'enceinte.	38
Figure III. 5 : Morphologies de dépôts obtenus pour certains cas limites [77THO]. A. Pas de diffusion surfacique, toutes les faces cristallographiques ont la même vitesse de croissance, flux d'espèces aléatoire, donc pas de texture dans le dépôt. B. Pas de diffusion surfacique, certaines faces ayant une croissance plus rapide. C. Diffusion surfacique infinie. D. Diffusion surfacique infinie et regermination périodique. Dans les cas B, C et D, la texture cristallographique est forte.	39
Figure III. 6 : Étapes du processus de dépôt CVD.	40
Figure III. 7 : Profils de la vitesse de gaz, de la température et de la pression partielle au sein de la couche limite d'épaisseur δ (les flèches V, T, P indiquent le sens de leur accroissement). La température T_g est celle du gaz, T_s du substrat, P_g la pression partielle dans le gaz, P_s en surface du substrat et P_{eq} la pression de vapeur saturante [77BRE].	41
Figure III. 8 : Nature des contraintes dans les dépôts suivant la température de substrat en relation avec la température de fusion du matériau déposé [89THO].	42
Figure III. 9 : Schéma du réacteur PECVD ONERA simple lanceur micro-ondes :	43
Figure III. 10 : Pression de vapeur saturante du chlorure de zirconium [87HAN].	44
Figure III. 11 : Tuyère à col sonique utilisée par Chevillard comme injecteur des gaz [97CHE].	46
Figure III. 12 : Dépôt de zirconne pure obtenu à 750°C par Seiberras [94SEI].	46
Figure III. 13 : Dépôt de zirconne yttrée obtenu à 400°C par Chevillard [97CHE].	46

Figure III. 14 : Diagramme de diffraction de rayons X relevé par Chevillard [97CHE] sur un dépôt de zircone yttrée partiellement stabilisée obtenu à 400°C texturé (200)†.	47
Figure III. 15 : Dépôt présentant des accumulations dues à la tuyère à col sonique [97CHE].	47
Figure III. 16 : Section polie d'une zone d'accumulation de dépôt.	47
Figure III. 17 : Plasma Ar/O ₂ obtenu avec l'excitateur simple lanceur (Pinc = 1000 W). La flèche blanche localise l'arrivée du rayonnement micro-ondes sur le tube.	48
Figure III. 18 : Plasma Ar/O ₂ obtenu avec l'excitateur simple lanceur, en présence des deux précurseurs (Pinc = 1000 W).	48
Figure III. 19 : Trace noire retrouvée sur le dépôt quand le plasma est saturé en précurseurs (Pinc = 1000W).	49
Figure III. 20: Épaisseurs relevées sur les dépôts obtenus en configuration simple lanceur (Pinc = 1000 W) suivant la température de substrat.	49
Figure III. 21 : Nature des espèces présentes dans l'atmosphère de dépôt en amont du substrat selon l'activité du plasma en configuration simple lanceur. Cas limites : forte concentration en sous-oxydes de zirconium et d'yttrium, précurseurs non décomposés par le plasma mais présence d'oxygène atomique.	49

CHAPITRE IV

Figure IV. 1 : Schéma du nouveau réacteur PECVD ONERA. Modifications apportées : nouveau système de distribution et d'injection des gaz, intégrant un troisième four (pour explorer de nouvelles compositions de barrières thermiques), système « surfaguide » à deux lanceurs micro-ondes et nouveau porte-substrat de diamètre réduit.	54
Figure IV. 2 : Réacteur PECVD ONERA dernière génération, développé au cours de cette thèse. Sont repérés : les fours de précurseurs, les vannes de by-pass et d'introduction des gaz dans l'enceinte, les hublots permettant de voir l'échantillon pendant dépôt, les lanceurs micro-ondes, le porte-substrat, le système de pompage et de régulation en pression et, derrière cet ensemble, les débitmètres et les bouteilles de gaz purs.	55
Figure IV. 3 : Schéma de principe du nouveau porte-substrat chauffant.	56
Figure IV. 4 : Schéma de la résistance chauffante. A. Pattes pour l'alimentation repliées. B. Vue de dessus, pattes dépliées.	56
Figure IV. 5 : Plasma d'argon pur, vu par le dessous de l'enceinte (débit total 400 sccm, pression 106,4 Pa, puissance micro-ondes 2x1100 W). Le cercle blanc marque le bas de l'enceinte, le rayonnement visible marque les bords du tube en quartz et les flèches les lanceurs micro-ondes.	58
Figure IV. 6 : Plasma 50% argon / 50% oxygène, vu par le dessous de l'enceinte (débit total 800 sccm, pression 106,4 Pa, puissance micro-ondes 2x1100 W).	58
Figure IV. 7 : Dépôt de zircone yttrée de 200 μm élaboré par PECVD sur un disque d'alumine de 20 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur en une heure à 500°C.	58
Figure IV. 8 : Profils de concentration en yttrine obtenus dans les dépôts avec l'ancienne poutre de distribution des flux gazeux (Figure IV. 9) [97CHE]. Les quatre profils ont été mesurés suivant les coupes représentées par des pointillés sur le schéma du substrat. Les cercles montrent la position respective des fours de précurseurs par rapport au substrat et le dégradé de gris la localisation des fortes teneurs en yttrine dans le dépôt. Par rapport au centre de l'échantillon, la variation de la concentration en yttrine est de l'ordre de ±30%.	59
Figure IV. 9 : Répartition des flux de gaz dans l'ancienne poutre de distribution des flux gazeux [97CHE]. Arrivée d'un mélange argon-oxygène dans l'axe d'entrée dans la zone de mélange, cisillant les flux d'argon vecteurs de précurseurs plus faibles.	59

- Figure IV. 10 : Répartition des flux de gaz dans la nouvelle poutre de distribution. Arrivées d'argon-oxygène orientées le plus tangentiellement possible, de manière à créer un vortex mélangeant les flux d'argon vecteurs de précurseurs. 60
- Figure IV. 11 : Profils de concentration en yttrine obtenus dans les dépôts avec la nouvelle poutre de distribution des flux gazeux (Figure IV. 10). Les quatre profils ont été mesurés suivant les coupes représentées par des pointillés sur le schéma du substrat. Les cercles montrent la position respective des fours de précurseurs par rapport au substrat et le dégradé de gris la localisation des fortes teneurs en yttrine dans le dépôt. Par rapport au centre de l'échantillon, la variation de la concentration en yttrine est de l'ordre de $\pm 15\%$. 62

CHAPITRE V

- Figure V. 1 : Taux d'évaporation du $ZrCl_4$ en fonction de la température et du nombre d'utilisations. 68
- Figure V. 2 : Taux d'évaporation du $ZrCl_4$ en fonction du débit d'Argon dans le four. 69
- Figure V. 3 : Logarithme népérien du taux d'évaporation d' $Y(thd)_3$ en fonction de l'inverse de la température (débit d'argon 20 sccm). 70
- Figure V. 4 : Taux d'évaporation d' $Y(thd)_3$ en fonction du débit d'argon dans le four ($T = 166-168^\circ C$). 71
- Figure V. 5 : Rendement de dépôt en fonction de la fraction molaire de $ZrCl_4$ (fraction molaire en $Y(thd)_3$: environ 0,12%). 73
- Figure V. 6 : Rendement de dépôt en fonction de la distance entre la buse d'injection et le substrat (position de l'axe des micro-ondes maintenue 5 mm sous la buse). 74
- Figure V. 7 : Rendement de dépôt et densité électronique du plasma en fonction de la distance entre l'axe des micro-ondes et le substrat (distance 53 mm avec la buse d'injection). 75
- Figure V. 8 : Rendement de dépôt en fonction de la fraction molaire en $ZrCl_4$ et de la puissance micro-ondes injectée dans le plasma. 76
- Figure V. 9 : Rendement de dépôt en fonction du rapport entre le débit total de gaz et la pression, proportionnel à la vitesse du gaz entrant dans l'enceinte. 78
- Figure V. 10 : Rendement de dépôt en fonction de la pression maintenue dans l'enceinte, à vitesse de gaz constante pour deux pressions partielles d'oxygène. 79
- Figure V. 11 : Profil en épaisseur d'un dépôt $500^\circ C$ élaboré sur substrat en plan incliné, dirigé vers l'un des lanceurs micro-ondes. 82
- Figure V. 12 : Profil en épaisseur d'un dépôt $500^\circ C$ élaboré sur substrat en plan incliné, dirigé perpendiculairement aux lanceurs micro-ondes. 82

CHAPITRE VI

- Figure VI. 1 : Coupe polie d'un échantillon $500^\circ C$. 87
- Figure VI. 2 : Fractographie du sommet des colonnes d'un échantillon $500^\circ C$. 87
- Figure VI. 3 : Fractographie du pied des colonnes d'un échantillon $500^\circ C$. 88
- Figure VI. 4 : Détail de la surface latérale d'une colonne $500^\circ C$. Les petits points blancs au bout des barbules sont des grains Au-Pd ayant servi à métalliser le dépôt. 88
- Figure VI. 5 : Surface d'un dépôt $500^\circ C$ montrant les dômes, tels que rapportés par Movchan *et al* [69MOV]. 88
- Figure VI. 6 : Fractographie du sommet de têtes de colonnes $500^\circ C$ montrant les grains formant les colonnes en coupe et en surface. 88

Figure VI. 7 : Détail d'un dôme d'une colonne 500°C.	89
Figure VI. 8 : Grains fins formant un dôme en surface.	89
Figure VI. 9 : Coupe polie d'un dépôt 700°C.	90
Figure VI. 10 : Fractographie d'un dépôt 700°C.	90
Figure VI. 11 : Détail du pied des colonnes d'un dépôt 700°C.	90
Figure VI. 12 : Détail du haut des colonnes d'un dépôt 700°C.	90
Figure VI. 13 : Surface d'un dépôt 700°C.	91
Figure VI. 14 : Détail de la surface en tuiles enchevêtrées d'un dépôt 700°C.	91
Figure VI. 15 : Détail d'une tête de colonne d'un dépôt 700°C.	91
Figure VI. 16 : Fractographie montrant les fines barbules à la surface des colonnes.	91
Figure VI. 17 : Section polie d'un dépôt 900°C.	92
Figure VI. 18 : Fractographie d'un dépôt 900°C.	92
Figure VI. 19 : Section polie d'un dépôt 900°C de 200 μ m d'épaisseur.	92
Figure VI. 20 : Détail d'une tête pyramidale bien définie d'une colonne 900°C, montrant la croissance des barbules au fur et à mesure de l'élargissement de la tête.	92
Figure VI. 21 : Surface d'un dépôt 900°C.	93
Figure VI. 22 : Détail des pieds des colonnes d'un dépôt 900°C.	93
Figure VI. 23 : Détail des colonnes facettées obtenues à 900°C.	93
Figure VI. 24 : Détail de la surface d'une des faces de la tête d'une colonne 900°C, le sommet étant situé à droite sur le cliché.	93
Figure VI. 25 : Détail d'une colonne de dépôt 900°C brut fissurée à mi-hauteur, montrant la disposition des barbules à son pourtour.	94
Figure VI. 26 : Coupe polie à mi-épaisseur d'une colonne d'un dépôt 900°C recuit 2 h à 1100°C présentant des barbules en surface et un cœur de colonne dense.	94
Figure VI. 27 : Coupe polie d'une colonne d'un dépôt 900°C brut présentant des barbules en surface, un cœur de colonne plutôt dense et deux défauts le long de la direction de croissance.	94
Figure VI. 28 : Détail de la surface d'une colonne 900°C montrant des colonnes secondaires et leurs barbules respectives.	94
Figure VI. 29 : Têtes de colonnes d'un dépôt 900°C montrant de germes secondaires sur leurs faces (dépôt traité 100 h à 1200°C).	95
Figure VI. 30 : Détail d'un germe pyramidal né sur une face d'une tête de colonne 900°C (dépôt traité 100h à 1300°C).	95
Figure VI. 31 : Surface d'un dépôt EBPVD de zircone yttriée partiellement stabilisée traité thermiquement jusqu'à l'apparition de fissures dans le dépôt [01ZHU].	96
Figure VI. 32 : Excroissance dans un dépôt 900°C traités 100 h à 1200°C.	97
Figure VI. 33 : Détail du pied de l'excroissance.	97
Figure VI. 34 : Section polie d'une excroissance dans un dépôt 900°C (traité 2 h à 1100°C).	97
Figure VI. 35 : Section polie d'un dépôt 500°C montrant les trous laissés par des excroissances décollées (traité 10 h à 1300°C).	97
Figure VI. 36 : Dépôt 500°C de mauvaise qualité présentant peu de colonnes.	98
Figure VI. 37 : Dépôt 900°C dont les colonnes sont mal définies à partir d'une certaine épaisseur.	98
Figure VI. 38 : Haut des colonnes d'un dépôt de zircone pure élaboré à 900°C, montrant des barbules nettement plus grossières.	98

Figure VI. 39 : Diagrammes de diffraction obtenus en géométrie θ - 2θ sur des dépôts PECVD de zircone yttrée partiellement stabilisée à 8 mole%YO _{1,5} élaborés à 500°C et à 900°C, ainsi que d'un dépôt à 5 mole%YO _{1,5} élaboré à 700°C.	100
Figure VI. 40 : Figure de pôle (200) d'un dépôt 500°C brut, caractéristique d'une texture de fibre suivant [200] (voir texte).	102
Figure VI. 41 : Figure de pôle {111} d'un dépôt 500°C brut, caractéristique d'une texture de fibre suivant [200] (voir texte).	102
Figure VI. 42 : Figure de pôle (200) d'un dépôt 700°C brut, caractéristique d'une texture de fibre suivant [200], ayant deux orientations possibles (voir texte).	103
Figure VI. 43 : Figure de pôle {111} d'un dépôt 700°C brut, caractéristique d'une texture de fibre suivant [200], ayant deux orientations possibles (voir texte).	103
Figure VI. 44 : Figure de pôle {111} d'un dépôt 900°C brut, caractéristique d'une texture de fibre suivant [200] (voir texte).	104
Figure VI. 45 : Schéma explicatif montrant que deux triangles semblables appuyés l'un contre l'autre, par la base de l'un d'entre eux, font que l'un des côtés du second est parallèle à la base du premier.	105
Figure VI. 46 : Figure de pôle {111} d'un dépôt EBPVD de zircone yttrée partiellement stabilisée texturé suivant [200] pour une arrivée du flux des espèces normale au substrat [96OET].	105
Figure VI. 47 : A. Diagramme EBSD d'un dépôt colonnaire de zircone yttrée élaboré à 900°C, montrant les zones de la coupe polie dont les plans (200) sont normaux à la surface (en noir) ou plus ou moins désorientés jusqu'à 9° par rapport à la normale (en gris clair). B. Image des colonnes correspondantes.	112
Figure VI. 48 : Schéma de la croissance dendritique d'une petite colonne d'un dépôt YFSZ [96MAC].	113
Figure VI. 49 : Surface de colonnes d'un dépôt 900°C YPSZ recuit 100 heures à 1100°C, montrant une répartition en strates des barbules autour de la colonne, soulignées par les traits blancs.	113
Figure VI. 50 : Schéma représentatif de la croissance d'une face d'une tête de colonne PECVD 900°C. Entre les instants t et $t+dt$, les barbules et les marches les plus proches du sommet de la colonne ont coalescé, ne laissant que les barbules à la périphérie.	113
Figure VI. 51 : Profil en épaisseur d'un dépôt 500°C élaboré sur substrat en calotte sphérique, montrant des colonnes perpendiculaires à la surface du substrat.	114

CHAPITRE VII

Figure VII. 1 : Surface d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1100°C.	121
Figure VII. 2 : Détail de la surface d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1100°C, montrant l'apparition de grains et de pores au sein des colonnes.	121
Figure VII. 3 : Détail des grains et de la porosité apparus au sein des colonnes lors d'un recuit de 100 h à 1100°C d'un dépôt 500°C.	121
Figure VII. 4 : Détail de la surface latérale des colonnes d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1100°C.	121
Figure VII. 5 : Fractographie d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1100°C montrant la répartition des pores dans les colonnes.	121
Figure VII. 6 : Section polie d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1100°C, montrant la répartition de la porosité au sein des colonnes.	121
Figure VII. 7 : Détail de la surface d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1300°C, montrant des grains de l'ordre de 0,5 μm et l'absence de porosité au sein des colonnes.	122
Figure VII. 8 : Surface d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1300°C.	122
Figure VII. 9 : Surface d'un dépôt 700°C recuit 100 h à 1100°C, montrant quelques fissures naissantes.	123

Figure VII. 10 : Détail de la surface d'un dépôt PECVD 700°C recuit 100 h à 1100°C, montrant la diminution du nombre global de plaquettes enchevêtrées.	123
Figure VII. 11 : Surface d'un dépôt PECVD 700°C recuit 100 h à 1300°C, montrant les fissures se propageant entre des amas de paquets de colonnes.	124
Figure VII. 12 : Détail de la surface d'un paquet de colonnes 700°C recuit 100 h à 1300°C, montrant la fusion des têtes de colonnes en plaquettes.	124
Figure VII. 13 : Fractographie d'un dépôt PECVD 700°C recuit 100 h à 1100°C montrant la répartition des pores dans les colonnes.	124
Figure VII. 14 : Détail de la surface des colonnes d'un dépôt PECVD 700°C recuit 100 h à 1100°C.	124
Figure VII. 15 : Détail de la surface d'un paquet de colonnes 700°C recuit 100 h à 1400°C.	125
Figure VII. 16 : Fractographie d'un dépôt PECVD 700°C recuit 100 h à 1400°C, montrant l'intérieur d'une colonne contenant de la porosité enfermée.	125
Figure VII. 17 : Surface d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 h à 1300°C.	125
Figure VII. 18: Détail de la surface d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 h à 1100°C, montrant les têtes de colonnes.	125
Figure VII. 19 : Détail d'une tête de colonne de dépôt PECVD 900°C recuit 100 heures à 1100°C, montrant les barbules frittées.	126
Figure VII. 20 : Détail de têtes de colonnes de dépôt PECVD 900°C recuit 100 heures à 1300°C, montrant les vestiges de barbules.	126
Figure VII. 21 : Section polie d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 heures à 1200°C.	126
Figure VII. 22 : Section polie d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 heures à 1300°C [00PRE].	126
Figure VII. 23 : Surface d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 h à 1400°C.	127
Figure VII. 24 : Détail de la surface d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 h à 1400°C, montrant l'absence des têtes de colonnes.	127
Figure VII. 25 : Fractographie d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 heures à 1400°C.	127
Figure VII. 26 : Détail de têtes de colonne de dépôt PECVD 900°C recuit 100 heures à 1400°C.	127
Figure VII. 27 : Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 700°C de zircone yttriée à 6 mole%YO _{1,5} traité pendant 125 h, 250 h, 500 h et 1000 h à 1100°C.	129
Figure VII. 28: Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 700°C de zircone yttriée à 6 mole%YO _{1,5} traité pendant 100 h, 200 h, 500 h et 1000 h à 1200°C.	130
Figure VII. 29: Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 700°C de zircone yttriée à 6,5 mole%YO _{1,5} traité pendant 25 h, 50 h et 100 h à 1300°C.	131
Figure VII. 30: Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 700°C de zircone yttriée à 6,5 mole%YO _{1,5} traité pendant 20 h, 50 h et 100 h à 1400°C.	133
Figure VII. 31: Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 900°C de zircone yttriée à 6 mole%YO _{1,5} traité pendant 125 h, 250 h, 500 h et 1000 h à 1100°C.	134
Figure VII. 32: Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 900°C de zircone yttriée à 6 mole%YO _{1,5} traité pendant 100 h, 200 h, 500 h et 1000 h à 1200°C [01DRA].	135
Figure VII. 33: Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 900°C de zircone yttriée à 7 mole%YO _{1,5} traité pendant 25 h, 50 h et 100 h à 1300°C.	136
Figure VII. 34: Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 900°C de zircone yttriée à 7 mole%YO _{1,5} traité pendant 20 h, 50 h et 100 h à 1400°C.	137
Figure VII. 35 : Section polie de colonnes d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 h à 1100°C.	140
Figure VII. 36 : Section polie de colonnes d'un dépôt PECVD 700°C recuit 100 h à 1100°C, montrant la répartition de la porosité fermée au sein d'une colonne.	140

Figure VII. 37 : Désommatation d'un diagramme de diffraction X d'un dépôt PECVD 900°C à 6 mole%YO _{1,5} , très texturé suivant [100], après un recuit de 200 heures à 1200°C. La fraction molaire de la phase t' est estimée à 38%, celle de t à 53% et celle de t ₁ ' à 9%.	142
Figure VII. 38 : Domaine de composition et de températures couvert par les échantillons PECVD 700°C et 900°C étudiés, au cœur de la spinodale définie par Sakuma <i>et al.</i> [93SAK].	143
Figure VII. 39 : Figure de pôle suivant le pic (400) de la phase t d'un dépôt 900°C traité 50 h heures à 1400°C, identique à celle présentée par la phase t ₁ '.	144
Figure VII. 40 : Figure de pôle suivant les pics {400} de la phase t ₁ ' d'un dépôt 900°C traité 50 h heures à 1400°C, identique à celle présentée par la phase t.	144
Figure VII. 41 : Fraction molaire de la phase t ₁ ' en fonction de la durée du traitement à 1100°C et 1200°C pour les dépôts PECVD 700°C et 900°C [01DRA].	146
Figure VII. 42 : Fraction molaire de la phase t' en fonction de la durée du traitement à 1100°C et 1200°C pour les dépôts PECVD 700°C et 900°C [01DRA].	147
Figure VII. 43 : Fraction molaire de la phase t ₁ ' en fonction de la durée du traitement à 1300°C et 1400°C pour les dépôts PECVD 700°C et 900°C [01DRA].	148
Figure VII. 44 : Fraction molaire de la phase t' en fonction de la durée du traitement à 1300°C et 1400°C pour les dépôts PECVD 700°C et 900°C [01DRA].	148
Figure VII. 45 : Surface oxydée d'un pion de cyclage préoxydé 4 heures à 1100°C, montrant les surfaces métalliques claires apparaissant par rupture de l'oxyde (sombre) aux joints de grains.	152
Figure VII. 46 : Détail des surfaces métalliques dégagées par la rupture de l'oxyde, montrant la forte densité surfacique des cavités apparues à l'interface métal-oxyde.	152
Figure VII. 47 : Couche d'alumine en surface de (Ni,Pt)Al, montrant des grains cellulaires de 1 à 2 μm caractéristiques de la phase α.	153
Figure VII. 48 : Surface du substrat après arrachage de la barrière thermique, montrant surtout des empreintes de grains d'alumine α sur le métal et quelques cavités (cerclés de blanc) [01DRA].	153
Figure VII. 49 : Dépôt PECVD 900°C (B) sur lequel s'est fait l'une des mesures de diffusivité thermique.	156

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE V

Tableau V. 1 : Conditions opératoires de dépôt standard.	67
Tableau V. 2 : Ratios χ , taux d'yttrine dans le dépôt sur taux d'yttrine calculé à partir des masses de précurseurs évaporées, mesurés en configuration simple et double injection micro-ondes.	72
Tableau V. 3 : Caractéristiques physiques des substrats utilisés, comparaison avec celles de la zircone yttrée à 8 mole%YO _{1,5} .	81

CHAPITRE VI

Tableau VI. 1 : Intensités comparées des raies DRX suivant la température de dépôt (épaisseur 80 μ m environ) et de celles indiquées dans la fiche JCPDS-ICDD n°17-923.	100
Tableau VI. 2 : Taille des domaines diffractants selon la température de substrat.	100
Tableau VI. 3 : Pourcentages atomiques comparés des éléments-traces dans les dépôts bruts en fonction de la température de substrat, obtenus dans cette étude et par Chevillard [97CHE] (analyse PIXE et NRA).	107
Tableau VI. 4 : Pourcentages massiques d'yttrine relevés par PIXE, XRF, DRX et microsonde dans un même dépôt pour chacune des trois températures de substrat 500°C, 700°C et 900°C.	108
Tableau VI. 5: Porosité ouverte ϵ_o , fermée ϵ_f et totale ϵ_{tot} des différentes morphologies brutes 500°C, 700°C et 900°C et après recuit court à 1100°C, par la méthode de trois pesées et mesure des épaisseurs par microscopie.	109
Tableau VI. 6 : Rugosité mesurée sur les dépôts bruts.	110

CHAPITRE VII

Tableau VII. 1 : Évolution de la taille des grains composant les colonnes des dépôts 500°C et des espaces intercolonnaires avec les traitements thermiques [01PRE].	122
Tableau VII. 2 : Évolution de la largeur des colonnes composant les paquets formant les dépôts PECVD 700°C et des fissures dans le dépôt après traitements thermiques [01PRE].	123
Tableau VII. 3 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 700°C à 6 mole%YO _{1,5} traité pendant 125 h, 250 h, 500 h et 1000 h à 1100°C.	129
Tableau VII. 4 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 700°C 6 mole%YO _{1,5} traité pendant 100 h, 200 h, 500 h et 1000 h à 1200°C.	130
Tableau VII. 5 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 700°C à 6,5 mole%YO _{1,5} traité pendant 25 h, 50 h et 100 h à 1300°C.	132
Tableau VII. 6 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 700°C à 6,5 mole%YO _{1,5} traité pendant 20 h, 50 h et 100 h à 1400°C.	133
Tableau VII. 7 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 900°C à 6 mole%YO _{1,5} traité pendant 125 h, 250 h, 500 h et 1000 h à 1100°C.	134
Tableau VII. 8 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 900°C à 6 mole%YO _{1,5} traité pendant 100 h, 200 h, 500 h et 1000 h à 1200°C.	136
Tableau VII. 9 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 900°C à 7 mole%YO _{1,5} traité pendant 25 h, 50 h et 100 h à 1300°C.	137

Tableau VII. 10 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 900°C à 7 mole%YO _{1,5} traité pendant 20 h, 50 h et 100 h à 1300°C.	138
Tableau VII. 11 : Porosité ouverte ϵ_o , fermée ϵ_f et totale ϵ_{tot} des dépôts PECVD 700°C et 900°C de zircone YPSZ traités à 1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C, par la méthode de trois pesées.	139
Tableau VII. 12 : Rugosité (Ra) des dépôts PECVD 700°C et 900°C traités à 1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C.	140
Tableau VII. 13 : Conditions de préoxydation des pions de cyclage, nature du sablage, température de la pièce, durée de l'oxydation et le nombre de répétitions de cette dernière.	151
Tableau VII. 14 : Nombre de cycles effectués par les barrières PECVD élaborées à 700°C et 900°C.	152
Tableau VII. 15 : Valeurs des chaleurs massiques de la zircone yttrée partiellement yttrée (valeurs moyennes indiquées dans les publications [99AZZ]) et des superalliages.	155
Tableau VII. 16 : Diffusivité et conductivité thermiques des dépôts PECVD 700°C et 900°C, comparaison à une barrière thermique EBPVD standard. [01DRA]	156





INTRODUCTION

Les barrières thermiques sont des revêtements céramiques pour aubages de turbomachines qui permettent d'augmenter les performances des moteurs par accroissement de la température des gaz de combustion et/ou réduction des flux d'air de refroidissement (Chapitre I).

Elles sont constituées d'une sous-couche métallique assurant la protection contre l'oxydation et la corrosion, elle-même revêtue de zircon partiellement stabilisée à l'yttrine (Chapitre II). Ce revêtement céramique réfractaire (de faible conductivité thermique) est actuellement réalisé industriellement soit par projection par torche plasma, soit par dépôt physique en phase vapeur, appelé EBPVD, pour Electron Beam Physical Vapour Deposition (Chapitre I). Ce dernier procédé est préféré car la structure colonnaire des dépôts obtenus est à l'origine d'une longévité fortement accrue des barrières thermiques en comparaison de ceux réalisés par projection plasma, pour lesquels les fissures générées dans la céramique par les contraintes thermiques se propagent facilement le long des interfaces entre gouttelettes projetées. Toutefois, ces deux procédés ont l'inconvénient majeur d'être directionnels, ce qui pose de nombreux problèmes pour revêtir des pièces de forme complexe comme les aubes.

L'ONERA, avec le soutien financier de la DGA, et en relation avec plusieurs industriels (groupe SNECMA), développe depuis plusieurs années une technique alternative : le Dépôt Chimique en Phase Vapeur assisté par Plasma Micro-ondes, appelée plus couramment MPECVD, pour Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (Chapitre III), pour réaliser des revêtements similaires à ceux obtenus par EBPVD à une vitesse de dépôt suffisamment élevée pour être industrialisable (environ 200 $\mu\text{m}/\text{h}$).

Les réactifs gazeux (oxygène, composé organométallique, chlorure métallique) passent dans un plasma généré par une décharge micro-ondes (2,45 GHz, 2 kW), qui active les réactions chimiques devant avoir lieu entre elles pour permettre la formation d'un dépôt de zircone yttriné en surface du substrat chauffé à des vitesses de dépôt plus élevées que pour la CVD classique. Les procédés CVD sont potentiellement moins directionnels, car les espèces à déposer peuvent être amenées en surface de zones de la pièce inaccessibles au flux direct grâce au contrôle exercé sur l'écoulement des gaz. Par ailleurs, les techniques de dépôt chimique en phase vapeur sont connues pour engendrer aussi des morphologies colonnaires des dépôts et, a priori, des coûts d'investissement et de fonctionnement inférieurs à ceux particulièrement élevés consentis pour l'EBPVD.

Les études antérieures, en particulier deux thèses (soutenues en 1994 et 1997), ont abouti à la mise au point d'un réacteur permettant effectivement l'obtention de dépôts colonnaires de zircon, d'yttrine et de zircone yttriné sur substrats plans à des vitesses de l'ordre de 60 à 80 $\mu\text{m}/\text{h}$ (Chapitre III), et de procéder à leur première caractérisation (structure cristallographique, composition chimique, morphologie, ...). Le réacteur réalisé a montré toutes les potentialités de la technologie de dépôt chimique assisté par plasma. Néanmoins, il souffre au début de cette étude de plusieurs lacunes qui ne permettaient pas de le placer définitivement comme un procédé alternatif incontestable pour les industriels. Quelques améliorations ont donc été apportées à ce réacteur de dépôt grâce aux leçons tirées des travaux antérieurs (Chapitre IV).

Dans la continuité des études déjà réalisées, le travail de recherche présenté dans ce manuscrit consiste à étudier de manière détaillée la microstructure des trois morphologies de dépôt obtenues, respectivement, à des températures de substrat de 500°C, 700°C et 900°C (Chapitre VI), ainsi que leur stabilité vis-à-vis de traitements à haute température (Chapitre VII). Ce travail a contribué à la compréhension des processus mis en jeu lors de la croissance des revêtements et

permis d'établir les conditions de dépôt optimales pour obtenir des dépôts ayant les propriétés physiques et chimiques requises (structure cristallographique, morphologie colonnaire, densité, adhérence, ...) (Chapitre V).

Les morphologies 700°C et 900°C ont été retenues pour les applications hautes températures, car ces dépôts sont peu altérés par le frittage inévitable dans de telles conditions (Chapitre VII). L'étude systématique de l'évolution de la cristallographie avec les traitements thermiques (de 1100°C à 1400°C) a alors été entreprise sur ces dépôts de manière à déterminer la vitesse de désstabilisation de la phase quadratique métastable qui est obtenue (et souhaitée pour ses bonnes propriétés thermomécaniques) pour des teneurs en yttrine de l'ordre de 6 à 8 mole%YO_{1,5}.



Chapitre I. CONTEXTE DE LA THÈSE

I.1. CONTEXTE INDUSTRIEL ET CONCEPT DE « BARRIÈRE THERMIQUE »

Dans un souci d'amélioration constante du rendement et du rapport poids-puissance des turbomachines utilisées dans l'aéronautique, les motoristes industriels souhaitent pouvoir augmenter la température de fonctionnement des turboréacteurs (Figure I. 1). Les aubages des turbines haute pression, voyant directement le flux de gaz chauds issus de la chambre de combustion, sont soumis à de très fortes contraintes thermomécaniques. Pour fixer les idées, la simple force centrifuge exercée en bout d'une aube mobile est équivalente à environ 70 kN [95SOE].

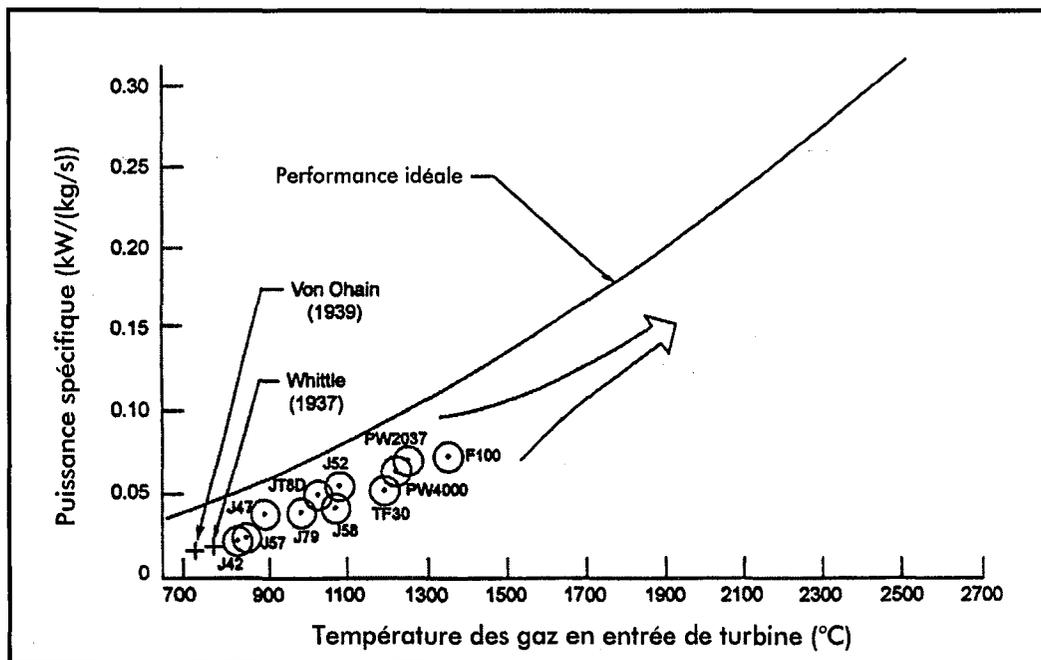


Figure I. 1 : Puissance spécifique atteinte par les turboréacteurs Pratt & Whitney en fonction de la température des gaz en entrée de turbine [95SOE]. Comparaison avec la puissance maximale théorique.

Or, malgré plusieurs décennies de progrès en métallurgie, permettant un gain en température de fonctionnement de l'ordre de 4°C par an (Figure I. 2), ainsi qu'en systèmes de refroidissement internes aux aubes (Figure I. 3), on approche dangereusement de la température de fusion des superalliages. Pour une température des gaz chauds entrants de l'ordre de 1700°C, la température de surface des pièces métalliques équivaut de nos jours à 85% de celle de fusion des alliages. Depuis le milieu des années 80, plus aucune avancée majeure n'a véritablement été obtenue.

Au milieu des années 60, est apparu le concept de « barrière thermique ». Il s'agit de déposer un revêtement d'un matériau peu conducteur de la chaleur en surface de la pièce métallique à protéger. Cette isolation thermique peut être utilisée de plusieurs manières. La température de fonctionnement, et donc celle des gaz entrant dans la turbine, peut être rehaussée dans les mêmes proportions, ce qui permet un gain en rendement et en puissance du turboréacteur. Il est possible aussi de réduire le refroidissement interne de la pièce qui pose des problèmes d'usinage et de perturbations aérodynamiques de l'écoulement au sein de la turbine. Enfin, en conservant la même température de gaz, la température des aubes est réduite et la longévité des pièces augmentée.

considérablement. Une combinaison de ces trois options est souvent le choix fait par les constructeurs.

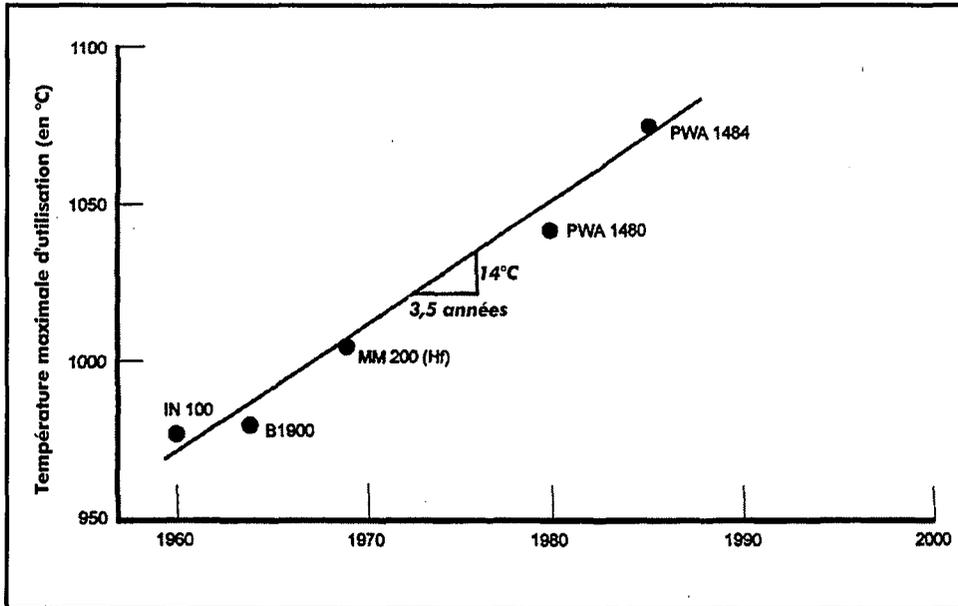


Figure 1. 2 : Les différentes générations d'aubes et leurs systèmes de refroidissement, permettant l'utilisation de gaz entrants toujours plus chauds [95SOE]. Actuellement, le refroidissement se fait en interne et par un film en surface.

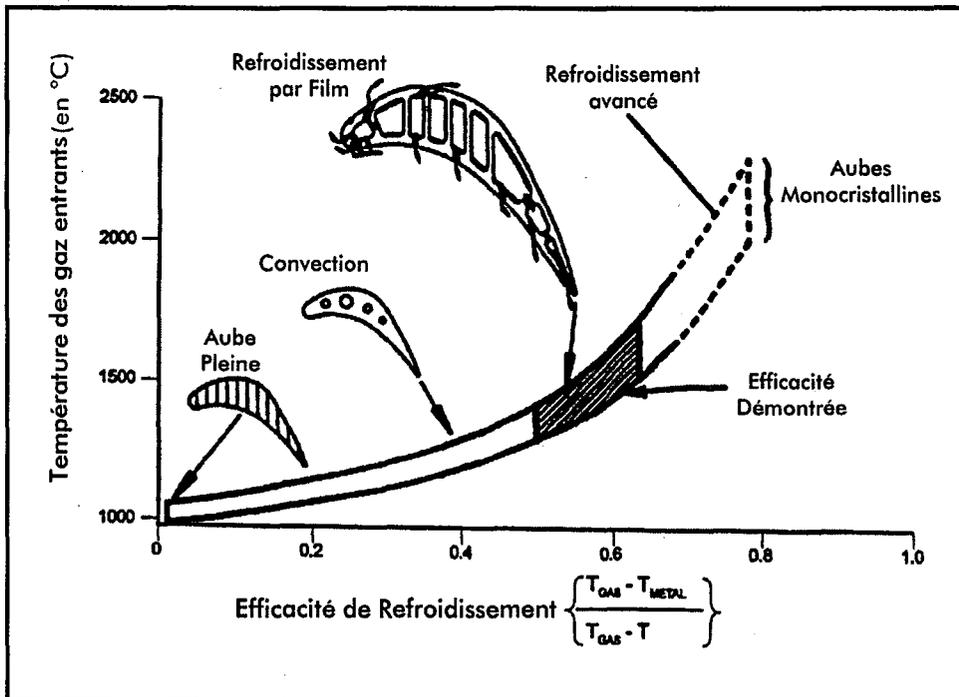


Figure 1. 3 : Température maximale d'utilisation des superalliages au cours des trois dernières décennies dans les turboréacteurs Pratt & Whitney [95SOE].

Les céramiques sont des matériaux mauvais conducteurs de la chaleur. Par contre, il est particulièrement délicat de faire adhérer une céramique sur un substrat métallique. Les coefficients de dilatation thermique sont très différents, ce qui engendre des contraintes à l'interface particulièrement élevées. C'est un défi technologique extrêmement difficile à relever, car la température des pièces de la turbine change souvent suivant les régimes moteurs imposés, multipliant les variations d'intensité de la contrainte exercée par le substrat.

La céramique utilisée pour les barrières thermiques est la zircone yttrée partiellement stabilisée à 6-8 mole% $\text{YO}_{1,5}$ ¹ parce qu'elle possède un coefficient de dilatation élevé, proche de celui des alliages, et que ses propriétés mécaniques sont exceptionnelles pour une céramique (§ II.2). Cet oxyde ne protège aucunement l'alliage métallique de l'oxydation à haute température, la zircone yttrée étant même un conducteur ionique par son réseau de lacunes anioniques. C'est pourquoi le concept de barrière thermique englobe aussi un pré-dépôt d'alliage aluminifère sous la couche céramique. Cet alliage (MCrAlY , $\text{M} = \text{Ni}$ et/ou Co , ou encore Aluminure de Nickel modifié platine $(\text{Ni,Pt)Al}$) forme au-dessus de 1000°C une couche uniforme d'alumine α dense et relativement étanche à l'oxygène. Cette couche ralentit considérablement l'oxydation du superalliage. Le dépôt d'aluminifère est appelé « sous-couche » ou « couche de liaison ».

Dans un premier temps, cette technologie a été appliquée seulement aux pièces fixes (carters de chambre de combustion par exemple) où la perte d'une partie de la barrière ne compromettrait pas l'intégrité de la pièce. Par la suite, il a été envisagé de revêtir les aubes des turbomachines également. Un autre problème se pose alors. Cette barrière (céramique et sous-couche) ne servant pas à la tenue mécanique de l'aube, il constitue un poids mort contribuant aux contraintes exercées sur l'aube et sur le disque mobile, portant généralement entre 50 et 70 aubes. Il est donc impératif que les barrières thermiques sur les aubes mobiles soient les plus fines possibles. Le gain en température attribué à une barrière thermique en zircone yttrée de l'ordre de $200\ \mu\text{m}$ d'épaisseur est d'environ 100 à 150°C (Figure I. 4) [97MAR], ce qui est équivalent aux trois dernières décennies de recherche en métallurgie.

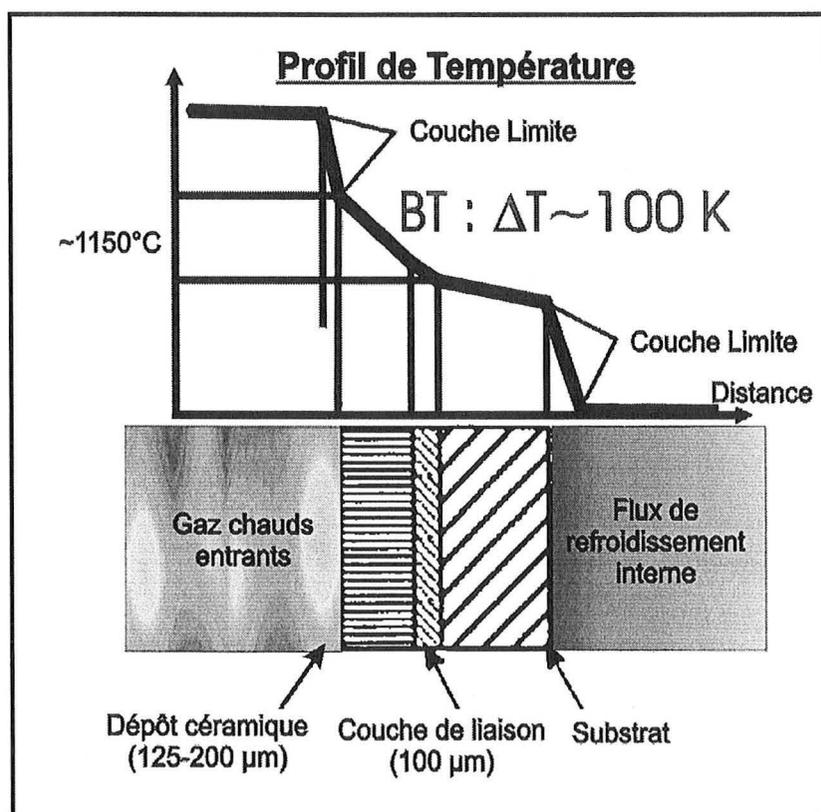


Figure I. 4 : Profil de température à la traversée d'une barrière thermique déposée sur une aube.

Si l'on veut tenir compte désormais de l'effet d'écran thermique de la barrière dans la prévision de la longévité de la pièce protégée, il est alors nécessaire de connaître très exactement sa

¹ On trouve dans l'annexe II un tableau qui permet d'effectuer les conversions entre les diverses expressions de la teneur en yttrine de la zircone (mole% $\text{YO}_{1,5}$, mole% Y_2O_3 et masse% Y_2O_3).

propre durée de vie. Sa desquamation prématurée est en effet, dans le cas des aubes mobiles, particulièrement critique pour leur intégrité. Le défi technologique consiste donc aussi à élaborer des barrières thermiques dont le vieillissement soit reproductible.

I.2. TECHNIQUES INDUSTRIELLES DE DÉPÔT DE ZIRCONÈ À VITESSES ÉLEVÉES

À proprement parler, il n'existe que deux techniques de dépôt utilisées par les industriels pour l'élaboration de barrières thermiques : la projection plasma (PS, pour « Plasma Spraying ») et le dépôt physique en phase vapeur avec une évaporation sous faisceau d'électrons (EBPVD, pour « Electron Beam Physical Vapour Deposition »).

D'autres techniques existent pour l'élaboration de dépôts de zircono yttrée, mais elles sont soit limitées par leurs faibles vitesses de dépôt, incompatibles avec les exigences des industriels, soit encore au stade du développement.

I.2.1. Projection par torche plasma

C'est la première technique utilisée pour l'élaboration de barrières thermiques. Elle présente l'avantage de combiner faible coût de fonctionnement et très hautes vitesses de dépôt (plusieurs millimètres par heure). Cela consiste à faire fondre une poudre du matériau à déposer dans une torche plasma qui propulse alors les gouttelettes fondues sur la pièce à revêtir (Figure I. 5).

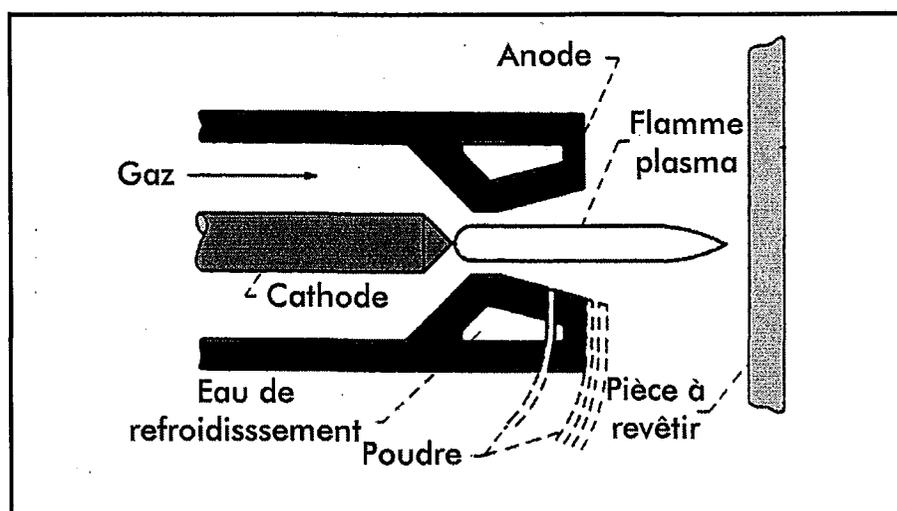


Figure I. 5 : Schéma de principe de la projection plasma.

Il en résulte une morphologie de dépôt lamellaire très caractéristique, faite de gouttelettes écrasées enfermant entre elles une porosité globalement parallèle à la surface (Figure I. 6). Les gouttelettes présentent aussi tout un réseau de fissures dues à la trempe qu'elles ont subie au moment de leur impact sur la pièce. La conductivité thermique des dépôts de zircono yttrée partiellement stabilisée est basse (environ $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), car l'orientation de la porosité interlamellaire s'oppose à la propagation du flux de chaleur vers la pièce [99POU].

Cette technique est utilisée pour revêtir les chambres de combustion, où l'on peut déposer de fortes épaisseurs, mais n'est pas bien adaptée aux aubes, car la morphologie lamellaire favorise la desquamation de la barrière. La résistance à l'érosion par des particules ingérées par la turbomachine et la résistance au cyclage thermique (variation des contraintes imposées par le substrat métallique par changement de température de ce dernier) est médiocre. Au début des an-

nées 80, une température de 900°C semble être une limite pour l'utilisation de ces dépôts [82LEV]. Toutefois, ce type de revêtement est en constante amélioration.

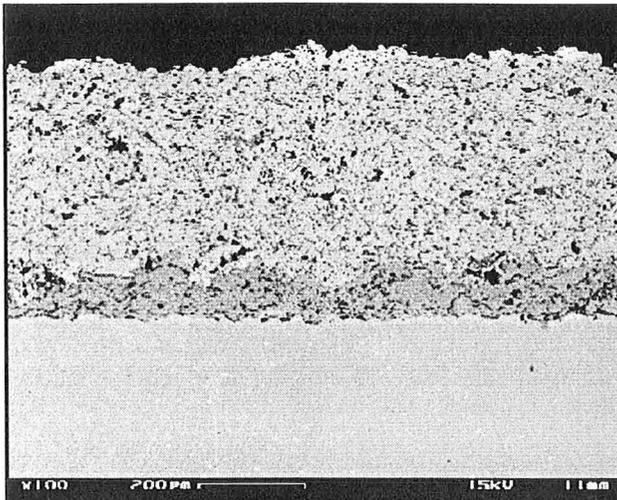


Figure I. 6 : Morphologie caractéristique d'une barrière thermique projetée plasma [OOIBE].

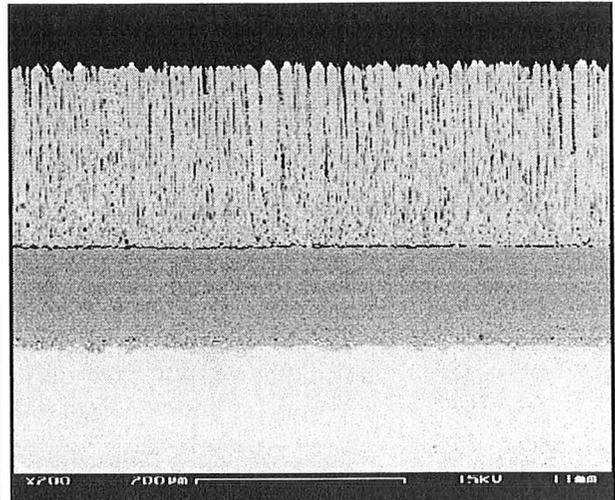


Figure I. 7 : Morphologie caractéristique d'une barrière thermique EBPVD [OOIBE].

1.2.2. Dépôt physique en phase vapeur EBPVD

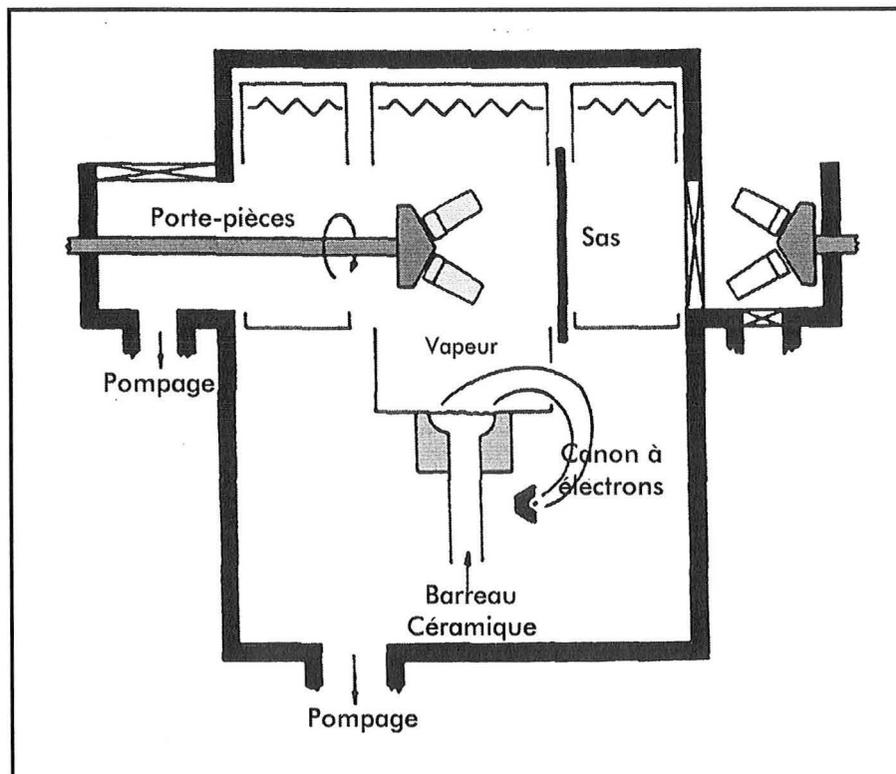


Figure I. 8 : Schéma de principe d'une enceinte de dépôt EBPVD.

Cette technologie consiste à évaporer un barreau de zirconium yttrium à l'aide d'un puissant flux d'électrons. Les atomes de zirconium, d'yttrium et d'oxygène viennent s'adsorber en surface de la pièce chauffée essentiellement par le rayonnement du creuset. Un vide secondaire (10^{-1} Pa) est maintenu dans l'enceinte, un apport d'oxygène est amené aussi à la surface de la pièce pour ten-

ter de rétablir la stœchiométrie en oxygène. Un complexe système de sas est rendu nécessaire pour le maintien d'un vide de bonne qualité (Figure I. 8) et permettre le traitement de pièces en continu.

L'avantage majeur de cette technologie, mise au point par Pratt & Whitney à la fin des années 70, est la morphologie colonnaire des dépôts obtenus (Figure I. 7). Elle accommode beaucoup mieux la dilatation du substrat métallique et, en conséquence, la longévité des barrières thermiques EBPVD est bien supérieure. Le nombre de cycles² atteint par ces dépôts est vingt fois supérieur à celui atteint par les barrières PS (pour les barrières EBPVD dites « seconde génération ») au début des années 80 [82DEM]. Depuis, les différences de longévité se sont largement estompées [98BRZ], mais la morphologie colonnaire reste un peu plus performante.

La morphologie colonnaire présente en outre une bonne résistance à l'érosion par particules. Elles cassent sous l'impact, limitant la surface endommagée en absorbant l'énergie d'impact, alors que, pour les barrières PS, l'érosion se fait par décollement de paquets de gouttelettes agglomérées. Il en résulte que les barrières thermiques EBPVD ont une longévité dix fois supérieure à celle des barrières PS vis-à-vis de ce mode d'endommagement [89TAB].

Enfin, les dépôts obtenus par EBPVD présentent une rugosité de surface plus faible ($Ra \leq 2 \mu\text{m}$) en regard des dépôts PS ($Ra \geq 5 \mu\text{m}$). Or, une forte rugosité est synonyme d'un transfert de chaleur important entre les gaz de combustion et la barrière, réduisant son efficacité, et de perturbations de l'écoulement gazeux dans la turbine [95SOE].

La technique de dépôt EBPVD a aussi l'avantage de ne pas boucher les trous percés dans les aubes pour laisser passer un flux de gaz froid en surface de cette dernière de manière à abaisser sa température (Figure I. 2).

Il s'agit néanmoins d'une technologie coûteuse et délicate à mettre en oeuvre au niveau industriel, car elle nécessite de fortes puissances électriques pour l'alimentation des canons à électrons et l'obtention d'un vide secondaire dans des enceintes de grands volumes. La conductivité des barrières EBPVD est aussi plus élevée d'un facteur deux par rapport aux barrières PS, du fait de la porosité intercolonnaire qui est orientée perpendiculairement au substrat, mais surtout de l'absence de porosité orientée perpendiculairement au flux de chaleur. Cela réduit d'autant sa capacité à isoler la pièce.

I.3. PROPRIÉTÉS SOUHAITÉES POUR LES BARRIÈRES THERMIQUES

Suite aux études des dépôts PS et EBPVD, les caractéristiques d'une « bonne » barrière thermique ont été définies. Le dépôt de zircone yttrée partiellement stabilisée doit être colonnaire. Il doit contenir un maximum de phase tétragonale t' métastable (§ II.2) pour avoir de bonnes propriétés mécaniques. Sa rugosité doit être la plus faible possible. Ces trois dernières caractéristiques doivent se conserver le plus longtemps possible malgré les traitements à haute température.

L'idéal serait bien entendu que la barrière ne se décolle pas à l'usage. Aussi, dans un premier temps, il est avant tout souhaité que la desquamation soit la plus tardive possible. De plus, il est important pour les motoristes que ce décollement survienne toujours au terme du même vieillissement, de manière à pouvoir définir précisément la longévité de la pièce revêtue pour programmer correctement son remplacement. Sa résistance au cyclage doit dans l'absolu dépasser 500 cycles pour être considérée comme une excellente barrière thermique.

² Un « cycle » signifie le maintien pendant une heure à environ 1100°C de l'ensemble substrat et barrière thermique sous air, puis le refroidissement rapide par convection forcée jusqu'à 100°C environ, enfin retour à 1100°C rapidement. Cela simule les variations de température des pièces avec le régime moteur.

Enfin, le dépôt doit présenter une conductivité thermique basse, la plus inférieure possible à $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à haute température .

I.4. TECHNIQUES ALTERNATIVES DE DÉPÔT DE ZIRCON YTRIÉE

Le besoin de trouver des techniques alternatives aux deux technologies industrielles actuelles naît du constat suivant. Les techniques PS et EBPVD sont des techniques très directionnelles qui ne permettent pas de revêtir correctement d'une épaisseur contrôlée toute la surface de pièces de formes complexes. C'est surtout le cas des distributeurs de turbines qui associent plusieurs aubes coulées individuellement ; les surfaces cachées de l'arrivée directe du flux d'espèces sont alors importantes. Il est donc nécessaire de concevoir des porte-substrats mobiles complexes permettant aux pièces de pivoter dans le flux.

Ensuite, la morphologie colonnaire ayant démontré toute son efficacité, il est intéressant de développer des techniques moins directionnelles et potentiellement moins coûteuses donnant aussi cette morphologie de dépôt.

Dans cette perspective, la technologie PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) est apparue comme un candidat possible pour les raisons qui sont développées dans le paragraphe suivant. Mais d'autres techniques alternatives sont en cours de développement et leurs progrès sont constants et prometteurs.

I.4.1. Choix de la PECVD

La technologie CVD (Chemical Vapour Deposition) est une bonne candidate, car elle est bien connue pour produire des dépôts colonnaires. Elle consiste à amener en surface d'une pièce à revêtir, à l'aide d'un flux gazeux, un mélange de réactifs (les précurseurs) qui vont former par réaction chimique à la surface le dépôt souhaité. La réaction choisie est endothermique, elle est donc amorcée par l'énergie thermique apportée par le substrat chauffé.

Par ailleurs, elle autorise, au travers de la maîtrise de l'écoulement gazeux, un certain contrôle sur la manière dont ce dernier va amener les espèces formant le dépôt en surface de la pièce. Il serait donc envisageable, par cette technique, de revêtir des pièces dont la surface serait cachée du flux direct des espèces, son inconvénient majeur étant la faible vitesse de dépôt atteinte, de l'ordre de quelques micromètres par heure pour des oxydes. C'est pourquoi il est adjoint au système un plasma dont le rôle est d'activer les réactions chimiques en amont du substrat de manière à augmenter les vitesses de dépôt. En outre, même s'il est difficile de faire des prévisions fiables, cette technologie serait a priori moins coûteuse que la technique EBPVD, car elle ne nécessite que l'établissement d'un vide primaire, ce qui est beaucoup plus aisé à obtenir et à entretenir à l'échelle industrielle.

L'ONERA a fait le choix de développer la technologie PECVD, il y a quelques années, lorsque la morphologie colonnaire s'est imposée définitivement comme celle souhaitée par les industriels. Au cours des deux premières thèses consacrées à la mise au point du réacteur PECVD ONERA [94SEI, 97CHE], il a été démontré toute la potentialité de cette technologie par l'obtention de dépôt de zircone ytriée partiellement stabilisée à des vitesses de l'ordre de 60 à 80 $\mu\text{m/h}$. Ces dépôts sont monophasés t' , phase recherchée pour ses bonnes propriétés thermomécaniques.

1.4.2. Les autres techniques

1.4.2.1. Technique MOCVD

La technique de dépôt MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) est une technique CVD classique, employant des précurseurs organométalliques qui présentent l'avantage de se décomposer très facilement. En conséquence, les vitesses de dépôt sont assez élevées, mais restent encore largement insuffisantes. Les potentialités en termes de morphologie de dépôt sont les mêmes que pour la PECVD.

Récemment des résultats prometteurs ont été publiés [00WAH]. Lorsque le substrat est porté à des températures supérieures à 700°C, la morphologie colonnaire des dépôts obtenus est proche de la morphologie des dépôts EBPVD. La vitesse de dépôt maximale est supérieure à 50 $\mu\text{m}/\text{h}$. Les dépôts de zircone yttrée sont cubiques principalement à cette température du substrat. La phase t' est observée à plus haute température de substrat, mais la morphologie des dépôts ne correspond plus à celle souhaitée.

1.4.2.2. Technique Flame Spraying

Une publication récente fait aussi état des performances d'une technique basée sur le dépôt chimique en phase vapeur par combustion (CCVD, pour Combustion Chemical Vapour Deposition), technique appelée « Flame Spraying » [99CHO]. Elle consiste à atomiser une solution de nitrate de zirconium et d'yttrium et à calciner le brouillard obtenu à l'aide d'une torche au méthane.

La technique permet l'obtention de dépôts de zircone yttrée amorphe, malheureusement non colonnaire mais plutôt proche de la morphologie obtenue par projection plasma, à des vitesses de l'ordre de 600 $\mu\text{m}/\text{h}$ et des températures de substrat de l'ordre de 500°C sous pression atmosphérique. Un recuit de deux heures à 1000°C permet de recristalliser le dépôt. Il contient alors les trois phases cristallographiques prévues par le diagramme de Scott [75SCO] : la phase cubique, la phase quadratique et la phase monoclinique.

1.4.2.3. Technique EBDVD

Basée sur la technologie EBPVD, la technique EBDVD (Electron Beam Direct Vapour Deposition) consiste à véhiculer la vapeur de zircone yttrée présente en surface de son liquide (chauffage par faisceau d'électrons) vers le substrat à revêtir à l'aide d'un jet supersonique d'hélium ou d'argon [98HAS]. Les vitesses de dépôt sont considérables, de l'ordre de 3000 $\mu\text{m}/\text{h}$. Les dépôts sont colonnaires avec une morphologie proche de celle obtenue par EBPVD. La nature des phases en présence (cubique et tétragonale) n'est pas certaine. La conductivité thermique des dépôts semble suffisamment basse. Comme l'efficacité de dépôt atteint 80%, les perspectives d'industrialisation sont très prometteuses. Il reste que c'est une technique encore plus directionnelle que l'EBPVD.

1.4.3. Conclusions sur les techniques alternatives

Seules les techniques de dépôt basées sur la CVD (PECVD et MOCVD) sont potentiellement moins directionnelles que celles utilisées à l'échelle industrielle. Il reste qu'elles souffrent d'un important déficit de vitesse de dépôt les rendant jusque là incompatibles avec les cadences de production des motoristes. Parmi les techniques de dépôt ultra-rapides, seule l'EBDVD est sans doute promise à un certain avenir, puisqu'elle possède toutes les qualités de l'EBPVD combinées à des vitesses de dépôt 15 fois supérieures. Cependant, cette technique nécessite des niveaux de vide comparables qui induisent les mêmes difficultés technologiques, ce qui la rend potentiellement coûteuse. En outre, elle est très certainement aussi particulièrement directionnelle, ce qui n'est pas vraiment souhaité.

I.5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

- [75SCO] H. G. SCOTT, *J. Mater. Sci.*, 10, 1975, p. 1527.
- [82DEM] R. F. DEMARAY, R. W. FAIRBANKS, D. H. BOONE, *ASME Reports* 82-GT-264, 1982.
- [82LEV] S. R. LEVINE, R. A. MILLER, *NASA TM-85349*, 1982.
- [89TAB] W. TABAKOFF, *Surf. & Coat. Technol.*, 39-40, 1989, p. 97.
- [94SEI] G. SEIBERRAS, « Réalisation et caractérisation de revêtements de zirconium obtenus par dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma micro-ondes », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1994.
- [95SOE] F. O. SOECHTING, *Proceedings of Thermal Barrier Coating Workshop*, NASA Conference Publication 3312, 1995, p. 1.
- [97CHE] S. CHEVILLARD, « Étude d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma micro-ondes pour la réalisation de revêtements de zirconium yttré », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1997.
- [97MAR] A. MARICOCCHI, A. BARTZ, D. WORTMAN, *J. Thermal Spray Technol.*, 6, 1997, p. 193.
- [98BRZ] T. BRZEZINSKI, A. CAVASIN, S. GRENIER, E. KHARLANOVA, P. TSANTRIZOS, in « Thermal Spray – Meeting the Challenges of the 21st Century », *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*, Nice, 25-29/05/98, ASM International, 1998.
- [98HAS] D. D. HASS, H. N. G. WADLEY, P. A. PARRISH, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16, 1998, p. 3396.
- [99CHO] K.-L. CHOY, J. D. VYAS, *Key Engineering Mater.*, 161-163, 1999, p. 653.

- [99POU] M. POULAIN, « Étude de la conductivité thermique de revêtements céramiques à base de zircon - Relation avec la composition, la microstructure et la morphologie », Thèse de l'Université de Paris XI Orsay, 1999.
- [00IBE] F. IBEGAZENE, « Étude de l'oxydation d'alliages aluminifères à base de (Ni,Pd)Al et (Ni,Pt)Al – Influence d'une barrière thermique », Thèse de l'université de Paris XI Orsay, 2000.
- [00WAH] G. WAHL, W. NEMETZ, M. GIANNOZZI, S. RUSHWORTH, D. BAXTER, N. ARCHER, F. CERNUSCHI, N. BOYLE, ASME Turboexpo 2000 (München), 2000-GT-77.





Chapitre II. GÉNÉRALITÉS SUR LA ZIRCONÉ YTTRIÉE

Résumé du chapitre :

Ce chapitre est consacré à la présentation rapide des propriétés cristallographiques et physiques de la zircone yttriée massive. Ce travail bibliographique sert de base à la compréhension et l'interprétation des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les dépôts bruts (Chapitre VI) et après vieillissement à haute température (Chapitre VII).

Si l'on se réfère au diagramme de phase, lors d'une trempe, la zircone yttriée à 6-8 mole%YO_{1,5} peut se figer sous la forme d'une phase quadratique t' métastable à l'ambiante, qui lors de traitements thermiques à hautes températures (>1000°C) doit se transformer en une phase cubique c, riche en yttrine, et une phase quadratique t, pauvre en yttrine. Cette dernière se transforme, quant à elle, en phase monoclinique m en dessous de 1000°C environ.

La nature de la transformation de phase c → t, t' n'est pas établie de manière certaine lors des refroidissements rapides (martensitique ou pas) comme lors des refroidissements plus lents (germination cohérente ou décomposition spinodale). Par contre, la transformation t → m, largement étudiée, peut être considérée comme de nature martensitique.

Les excellentes propriétés mécaniques de la zircone yttriée à 6-8 mole%YO_{1,5} sont essentiellement dues à la présence de la phase t' qui, en combinant un mécanisme de microfissuration et l'absorption de l'énergie de propagation de la fissure lors de son retour à l'équilibre, améliore nettement la ténacité et la contrainte à rupture de la céramique.

L'emploi de la zircone a été longtemps limité par la transformation de phase entre la phase quadratique *t* et la phase monoclinique *m* intervenant vers 950°C au refroidissement et accompagné d'une augmentation de volume de 4-5% environ (§ II.1). Pourtant, la zircone présente des caractéristiques (physicochimiques) extrêmement intéressantes. Elle est dure, inerte chimiquement, très résistante mécaniquement tant du point de vue de l'abrasion que de sa ténacité. C'est un conducteur ionique, à haut point de fusion, qui possède aussi un fort indice de réfraction. Ce n'est que dans la deuxième moitié des années 70 que l'étude du contrôle de la transition de phase $t \rightarrow m$ a été entreprise pour tirer parti au maximum de l'amélioration des propriétés mécaniques qu'elle peut apporter (§ II.2). Un effort particulier a donc été fourni autour de la zircone yttrée qui présente de très bonnes propriétés mécaniques comparativement aux zircons stabilisés avec d'autres ajouts comme la magnésie MgO, la chaux CaO, la cérine CeO₂ ou autre oxyde de lanthanide.

II.1. PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA ZIRCONE YTTRÉE

II.1.1. Diagramme de phase ZrO₂-Y₂O₃

La zircone pure peut subir deux transformations de phases, soit par ordre d'apparition de la température de fusion vers la température ambiante à la pression atmosphérique : une phase cubique (*c*), une quadratique (*t*) et une monoclinique (*m*). Sur la Figure II. 1, est représenté le diagramme de phase établi par Scott [75SCO], communément adopté pour décrire le système ZrO₂-Y₂O₃. On constate que, plus on ajoute de l'yttrine à la zircone, plus on stabilise les phases hautes températures à la température ambiante.

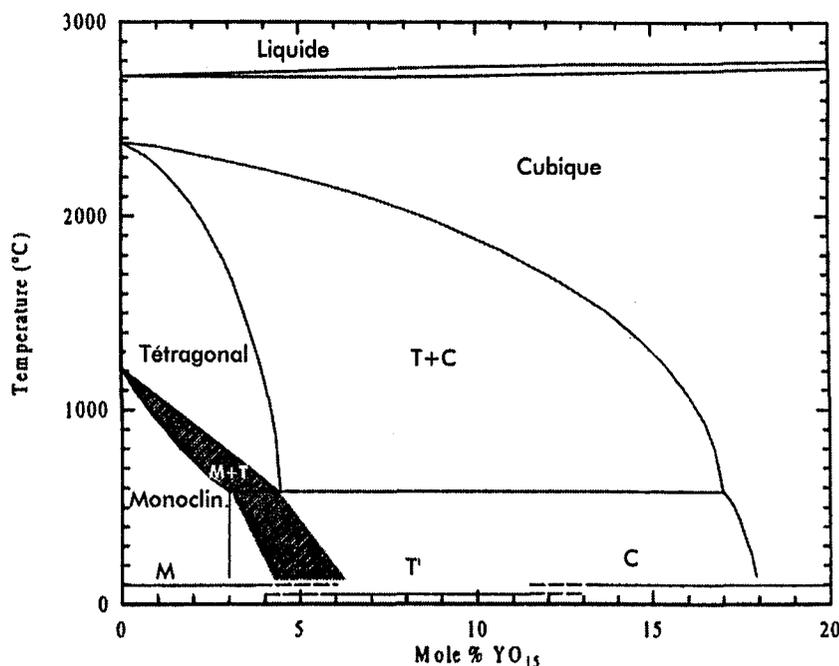


Figure II. 1 : Diagramme de phase Zircone-Yttrine, d'après Scott [75SCO]. Dans la zone grisée, il est possible d'observer de la zircone biphasée M+T.

II.1.2. Phase cubique c

La structure cristalline de la phase cubique de la zirconite pure est celle de la fluorine CaF_2 dans laquelle les cations suivent un empilement de type cubique faces centrées, les atomes d'oxygène se plaçant au centre de tétraèdres formés par les ions Zr^{4+} en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, plus les translations de réseau (Figure II. 2) [98KIS]. Le groupe d'espace est $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ avec un paramètre de maille de l'ordre de 0,5117 nm (après extrapolation à l'ambiante [89TER]).

La zirconite forme avec l'yttrine une solution solide, les ions Y^{3+} venant se substituer aux ions Zr^{4+} aléatoirement sur les sites cationiques. Li *et al.* [93LI] indiquent que les ions Y^{3+} sont préférentiellement huit fois coordonnés et les Zr^{4+} sept fois, ce qui irait dans le sens de l'explication de l'existence de la phase monoclinique (§ II.1.3.). Cependant, il n'y a pas consensus sur ce point. Il est parfaitement établi, par contre, que c'est la présence de lacunes d'oxygène qui stabilise cette phase à basse température.

Le paramètre de la maille cubique évolue linéairement avec la teneur en yttrine. La formule, tirée des travaux de Scott, est la suivante [98KIS] :

$$a = 0,5116 + 0,0155.x \quad (\text{Eq.II.1.})$$

où x est la fraction molaire en $\text{YO}_{1,5}$ pour $0,12 < x < 0,25$.

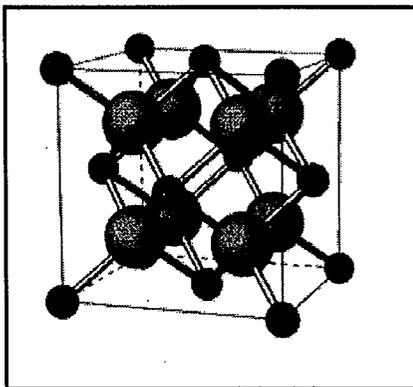


Figure II. 2 : Maille cubique.

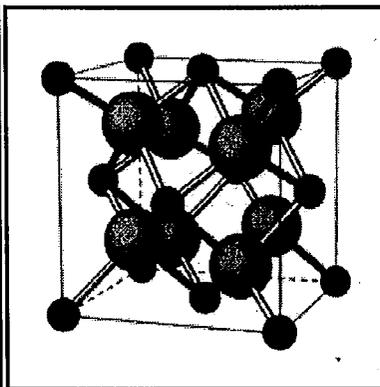


Figure II. 3 : Maille quadratique.

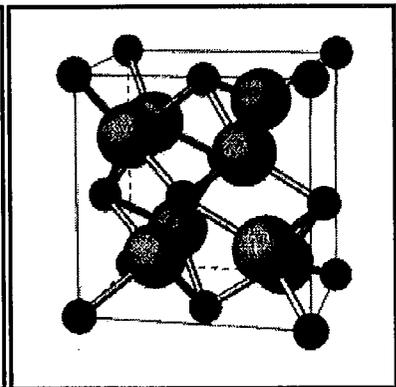


Figure II. 4 : Maille monoclinique.

II.1.3. Phases quadratiques t, t' et t''

Le système cristallin de ces phases est le système « quadratique ». Mais pour rester cohérent avec les notations existantes dans la littérature sur la zirconite yttrée, ces phases seront appelées « tétraogales », dans la suite de ce manuscrit.

La phase tétraogale t de la zirconite pure est présente dans un domaine de température allant de 1205°C à 2377°C. Par rapport à la phase cubique, elle présente en fait une faible quadraticité ($c/a = 1,022$, pour $c = 0,5188$ nm et $a = 0,5074$ nm, extrapolés à l'ambiante [64LAN]) qui apparaît par distorsion du réseau des atomes d'oxygène qui se déplacent légèrement le long des directions $\langle 100 \rangle$, alternativement dans un sens et dans l'autre (Figure II. 3). La maille primitive est décrite par le groupe d'espace $\text{P}4_2/\text{nmc}$ (137), où les positions des atomes sont équivalentes à la structure fluorine. Chaque atome de zirconium voit donc quatre atomes d'oxygène se rapprocher et les quatre autres plus proches voisins s'éloigner. Mais la description la plus pratique est donnée par le groupe d'espace $\text{P}\bar{4}\text{m}2$ (115), car il s'agit d'une description quasi-cubique (maille double) qui simplifie les correspondances d'orientations entre la phase tétraogale et la phase cubique.

Cette phase t transformable, ne peut contenir que 4,5 mole%YO_{1,5} au maximum d'yttrine (à 1000°C). Il est possible d'observer de la zirconne t à la température ambiante si la taille des grains ne dépasse pas 5 nm, taille critique basée sur un calcul tenant compte des énergies de surface des phases t et m [78GAR]. Toutefois, la taille critique des cristallites peut être considérablement augmentée (>200 nm) par l'application de contraintes externes.

Dans le domaine de 4 à 13 mole%YO_{1,5}, il existe une autre forme de zirconne tétragonale métastable, dite « non transformable », car elle ne se transforme pas en phase monoclinique sous l'action d'une contrainte contrairement à la phase t (§ II.2). La dépendance des paramètres de maille à la teneur en yttrine est cette fois encore linéaire, d'après les travaux de Scott :

$$a = 0,50801 + 0,03582.x \quad (\text{Eq.II.2.})$$

$$c = 0,51944 - 0,03045.x \quad (\text{Eq.II.3.})$$

où x est la fraction molaire en YO_{1,5} pour $0,04 < x < 0,13$ [98KIS].

Lorsque l'on veut déterminer le taux d'yttrine dans la zirconne à partir des données de diffraction X, il est recommandé de considérer le rapport c/a pour s'affranchir au maximum des erreurs expérimentales. La formule à utiliser est alors [98KIS] :

$$\%YO_{1,5} = \frac{\frac{c}{a} - 1,0225}{-0,001311} \quad (\text{Eq.II.4.})$$

Enfin, notons qu'il existerait une troisième phase tétragonale t'' [91ZHO] dans la teneur en yttrine est très élevée (de l'ordre de 14 mole%YO_{1,5} à 1400°C [94YAS]), à la limite du domaine cubique. Pour cette phase t'' , le paramètre de maille a est égal à c ; seule une légère distorsion du réseau anionique la rend tétragonale : elle ne peut être mise en évidence que par la présence des réflexions (211) (détectées en diffraction de neutrons) interdites par la symétrie cubique ainsi que par la spectroscopie Raman [96YAS].

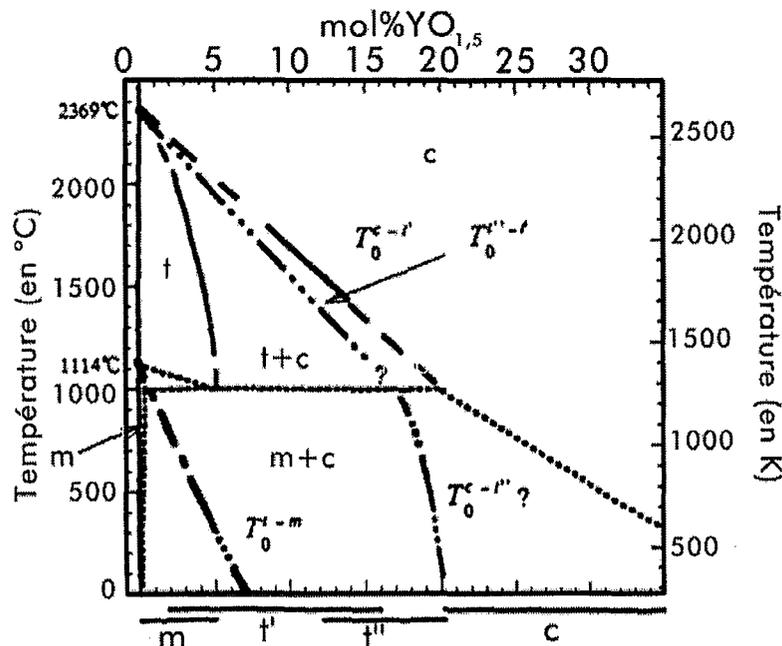


Figure II. 5 : Diagramme de phase Zirconne-Yttrine, d'après Yashima *et al.*[96YAS], intégrant les trois phases tétragonales ainsi que les phases cubiques et monocliniques. Les lignes de transformations de phase lors de refroidissements rapides T_0^{t-m} , $T_0^{c-t''}$ et $T_0^{c-t'}$ ou $T_0^{t''-t'}$ demandent à être confirmées.

Compilant les nombreux travaux sur la zircon, Yashima *et al.* [96YAS] ont redéfini le diagramme de phase en considérant la place de la phase t'' (Figure II. 5). Ces auteurs y ont aussi reporté les lignes de transitions de phases lors des refroidissements rapides : T_0^{t-m} , $T_0^{c-t''}$ et $T_0^{c-t'}$ ou $T_0^{t''-t'}$. Du propre aveu de ces auteurs, nombre d'entre elles restent cependant à être confirmées.

II.1.4. Phase monoclinique m

En deçà de 1205°C, la zircon pure est monoclinique. La coordinence des atomes de zirconium est alors 7. On peut décrire cette phase à l'aide du groupe spatial $P2_1/c$ (Figure II. 4) :

$$a = 0,51507 \text{ nm}, b = 0,52028, c = 0,53156 \text{ nm et } \beta = 99,194^\circ.$$

C'est une coordinence peu commune pour un composé AX_2 avec un rapport des rayons ioniques cation sur anion de l'ordre de 0,57 : cet oxyde devrait présenter une structure du type rutile TiO_2 . Il semblerait que l'explication réside dans le fait que le cation Zr^{4+} est un ion petit, mais très chargé. Lorsque la température baisse, les huit atomes d'oxygène premiers voisins se rapprochent du cation jusqu'à ce que la répulsion électrostatique rende l'empilement instable [97MIR]. La coordinence 7 est de ce fait, aux basses températures, la plus acceptable pour l'ion Zr^{4+} .

Notons que cette phase monoclinique ne peut contenir que 2-3 mole% $YO_{1,5}$.

II.1.5. Transformations de phase dans la zirconc yttrée

II.1.5.1. Transformation de phase $c \rightarrow t, t'$

Pour des refroidissements suffisamment rapides à partir de du domaine monophasé c , aucune diffusion ne pouvant avoir lieu, on observe des grains t' arrangés suivant un schéma de type « herringbone » pour les faibles concentrations en yttrine ($\sim 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$, Figure II. 6 et Figure II. 7) [85SAK, 88ING] ; ces grains suivent un système de maillage $\{110\} \langle 110 \rangle$. Pour les plus fortes concentrations (7 mol% Y_2O_3 [93SAK]), les grains t' prennent une forme lenticulaire ou en plaquettes dans une matrice considérée comme cubique (Figure II. 8). Cette transformation a dans un premier temps été interprétée comme martensitique [84AND, 63COH].

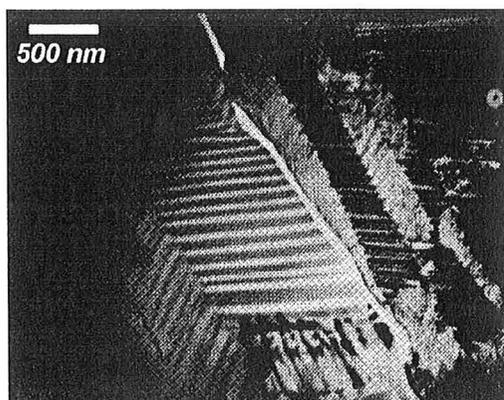


Figure II. 6 : Microstructure « herringbone » dans la zirconc yttrée à 8 mole% $YO_{1,5}$ [88ING].

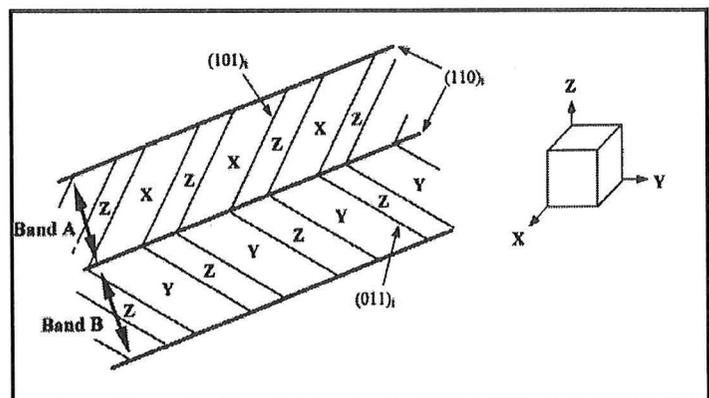


Figure II. 7 : Schéma de maillage de la microstructure « herringbone » [98KEL].

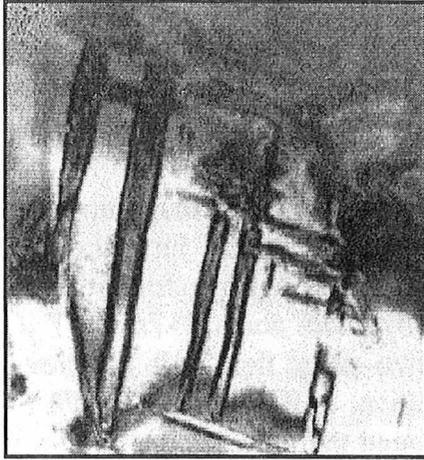


Figure II. 8 : Précipités en lattes de la phase tétragonale (4 mole% Y_2O_3), observés en champ clair [93SAK].

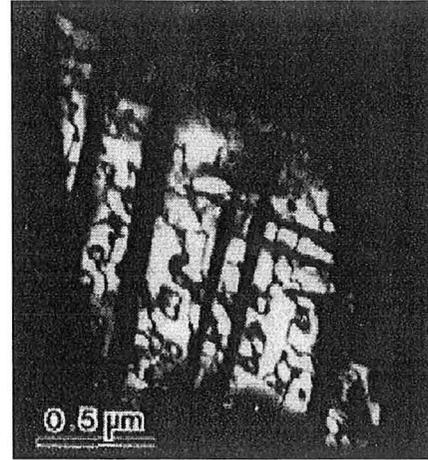


Figure II. 9 : Parois d'antiphase dans le réseau anionique traversant les précipités, observées en champ sombre suivant $\{112\}$ [93SAK].

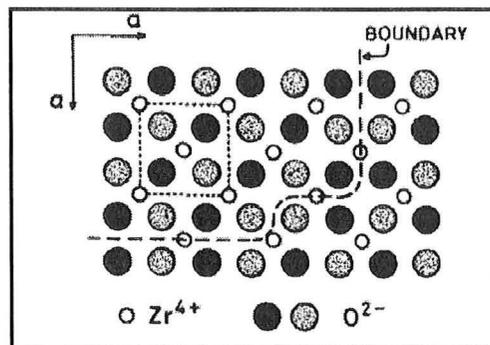


Figure II. 10 : Schéma expliquant les parois d'antiphase par les fautes dans l'alternance des déplacements des anions lors de la transformation $c \rightarrow t'$ [93SAK].

S'il est clair que la transformation est displacive (distorsion du réseau d'oxygène par condensation de phonon [89NEG]), Lanteri *et al.* [86LAN, 86CHA, 88HEU] suggèrent plutôt que le maillage observé n'apparaisse pas par transformation martensitique, mais pour des problèmes d'accommodations mécaniques entre une matrice en fait devenue tétragonale t' , et non cubique, et des précipités tétragonaux eux aussi. En effet, le contraste de parois d'antiphase observé en champ sombre suivant $\{112\}$ dans la matrice ne peut être expliqué que si celle-ci est tétragonale. Il ne peut y avoir de diffraction suivant les plans d'indices (impair, impair, pair) en symétrie cubique (Figure II. 9). Ces parois d'antiphase sont dues à des défauts, à grande échelle, dans l'alternance des déplacements des anions suivant $\langle 100 \rangle$ lors de la transition de phase (Figure II. 4 et Figure II. 10). On observe en outre sur ce cliché qu'il existe une continuité de ces parois d'antiphase dans un même variant de maclé de part et d'autre des précipités en lattes. Cela implique que ceux-ci se soient formés après les parois. De tels précipités n'apparaîtraient que pour réduire les contraintes mécaniques dues aux déformations mécaniques du grain cubique devenu tétragonal (même faiblement) sans changement global du volume [87HEU] (Figure II. 24). Chronologiquement, on a donc une transformation d'un grain cubique en l'un des variants de l'empilement tétragonal à l'échelle de tout le grain, avec la formation simultanée des parois d'antiphase dues aux distorsions du réseau anionique. Ensuite, intervient un maillage suivant les directions $\langle 110 \rangle$ du grain t' et la formation de précipités en lattes t' dont l'axe $[001]$ est à 90° de celui du grain t' initial. Si ces contraintes sont vraiment importantes, il peut y avoir un second maillage des lattes ainsi formées.

Suite aux observations de Lanteri, Sakuma [93SAK] propose de considérer que la transformation sans diffusion $c \rightarrow t'$ est une transition du second ordre (variation continue de la dérivée

première de l'énergie libre avec la température de transition), voire très faiblement du premier ordre (variation discontinue de la dérivée première de l'énergie libre à la température de transition). Une transition de phase du premier ordre est caractérisée par l'existence d'une barrière de potentiel à la température critique de transition T_c entre la valeur « haute température » du paramètre d'ordre et ses valeurs d'équilibre « basse température ». Le paramètre d'ordre de la transition de phase est une variable caractéristique des phénomènes physiques mis en jeu lors de la transition. Il est choisi de manière à ce que l'on puisse écrire l'énergie libre du système comme un développement limité en puissances paires de ce paramètre avant, pendant et après la transition de phase. Dans ce cas, le paramètre d'ordre ε de la transition de phase $c \rightarrow t'$ est la position des atomes d'oxygène égal à $1/4$ suivant la direction $[001]$ dans la phase cubique. On considère pour simplifier, $\eta_0 = \varepsilon - 1/4$, l'écart à la position $1/4$ qui est observée dans la phase tétragonale t' (Figure II. 11).

Dans le cadre d'une transition du second ordre, les atomes d'oxygène s'écartent continûment de leur position initiale à $T > T_c$, pour atteindre les positions $(1/4 \pm \varepsilon)$ suivant $[001]$ à $T < T_c$. À partir de la température T_c , la phase cubique devient tétragonale, le rapport c/a augmentant à mesure que les atomes les anions s'écartent de leur position initiale.

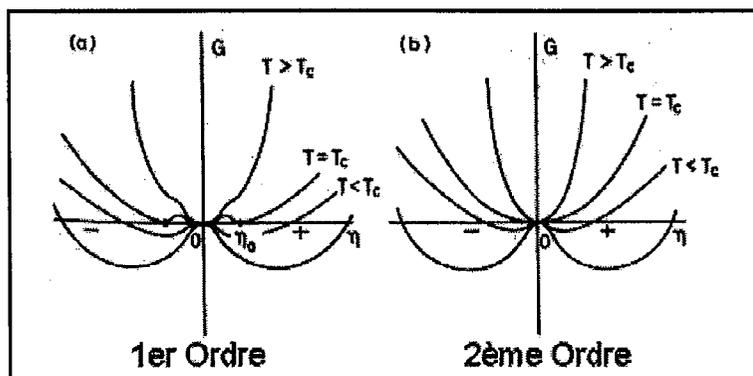


Figure II. 11 : Forme de l'énergie libre avant, pendant et après une transition de phase du premier ordre et du second ordre.

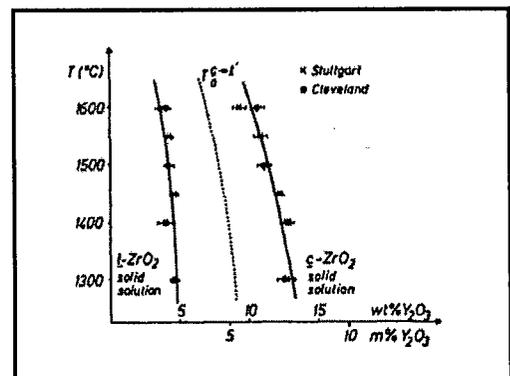


Figure II. 12 : Ligne de la température T_0 de transition de phase entre c et t' [86LAN].

Selon Lanteri, la température critique $T_c = T_0^{c \rightarrow t'}$ change avec la teneur en yttrine, elle est représentée sur la Figure II. 12 [86LAN]. Elle est située en fait au centre du domaine biphasé quelle que soit la température considérée. En dessous de cette température, la transition de phase n'a pas lieu.

Dans le cas de refroidissements suffisamment lents pour que la diffusion des ions Y^{3+} se fasse à grande échelle, on observe de fins précipités t dans une matrice cubique. Cette microstructure est nommée « tweed » par Heuer *et al.* [88HEU] (Figure II. 13) par analogie avec celle observée dans les alliages métalliques [82TAN]. L'orientation de ces fins précipités est suivant les plans $\{011\}$ de la phase cubique. La microstructure est interprétée comme une germination cohérente de particules tétragonale t (de concentration faible en yttrine, conformément au diagramme de phase) réduisant l'énergie de déformations accumulée dans la matrice cubique au refroidissement (Figure II. 15).

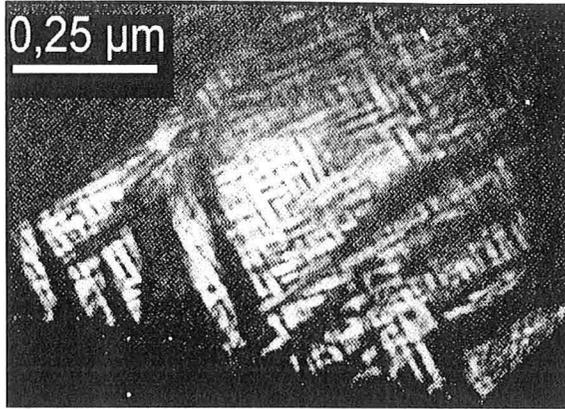


Figure II. 13 : Microstructure « tweed » [91LEL], orientation des précipités suivant $\langle 110 \rangle$.

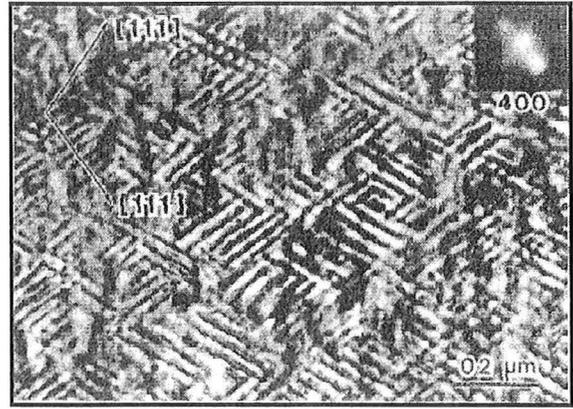


Figure II. 14 : Microstructure « modulée », les précipités sont désorientés de 10° par rapport à $\langle 111 \rangle$ [93SAK].

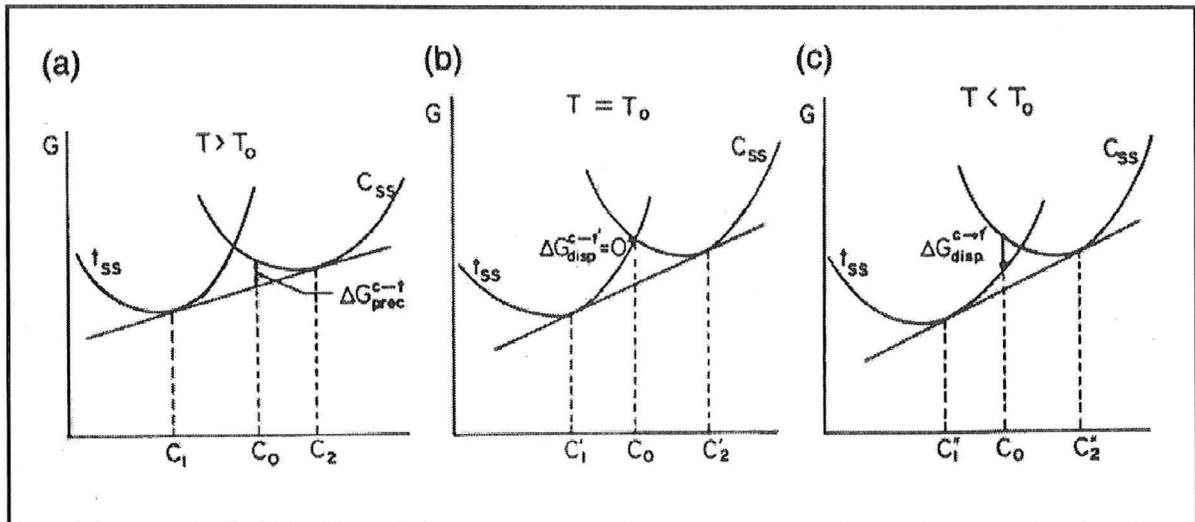


Figure II. 15 : Positions relatives des courbes d'énergie libre des phases c et t lors de la transition de phase (ΔG_{disp}^{c-t} est le gain en énergie libre dû à la formation de la phase tétragonale [88HEU]).

Sakuma *et al.* [87, 88, 93, 98SAK, 88SUT] interprètent plutôt cette microstructure comme résultant d'une décomposition spinodale. Tout d'abord, il faut noter que les deux équipes ne raisonnent pas sur des échantillons présentant les mêmes caractéristiques. D'aspect général assez proche, la microstructure « tweed » de Heuer et la microstructure dite « modulée » de Sakuma diffèrent cependant par l'orientation de ces précipités t dans la matrice, proche des directions $\langle 111 \rangle$ pour la dernière, c'est-à-dire perpendiculairement à la direction de plus faible constante élastique de la phase cubique. Sakuma affirme que ses échantillons sont de surcroît purement tétragonaux, car la microstructure « modulée » n'apparaît que dans des grains où il existe aussi des parois d'antiphase.

Sakuma *et al.* rapportent que c'est une microstructure qu'ils ont observée dès les premiers instants des recuits isothermes, et parfois même dans des échantillons trempés. Les lamelles sont d'autant moins larges que les températures de traitement sont basses, ce qui va dans le sens de la théorie de la décomposition spinodale. En outre, l'ensemble des échantillons qui présentent cette microstructure se trouvent groupés à l'intérieur du domaine biphasé $c+t$ du diagramme de phase (Figure II. 16). Heuer réfute les arguments de Sakuma, considérant qu'il n'existe pas de preuve évidente d'une fluctuation périodique de la composition de la phase cubique pouvant initier une décomposition spinodale et qu'il n'existe pas de décomposition spinodale entre deux phases de symétries différentes. Par contre, il n'exclut pas la possibilité que la matrice soit tétragonale et que la transition de phase ne se soit pas produite dans ces échantillons à cause des fortes contraintes internes.

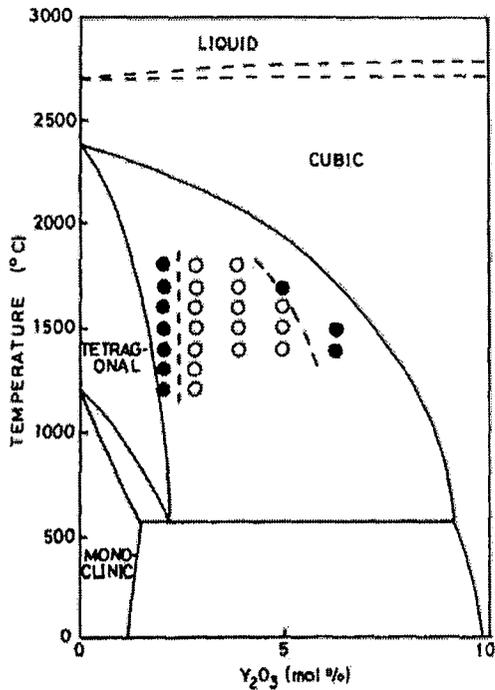


Figure II. 16 : Échantillons à microstructure « modulée » (cercles blancs) dans le domaine biphasé c+t [86SAK].

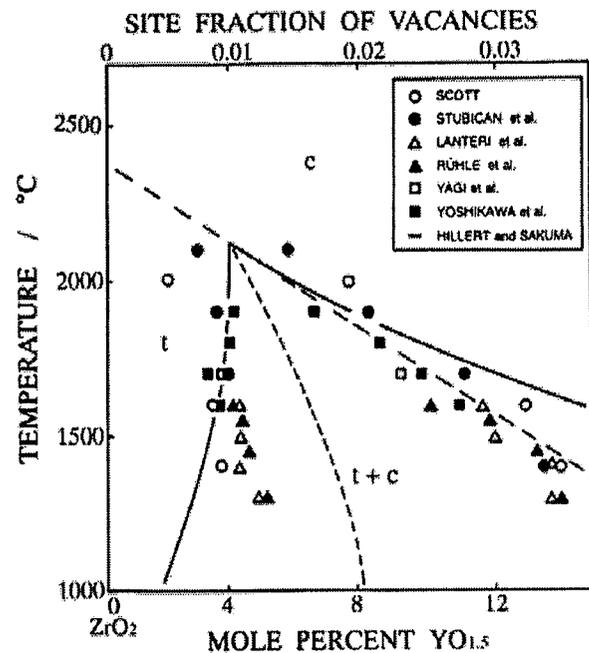


Figure II. 17 : Limites du domaine biphasé c+t calculées (en trait plein), et la spinodale calculée (en pointillés) [91SAK].

Comme la différence de symétrie entre une phase cubique et une phase tétragonale dans la zirconne est faible et qu'une décomposition spinodale est possible dans ce cas-là, Sakuma a complété son étude microstructurale d'un calcul thermodynamique de l'énergie libre du système c+t basé sur le rôle des lacunes dans la stabilisation, dans le cadre d'une transition de phase du second ordre [91SAK]. Il parvient alors à calculer les frontières du domaine biphasé c+t, même en négligeant les contraintes de cohérence (Figure II. 17). Cela introduit une courbe spinodale qui rejoint les limites calculées du domaine biphasé en un point triple. Par ailleurs, ce calcul thermodynamique semble bien décrire aussi les domaines du diagramme de phase ZrO₂-ZrO_x (pour $1,5 < x \leq 2$) en remplaçant Y³⁺ par Zr³⁺ ce qui tend à le valider [91HIL]. Il en ressort que l'on doit s'attendre, en dessous d'une température spinodale, à l'apparition spontanée d'une certaine quadraticité et à la séparation de deux phases par décomposition spinodale.

Sakuma n'est cependant pas catégorique et pense que la microstructure « tweed » observée par Heuer et al. a sans doute une origine différente de celle qu'il décrit lui-même. L'avantage de son interprétation est qu'elle est cohérente avec une transition de phase du second ordre basée sur le rôle des lacunes, qui est reconnu pour cette transition de phase, alors que celle de Heuer reste dans le cadre d'une transition de phase du premier ordre.

II.1.5.2. Transformation de phase t → m

La transformation t → m a été largement étudiée pour les céramiques structurales présentant de bonnes propriétés mécaniques (§ II.2). Lors de la transition de phase, on observe une augmentation du volume de la maille au refroidissement de l'ordre de 5%. Il a été clairement établi que cette transformation de phase peut être considérée comme martensitique, c'est-à-dire une transition displacive avec les propriétés suivantes :

1. transition du premier ordre,
2. transition très rapide (les déplacements sont proches de la vitesse du son dans le matériau considéré, c'est-à-dire transition par condensation de phonons [89TAK, 99MIR]),
3. transition sans diffusion (sur une distance inférieure au rayon atomique) des espèces par mouvement d'ensemble des atomes, c'est-à-dire un basculement de plusieurs milliers de plans cristallographiques,
4. transition contrôlée par l'énergie de déformation élastique de cisaillement du matériau, déterminant la cinétique et la microstructure finale.

On a des correspondances entre les plans cristallographiques des deux phases : les plans $(100)_m$ et $(100)_t$, et les directions $[001]_m$ et $[001]_t$, sont identiques pour une transformation de phase en dessous de 1000°C , mais au-delà ce sont les directions $[010]_m$ et $[001]_t$, qui sont parallèles [72, 74BAN]. Si l'on tient compte des variants et des différents systèmes de glissements possibles, les orientations relatives des grains m par rapport aux grains t sont nombreuses [98KEL]. Il n'est observé cependant que quatre paires de systèmes de macles possibles, notées 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5 et 5'. Hayakawa *et al.* [89, 90HAY] ont montré que les paires 3 et 4 sont confinées dans les bandes de la microstructure « herringbone ». Les variants 2 et 5', ainsi que 2' et 5, sont en fait identiques, mais décrits chacun dans le système d'une bande différente, et peuvent traverser plusieurs bandes. On perçoit très bien sur la Figure II. 18 la complexité de la microstructure résultant des différentes transformations de phases. Il n'est donc pas toujours aisé de connaître l'histoire de la zirconne yttrée à partir de celle-ci.

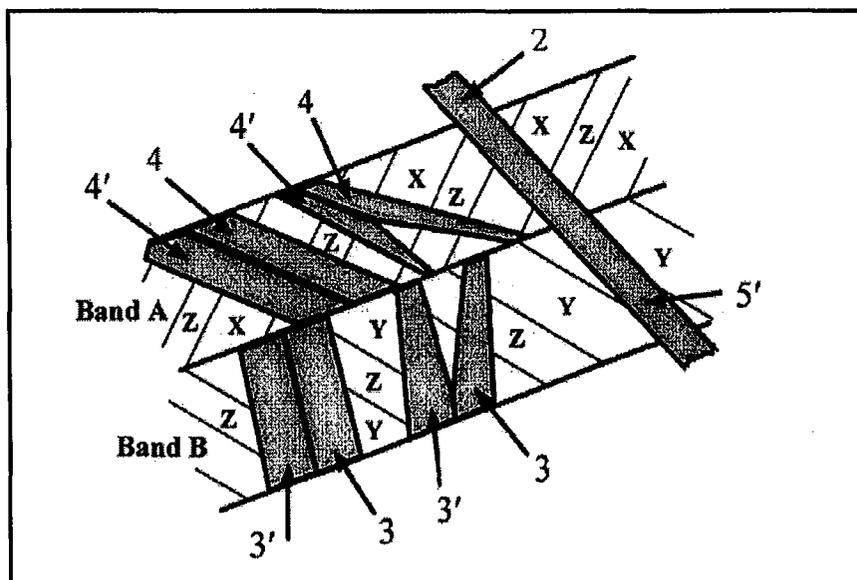


Figure II. 18 : Croissance des lattes de type 2, 3, 3', 4, 4' et 5' de la phase monoclinique au sein de la microstructure « herringbone » de la phase tétragonale [98KEL].

Cette transformation est décrite comme athermale dans la zirconne pure [81SUB], c'est-à-dire sans énergie d'activation. Elle ne se produit que dans un domaine de température défini. La quantité de phase transformée est liée à la température considérée (et non à la vitesse de trempe) avec une forte hystérésis (Figure II. 19). La Figure II. 20 donne l'évolution des paramètres de maille de ces deux phases avec la température.

De plus, pour la zirconne yttrée, de nombreux auteurs ont rapporté que cette transformation présentait aussi un certain caractère isotherme [93BEH] avec une énergie d'activation de l'ordre de $20\text{-}40\text{ kJ.mole}^{-1}$ [98ZHU]. La transformation en phase monoclinique est donc précédée d'une germination thermiquement activée. La cinétique de la transformation isotherme $t \rightarrow m$ est contrôlée

par la diffusion des atomes d'oxygène. La croissance des lattes de phase monoclinique à partir de la phase tétragonale se fait de manière displacive longitudinalement, mais est contrôlée dans une certaine mesure par la diffusion anionique transversalement. Un minimum de 300°C est requis pour que la transformation de phase $t \rightarrow m$ puisse avoir lieu [93BEH, 98ZHU].

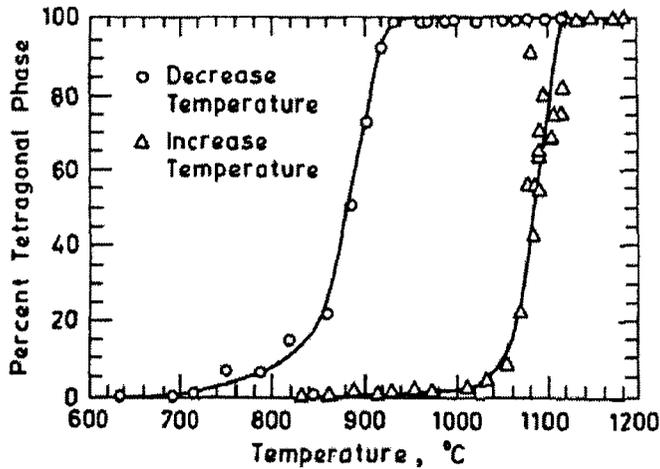


Figure II. 19 : Hystérésis de la température de la transition de phase tétragonale-monoclinique au chauffage et au refroidissement [81SUB].

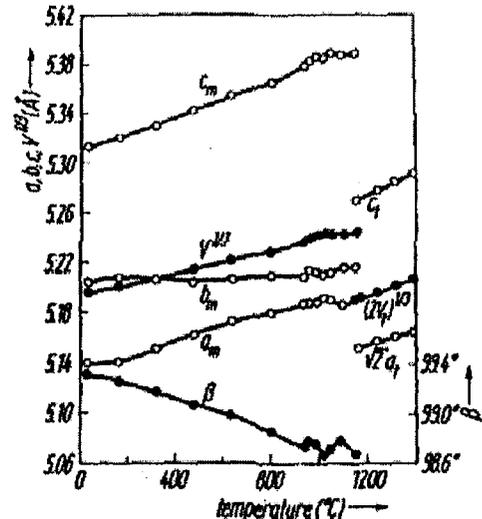


Figure II. 20 : Évolution des paramètres des phases de la zircon pure avec la température [69PAT].

II.2. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE LA ZIRCONÉ YTTRIÉE

La zircon pure est une céramique réfractaire, elle fond au-delà de 2700°C. Cela en ferait un matériau de choix pour les applications à haute température, si la transition $t \rightarrow m$ n'en limitait pas son utilisation à des températures inférieures à 950°C.

Cependant, la transition de phase $t \rightarrow m$ peut se révéler intéressante pour l'amélioration de la ténacité des céramiques à base de zircon à condition de pouvoir conserver la phase t à l'ambiante à l'aide de stabilisants. Ce sont Garvie, Hannink et Pascoe [75GAR] qui les premiers ont montré le rôle prépondérant de la transition de phase $t \rightarrow m$ dans l'amélioration des propriétés mécaniques.

Parmi elles, on distinguera plus particulièrement la zircon partiellement stabilisée PSZ, pour « Partially Stabilized Zirconia » et la zircon tétragonale polycristalline TZP, pour « Tetragonal Zirconia Polycrystals ». La première est une céramique généralement constituée d'une matrice cubique et de fins précipités de phase tétragonale, mais peut être purement tétragonale, la seconde est composée de 60 à 100% de zircon tétragonale t sous forme de grains équiaxes, le reste étant de la phase cubique. La taille des grains est comprise entre 0,5 et 3 μm . On les distingue de la zircon totalement stabilisée, notée YFSZ pour « Ytria Fully Stabilized Zirconia ».

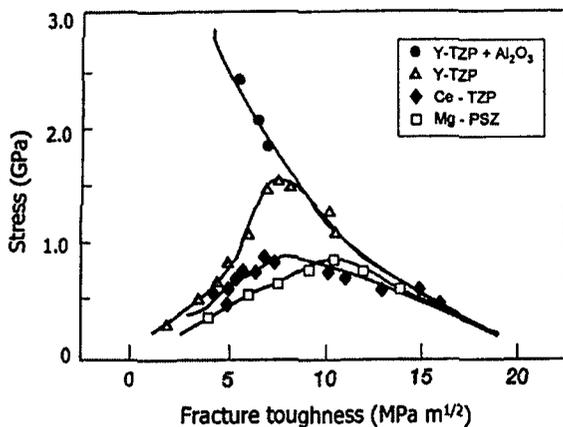


Figure II. 21 : Contrainte à rupture par rapport à la ténacité de diverses céramiques à base de zircon [85SWA].

Les céramiques stabilisées à l'yttrine ont l'avantage de présenter le meilleur compromis entre résistance à la rupture et ténacité (Figure II. 21). On note Y-TZP la zirconie yttrée tétragonale métastable, elle est obtenue pour des concentrations en yttrine correspondant aux limites du domaine d'existence de la phase t. La zirconie YPSZ est obtenue dans le domaine biphasé c+t du diagramme de phase (Figure II. 22).

Les performances mécaniques et les microstructures dépendent beaucoup de l'histoire thermique des céramiques. Celle-ci est ajustée selon l'utilisation future de la pièce.

La transformation de la phase tétragonale, dans un état métastable, en une phase monoclinique peut être activée par l'application d'une contrainte mécanique. Dans le cas de la zirconie, la transition de phase $t \rightarrow m$ est martensitique. Pour de telles transitions de phase, il a été démontré que c'est la contribution des contraintes de cisaillement appliquées au grain t qui domine dans le processus de déstabilisation du grain devant celle des contraintes hydrostatiques ou de dilatation imposées par la transformation [83LAN, 86EVA].

L'énergie mécanique fournie via le champ de contrainte précédant une fissure se propageant dans la céramique permet de franchir la barrière de potentiel qui existe entre l'état métastable et l'état d'équilibre, provoquant la transition de phase. Conjointement, à la transformation $t \rightarrow m$, il existe une augmentation importante du volume de la maille et donc des grains transformés. Il en résulte une mise en compression de la matrice autour du grain, voire une microfissuration de celle-ci. Ces deux phénomènes vont avoir tendance à limiter la propagation des fissures au sein de la céramique. La compression va empêcher l'ouverture des fissures et la microfissuration va soit dévier la fissure, soit la stopper. En outre, la microstructure résultant de la transition de phase (§ II.1.5.1) est riche en interfaces qui sont alors autant de frein à la propagation des fissures. L'absorption de l'énergie de propagation de la fissure par la transition de phase participe aussi au renforcement de la ténacité de telles céramiques.

Pour conserver des grains ou des précipités à l'ambiante [00HAN], on peut utiliser un stabilisant, comme l'yttrine et/ou faire en sorte que la taille des grains ou précipités t restent en dessous d'un certain seuil critique au-delà duquel ils se transformeraient spontanément. Cette taille critique dépend des contributions relatives des énergies libres d'origine chimique, de dilatation et de cisaillement. C'est avec l'yttrine que l'on obtient les céramiques les plus tenaces, la taille des grains devant être d'autant plus réduite que la teneur en yttrine est faible.

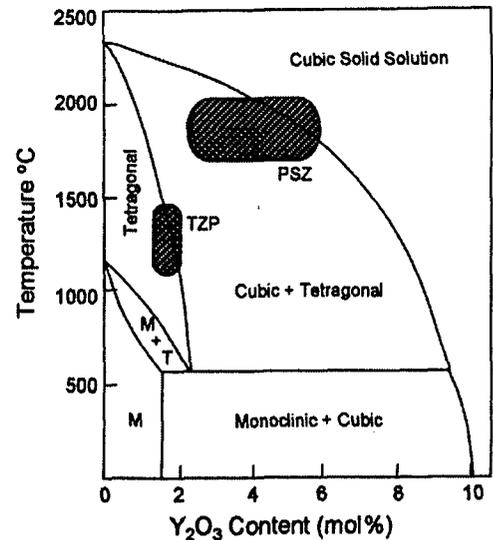


Figure II. 22 : Domaines de teneur en yttrine des céramiques Y-TZP et YPSZ [00HAN].

Les céramiques YPSZ sont réalisées pour des concentrations en yttrine comprises entre 3 et 6 mole% Y_2O_3 , soit dans le domaine biphasé c+t. Ces céramiques sont trempées puis recuites vers 1300-1400°C pour faire croître les précipités t, elles contiennent donc aussi de la phase t'. Les céramiques Y-TZP (de 1,75 à 3,5 mole% Y_2O_3) présentent plutôt, à haute température, des grains équiaxes t avec des joints de grains riches en phase amorphes d'yttrine et de silice.

Si l'on trempe ces céramiques, on obtient la phase tétragonale t'. Miller *et al.* [81MIL] et Michel *et al.* [83MIC] rapportent ne pas observer de transformation de la phase t' en phase monoclinique induite par contrainte mécanique. Cette phase apporte néanmoins sa contribution par son caractère ferroélastique (par analogie avec le ferromagnétisme et la ferroélectricité, Figure II. 23). Dans les grains de phase t', on observe la présence des trois variants pour accommoder au mieux les contraintes de distorsion de réseau par rapport à la phase cubique (Figure II. 24). Ces domaines ont une taille de 0,1 μm pour des grains t' de 100 μm [87HEU]. Il est possible de faire basculer les domaines orientés suivant une des deux autres orientations permises par application d'une contrainte mécanique. Cette opération est consommatrice d'énergie, proportionnellement à la surface de la boucle d'hystérésis [98VIK]. Lorsqu'une fissure se propage dans un grain t', on observe que les domaines t' qui présentaient leur axe c suivant la direction de propagation de la fissure basculent pour réorienter cet axe perpendiculairement à cette dernière. Suivant les hypothèses faites, les calculs montrent que la contribution à la ténacité peut dépasser 50%. C'est pourquoi on travaille dans le domaine de teneur en yttrine autorisant la présence d'un maximum de phase t' au sein du matériau pour les applications à forte contraintes thermomécaniques. Les céramiques stabilisées à l'yttrine ont l'avantage de présenter le meilleur compromis entre résistance à la rupture et ténacité.

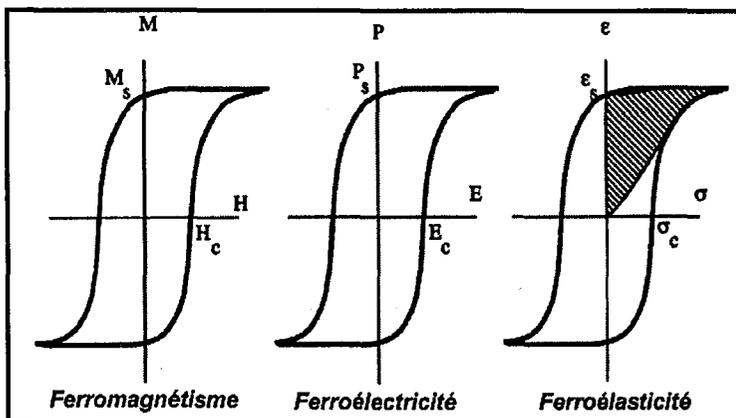


Figure II. 23 : La ferroélasticité est définie par analogie au ferromagnétisme et à la ferroélectricité, la surface hachurée est proportionnelle à l'énergie dissipée pendant un cycle [98VIK].

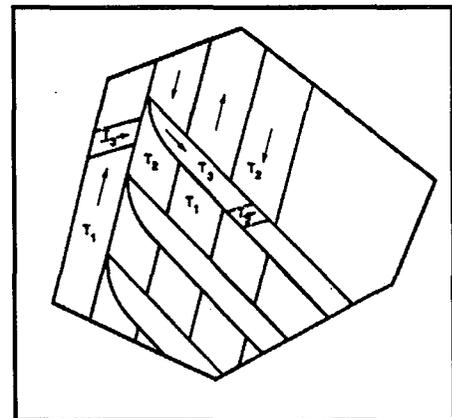


Figure II. 24 : Disposition dans un grain t' des domaines d'orientation suivant les trois variants [87HEU].

II.3. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

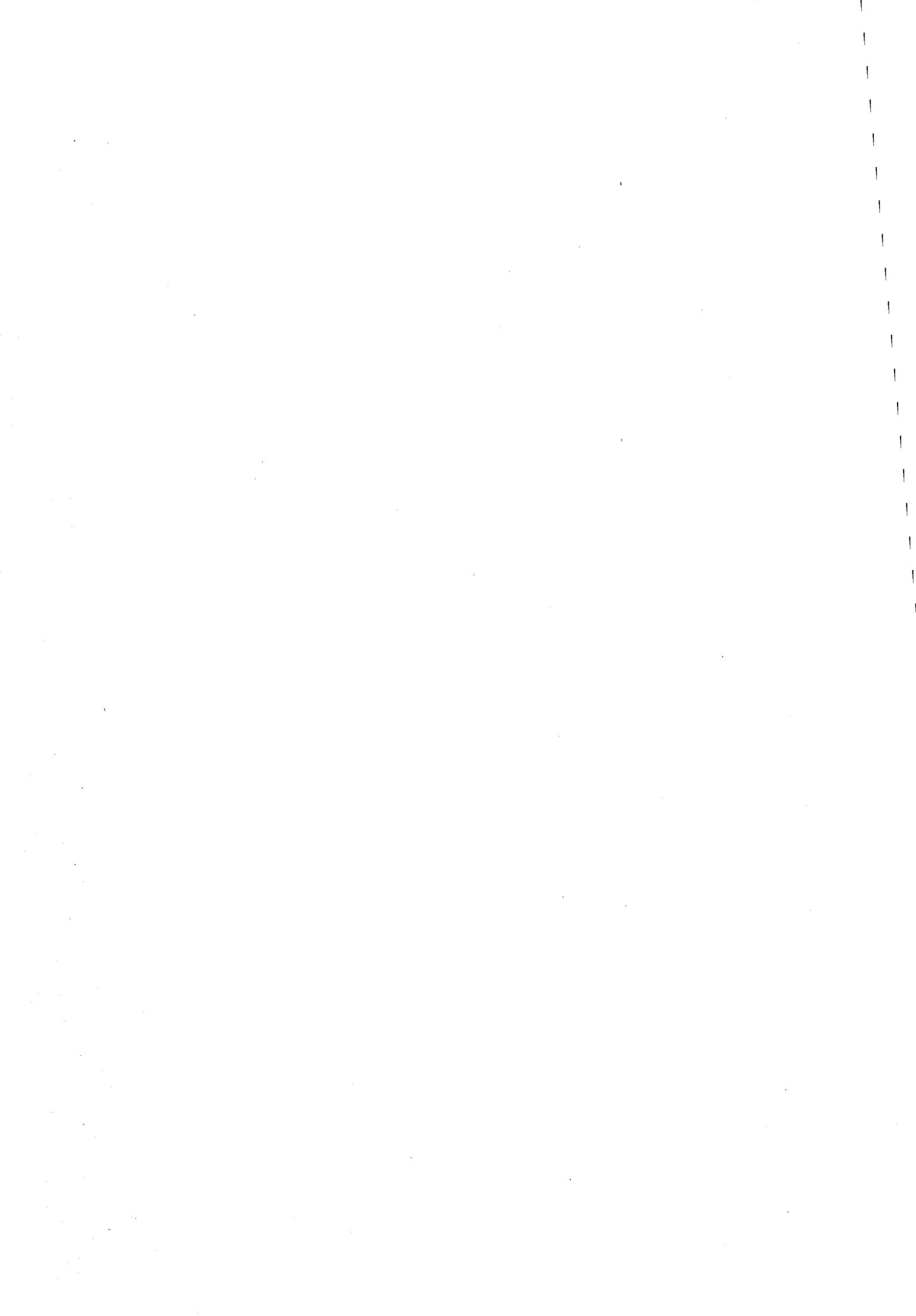
- [63COH] I. COHEN, B. E. SCHANER, *J. Nucl. Mater.*, 9, 1963, p. 18.
- [64LAN] S. M. LANG, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 1964, p. 641.
- [69PAT] R. N. PATIL, E. C. SUBBARAO, *J. Appl. Cryst.*, 2, 1969, p. 281.
- [72BAN] G. K. BANSAL, A. H. HEUER, *Acta Metall.*, 20, 1972, p. 1281.
- [74BAN] G. K. BANSAL, A. H. HEUER, *Acta Metall.*, 22, 1974, p. 409.
- [75GAR] R. C. GARVIE, R. H. J. HANNINK, R. T. PASCOE, *Nature*, 258, 1975, p. 703.
- [75SCO] H. G. SCOTT, *J. Mater. Sci.*, 10, 1975, p. 1527.
- [78GAR] R. C. GARVIE, *J. Phys. Chem.*, 82, 1978, p. 218.
- [81MIL] R. A. MILLER, L. JAMES, J. L. SMIALEK, R. G. GARLICK, in « Science and Technology of Zirconia », *Advances in Ceramics*, Vol. 3, 1981, p. 241.
- [81SUB] E. C. SUBBARAO, in « Science and Technology of Zirconia », *Advances in Ceramics*, Vol. 3, 1981, p. 1.
- [82TAN] L. E. TANNER, A. R. PELTON, R. GRONSKY, *J. Phys. Colloq. (Paris)*, 43, 1982, p. 169.
- [83LAN] J. LANKFORD, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, 1983, p. C-212.
- [83MIC] D. MICHEL, L. MAZEROLLES, M. PEREZ Y JORBA, *J. Mater. Sci.*, 18, 1983, p. 2618.
- [85AND] C. A. ANDERSON, J. GREGGY Jr., T. K. GUPTA, in « Science and Technology of Zirconia II », *Advances in Ceramics*, Vol. 12, 1985, p. 78.
- [85EVA] A. G. EVANS, in « Science and Technology of Zirconia II », *Advances in Ceramics*, Vol. 12, 1985, p. 193.
- [85HEU] A. H. HEUER, M. RÜHLE, *Acta Metall.*, 33, 1985, p. 2101.

- [85SAK] T. SAKUMA, Y. YOSHIZAWA, H. SUTO, *J. Mater. Sci.*, 20, 1985, p. 1085.
- [85SWA] M. V. SWAIN, *Acta Metall.*, 33, 1985, p. 2083.
- [86CHA] V. LANTERI, R. CHAIM, A. H. HEUER, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 1986, p. C-258.
- [86EVA] A. G. EVANS, *Acta Metall.*, 34, 1986, p. 187.
- [86LAN] V. LANTERI, « The tetragonal phase in yttria partially stabilized zirconia », Ph. D. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland Ohio, 1986.
- [86SAK] T. SAKUMA, Y. YOSHIZAWA, H. SUTO, *J. Mater. Sci.*, 21, 1986, p. 1436.
- [87HEU] A. H. HEUER, R. CHAIM, V. LANTERI, *Acta Metall.*, 35, 1987, p. 661.
- [87SAK] T. SAKUMA, *J. Mater. Sci.*, 22, 1987, p. 4470.
- [88HEU] A. H. HEUER, R. CHAIM, V. LANTERI, in « Science and Technology of Zirconia III », *Advances in Ceramics*, Vol. 24A, 1988, p. 3.
- [88ING] R. P. INGEL, D. LEWIS, B. A. BENDER, in « Science and Technology of Zirconia III », *Advances in Ceramics*, Vol. 24A, 1988, p. 385.
- [88SAK] T. SAKUMA, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 29, 1988, p. 879.
- [88SUT] T. SAKUMA, H. SUTO, in « Science and Technology of Zirconia III », *Advances in Ceramics*, Vol. 24A, 1988, p. 531.
- [89HAY] M. HAYAKAWA, M. OKA, *Acta Metall.*, 37, 1989, p. 2229.
- [89NEG] K. NEGITA, *J. Phys. Chem. Solids*, 37, 1989, p. 313.
- [89TAK] K. NEGITA, H. TAKAO, *J. Phys. Chem. Solids*, 50, 1989, p. 325.
- [89TER] S. P. TERREBLANCHE, *J. Appl. Cryst.*, 22, 1989, p. 283.
- [90HAY] M. HAYAKAWA, K. ADACHI, M. OKA, *Acta Metall.*, 38, 1990, p. 1753.
- [91HIL] M. HILLERT, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1991, p. 2005.

- [91LEL] L. LELAIT, « Étude microstructurale fine de revêtements céramiques de type barrière thermique ; incidence sur la résistance thermomécanique », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1991.
- [91SAK] M. HILLERT, T. SAKUMA, *Acta Metall. Mater.*, 39, 1991, p. 1111.
- [91ZHO] Y. ZHOU, T.-G. LEI, T. SAKUMA, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1991, p. 633.
- [93BEH] G. BEHRENS, G. W. DRANSMANN, A. H. HEUER, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1993, p. 1025.
- [93LI] P. LI, I.-W. CHEN, J. E. PENNER-HAHN, *Phys. Rev. B*, 48, 1993, p. 10074.
- [93SAK] T. SAKUMA, in « Science and Technology of Zirconia V », ed. S. P. S. Badwal *et al.*, Technomic Pub. Co., 1993, p. 86.
- [94YAS] M. YASHIMA, S. SASAKI, M. KAKIHANA, M. YAMAGUCHI, H. ARASHI, M. YOSHIMURA, *Acta Crystallogr.*, B50, 1994, p. 663.
- [96YAS] M. YASHIMA, M. KAKIHANA, M. YOSHIMURA, *Solid States Ionics*, 86-88, 1996, p. 1131.
- [97MIR] A. P. MIRGORODSKY, M. B. SMIRNOV, P. E. QUINTARD, *Phys. Rev. B*, 55, 1997, p. 19.
- [98KEL] P. M. KELLY, C. J. WAUCHOPE, in « Zirconia Engineering Ceramics », ed. E. H. KISI, *Key Engineering Materials*, Vols. 153-154, Trans. Tech. Publications Ltd, 1998, p. 97.
- [98KIS] E. H. KISI, C. J. HOWARD, in « Zirconia Engineering Ceramics », ed. E. H. KISI, *Key Engineering Materials*, Vols. 153-154, Trans. Tech. Publications Ltd, 1998, p. 1.
- [98SAK] T. SAKUMA, in « Zirconia Engineering Ceramics », ed. E. H. KISI, *Key Engineering Materials* Vols. 153-154, Trans. Tech. Publications Ltd, 1998, p. 75.
- [98VIK] A. V. VIKAR, in « Zirconia Engineering Ceramics », ed. E. H. KISI, *Key Engineering Materials*, Vols. 153-154, Trans. Tech. Publications Ltd, 1998, p. 183.
- [98ZHU] W. Z. ZHU, *Ceramics Internat.*, 24, 1998, p. 35.

- [99MIR] A. P. MIRGORODSKY, M. B. SMIRNOV, P. E. QUINTARD, J. Phys. Chem. Solids, 60, 1999, p. 985.
- [00HAN] R. H. J. HANNINK, P. M. KELLY, B. C. MUDDLE, J. Am. Ceram. Soc., 83, 2000, p. 461.







Chapitre III. TECHNIQUE PECVD POUR LES DÉPÔTS DE ZIRCON YTTRIÉE

Résumé du chapitre :

Ce chapitre présente les principes généraux de la technique de dépôt CVD et les bénéfices attendus de l'utilisation d'un plasma en terme de gain en rendement et en vitesse de dépôt. Un rapide résumé des processus physiques régissant la germination-croissance des dépôts colonnaires permet de comprendre à quel point il est délicat de transposer les modèles théoriques existant développés dans le cadre de la technique de dépôt PVD, plus simple à appréhender. En effet, les bilans énergétiques et la liste exhaustive de toutes les réactions en phase gazeuse et en surface à envisager est pratiquement impossible à établir, alors que la problématique PVD peut se résumer à un problème de balistique et de condensation.

Les principaux éléments composant le réacteur PECVD (précurseurs chimiques $ZrCl_4$ et $Y(thd)_3$, technique de génération du plasma micro-onde, injection de gaz) développé à l'ONERA sont décrits ainsi que les résultats obtenus au cours des deux thèses précédentes. L'obtention de dépôts colonnaires de zircone yttrée quasiment monphasé à des vitesses de l'ordre de 60-80 $\mu\text{m}/\text{heure}$ est un acquis important. Il reste que ces vitesses de dépôt sont encore trop faibles pour une application industrielle (vitesses requise au moins 200 $\mu\text{m}/\text{heure}$).

Il a été procédé au début de cette étude à l'identification des facteurs limitants. Une injection des gaz inappropriée, un plasma de trop faible énergie mal répartie dans l'enceinte de dépôt ainsi qu'une température de substrat sans doute trop basse sont autant de problèmes identifiés comme étant à l'origine des difficultés rencontrées. Des solutions sont proposées, leur mise en oeuvre sera présentée dans le chapitre suivant.

Ce chapitre présente tout d'abord les généralités sur la technologie de dépôt PECVD et sur la façon dont les dépôts croissent en CVD, même si les modèles sont basés essentiellement sur des résultats obtenus par PVD. En effet, la CVD est beaucoup plus complexe à aborder que la PVD, car les bilans thermodynamiques et cinétiques sont difficiles à établir du fait du grand nombre de réactions mises en œuvre lors du processus de germination-croissance des dépôts.

Enfin, les premières générations de réacteur PEVCD ONERA sont décrites. Un bilan est établi des acquis et des faiblesses de ces versions.

III.1. GÉNÉRALITÉS SUR LA PECVD

III.1.1. Principes généraux et paramètres de la CVD

La technique de dépôt CVD consiste à transporter à l'aide de flux gazeux les vapeurs de réactifs à proximité de la surface chauffée d'une pièce à revêtir. L'énergie thermique fournie par le substrat chauffé est utilisée pour la réaction chimique entre ces réactifs, le produit s'adsorbant en surface du substrat.

On distingue plusieurs paramètres pour le contrôle du processus de dépôt. Le premier d'entre eux est évidemment la température à laquelle est maintenu le substrat. Elle est importante pour l'efficacité du processus (vitesse de dépôt, rendement, etc) mais régit aussi la croissance des dépôts en relation avec la température de fusion du matériau déposé (§ III.2.1).

Le choix des réactifs, ou précurseurs, est primordial. Leur tension de vapeur doit être élevée à relativement basse température, leur réactivité forte, mais ils doivent aussi être stables en l'absence des autres réactifs. Ensuite, ces précurseurs sont choisis en fonction de la réaction chimique envisagée. Celle-ci doit aussi prendre en compte par ailleurs l'élimination des produits de décomposition des précurseurs, leur désorption étant souvent un frein à l'efficacité du procédé. En outre, leur décomposition ne doit pas poser de problèmes environnementaux dans la mesure du possible.

Les précurseurs étant transportés par flux de gaz, la nature de l'écoulement est aussi décisive. En général, on préfère créer des écoulements laminaires, car ceux-ci permettent plus aisément l'élaboration de dépôts uniformes en épaisseur et en composition. Le risque d'observer des accumulations de dépôt sur le substrat est limité au maximum, la vitesse des gaz étant alors nulle en surface du substrat [92PIE]. En conséquence, si le transport de masse n'est pas un facteur limitant du processus, la vitesse de dépôt est d'autant plus élevée que la vitesse de gaz est faible en surface du substrat. Aussi, un soin particulier est apporté à la conception de l'injection des gaz dans les réacteurs CVD et à l'étude de leur écoulement jusqu'au pompage de manière à réduire au maximum les recirculations parasites.

Enfin, il est clair que, comme pour les autres techniques de dépôt, l'état de surface et la nature du substrat ont leur importance en ce qui concerne notamment les premières étapes de la croissance.

Les vitesses de dépôt sont généralement faibles, de l'ordre de quelques micromètres par heure pour les dépôts d'oxydes.

III.1.2. Bénéfices attendus de l'utilisation d'un plasma

L'augmentation de la cinétique de dépôt peut être obtenue en fournissant de l'énergie supplémentaire aux précurseurs pour qu'ils puissent amorcer leur réaction en amont du substrat. Cela permet de réduire la part de l'énergie thermique fournie par le substrat pour les réactions secondaires d'élimination des produits de décomposition des précurseurs et, en conséquence, de fixer plus d'espèces formant le dépôt en surface.

Les plasmas froids (composés majoritairement d'espèces lourdes à température cinétique de l'ordre de quelques centaines de Kelvin) sont un bon moyen de fournir ce supplément d'énergie. Les électrons libres du plasma possèdent une énergie thermique élevée (quelques dizaines de milliers de Kelvin). Les collisions inélastiques avec les espèces lourdes et neutres provoquent leur excitation, l'amorçage de la décomposition des précurseurs, voire ionisent certaines espèces présentes en phase gazeuse créant des radicaux libres particulièrement réactifs [84REI]. Diverses réactions sont possibles au sein d'un plasma froid y compris les interactions entre espèces lourdes, même si elles restent minoritaires. Pour exemple [79BEL, 87INS], il est possible de regrouper ces interactions en trois catégories suivant le phénomène physique mis en œuvre pour activer une réaction :

Réactions par impact d'électron³

- excitation (vibrationnelle, rotationnelle, électronique) : $e^- + A_2 \rightarrow A_2^* + e^-$
- attachement dissociatif : $e^- + A_2 \rightarrow A^- + A$
- dissociation : $e^- + A_2 \rightarrow 2A + e^-$
- ionisation : $e^- + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e^-$
- ionisation dissociative : $e^- + A_2 \rightarrow A + A^+ + 2e^-$

Collisions inélastiques entre particules lourdes

- dissociation de Penning : $M^* + A_2 \rightarrow 2A + M$
- ionisation de Penning : $M^* + A_2 \rightarrow A_2^+ + M + e^-$
- transfert de charge : $M^+ + A_2 \rightarrow A_2^+ + M$ ou $M^- + A_2 \rightarrow A_2^- + M$
- arrachement collisionnel d'électron : $M + A_2^- \rightarrow A_2 + M + e^-$
- attachement associatif : $A^- + A^+ \rightarrow A_2 + e^-$
- recombinaison ion-ion : $M^- + A_2^+ \rightarrow A_2 + M$ ou $M^+ + A_2^- \rightarrow 2A + M$
- recombinaison ion-électron : $e^- + A_2^+ + M \rightarrow A_2 + M$ ou $e^- + A_2^- \rightarrow 2A$
- recombinaison d'atomes : $2A + M \rightarrow A_2 + M$
- échange d'atome : $A + BC \rightarrow AB + C$
- addition d'atome : $A + BC + M \rightarrow ABC + M$

Réactions en surface

S- est le solide en contact avec le plasma

- recombinaison d'atomes : $S-A + A \rightarrow S + A_2$
- désexcitation d'un atome métastable : $S^- + M^* \rightarrow S^- + M$
- pulvérisation : $S-A + M^+ \rightarrow S^+ + A + M$.

Il ne s'agit pas d'une liste exhaustive, mais la diversité des interactions et de leurs résultats permet de prendre la mesure des difficultés rencontrées pour décrire les phénomènes ayant réellement lieu dans chaque plasma selon les précurseurs utilisés.

Le bombardement électronique et ionique de la surface du substrat (même sans polarisation de ce dernier) est aussi à considérer, car il apporte une énergie supplémentaire à la désorption d'espèces. L'adhérence est alors globalement améliorée grâce à l'activation des surfaces par le

³ * = état excité

plasma [86HES] et la désorption plus importante des espèces non désirées, comme les sous-produits issus de la décomposition des précurseurs.

En conclusion, il apparaît que l'utilisation de plasmas en technologie CVD autorise la formation de dépôts sur des substrats à de plus basses températures.

III.2. CROISSANCE DES DÉPÔTS

III.2.1. Mécanismes de germination et de croissance

Les espèces arrivant à proximité de la surface du substrat peuvent s'y adsorber, diffuser sur des distances plus ou moins importantes en surface, et ainsi former des germes dont la taille et le nombre par unité de surface dépendent de plusieurs paramètres.

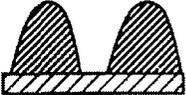
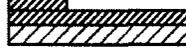
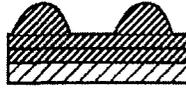
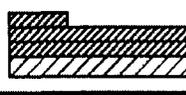
	Taux de recouvrement de la surface S		
	$S < 1$ monocouche	$1 < S < 2$ monocouches	2 monocouches $< S$
A			
B			
C			

Figure III. 1 : Modes de croissance des cristaux. A : Croissance en trois dimensions, modèle Volmer-Weber. B : Croissance en couche puis en îlots, modèle Stranski-Krastanov. C : Croissance en deux dimensions, couche par couche, modèle Franck-van der Merwe. [93JEN]

On distingue trois modes de croissance de ces germes (Figure III. 1) selon la diffusivité surfacique des espèces et la mouillabilité du substrat par le matériau en croissance en relation avec l'énergie de liaison entre les atomes de ce dernier. Le mode de croissance tridimensionnelle en îlots est assez courant (type Volmer-Weber). Il est caractéristique d'un mouillage faible du substrat par le matériau à déposer, mais aussi d'une faible diffusivité surfacique des espèces. Ces îlots peuvent néanmoins coalescer par la suite pour former un film continu polycristallin. Un autre mode de croissance, bidimensionnel, est possible lorsque l'énergie de liaison avec le substrat est assez comparable à celle liant les adatoms (type Franck-van der Merwe), les couches monoatomiques se complétant les unes après les autres. C'est un mode de croissance cependant plus rarement rencontré, car il nécessite une importante mobilité des atomes en surface. Enfin, il existe un modèle, dit de Stranski-Krastanov, décrivant une croissance se faisant en monocouches dans un premier temps puis en îlots par la suite [93JEN].

Le mode tridimensionnel s'applique bien évidemment à la croissance des dépôts colonnaires qui nous intéressent. Il n'est pas simple de déterminer le moteur de la croissance des germes. Du

point de vue thermodynamique, le germe ne peut croître que si l'apport d'un atome tend à le stabiliser. Un modèle théorique simple, utilisé pour la description de l'évolution de l'énergie libre avec le nombre de particules dans le germe, est le modèle capillaire. En effet, la tension superficielle s'opposant à l'augmentation de la surface consécutive à l'augmentation de volume du germe par l'ajout d'un atome est un frein à la croissance. Il existe donc une taille critique des germes au-delà de laquelle la croissance est amorcée, car elle correspond à une diminution de l'énergie libre du système [72BAU].

A partir d'une centaine d'atomes, on peut écrire l'énergie libre d'un germe tridimensionnel de forme quelconque comme :

$$\Delta G_{3D} = -jk_B T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + j^{2/3} X - jk_B \ln(\Omega) = -j\Delta\mu + j^{2/3} X - jk_B \ln(\Omega),$$

où j est le nombre d'atomes formant le germe,
 k_B est la constante de Boltzmann
 et $\Delta\mu$ est la différence de potentiel chimique entre l'espèce considérée en phase vapeur au-dessus du substrat et à l'équilibre à la température T .

P est sa pression partielle et P_0 sa pression de vapeur saturante. Cette différence de potentiel chimique, au travers de la sursaturation $\frac{P}{P_0}$, est un paramètre majeur de la croissance des dépôts.

$$\text{On a : } X = \sum_k C_k \cdot \gamma_{F/V}^k + C_{S/F} \cdot (\gamma_{S/F} - \gamma_{S/V})$$

X est un facteur tenant compte de la géométrie des germes. $C_{S/F}$ et C_k sont des constantes reliant $j^{2/3}$, respectivement, à la surface de base des germes et à la surface de contact entre la vapeur et le germe. k indice les différentes orientations cristallographiques possibles ayant des tensions superficielles différentes $\gamma_{F/V}^k$. $\gamma_{S/F}$ est la tension superficielle du film par rapport au substrat.

Ω est le nombre de configurations possibles pour disposer les adatoms sur les sites d'adsorption. Ce terme entropique devient vite négligeable.

Pour fixer les idées, dans le cas simple d'un germe hémisphérique, on aurait :

$$j = \frac{1}{2} \frac{4}{3} \pi R^3 V_{at}^{-1} \quad \text{et} \quad C_{S/F} = 2\pi R^2$$

où V_{at} est le volume atomique
 et R le rayon de l'hémisphère.

On peut considérer que, pour un tel germe, toutes les faces cristallographiques sont représentées, soit $\sum_k C_k \cdot \gamma_{F/V}^k = \gamma_{F/V}$.

Le rayon critique R_c , à partir duquel les germes croissent, maximise cette énergie libre (Figure III. 2), de façon à ce que la stabilisation soit de plus en plus importante à mesure que le germe s'agrandit.

On obtient alors le nombre d'atomes critique j_c annulant la dérivée première : $j_c = \left(\frac{2X}{3\Delta\mu}\right)^3$.

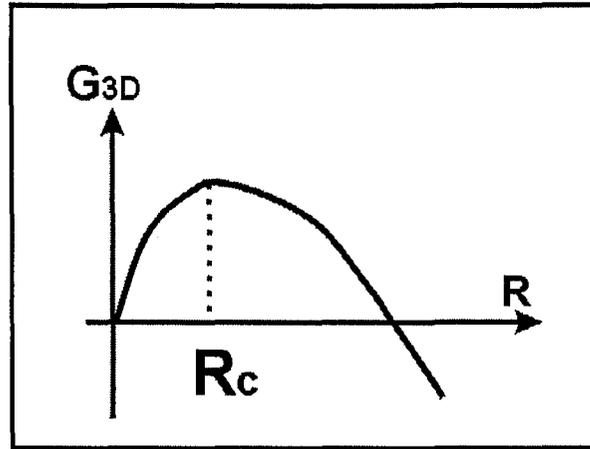


Figure III. 2 : Allure de l'énergie libre en fonction de la taille des germes pour une croissance 3D.

III.2.2. Dépôts obtenus par technique PVD

Les premiers modèles qualitatifs établissant la relation entre température de substrat et morphologie du dépôt ont été établis à partir des résultats obtenus par PVD.

Movchan *et al.* [69MOV] ont étudié la morphologie de dépôts métalliques et d'oxydes réalisés par EBPVD en fonction de la température du substrat T_{sub} pendant le dépôt. La croissance dans les premières étapes se fait suivant le modèle en îlots quelle que soit la température de substrat. Ils rapportent l'existence de trois domaines de température où la morphologie présente des caractéristiques différentes.

La zone 1, telle que $T_{\text{sub}}/T_f \leq 0,22-0,26$ pour les oxydes, T_f étant la température de fusion du matériau déposé, est caractérisée par un nombre assez faible de germes et une diffusion en surface insuffisante pour que les cristallites puissent coalescer. Les espaces intercolonnaires sont importants et la surface se présente sous forme de dômes.

Dans la zone 2, pour une température de substrat $0,22-0,26 \leq T_{\text{sub}}/T_f \leq 0,45-0,5$, les cristallites croissent en colonnes bien définies et juxtaposées gardant la même largeur sur toute l'épaisseur du dépôt. La surface du dépôt est matte et lisse et la texture cristallographique est forte. La diffusion surfacique plus importante à ces températures permet un réarrangement des adatoms au sein des cristallites et la croissance de colonnes ayant une plus grande cohérence cristalline à grande échelle.

La transition entre la zone 2 et la zone 3 ($T_{\text{sub}}/T_f \geq 0,45-0,5$) est plus progressive qu'entre les zones 1 et 2. Les dépôts de la zone 3 présentent des grains équiaxes caractéristiques d'une recristallisation rendue possible par la diffusion en volume des atomes induite par les hautes températures de substrat.

On peut compléter ce modèle basé uniquement sur les diffusivités surfacique et volumique des espèces adsorbées par l'étude de van der Drift [67DRI] qui prend également en compte l'aspect cristallographique de la croissance des grains. Selon leur système cristallin, les faces des cristaux n'ont pas les mêmes vitesses de croissance. Ainsi, les cristaux cubiques ont des directions de croissance privilégiées suivant les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$, car cela correspond souvent au développement respectif des faces $\{111\}$ et $\{100\}$ présentant de fortes densités atomiques. La forme et la vitesse de croissance des colonnes dépendent du flux d'espèces arrivant en surface des faces cristallographiques, mais surtout de la capacité de celles-ci à fixer ces espèces. C'est donc l'orientation initiale des faces du germe à l'origine de la colonne, relativement au substrat et à

l'angle d'incidence des espèces, qui détermine sa capacité à croître et donc à survivre (Figure III. 3). Il est en effet en concurrence directe avec ses voisins.

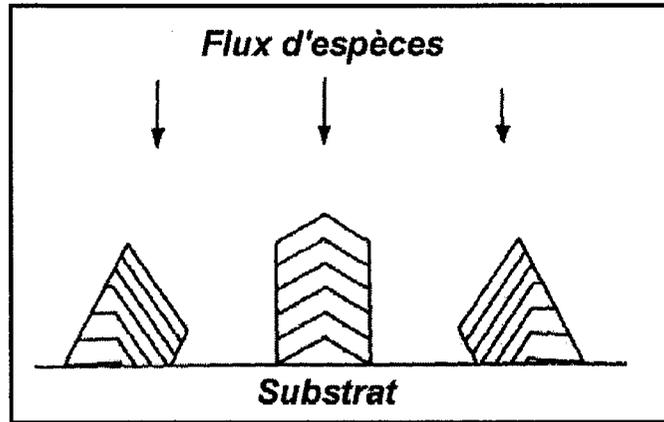


Figure III. 3 : Développement de colonnes dont les faces cristallographiques équivalentes n'ont pas toutes les mêmes vitesses de croissance et qui ne voient pas le flux d'espèces sous le même angle [67DRI].

Van der Drift [67DRI] pose alors comme règle que la sélection des colonnes se fait par leur rapidité de croissance. Ceci explique l'importante texture que présentent en général les dépôts, ainsi que la tendance à une diminution du nombre de colonnes par unité de surface avec une épaisseur croissante.

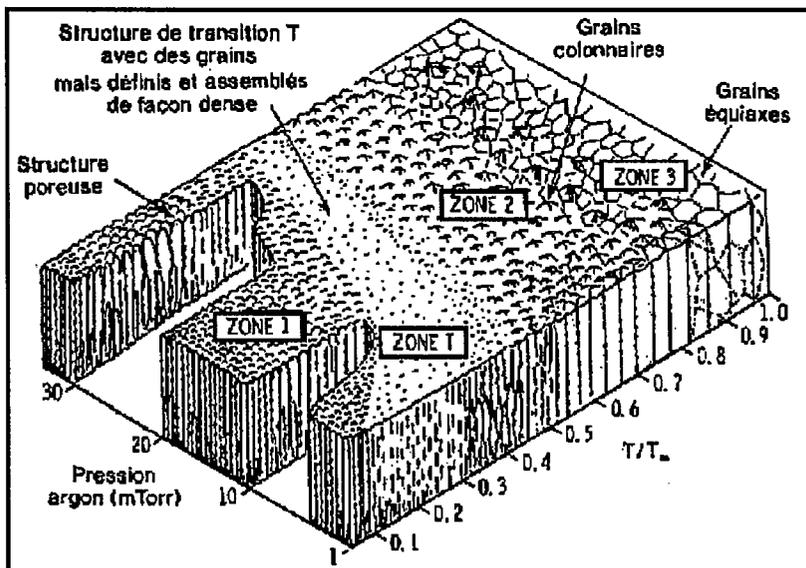


Figure III. 4 : Modèle de croissance de Thornton adapté aux dépôts épais [77THO]. Morphologie des dépôts suivant la température du substrat et la pression dans l'enceinte.

Thornton [77THO] a repris ces modèles pour les combiner. Il prend en compte non seulement les effets d'ombrage dus à la diffusivité surfacique des espèces, mais aussi les effets combinés de la rugosité du substrat, de l'épaisseur du dépôt et de la pression dans l'enceinte, paramètre important en PVD (Figure III. 4). En effet, les niveaux de vide assez poussés utilisés en PVD autorisent des libres parcours moyens macroscopiques pour les espèces venant s'adsorber. Il en résulte que la distribution des directions d'incidence des espèces est peu large et change suivant la pression maintenue dans l'enceinte.

Ce n'est pas le cas en CVD où les plus fortes pressions envisagées (vide primaire à pression atmosphérique) réduisent tellement le libre parcours des espèces que ce paramètre n'a plus d'influence. Les directions d'incidence des espèces en surface du substrat sont généralement assez isotropes (§ III.2.3). Toutefois, le modèle de croissance de Thornton [77THO] est assez proche de ce qui est observé en CVD.

Pour Thornton aussi, la zone 1 est caractéristique d'une situation où la diffusion en surface est insuffisante. La rugosité de surface favorise la sélection de certaines colonnes qui vont croître aux dépens des autres, car elles reçoivent l'essentiel des espèces venant s'adsorber en surface. C'est le phénomène d'ombrage qui crée ces espaces intercolonnaires : les colonnes ayant la croissance la plus rapide finissent par s'interposer entre les flux d'espèces et leurs voisines moins rapides, les ombrant et stoppant leur croissance. Des vides importants sont alors enfermés entre les colonnes.

Ces dépôts sont donc caractérisés par leur forte porosité. Par ailleurs, il introduit une zone de transition « T » entre la zone 1 et 2 de Movchan. Les dépôts de cette zone présentent des grains mal définis sous forme de fibres. La surface est matte et lisse. La zone T est une extrapolation de la zone 1 pour un dépôt croissant sur un substrat parfaitement lisse ou pour des températures un peu plus élevées, réduisant ainsi les espaces intercolonnaires.

La zone 2 est aussi caractérisée par des grains colonnaires bien définis et juxtaposés, leur surface présentant des facettes d'origine cristalline ; la zone 3 est caractérisée par des grains équiaxes.

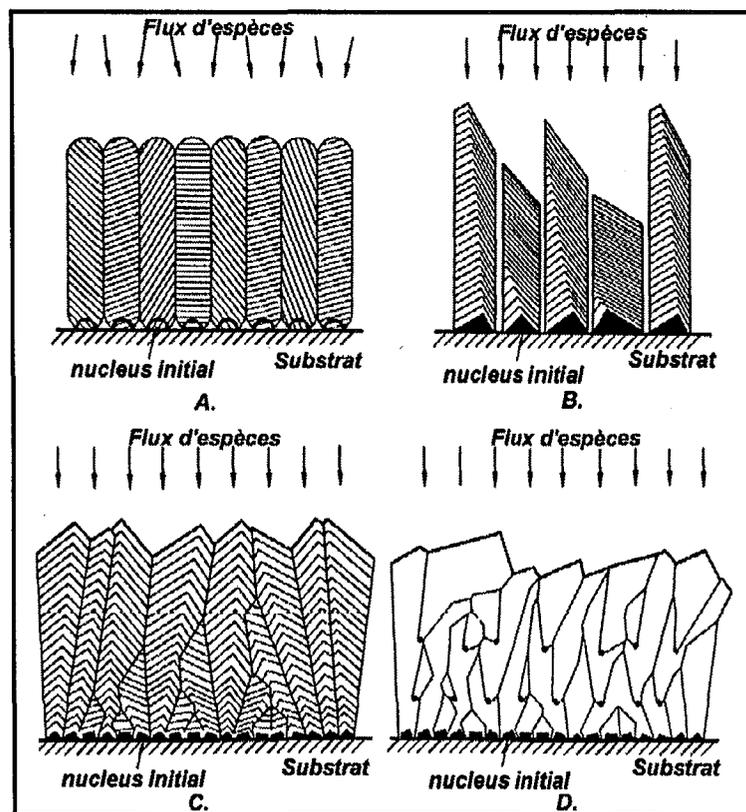


Figure III. 5 : Morphologies de dépôts obtenus pour certains cas limites [77THO]. A. Pas de diffusion surfacique, toutes les faces cristallographiques ont la même vitesse de croissance, flux d'espèces aléatoire, donc pas de texture dans le dépôt. B. Pas de diffusion surfacique, certaines faces ayant une croissance plus rapide. C. Diffusion surfacique infinie. D. Diffusion surfacique infinie et germination périodique. Dans les cas B, C et D, la texture cristallographique est forte.

En combinant ce modèle de croissance aux travaux de van der Drift, Thornton propose différentes morphologies de dépôts épais selon l'orientation initiale des germes, pour certains cas limites de vitesses de croissance des faces cristallographiques et de diffusivité surfacique des espèces (Figure III. 5). Ces morphologies obtenues sont très réalistes et il est possible, en les combinant entre elles, de retrouver des cas réels (§ VI.1).

III.2.3. Croissance des dépôts CVD

Si l'on considère les procédés du type CVD (Chemical Vapor Deposition) classique, c'est-à-dire sans plasma, il faut nuancer les modèles de croissance précédents. Même s'ils peuvent permettre de décrire qualitativement les effets des paramètres P_{tot} et T_{sub} sur la morphologie de dépôt, leur mode d'action est différent de celui rencontré en PVD.

La pression régnant dans les enceintes CVD étant plus élevée, il n'y a pas d'effet de bombardement des espèces incidentes, leur énergie cinétique étant inférieure à 0,1 eV (pour une température de vapeur, dans la couche limite, inférieure à 1500 K). En conséquence, elles n'apportent pas d'énergie au système. En fait, une pression élevée joue plus sur la direction d'incidence des espèces en rendant le procédé bien moins directionnel : en abaissant leur libre parcours moyen, la pression implique une large distribution des directions d'arrivée des espèces en surface du substrat. Celles qui viennent s'adsorber doivent en effet diffuser du flux de gaz convectif vers le substrat au travers d'une couche limite où la vitesse du gaz est considérée nulle pour simplifier. Enfin, dans le cas de la CVD, un autre effet de la forte pression est d'être un frein à la désorption des espèces.

Les facteurs limitant du processus de dépôt sont les vitesses des réactions en surface (parfois en phase gazeuse également) et le transport de masse. Celui-ci caractérise la capacité des espèces à diffuser du cœur du flux gazeux principal au travers de la couche limite jusqu'au substrat (Figure III. 6). Ce facteur limitant devient sensible pour les hautes pressions, surtout si la vitesse de réaction est importante (comme aux hautes températures de substrat). Inversement, une vitesse de réaction faible comparativement au transport de masse la rend critique quant à l'efficacité du dépôt (cas des basses températures et/ou faibles pressions).

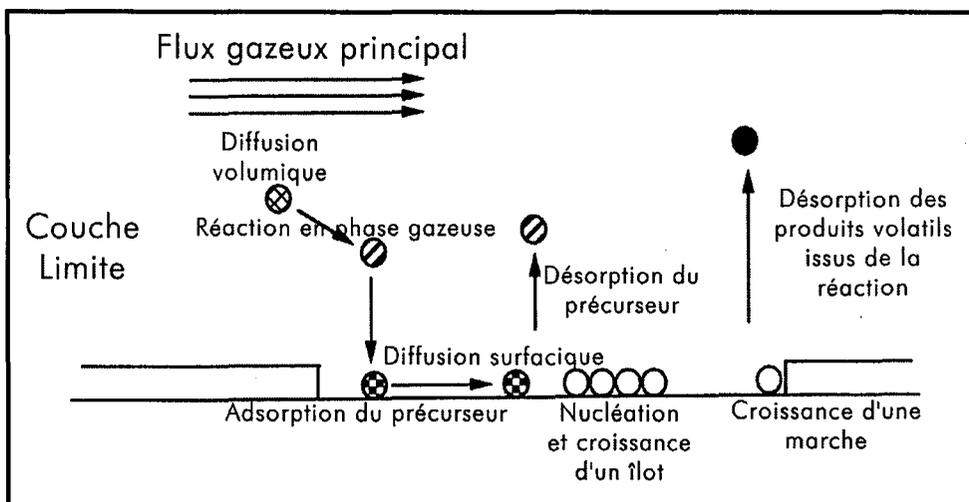


Figure III. 6 : Étapes du processus de dépôt CVD.

D'autre part, la température élevée de substrat permet d'accroître la diffusivité surfacique des espèces par la désorption plus rapide d'espèces non désirées qui entravent la mobilité de celles formant le dépôt. Cette désorption constitue par ailleurs un frein au transport de masse (diffusion depuis le flux principal au travers de la couche limite).

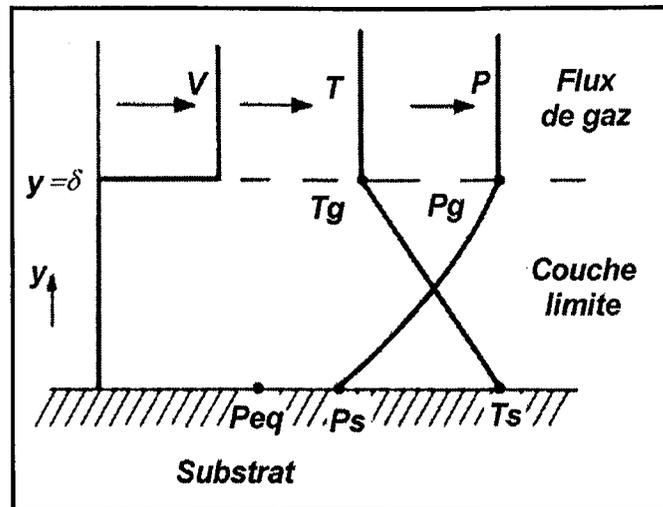
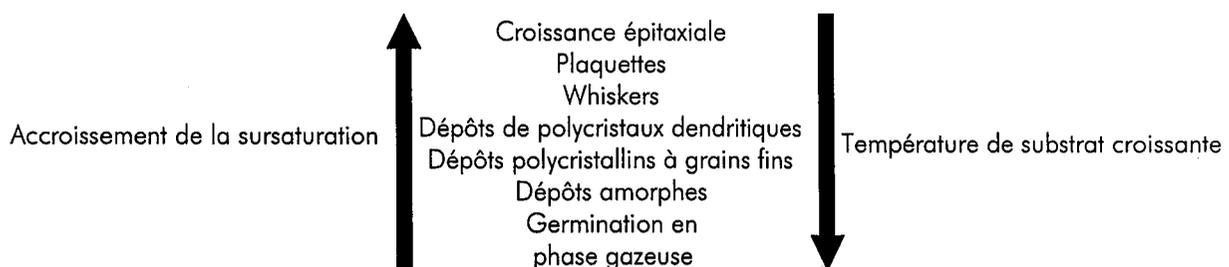


Figure III. 7 : Profils de la vitesse de gaz, de la température et de la pression partielle au sein de la couche limite d'épaisseur δ (les flèches V, T, P indiquent le sens de leur accroissement). La température T_g est celle du gaz, T_s du substrat, P_g la pression partielle dans le gaz, P_s en surface du substrat et P_{eq} la pression de vapeur saturante [77BRE].

En fait, nous n'avons plus affaire à un simple problème de piégeage par adsorption des espèces en surface comme en PVD : il existe aussi des réactions chimiques qui viennent compliquer le bilan énergétique. Plus le nombre et la complexité des réactions à envisager vont croissant, plus on s'écarte du modèle PVD. C'est pour cette raison qu'il n'existe pas de modèle théorique général pour la CVD.

On a vu que la sursaturation est importante dans le processus de germination-croissance. Elle l'est tout particulièrement en CVD, où elle va aussi être liée à la cinétique des réactions en surface et en phase gazeuse. Cette sursaturation est égale à (P_s/P_{eq}) sur la Figure III. 7. Sur cette figure, sont représentées l'évolution de la vitesse des gaz, de la température et de la pression partielle au travers de la couche limite et à proximité du substrat. La vitesse des gaz est considérée idéalement nulle dans la couche limite. Les espèces diffusent au travers de cette couche à cause du gradient de concentration maintenu par la consommation de ces dernières à la surface du substrat. La température du gaz s'élève à l'approche du substrat, car il est chauffé pour apporter l'énergie nécessaire à la réaction chimique.

Les réactions envisagées en CVD sont endothermiques et thermiquement activées. Ainsi, les effets combinés de la température du substrat et de la sursaturation sont antagonistes et peuvent être résumés par le schéma suivant [74BLO].



Globalement, la densité surfacique de germes tend à augmenter avec la température de substrat indépendamment de la sursaturation. Mais, par contre, leur taille critique est d'autant plus importante que la température est élevée et que la sursaturation est forte.

Il est difficile de comparer les propriétés des dépôts CVD et PVD, car les méthodologies diffèrent selon le résultat recherché et la nature du dépôt. Globalement, les dépôts cristallisés obtenus par CVD présentent des grains plus gros d'un ordre de grandeur [97DIN], car les températures de substrat sont souvent plus élevées. Leur adhérence est meilleure parce que le niveau de contraintes résiduelles y est souvent plus bas que dans les dépôts PVD. L'absence de bombardement ionique et la faible énergie cinétique des espèces présentes en phase gazeuse limitent en effet leur insertion éventuelle dans le dépôt, réduisant en conséquence le niveau de contraintes observées. L'accrochage des dépôts est mécanique dans la plupart des cas, sauf si les températures et les durées de dépôt sont suffisamment élevées pour qu'une interdiffusion puisse exister.

On distingue deux types de contraintes dans les dépôts [89THO]. Tout d'abord, celles imposées par le substrat lorsque celui-ci n'a pas le même coefficient de dilatation que le matériau formant le dépôt. Elles sont prépondérantes aux hautes températures de substrat, rapportées à la température de fusion du matériau déposé (Figure III. 8). Aux basses températures, sont regroupées sous le terme de « contraintes de croissance » tous les phénomènes physiques connus ou non qui impliquent une différence entre les paramètres de maille du matériau massif et ceux mesurés du dépôt. Leur origine peut être aussi diverse que la présence d'impuretés interstitielles ou encore la forte concentration en défauts de croissance (macles, parois d'antiphase).

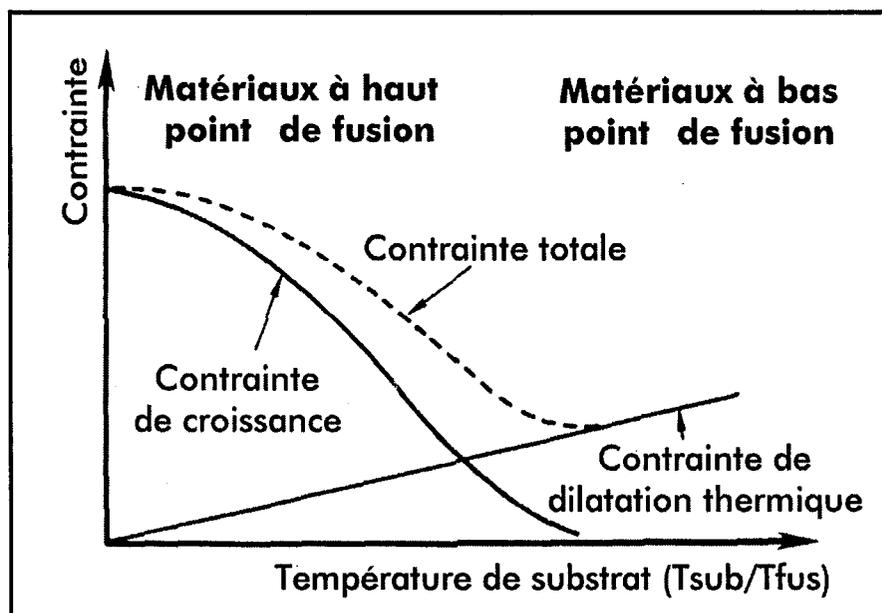


Figure III. 8 : Nature des contraintes dans les dépôts suivant la température de substrat en relation avec la température de fusion du matériau déposé [89THO].

III.3. CARACTÉRISTIQUES DES PREMIERS RÉACTEURS PECVD ONERA

Grâce aux travaux de thèse de Seiberras [94SEI] et Chevillard [97CHE], un réacteur de dépôt PECVD a été mis au point permettant l'obtention de dépôts de zircone yttrée à haute vitesse de dépôt. Son schéma de principe est représenté sur la Figure III. 9. Le plasma micro-ondes est allumé dans un tube en quartz de diamètre 110 mm, où est maintenu un vide primaire (environ 100 Pa), à l'aide d'un système inspiré de dispositifs développés par Moisan *et al.* [84MOI, 91MOI], appelé « surfaguide ». En CVD, il est nécessaire de limiter au maximum les obstacles à l'écoulement des flux. La technologie « surfaguide » permet de générer des plasmas sans électrode, souvent source de pollution surtout quand on utilise des chlorures.

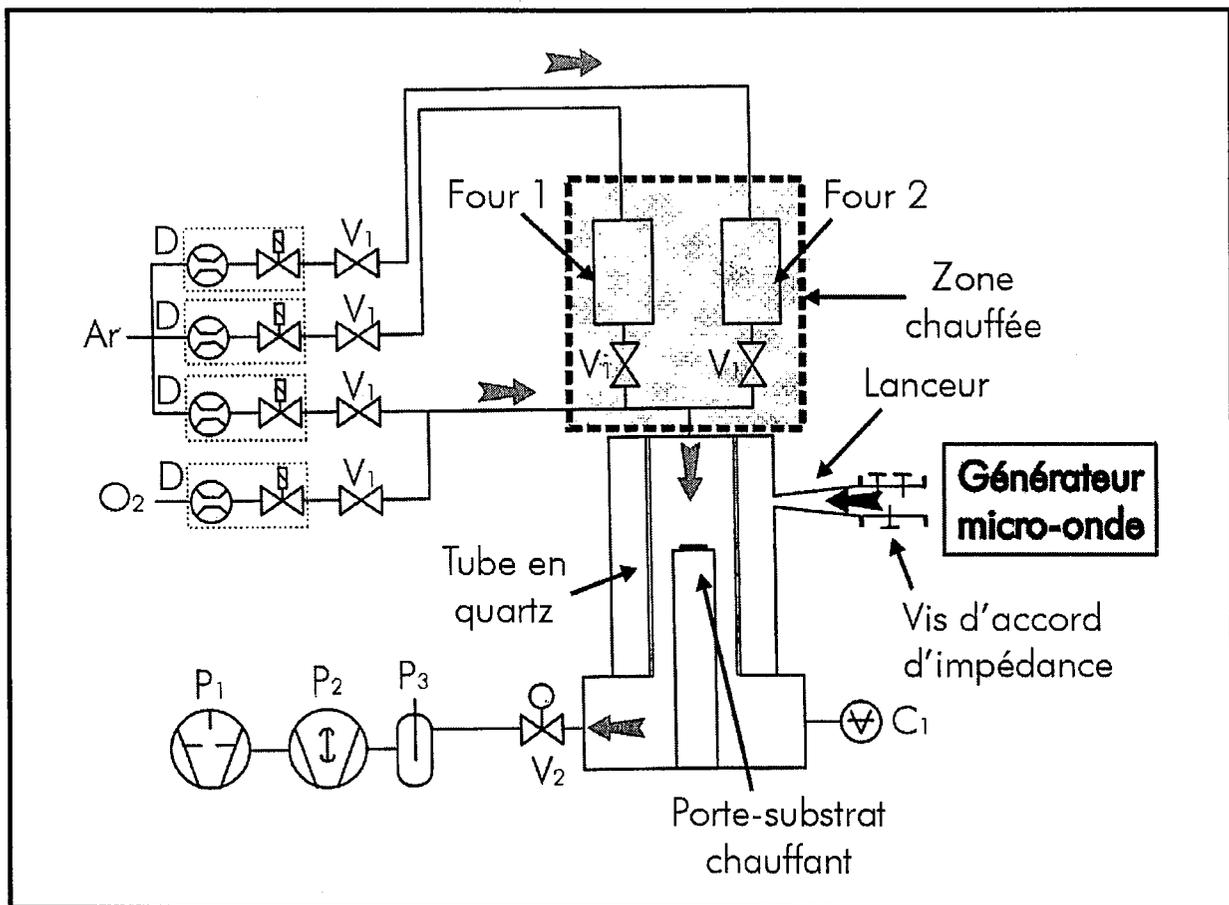


Figure III. 9 : Schéma du réacteur PECVD ONERA simple lanceur micro-ondes :

D : Débitmètres (MKS, 100 à 1000 sccm)

V₁ : Vanne d'arrêt

V₂ : Vanne de régulation (MKS)

Four 1 : Zirconium

Four 2 : Yttrium

C₁ : Jauge Baratron (MKS, 10 Torr)

P₁ : Pompe primaire (Alcatel, 33 m³.h⁻¹)

P₂ : Pompe Roots (Alcatel, 150 m³.h⁻¹)

P₃ : Piège à azote liquide

Générateur micro-ondes (SAIREM, 2,45 GHz, P_{max} = 1200 W)

Des vis d'accord d'impédance sont utilisées pour réduire la puissance réfléchiée sur le tube en quartz. Les fours peuvent atteindre 300°C, mais le précurseur de zirconium est généralement utilisé à 210°C et le précurseur d'yttrium à 170°C (§ V.1). Les vapeurs des précurseurs sont combinées à un mélange argon-oxygène et introduites dans l'enceinte à l'aide d'une tuyère à col sonore [97CHE] (§ III.3.3). Le porte-substrat permet de chauffer le substrat jusqu'à 750°C. Enfin, les gaz injectés passent par un piège à azote liquide retenant les résidus chlorés et sont pompés par un système combinant une pompe sèche de type Roots à haut débit et une pompe primaire chimique. Les gaz utilisés sont ultra-purs : argon N55 et oxygène N56, fournis par Air Liquide.

III.3.1. Précurseurs retenus

Chevillard [97CHE] a beaucoup travaillé sur le choix des précurseurs. Celui-ci s'est porté sur le chlorure de zirconium et la β -dicétone $Y(thd)_3$ pour l'yttrium.

III.3.1.1. Chlorure de Zirconium : $ZrCl_4$

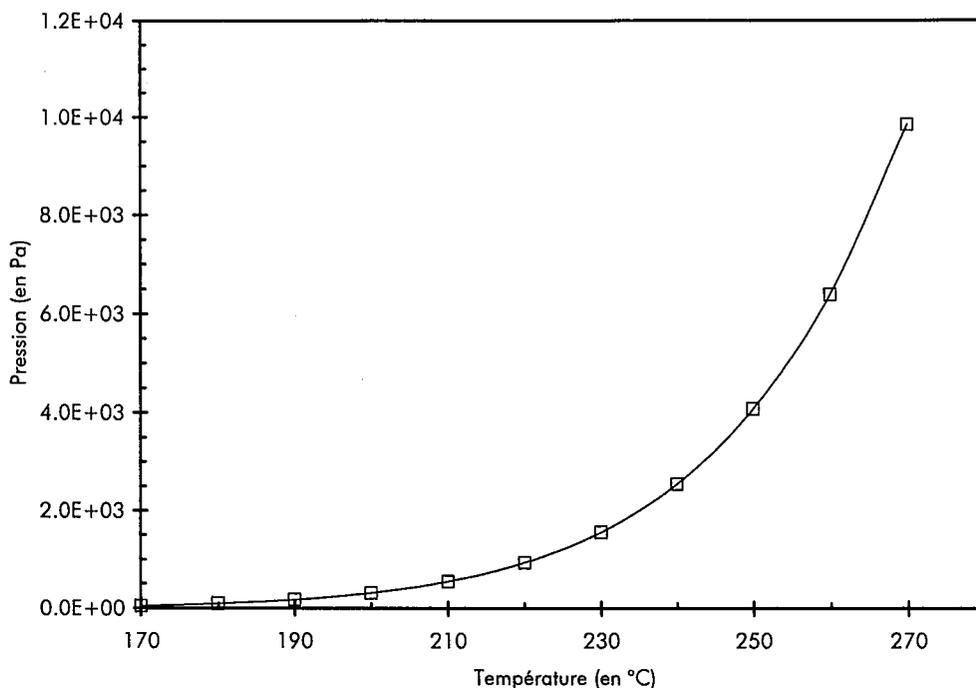


Figure III. 10 : Pression de vapeur saturante du chlorure de zirconium [87HAN].

À température ambiante, ce chlorure est un solide pulvérulent. Il est couramment utilisé en CVD, car il est bon marché au regard des composés organométalliques. Il se sublime à 331°C à la pression atmosphérique ; il est particulièrement hydrolysable et corrosif, laissant alors échapper des vapeurs d'acide chlorhydrique, pour former alors un sel hydraté : l'oxychlorure de zirconium, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. C'est pourquoi il est stocké dans une boîte à gants sous argon.

Pour sa sublimation, il est placé dans un creuset à fond en verre fritté, l'argon traversant la poudre pour entraîner les vapeurs vers l'enceinte. Sa pression de vapeur saturante est importante à basses températures (Figure III. 10).

Pour des dépôts CVD, certains auteurs ont choisi d'oxyder le chlorure de zirconium [79WAH, 81BRE]. L'avantage majeur de cette réaction est la bonne reproductibilité et le bon contrôle du mélange argon-oxygène à l'aide de débitmètres massiques. Par ailleurs, l'oxydation est moins violente que l'hydrolyse du chlorure, elle est donc plus facilement contrôlable [81BRE]. Il aurait été possible d'opter pour des mélanges H_2/CO_2 [87MIN, 94RIT] ou H_2/O_2 [97GAV] en post-décharge. Mais, il arrive souvent que, comme pour l'hydrolyse, ces systèmes conduisent à une importante réaction homogène en phase gazeuse.

III.3.1.2. β -dicétone $Y(thd)_3$

Pour obtenir des pressions de vapeur saturante nécessaires avec le chlorure d'yttrium, il faut atteindre des températures de l'ordre de 900°C [89YAM] ce qui est compliqué techniquement. On lui préfère donc en général des composés organométalliques qui ont l'avantage de se décomposer facilement en présence d'oxygène. Ils sont chers, mais, pour notre application (zircone yttrée à 8 mole% $YO_{1,5}$), on en utilise assez peu, ce qui minimise cet inconvénient.

Chevillard [97CHE] n'a testé que la β -dicétone $Y(\text{thd})_3$, ou tris(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionate), car il était le seul compatible avec les fours du réacteur de dépôt et disponible commercialement lors de sa thèse. Aux températures considérées ($>160^\circ\text{C}$), il est visqueux. On le place dans un creuset à fond plein, l'argon venant lécher sa surface.

Il présente l'inconvénient majeur de n'apporter qu'un seul atome d'yttrium par molécule pour 33 atomes de carbone et 57 atomes d'hydrogène (mais aussi 6 atomes d'oxygène). Ces deux éléments sont particulièrement réactifs avec l'oxygène pour former des espèces stables et leur présence en grande quantité pourrait limiter fortement la réaction d'oxydation des précurseurs.

Cependant, il faut tenir compte de l'affinité des éléments zirconium et yttrium avec l'oxygène (c'est-à-dire de la grande stabilité de ces oxydes). De nombreuses études montrent la formation d'acide chlorhydrique en présence du chlorure et d'hydrogène, ce qui devrait contribuer à l'élimination du chlore du dépôt, pendant que celle du carbone devrait être assurée par l'oxygène [87MIN, 97GAV]. Czerwiec *et al.* [98CZE] ont constaté que, dans des plasmas de même type que celui généré dans notre réacteur, la concentration en oxygène atomique tend à augmenter avec la concentration en hydrogène. Ceci est interprété comme un blocage de la recombinaison des molécules d'oxygène sur les parois (surtout les surfaces métalliques) par l'occupation des sites d'adsorption par les atomes d'hydrogène.

Néanmoins, le nombre important d'éléments chimiques introduits, sous formes diverses par les précurseurs dans le plasma, rend la transposition de ces études au réacteur ONERA assez délicate.

III.3.2. Génération d'un plasma via un excitateur à « simple lanceur »

Le rayonnement micro-ondes ($\nu = 2,45 \text{ GHz}$) est envoyé par un unique lanceur sur le tube en quartz, générant une onde de surface le long d'un tube diélectrique en quartz. Ce plasma est créé en atmosphère essentiellement d'argon, gaz connu pour ses propriétés plasmagènes. Grâce à cette technique, on obtient des plasmas stables, présentant de fortes densités en électrons libres, et un bon couplage entre le générateur de micro-ondes et l'enceinte de dépôt en jouant sur trois vis d'accord modifiant les impédances respectives et ajustant le mode de surface le plus stable pour cette géométrie de l'enceinte.

Pour de grands diamètres du tube en quartz (voir Annexe I), ce type de plasma est annulaire [95BLU], car on tend vers une recombinaison des espèces en volume et non plus sur les parois (diffusion ambipolaire). L'oxygène n'est pas un gaz plasmagène, car beaucoup d'énergie est absorbée dans la dissociation de cette molécule créant d'importantes quantités d'oxygène atomique très réactif. La concentration en électrons libres est particulièrement importante dans l'axe d'arrivée du rayonnement micro-ondes sur le tube en quartz.

Les seules espèces chimiques que l'on a pu mettre en évidence par spectroscopie d'émission optique dans ce plasma sont les radicaux libres ZrO , YO , l'oxygène atomique et le dioxygène excité métastable [94SEI, 97CHE]. La superposition des bandes d'émission de chacune des espèces en présence, en particulier les produits carbonés issus de la décomposition de $Y(\text{thd})_3$, dans le plasma et le manque de données bibliographiques sur d'autres espèces plus instables ($ZrCl_xO_y$) rendent très difficile l'analyse plus poussée de la composition du plasma.

III.3.3. L'injection des gaz dans l'enceinte

Seiberras [94SEI] n'a pas étudié précisément de système d'injection, l'introduction des gaz se faisant par un simple trou de 4 mm de diamètre. Cependant, cet auteur a caractérisé l'écoulement gazeux imposé par un débit global de 1100 sccm et une pression dans l'enceinte maintenue à 266 Pa. Si l'on néglige l'effet thermique du plasma et la présence du chlorure dans le flux, il en ressort que le jet de gaz est supersonique ce qui pose des problèmes pour l'uniformité en épaisseur du dépôt à cause des forts gradients de vitesse.

Suite à ces travaux, Chevillard [97CHE] a défini un système d'injection basé sur une tuyère à col sonique (Figure III. 11) permettant un meilleur contrôle de la divergence du flux et de sa vitesse. Cependant, cette technique ne donnant pas entière satisfaction, il préconise en conclusion de ses travaux de revenir à des systèmes plus simples, basés sur le principe « pomme de douche ».

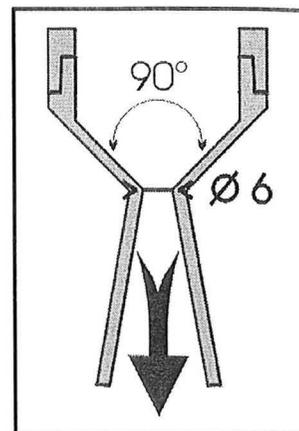


Figure III. 11 : Tuyère à col sonique utilisée par Chevillard comme injecteur des gaz [97CHE].

III.4. RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES RÉACTEURS DE PREMIÈRE GÉNÉRATION

III.4.1. Morphologie colonnaire des dépôts à vitesses élevées

À l'aide des réacteurs qu'ils ont mis au point, Seiberras et Chevillard [94SEI, 97CHE] ont élaboré des dépôts dont la morphologie est typique de la zone 1 de Thornton (Figure III. 12 et Figure III. 13). Seiberras a démontré avec sa première version de réacteur qu'il était possible d'obtenir des dépôts de zircone pure à des vitesses de dépôt supérieures à 100 $\mu\text{m}/\text{h}$, mais sur de petites surfaces. Chevillard a obtenu des dépôts de zircone yttrée à des vitesses de 60-80 $\mu\text{m}/\text{h}$, sur des substrats de diamètre 20 mm, mais avec des gains importants en uniformité de dépôt.

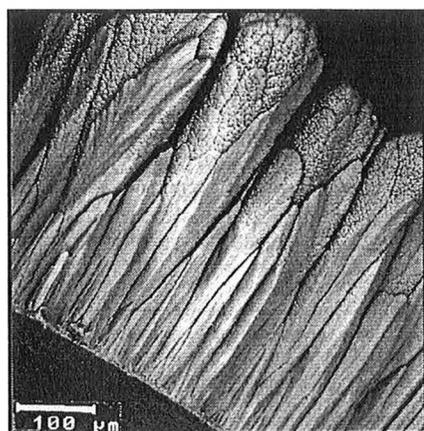


Figure III. 12 : Dépôt de zircone pure obtenu à 750°C par Seiberras [94SEI].

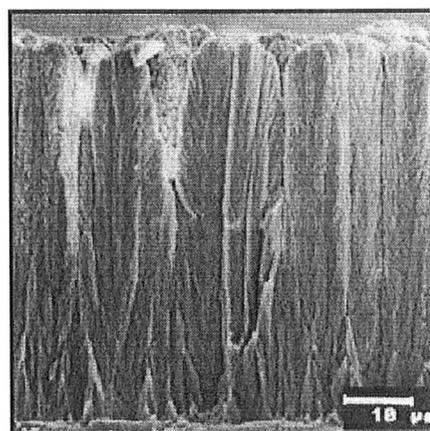


Figure III. 13 : Dépôt de zircone yttrée obtenu à 400°C par Chevillard [97CHE].

III.4.2. Phase cristallographique t'

Le résultat le plus intéressant des travaux de Chevillard [97CHE] est l'obtention de dépôts de zircone yttrée monophasés t' en accord avec le diagramme de phase de Scott [75SCO]. Les dépôts sont fortement texturés suivant les directions $\langle 200 \rangle t'$.

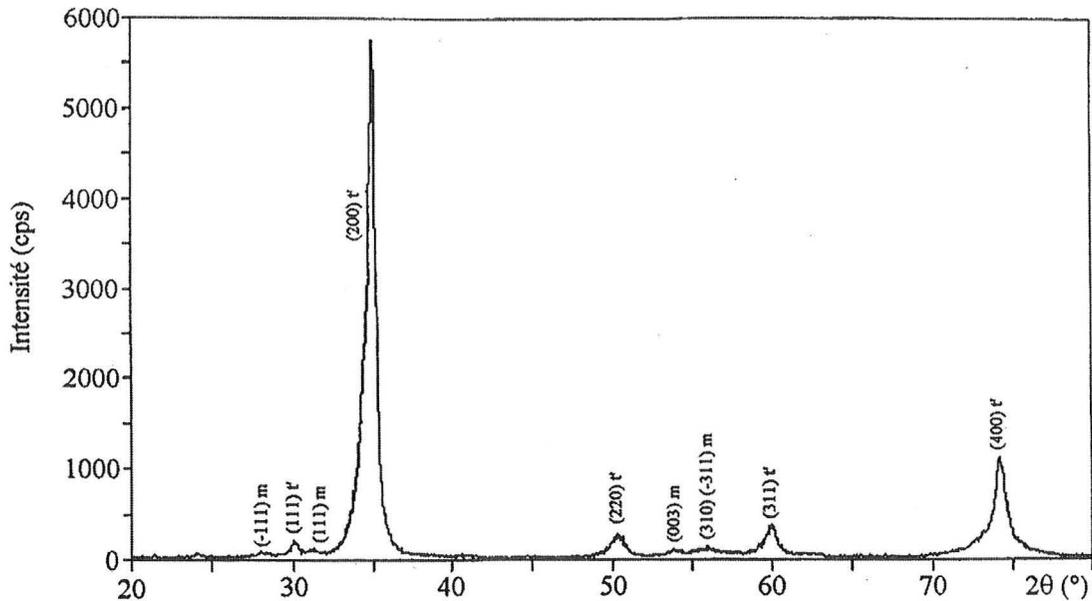


Figure III. 14 : Diagramme de diffraction de rayons X relevé par Chevillard [97CHE] sur un dépôt de zircone yttrée partiellement stabilisée obtenu à 400°C texturé $\langle 200 \rangle t'$.

III.4.3. Les faiblesses persistantes

III.4.3.1. Injection de gaz vecteurs de précurseurs

L'injection par tuyère n'a pas permis d'élaborer des dépôts d'épaisseur uniforme à hautes vitesses ($> 150 \mu\text{m/h}$). Au-delà de $60\text{-}80 \mu\text{m/h}$, des accumulations de matière réapparaissent sur le substrat (Figure III. 15 et Figure III. 16)

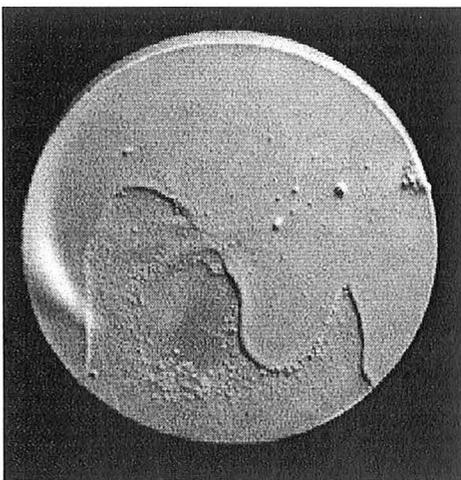


Figure III. 15 : Dépôt présentant des accumulations dues à la tuyère à col sonique [97CHE].

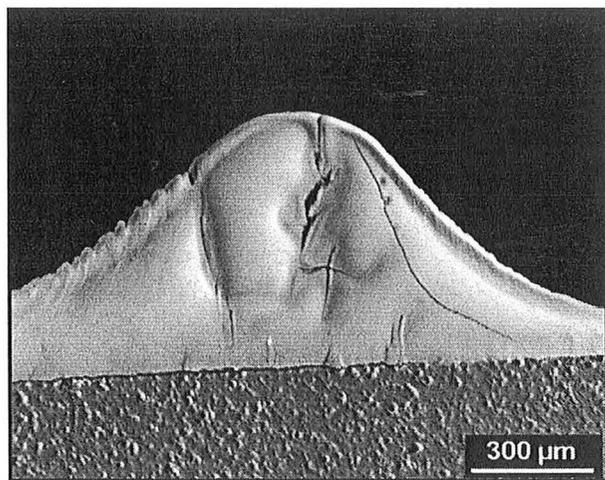


Figure III. 16 : Section polie d'une zone d'accumulation de dépôt.

Pourtant, même si elles sont encourageantes, car très supérieures aux vitesses de dépôts d'oxydes en CVD, ces vitesses n'en sont pas moins insuffisantes pour une exploitation à l'échelle industrielle.

III.4.3.2. Génération du plasma micro-ondes

Un autre élément du réacteur contribue à limiter l'efficacité du procédé. Le plasma généré dans l'enceinte de dépôt est très asymétrique, c'est un défaut inhérent à la géométrie simple lanceur. On peut l'observer sur les clichés du plasma (Figure III. 17 et Figure III. 18) : le rayonnement émis dans le domaine du visible par le plasma est nettement plus intense du côté de l'arrivée des micro-ondes sur le tube en quartz qu'à son opposé. Ceci est d'ailleurs d'autant plus marqué que le mélange gazeux comprend une teneur importante en précurseurs. En outre, les teneurs en carbone et en chlore du dépôt sont importantes, respectivement $6,8 \pm 0,5$ at% et $2,0 \pm 0,2$ at% à $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$. À une si basse température de substrat, il est observé aussi que l'adhérence des dépôts sur l'alumine est souvent médiocre. Tous ces éléments laissent à penser que les conditions de dépôts ne sont pas optimales.

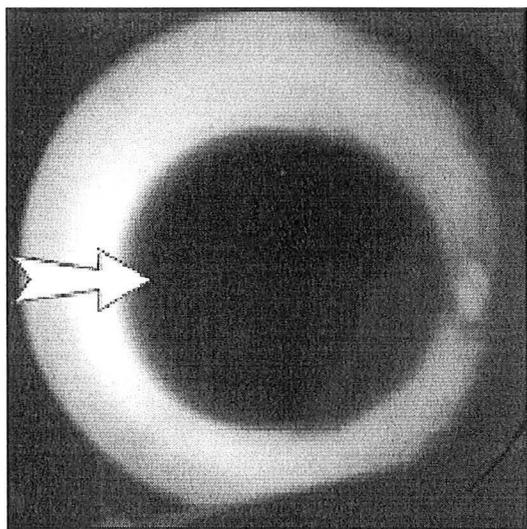


Figure III. 17 : Plasma Ar/O₂ obtenu avec l'excipateur simple lanceur (Pinc = 1000 W). La flèche blanche localise l'arrivée du rayonnement micro-ondes sur le tube.

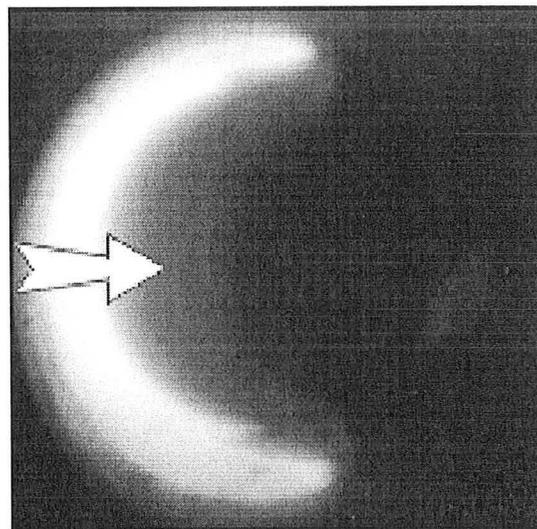


Figure III. 18 : Plasma Ar/O₂ obtenu avec l'excipateur simple lanceur, en présence des deux précurseurs (Pinc = 1000 W).

Lorsque les concentrations en précurseurs sont plus élevées, il arrive même que le dépôt soit noir (Figure III. 19). Il n'a pas été possible de déterminer l'origine de ce phénomène (non-stœchiométrie en oxygène [72THO] ou présence de fortes concentrations en carbone), mais un passage d'une heure à 500°C sous air suffit à lui rendre une couleur parfaitement blanche. La perte de masse associée à ce traitement thermique est difficile à interpréter. Elle peut correspondre à la perte du carbone et du chlore présents dans le dépôt. Mais, il n'est pas exclu que cette perte mesurée soit faussée par un gain en masse dû à un rétablissement de la stœchiométrie en oxygène du dépôt.

Lorsque cette trace noire n'apparaît pas, il reste que l'efficacité de dépôt est considérablement réduite du côté opposé à l'arrivée du rayonnement micro-ondes (dit « antimicro-ondes ») dans le plasma. Sur la Figure III. 20, sont rapportées les épaisseurs de dépôt relevées sur des revêtements élaborés avec la configuration simple lanceur pour différentes températures de substrat. Aux plus basses températures, les différences sont particulièrement importantes. C'est en effet à ces températures que les lacunes du procédé se révèlent le mieux puisque l'énergie thermique fournie par le substrat n'est pas suffisante pour permettre une bonne oxydation des précurseurs. On constate d'ailleurs, qu'à 800°C et 900°C , les différences d'épaisseur sont faibles.

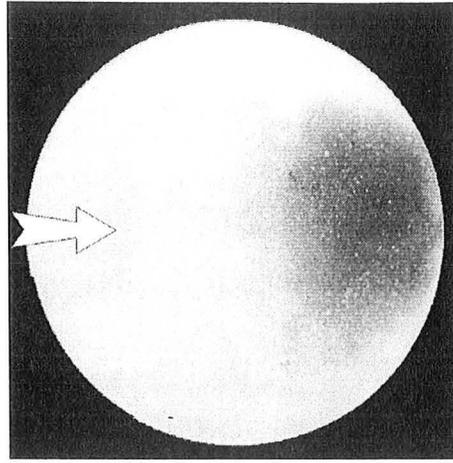


Figure III. 19 : Trace noire retrouvée sur le dépôt quand le plasma est saturé en pré-curseurs ($P_{inc} = 1000W$).

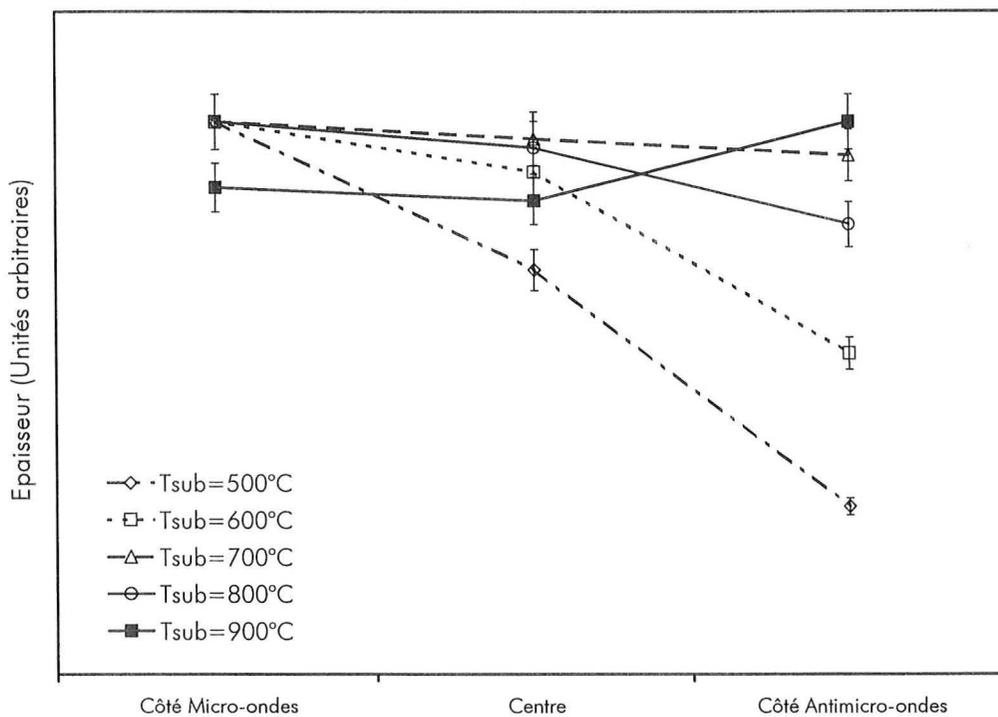


Figure III. 20: Épaisseurs relevées sur les dépôts obtenus en configuration simple lanceur ($P_{inc} = 1000 W$) suivant la température de substrat.

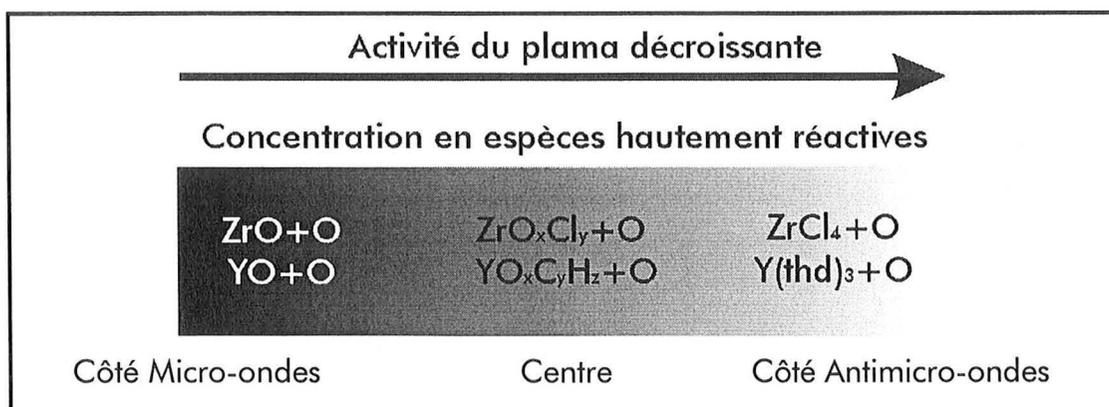


Figure III. 21 : Nature des espèces présentes dans l'atmosphère de dépôt en amont du substrat selon l'activité du plasma en configuration simple lanceur. Cas limites : forte concentration en sous-oxydes de zirconium et d'yttrium, précurseurs non décomposés par le plasma mais présence d'oxygène atomique.

Ce phénomène pourrait résulter de la compensation, aux hautes températures, de la faible activité du plasma par un effet de CVD thermique. Du côté de l'arrivée du rayonnement micro-ondes, le plasma est très actif. Le précurseur de zirconium, constituant majoritaire du dépôt et difficile à oxyder [97CHE], est décomposé en grande partie avant son arrivée sur le substrat. Par contre, du côté « antimicro-ondes », cette décomposition n'est pas totale, il en résulte une vitesse de dépôt moindre, surtout aux basses températures de substrat, où les cinétiques de réactions sont moins élevées. Néanmoins, le plasma n'est pas tout à fait inactif dans cette zone, car les vitesses de dépôts à 500°C restent tout de même assez élevées ($>50 \mu\text{m/h}$) en comparaison d'un procédé CVD classique.

III.4.4. Conclusions sur le réacteur simple lanceur

L'obtention de dépôts monophasés t' est un acquis important. On note cependant de grandes différences entre la morphologie des dépôts PECVD (porosité, aspect, taille et largeur des colonnes, etc) et ceux élaborés par EBPVD. Il semble que les dépôts élaborés à basses températures par Chevillard, présentant plus de 50% de porosité, tendent à fritter facilement à haute température ($>1000^\circ\text{C}$). Ceci n'est pas bon signe pour des applications en conditions thermomécaniques sévères, le dépôt risquant de ne pas demeurer colonnaire très longtemps. Il est donc impératif de pouvoir élaborer des dépôts à des températures supérieures à 750°C (température maximale atteinte par le porte-substrat dans le réacteur mis au point par Chevillard [97CHE]).

Des gains importants sur l'uniformité en épaisseur sont évidemment nécessaires pour démontrer que la PECVD est un procédé permettant un bon contrôle de la répartition des dépôts à la surface des substrats, qui, à moyen terme, ne seront pas plans mais de géométrie assez complexe (aubes de turboréacteurs notamment).

III.5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

- [67DRI] A. van der DRIFT, Philips Res. Reports, 22, 1967, p. 267.
- [69MOV] B.A. MOVCHAN, A.V. DEMCHISHIN, Phys. Met. Metallogr., 28, 1969, p. 83.
- [72BAU] E. BAUER, H. POPPER, Thin Solid Films, 12, 1972, p. 167.
- [72THO] J. S. THORP, A. AYPAR, J. S. ROSS, J. Mater. Sci., 7, 1972, p. 729.
- [74BLO] J. M. BLOCHER, J. Vac. Sci. Technol., 11, n°4, 1974, p. 680.
- [75SCO] H. G. SCOTT, J. Mater. Sci., 10, 1975, p. 1527.
- [77BRE] C. H. J. v. d. BREKEL, Philips Res. Reports, 32, 1977, p. 118.
- [77THO] J.A. THORNTON, J. Vac. Sci. Technol., 7, 1977, p. 239.
- [79BEL] A. T. BELL, J. Vac. Sci. Technol., 16, 1979, p. 418.
- [79WAH] G. WAHL, S. SCHLOSSER, F. SCHMADERER, in "Proceedings of the 7th International Conference on CVD", ed. J. M. Blocher *et al.*, 1979, p. 536.
- [81BRE] K. BRENNFLECK, E. FITZEV, G. MACK, in "Proceedings of the 8th International Conference on CVD", ed. J. M. Blocher *et al.*, 1981, p. 672.
- [84REI] R. REIF, J. Vac. Sci. Technol. A, 2, 1984, p. 429.
- [84MOI] M. MOISAN, Z. ZAKRZEWSKI, R. PANTEL, P. LEPRINCE, IEEE Trans. Plasma Sci., Vol.Ps-12, 1984, p. 203.
- [86HES] D. W. HESS, Ann. Rev. Mater. Sci., 16, 1986, p. 163.
- [87HAN] Handbook of Chemistry, 67th Edition, 1986-87, CRC press.
- [87INS] A. INSPEKTOR-KOHEN, Surf. Coat. Technol., 33, 1987, p. 31.
- [87MIN] J. MINET, F. LANGLAIS, R. NASLAIN, J. Less-Common Metals, 132, 1987, p. 273.

- [89THO] J. A. THORNTON, D. W. HOFFMAN, *Thin Solid Films*, 171, 1989, p. 5.
- [89YAM] H. YAMANE, T. HIRAI, *J. Crystal Growth*, 94, 1989, p. 880.
- [91MOI] M. MOISAN, Z. ZAKRZEWSKI, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 24, 1991, p. 1025.
- [92PIE] H. O. PIERSON, « *Handbook of CVD* », ed. Noyes Pub., New Jersey, 1992.
- [93JEN] K. F. JENSEN, „*Chemical Vapor Deposition*“, ed. M. L. HITCHMAN et K. F. JENSEN, Academic Press INC., San Diego, 1993, p. 31.
- [94RIT] M. RITALA, M. LESKELA, *Appl. Surf. Sci.*, 75, 1994, p. 333.
- [94SEI] G. SEIBERRAS, « *Réalisation et caractérisation de revêtements de zircone obtenus par dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma micro-ondes* », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1994.
- [95BLU] E. BLUEM, « *Caractérisation d'une décharge micro-ondes de grand diamètre* », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1995.
- [97CHE] S. CHEVILLARD, « *Étude d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma micro-ondes pour la réalisation de revêtements de zircone yttrée* », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1997.
- [97DIN] J. W. DINI, *Materials and Manufacturing Processes*, 12, 1997, p. 437.
- [97GAV] J. GAVILLET, T. BELMONTE, D. HERTZ, H. MICHEL, *Thin Solid Films*, 1997, p. 35.
- [98CZE] T. CZERWIEC, J. GAVILLET, T. BELMONTE, H. MICHEL, A. RICARD, *Surf. Coat. Technol.*, 98, 1998, p. 1411.





Chapitre IV. AMÉLIORATIONS APPORTÉES AU RÉACTEUR PECVD

Résumé du chapitre :

Ce chapitre présente la part du travail d'ingénierie et de mise au point du réacteur réalisée au cours de cette étude. Suite aux faiblesses identifiées et présentées au chapitre précédent, les trois éléments principaux qui composent un réacteur de dépôt PECVD, le porte-substrat chauffant, l'injection des gaz et la génération du plasma, ont été modifiés de manière à améliorer les performances du procédé. Un nouveau porte-substrat a été mis au point, tout d'abord, de manière à étendre jusqu'à 900°C la gamme de température à disposition pour l'étude des dépôts obtenus.

Une tentative de symétrisation de l'activité du plasma dans l'enceinte de dépôt que constitue le tube en quartz du système « surfaguide » générant le plasma micro-onde a été menée en concevant un nouvel excitateur avec deux lanceurs diamétralement opposés. L'observation de l'activité optique du plasma et le relevé du profil en épaisseur du dépôt ont montré que, sans être rigoureusement uniforme en présence des précurseurs, l'activité du plasma était bien mieux répartie autour du porte-substrat et qu'elle n'était plus un frein à l'obtention de fortes vitesses de dépôt.

Enfin, il a été constaté que la technique d'injection de gaz par tuyère à col sonique d'une part et la façon de mélanger les gaz vecteurs de précurseurs d'autre part, ne permettaient ni d'élaborer des dépôts d'épaisseur uniforme ni d'obtenir une teneur constante en yttrine dans tout le dépôt. Une complète refonte du système de production des vapeurs de précurseurs, de leur distribution, de leur mélange et de leur introduction dans l'enceinte a conduit à une nette amélioration de l'uniformité de la teneur en yttrine du dépôt sur des pièces pouvant atteindre 25 mm de diamètre.

Profitant de l'expérience acquise sur les versions précédentes, les trois éléments principaux du réacteur de dépôt ont subi d'importantes modifications au cours de cette étude. En particulier, le porte-substrat a tout d'abord été profondément modifié, un deuxième lanceur micro-ondes a été adjoint à l'excitateur « surfaguide » et, dans un second temps, le système de production et d'injection des gaz a été entièrement reconsidéré (Figure IV. 1).

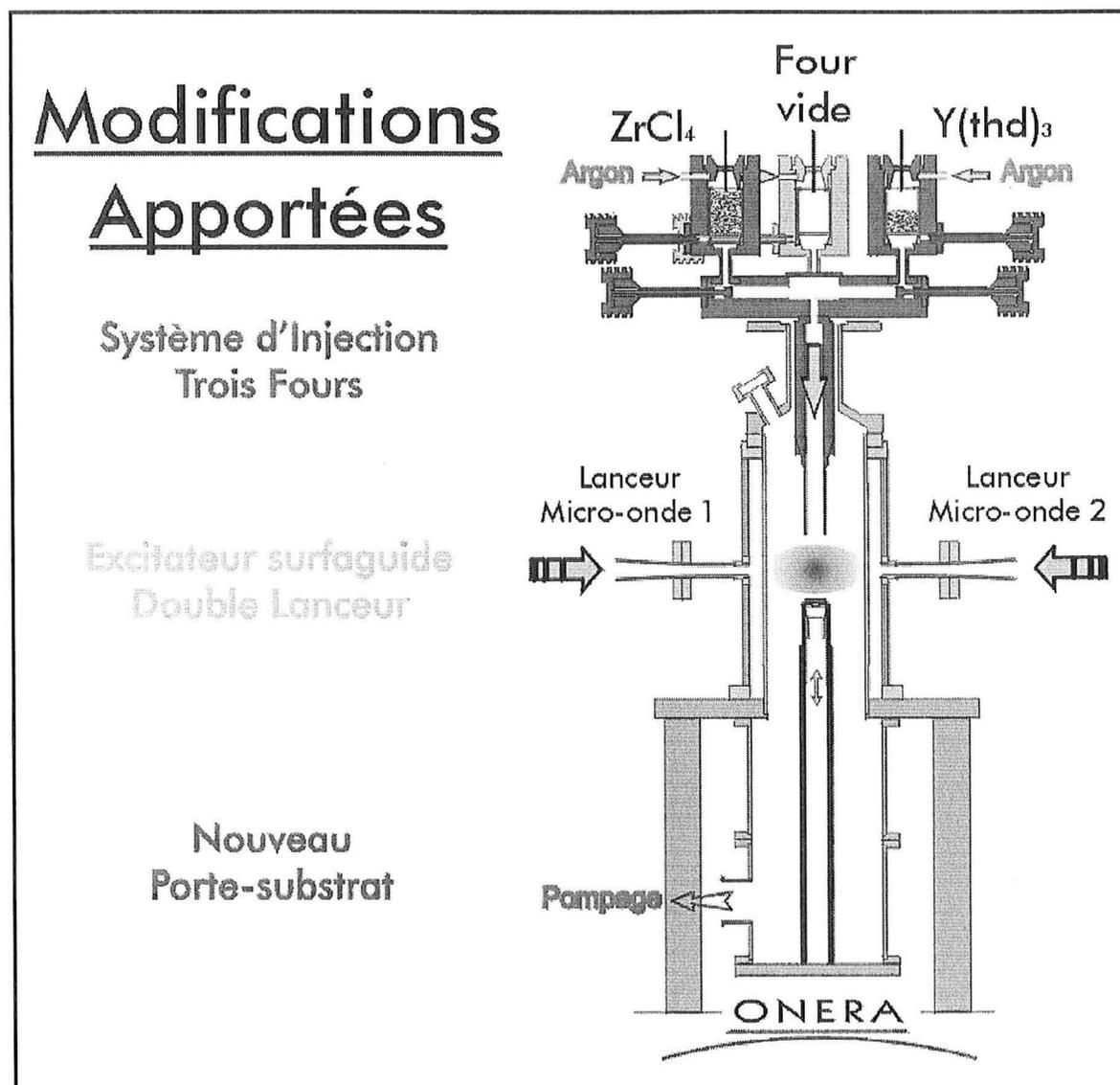


Figure IV. 1 : Schéma du nouveau réacteur PECVD ONERA. Modifications apportées : nouveau système de distribution et d'injection des gaz, intégrant un troisième four (pour explorer de nouvelles compositions de barrières thermiques), système « surfaguide » à deux lanceurs micro-ondes et nouveau porte-substrat de diamètre réduit.

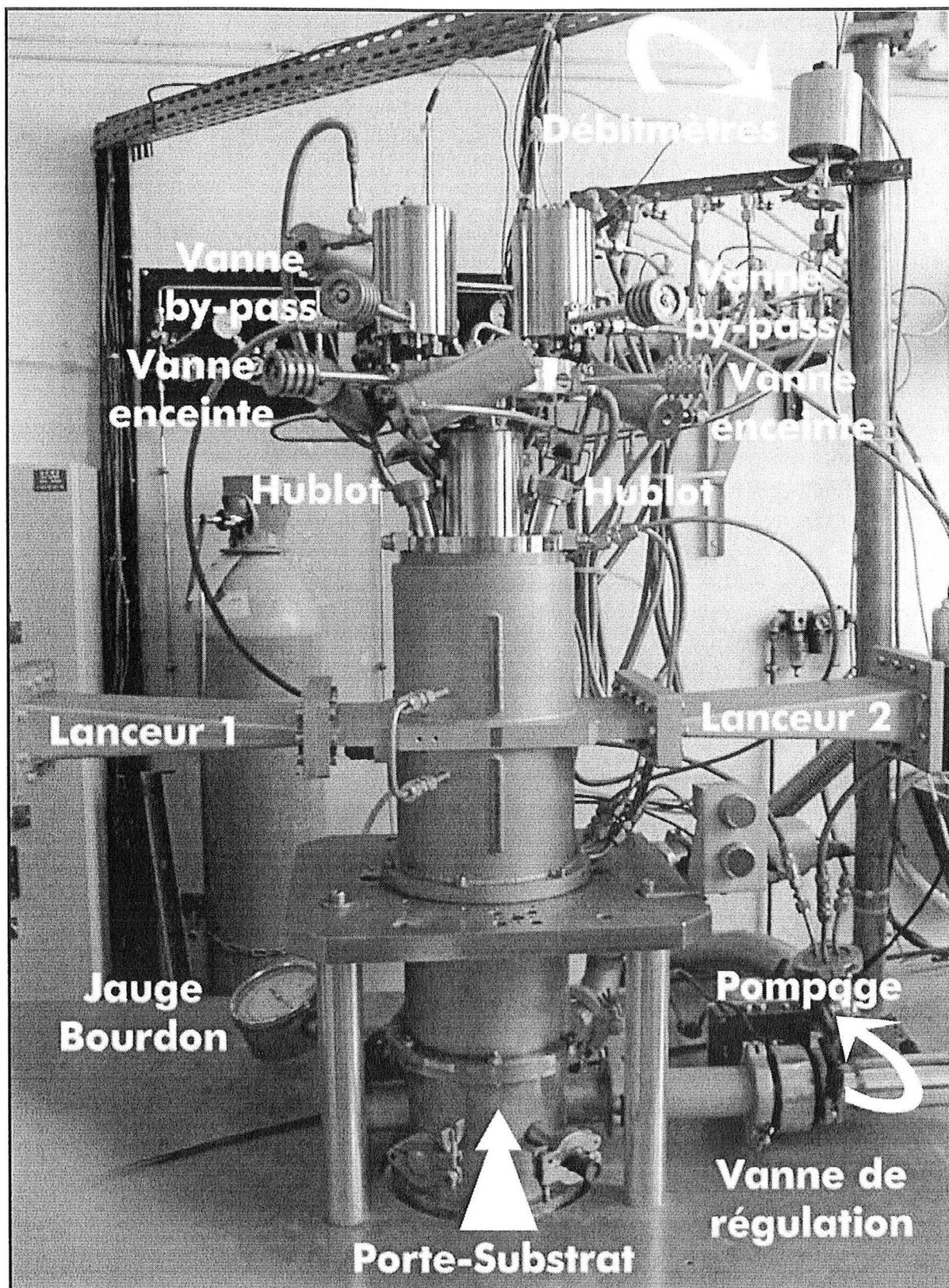


Figure IV. 2 : Réacteur PECVD ONERA dernière génération, développé au cours de cette thèse. Sont repérés : les fours de précurseurs, les vannes de by-pass et d'introduction des gaz dans l'enceinte, les hublots permettant de voir l'échantillon pendant dépôt, les lanceurs micro-ondes, le porte-substrat, le système de pompage et de régulation en pression et, derrière cet ensemble, les débitmètres et les bouteilles de gaz purs.

IV.1. NOUVEAU PORTE-SUBSTRAT CHAUFFANT

Comme il a été précisé au Chapitre III, il est particulièrement important d'explorer les propriétés de dépôts élaborés à des températures de substrat plus hautes que celles permises par le porte-substrat utilisé par Chevillard ($<750^{\circ}\text{C}$). Dans un premier temps, le cahier des charges était le suivant : atteindre des températures de substrat de 1000°C sur des pièces de diamètre 20 mm d'épaisseur 2 mm en alumine (matériau de faible conductivité thermique à haute température) et réduire le diamètre du porte-substrat de 46 mm à 25 mm, afin de limiter au maximum la perturbation de l'écoulement, toujours inévitable (Figure IV. 3).

Cet élément du réacteur a demandé beaucoup d'efforts pour sa mise au point, car il est délicat de porter à très haute température de petites pièces avec des éléments chauffants de taille réduite. Les déperditions de chaleur au pourtour de la pièce sont difficiles à compenser. Il faut en conséquence disposer d'une importante capacité de chauffage. D'autre part, le chauffage de la pièce est réalisé sous vide primaire, en atmosphère corrosive et en envoyant à sa surface un flux de gaz relativement froid (température estimée à quelques centaines de degrés centigrades, car le gaz est chauffé par son passage dans le système d'injection et au travers du plasma).

Les alliages utilisés pour constituer des résistors, comme le Kanthal[®], alliage aluminoferré (FeCrAl), sont généralement limités à 1100°C pour une utilisation sous vide primaire. Cette température est insuffisante pour porter la surface à 1000°C en surface (au travers des 2 mm du substrat en alumine la plupart du temps).

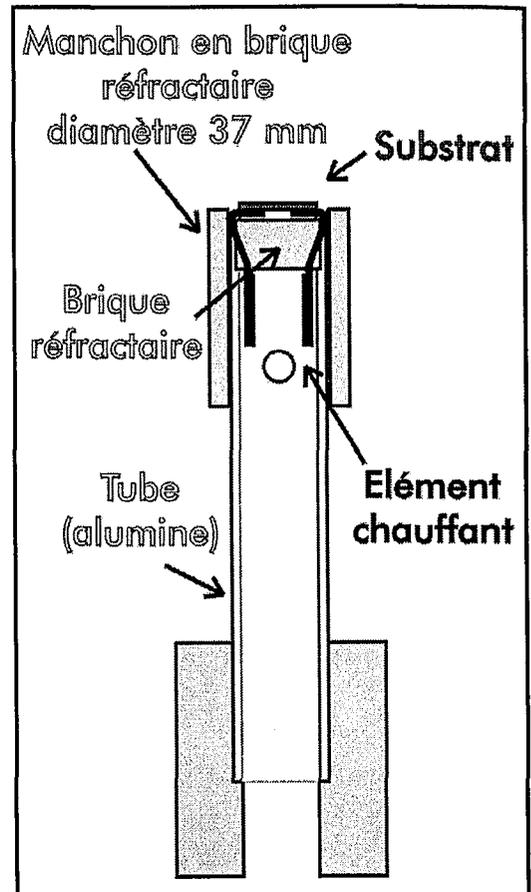


Figure IV. 3 : Schéma de principe du nouveau porte-substrat chauffant.

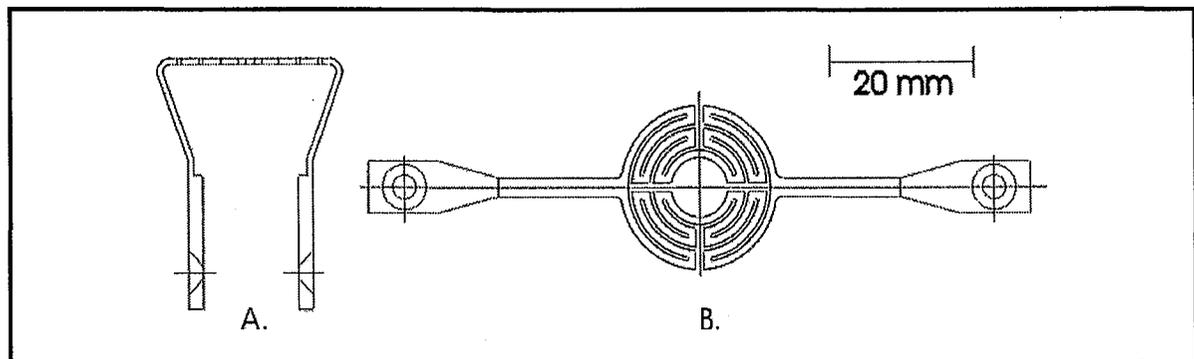


Figure IV. 4 : Schéma de la résistance chauffante. A. Pattes pour l'alimentation repliées. B. Vue de dessus, pattes dépliées.

Sur les conseils de spécialistes en corrosion-oxydation des métaux à haute température [**JOS], nous avons platiné la surface du résistor (Figure IV. 4) avant de la préoxyder 12 h minimum à 1100°C sous air. Le platine est connu pour promouvoir la formation d'alumine α en surface des alliages aluminoferrés. Cette alumine protège le métal de l'oxydation à haute température. À condition de réoxyder sous air le résistor toutes les 20 heures de dépôt environ, la seule

limite à la durée de vie du résistor est sa déformation mécanique. En effet, après un certain temps, il est tellement déformé par les chauffages et refroidissements successifs que le contact avec la pièce à chauffer est médiocre, ce qui abaisse la température maximale que l'on peut atteindre en surface du substrat.

Il a été ajouté un cylindre de brique réfractaire en haut du porte-substrat pour isoler au maximum le résistor. Un diamètre externe de 37 mm au minimum s'est imposé du fait de contraintes d'usinage (fragilité de la brique), ce qui réduit le bénéfice en diamètre par rapport à l'ancienne version (diamètre 46 mm).

Finalement, la température maximale atteinte en surface d'un substrat en alumine est de l'ordre de 900°C sans dommage pour le résistor. La prise de température du substrat se fait dans son épaisseur et en son centre par un thermocouple Pt/6%RhPt. Quand le plasma est établi depuis au moins 30 minutes, il a été vérifié que la température de la surface ne diffère pas de plus de 10 à 15°C de celle indiquée par le thermocouple dans l'épaisseur. Cette mesure a été effectuée au moyen d'un thermocouple placé en contact avec la surface du substrat. La mesure indiquée par ce thermocouple est très voisine de celle indiquée par un thermocouple constitué d'une couche mince déposée sur le substrat [**RAY].

L'apport d'énergie thermique par le plasma Ar/O₂ n'est pas négligeable puisque le substrat plongé dans celui-ci est chauffé à un peu plus de 500°C (voir conditions § V.1) ce qui aide le résistor dont le rôle est de chauffer aussi tout l'ensemble du porte-substrat.

Lorsque l'on veut chauffer un substrat métallique, une très fine feuille de mica est placée sous ce substrat de manière à isoler électriquement du résistor ce qui fait que, même si le métal est un meilleur conducteur de la chaleur, les températures de surface atteintes ne sont pas plus élevées.

IV.2. EXCITATEUR MICRO-ONDES « DOUBLE LANCEUR »

Pour rendre le plasma symétrique, un ensemble exciteur « surfaguide » double lanceur micro-ondes a été étudié en collaboration avec le laboratoire de Physique des Plasmas de l'Université de Paris XI Orsay (Figure IV. 1) et mis en place sur notre réacteur [95BLU, 97BEN]. Pour diverses raisons (risque d'un contrôle délicat du plasma du fait des interférences entre les rayonnements provenant d'une même source, problème d'encombrement des guides d'onde), il n'a pas été choisi de diviser le rayonnement émis par un unique magnétron. Deux ensembles générateur-magnétron indépendants de 1200 W chacun (SAIREM) ont été installés.

L'exciteur « surfaguide » possède une double paroi pour un refroidissement par eau. Un tel type de refroidissement est rendu nécessaire par le doublement potentiel de la puissance micro-ondes injectée dans le plasma par rapport à la version simple lanceur.

L'uniformité du plasma est effectivement bien observée par son émission dans le visible (Figure IV. 5 et Figure IV. 6). Les dépôts obtenus sont uniformes en épaisseur (Figure IV. 7) sur des substrats de 25 mm de diamètre. Corrélativement, il est à noter que le rendement et donc la vitesse de dépôt se sont aussi améliorés (§ V.6).

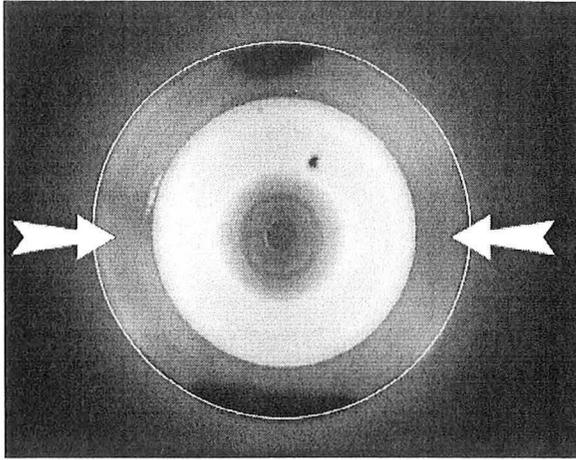


Figure IV. 5 : Plasma d'argon pur, vu par le dessous de l'enceinte (débit total 400 sccm, pression 106,4 Pa, puissance micro-ondes 2x1100 W). Le cercle blanc marque le bas de l'enceinte, le rayonnement visible marque les bords du tube en quartz et les flèches les lanceurs micro-ondes.

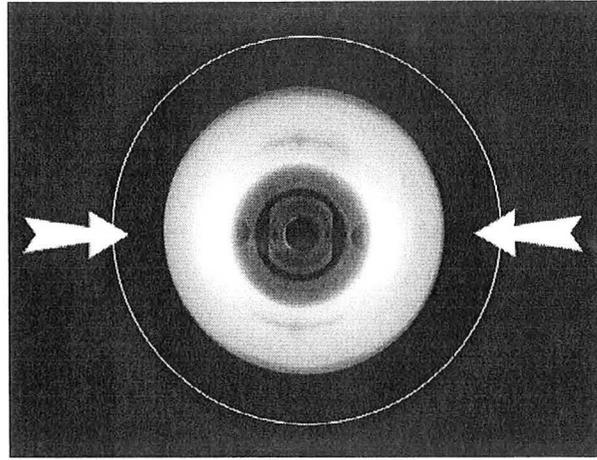


Figure IV. 6 : Plasma 50% argon / 50% oxygène, vu par le dessous de l'enceinte (débit total 800 sccm, pression 106,4 Pa, puissance micro-ondes 2x1100 W).

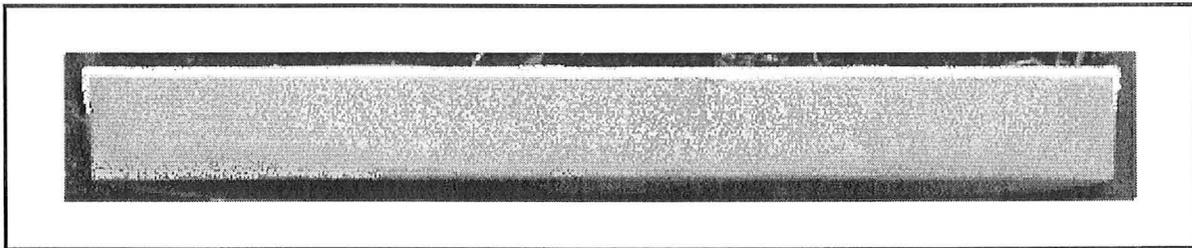


Figure IV. 7 : Dépôt de zircone yttrée de 200 μm élaboré par PECVD sur un disque d'alumine de 20 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur en une heure à 500°C.

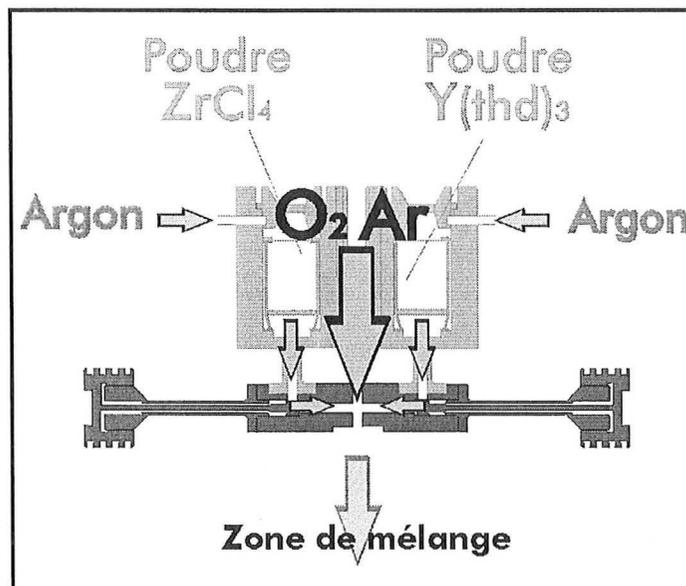
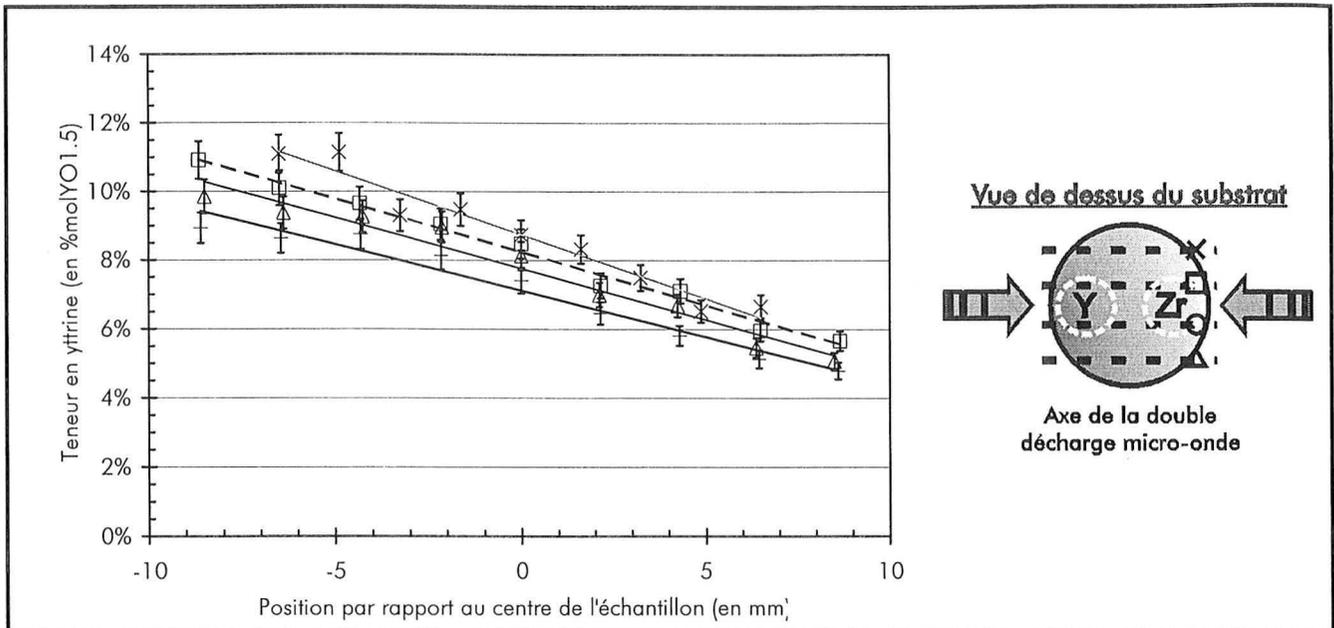
IV.3. INJECTION DES GAZ ET GÉNÉRATION DE PRÉCURSEURS

IV.3.1. Répartition de l'yttrine dans les dépôts avec l'ancienne poutre de distribution de gaz

La mise en place de l'excitateur micro-ondes « double lanceur » ayant rendu le plasma symétrique et permis l'obtention de dépôts à forte vitesse ($>150 \mu\text{m/h}$) uniformes en épaisseur et de bonne qualité, la répartition de l'yttrine dans les dépôts a été vérifiée.

Elle se révèle très médiocre (Figure IV. 8). La concentration en yttrine relevée par micro-sonde (Annexe II) à mi-épaisseur de dépôt décroît linéairement pour devenir minimale à l'aplomb du four contenant le précurseur de zirconium.

De nombreux essais ont montré qu'il s'agit d'un problème dû à un mauvais mélange des gaz vecteurs des précurseurs attribué à la conception même de la poutre de distribution des gaz (Figure IV. 9). Les conduites de gaz véhiculant les précurseurs au sein de la poutre se font face. Le flux principal, mélange d'argon et d'oxygène, arrive par le haut, précisément dans l'axe de l'orifice d'entrée dans la zone de mélange, cisillant les flux chargés en précurseurs. Il en résulte que le mélange des gaz est suffisant pour assurer une bonne uniformité en épaisseur du dépôt, mais pas suffisamment pour que le taux d'yttrine soit le même du côté du four à précurseur d'yttrium et de celui de four à précurseur de zirconium (Figure IV. 8). Quelle que soit la combinaison des débits de gaz sur chaque voie, il n'a pas été possible d'obtenir un profil de meilleure qualité, la teneur en yttrine étant toujours franchement plus importante du côté du four contenant le précurseur d'yttrium.



Ces essais montrent que la partie du flux de gaz contenant une forte concentration de précurseurs est de forme conique et assez peu divergent ($6-7^\circ$ au maximum dans les conditions débit-pressure précisées au paragraphe V.5.1). Ceci a été estimé d'après les relevés des traces de dépôt sur le porte-substrat.

Un autre problème est apparu pendant cette étude. La zone dite « de mélange », qui précède en fait l'injection par la tuyère, et, où les vapeurs sont censées se mélanger entre elles, est excentrée par rapport à l'axe de l'enceinte de manière à laisser passer une cartouche chauffante qui la maintient en température. Un ensemble assez complexe de chicanes et de grilles à trous

permettait jusque là de redresser assez efficacement le flux (la preuve étant l'uniformité en épaisseur du dépôt). Par contre, ce décentrage n'améliore en aucun cas le profil en yttrine des dépôts. C'est une pièce qu'il nous a fallu aussi modifier.

IV.3.2. Conception d'une nouvelle poutre de distribution des gaz

Tirant les leçons des défauts du premier ensemble d'injection des gaz, la conception d'un système intégrant un brassage plus important des flux et une injection des gaz centrée dans l'enceinte a dû être envisagée. Cela a nécessité de redéfinir tout le système de production et d'injection des précurseurs. Nous en avons profité pour intégrer un troisième four dans la perspective prochaine d'élaboration de barrières thermiques de composition ternaire, voire quaternaire.

IV.3.2.1. Modifications apportées aux fours

Par certains aspects, les fours ont été simplifiés de manière à rendre leur entretien et les manipulations plus aisés. Pour permettre un meilleur contrôle de la température de chauffage de la poudre de chlorure de zirconium notamment, les parois ont été réduites, on leur a adjoint un système de préchauffage des gaz (généralisé à toutes les autres voies de gaz par ailleurs) et un système de by-pass intégré permettant leur vidange juste avant de commencer le dépôt. En effet, l'introduction directe de l'atmosphère des fours à la fin de la procédure de chauffe, fortement concentrée en précurseur, risquerait de saturer le plasma. Le début du dépôt serait alors de mauvaise qualité compromettant l'adhérence de celui-ci.

IV.3.2.2. Modifications apportées à la poutre

La poutre a été modifiée de manière à respecter la symétrie de révolution de l'enceinte de dépôt (Figure IV. 10). L'option a été prise de diviser au maximum les flux de gaz devant être introduits dans l'enceinte de manière à faciliter leur mélange. Initialement, les conduites de gaz à la sortie des fours devaient être percées le plus tangentiellement possible afin d'amorcer leur rotation dans une chambre dite « de mélange ».

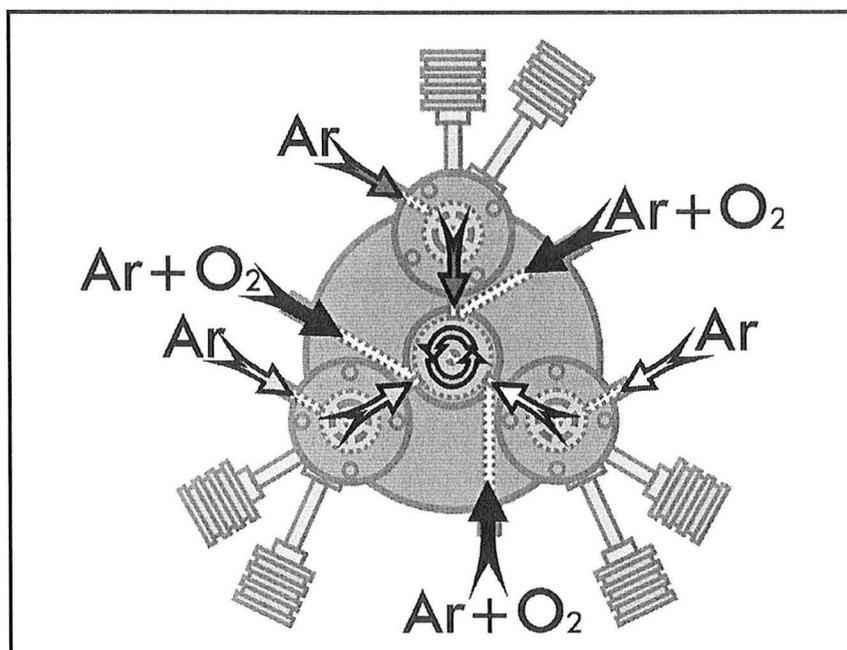


Figure IV. 10 : Répartition des flux de gaz dans la nouvelle poutre de distribution. Arrivées d'argon-oxygène orientées le plus tangentiellement possible, de manière à créer un vortex mélangant les flux d'argon vecteurs de précurseurs.

Pour des raisons de difficultés d'usinage des pièces, ce sont finalement les arrivées de gaz auxiliaires amenant le mélange argon-oxygène qui ont été percées de cette manière. L'orifice d'entrée dans la zone dite d'injection n'est pas très grand (diamètre 6 mm), permettant aux flux de débiter leur rotation avant d'entrer dans la zone « d'injection » des gaz (ex-« zone de mélange » de l'ancienne version du réacteur). Grâce à cette nouvelle poutre, il n'est plus nécessaire d'utiliser des systèmes complexes d'injection de gaz : un simple tube de diamètre un peu inférieur au substrat suffit (§ V.5.1).

Suite à ces modifications, des essais ont cependant été menés avec la tuyère définie par Chevillard [97CHE]. Il en résulte des dépôts qui sont uniformes en épaisseur même à des vitesses de dépôt de l'ordre de $250 \mu\text{m/h}$. Cependant, dans les mêmes conditions de dépôt qu'avec une injection par tube, ils présentent des traces marron clair au centre de l'échantillon, caractéristiques du tourbillon gazeux créé et dues à la mauvaise décomposition du précurseur d'yttrium. Il semble donc que les accumulations de dépôt, relatées au paragraphe III.4.3.1, avaient effectivement pour origine l'excentrage de la zone de mélange. Par contre, l'utilisation de la tuyère reste problématique pour la décomposition de l'organométallique.

Une explication possible tient dans l'existence d'un fort gradient de concentration entre le centre du flux généré par une tuyère à col sonique et le reste de l'enceinte. Le centre du flux étant une zone où le plasma est moins actif par suite de sa structure annulaire, son activité est probablement réduite encore par ces plus hautes concentrations en précurseurs. Il en résulte une décomposition médiocre du précurseur d'yttrium colorant la zircone comme déjà relaté au paragraphe III.4.3.2.

IV.3.3. Influence des débits de gaz sur la répartition de l'yttrine

Une étude paramétrique des conditions de dépôt a montré que l'uniformité en yttrine s'était considérablement améliorée, sans être tout à fait satisfaisante. L'uniformité est d'autant meilleure que les débits d'argon sont faibles dans les fours. En effet, ces débits chargés de précurseurs sont dirigés radialement vers l'orifice d'entrée dans la zone d'injection (Figure IV. 10). Aussi, moins ils sont importants, plus ils sont susceptibles d'être déviés et mis en rotation par les flux auxiliaires Ar/O_2 .

Parallèlement, le rendement de dépôt et la fixation de l'yttrine dans le dépôt sont diminués par un trop faible débit de gaz sur les fours. L'explication la plus probable à ce phénomène est la suivante : lorsque l'on procède à des dépôts de zircone ou d'yttrine pure, toutes les conduites de gaz restent parfaitement propres. Par contre, dès que les précurseurs sont mélangés et mis en présence d'oxygène, il se forme un dépôt blanc non adhérent dans la zone de mélange et celle d'injection. Ce dépôt marque nettement l'écoulement du gaz chargé des vapeurs du précurseur d'yttrium. Les quantités déposées sont trop peu importantes pour être analysées chimiquement. La réaction entre les précurseurs apparaît comme particulièrement rapide. En conséquence, il vaut mieux qu'ils atteignent la surface du substrat le plus rapidement possible de manière à éviter la consommation prématurée de l'yttrium (réaction en phase homogène, dépôt sur des pièces « froides », etc). Seulement, pour se faire, il faudrait augmenter les débits de gaz dans les fours ce qui malheureusement dégrade les profils de concentrations en yttrine des dépôts.

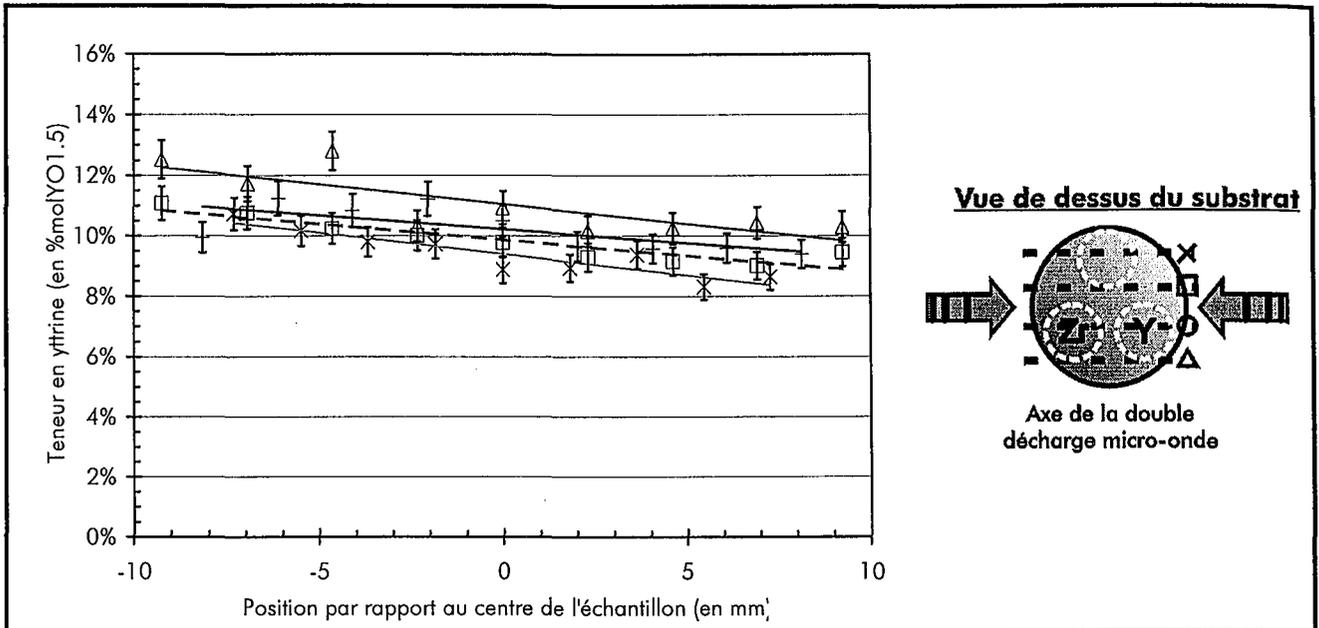


Figure IV. 11 : Profils de concentration en yttrine obtenus dans les dépôts avec la nouvelle poutre de distribution des flux gazeux (Figure IV. 10). Les quatre profils ont été mesurés suivant les coupes représentées par des pointillés sur le schéma du substrat. Les cercles montrent la position respective des fours de précurseurs par rapport au substrat et le dégradé de gris la localisation des fortes teneurs en yttrine dans le dépôt. Par rapport au centre de l'échantillon, la variation de la concentration en yttrine est de l'ordre de $\pm 15\%$.

Finalement, la perte sur les rendements de dépôt étant jugée moins importante que l'uniformité de la concentration en yttrine, il a été choisi de maintenir des flux faibles sur les fours. Il en résulte un profil de concentration en yttrine du type de celui représenté sur la Figure IV. 11. Il a été vérifié, par ailleurs, que la teneur en yttrine est constante dans le temps, c'est-à-dire dans l'épaisseur du dépôt.

IV.4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

- [**JOS] P. JOSSO, Communication privée.
- [**RAY] O. RAYMOND, Communication privée.
- [95BLU] E. BLUEM, « Caractérisation d'une décharge micro-ondes de grand diamètre », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1995.
- [97BEN] N. BENISSAD, S. BECHU, C. BOISSE-LAPORTE, Ph. LEPRINCE, Proc. CIP'97, 11ème Int. Colloq. On Plasma Processes (Le Mans, 1997), 1997, p. 318.







Chapitre V. ÉTUDE PARAMÉTRIQUE DES CONDITIONS DE DÉPÔT

Résumé du chapitre :

Au cours de ce chapitre, sont parcourus quelques aspects de l'étude paramétrique qui a conduit à la détermination des conditions standard de dépôt. Certains des paramètres de dépôt (quantités de précurseurs utilisées, la position du substrat par rapport à l'injection des gaz, etc) ont une influence aisément quantifiable sur le rendement de dépôt. Il est par contre moins simple de dégager des tendances lorsqu'il s'agit de paramètres de moindre influence, celle-ci étant généralement estompée par les multiples interdépendances (pression totale maintenue dans l'enceinte, puissance micro-onde utilisée, etc). Le rendement de dépôt, défini comme le rapport entre la masse de zirconium yttrium déposée sur le substrat et celle qui devrait être formée à partir des quantités de précurseurs utilisées, est compris entre 8% et 10% dans les conditions standard.

L'optimisation de ces conditions de dépôt a conduit à l'obtention de vitesses dépassant les $250 \mu\text{m}/\text{heure}$, même si dans ce cas le rendement n'est pas optimal. Des telles vitesses ont été obtenues grâce à la génération de plasmas très réactifs sur de larges volumes en amont et autour du substrat. L'étude des profils en épaisseur des dépôts et des paramètres a montré que les réactions en phase gazeuse entre précurseurs sont localisées au sein du plasma, ce qui permet l'emploi de fortes quantités de précurseurs, condition *sine qua non* à l'obtention de telles vitesses de dépôt. L'optimisation du procédé est telle que la température de substrat n'a plus d'influence sur le rendement de dépôt alors que les réactions chimiques envisagées sont endothermiques.

Il reste cependant quelques points insatisfaisants, concernant les précurseurs notamment. Le précurseur ZrCl_4 se présente sous forme de poudre, ce qui rend le contrôle de son débit massique assez délicat. Le précurseur organométallique $\text{Y}(\text{thd})_3$ est très réactif en présence d'oxygène et du chlorure. Sa décomposition rapide à la traversée du plasma rend le contrôle de la teneur en yttrium tout aussi problématique.

Dans ce chapitre, nous allons étudier différents paramètres du procédé ayant une influence importante, soit sur la vitesse de dépôt (au travers du rendement), soit sur les propriétés des revêtements obtenus. C'est la combinaison de ces deux aspects qui a déterminé les conditions d'élaboration standard des barrières thermiques. La qualité des dépôts est d'abord jugée en fonction de leur adhérence au substrat, de leur couleur et de la présence éventuelle de défauts de croissance (§ VI.1.4). Lorsque ces aspects sont jugés satisfaisants, ce sont la teneur globale en yttrine et la répartition de cette yttrine au sein du dépôt qui ont été retenues pour valider les conditions opératoires.

L'obtention de fortes vitesses de dépôt passe obligatoirement par une optimisation de ces conditions dans l'optique d'un rendement maximal. Celui-ci est défini comme le rapport entre la masse de zircone yttrée effectivement déposée sur le substrat et la masse totale de zircone yttrée que l'on peut produire à partir des quantités respectives de précurseurs évaporées au cours du processus de dépôt. La formule utilisée pour calculer le rendement de dépôt, en considérant que les atomes d'oxygène viennent compléter parfaitement le réseau de cations, est la suivante :

$$\xi = \frac{m_s}{\left(\frac{m_z}{M_z} \times M_{ZrO_2} + \frac{m_y}{M_y} \times M_{YO_{1,5}} \right)} \quad (\text{Eq. V.1.})$$

où m_s est la prise de masse du substrat,
 m_z est la masse de chlorure de zirconium évaporée,
 m_y est la masse de précurseur d'yttrium évaporée,
 M_z est la masse molaire du chlorure de zirconium ($M_z = 233,032 \text{ g.mol}^{-1}$),
 M_y est la masse molaire du précurseur d'yttrium ($M_y = 638,716 \text{ g.mol}^{-1}$),
 M_{ZrO_2} est la masse molaire de la zircone ($M_{ZrO_2} = 123,219 \text{ g.mol}^{-1}$),
 et $M_{YO_{1,5}}$ est la masse molaire d'une « demi-molécule » d'yttrine ($M_{YO_{1,5}} = 112,905 \text{ g.mol}^{-1}$).

Avec les conditions opératoires précisées au paragraphe V.1, le rendement de dépôt se situe entre 8% et 10% sur un échantillon de 20 mm de diamètre. L'étude complète des paramètres s'étant étendue sur diverses périodes, avec des géométries sensiblement différentes du réacteur, la valeur absolue du rendement de dépôt perd son sens. Aussi, pour pouvoir comparer des données relatives à des valeurs de rendement maximum très différentes, les figures V.5 à V.10 présentent des rendements normalisés à la valeur maximale pour une configuration du réacteur donnée.

La liste exhaustive des paramètres influant sur le processus et/ou sur la qualité des dépôts est difficile à établir. Il est encore plus délicat, pour beaucoup d'entre eux, de quantifier leur poids réel tant leur interdépendance peut être importante. On peut tout de même regrouper ces paramètres en plusieurs catégories : les conditions d'évaporation des précurseurs, les caractéristiques du substrat, les conditions d'établissement du plasma et la géométrie de l'enceinte.

L'évaporation des précurseurs est principalement conditionnée par la température et le débit d'argon imposés dans le four. Ce dernier fixe la pression d'équilibre, les conditions d'écoulement des gaz dans les fours ayant été rendues les plus reproductibles possibles. Combinées à la température du substrat, les pressions partielles de ces réactifs dans l'enceinte de dépôt déterminent pour une part le mode de croissance des dépôts (§ III.2).

Comme nous l'avons vu aussi au paragraphe III.3.2, il existe une fraction molaire optimale en oxygène dans l'enceinte qui conditionne l'activité du plasma pour une pression totale et une

puissance micro-ondes données. Elle est facilement et assez précisément imposée par le rapport du débit d'oxygène sur le total des débits d'argon dans la poutre distributrice, les débits étant contrôlés par des débitmètres massiques.

La combinaison de la pression totale, des débits respectifs sur chaque voie de gaz et des différents facteurs géométriques de l'enceinte déterminent les conditions d'écoulement des flux dans l'enceinte. La vitesse du gaz, en combinaison avec le diamètre de la buse d'injection et la pression maintenue dans l'enceinte, régit la géométrie du flux de gaz entrant. Certains facteurs géométriques du réacteur de dépôt ont été discutés au paragraphe IV.3 lors de la définition des nouvelles pièces d'injection des gaz. Néanmoins, le diamètre intérieur de la buse d'injection, la distance entre la buse d'injection et le substrat ainsi que la position du plasma par rapport à ces derniers sont autant de paramètres d'importance. Avec la vitesse des gaz, ils conditionnent en effet avant tout le temps de séjour des précurseurs dans le plasma.

Outre sa température, le substrat, par sa nature chimique et sa rugosité, est aussi un facteur important du processus de dépôt. Son adhésion et sa croissance sont assujettis à l'état de surface du substrat tant d'un point de vue physique que chimique.

Enfin, on peut souligner l'importance des recirculations de gaz liées à la présence du porte-substrat, aspect qui est à prendre en compte dans la mesure du possible.

V.1. LES CONDITIONS DE DÉPÔT RETENUES

Les conditions opératoires retenues pour cette étude sont largement inspirées de celles établies par S. Chevillard [97CHE], mais les divers changements opérés sur le réacteur, l'amélioration globale des conditions de dépôt et, en conséquence, l'augmentation constante des quantités de réactifs utilisées afin d'accroître les vitesses de dépôt ont amené à les faire évoluer quelque peu. Sauf étude particulière d'un paramètre ou précision spécifique, ce sont ces conditions (Tableau V. 1) qui servent de référence pour tous les essais.

Dans ce qui suit, l'unité de débit, notée « sccm » de l'anglais Standard Cubic Centimeter per Minute, est équivalente au normo-centimètre cube par minute en conditions standard de température et de pression ($\text{Ncm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). L'axe des guides d'onde micro-ondes (cote 0) sert de référence pour les positions de l'injection et du substrat dans la chambre de dépôt. Les positions sont comptées positivement vers le bas de l'enceinte, c'est-à-dire dans le sens d'écoulement des gaz. Selon le diamètre du substrat, on ajuste celui de la buse d'injection à l'aide de diaphragmes de manière à conserver un bon rendement de dépôt. Cela n'influe pas sur le profil de concentration en yttrine:

La température de la poudre de ZrCl_4 , mesurée par un thermocouple placé au centre du creuset, est en pratique 5°C inférieure à celle de la température de consigne du four, lorsque celle-ci est inférieure à 210°C . Au-delà, cette différence peut atteindre 10°C pour une consigne de 240°C . La différence de température est moins importante avec le précurseur d'yttrium, de l'ordre de 1°C maximum, la quantité de matière à chauffer étant moindre et les températures de consigne étant aussi moins élevées.

Température de consigne du four $ZrCl_4$	185-215°C
Température de consigne du four $Y(thd)_3$	160-185°C
Température du substrat	500-900°C
Température de l'ensemble de l'injection	210°C
Débit total des gaz	800 sccm
Débit d'oxygène	400 sccm
Débit d'argon total	400 sccm
Débit d'argon dans chaque four	20 sccm
Position de la buse d'injection des gaz	-25 mm
Position du substrat	25 mm
Diamètre substrat/buse d'injection	20/16 mm
	25/18 mm
Pression totale dans l'enceinte	106,4 Pa
Puissance micro-ondes	2000 W

Tableau V. 1 : Conditions opératoires de dépôt standard.

Ces conditions nous permettent d'élaborer des dépôts uniformes en épaisseur sur des substrats de diamètre 25 mm (taille maximale d'échantillon pouvant être revêtu dans le réacteur) à des vitesses supérieures à 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ (pour les dépôts les plus denses). À de telles vitesses, la teneur en yttrine est contrôlée, mais non parfaitement uniforme dans le dépôt (§ IV.3.3).

Pour atteindre des vitesses de dépôts bien supérieures ($>250 \mu\text{m}/\text{h}$), il faut de plus grandes quantités de précurseur (près de 12 g/h pour $ZrCl_4$, en comparaison des 3 g/h en conditions standard). On chauffe alors la poudre $ZrCl_4$ aux alentours de 240°C et le précurseur $Y(thd)_3$ vers 185°C. Le rendement de dépôt est un peu moindre (environ 7%), car la forte concentration en précurseur réduit l'activité du plasma (§ III.4.3.2 et § IV.2). La qualité des dépôts n'est cependant pas affectée. La quantité d'oxygène mis à disposition semble donc largement suffisante (§ V.8).

V.2. COMPORTEMENT DES PRÉCURSEURS

La chlorure $ZrCl_4$ et l'organométallique $Y(thd)_3$ n'étant pas plasmagènes, leurs fractions molaires dans l'atmosphère de l'enceinte ne doivent pas être trop élevées au risque de « saturer » le plasma, c'est-à-dire de réduire son activité de manière importante et ainsi d'induire une décomposition des précurseurs médiocre. Cependant, pour obtenir des fortes vitesses, elles ne doivent pas constituer non plus un facteur limitant.

V.2.1. Le chlorure de Zirconium : $ZrCl_4$

C'est le précurseur qui est utilisé en plus grande quantité. C'est aussi celui qui pose le plus de problèmes de reproductibilité quant à son taux d'évaporation à une température donnée, principalement par suite de l'évolution de la connectivité de la poudre et du colmatage progressif du creuset filtrant dans lequel elle est placée.

Dans un premier temps, nous avons utilisé une poudre de granulométrie calibrée à moins de $75 \mu m$ (CERAC 99,6%). Cette poudre, très fine, présente plusieurs inconvénients. Difficile à manipuler à cause de sa pulvérulence, son frittage pendant le processus de dépôt implique une baisse de 10 à 20% de la pression relevée dans le four par réduction de sa connectivité. De plus, un bouchage progressif du creuset tend à faire passer l'argon en dehors du creuset et à modifier les conditions d'échange avec l'argon (pression dans le four, volume d'atmosphère du four réellement renouvelée) rendant impossible le contrôle précis de la quantité de $ZrCl_4$ à évaporer.

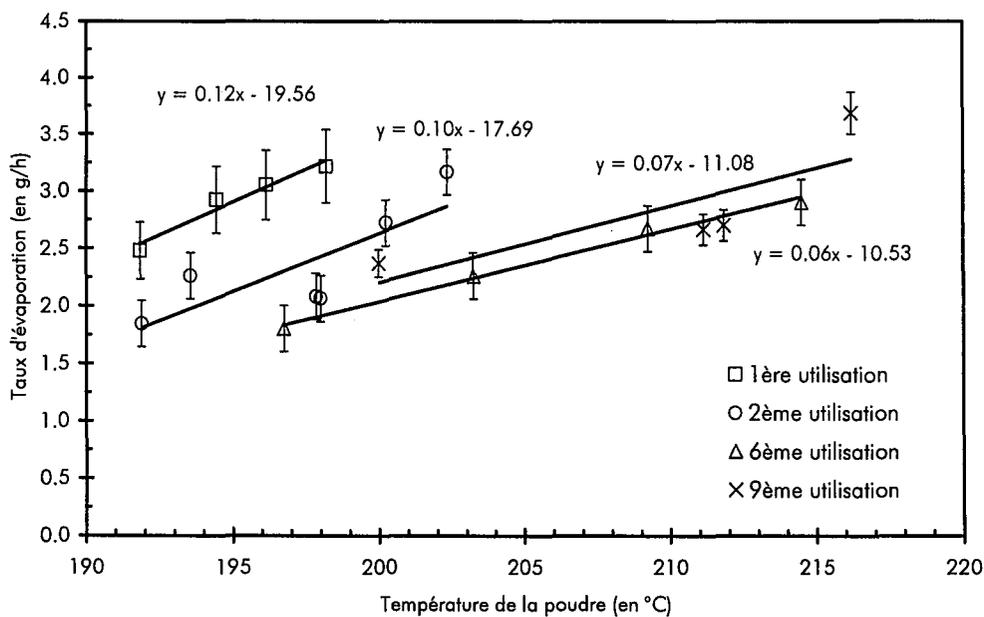


Figure V. 1 : Taux d'évaporation du $ZrCl_4$ en fonction de la température et du nombre d'utilisations.

D'autres granulométries ont été testées et le choix s'est porté sur le chlorure synthétisé par MERCK (pureté 99,5%). Le fournisseur n'ayant aucune information sur la granulométrie, elle a été évaluée par comptage et mesure du diamètre des grains, emprisonnés dans de la résine époxy pour éviter qu'ils ne s'hydrolysent, à l'aide d'un microscope optique. Il s'agit d'un mélange de grains, les uns ayant un diamètre de l'ordre de $130 \mu m$ et les autres de l'ordre de $75 \mu m$, dans des proportions respectives 1/3-2/3. L'avantage principal de cette poudre, outre d'être plus aisément manipulable, est sa résistance au frittage. Les plus petits grains étant progressivement remplacés par les gros au fur et à mesure de la réduction de leur diamètre par évaporation, la granulométrie et la connectivité de la poudre sont maintenues plus constantes dans le temps.

Par ailleurs, la mise en place de joints en haut du creuset, obligeant l'argon introduit dans le four à passer par l'intérieur du creuset, et la fabrication de fours à précurseurs aux parois moins épaisses, permettant un ajustement plus précis de la température souhaitée pour la poudre, ont aussi contribué à une meilleure reproductibilité de ces conditions.

Entre 190 et 215°C, on constate que le taux d'évaporation de $ZrCl_4$ varie linéairement avec la température de la poudre (Figure V. 1). Plus le nombre d'utilisations (une « utilisation » équivalant

à une heure de dépôt) est élevé et plus il est nécessaire de porter la poudre à haute température pour obtenir les mêmes taux d'évaporation. On peut en effet remarquer une baisse régulière du taux d'évaporation avec le nombre d'utilisations, les pentes des régressions linéaires diminuant progressivement avec celui-ci. Elle est due au colmatage progressif du creuset filtrant.

Pour une température de poudre donnée, l'augmentation du débit d'argon corrélé à celui de la pression régnant dans le four entraîne une augmentation sensible de la masse évaporée (Figure V. 2). Ce résultat se comprend bien intuitivement : plus vite on renouvelle l'atmosphère du four et plus l'évaporation est importante.

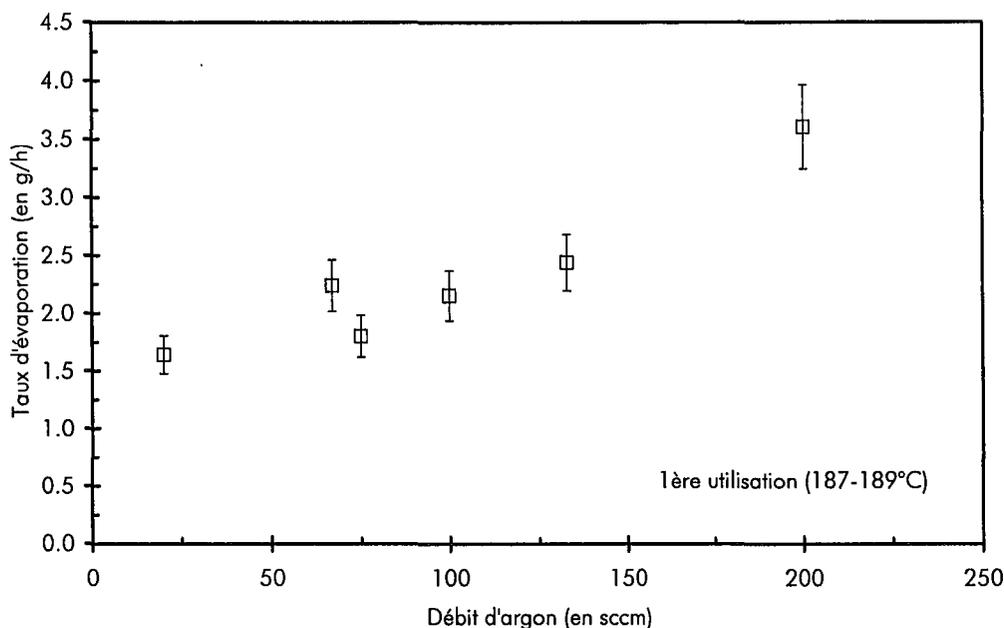


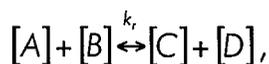
Figure V. 2 : Taux d'évaporation du $ZrCl_4$ en fonction du débit d'Argon dans le four.

V.2.2. Le tétraméthylheptadionate d'Yttrium : $Y(thd)_3$

Pour ce précurseur, les conditions d'écoulement et la surface d'échange sont globalement reproductibles et constantes dans le temps pendant un processus de dépôt. Il n'y a donc pas de variation de la masse évaporée avec le nombre d'utilisations. La pression dans le four (environ 1000 Pa) varie peu avec les débits imposés.

Nous avons cherché à connaître l'évolution du taux d'évaporation avec la température. Dans nos conditions de travail, il est possible que le renouvellement de l'atmosphère du four soit trop rapide et que le système ne puisse atteindre son équilibre ce qui limiterait son efficacité.

Si l'on considère en effet un équilibre chimique de constante k_r de vitesse de réaction V , tel que l'équation d'équilibre s'écrit :



la vitesse de réaction s'écrit :

$$V = k_r \cdot [A]^a \cdot [B]^b = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (\text{Eq. V.2.})$$

où k_r est la constante de vitesse,
 $[A]$ la concentration en réactif A,

a l'ordre de la réaction pour le réactif A,
 [B] la concentration en réactif B,
 et b l'ordre de la réaction pour le réactif B.

Il est généralement possible, en première approximation, de décrire la constante k_r de cinétique V de réaction par une loi d'Arrhenius du type :

$$k_r = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Eq. V.3.})$$

où k_0 est une constante pré-exponentielle,
 E_a l'énergie d'activation de la réaction,
 R la constante des gaz parfaits,
 et T la température.

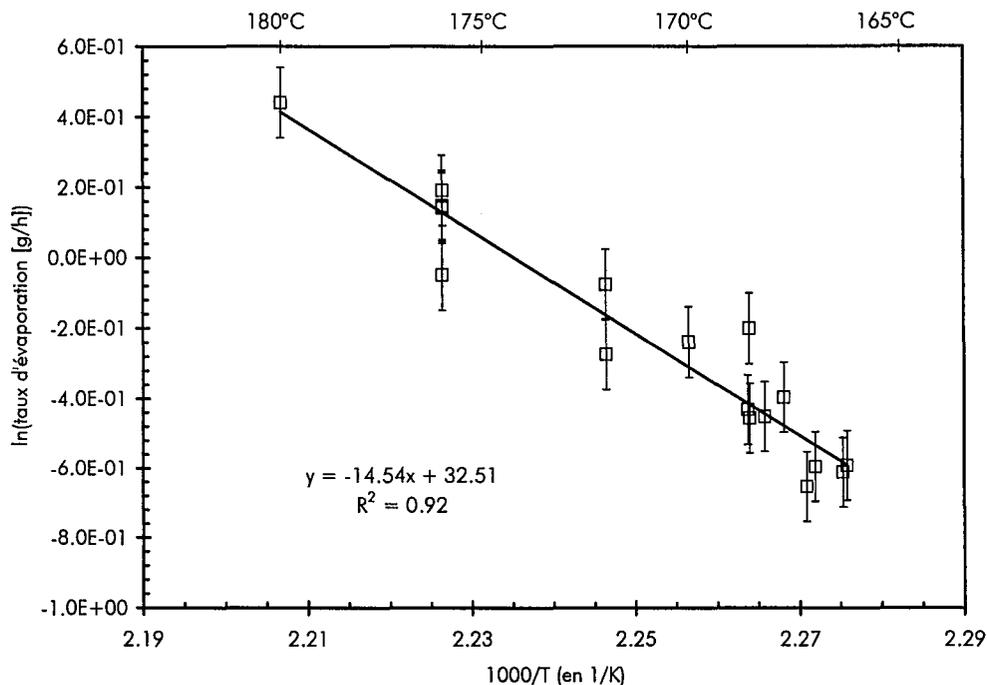


Figure V. 3 : Logarithme népérien du taux d'évaporation d'Y(thd)₃ en fonction de l'inverse de la température (débit d'argon 20 sccm).

La variation du taux d'évaporation en fonction de la température est représentée sur la Figure V. 3. On constate que le taux d'évaporation du précurseur d'yttrium suit bien une loi d'Arrhenius, on peut donc en conclure que, pour un débit faible de l'ordre de 20 sccm, la pression d'équilibre au-dessus du précurseur chauffé est établie quelle que soit la température d'utilisation.

Pour une température donnée (166-168°C), on observe une légère augmentation de la masse évaporée avec le débit d'argon dans le four (Figure V. 4). À 300 sccm, il ne semble pas que le renouvellement encore plus rapide de l'atmosphère du four empêche la pression d'équilibre de s'établir. Si tel avait été le cas, le taux d'évaporation à 300 sccm aurait été sensiblement le même qu'à 200 sccm.

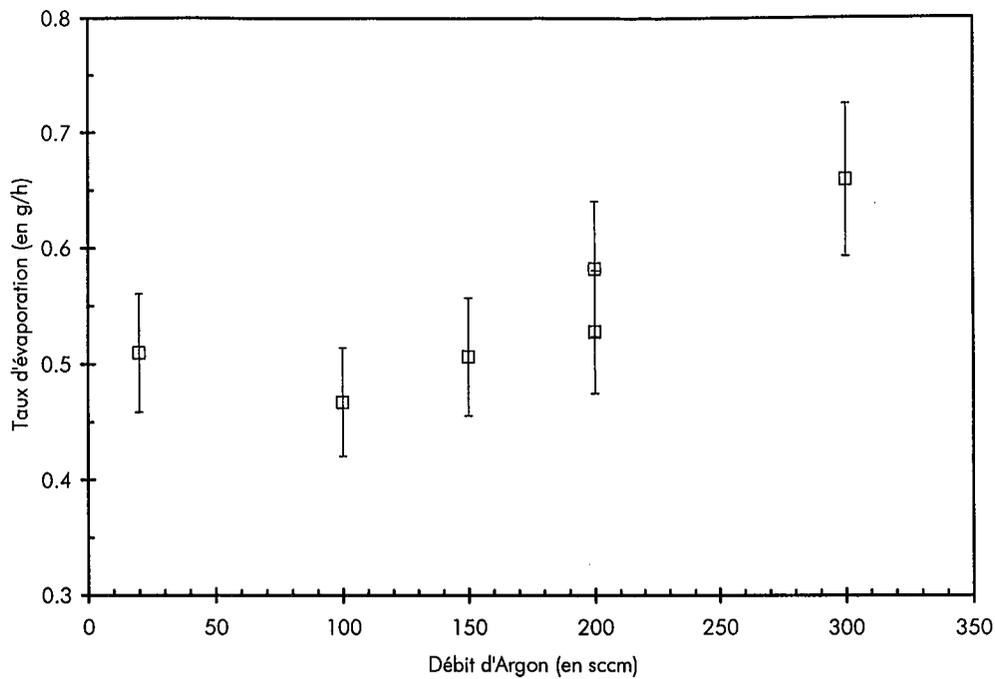


Figure V. 4 : Taux d'évaporation d' $Y(thd)_3$ en fonction du débit d'argon dans le four ($T = 166-168^\circ C$).

Cette étude montre aussi que la production de vapeur de $Y(thd)_3$ par léchage de la surface du précurseur placé dans un creuset à fond plein est suffisamment importante pour répondre aux besoins dans nos conditions de dépôt.

V.3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE SUBSTRAT SUR LE RENDEMENT DE DÉPÔT ET SUR LEUR TENEUR EN YTTRINE

V.3.1. Influence de la température du substrat sur le rendement

L'influence de la température du substrat est importante en CVD thermique comme en CVD assistée par plasma. Il est souvent constaté une certaine baisse du rendement de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat. Elle est généralement attribuée à une limitation du processus de dépôt par le transport de masse, suite à la consommation accrue des espèces engendrée par les hautes températures [92PIE]. Ceci est aussi attribué à une précipitation en phase homogène des espèces dans la couche limite fortement chauffée, car à proximité immédiate du substrat, venant réduire encore la quantité de réactifs disponibles. Dans sa version simple lanceur micro-ondes, une baisse certaine (-25%) est rapportée par S. Chevillard pour des températures comprises entre $400^\circ C$ et $750^\circ C$. L'amélioration des conditions de génération du plasma micro-ondes supprime ce phénomène. Avec le système double lanceur, l'expérience ne montre plus aucune différence de rendement pour des températures de substrat comprises entre $500^\circ C$ et $900^\circ C$ (Figure V. 5).

Ce résultat est important parce qu'il signifie que l'efficacité du processus de dépôt est insensible à la température de substrat. Il s'agit d'une confirmation du rôle prépondérant du plasma dans le processus de dépôt (§ V.10.1). La création d'espèces hautement réactives en phase gazeuse a donc été déplacée de la couche limite au plasma, situé largement en amont du substrat.

V.3.2. Influence de la température du substrat sur le taux d'yttrine

La température du substrat a une influence sur la fixation de l'yttrine dans le dépôt. Dans le Tableau V. 2, nous avons reporté le rapport χ du taux d'yttrine mesuré dans les dépôts par micro-sonde sur le taux d'yttrine calculé à partir des masses de précurseurs évaporées. Ce ratio χ représente en quelque sorte le rendement sur la teneur en yttrine. Pour cette étude, le mélange de précurseurs doit donner des dépôts de zircone yttrée à 8 à 10 mol%YO_{1,5}.

Température de Substrat	500°C	700°C	900°C
Configuration ancienne poutre	72 ± 5%	79 ± 5%	85 ± 5%
Configuration nouvelle poutre	65 ± 5%	75 ± 5%	93 ± 5%

Tableau V. 2 : Ratios χ , taux d'yttrine dans le dépôt sur taux d'yttrine calculé à partir des masses de précurseurs évaporées, mesurés en configuration simple et double injection micro-ondes.

Au paragraphe IV.3.3, nous avons vu que la répartition de l'yttrine restait imparfaite au sein du dépôt. Le calcul de ces ratios χ a été fait en considérant la teneur en yttrine mesurée au centre de l'échantillon. Les profils de teneurs obtenus avec l'ancienne et la nouvelle poutre sont trop différents pour que la comparaison des ratios χ respectifs puisse être faite.

On constate par contre que, plus la température du substrat est élevée, et plus on se rapproche du taux d'yttrine correspondant aux proportions imposées par les masses de précurseur évaporées. L'apport supplémentaire d'énergie thermique par le substrat⁴ aide à l'oxydation du précurseur. Ceci tend à suggérer que le plasma ne décompose pas la totalité du précurseur d'yttrium en espèces hautement réactives, comme le sous-oxyde YO détecté par spectroscopie optique. Une part importante de ce précurseur serait oxydée à la surface du substrat dans la couche limite, comme en CVD classique.

La température du substrat n'ayant aucun effet sur les profils de concentration, nous trouvons là une confirmation que l'uniformité de la répartition de l'yttrine tient uniquement à un problème de mélange des gaz.

V.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ZRCL₄ SUR LE RENDEMENT DE DÉPÔT

Le chlorure de zirconium étant le précurseur utilisé en plus grande quantité et le vecteur du constituant majoritaire du dépôt, il est assez facile de percevoir son influence sur le rendement de dépôt (Figure V. 5). La dispersion des résultats est importante, car toutes ces expériences n'ont pas été obtenues rigoureusement dans les mêmes conditions. Il est cependant intéressant d'observer qu'il existe une valeur optimale de la fraction molaire de ZrCl₄ située aux alentours de 0,55%.

En deçà, le manque de précurseur est un facteur limitant. En effet, dans le cas d'un équilibre chimique, la cinétique de réaction V est proportionnelle au produit des concentrations en réactifs (Eq. V.2.). Donc, si l'un d'eux fait défaut, la cinétique de la réaction est réduite.

⁴ Une température de 500°C correspond à celle du substrat plongeant dans le plasma sans chauffage additionnel.

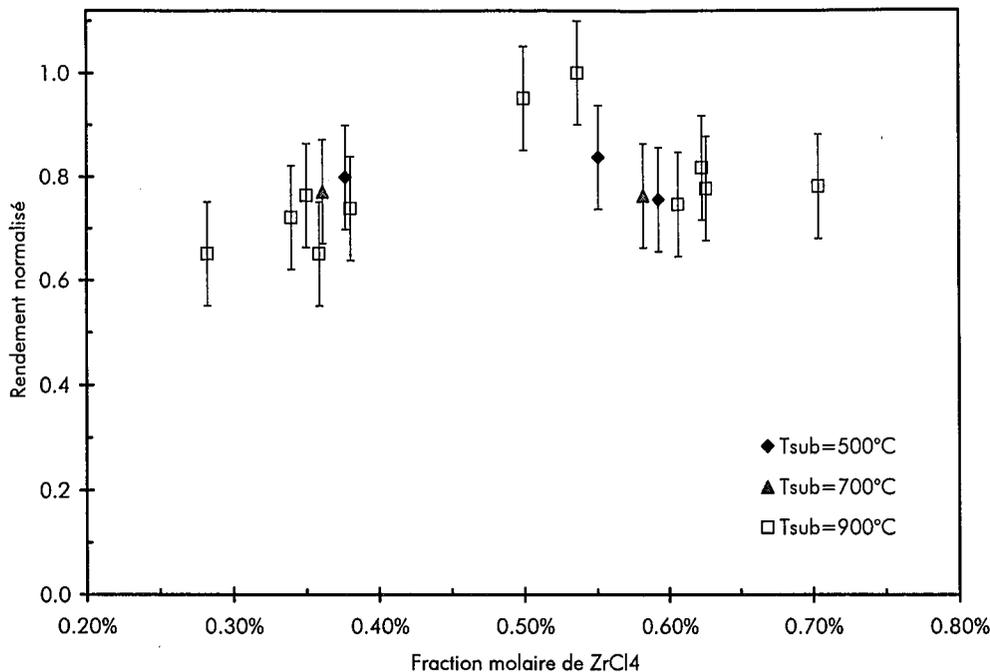


Figure V. 5 : Rendement de dépôt en fonction de la fraction molaire de ZrCl₄ (fraction molaire en Y(thd)₃ : environ 0,12%).

Au-delà de la concentration optimale en chlorure, il y a saturation du plasma dont l'activité se réduit avec la présence d'espèces non plasmagènes (Annexe I).

Il est observé que, pour les dépôts comportant très peu d'yttrine (<4mol% YO_{1,5}, c'est-à-dire préparés avec moins de 0,5 g de Y(thd)₃), la fraction optimale de ZrCl₄ est portée à 0,6-0,8%. L'explication la plus probable à ce phénomène tient dans le fait qu'il faille de grandes quantités d'oxygène pour oxyder les radicaux organiques « thd ».

En outre, la teneur en yttrine des dépôts dépend aussi de la concentration en ZrCl₄ dans l'atmosphère de l'enceinte. Plus la fraction molaire de ZrCl₄ est basse et plus le ratio χ est réduit.

La décomposition d'Y(thd)₃ est plus rapide que celle du chlorure ZrCl₄ au sein du plasma lorsque ces précurseurs ne sont pas utilisés ensemble [97CHE]. Mais ces résultats tendent à montrer que la décomposition d'Y(thd)₃ est considérablement ralentie par la présence du chlorure dans le plasma.

En conséquence, une faible concentration en ZrCl₄ doit donc effectivement impliquer une baisse du ratio χ , car l'énergie du plasma non absorbée pour sa décomposition est disponible pour celle du précurseur d'yttrium. Or, son oxydation prématurée au sein du plasma va avoir tendance à induire une précipitation en phase homogène. Ce sont autant d'atomes d'yttrium qui ne viendront pas se fixer dans le dépôt. D'autre part, la présence de la dicétone Y(thd)₃ en forte quantité influe aussi sur le rendement de dépôt, la saturation du plasma étant effective pour de plus faibles quantités de chlorure.

V.5. INFLUENCE DE LA POSITION DU SUBSTRAT SUR LE RENDEMENT DE DÉPÔT

Il est nécessaire de placer convenablement le substrat dans l'enceinte de dépôt, à la fois par rapport à l'injection des gaz, mais aussi, par rapport au plasma. Un temps de séjour des précurseurs trop court dans le plasma limiterait son efficacité, alors qu'un temps trop long aurait ten-

dance à générer une oxydation trop importante des précurseurs en phase gazeuse à l'origine d'excroissances dans les dépôts et de baisses importantes de rendement.

V.5.1. Position du substrat par rapport à l'injection des gaz

La forme du flux de gaz à l'intérieur duquel les précurseurs sont suffisamment concentrés pour donner un dépôt uniforme en épaisseur à des vitesses intéressantes est conique (§ IV.3). Aussi, plus la distance entre la buse d'injection des gaz et le substrat circulaire est courte, plus le rendement de dépôt est important (Figure V. 6), le flux concentré en précurseurs ne s'étant pas encore trop dilué dans l'atmosphère de l'enceinte.

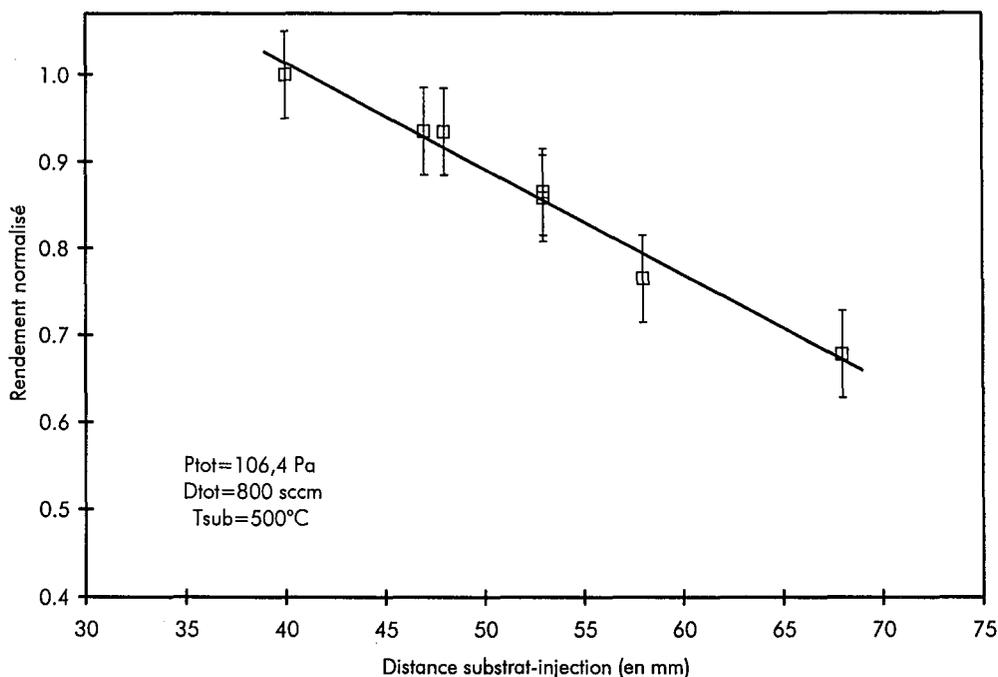


Figure V. 6 : Rendement de dépôt en fonction de la distance entre la buse d'injection et le substrat (position de l'axe des micro-ondes maintenue 5 mm sous la buse).

L'augmentation du rendement de dépôt est linéaire avec la distance buse-substrat. Il faut cependant noter qu'il existe une distance minimale correspondant à l'égalité entre la surface à revêtir et la surface décrite par le cône à cette distance. Pour un disque de 20 mm de diamètre (buse d'injection \varnothing 16 mm), à 106,4 Pa et un débit total de gaz de 800 sccm, cette distance minimale est de l'ordre de 25 mm, l'angle de divergence du flux, estimé à partir des traces retrouvées sur le porte-substrat, étant de l'ordre de 7° . En fait, cette distance doit être portée à 30 mm au moins, si l'on veut être sûr de l'uniformité en épaisseur et de la régularité du profil en yttrine du dépôt.

Par ailleurs, à cette distance, le temps de séjour des précurseurs dans le plasma est réduit de 40% par rapport aux conditions standard. Le ratio χ chute à 25%, comparativement aux 65% atteints à 500°C pour les conditions standard. Ceci confirme les suggestions faites jusqu'ici : le précurseur d'yttrium se décompose moins facilement dans le plasma en présence du chlorure, ce qui implique un défaut d'yttrine dans les dépôts pour les temps de séjour dans le plasma plus courts.

V.5.2. Position du substrat par rapport au plasma

Les plasmas générés par des systèmes « surfaguide » présentent une concentration maximale en électrons libres, en espèces excitées et en ions dans l'axe d'arrivée du rayonnement micro-ondes sur le tube en quartz (§ III.3.2). Cette zone du plasma est donc particulièrement active pour créer des espèces excitées. Comme le montre la Figure V. 7, pour une distance substrat-injection de 53 mm, le rendement de dépôt est effectivement maximal, lorsque l'axe des micro-ondes est situé à mi-chemin entre la buse d'injection et le substrat.

Une confirmation supplémentaire a été apportée par D. Mézerette [99MEZ] qui a étudié ce plasma Ar-O₂ à l'aide d'une sonde de Langmuir. C'est aussi dans cette configuration que la densité électronique du plasma est maximale. Pour ces mesures, la sonde était placée à environ 10 mm au-dessus du substrat, elles reflètent donc les caractéristiques du plasma juste en amont du substrat, en présence de la buse d'injection et du porte-substrat qui sont des éléments perturbateurs pour l'établissement du plasma. En effet, le porte-substrat et la buse d'injection sont placés de part et d'autre de l'axe des micro-ondes. Ils sont des obstacles à l'expansion longitudinale des modes du plasma (recombinaison des espèces à leur surface, absorption des électrons par des pièces métalliques reliées à la masse, etc). Il est alors peu surprenant que ce soit en plaçant l'axe des micro-ondes au milieu de ces pièces que le plasma se révèle le moins perturbé par leur présence.

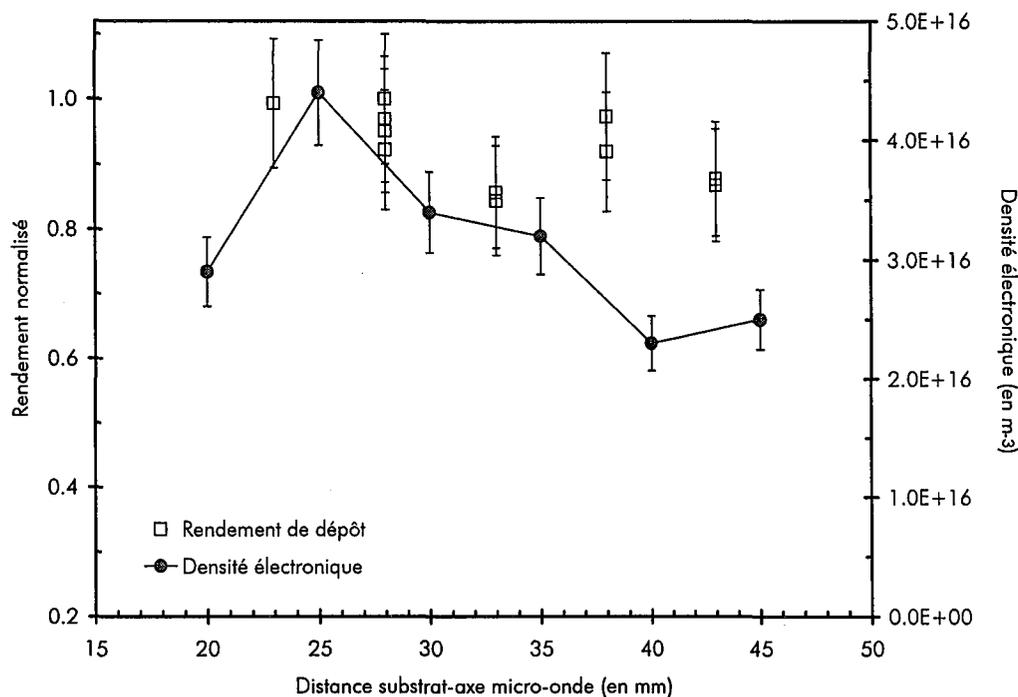


Figure V. 7 : Rendement de dépôt et densité électronique du plasma en fonction de la distance entre l'axe des micro-ondes et le substrat (distance 53 mm avec la buse d'injection).

V.6. INFLUENCE DE LA PUISSANCE MICRO-ONDES INJECTÉE

Intuitivement, on peut penser que l'activité de notre plasma augmente avec la puissance électrique injectée dans le plasma. Les concentrations en électrons libres, en espèces excitées et en oxygène atomique augmentent en effet avec cette puissance.

Cependant, l'effet sur le rendement de dépôt n'est pas facilement perceptible. Il ne s'agit pas d'un facteur qui a une influence aussi forte que la concentration en ZrCl₄ par exemple. Il a

donc fallu considérer de nombreuses expériences pour lesquelles les conditions opératoires diffèrent quelque peu. Sur la Figure V. 8, on perçoit bien au travers de la dispersion des résultats le relâchement des conditions de dépôt.

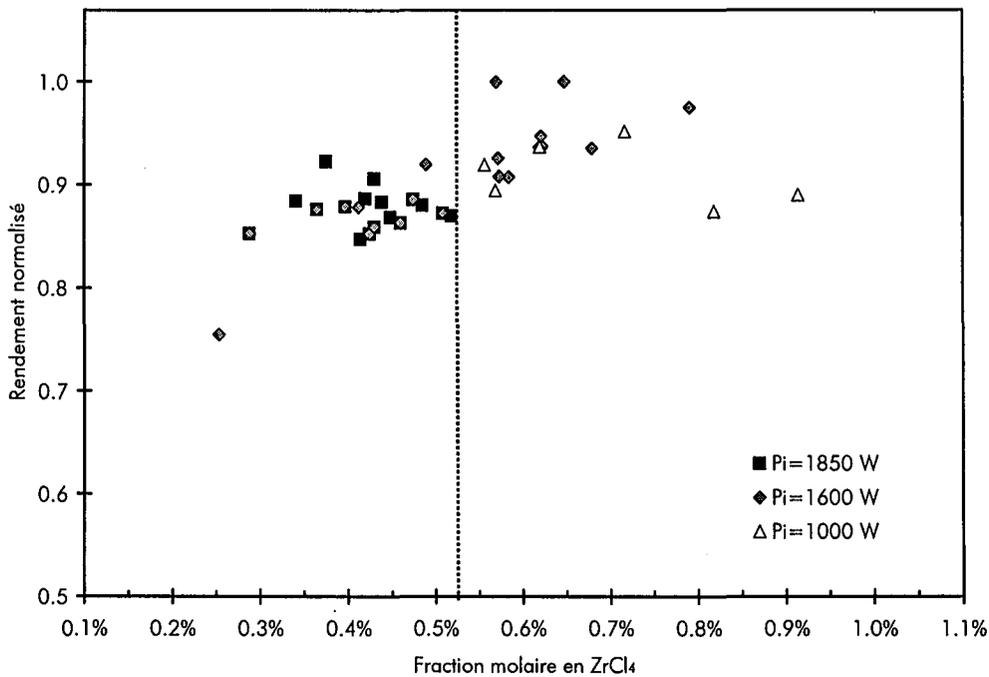


Figure V. 8 : Rendement de dépôt en fonction de la fraction molaire en $ZrCl_4$ et de la puissance micro-ondes injectée dans le plasma.

On distingue en fait sur cette figure deux campagnes d'expériences où les ordres de grandeur de la fraction molaire en $ZrCl_4$ utilisée ne sont pas les mêmes. La première campagne (0,5 à 0,9% de $ZrCl_4$) vise à quantifier le gain en rendement que représente l'établissement d'un plasma à 1600 W par rapport à 1000 W. On observe que, globalement, le rendement est supérieur de près de 10% dans le premier cas.

Pour la seconde (0,25 à 0,5% de $ZrCl_4$), on observe que l'utilisation d'un plasma de 1850 W augmente encore le rendement de quelques pourcents par rapport à 1600 W. En conclusion, ces deux études confirment ce que l'on pouvait penser intuitivement de l'utilisation de plasmas à fortes puissances : une certaine augmentation du rendement. Dans les conditions opératoires standard, étant donné que l'on utilise un plasma de 2000 W, on peut estimer raisonnablement l'augmentation du rendement de dépôt à environ 15% par rapport à un plasma de 1000 W.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence une influence de la puissance injectée sur les profils de concentration en yttrine. Des essais ont été réalisés en déséquilibrant très fortement les puissances micro-ondes injectées de part et d'autre du substrat. Il n'en est pas résulté un quelconque changement dans les profils de concentration mesurés par microsonde.

Par ailleurs, on peut se poser légitimement la question de l'intérêt de l'utilisation d'un plasma à des températures de substrat aussi élevées que 900°C. Sans chercher, outre mesure, à optimiser les conditions opératoires, nous avons procédé aussi à des expériences de dépôt à 900°C sans plasma. Les résultats ont montré qu'il était possible d'obtenir des dépôts blancs de zircone yttrée, mais à des vitesses de dépôt 10 fois moins importantes, les rendements de dépôt étant à peu près réduits dans les mêmes proportions.

V.7. INFLUENCE DE LA PRESSION TOTALE DANS L'ENCEINTE SUR LE RENDEMENT DE DÉPÔT ET SUR LE PLASMA

La pression maintenue dans l'enceinte a une influence sur le rendement via la géométrie de l'écoulement gazeux et via son effet sur l'activité du plasma.

V.7.1. Influence de la pression totale sur la vitesse des gaz et le rendement

Pour un débit donné au travers d'un orifice de diamètre donné (de section A), la vitesse des gaz V_{GAZ} est directement proportionnelle au débit volumique total de gaz D_{VOL} :

$$V_{\text{GAZ}} = \frac{D_{\text{VOL}}}{A} \quad (\text{Eq. V.4.}).$$

Le débit volumique dans l'enceinte, où le gaz est chauffé à une température T et la pression P maintenue constante, est lui-même proportionnel au débit de gaz total D_{TOT} imposé par les débitmètres, calibrés pour les conditions standard de pression P_0 et de température T_0 :

$$D_{\text{VOL}} = D_{\text{TOT}} \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (\text{Eq. V.5.}).$$

Il n'est pas possible de calculer précisément la vitesse du gaz entrant dans l'enceinte, car on ignore sa véritable température. Si l'on fait l'hypothèse raisonnable d'une température de 200°C (un peu inférieure à celle à laquelle on maintient les pièces du système d'injection), la vitesse du gaz atteint 80 m.s⁻¹ pour une buse de diamètre 18 mm, un débit total de 800 sccm et une pression dans l'enceinte maintenue à 106,4 Pa, soit un temps de séjour des précurseurs dans le plasma de l'ordre de la milliseconde.

D'après les équations Eq. V.4. et Eq. V.5., toutes choses étant égales par ailleurs, une augmentation de la pression dans l'enceinte réduit la vitesse des gaz entrant dans l'enceinte. Cette réduction de la vitesse produit un élargissement du cône de gaz contenant les précurseurs et donc une dilution des réactifs ce qui abaisse le rendement de dépôt.

Les mesures ont été faites pour différentes combinaisons de pressions et de débits, autour des conditions standard, les quantités de précurseurs utilisées étant globalement constantes. En effet, la principale difficulté pour l'interprétation des résultats est la variation des pressions partielles des précurseurs avec la pression totale dans l'enceinte, rendant les conditions de dépôts peu comparables entre elles. Il faut aussi considérer que la pression agit sur l'activité du plasma (§ V.7.2), ajoutant une incertitude supplémentaire. Pour s'affranchir de ces problèmes, l'étude a été faite pour quatre pressions totales différentes. Les rendements de dépôt ont été normalisés respectivement au rendement maximal obtenu pour chacune des pressions considérées. On peut vérifier sur la Figure V. 9 la concordance des résultats de cette étude.

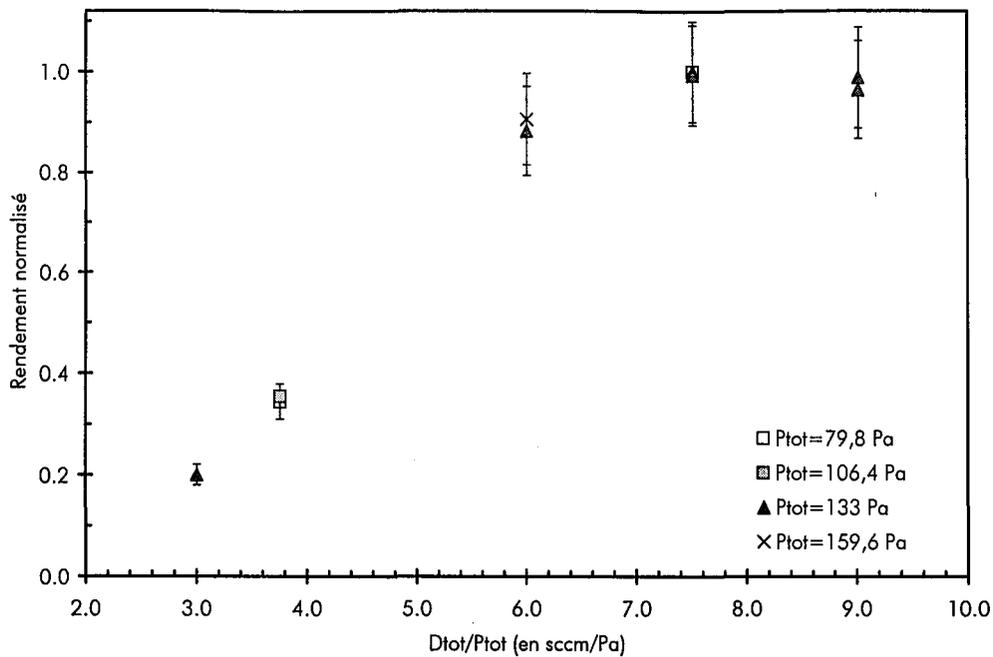


Figure V. 9 : Rendement de dépôt en fonction du rapport entre le débit total de gaz et la pression, proportionnel à la vitesse du gaz entrant dans l'enceinte.

On observe une importante baisse du rendement de dépôt avec la vitesse de gaz (substrats de même diamètre placés de manière identique dans l'enceinte). Lorsque, à fortes vitesses de gaz, la section efficace de dépôt devient plus petite que la surface du disque à revêtir, vers 9 sccm.Pa^{-1} , il n'y a plus d'amélioration du rendement. Le rendement maximal est obtenu pour $7,5 \text{ sccm.Pa}^{-1}$ (configuration de dépôt : buse d'injection 25 mm au-dessus de l'axe des micro-ondes et substrat 25 mm au-dessous).

Cette expérience confirme l'influence de la vitesse des gaz sur la géométrie de l'écoulement gazeux suivant le schéma proposé ainsi que celle de l'écoulement sur le rendement de dépôt. Dans ce réacteur, les dimensions du cône contenant les précurseurs ont plus d'influence que les pressions partielles des précurseurs.

V.7.2. Influence de la pression totale sur le plasma et le rendement

Dans les plasmas micro-ondes argon-oxygène (Annexe I), l'élévation de la pression dans l'enceinte a pour effet d'augmenter la fréquence des collisions entre électrons et atomes neutres (collisions majoritaires à basses pressions) et la densité électronique dans des proportions importantes. Elle limite aussi l'extension spatiale du plasma par diminution du coefficient de diffusion des espèces. Ceci implique que son activité puisse être augmentée par la fréquence des collisions, par contre, elle est corrélativement moins bien répartie dans l'enceinte de dépôt.

Encore une fois, la principale difficulté pour l'interprétation de la mesure réside dans la variation de la pression partielle des précurseurs avec la pression totale maintenue dans l'enceinte, lorsque les fractions molaires sont maintenues constantes.

La Figure V. 10 présente une forte augmentation du rendement avec l'augmentation de la pression, à vitesse de gaz constante. Une telle variation dans le rendement est due en fait aux plus hautes pressions partielles de précurseurs induites par la pression totale plus élevée maintenue dans l'enceinte.

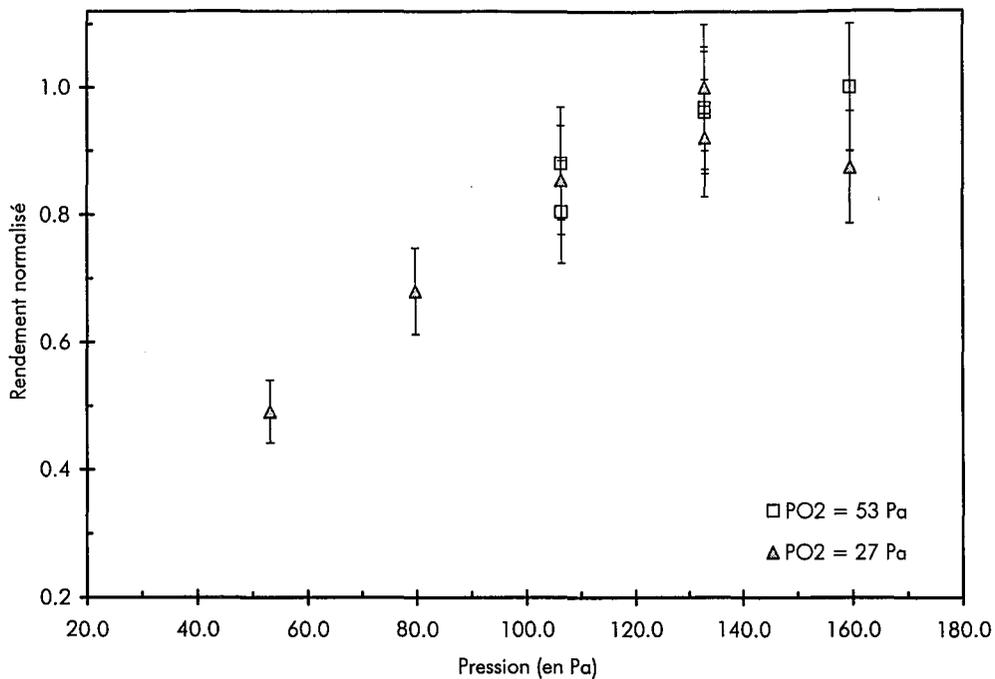


Figure V. 10 : Rendement de dépôt en fonction de la pression maintenue dans l'enceinte, à vitesse de gaz constante pour deux pressions partielles d'oxygène.

Dans ces proportions, l'élévation de la pression dans l'enceinte n'est donc pas suffisante pour réduire significativement l'extension spatiale de la zone active du plasma et entraîner une baisse du rendement de dépôt. Cependant, on perçoit tout de même qu'aux plus hautes pressions l'augmentation du rendement de dépôt n'est plus significative ce qui traduit la baisse de l'activité du plasma attendue.

Il est à noter que le rendement est même meilleur pour des pressions supérieures à celles adoptées pour les conditions de dépôts standard. Cependant, les dépôts ne sont alors que très peu adhérents au substrat. Cette mauvaise adhérence est attribuée à une réduction de la désorption des espèces non désirables comme le chlore et les différents radicaux issus de la décomposition de la dicétone. Leur présence ne va pas, en général, dans le sens d'une bonne adhérence à l'interface zircone-alumine.

V.8. INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE

La Figure V. 10 montre aussi qu'il n'existe pas d'effet significatif de la pression partielle d'oxygène vis-à-vis du rendement de dépôt pour les quantités de précurseurs utilisées. Les résultats sont assez comparables selon que l'on utilise une pression partielle d'oxygène de 27 Pa ou 53 Pa.

Par contre, à une pression totale de 106,4 Pa, l'augmentation progressive de la fraction molaire de O₂ de 20% à 50% a permis d'améliorer notablement la qualité des dépôts (couleur plus blanche et réduction de la densité d'excroissances dans les dépôts) et leur adhérence sur le substrat en alumine. Parallèlement, le ratio χ s'est vu amélioré de 10 à 20%. Cela concorde bien avec l'interprétation faite au paragraphe V.3.2 sur l'influence de la température de substrat sur la teneur en yttrine des dépôts. Le faible ratio χ à basse température est effectivement dû à un défaut d'oxydation du précurseur Y(thd)₃. Grâce à l'augmentation de la pression partielle d'oxygène, l'oxydation de ce précurseur est favorisée tout comme l'élimination du carbone et du chlore.

Toutefois, pour une fraction molaire d'oxygène atteignant 75%, une chute importante du ratio χ est observée, attribuée à l'oxydation trop précoce du précurseur d'yttrium au sein du plasma.

V.9. CARACTÉRISTIQUES DES SUBSTRATS UTILISÉS

Les dépôts ont été réalisés sur des substrats en alumine et en superalliage préalablement revêtus d'une couche d'alliage aluminiformeur.

V.9.1. Les substrats en alumine frittée

Les substrats de grand diamètre (≥ 20 mm, épaisseur 2 mm) sont des pions d'alumine Degussa (qualité AL23). Leur état de surface est brut de rectification, c'est-à-dire correspondant à un Ra de l'ordre de 1 à $1,5 \mu\text{m}$ (mesure faite grâce à un microscope AFM Topometrix Accurex II). Ces pions sont percés dans leur épaisseur d'un trou de diamètre 1,1 mm jusqu'à leur centre pour y loger un thermocouple.

Les pions de petit diamètre (10 mm, épaisseur 0,635 mm) sont fournis par Coors Ceramics (qualité Superstrate[®] 996). Leur état de surface est poli miroir ($R_a = 0,1 \mu\text{m}$).

Du point de vue cristallographique, il s'agit pour l'essentiel, dans les deux cas, de pions d'alumine α à grains équiaxes.

V.9.2. Les substrats en superalliage

Les substrats en superalliage base nickel AM1 SNECMA, basse teneur en soufre, sont tous recouverts d'une couche d'alliage aluminiformeur d'environ $60 \mu\text{m}$ de (Ni,Pt)Al.

D'autres substrats en superalliage base nickel Hastelloy X revêtus d'un aluminure de nickel APVS (Aluminisation en Phase Vapeur SNECMA) ont aussi été utilisés pour les mesures de diffusivité thermique des dépôts.

V.9.3. Propriétés physiques des substrats

Ces données physiques comparées entre les matériaux servant de substrat et la zircone partiellement stabilisée monocristalline, résumées dans le Tableau V. 3, sont utiles pour l'étude de la cristallographie des dépôts (§ VI.2). Les différences de dilatation thermique donnent une idée de l'influence éventuelle que les substrats peuvent avoir sur les résultats en mettant les dépôts sous contrainte.

Pour l'étude de la porosité des dépôts nécessaire à la détermination de la conductivité thermique et à la caractérisation des différentes morphologies, une vérification des densités affichées par les fournisseurs de substrat, a été aussi réalisée par la méthode des trois pesées.

Matériau	Alumine Al23	Alumine S996	Superaliage AM1	Zircone Yttriée YPSZ
Pureté (masse%)	>99,5	99,6		
Module d'Young (GPa)	380	372	129 <100> [92MAZ]	360 <100> 12YFSZ [88ING]
			318 <111> [92MAZ]	170 <111> 12YFSZ [88ING]
Coefficient de Poisson		0,20	0,41 <100> [92MAZ]	0,3 [88ING]
			0,27 <111> [92MAZ]	
Coefficient de dilatation (10 ⁻⁶ /°C, 25°-1000°C)	8,5	8,3	14,5	10,1 [100] [86SCH]
				11,6 [001] [86SCH]
Conductivité thermique (W/m/K, à 1000°C)	6-7		22	2,9
Densité fournisseur (kg/m ³)	3850 ± 50	3870 ± 20	8600	
Densité mesurée (g/cm ³)	3900 ± 10	3890 ± 10	8530 ± 20	6060 [99POU]

Tableau V. 3 : Caractéristiques physiques des substrats utilisés, comparaison avec celles de la zircone yttriée à 8 mole%YO_{1,5}.

V.10. SYNTHÈSE SUR LE PROCESSUS DE DÉPÔT MIS EN PLACE DANS LE RÉACTEUR PECVD

V.10.1. Rôle du plasma

Dans une configuration simple lanceur, l'efficacité de dépôt était particulièrement basse du côté antimicro-ondes (§ III.4.3.2) et elle pouvait être compensée par une température de substrat élevée. Dans la configuration double lanceur, la température de substrat n'a plus aucun effet sur le rendement de dépôt. Ceci signifie que cet apport d'énergie thermique supplémentaire ne contribue plus aux réactions chimiques mises en oeuvre en phase gazeuse (en tous cas à celles qui limitaient la vitesse de dépôt).

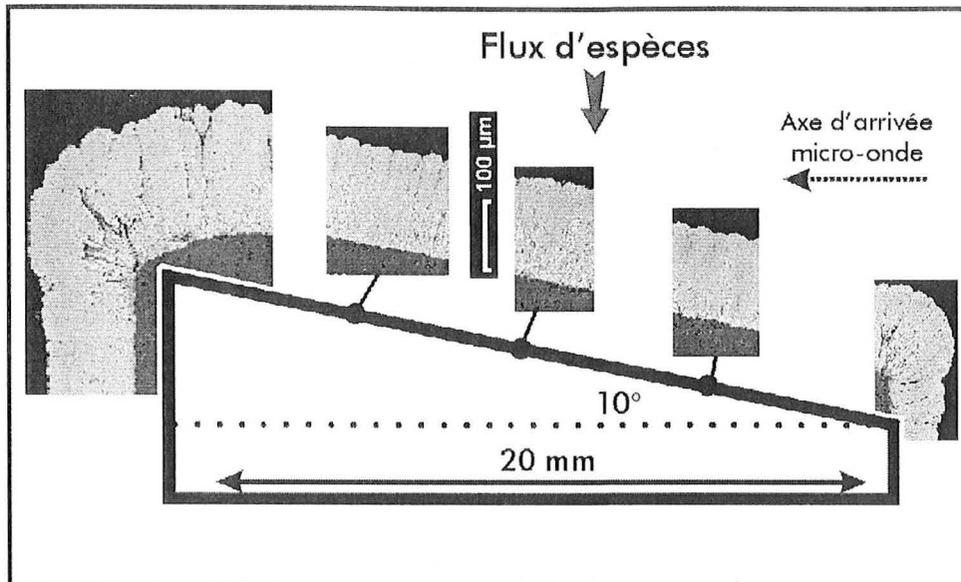


Figure V. 11 : Profil en épaisseur d'un dépôt 500°C élaboré sur substrat en plan incliné, dirigé vers l'un des lanceurs micro-onde.

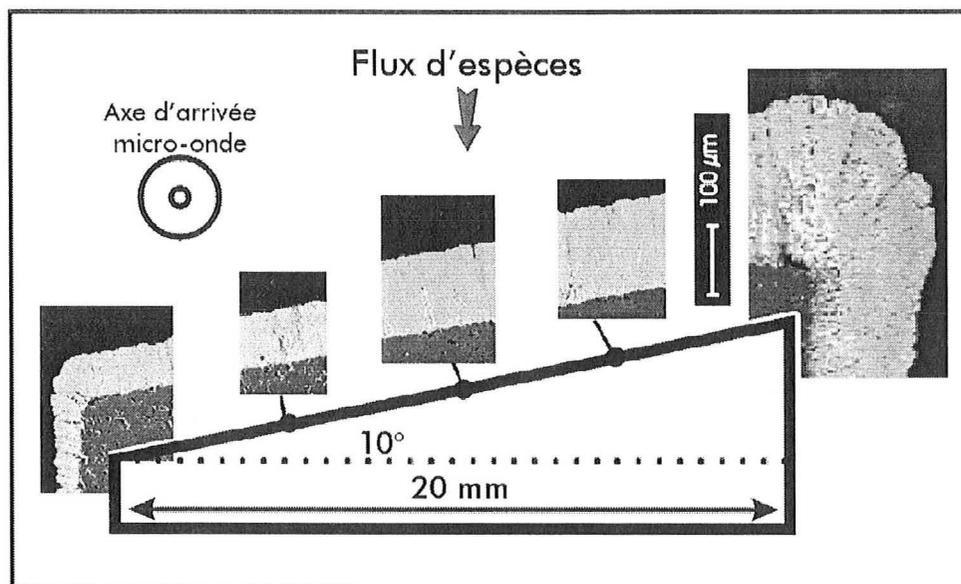


Figure V. 12 : Profil en épaisseur d'un dépôt 500°C élaboré sur substrat en plan incliné, dirigé perpendiculairement aux lanceurs micro-onde.

L'étude de dépôts obtenus sur des substrats (de diamètre 20 mm) non plans nous a apporté une preuve supplémentaire du rôle prépondérant du plasma dans la création des espèces formant le dépôt. Sur les Figure V. 11 et Figure V. 12, on peut observer les profils d'épaisseur de dépôt relevés sur les substrats en plan incliné. Les surfaces de ces plans ont été placées différemment par rapport aux lanceurs micro-onde. Dans le premier cas, le plan incliné de la Figure V. 11 a été orienté face à l'un des deux lanceurs. On constate que la différence d'épaisseur entre la partie du substrat en amont du flux d'espèces et la partie en aval est bien moindre en comparaison de celle relevée, dans le deuxième cas, sur un plan incliné orienté perpendiculairement aux deux lanceurs (Figure V. 12).

Ceci implique que le plasma n'est pas tout à fait aussi actif dans la zone la plus éloignée des lanceurs micro-onde. Il l'est nettement plus dans les zones les plus proches. Cette différence d'activité apparaît aussi sur la photographie présentée Figure IV. 6, où l'on distingue assez nettement que la partie du plasma émettant dans le visible ne boucle pas totalement autour du tube en quartz quand on introduit un mélange argon-oxygène. Cette situation est de toute évidence accentuée par la présence de précurseurs, non plasmagènes comme l'oxygène. Dans notre réacteur, le

plasma est, en conséquence, le siège principal des réactions entre précurseurs à l'origine de la formation des dépôts.

Le profil en épaisseur de la Figure V. 11 apporte une information supplémentaire. L'efficacité de dépôt est presque aussi importante en amont et en aval du substrat, c'est-à-dire sur une large zone de l'écoulement gazeux, et ce, malgré une évidente diminution des pressions partielles de précurseurs du fait de leur consommation.

Cela constitue une importante différence avec la CVD classique où les réactions entre précurseurs en phase gazeuse sont confinées dans la couche limite. Toutes les espèces qui n'ont pas le temps de réagir lors de leur rapide passage à la proximité directe de la surface du substrat sont définitivement perdues pour le processus de dépôt. Il en résulte que l'épaisseur de dépôt décroît fortement le long de l'écoulement, le processus de dépôt étant beaucoup plus efficace lorsque les pressions partielles en réactifs sont élevées. Dans notre cas, les réactions étant amorcées largement en amont du substrat, une plus grande part des précurseurs est utilisable pour la formation des dépôts. L'activité du plasma s'impose à la cinétique des réactions activées thermiquement, moins sensible alors aux fractions molaires. Il en résulte un rendement de dépôt plus élevé et de plus fortes vitesses de dépôt.

Il existe des méthodes de diagnostic des plasmas, comme la fluorescence induite par laser, la spectrométrie d'émission optique ou la spectrométrie de masse, qui pourraient apporter une confirmation à ces déductions faites uniquement à partir de l'observation des profils de dépôt et de l'étude des paramètres. Les deux premières ont déjà été utilisées pour diagnostiquer le plasma établi dans ce réacteur. Elles n'ont apporté que des informations partielles, car le nombre d'espèces présentes est tellement important qu'il implique des superpositions dans les bandes d'émission rendant l'analyse du spectre très délicate.

En conclusion, ces résultats sont encourageants dans la perspective future de dépôt sur des pièces de grande surface et de géométrie complexe, la génération de plasma micro-ondes de grands volumes et très actifs n'étant plus un problème actuellement [96WER]. En outre, il est clairement établi que l'on peut moduler l'efficacité de dépôt sur certaines parties de la pièce en fonction de leur position relative vis-à-vis de la zone la plus active du plasma. Ceci aussi est intéressant, car les motoristes souhaitent pouvoir déposer des barrières thermiques d'épaisseur variable suivant les zones de l'aube à protéger.

V.10.2. Problèmes engendrés par le précurseur organométallique

La différence de nature chimique des précurseurs utilisés est une source importante de difficultés, car leur décomposition ne se fait pas à la même vitesse dans le plasma. Chevillard [97CHE] a mis en évidence que la formation de la zircone est plus tardive au sein du plasma. Cette différence de comportement est attribuée à la faiblesse des liaisons entre les radicaux thd et l'atome d'yttrium en comparaison des liaisons covalentes existantes entre les atomes de chlore et celui de zirconium.

Dans notre configuration de réacteur, nous avons aussi mis en évidence que la vitesse de décomposition des précurseurs présents simultanément dans le plasma variait avec leur concentrations respectives (§ V.4). Ainsi, une trop faible concentration en chlorure tend à diminuer le ratio χ (c'est-à-dire l'importance de la concentration en yttrine des dépôts en regard de celle calculée à partir des masses de précurseurs utilisées), car l'énergie non absorbée par la décomposition de chlorure sert à celle de l'organométallique. Il en résulte une réaction homogène en phase gazeuse qui entraîne la formation d'yttrine en amont du substrat, réduisant la fraction d'atomes d'yttrium fixés dans le dépôt.

Les conditions changent donc selon la teneur souhaitée dans le dépôt : plus le dépôt devra être riche en yttrine, moins la fraction molaire en chlorure dans la phase gazeuse devra être élevée, car le ratio χ sera d'autant plus bas, impliquant l'emploi de fortes quantités de précurseur d'yttrium pour compenser. Cela signifie aussi que l'on risque de voir apparaître d'importants gradients de concentration en yttrine sur les pièces de grande taille.

La solution la plus évidente à ce problème est l'emploi du chlorure d'yttrium comme précurseur, même si la température ($>900^\circ\text{C}$) à laquelle il faut chauffer ce précurseur pour obtenir d'importantes tensions de vapeur présente des contraintes techniques, qui ne sont toutefois pas insurmontables. Par contre, il est difficile de prévoir comment réagiraient les vapeurs de chlorure de zirconium mélangées à un gaz aussi chaud. Il devrait être cependant stable sans oxygène, auquel cas, il suffirait de procéder au mélange des chlorures avant l'introduction de l'oxygène. L'emploi de deux organométalliques est aussi une éventualité, mais qui se confronte au problème du prix de ces précurseurs.

Le remplacement de ce précurseur est motivé également par un autre aspect technique du réacteur. Nous avons montré que, malgré tous les soins pris lors de la conception de la nouvelle poutre de distribution des flux de gaz, pour tenter de brasser au maximum ces flux en les répartissant le plus symétriquement possible et en créant un vortex avant leur entrée dans l'enceinte de dépôt, la répartition de l'yttrine dans les dépôts n'est pas satisfaisante. Certes, on pourrait sans doute améliorer son uniformité en concevant une poutre un peu plus complexe qui initierait le vortex dans la zone de mélange non plus par les flux auxiliaires argon-oxygène, mais par les flux chargés de précurseurs. Cela permettrait d'employer des débits plus importants dans les fours qui impliqueraient vraisemblablement un meilleur brassage des précurseurs.

Néanmoins, le mélange de précurseurs serait plus efficace, s'il était possible de l'obtenir plus ou moins mécaniquement. Or, c'est une méthode à exclure totalement tant que l'on emploie le précurseur organométallique. Dès qu'il est en présence du chlorure et de l'oxygène, il réagit pour se déposer sur toutes les surfaces chaudes rencontrées. Il en résulte une chute importante de la teneur en yttrine des dépôts. C'est pourquoi, il n'a pas été possible jusqu'ici d'envisager de mélanger les précurseurs autrement que par un brassage des flux entre eux, le moindre obstacle au passage du flux risquant de provoquer la décomposition des précurseurs. L'emploi de deux chlorures plus stables permettrait d'envisager des méthodes de brassage des flux beaucoup plus actives. Il a en effet été vérifié que le chlorure de zirconium, même en présence d'oxygène ne se dépose pas sur les parties chaudes ($\sim 200^\circ\text{C}$) du réacteur avant son injection dans le plasma.

V.10.3. Rôle de la température du substrat

Le chauffage du substrat n'a plus aucun intérêt vis-à-vis du processus de dépôt. Son rôle sur la teneur en yttrine des dépôts n'est pas significatif du point de vue de ce processus. Les explications données au paragraphe précédent sur les problèmes rencontrés avec le précurseur organométallique permettent de comprendre que la configuration de dépôt la plus efficace, pour avoir des ratios ξ (rendement de dépôt) et χ les plus élevés possibles simultanément, est telle que le précurseur organométallique se décompose le moins possible dans le plasma. C'est pourquoi le ratio χ augmente avec la température de substrat. L'énergie apportée par ce dernier permet l'oxydation du composé organométallique, volontairement non achevée dans le plasma.

Par contre, la température de substrat, au travers de la diffusivité des espèces adsorbées, contrôle toujours la germination et la croissance des dépôts. La morphologie des dépôts est étroitement liée à cette température, comme le développe le paragraphe VI.5.

V.11. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V

- [86SCH] H. SCHUBERT, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 1986, p. 270.
- [88ING] R. P. INGEL, D. LEWIS III, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 1988, p. 265.
- [92MAZ] P. MAZOT, J. FOUQUET, *Mémoires et Études Scientifiques, Revue de Métallurgie*, 03/1992.
- [92PIE] H. O. PIERSON, « *Hanbook of CVD* », ed. Noyes Pub., New Jersey, 1992.
- [96WER] F. WERNER, D. KORZEC, J. ENGEMANN, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14, 1996, p. 3065-3070.
- [97CHE] S. CHEVILLARD, « Étude d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma micro-ondes pour la réalisation de revêtements de zircone yttrée », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1997.
- [99POU] M. POULAIN, « Étude de la conductivité thermique de revêtements céramiques à base de zircone- Relation avec la composition, la microstructure et la morphologie », Thèse de l'Université de Paris XI Orsay, 1999.



Chapitre VI. CARACTÉRISTIQUES DES DÉPÔTS PECVD ÉLABORÉS À 500°C, 700°C ET 900°C

Résumé du chapitre :

La température de substrat a une forte influence sur la morphologie des dépôts. À 500°C, les dépôts sont constitués de grosses colonnes mal définies à l'extrémité en forme de dômes, alors qu'à 900°C les colonnes sont bien définies avec des têtes pyramidales. Ces types de morphologies ont souvent été rapportés.

Par contre, la température de substrat n'a aucune influence sur la nature des phases en présence : tous les dépôts YPSZ sont monophasés t' et présentent une forte texture de fibre suivant la direction [100]. Cette texture tend toutefois à se renforcer aux hautes températures de substrat.

Les mesures de porosité confirment que les colonnes des dépôts 900°C sont presque parfaitement denses ce qui indique, compte-tenu de leurs propriétés morphologiques et cristallographiques (cf. la figure de pole inverse EBSD), qu'elles sont monogranulaires. En conséquence, le mode de croissance de ces dépôts est sans nul doute dendritique, les plans {111} de la phase t' possédant la vitesse de croissance la plus élevée.

Les dépôts élaborés à 700°C présentent eux aussi une croissance de type dendritique, même si les colonnes sont beaucoup moins bien définies que pour les dépôts 900°C. À 500°C, la diffusivité surfacique des espèces venant s'adsorber est si faible que la germination de nouveaux cristallites est continue au sein des colonnes, enfermant une importante porosité et donnant un aspect fibreux aux colonnes.

Les dépôts qui ont servi pour cette étude ont tous une concentration en yttrine de l'ordre de 6 à 8 mol%YO_{1,5}. Ils ont été déposés sur des pastilles d'alumine frittée.

Dans ce chapitre, sont examinés par microscopie électronique à balayage (MEB) les propriétés morphologiques des dépôts élaborés à trois températures de substrat, engendrant des morphologies de dépôt significativement différentes. La porosité et la rugosité de surface de chacune des morphologies a aussi été mesurée de manière à compléter et confirmer les observations microscopiques.

D'autre part, la nature des phases en présence dans ces dépôts de zircone yttrée partiellement stabilisée a aussi été analysée, en corrélation avec leur texture cristallographique. Il est en effet important que les revêtements « barrières thermiques » contiennent un maximum de phase métastable t', garante de bonnes propriétés mécaniques.

Toutes ces observations permettent d'envisager alors un scénario de croissance pour les dépôts, intégrant les différents aspects morphologiques et cristallographiques.

VI.1. PROPRIÉTÉS MORPHOLOGIQUES DES DÉPÔTS BRUTS

VI.1.1. Morphologie des dépôts élaborés à 500°C

Les clichés suivants (Figure VI. 1 à Figure VI. 8), obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB), montrent la morphologie des dépôts obtenus pour une température de substrat de 500°C.

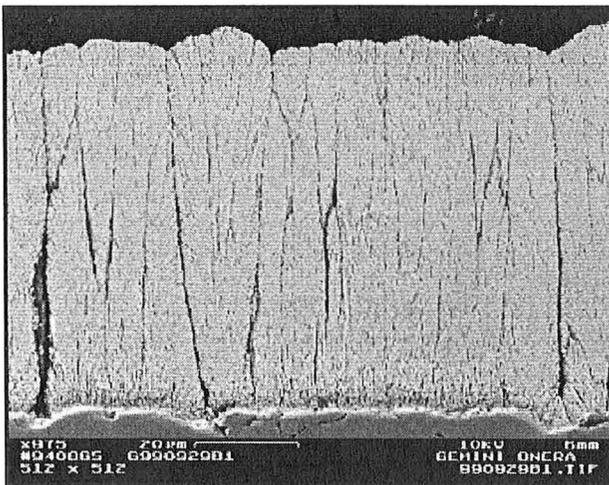


Figure VI. 1 : Coupe polie d'un échantillon 500°C.

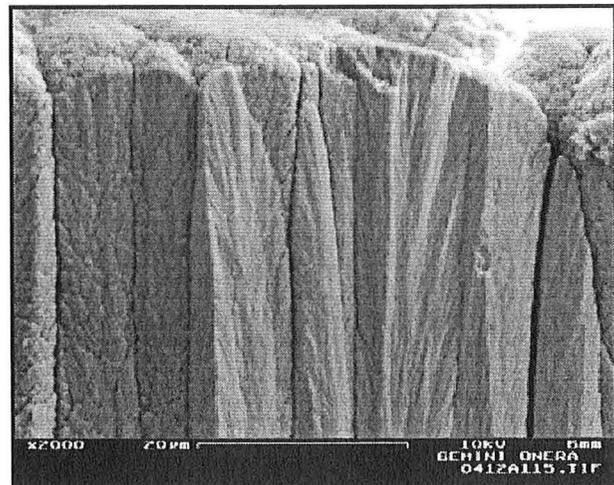


Figure VI. 2 : Fractographie du sommet des colonnes d'un échantillon 500°C.

Les colonnes sont larges avec des têtes en forme de dômes. Sur le cliché Figure VI. 1, on observe que chacune possède une microstructure fine. Cela donne un aspect fibreux à la surface des colonnes en fractographie (Figure VI. 2, Figure VI. 3 et Figure VI. 4). Elles sont tout à fait représentatives de colonnes se développant suivant un modèle à mi-chemin entre la zone 1 et la zone T décrite par Movchan et Thornton [69MOV, 77THO] (Figure VI. 5).

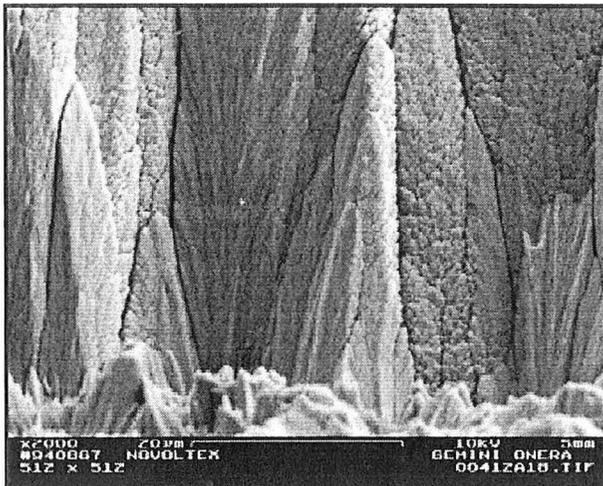


Figure VI. 3 : Fractographie du pied des colonnes d'un échantillon 500°C.

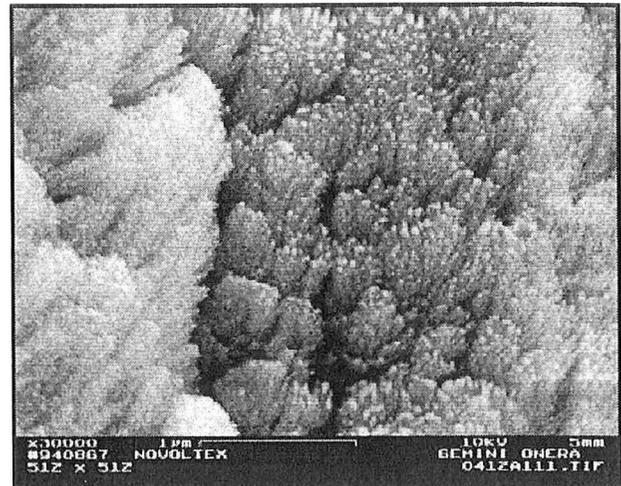


Figure VI. 4 : Détail de la surface latérale d'une colonne 500°C. Les petits points blancs au bout des barbules sont des grains Au-Pd ayant servi à métalliser le dépôt.

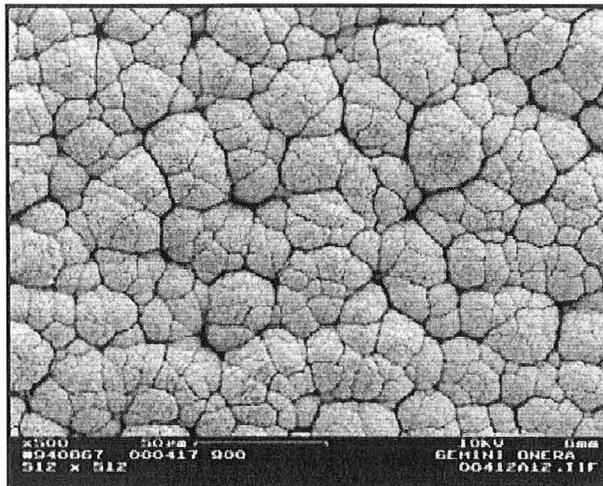


Figure VI. 5 : Surface d'un dépôt 500°C montrant les dômes, tels que rapportés par Movchan et al [69MOV].

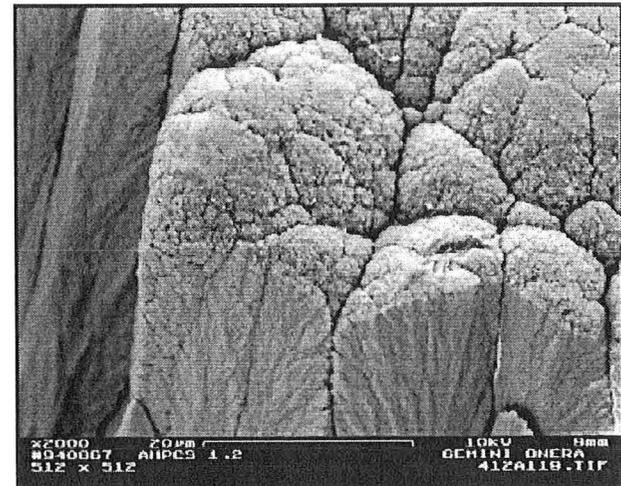


Figure VI. 6 : Fractographie du sommet de têtes de colonnes 500°C montrant les grains formant les colonnes en coupe et en surface.

On peut aussi souligner l'extrême finesse des barbules, de largeur inférieure à 100 nm (Figure VI. 4), présentes au pourtour de colonnes. Les dômes sont composés d'agglomérats de grains dont il est difficile de déterminer la taille malgré les forts grossissements utilisés (Figure VI. 7 et Figure VI. 8). On observe une fine porosité répartie tout autour des grains. La fractographie Figure VI. 6, permet de comprendre la correspondance entre les microstructures observées en surface de colonnes et en surface des dômes. Les grains visibles en surface des dômes sont en fait les extrémités des fibres formant les colonnes.

Il apparaît clairement au vu de ces clichés que la morphologie obtenue à 500°C résulte d'une croissance de colonnes polycristallines, au sein desquelles existe vraisemblablement une germination continue. La vitesse de germination des grains formant les colonnes est globalement très supérieure à celle de diffusion des espèces. N'ayant pas le temps de diffuser en surface, les espèces qui s'y adsorbent ne participent qu'à la croissance de fines fibres. Le développement latéral des cristallites est réduit au minimum, ce qui donne ce contraste de poudre fine agglomérée en surface et fibreuse suivant la direction de croissance.

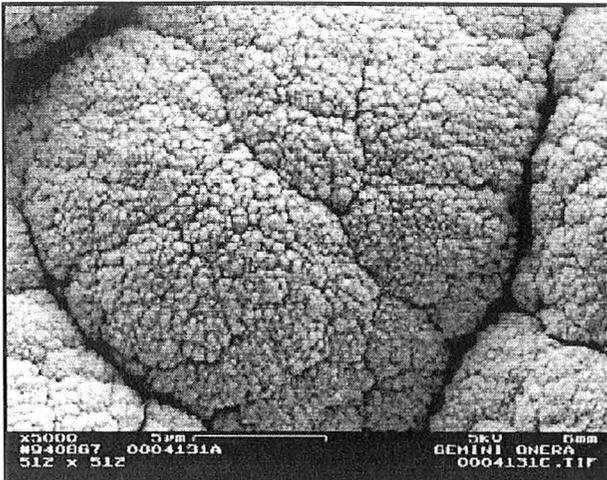


Figure VI. 7 : Détail d'un dôme d'une colonne 500°C.

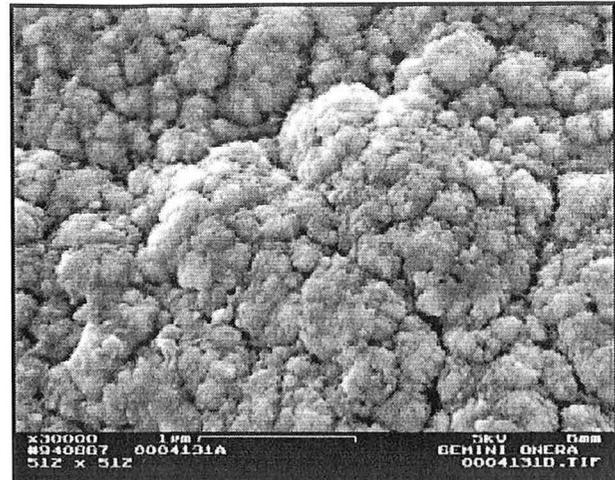


Figure VI. 8 : Grains fins formant un dôme en surface.

Entre les dômes, on observe différentes échelles de porosité qui sont apparues au refroidissement, suite au rétreint des colonnes de zircone yttrée se contractant plus que le substrat en alumine. Elles sont regroupées par paquet et, entre ces paquets, il existe des failles un peu plus larges qui traversent le dépôt dans toute son épaisseur (Figure VI. 1 et Figure VI. 5).

On remarque par ailleurs qu'il s'est produit une sélection des colonnes par leur vitesse de croissance. Nombre de petites colonnes en forme de pointes complètent les espaces au pied des plus grosses (Figure VI. 3). Leur forme et leur taille sont caractéristiques d'une croissance qui s'est arrêtée lorsque les colonnes voisines, de croissance plus rapide, les ont privées d'espèces incidentes.

Ce type de morphologie est couramment rapporté dans la littérature, en CVD notamment, où les basses températures de dépôts sont corrélées à de petites tailles de grains, à une mauvaise décomposition des précurseurs et à la faible désorption des espèces non désirables limitant la diffusivité de celles qui participent à la formation des colonnes. Morstein *et al.* [99MOR] obtiennent une morphologie assez comparable pour des films de zircone pure élaborés à partir de 600°C par MOCVD, comme Klemm *et al.* [**KLE] vers 650-700°C par Remote Plasma CVD, ou encore Gaviillet [96GAV] avec la même technique pour des températures inférieures à 460°C.

Matthews *et al.* [97MAT] relatent aussi cette morphologie pour des dépôts de zircone yttrée YPSZ élaborés par EBPVD assistée par un plasma pulsé.

VI.1.2. Morphologie des dépôts élaborés à 700°C

La morphologie des dépôts élaborés à 700°C diffère de celle observée à 500°C. On note un net affinement des colonnes à cette température. Elles sont mieux définies, leur hauteur semble être de l'ordre de l'épaisseur totale du dépôt (Figure VI. 9 et Figure VI. 10). Leur agencement général n'est pas très régulier. Toutefois, on distingue des regroupements au sein de paquets. La fractographie Figure VI. 11 montre que l'arrachement du dépôt s'est fait par décollement de ceux-ci, laissant une empreinte marquée par les petites colonnes qui leur étaient adjacentes en début de dépôt. Le processus de sélection des colonnes décrit par van der Drift [67DRI] et complété par Thornton [77THO] est applicable dans ce cas également. Du point de vue morphologique seulement, cette structure est à mi-chemin entre les cas A. et B. de la Figure III. 4.

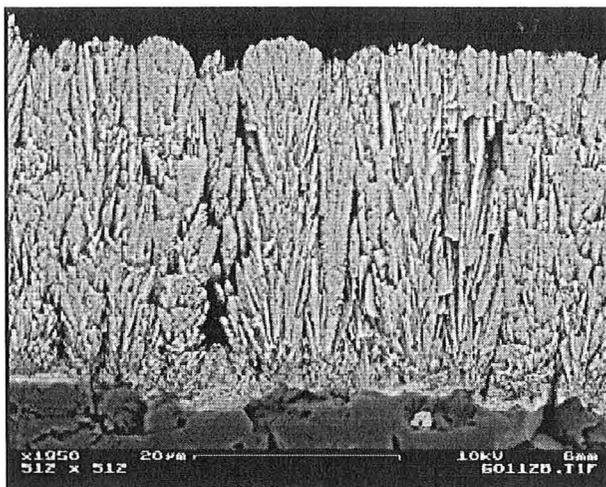


Figure VI. 9 : Coupe polie d'un dépôt 700°C.

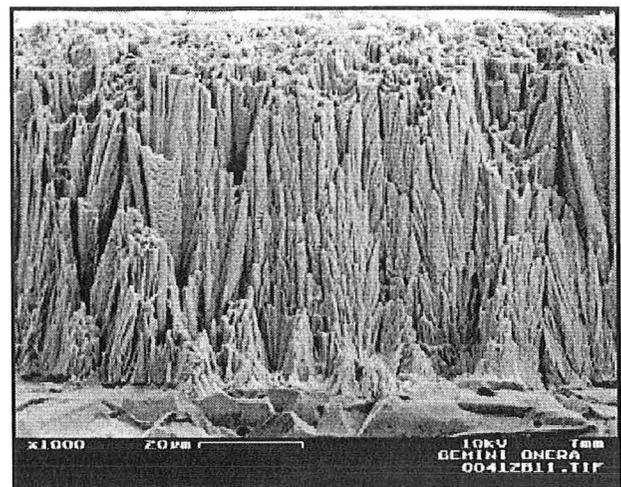


Figure VI. 10 : Fractographie d'un dépôt 700°C.

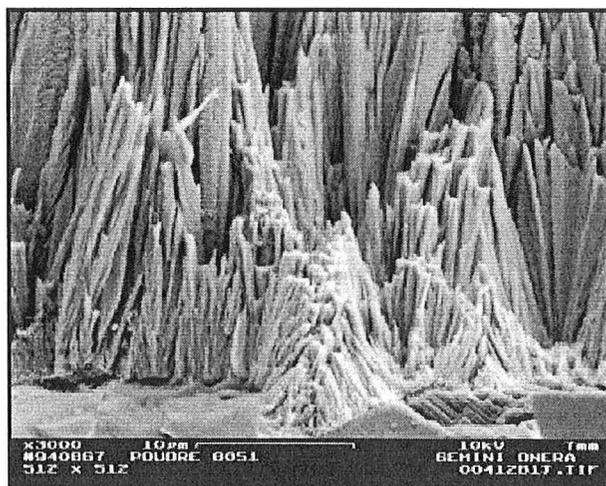


Figure VI. 11 : Détail du pied des colonnes d'un dépôt 700°C.

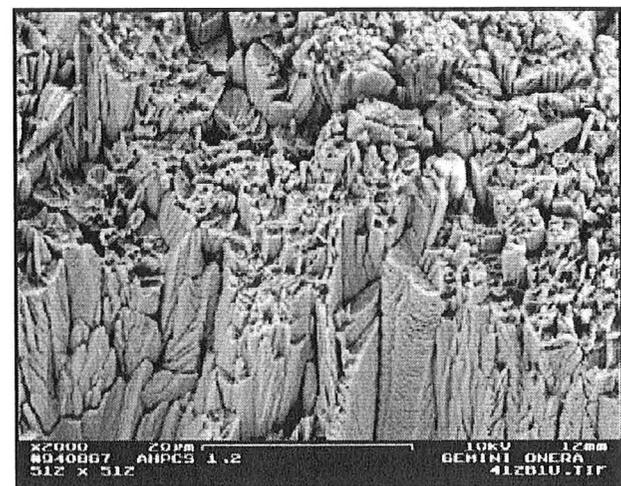


Figure VI. 12 : Détail du haut des colonnes d'un dépôt 700°C.

Les paquets de colonnes ont vraisemblablement pour origine les aspérités à la surface du substrat. La croissance des germes situés sur ces singularités de surface est en effet plus rapide, car ils se retrouvent en amont dans le flux d'espèces, où la concentration en réactifs est plus importante (Figure III. 6). Les colonnes nées de ces germes ont rapidement ombré celles situées en contrebas. La micrographie Figure VI. 9 illustre bien ce phénomène, observé aussi pour les dépôts élaborés à 500°C. Une grosse porosité est enfermée dans le dépôt juste au-dessus de petites colonnes, situées dans une anfractuosités du substrat, et dont la croissance a été stoppée par les deux groupes de colonnes voisins.

On perçoit très bien, par examen des clichés de la surface, que la taille des grains composant les paquets de colonnes est bien supérieure à celle des dépôts 500°C (Figure VI. 12 et Figure VI. 13). Les têtes de colonnes regroupées en paquets se présentent sous la forme de plaquettes avec des arêtes saillantes, bien définies, enchevêtrées entre elles perpendiculairement en leur centre et disposées en escalier à leur pourtour (Figure VI. 14 et Figure VI. 16). En ayant à l'esprit que la maille de la zircone ytriée est quasi-cubique, cette morphologie fait penser à des macles par mériédrie⁵ [76MEE].

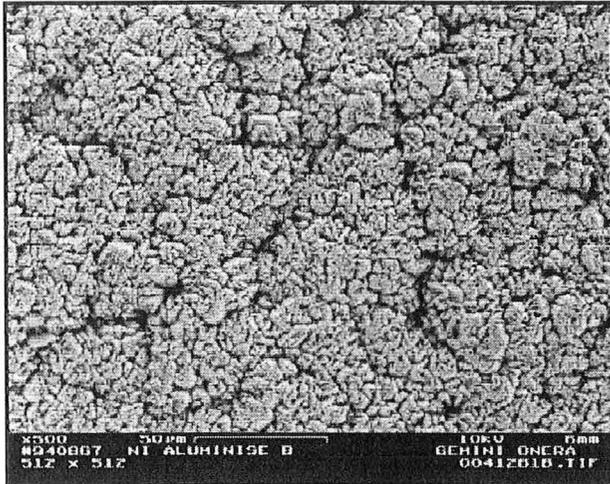


Figure VI. 13 : Surface d'un dépôt 700°C.

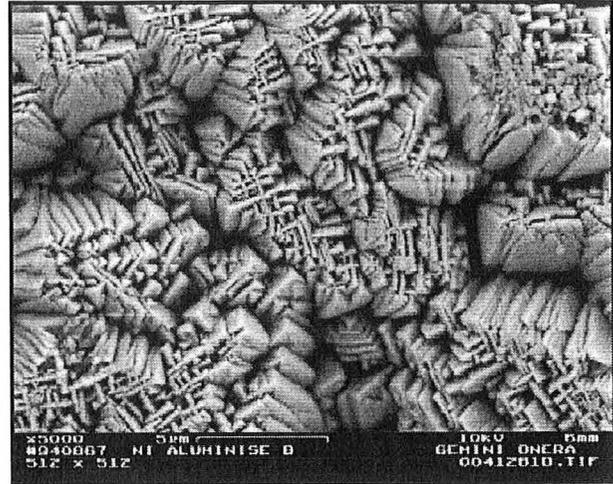


Figure VI. 14 : Détail de la surface en tuiles enchevêtrées d'un dépôt 700°C.

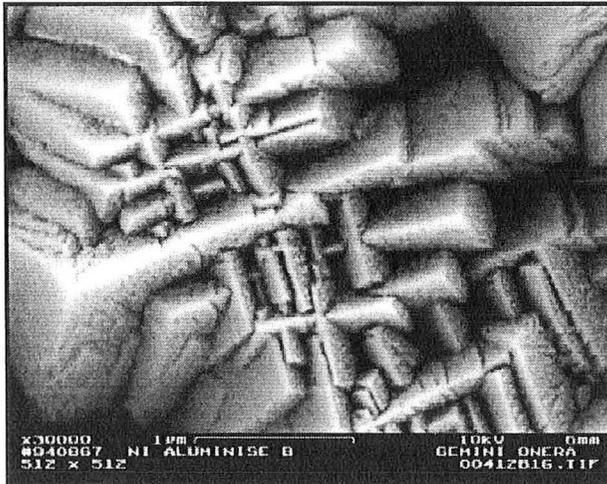


Figure VI. 15 : Détail d'une tête de colonne d'un dépôt 700°C.

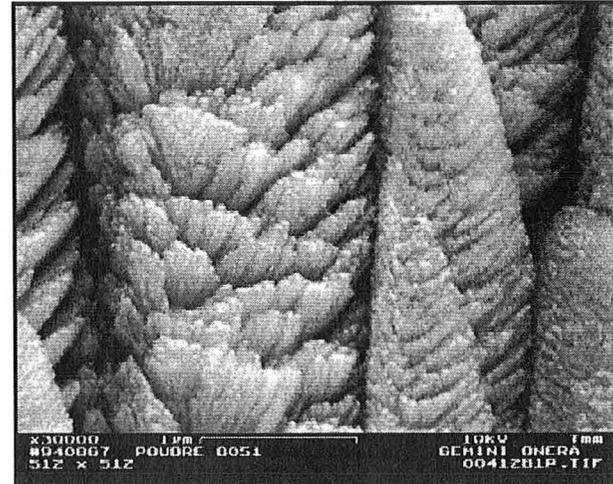


Figure VI. 16 : Fractographie montrant les fines barbules à la surface des colonnes.

Les barbules présentes en pourtour des colonnes (Figure VI. 16) sont elles aussi plus épaisses que celles observées sur les dépôts PECVD 500°C.

⁵ En cristallographie, les macles par mériédrie apparaissent dans les cristaux lors de la croissance, lorsque les empilements cristallins sont équivalents suivant plusieurs directions dans le cristal. La croissance de plusieurs monocristaux s'interpénétrant ou s'accolant est alors possible sans distorsion du réseau [76MEE].

VI.1.3. Morphologie des dépôts élaborés à 900°C

Pour ces dépôts, les colonnes sont distinctes les unes des autres et plus larges qu'à 700°C. La longueur des colonnes dont la tête est visible en surface du dépôt semble correspondre à l'épaisseur du dépôt (Figure VI. 17 et Figure VI. 18). À cette échelle, aucune germination secondaire n'est apparente. C'est aussi le cas des dépôts de 200 μm d'épaisseur (Figure VI. 19). Cela montre la grande cohérence cristalline de ces colonnes, même pour des épaisseurs de dépôt importantes.

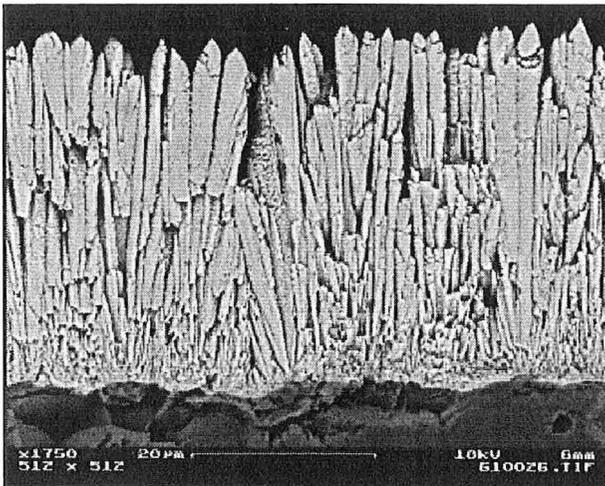


Figure VI. 17 : Section polie d'un dépôt 900°C.

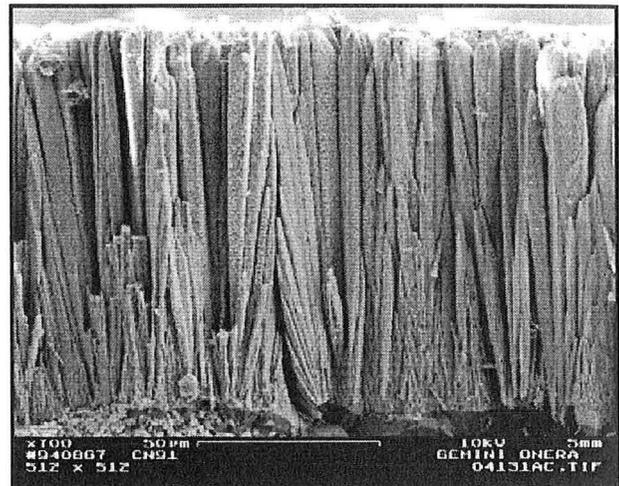


Figure VI. 18 : Fractographie d'un dépôt 900°C.

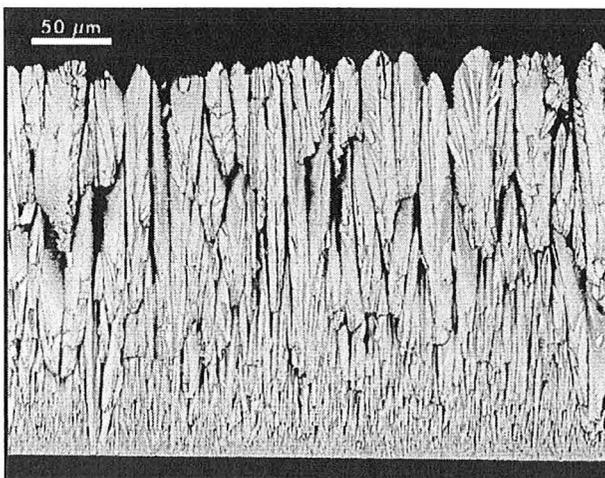


Figure VI. 19 : Section polie d'un dépôt 900°C de 200 μm d'épaisseur.

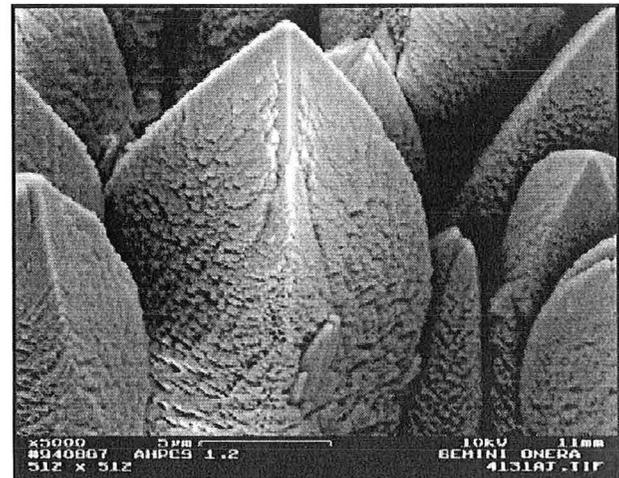


Figure VI. 20 : Détail d'une tête pyramidale bien définie d'une colonne 900°C, montrant la croissance des barbu-les au fur et à mesure de l'élargissement de la tête.

Cette morphologie, dans son ensemble, fait penser à la zone 2 décrite par Thornton [77THO]. Les têtes des colonnes sont en effet facettées (Figure VI. 20). La plupart se présentent sous la forme d'une pyramide régulière à quatre faces (Figure VI. 21). On remarque que la tête de la colonne se couvre petit à petit de barbu-les à mesure que la distance au sommet augmente (Figure VI. 20).

En pied de colonne, on observe de plus petites colonnes dont l'aspect général est très proche de celui des grandes (Figure VI. 22). Il n'existe pas d'effet d'échelle dans cette morphologie. Quelle que soit l'épaisseur des dépôts, les colonnes ont les mêmes caractéristiques.

On remarque qu'il existe au sein des colonnes des défauts de croissance très importants parallèles à la direction de croissance (Figure VI. 23).

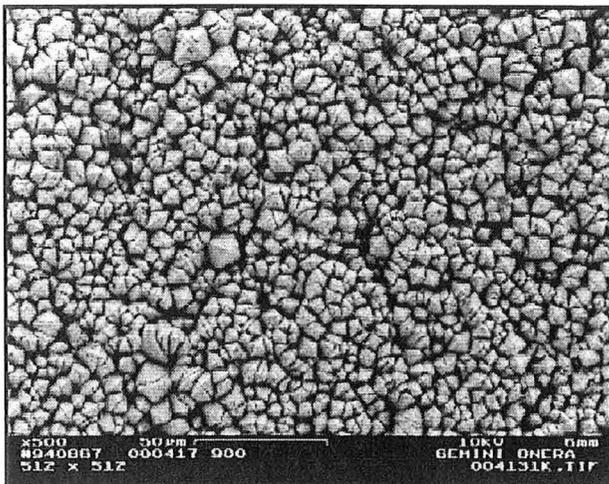


Figure VI. 21 : Surface d'un dépôt 900°C.

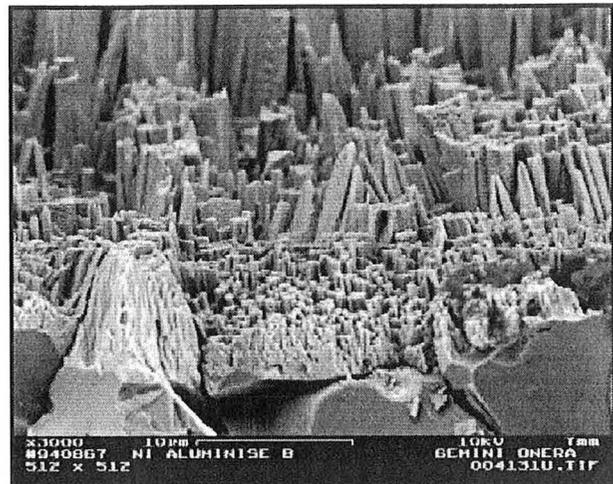


Figure VI. 22 : Détail des pieds des colonnes d'un dépôt 900°C.

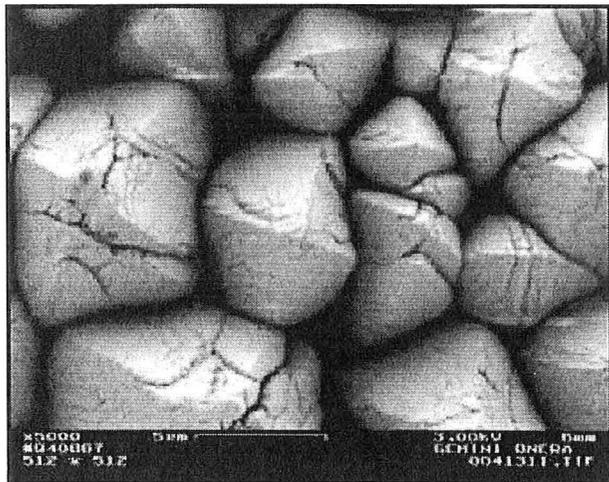


Figure VI. 23 : Détail des colonnes facettées obtenues à 900°C.

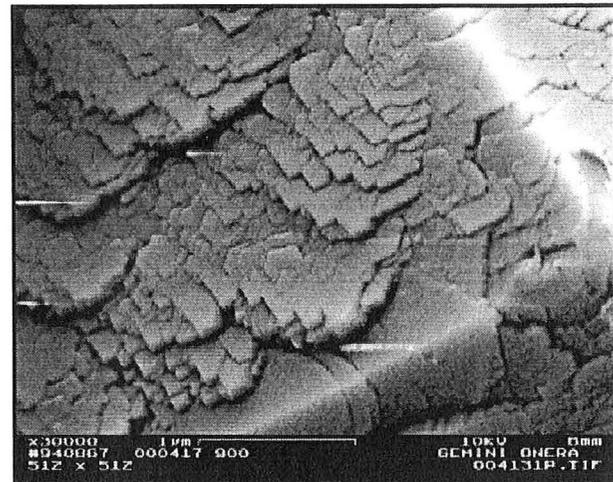


Figure VI. 24 : Détail de la surface d'une des faces de la tête d'une colonne 900°C, le sommet étant situé à droite sur le cliché.

Le détail d'une des faces (Figure VI. 24) montre la présence de marches, caractéristiques d'une croissance en deux dimensions de type Franck-van der Merwe. On trouve là une confirmation que ce type de morphologie est obtenu grâce à une importante diffusivité surfacique des espèces. Pour contribuer à la formation de la colonne en complétant une marche, les espèces doivent en effet pouvoir diffuser sur au moins la moitié de la distance séparant deux marches. La distance entre deux marches est à peu près régulière et de l'ordre de 200 nm.

Cette importante diffusivité surfacique des espèces à 900°C est confirmée par les travaux de Akash *et al.* [00AKA] qui ont déterminé la valeur de la diffusivité surfacique de l'ion Zr^{4+} dans la zircone yttrée tétragonale (6 mole%YO_{1,5}) à partir d'un modèle basé sur le frittage des grains de poudre.

Selon eux, elle est égale à $7,2 \cdot 10^{-31} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 500°C mais atteint $1,2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 900°C. La différence de diffusivité est donc considérable entre ces deux températures. Cependant, il reste que ces valeurs sont à considérer avec prudence. En effet, si l'on fait l'hypothèse d'une vitesse de dépôt de l'ordre de 100 µm/h et que l'on forme des couches monoatomiques complètes les unes après les autres, le temps de formation d'une couche est de l'ordre de 10 ms. Pendant ce même

temps, l'ion Zr^{4+} ne peut parcourir qu'un cinquième du paramètre de maille, soit une distance inférieure de trois ordres de grandeur à celle que représentent les marches.

Des barbules croissent à la périphérie des colonnes (Figure VI. 25 et Figure VI. 26) ; elles ont une largeur de l'ordre de 300-400 nm. Leur longueur atteint 1 à 2 μm pour des colonnes dont la largeur totale est de l'ordre de 15 μm (dépôt de 200 μm d'épaisseur). Elles trouvent leur origine très profondément dans la colonne (Figure VI. 26 et Figure VI. 27). Les clichés semblent nous indiquer que le cœur de la colonne brute de dépôt est dense. Le faciès de rupture est très comparable à celui d'une fibre céramique fragile [87GRA]. Une colonne secondaire a commencé à croître sur le côté d'une colonne primaire (Figure VI. 28). On peut observer qu'elle est aussi couverte de barbules.

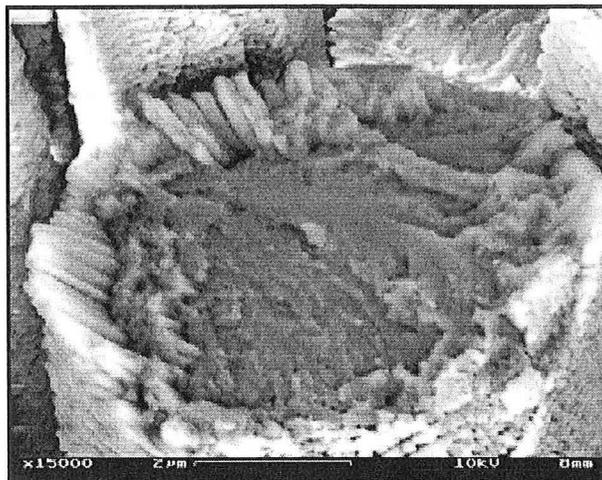


Figure VI. 25 : Détail d'une colonne de dépôt 900°C brut fissurée à mi-hauteur, montrant la disposition des barbules à son pourtour.

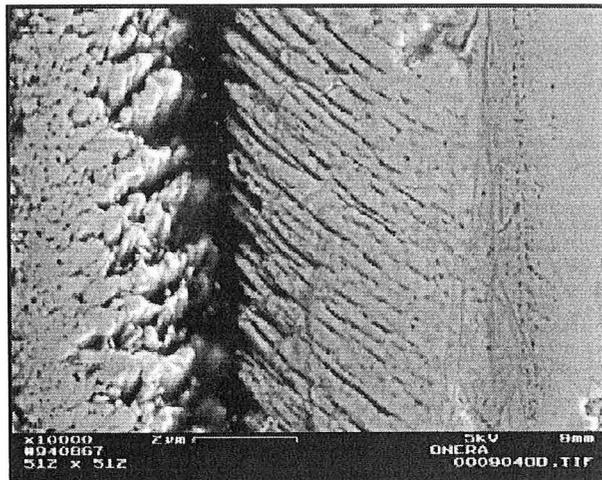


Figure VI. 26 : Coupe polie à mi-épaisseur d'une colonne d'un dépôt 900°C recuit 2 h à 1100°C présentant des barbules en surface et un cœur de colonne dense.

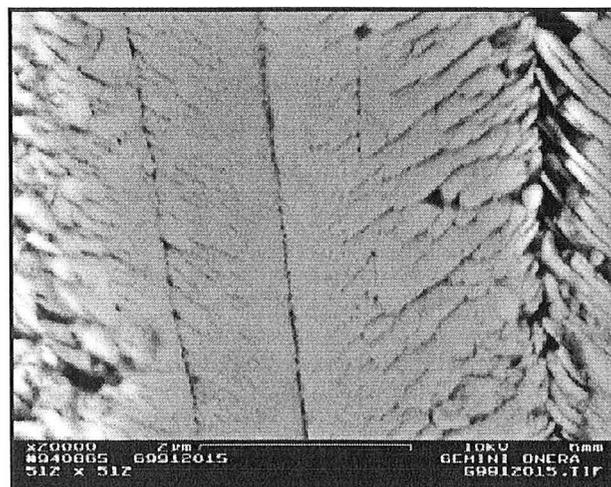


Figure VI. 27 : Coupe polie d'une colonne d'un dépôt 900°C brut présentant des barbules en surface, un cœur de colonne plutôt dense et deux défauts le long de la direction de croissance.

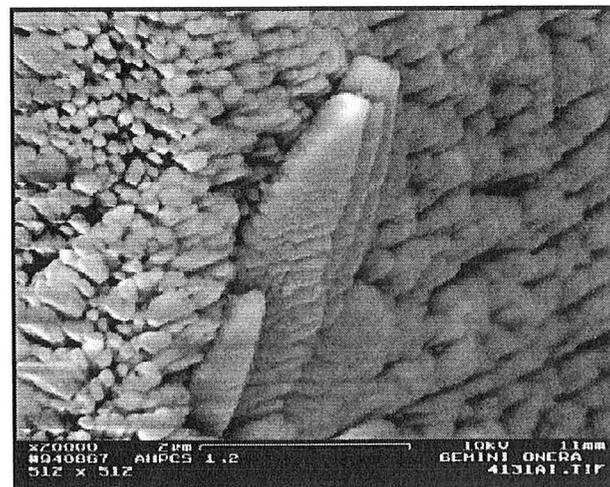


Figure VI. 28 : Détail de la surface d'une colonne 900°C montrant des colonnes secondaires et leurs barbules respectives.

De nombreux auteurs [99TER, 00SCH] rapportent aussi la présence de barbules sur les colonnes de dépôts de zircone yttrée élaborés par EBPVD. Pour Terry *et al.* (dépôts obtenus à 1100°C avec un flux arrivant à 45° par rapport à la surface) elles ne sont présentes que du côté d'arrivée du flux d'espèces sur les colonnes et croissent suivant cette direction. Leur taille semble être de l'ordre du micromètre. C'est un phénomène d'agrégation connu en PVD et bien expliqué

par des considérations balistiques [85RAM, 89THO, 97ABEL] : la croissance se fait de manière privilégiée suivant leur direction d'arrivée des espèces sur le substrat.

Elles n'ont donc pas la même origine que celles observées sur les dépôts PECVD où les phénomènes d'ombrage sont moins présents à l'échelle d'une colonne. La distribution des directions des espèces incidentes n'est pas aussi réduite qu'en PVD où le libre parcours moyen atteint des valeurs macroscopiques. Toutes choses étant égales par ailleurs, celui-ci est inversement proportionnel à la pression régnant dans l'enceinte de dépôt. Pour fixer les idées, une molécule diatomique ZrO_2 , dont le diamètre efficace de collision serait de l'ordre de 0,5 nm, a un libre parcours moyen à 1000 K et à la pression de 10^{-1} Pa (pression typiquement utilisée en PVD) de l'ordre de 0,2 m, mais de seulement $2 \cdot 10^{-4}$ m à la pression de 100 Pa (pression imposée en CVD). Le rapport entre l'épaisseur de la couche limite (§ III.2.3.) et le libre parcours moyen donne le nombre moyen de collisions que subit chaque espèce venant s'adsorber avant d'atteindre la surface. Or, plus les collisions sont nombreuses et plus la distribution des directions du vecteur vitesse d'une espèce arrivant sur le substrat, globalement centrée sur la normale au substrat à cause du gradient de concentration présent dans la couche limite, est large. L'épaisseur de cette couche limite n'est pas connue en CVD, mais l'absence de phénomènes d'agrégation fait penser que les espèces arrivent suivant des directions très différentes en surface du substrat. On peut donc estimer l'épaisseur de la couche limite à un ordre de grandeur supérieure au libre parcours moyen, soit 1 mm.

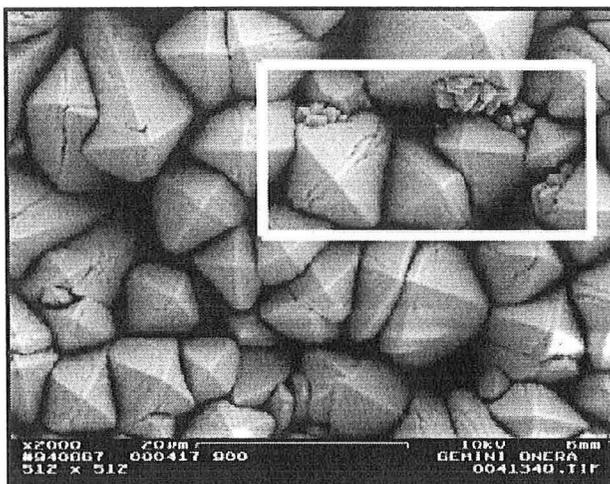


Figure VI. 29 : Têtes de colonnes d'un dépôt 900°C montrant de germes secondaires sur leurs faces (dépôt traité 100 h à 1200°C).

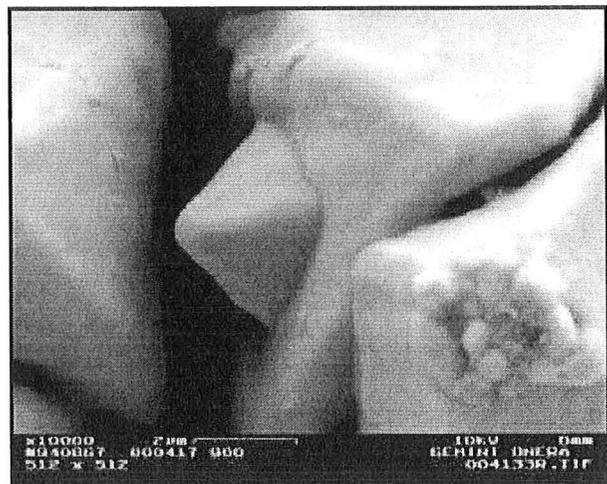


Figure VI. 30 : Détail d'un germe pyramidal né sur une face d'une tête de colonne 900°C (dépôt traité 100 h à 1300°C).

Sur les clichés Figure VI. 29 et Figure VI. 30, on peut observer la présence de germes secondaires sur les faces de certaines colonnes. Cette observation est une preuve qu'une certaine germination continue existe dans ce type de dépôt. Le détail montre que ce germe peut avoir une forme pyramidale à quatre faces qui rappelle la forme de têtes des colonnes primaires. Une telle similarité montre que les colonnes se développent en conservant une grande cohérence cristalline à grande échelle, l'épaisseur de dépôt dépassant plusieurs dizaines de micromètres.

En conclusion, cette morphologie est assez proche du cas théorique « D » proposé par Thornton (Figure III. 5) pour des fortes diffusivités surfaciques et une germination périodique. C'est une morphologie de dépôt particulièrement intéressante, car elle est assez similaire à celle obtenue par EBPVD [91LEL, 96SCH, 97MAT, 98JOH] à des températures de substrat de l'ordre de 1000°C. Mais c'est sûrement avec les dépôts élaborés par Zhu *et al.* [01ZHU] que les similitudes sont les plus importantes. Sur le cliché de la Figure VI. 31, présentant la surface d'un dépôt de zircone yttrée à 8,5 mole% $YO_{1,5}$ de 200 μm élaboré par EBPVD [01ZHU] traité thermiquement, on peut observer les nombreuses similitudes avec la morphologie des dépôts PECVD 900°C : colon-

nes à têtes facettées à 4 faces, enchevêtrements de colonnes, défauts de croissance suivant la direction de croissance et perpendiculairement aux arêtes des têtes de colonne.

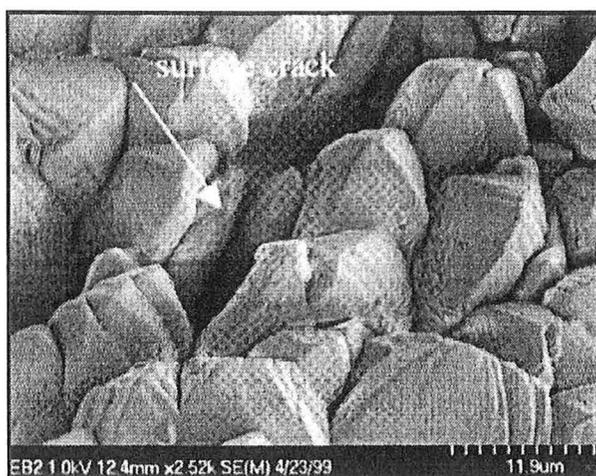


Figure VI. 31 : Surface d'un dépôt EBPVD de zircone yttrée partiellement stabilisée traité thermiquement jusqu'à l'apparition de fissures dans le dépôt [01ZHU].

VI.1.4. Défauts dans les dépôts

Quelle que soit la technique de dépôt considérée, il existe toujours des imperfections de croissance au sein des dépôts. Il s'agit de défauts à l'échelle mésoscopique, c'est-à-dire de quelques colonnes.

En premier lieu, on retrouve des excroissances dispersées dans tout le revêtement de manière plus ou moins denses selon les conditions de dépôt. Le détail du pied d'une excroissance (Figure VI. 32 et Figure VI. 33) prouve qu'elles se développent sur des grains de zircone de quelques centaines de nanomètres, voire quelques micromètres, d'origine exogène, qui se sont déposés sur le substrat pendant le dépôt.

Deux phénomènes ont été identifiés comme étant à l'origine de ces grains. Ils peuvent provenir de la germination en phase homogène due à une sursaturation en précurseurs trop élevée dans l'atmosphère à proximité du substrat. Dans ce cas, le grain en pied de colonne est assez petit et son observation est rare. La probabilité de le trouver dans la section et de le polir sans l'arracher est faible, mais son empreinte a été observée (<300-400 nm). La présence d'excroissances est alors significative de conditions de dépôt pas tout à fait idéales.

Ces excroissances peuvent aussi prendre naissance sur des grains de zircone plus gros qui se sont formés sur les parties « froides » du réacteur, comme les parois de la zone de mélange et le bord de la buse d'injection. Il n'existe pas de solution évidente à ce problème, si ce n'est de travailler le plus proprement possible. Lorsque ces parties du réacteur sont trop chaudes, elles ont tendance à activer la réaction entre le précurseur d'yttrium et l'oxygène. Il est donc nécessaire d'ajuster la température des pièces du réacteur suivant les pressions partielles des réactifs considérées (<220°C dans le cas présent).

Choquet [**CHO] suggère que les aspérités du substrat puissent être à l'origine de ces excroissances (Figure VI. 34) pour des dépôts métalliques PVD. Dans le cas présent, les observations faites montrent que, si ce n'est le problème de l'accommodation géométrique des colonnes aux anfractuosités, la corrélation n'est pas très évidente.

Le problème principal lié à ces excroissances est leur décollement rapide lors des traitements thermiques laissant des trous importants dans le dépôt (Figure VI. 35) ce qui dans une perspective d'applications de type barrière thermique n'est pas souhaitable. Cependant, des conditions de dépôt bien contrôlées permettent de s'affranchir généralement de ce problème.

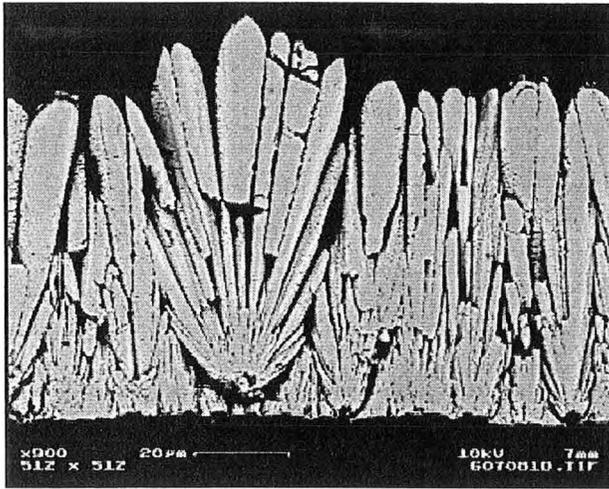


Figure VI. 32 : Excroissance dans un dépôt 900°C traité 100 h à 1200°C.

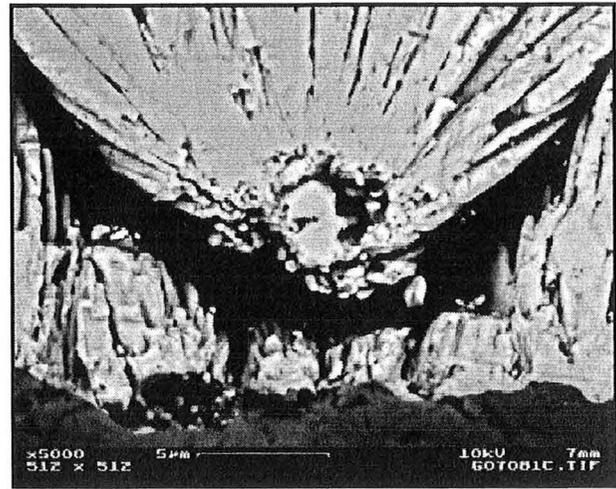


Figure VI. 33 : Détail du pied de l'excroissance.

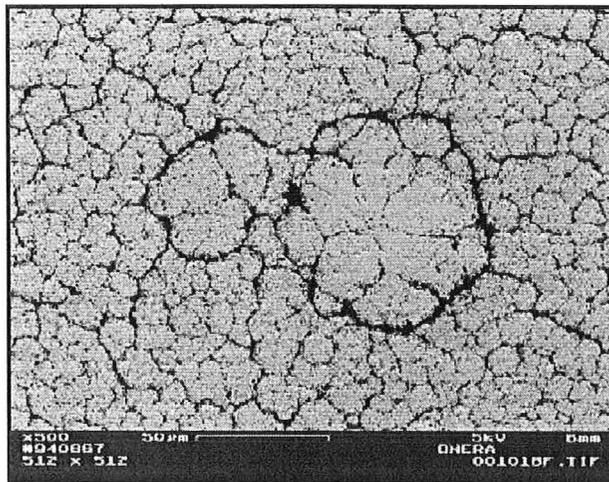


Figure VI. 34 : Section polie d'une excroissance dans un dépôt 900°C (traité 2 h à 1100°C).

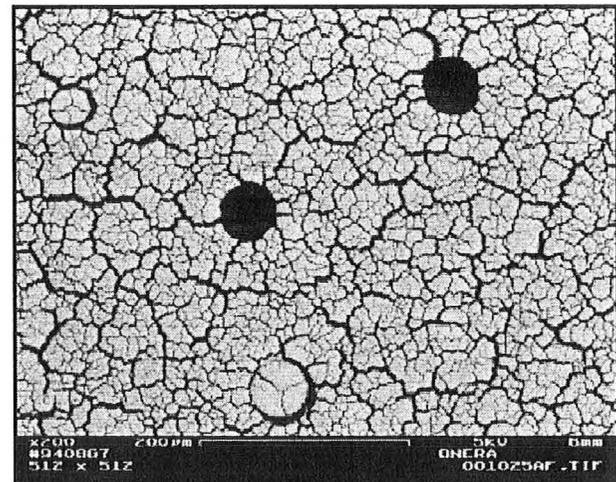


Figure VI. 35 : Section polie d'un dépôt 500°C montrant les trous laissés par des excroissances décollées (traité 10 h à 1300°C).

En second lieu, les colonnes peuvent aussi présenter des défauts de croissance. Sur les clichés suivants (Figure VI. 36 et Figure VI. 37), on peut remarquer que les colonnes de ces dépôts sont mal définies. Pour les deux clichés, il s'agit de mauvaises conditions de dépôt.

Pour le cliché Figure VI. 37, il s'agit d'un changement dans le régime de croissance qui s'est produit suite à l'épuisement prématuré du précurseur d'yttrium. Le profil de concentration en yttrine obtenu par microsonde et la comparaison à la morphologie d'un dépôt de zircone pure obtenue à 900°C (Figure VI. 38) que les dépôts YPSZ en ont apporté la confirmation.

Les caractéristiques des colonnes de zircone pure, barbules très grossières et colonnes plus fines, peuvent probablement être expliquées par la présence de chlore ne désorbant pas suffisamment et limitant la diffusivité des atomes de zirconium. En effet, les mesures faites par PIXE ont montré que cette impureté était présente dans les dépôts de zircone yttrée comme dans ceux de zircone pure à 900°C. Bien que les niveaux de contamination soient comparables dans les deux cas, on peut penser que, sans molécule organométallique apportant l'hydrogène nécessaire à sa

désorption (§ III.3.1.2), son élimination du dépôt de zircone pure peut être moins rapide, induisant une réduction de la diffusivité surfacique des atomes de zirconium.

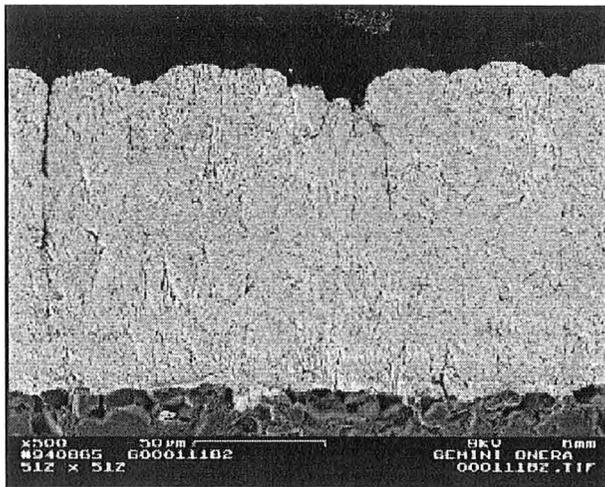


Figure VI. 36 : Dépôt 500°C de mauvaise qualité présentant peu de colonnes.

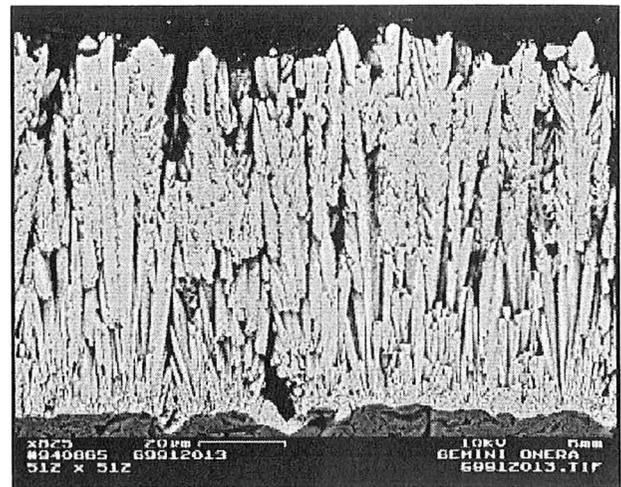


Figure VI. 37 : Dépôt 900°C dont les colonnes sont mal définies à partir d'une certaine épaisseur.

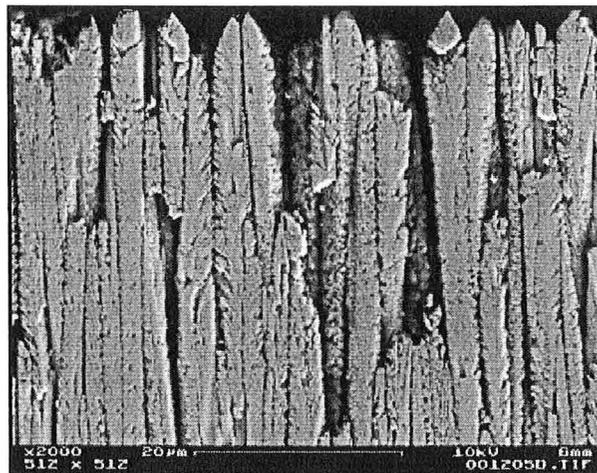


Figure VI. 38 : Haut des colonnes d'un dépôt de zircone pure élaboré à 900°C, montrant des barbules nettement plus grossières.

Ces observations concordent avec les résultats de Seiberras [94SEI]. Sur le cliché de la Figure III. 12, on constate que le dépôt de zircone pure, élaboré à 750°C, possède une morphologie plus proche de nos dépôts de zircone yttrée obtenus à 500°C. Or, les morphologies basses températures sont justement caractéristiques de mauvaises conditions de croissance dues à la faible diffusivité surfacique des espèces.

VI.2. CRISTALLOGRAPHIE DES DÉPÔTS BRUTS

La cristallographie des dépôts bruts a été étudiée dans un premier temps par diffraction des rayons X (DRX). Les diagrammes ont été enregistrés en géométrie Bragg-Brentano focalisé (θ - 2θ) avec une anticathode cuivre ($\lambda_{K\alpha_1} = 0,15406$ nm et $\lambda_{K\alpha_2} = 0,15443$ nm). Avec cette anticathode, la pénétration des rayons X est d'environ 10 μ m en zone {400}. En balayage rapide, dans un domaine angulaire large ($15^\circ < 2\theta < 80^\circ$), l'acquisition se fait par pas de $0,06^\circ$ avec un temps de comptage de 3 s. Pour l'examen de zones particulières ({111}, {200} et {400}), le pas est réduit

à 0,02° et le temps de comptage est augmenté jusqu'à 120 s selon la texture que présente le dépôt.

Dans cette géométrie, seuls les plans parallèles au substrat sont des plans diffractants. On peut alors, en comparant les intensités recueillies aux fiches JCPDS-ICDD, détecter des orientations préférentielles éventuelles, sans pour autant connaître l'orientation de la texture dans l'espace direct de l'échantillon (c'est-à-dire par rapport au substrat). Pour se faire, il faut utiliser un diffractomètre de texture (§ VI.2.2).

VI.2.1. Phases en présence dans les dépôts réalisés à 500°C, 700°C et 900°C

À 500°C et 900°C, les dépôts bruts sont monophasés t'. À 700°C, on détecte aussi la présence de la phase monoclinique grâce au pic (001)_m qui correspond à la texture de cette phase. Malgré les apparences, la fraction molaire de cette phase est faible (<2%) si l'on prend en considération les intensités relatives des pics {111}_m et (111)_{t'}. Sur la Figure VI. 39, l'échelle des intensités n'est en effet pas linéaire exagérant l'intensité des pics faibles de manière à les rendre plus perceptibles. La présence de cette phase n'est en fait pas véritablement significative, d'autant que, comme nous le verrons au paragraphe VI.3, cet échantillon présente une teneur en yttrine un peu basse (~5 mole%YO_{1,5}), comparativement aux dépôts élaborés à 500°C et 900°C. Nombre d'autres dépôts étudiés élaborés à 700°C, présentant une concentration en yttrine plus élevée, se sont révélés monophasés t'.

Quelle que soit la température de dépôt, les dépôts présentent une orientation cristallographique préférentielle importante, puisque peu de pics apparaissent sur les diagrammes de diffraction X (Figure VI. 39). La comparaison entre les intensités relevées et celles données par la fiche JCPDS-ICDD n°17-923 est présentée dans le Tableau VI. 1. La description pseudo-cubique de la phase tétragonale grâce à cette fiche simplifie les correspondances entre cette dernière et la phase cubique. On remarque dans ce tableau l'importance des pics (200)_{t'}, d'autant plus intenses que la température de dépôt augmente. La présence de la phase t' est conforme au diagramme de phase de Scott [75SCO] pour de la zircone à 8 mole%YO_{1,5} qui aurait été trempée rapidement.

Pour calculer la taille moyenne L des domaines diffractants, à partir des largeurs des pics expérimentaux, on utilise la formule de Debye-Scherrer :

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta_c \cdot \cos(\theta)}$$

où λ , longueur d'onde utilisée (Cu K α_1 = 0,15406 nm),

θ , l'angle de Bragg du pic considéré (en radian),

et β_c la largeur à mi-hauteur du pic (en radian) corrigée de la largeur β_a imposée par l'appareillage ($\beta_a = 0,091^\circ = 0,0016$ rad, pour le domaine angulaire des pics {200}).

$$\beta_c = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_a^2}, \beta_m \text{ est la largeur mesurée.}$$

Dans notre cas, les orientations cristallographiques préférentielles présentes dans les dépôts impliquent que L représente en fait une moyenne de la largeur des domaines diffractants, dans le plan du substrat. Leur longueur suivant la normale au substrat doit vraisemblablement être plus importante.

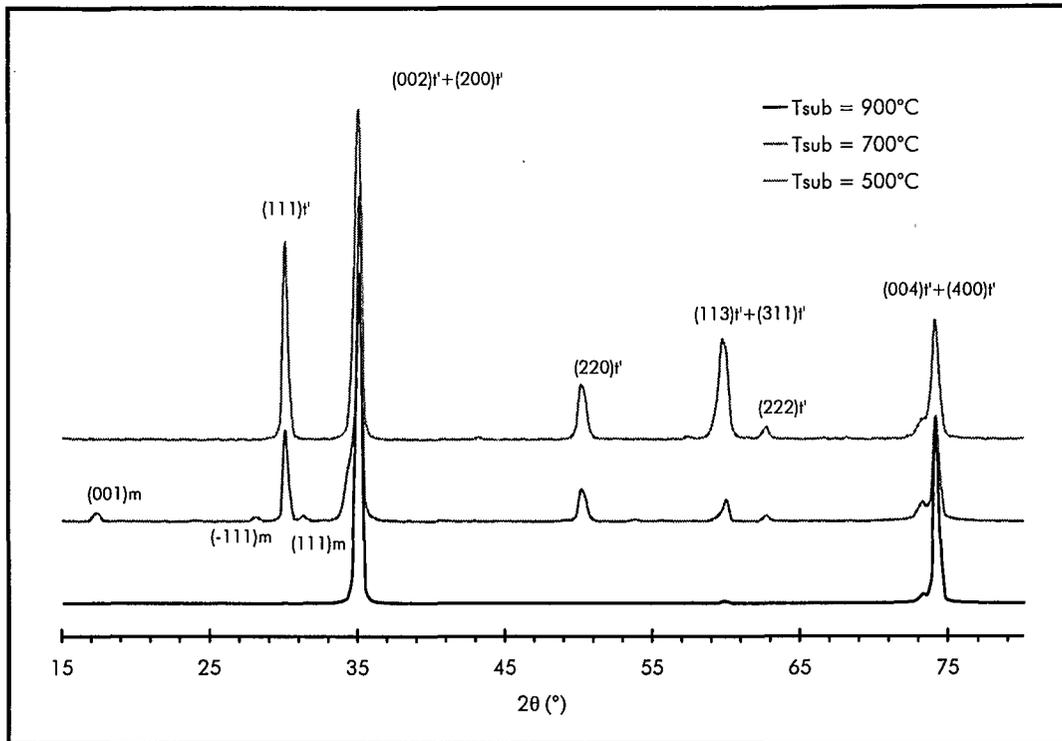


Figure VI. 39 : Diagrammes de diffraction obtenus en géométrie θ - 2θ sur des dépôts PECVD de zircone yttrée partiellement stabilisée à 8 mole% $\text{YO}_{1,5}$ élaborés à 500°C et à 900°C, ainsi que d'un dépôt à 5 mole% $\text{YO}_{1,5}$ élaboré à 700°C.

Raie	Fiche JCPDS-ICDD n°17-923	Dépôt 500°C	Dépôt 700°C	Dépôt 900°C
(111)	100	100	100	100
(002)	18	40	4780	9200
(200)	25	167	24100	137500
(220)	35	8	68	72
(311)	45	43	190	710
(004)	4	9	1050	1570
(400)	8	43	6190	46900

Tableau VI. 1 : Intensités comparées des raies DRX suivant la température de dépôt (épaisseur 80 μm environ) et de celles indiquées dans la fiche JCPDS-ICDD n°17-923.

Taille des domaines diffractants (nm)	Dépôt 500°C	Dépôt 700°C	Dépôt 900°C
(200)ʳ	45	60	92

Tableau VI. 2 : Taille des domaines diffractants selon la température de substrat.

Comme l'a rapporté Seiberras [94SEI] sur des dépôts PECVD de zircone pure, les domaines diffractants sont d'autant plus gros que la température de dépôt est élevée. On observe effectivement un affinement très net des pics de diffraction avec la température de substrat (Tableau VI. 2).

Mais globalement, les domaines diffractants de nos dépôts sont nettement plus grands que ceux observés dans les dépôts de Seiberras [94SEI], ce qui fait penser que la croissance de ces derniers s'est faite dans de moins bonnes conditions que celles établies au cours de cette étude.

VI.2.2. Texture des dépôts PECVD 500°C, 700°C et 900°C

L'étude de la texture s'est effectuée sur des revêtements (un par température de dépôt) élaborés sur des substrats d'alumine Coors dont la rugosité est particulièrement faible. Ainsi, les orientations des directions cristallographiques observées par rapport à la surface du substrat sont dues uniquement au mode de croissance des colonnes, et non à sa rugosité.

Suite à l'enregistrement des diagrammes en géométrie Bragg-Brentano, l'analyse de la texture se fait à l'aide d'un diffractomètre de texture (modèle Seifert ID 3000), avec une anti-cathode $K\alpha$ Co (0,17902 nm), filtrée par un monochromateur Fe, équipé d'un goniomètre de type MZ IV et d'un cercle d'Euler. Dans la zircone, la pénétration des rayons émis par ce type d'anticathode est faible : 2,5 μm maximum pour la zone {200}. Le faisceau et le détecteur sont placés par rapport à l'échantillon en conditions de diffraction (θ - 2θ) pour un plan cristallographique préalablement choisi. Le signal est enregistré pour un tour complet de l'échantillon sur lui-même. Ensuite, il est incliné de 5° par rapport à sa normale et l'acquisition est relancée. Avec cet appareillage, on ne peut aller au-delà de 80° d'inclinaison à cause des problèmes de défocalisation du faisceau, imposant des variations dans le volume de matière analysé.

VI.2.2.1. Texture d'un dépôt 500°C

Nous avons enregistré deux figures de pôle, (200) et {111}, afin de déterminer l'orientation par rapport au substrat des plans (200) t' sur un dépôt de 100 μm d'épaisseur environ, élaboré à 500°C.

Sur la première (Figure VI. 40), on observe un pic unique, centré sur la figure et large (30° à mi-hauteur). Cela signifie qu'il existe une distribution assez large des orientations des plans (200) t' autour de la normale au substrat. La seconde, suivant {111} (Figure VI. 41), montre une couronne régulière à 55° du centre. L'angle étant de 54,74° entre [111] et [200] dans un cristal cubique, ceci indique qu'il s'agit des plans (200) t' . Aucune orientation n'étant privilégiée dans le plan de l'échantillon, on la qualifie de texture de fibre.

Peu de travaux ont été menés à propos de dépôts de zircone partiellement stabilisée par CVD à basse température de substrat. Il s'agit le plus souvent de films peu épais (quelques micromètres d'épaisseur au maximum) de zircone totalement stabilisée cubique qui ont été élaborés en vue de servir de sous-couches à des dépôts supraconducteurs.

Par PECVD, à 500°C, à partir de deux organométalliques $\text{Y}(\text{thd})_3$ et $\text{Zr}(\text{thd})_4$, Holzschuh et al. [91HOL] ont observé la même texture pour des dépôts de zircone totalement stabilisée. Il faut cependant être prudent, car aucune donnée sur le niveau de contamination des dépôts n'est mentionnée. Or, les impuretés comme le carbone sont des stabilisants possibles des phases hautes températures [98WAN]. Il est à peu près certain que ces dépôts en contiennent, vu les précurseurs utilisés.

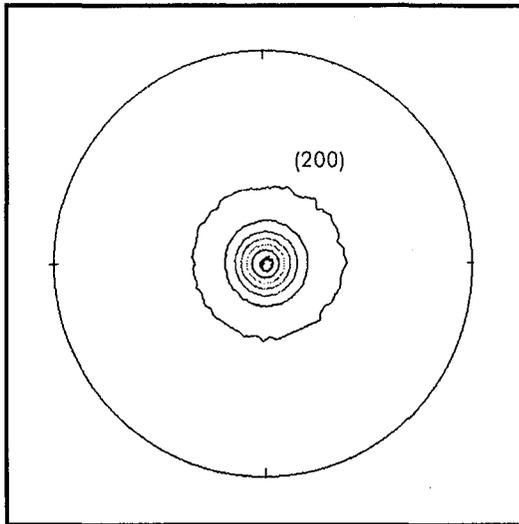


Figure VI. 40 : Figure de pôle (200) d'un dépôt 500°C brut, caractéristique d'une texture de fibre suivant [200] (voir texte).

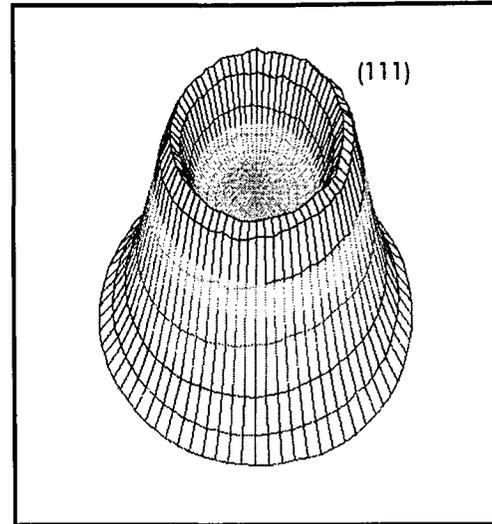


Figure VI. 41 : Figure de pôle {111} d'un dépôt 500°C brut, caractéristique d'une texture de fibre suivant [200] (voir texte).

En PVD, les résultats sont encore plus délicats à interpréter, car ils diffèrent selon les auteurs. Mesbah *et al.* [90MES] ont étudié des dépôts à 8 et 20 mass% Y_2O_3 obtenus par pulvérisation entre 25°C et 400°C de température de substrat. Ils sont texturés suivant $\langle 111 \rangle$, ce qui va dans le sens des travaux de Cléry [92CLE] pour des dépôts YPSZ, mais pas de ceux de beaucoup d'autres auteurs [91STA, 98KAU] qui observent plutôt une texture suivant $\langle 100 \rangle$ à basses températures de substrat pour des dépôts YFSZ. La texture suivant $\langle 311 \rangle$ a même été mise en évidence par Thiele *et al.* [91THI] sur des dépôts YFSZ élaborés à 350°C. L'importance de la dispersion des résultats en PVD provient de la grande sensibilité de la croissance des grains vis-à-vis de la direction du flux des espèces, imposée par les conditions de dépôt et la géométrie du réacteur [86THO].

VI.2.2.2. Texture d'un dépôt 700°C

Vue dans sa globalité, il s'agit aussi d'une texture de fibre suivant la direction [100]. Les figures de pôle (200) et {111}, obtenues sur un échantillon de 100 μm d'épaisseur environ, donne respectivement un pic unique et un anneau régulier. La largeur à mi-hauteur du pic correspondant à (200) t' est d'environ 26°, ce qui est relativement large en comparaison avec les dépôts 900°C (paragraphe suivant). Son sommet n'a pas la forme d'une pointe, comme pour le dépôt 500°C, mais d'un cratère (Figure VI. 42). Le maximum d'intensité est situé à $\pm 8^\circ$ environ de la normale au substrat (Figure VI. 43). Suivant la normale à l'échantillon, l'intensité relevée ne vaut en fait que 65% du maximum.

Une part importante des plans diffractants (200) t' n'est donc pas tout à fait parallèle au substrat, mais désorientée de quelques degrés. La figure de pôle suivant la direction [111] montre qu'il existe en fait deux populations d'orientation majoritaires pour les plans (200) t' , plutôt qu'une véritable distribution d'orientations. Une désorientation aléatoire des plans (200) t' aurait induit un pic large centré sur la normale au substrat, mais pas un cratère à son sommet. Une partie des plans seulement est parallèle à la surface du substrat. Ils sont révélés par le pic à 55° du centre de la figure de pôle {111}. Le maximum d'intensité est relevé à 45° environ, correspondant à l'autre groupe de plans (200) t' désorientés de 8 à 9° par rapport au substrat.

Cette désorientation faible mais certaine est une propriété intéressante, car cela concorde assez bien avec l'image de croissance des colonnes en paquets relatés au paragraphe VI.1.2. Sur les clichés Figure VI. 9 et Figure VI. 10, il est possible de juger que la désorientation entre les colonnes d'un même paquet est aussi de l'ordre de grandeur d'une dizaine de degrés.

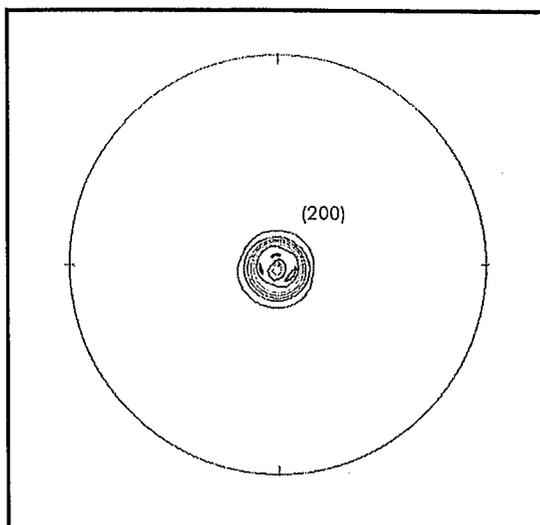


Figure VI. 42 : Figure de pôle (200) d'un dépôt 700°C brut, caractéristique d'une texture de fibre suivant [200], ayant deux orientations possibles (voir texte).

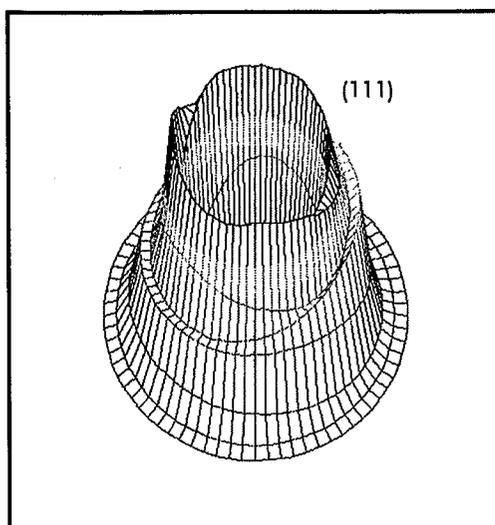


Figure VI. 43 : Figure de pôle {111} d'un dépôt 700°C brut, caractéristique d'une texture de fibre suivant [200], ayant deux orientations possibles (voir texte).

La présence d'une double population n'est pas bien comprise, car les micrographies montrent qu'au sein d'un paquet de colonnes la distribution des orientations de colonnes semble plutôt continue et centrée sur la normale au substrat. Toutefois, il faut tenir compte de la pénétration des rayons X dans la zircone lorsque l'on utilise une anticathode cobalt. On explore donc en fait essentiellement la surface du dépôt. Il est possible que seules deux orientations des plans (200) t' soient en fait privilégiées au sommet des colonnes regroupées en paquets. Les observations micrographiques ne semblent pas démentir ce résultat (Figure VI. 15).

D'après de nombreux auteurs, pour des températures de substrats voisines de 700°C, la texture des dépôts CVD de zircone totalement stabilisée se présente suivant $\langle 200 \rangle$ [98MAR, 99HWA]. Elle se renforce avec l'augmentation de la température de substrat. Aucune précision n'est encore une fois apportée sur le niveau de contamination de ces dépôts CVD.

Cléry [92CLE] observe une texture [110] à 720°C pour des dépôts YFSZ obtenus par pulvérisation cathodique, alors que MacIntyre *et al.* et Koch *et al.* [91MCI, 97KOC] observe plutôt une texture $\langle 100 \rangle$ pour des dépôts YFSZ élaborés par EBPVD assisté par un bombardement ionique, pour les premiers sur silice amorphe et pour les seconds par épitaxie sur Si(100). Encore une fois, la dispersion des résultats obtenus en PVD est difficile à interpréter. Aussi est-il délicat de tirer une conclusion sur les directions de croissance privilégiées généralement pour sur ce type de dépôt de zircone.

Il n'a pas été trouvé de travaux traitant de la texture de dépôts CVD de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine obtenus à 700°C pouvant confirmer nos résultats. Néanmoins, si l'on fait abstraction de la quadraticité de la zircone YPSZ, la concordance avec les résultats obtenus en CVD à 700°C pour la zircone cubique est bonne.

VI.2.2.3. Texture d'un dépôt 900°C

Une figure de pôle a été réalisée pour les plans {111} t' (Figure VI. 44) et (200) t' d'un dépôt 900°C épais de 200 μm environ. Comme pour le dépôt 500°C, elles révèlent une texture de fibre suivant la direction [200], parfaitement perpendiculaire au substrat.

Pour comprendre la mise en place de la texture dans les dépôts en profondeur, des diagrammes DRX et des figures de pôles ont été relevés systématiquement sur des coupes parallèles au substrat obtenues par polissage d'une épaisseur contrôlée de dépôt. Les coupes obtenues se situent alors approximativement à 10, 20 et 100 μm de la surface du substrat.

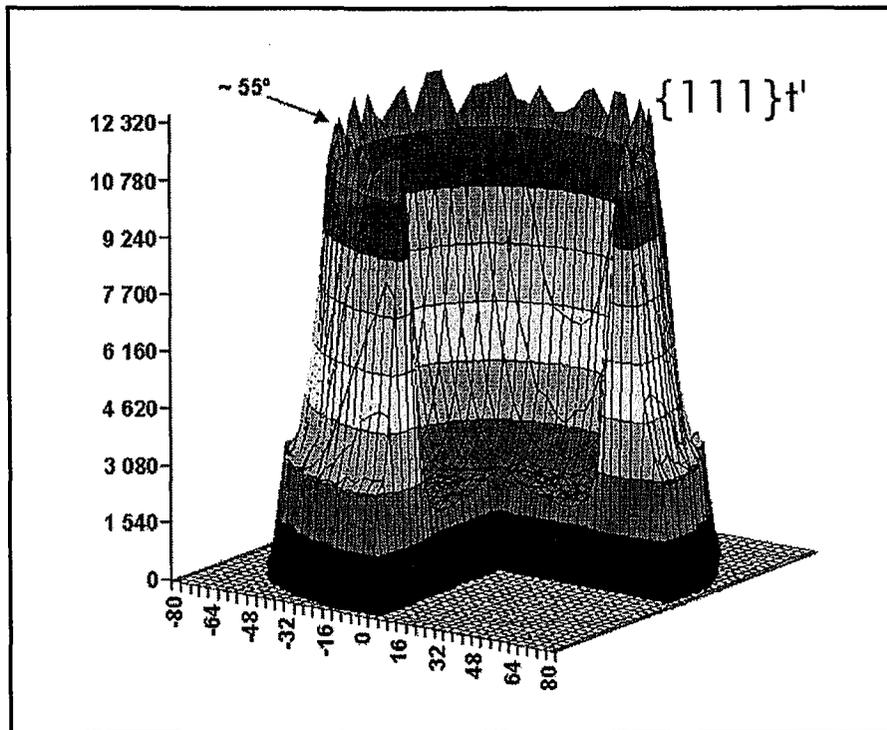


Figure VI. 44 : Figure de pôle $\{111\}t'$ d'un dépôt 900°C brut, caractéristique d'une texture de fibre suivant $[200]$ (voir texte).

Il n'y a pas d'ambiguïté comme à 700°C : les figures de pôles sont révélatrices d'une seule orientation des plans diffractants par rapport au substrat. La largeur à mi-hauteur du pic de la figure de pôle (200) est d'environ 15° pour le dépôt poli à $100\ \mu\text{m}$, ce qui dénote bien d'une grande cohérence d'orientation des colonnes en comparaison avec les dépôts basses températures. Il est de plus régulier et très fin, quelle que soit l'épaisseur de dépôt considérée. La direction $[200]$ reste perpendiculaire au substrat dans tous les cas. Pour le dépôt de $200\ \mu\text{m}$ d'épaisseur environ, la largeur à mi-hauteur du pic relevé sur la figure de pôle (200) est de $10\text{-}12^{\circ}$ pour atteindre 15° une fois le dépôt poli jusqu'à $10\ \mu\text{m}$. Cela montre que la texture se met très rapidement en place. Le processus de sélection des colonnes par leur vitesse de croissance a éliminé, dès les 10 premiers micromètres, les colonnes dont les germes d'origine n'étaient pas correctement orientés pour leur assurer une croissance optimale, comme le schématise la Figure III. 5. C.

Aucun changement notable n'a été relevé dans la position des pics $(400)t'$. La teneur en yttrine est donc constante dans le dépôt en épaisseur, c'est-à-dire dans le temps pour le processus de dépôt.

Par contre, le polissage conduit à faire disparaître la raie $(111)t'$. Son intensité relative est passée de 7% à 0,2% ce qui est à peine détectable.

Les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ sont connues pour être des directions de croissance privilégiées pour les cristaux cubiques [67DRI], car elles correspondent à la formation des plans où la densité atomique est la plus élevée. Étant donné la faible quadraticité de la phase t' , on peut l'assimiler à un cristal cubique. Or, si un cristal cubique croît suivant $\langle 100 \rangle$, les quatre faces de la pyramide qu'il forme sont les plans $\{111\}$. Si l'on se contente d'interpréter les diagrammes DRX et la figure de pôle de l'échantillon non poli, on pourrait en déduire qu'il existe une certaine compétition dans la croissance des cristallites suivant ces deux directions et que celle qui est plutôt privilégiée est la direction $[200]$.

Mais, le polissage n'élimine que les têtes des colonnes et des portions de colonnes et pas les colonnes elles-mêmes. L'extinction de la raie $(111)t'$ après polissage signifie qu'elle n'est pas

due à d'importants domaines diffractants orientés différemment dans les dépôts, comme par exemple des colonnes croissant suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Même pour un dépôt non poli, le nombre de plans $\{111\}$ parallèles au substrat restent faible (Figure VI. 44). Donc, il n'existe pas de colonnes qui croissent suivant la direction $\langle 111 \rangle$.

Les seuls éléments présents sur les micrographies qui sont éliminés par le polissage sont les germes secondaires naissant sur les faces des colonnes (Figure VI. 29 et Figure VI. 30). Si l'on fait l'hypothèse qu'ils croissent eux-aussi suivant la direction $[200]'$, ils sont donc semblables, aux défauts de croissance près, dans leurs proportions aux têtes de colonnes. Comme on le comprend bien sur le schéma en deux dimensions (Figure VI. 45), deux triangles semblables appuyés l'un contre l'autre, par la base de l'un d'entre eux, font que l'un des côtés du second est parallèle à la base du premier. Si l'on applique ce schéma à nos dépôts, cela signifie que les germes croissant sur les faces des têtes de colonnes peuvent avoir leurs faces (111) en conditions de diffraction, c'est-à-dire parallèles au substrat.

Enfin, il a aussi été constaté que l'intensité des raies (111) ne tendait à augmenter avec l'épaisseur des dépôts qu'au-delà de $100 \mu\text{m}$. D'autres échantillons de $200 \mu\text{m}$ ont été en effet polis à $150 \mu\text{m}$ sans que l'intensité de la raie (111) soit réduite. Cette observation concorde avec l'explication précédente. Plus le dépôt est épais et plus les espaces intercolonnaires et les faces des têtes de colonnes sont larges, laissant de la place pour le développement de germes secondaires plus gros et plus nombreux.

La présence de germes secondaires ne se développant pas se comprend assez bien si l'on considère que le rapport entre les vitesses de croissance d'une colonne primaire et de celle d'une colonne secondaire est très élevé à haute température. En effet, suivant leur orientation, ces germes croissant dans l'espace réduit laissé entre deux faces de têtes de colonnes voient arriver un flux d'espèces, dirigé en moyenne perpendiculairement au substrat, sur une à deux de leurs quatre faces maximum. L'importante diffusivité surfacique des espèces et la position peu favorable des germes secondaires par rapport au flux font que leur croissance est très vite limitée au regard de celle de la colonne primaire. En d'autres termes, un adatome participe de façon privilégiée à la croissance de la colonne primaire plutôt qu'à celle d'un germe secondaire.

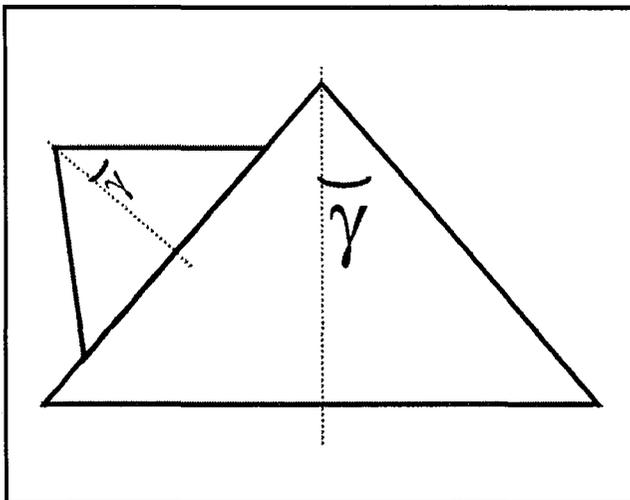


Figure VI. 45 : Schéma explicatif montrant que deux triangles semblables appuyés l'un contre l'autre, par la base de l'un d'entre eux, font que l'un des côtés du second est parallèle à la base du premier.

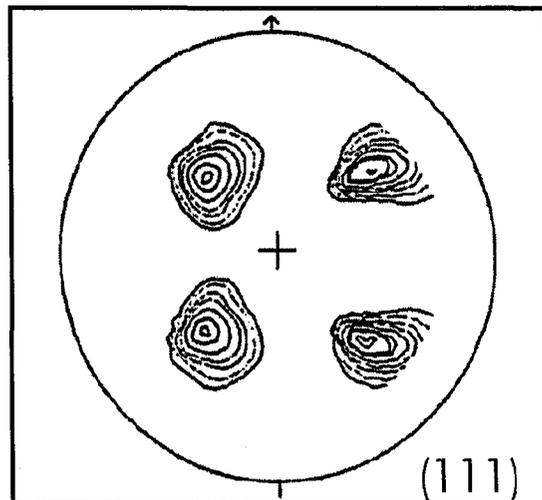


Figure VI. 46 : Figure de pôle $\{111\}$ d'un dépôt EBPVD de zircone yttrée partiellement stabilisée texturé suivant $[200]$ pour une arrivée du flux des espèces normale au substrat $[96\text{OET}]$.

À haute température, proche ou supérieure à 900°C , pour les dépôts CVD de zircone yttrée stabilisée, c'est la texture suivant $\langle 200 \rangle$ qui semble être le plus souvent rapportée [89YAM,

99DUB]. Cette texture a été aussi très régulièrement observée dans le cas des dépôts EBPVD de zircone yttrée partiellement stabilisée tétragonale [91LEL, 96OET], comme d'ailleurs pour des dépôts YFSZ [94UNA]. Ces résultats corroborent ceux présentés ici.

Néanmoins, il existe aussi de nombreuses études de dépôts PVD dont les résultats sont contradictoires. Même à haute température de substrat ($>900^{\circ}\text{C}$), les autres conditions opératoires (orientation du flux des espèces par rapport au substrat, nature du substrat, pression, existence d'un bombardement ionique, épaisseur, etc) influent sur les textures obtenues. Des orientations préférentielles suivant les directions $\langle 111 \rangle$ et $[311]$ ont aussi été fréquemment mentionnées pour la zircone YPSZ tétragonale [91LEL, 94SOH], surtout par changement de régime de croissance avec l'épaisseur et effet de l'incidence du flux d'espèces. En conclusion, la direction naturelle de croissance de la phase tétragonale t' est difficile à déterminer pour les dépôts PVD, même aux hautes températures de substrat autorisant une plus grande diffusivité surfacique. À titre d'exemple, dans les cas simples (pas de polarisation de l'échantillon, pas de bombardement ionique, flux d'espèces arrivant suivant la normale au substrat) comme pour Terry *et al.* [99TER], il est observé, sur des dépôts YPSZ élaborés par EBPVD, une texture à 900°C suivant $\langle 111 \rangle$ mais suivant $\langle 101 \rangle$ à 1100°C sans raison évidente.

En outre, les dépôts EBPVD présentent un bi-alignement, propriété très différente de la texture de fibre observée dans les dépôts PECVD 900°C , impliquant une orientation anisotrope des plans autour de la normale au substrat. Ils présentent en effet une orientation privilégiée des plans cristallographiques dans l'épaisseur du dépôt mais aussi dans le plan du substrat. La Figure VI. 46 établie par Schulz *et al.* [96SCH, 96OET] sur des dépôts YPSZ EBPVD implique une orientation préférentielle des colonnes dans le plan : la figure de pôle $\{111\}$ présente quatre pics distincts à 90° les uns des autres correspondant aux plans diffractants $(200)t'$. Ce bi-alignement dans les dépôts EBPVD de zircone yttrée a souvent été rapporté par d'autres auteurs, quelle que soit la texture considérée [96RES, 98WIE]. Cette propriété est attribuée à l'influence sur le mode de croissance des colonnes de l'importante cohérence existant dans les directions d'incidence des espèces induite par leur libre parcours moyen macroscopique. La texture de fibre présente dans nos dépôts est donc une preuve que l'incidence des espèces en CVD est beaucoup plus isotrope.

VI.3. ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES DÉPÔTS BRUTS

Dans ce paragraphe sont comparés les résultats de l'analyse élémentaire des dépôts de zircone yttrée élaborés à 500°C , 700°C et 900°C effectuée par différentes techniques. L'analyse a été entreprise sur des revêtements déposés sur alumine Coors. Pour chacune des températures de dépôt, le même échantillon a servi pour chacune des analyses.

VI.3.1. Contaminants présents dans les dépôts de zircone yttrée

Toutes les techniques d'analyse utilisées sont présentées dans l'Annexe II. Les techniques d'analyse PIXE⁶ et NRA⁷ ont été utilisées pour déterminer la teneur en éléments-traces tels que l'argon, le carbone et le chlore et les métaux lourds, dans les dépôts. La surface d'analyse, centrée sur l'échantillon, a un diamètre de 3 mm environ (Tableau VI. 3).

L'analyse PIXE a, par exemple, été utilisée pour déterminer les pourcentages atomiques des divers éléments lourds (Annexe II). Outre le chlore, nous avons détecté quelques autres éléments-traces comme le nickel, le niobium et le fer qui proviennent vraisemblablement des alliages ayant

⁶ PIXE = Particle Induced X-Ray Emission

⁷ NRA = Nuclear Reaction Analysis

servis à la fabrication des pièces du réacteur. Les teneurs restent cependant très faibles, le chlore et le carbone étant de loin les principaux contaminants détectés.

Impureté détectée (en at%)	Dépôt 450°C [97CHE]	Dépôt 750°C [97CHE]	Dépôt 500°C	Dépôt 700°C	Dépôt 900°C
Cl	2,0 ± 0,5	1,5 ± 0,5	0,62 ± 0,04	0,52 ± 0,08	0,38 ± 0,04
C	6,8 ± 0,5	<0,1	0,75 ± 0,01	0,41 ± 0,01	0,17 ± 0,01

Tableau VI. 3 : Pourcentages atomiques comparés des éléments-traces dans les dépôts bruts en fonction de la température de substrat, obtenus dans cette étude et par Chevillard [97CHE] (analyse PIXE et NRA).

Il n'est pas surprenant de trouver du carbone et du chlore dans nos échantillons bruts de dépôt et d'en trouver d'autant plus que la température de substrat est faible. C'est un constat qui avait aussi été fait par Chevillard [97CHE]. La baisse de la teneur en carbone lorsque la température augmente se comprend bien : plus la température du substrat est importante et plus le carbone est susceptible de désorber du substrat et de s'oxyder.

Les quantités de chlore détectées restent, par contre, importantes à haute température en comparaison de celles relevées à 500°C. Cela suggère qu'il puisse être fixé de manière stable au sein du dépôt, sous la forme de chlorure de zirconyle ($ZrOCl_2$) par exemple, et non en insertion dans le réseau cristallin, même si cet oxychlorure se décompose à 400°C, sous air sec et à la pression atmosphérique.

En valeur absolue, les contaminations de nos dépôts par le carbone et le chlore sont bien plus basses que celles indiquées par Chevillard. On peut donc conclure que toutes les modifications apportées au réacteur PECVD ONERA ont entraîné de bien meilleures conditions de dépôt. L'oxydation des précurseurs est optimale dès 500°C, car la contamination des dépôts 900°C n'y est pas beaucoup inférieure. On remarque néanmoins que le carbone est l'élément trace majoritaire à 500°C, alors que la situation s'inverse à haute température. Cela semble être révélateur d'une meilleure décomposition du précurseur d'yttrium à proximité du substrat. Auquel cas, cela concorderait bien avec les ratios χ relevés dans les dépôts en fonction de la température de substrat (§ V.3.2).

La teneur en argon n'a pas pu être déterminée, car, si ce gaz est présent dans les dépôts, son pourcentage atomique est resté sous le seuil de détection (variable selon les conditions d'analyse, mais de l'ordre de 600 ppm massique).

VI.3.2. Détermination de la teneur en yttrine des dépôts

La première des techniques envisagées pour la détermination de la teneur en yttrine est la diffraction des rayons X. La zircone formant une solution solide avec l'yttrine, ses paramètres de maille varient linéairement avec la teneur en yttrine (§ II.1). Lorsque l'on s'intéresse à la position précise de ces pics de manière à calculer les paramètres de maille, on travaille dans la zone de diffraction des pics {400} de la zircone. C'est un bon compromis entre l'intensité du signal et le fait que, si l'on veut pouvoir bien séparer les pics du doublet de la phase tétragonale et gagner en précision sur les paramètres de maille, il faille travailler aux plus grands angles possibles. Les taux d'yttrine, calculés à partir de la position des pics (004) t' et (400) t' et des équations Eq. II. 2 et Eq. II. 3, sont indiqués dans le Tableau VI. 4. Dans le domaine angulaire de la zone {400}, la surface explorée par le faisceau de rayons X est un rectangle dont les dimensions sont de l'ordre de 4 mm par 10 mm, placé au centre de l'échantillon. Les échantillons ont été préalablement traités thermi-

quement deux heures à 1100°C de manière à éviter un mauvais positionnement des pics par les contraintes qu'introduit la présence éventuelle d'impuretés interstitielles.

Il faut cependant être prudent, lorsque l'on souhaite faire de l'analyse quantitative à partir des positions des pics : il n'est pas exclu que les dépôts soient soumis à d'autres contraintes, d'origine thermomécaniques par exemple, induites soit par leur histoire thermique soit par le substrat.

Plusieurs autres techniques ont donc été envisagées pour vérifier la concordance des mesures obtenues sur la teneur en yttrine des dépôts. Elle a été déterminée par PIXE (Tableau VI. 4), mais aussi par XRF⁸. Cette dernière est une technique très pratique, car elle ne nécessite aucune préparation d'échantillon et est non destructive. Avec cette technique qui peut analyser des échantillons de grande taille (>30 mm), on obtient une valeur du taux d'yttrine qui est moyennée sur toute la surface de l'échantillon (profondeur d'analyse : quelques micromètres).

Enfin, sont reportées aussi dans le Tableau VI. 4 les valeurs obtenues par microsonde électronique. Ces échantillons n'ont pas été directement analysés par cette technique, car elle entraîne leur destruction. Il s'agit donc des taux calculés à partir des mesures faites sur des échantillons similaires. En effet, lorsque les conditions de dépôt ont été fixées définitivement, il a été procédé à la vérification de la reproductibilité des teneurs en yttrine relevées dans les dépôts pour chacune des températures de substrat. La comparaison avec les masses de précurseurs évaporées nous a alors permis de calculer les ratios χ (§ V.3.2). Ainsi, à condition que le processus de dépôt se soit bien déroulé, il nous est possible de connaître dès la sortie du réacteur le taux d'yttrine réellement contenu par le revêtement à partir seulement des ratios χ et des masses de précurseurs utilisées. Cependant, il est intéressant de comparer les teneurs obtenues indirectement aux vraies teneurs mesurées par PIXE et XRF, de manière à juger de la validité de cette méthode. Toutes les techniques précédentes explorent la surface du dépôt plus ou moins profondément (au maximum jusqu'à 10 μm), alors que les mesures par microsonde ont été faites à mi-épaisseur sur des coupes transversales des échantillons par des mesures très locales. Toutefois, la vérification a été faite que le taux en yttrine était constant dans toute l'épaisseur des dépôts.

Teneur en Yttrine (en masse%)		Dépôt 500°C	Dépôt 700°C	Dépôt 900°C
PIXE		7,1 ± 0,7	5,0 ± 0,5	7,3 ± 0,7
XRF		7,3 ± 0,3	5,6 ± 0,3	7,8 ± 0,3
DRX (traités 2 h 1100°C)	(400) θ	7,3 ± 0,5	6,1 ± 0,5	7,8 ± 0,5
	(004) θ	11,8	10,4	11,9
Microsonde		7,2 ± 0,2	5,5 ± 0,2	7,8 ± 0,2

Tableau VI. 4 : Pourcentages massiques d'yttrine relevés par PIXE, XRF, DRX et microsonde dans un même dépôt pour chacune des trois températures de substrat 500°C, 700°C et 900°C.

On observe un très bon accord général des mesures obtenues sur les dépôts élaborés à 500°C, 700°C et 900°C.

Même l'analyse par microsonde donne de bons résultats. Pourtant, elle cumule les sources d'erreurs, du fait que ce soit une analyse réalisée indirectement. Ces mesures confirment donc globalement la validité des ratios χ et des profils relevés par microsonde électronique. Cette étude apporte aussi une confirmation que les teneurs en yttrine obtenues par Poulain [99POU] sur des

⁸ X-Ray Fluorescence

monocristaux grâce à cette technique, et servant d'abaque à cette étude, sont valables. La microsonde apparaissait pourtant en première approche très inadaptée à l'analyse de céramiques poreuses (Annexe II).

Le pic (004) t' est de trop faible intensité pour permettre la détermination correcte de sa position angulaire. Une simulation numérique permet de le désommer du pied du pic (400) t' , mais pas de le positionner avec une précision suffisante pour utiliser l'équation Eq. II. 3. Les teneurs en yttrine calculées sont très loin de refléter la réalité.

Par contre, les taux calculés via les positions du pic (400) t' sont tout à fait comparables à ceux obtenus par les autres techniques. Il s'agit d'une confirmation que la zone de dépôt explorée par DRX (10 premiers micromètres en profondeur avec une anti-cathode cuivre) est exempte de macrocontraintes de toutes origines (§ III.2.3). Lorsque les pics sont suffisamment intenses, cette technique donne des bons résultats.

Par ailleurs, la stœchiométrie en oxygène a été vérifiée par NRA sur des dépôts 900°C d'yttrine pure et de zircon pure. Elle est tout à fait conforme aux proportions attendues. On relève un rapport entre les fractions atomiques d'oxygène et de l'élément métallique de l'ordre de $1,56 \pm 0,10$ pour l'yttrine pure Y_2O_3 et $2,01 \pm 0,10$ pour la zircon pure ZrO_2 .

VI.4. POROSITÉ ET RUGOSITÉ DES DÉPÔTS 500°C, 700°C ET 900°C BRUTS

VI.4.1. Porosité des dépôts bruts

Une donnée physicochimique importante pour des barrières thermiques est leur porosité. Selon sa nature (forme des pores, répartition, fraction volumique, etc), elle va directement influencer sur la diffusivité thermique du dépôt. C'est une donnée qui entre donc dans le calcul de la conductivité thermique des barrières (§ VII.4.2), c'est pourquoi il est nécessaire de la connaître avec la grande précision possible.

Dans le tableau suivant (Tableau VI. 5), est reportée la porosité totale ϵ_{tot} mesurée par la méthode des trois pesées et par microscopie MEB sur les différentes morphologies brutes de dépôt, les deux méthodes étant détaillées dans l'Annexe II. La première méthode donne accès aussi à la porosité ouverte ϵ_o et fermée⁹ ϵ_f des dépôts.

Température de Substrat	500°C			700°C			900°C		
	ϵ_o	ϵ_f	ϵ_{tot}	ϵ_o	ϵ_f	ϵ_{tot}	ϵ_o	ϵ_f	ϵ_{tot}
Porosimétrie à l'eau	33 ± 2%	15	48 ± 3%	33 ± 2%	3	36 ± 2%	21 ± 1%	4	25 ± 1%
Clichés MEB			46 ± 5%			33 ± 3%			23 ± 3%
Dépôt épais (200 μ m)				29 ± 2%	4	33 ± 2%	17 ± 1%	4	21 ± 1%

Tableau VI. 5: Porosité ouverte ϵ_o , fermée ϵ_f et totale ϵ_{tot} des différentes morphologies brutes 500°C, 700°C et 900°C et après recuit court à 1100°C, par la méthode de trois pesées et mesure des épaisseurs par microscopie.

La méthode des trois pesées est précise malgré les faibles quantités de matière sur lesquelles se fait la mesure : quelques dizaines de milligrammes de zircone yttrifié et quelques centaines de milligrammes de substrat d'alumine, pour des dépôts de moins de 100 μ m d'épaisseur sur des

⁹ Est considérée comme fermée toute porosité non remplie par l'eau, c'est-à-dire tous les pores dont le diamètre est inférieur à 30 nm environ.

pions de 10 mm de diamètre et 0,6 mm d'épaisseur environ. Les mesures sont très reproductibles impliquant une précision de l'ordre de 5% sur la porosité ouverte et sur la porosité totale. Par contre, la précision sur la porosité fermée est bien moins élevée (10-20%), du fait même de sa valeur absolue assez basse, pour les dépôts 700°C et 900°C notamment.

Comme nous le suggère l'étude de la morphologie des dépôts bruts (§ VI.1), plus la température de substrat est élevée et moins le dépôt est poreux. Pour les dépôts 500°C, elle est particulièrement élevée et près d'un tiers est sous forme de porosité fermée. Ceci est peu surprenant, si l'on considère la microstructure des colonnes faites de fines fibres agglomérées entre elles (Figure VI. 1). À 700°C, la porosité fermée est beaucoup plus faible et à peu près du même ordre de grandeur qu'à 900°C. De tels taux sont entachés d'erreurs importantes et indiquent au mieux l'existence certaine d'une faible porosité fermée.

Les valeurs obtenues par cliché de microscopie MEB (c'est-à-dire mesure de l'épaisseur) et par porosimétrie à l'eau sont proches. Il est cependant accordé plus de confiance aux mesures obtenues par cette dernière, car elles prennent bien en compte tout le dépôt réalisé sur le substrat. Par clichés MEB, même si l'on parcourt l'échantillon en différents points, l'estimation du volume du dépôt est plus délicate (Annexe II). En effet, il faut tenir compte à la fois du dépôt présent en surface, mais aussi sur la tranche du substrat. Si l'on ne considère que le volume de dépôt donné par les épaisseurs relevées en surface, on surestime la densité (même masse mais moins de volume). L'erreur est importante, car ce volume de dépôt négligé représente au moins 10% du total.

On remarque que la porosité des dépôts très épais ($>200\ \mu\text{m}$), recuits 2 heures à 1100°C, est plus faible que celle mesurée sur des dépôts plus minces ($<100\ \mu\text{m}$) bruts. En fait, il s'agit de revêtements élaborés à l'aide de la dernière version du réacteur PECVD en conditions optimales de dépôt. Le recuit ne change pas la valeur de la porosité ouverte, comme il est montré plus loin (§ VII.3.1). Ce sont simplement les nouvelles conditions de dépôt qui ont engendré une croissance de dépôts de meilleure qualité, les autres dépôts utilisés pour cette étude ayant été élaborés plus tôt, avant l'achèvement définitif du réacteur de dépôt.

Si l'on compare la porosité mesurée sur des dépôts PECVD 900°C « dernière génération » à celle mesurée sur des dépôts EBPVD de zircone yttrée partiellement stabilisée et d'épaisseur sensiblement comparable (15 à 20%, valeur changeant sensiblement avec les conditions de dépôt), il semble que les dépôts PECVD soient globalement un peu plus poreux. Il faut toutefois aussi tenir compte du fait que les dépôts EBPVD sont élaborés à des températures de substrat de l'ordre de 1000°C.

VI.4.2. Rugosité des dépôts bruts

C'est une donnée intéressante en vue d'un usage aéronautique, car une barrière thermique dont la rugosité est faible, perturbera d'autant moins les flux de gaz dans la turbine. En outre, une forte rugosité implique une augmentation du coefficient de transfert de chaleur entre le flux de gaz et la barrière, et donc une augmentation de sa température réduisant sa durée de vie et aussi son efficacité.

Température de Substrat	500°C	700°C	900°C
Ra (en μm)	1,5 ± 0,2	0,5 ± 0,2	1,1 ± 0,2

Tableau VI. 6 : Rugosité mesurée sur les dépôts bruts.

Le Tableau VI. 6 répertorie les rugosités (Ra) de chacune des morphologies de dépôt. La mesure a été faite à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM Topometrix Accurex II, voir

Annexe II) sur des dépôts de moins de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur déposés sur alumine Coors en balayant une surface de $100\ \mu\text{m}$ de côté. Les dépôts ayant été élaborés sur des substrats très lisses, de R_a inférieur à $0,1\ \mu\text{m}$, les mesures sont bien représentatives de la rugosité intrinsèque de chaque morphologie de dépôt.

On note que cette rugosité est généralement assez faible, puisque qu'elle est de l'ordre du micromètre. Or, le microscope AFM a tendance à mesurer des valeurs de R_a environ 2 fois plus importantes par rapport à un profilomètre à pointe classique, à cause de la plus grande résolution de ce type de microscope. Ce constat a été fait lors de la détermination par ces deux appareillages de la rugosité des deux types de substrats en alumine utilisés. Par profilométrie classique, la pointe parcourt une ligne droite de plusieurs millimètres de long, mais ne peut bien entendu pas reproduire les contours du profil du dépôt aussi fidèlement que ne le fait le microscope AFM. La valeur de R_a s'en trouve diminuée.

La rugosité des dépôts 700°C bruts est très basse en comparaison de celle des autres morphologies. C'est un phénomène qui se comprend qualitativement si l'on compare la surface des dépôts 700°C (Figure VI. 14), faite d'une multitude des petites facettes des petites tailles, à celle des dépôts 900°C par exemple (Figure VI. 23), présentant des anfractuosités beaucoup plus prononcées.

Pour les dépôts EBPVD, la valeur de R_a est du même ordre de grandeur. James *et al.* [90JAM] font mention d'une rugosité de $R_a = 2\ \mu\text{m}$, dans le pire des cas, pour des dépôts EBPVD de zircone YPSZ de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, élaborés sur substrats polis ($R_a = 0,03\ \mu\text{m}$). La technique de mesure utilisée étant sans doute un profilomètre classique, il faut doubler cette valeur pour qu'elle soit comparable avec les résultats présentés ici.

Les dépôts PECVD semblent en conséquence plus lisses que ceux obtenus par EBPVD. C'est une donnée difficile à interpréter étant données les grandes similitudes morphologiques observées pour ces dépôts.

VI.5. SYNTHÈSE SUR LA CROISSANCE DES DÉPÔTS PECVD

L'étude de la morphologie et de la cristallographie des revêtements bruts de dépôt permet d'envisager un scénario de croissance des dépôts.

VI.5.1. Cas des dépôts PECVD 900°C

Les colonnes formant un dépôt PECVD 900°C sont denses comme le confirment nettement les clichés MEB et les mesures de porosité. Leur aspect cristallin, évoqué par leurs têtes facettées notamment, est en accord avec l'étude de la texture des dépôts. Celle-ci se met en place en effet très rapidement dans les dépôts. La distribution d'orientation des plans (200) h est à peine plus large pour une épaisseur de $10\ \mu\text{m}$ que pour une épaisseur de $200\ \mu\text{m}$. Une telle cohérence d'orientation cristalline pour des dépôts peu épais ne peut être comprise que si les colonnes ne sont formées que d'un seul et unique grain.

Cette hypothèse a été confirmée par l'étude par EBSD (Electron BackScattering Diffraction) des dépôts PECVD 900°C . Cette technique est basée sur un système comparable à la microscopie MEB. Elle consiste à analyser la diffraction des électrons rétrodiffusés par la surface d'un matériau bombardé par le faisceau électronique incident. L'avantage principal de cette technique d'analyse est d'apporter une information spatiale supplémentaire par rapport à l'analyse classique de la texture. On peut connaître localement l'orientation cristalline des domaines diffractants et obtenir une cartographie d'orientations relatives dans l'espace direct de la coupe analysée. Cependant, la profondeur d'analyse est inférieure au micromètre, ce qui rend le signal faible sur les matériaux céra-

miques et très dépendant de la qualité de la préparation de l'échantillon. La présence de porosité, ou encore une zone un peu défocalisée, conduisent généralement à une interprétation aberrante de l'orientation cristallographique.

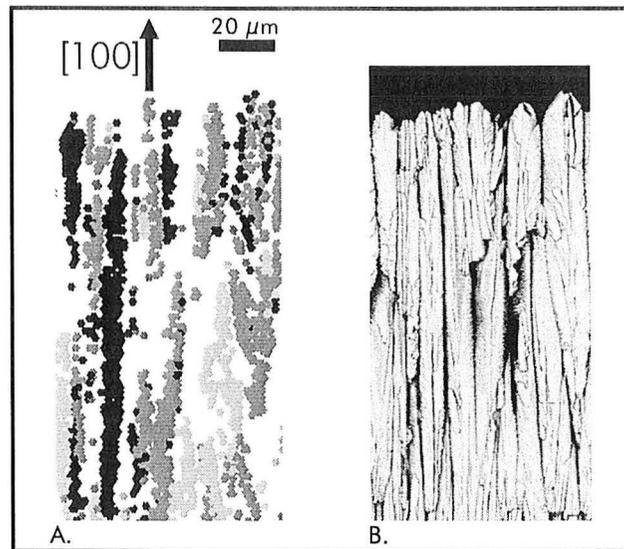


Figure VI. 47 : A. Diagramme EBSD d'un dépôt colonnaire de zircone yttrée élaboré à 900°C, montrant les zones de la coupe polie dont les plans (200) sont normaux à la coupe surface (en noir) ou plus ou moins désorientés jusqu'à 9° par rapport à la normale (en gris clair). B. Image des colonnes correspondantes.

L'analyse EBSD d'un dépôt 900°C de 200 μm, texturé suivant [100], donne une cartographie de l'orientation de cette direction cristallographique par rapport à la normale au substrat (Figure VI. 47 A.). Les zones de la coupe dont les plans (100) sont parfaitement parallèles au substrat sont en noir, les différents niveaux de gris plus clairs indiquant l'importance de la désorientation de ces plans. Les zones blanches correspondent à des espaces intercolonnaires ou à des colonnes mal polies. Leur contribution a été éliminée de façon à clarifier l'image obtenue.

En comparant cette cartographie à l'image MEB correspondante (Figure VI. 47 B.), on constate nettement que les zones de même couleur dessinent les colonnes composant le dépôt. La désorientation maximale par rapport à la normale, de l'ordre de 15°, est comparable à celle observée sur les figures de pôles (§ VI.2.2.3) ce qui valide l'analyse effectuée.

En conclusion, il apparaît que les colonnes formant les dépôts PECVD 900°C sont effectivement monogranulaires comme le suggérait l'étude morphologique et cristallographique.

Cette nature monogranulaire avait d'ailleurs aussi été suggérée au travers de l'étude par microscopie MET [91LEL] de la morphologie de dépôts EBPVD, avec lesquels les similitudes morphologiques tant à l'échelle du dépôt qu'à celle de la microstructure des colonnes se sont déjà révélées nombreuses.

On peut alors avancer une explication cohérente à l'origine des barbules. Leurs caractéristiques morphologiques écartent la possibilité qu'il puisse s'agir de germination secondaire à la surface des colonnes. En effet, quelle que soit la taille des colonnes, elles sont présentes à leur surface. Il en a été observé sur des colonnes de hauteur inférieure à 3 μm et sur des colonnes secondaires poussant à la surface d'une colonne plus grande (Figure VI. 28). Ces barbules ont en outre toujours rigoureusement la même taille que leurs voisines (Figure VI. 25), cette taille est en relation directe avec celle de la colonne qu'elles couvrent et, enfin, elles sont réparties très réguliè-

rement à la périphérie de la colonne. Les sections polies n'ont jamais montré une quelconque discontinuité entre elles et le cœur de la colonne (Figure VI. 26).

Par ailleurs, il a été établi formellement, d'après l'étude de la texture des dépôts, qu'il n'existe aucune colonne croissant suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Pour tous les germes, la direction de croissance est $[100]$. Cette direction ne souffre pas de la concurrence éventuelle de la direction $\langle 111 \rangle$, courante également dans les cristaux cubiques (la phase tétragonale peut être considérée comme quasi-cubique), même pour les plus basses températures, où les conditions de croissance sont pourtant médiocres, puisque les cristallites sont très petits.

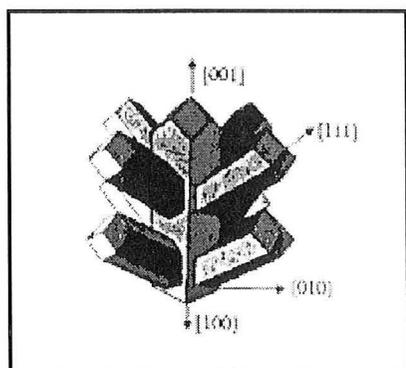


Figure VI. 48 : Schéma de la croissance dendritique d'une petite colonne d'un dépôt YFSZ [96MAC].

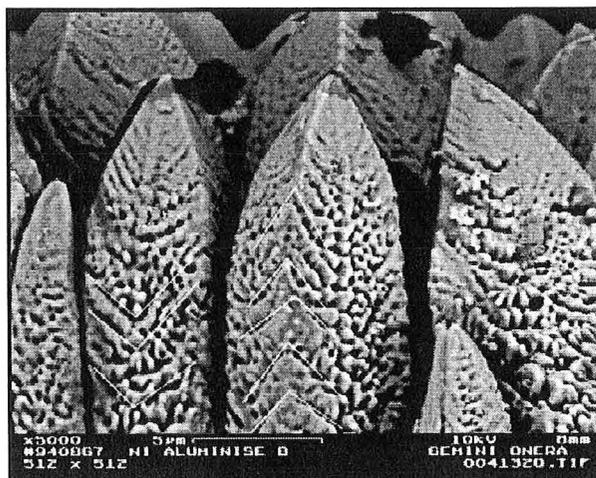


Figure VI. 49 : Surface de colonnes d'un dépôt 900°C YPSZ recuit 100 heures à 1100°C, montrant une répartition en strates des barbules autour de la colonne, soulignées par les traits blancs.

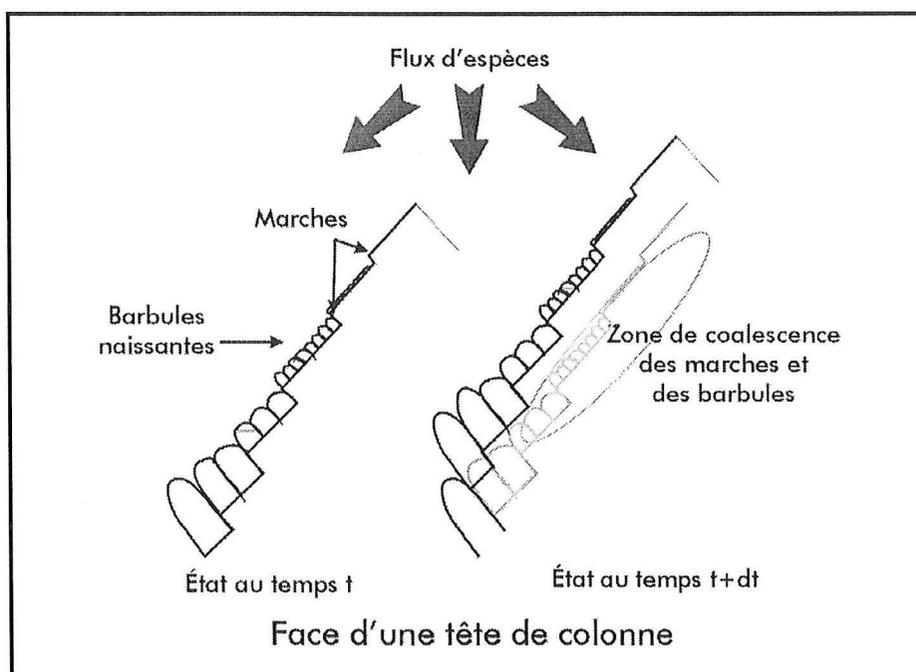


Figure VI. 50 : Schéma représentatif de la croissance d'une face d'une tête de colonne PECVD 900°C. Entre les instants t et $t+dt$, les marches et les barbules les plus proches du sommet de la colonne ont coalescé, ne laissant que les barbules à la périphérie.

En conséquence, les barbules sont sans aucun doute des branches secondaires d'origine dendritique, croissant suivant la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$ de croissance moins rapide,

mais courante pour les cristaux cubiques. Une orientation suivant $\langle 111 \rangle$ est compatible avec la direction de croissance $[200]$ de la colonne (Figure VI. 48). En effet, les faces de la tête des colonnes sont des faces $\{111\}$, ce qui implique que, si les barbules croissent suivant la normale à ces faces, elles aient chacune un des plans de la famille $\{200\}$ parallèle au substrat. La croissance dendritique suivant la direction $[001]$, impliquant le développement de branches $\langle 111 \rangle$ a déjà été observée sur des dépôts de zircone cubique YFSZ très fins ($1 \mu\text{m}$) élaborés par PVD [96MAC].

Le mode de croissance proposé est donc le suivant : les barbules prennent naissance sur les marches que l'on observe sur la Figure VI. 24 par suite de la faible diffusivité surfacique des espèces. Celles qui ont pris naissance à proximité du sommet de la colonne ne se développent pas vraiment et coalescent vite, par l'arrivée permanente de forte quantité d'espèces venant s'adsorber en surface de la tête de la colonne, pour participer à sa croissance. Il faut garder à l'esprit que cette vitesse de croissance est de l'ordre de $2 \mu\text{m}$ par minute, soit environ la moitié de la hauteur de la tête d'une colonne de $70\text{-}80 \mu\text{m}$ de haut, ce qui implique que les espaces entre les marches sont vite comblés par les espèces venant s'y adsorber.

Seules sont observées les barbules qui croissent à la périphérie de la colonne, car elles ne peuvent coalescer entre elles. En effet, la densité d'espèces arrivant sur la périphérie et en contrebas de la tête de la colonne est moins importante qu'au sommet. Ensuite, les barbules ne peuvent se développer davantage, car elles sont rapidement privées d'espèces par celles qui croissent au-dessus d'elles et les ombrent (Figure VI. 50) et par la proximité de la colonne voisine. On observe sur le cliché Figure VI. 20, que leur présence en surface de la colonne apparaît progressivement au fur et à mesure que celle-ci s'élargie, estompant progressivement l'une des arêtes de la tête pyramidale de la colonne.

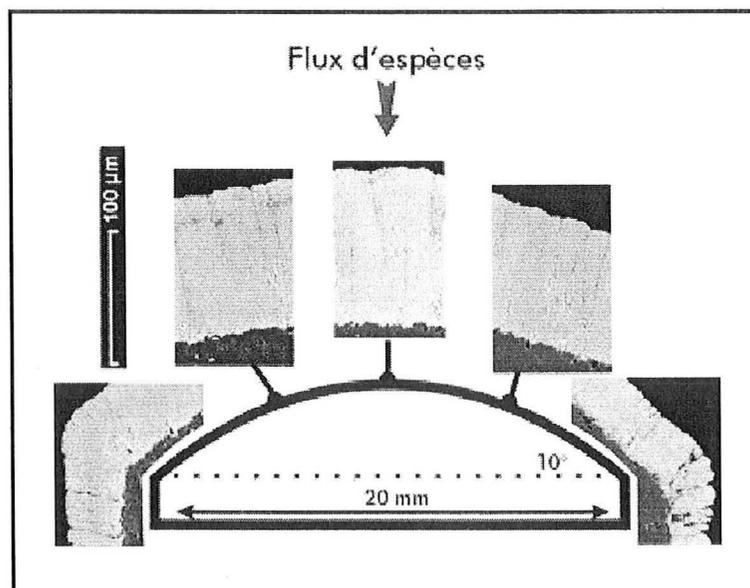


Figure VI. 51 : Profil en épaisseur d'un dépôt 500°C élaboré sur substrat en calotte sphérique, montrant des colonnes perpendiculaires à la surface du substrat.

Le schéma Figure VI. 50 suggère que les barbules se répartissent plutôt en strates autour de la colonne. Il n'est pas évident de percevoir cette répartition sur des dépôts bruts. Par contre, lorsque les colonnes sont traitées thermiquement (Figure VI. 49), les barbules, les plus proches tendent à fritter entre elles et à révéler effectivement une répartition en strates tous les 2 à $3 \mu\text{m}$. Cette périodicité spatiale est très caractéristique d'une croissance dendritique.

Il existe une autre preuve de la nature dendritique de la croissance des colonnes. On sait qu'une croissance d'un cristal, à partir d'une phase liquide ou d'une phase vapeur, est essentiel-

lement régie par l'arrivée des espèces à sa surface et par le gradient de température [91TIL]. Dans l'hypothèse où la répartition des espèces dans la phase gazeuse autour du cristal est isotrope, il croît librement suivant les lignes du gradient thermique. En CVD, on peut supposer que cette répartition isotrope des espèces dans la couche limite est vraie. Effectivement, il a été observé dans le cas de nos dépôts que les colonnes croissent toujours dans une direction perpendiculaire au substrat, c'est-à-dire suivant le gradient thermique (Figure VI. 51), quelle que soit l'orientation de la surface par rapport au flux de gaz. Cela confirme, comme il a souvent été mentionné jusqu'ici, qu'il n'y a pas d'effet d'agrégation balistique en CVD.

VI.5.2. Cas des dépôts PECVD à basse température de substrat

Pour les dépôts élaborés à 700°C, la croissance peut encore être considérée comme dendritique. Malgré la faible diffusivité surfacique n'autorisant la croissance que de cristaux de largeur limitée, les colonnes présentes en surface du dépôt semblent avoir pris naissance sur le substrat. Les têtes des colonnes regroupées en paquet ont un aspect nettement cristallin. L'enchevêtrement à la perpendiculaire des colonnes au sein d'un paquet (Figure VI. 15) fait penser à des macles par mériédrie. Les colonnes croissant suivant [100], cet arrangement des colonnes entre elles respecte en effet l'axe de symétrie d'ordre 4 existant dans cette direction. La double population d'orientation des plans (200) h observée lors de l'étude de la texture (Figure VI. 42 et Figure VI. 43) n'est cependant pas bien comprise au regard de l'étude de la morphologie. C'est une morphologie assez originale et, à notre connaissance, jamais rapportée pour des dépôts de zircone yttrée.

Les dépôts 500°C sont aussi texturés, mais la morphologie des colonnes ne fait pas penser à une croissance très cohérente du point de vue cristallin. Elle tient plus d'un agglomérat des fibres allongées dont l'orientation moyenne est normale à la surface du substrat. La largeur de la distribution des orientations des plans (200) h concorde assez bien avec celle des colonnes 500°C coniques (Figure VI. 1). La texture a donc pour origine l'orientation des fibres constituant les colonnes. Leur longueur n'a pu être déterminée, mais il est peu probable que leur développement longitudinal soit comparable à celui d'une colonne. La germination de nouvelles fibres est vraisemblablement continue au sein des colonnes. Cette morphologie de dépôt est connue et a été largement rapportée dans la littérature.

C'est la faible température de substrat comparativement à la température de fusion de la zircone yttrée qui est la principale raison du développement de colonnes moins cristallines. La diffusivité surfacique des espèces devenant très vite insignifiante à basse température [00AKA]. La diffusivité de l'ion Zr^{4+} à 500°C est réduite de 12 ordres de grandeur au moins par rapport à 900°C. Au vu des vitesses de dépôt, un réarrangement en surface des espèces venant s'adsorber est impossible. La contamination importante de ces dépôts par les résidus de la décomposition des précurseurs doit probablement aussi contribuer à ralentir la diffusion en surface des espèces. La concentration plus importante en contaminants est aussi due aux basses températures, l'énergie thermique fournie ne permettant pas leur désorption.

VI.6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VI

- [**CHO] P. CHOQUET, Communication privée.
- [**KLE] K. A. KLEMM, P. A. LESSING, Travaux non publiés.
- [67DRI] A. van der DRIFT, Philips Res. Reports, 22, 1967, p. 267.
- [69MOV] B. A. MOVCHAN, A. V. DEMCHISHIN, Phys. Met. Metallogr., 28, 1969, p. 83.
- [75SCO] H. G. SCOTT, J. Mater. Sci., 10, 1975, p. 1527.
- [76MEE] M. van MEERSSCHE, J. FENEAU-DUPONT, "Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale", seconde édition, Oyez éditeur, 1976.
- [77THO] J. A. THORTON, J. Vac. Sci. Technol., 7, 1977, p. 239.
- [85RAM] P. RAMANLAL, L. M. SANDER, Phys. Rev. Lett., 54, 1985, p. 1828.
- [86THO] J. A. THORNTON, J. Vac. Sci. Technol. A, 4, 1986, p. 3059.
- [87GRA] L. GRATEAU, « Étude du comportement mécanique des composites monofilamentaires SiC/SiC – Rôle de l'interface », Thèse de l'Université de Paris XI Orsay, 1987.
- [89YAM] H. YAMANE, T. HIRAI, J. Crystal Growth, 94, 1989, p. 880.
- [90JAM] A. S. JAMES, A. MATTHEWS, Surf. Coat. Technol., 41, 1990, p. 305.
- [90MES] M. MESBAH, A. BOYER, E. GROUBERT, L. MARTIN, J. Vac. Sci. Technol. A, 8, 1990, p. 3961.
- [91HOL] H. HOZSCHUH, H. SUHR, Appl. Phys. Lett., 59, 1991, p. 470.
- [91LEL] L. LELAIT, « Étude microstructurale fine de revêtements céramiques de type barrière thermique ; incidence sur la résistance thermomécanique », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1991.
- [91STA] A. K. STAMPER, D. W. GREVE, T. E. SCHLESINGER, J. Appl. Phys., 70, 1991, p. 2046.

- [91THI] E. S. THIELE, L. S. WANG, T. O. MASON, S. A. BARNETT, J. Vac. Sci. Technol. A, 9, 1991, p. 3054.
- [91TIL] W. A. TILLER, "The science of the crystallization: macroscopic phenomena and defect generation", Cambridge University Press, 1991.
- [92CLE] M. CLERY, "Propriétés physiques et structurales d'une résistance thermique en zircone yttrée obtenue par pulvérisation cathodique.", Thèse de l'Université de Paris VI, 1992.
- [94SEI] G. SEIBERRAS, « Réalisation et caractérisation de revêtements de zircone obtenus par dépôt chimique en phase vapeur assisté par une plasma micro-ondes », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1994.
- [94SOH] Y. H. SOHN, R. R. BIEDERMAN, R. D. SISSON Jr, Thin Solid Films, 250, 1994, p. 1.
- [94UNA] O. UNAL, T. E. MITCHELL, A. H. HEUER, J. Am. Ceram. Soc., 77, 1994, p. 984.
- [96GAV] J. GAVILLET, « Dépôt chimique en phase vapeur par réaction entre $ZrCl_4$ et une post-décharge Ar- O_2 - H_2 en écoulement : Modélisation du réacteur et caractérisation des films », Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996.
- [96MAC] P. C. MAC INTYRE, K. G. RESSLER, N. SONNENBERG, M. J. CIMA, J. Vac. Sci. Technol. A, 14, 1996, p. 210.
- [96OET] U. SCHULZ, H. OETTEL, W. BUNK, Z. Metallkd., 87, 1996, p. 488.
- [96RES] K. G. RESSLER, N. SONNENBERG, M. J. CIMA, J. Electronic Mater., 25, 1996, p. 35.
- [96SCH] U. SCHULZ, K. FRITSCHER, M. PETERS, Surf. and Coatings Technol., 82, 1996, p. 259.
- [97ABE] L. ABELMANN, C. LODDER, Thin Solid Films, 305, 1997, p. 1.
- [97CHE] S. CHEVILLARD, « Étude d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma micro-ondes pour la réalisation de revêtements de zircone yttrée », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1997.
- [97KOC] T. KOCH, P. Ziemann, Thin Solid Films, 303, 1997, p. 122.

- [97MAT] A. MATTHEWS, S. J. YOUNG, M. JOSEPH, C. REBHOLZ, J. M. SCHEINDER, S. J. DOWEY, *Surf. and Coatings Technol.*, 94-95, 1997, p. 123.
- [98JOH] C. A. JOHNSON, J. A. RUUD, R. BRUCE, D. WORTMAN, *Surf. and Coatings Technol.*, 108-109, 1998, p. 80.
- [98MAR] E. MARTINEZ, J. ESTEVE, G. GARCIA, A. FIGUERAS, J. LLIBRE, *Surf. Coat. Technol.*, 100-101, 1998, p. 164.
- [98WAN] D. N. WANG, K. M. LIANG, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17, 1998, p. 343.
- [98WIE] J. WIESMANN, J. DZICK, J. HOFFMANN, K. HEINEMANN, H. C. FREYHARDT, *J. Mater. Res.*, 13, 1998, p. 3149.
- [99DUB] C. DUBOURDIEU, S. B. KANG, Y. Q. LI, G. KULESHA, B. GALLOIS, *Thin Solid Films*, 339, 1999, p. 165.
- [99HWA] S-C. HWANG, H-S. SHIN, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1999, p. 2913.
- [99KAU] D. Y. KAUFMAN, P. M. DELUCA, T. TSAI, S. A. BARNETT, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17, 1999, p. 2826.
- [99MOR] M. MORSTEIN, I. POZSGAI, N. SPENCER, *Chem. Vapor Dep.*, 5, 1999, p. 151.
- [99POU] M. POULAIN, « Étude de la conductivité thermique de revêtements céramiques à base de zircone- Relation avec la composition, la microstructure et la morphologie », Thèse de l'université de Paris XI Orsay, 1999.
- [99TER] S. G. TERRY, J. R. LITTY, C. G. LEVI, in « Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III », Ed. J. M. HAMPIKIAN *et al.*, *Pub. Minerals, Metals and Materials Soc.*, 1999, p. 13.
- [00AKA] AKASH, M. J. MAYO, *J. Mater. Sci.*, 35, 2000, p. 437.
- [00SCH] U. SCHULZ, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2000, p. 904.
- [01ZHU] D. ZHU, R. A. MILLER, B. A. NAGARADJ, R. W. BRUCE, *Surf. and Coatings Technol.*, 138, 2001, p. 1.

Chapitre VII. STABILITÉ ET PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES DÉPÔTS DE ZIRCONÉ YTTRIÉE ÉLABORÉS PAR PECVD

Résumé du chapitre :

Les traitements thermiques de 100 heures entre 1100°C et 1400°C confirment les observations morphologiques faites au chapitre précédent : les dépôts 500°C sont trop poreux pour envisager une application à haute température. Les dépôts 700°C sont relativement stables du point de vue morphologique et cristallographique mais moins que les dépôts 900°C. Seuls des traitements à 1300°C ont pu mettre en évidence dans ce cas une microporosité intracolonnaire.

Après 1000 heures à 1100°C, seul un quart environ de la phase t' a disparu, alors qu'à 1200°C la déstabilisation de la phase t' est achevée. Il faut dix fois moins de temps à 1300°C pour obtenir le même résultat, et cette étude confirme que la déstabilisation est achevée en seulement une dizaine d'heures à 1400°C. Il a été mis en évidence, qu'après décomposition à haute température, la phase t' donne un mélange d'une phase t , à faible teneur en yttrine, et d'une phase notée t_1' , de symétrie quadratique, mais à forte teneur en yttrine. Le schéma de déstabilisation ne peut être définitivement fixé à partir des seuls résultats obtenus ici. Il est en effet possible que cette décomposition s'inscrive dans le cadre d'une décomposition spinodale comme décrite par Sakuma. Mais il est aussi parfaitement possible que la phase t_1' résulte de la transformation de la phase cubique c lors de la trempe de l'échantillon après traitement thermique, auquel cas, la déstabilisation de la phase t' à haute température serait conforme au diagramme de phase établi par Scott : $t' \rightarrow t+c$.

Du point de vue du cyclage thermique et de la conductivité thermique, les dépôts PECVD 900°C sont tout à fait comparables dans leur qualité aux dépôts EBPVD.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la résistance des dépôts de zircone yttrée à 8 mole%YO_{1,5} aux traitements à haute température.

Les dépôts élaborés à 500°C, 700°C et 900°C sur des substrats en alumine ont été traités thermiquement sous air à différentes températures (1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C) de manière à évaluer la stabilité de leur morphologie vis-à-vis du frittage susceptible de survenir à ces températures.

Parallèlement, il est intéressant de pouvoir déterminer la vitesse de retour à l'équilibre thermodynamique de la phase métastable tétragonale t' qui doit, d'après le diagramme de Scott [75SCO], évoluer vers un mélange composé de la phase tétragonale à faible teneur en yttrine t et de la phase cubique c. On peut en effet penser que moins le dépôt contient de phase t, susceptible de se transformer en phase monoclinique m au refroidissement, et moins il se désagrègera du fait de cette transformation de phase.

Les pièces d'une turbomachine n'étant pas soumises à des conditions isothermes, il est indispensable que les barrières thermiques adhèrent sur leurs substrats métalliques, même en cas de changement brusque de la température, comme ceux générés par le démarrage du moteur ou de simples changements de régime. Le test d'adhérence en cyclage thermique est un moyen bien adapté pour évaluer la résistance du revêtement à ces contraintes.

Enfin, la mesure de la conductivité thermique est aussi une donnée importante pour des dépôts de zircone yttrée partiellement stabilisée à usage de barrières thermiques. Elle permet d'évaluer la capacité de la barrière à faire écran au flux de chaleur, et donc, à protéger efficacement la pièce.

VII.1. STABILITÉ THERMIQUE DE LA MORPHOLOGIE DES DÉPÔTS

Pour chacune des températures de substrat, un unique échantillon, dont la concentration en yttrine est comprise entre 7 et 8 mole%YO_{1,5}, a été découpé en cinq parties. Ainsi, on exclut les variations éventuelles de morphologie qui peuvent exister d'un dépôt à l'autre. Quatre parties de l'échantillon ont été traitées pendant 100 heures, la dernière a été conservée brute de dépôt.

Quelle que soit la température de substrat, il est observé que la morphologie résultant du traitement thermique de 100 heures à 1100°C est sensiblement équivalente à celle obtenue par un traitement de seulement 2 heures à la même température. C'est un élément qui est intéressant pour la suite de l'étude des propriétés thermomécaniques de ces dépôts, car ce traitement court est précisément celui appliqué pour « stabiliser » les dépôts avant mesure de leur diffusivité thermique. Il a été observé en effet une meilleure reproductibilité des mesures suite à ce recuit.

VII.1.1. Évolution de la morphologie 500°C

Les traitements thermiques effectués à haute température ont des effets particulièrement néfastes sur l'intégrité de ce type de dépôt. Dès 1100°C, d'importantes fissures de l'ordre de 5 à 10 μm de large apparaissent au sein du dépôt, isolant des groupes de colonnes (Figure VII. 1). Les grains constituant ces dernières, très mal définis bruts de dépôt (Figure VI. 8), grossissent pour devenir aisément distinguables (Figure VII. 2 et Figure VII. 3).

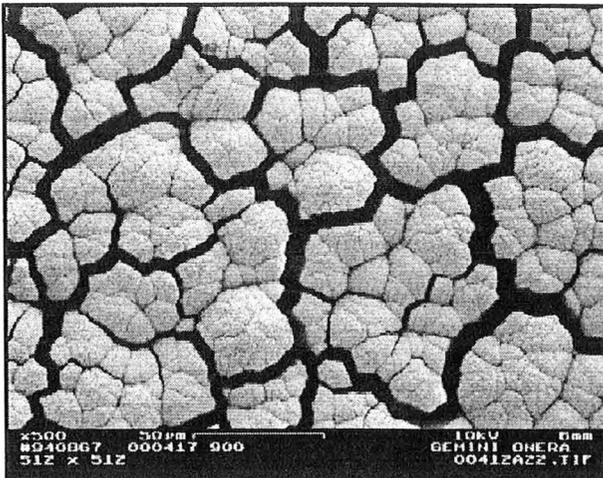


Figure VII. 1 : Surface d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1100°C.

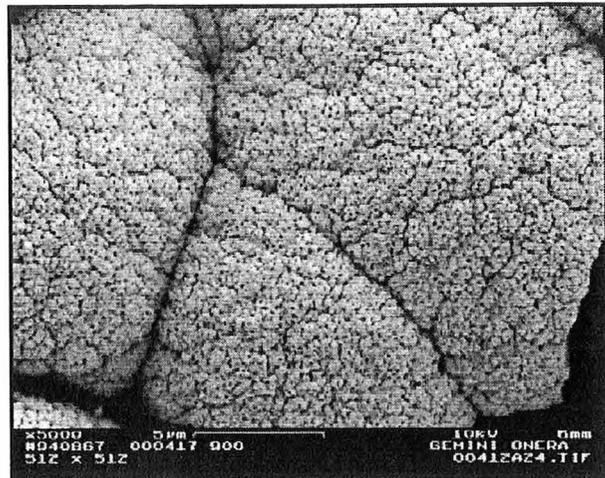


Figure VII. 2 : Détail de la surface d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1100°C, montrant l'apparition de grains et de pores au sein des colonnes.

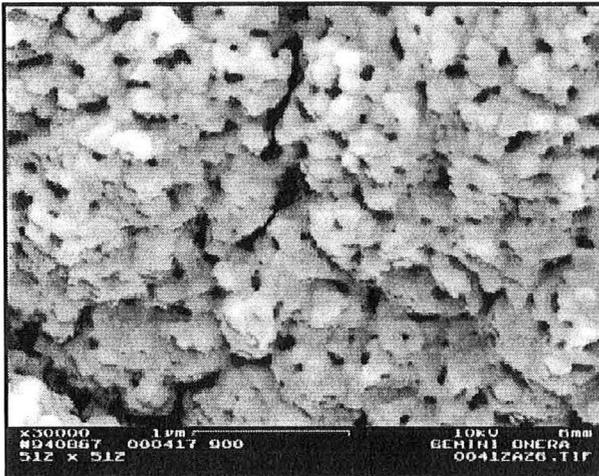


Figure VII. 3 : Détail des grains et de la porosité apparus au sein des colonnes lors d'un recuit de 100 h à 1100°C d'un dépôt 500°C.

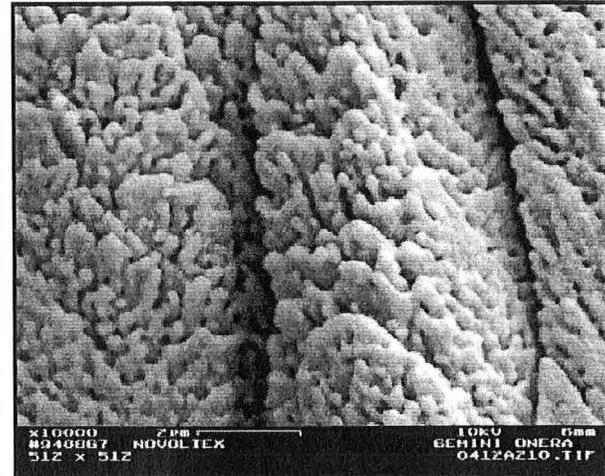


Figure VII. 4 : Détail de la surface latérale des colonnes d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1100°C.

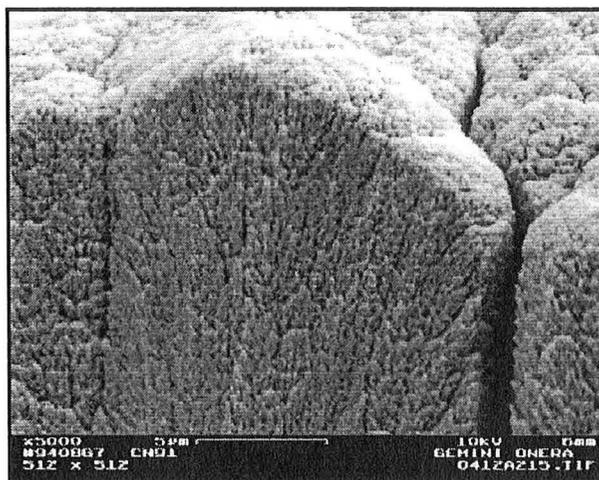


Figure VII. 5 : Fractographie d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1100°C montrant la répartition des pores dans les colonnes.

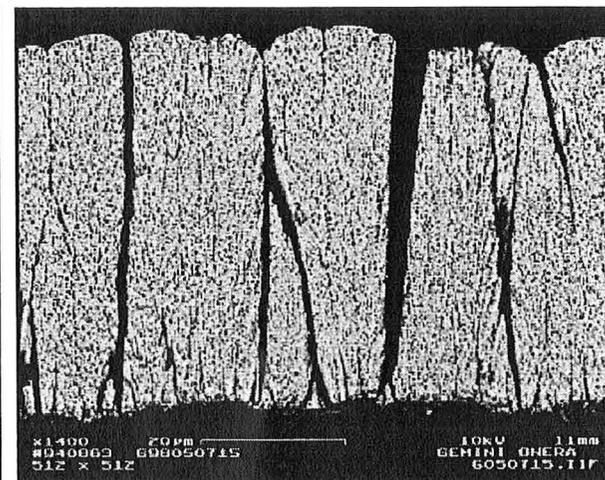


Figure VII. 6 : Section polie d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1100°C, montrant la répartition de la porosité au sein des colonnes.

Les barbules présentes en périphérie des colonnes brutes de dépôt ont aussi largement fritté (Figure VII. 3 et Figure VII. 4). Cependant, l'aspect fibreux des colonnes est conservé. On observe

aussi nettement la présence de pores de taille assez comparable à celle des grains de zircon qui ont coalescé au sein des colonnes (Figure VII. 5). Des coupes polies de ces dépôts traités ont montré que cette porosité intracolonnaire est répartie uniformément au sein des colonnes (Figure VII. 6).

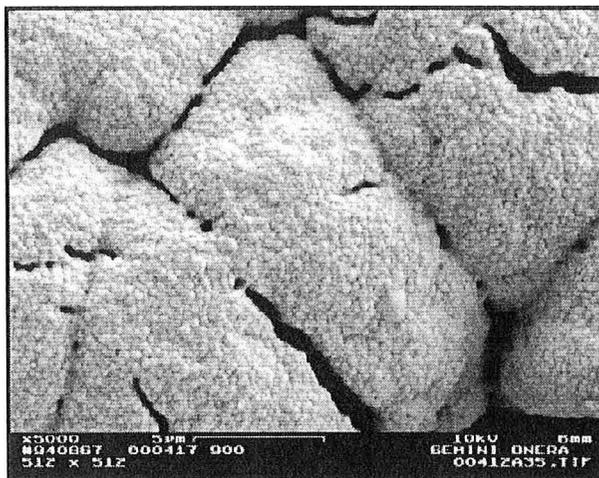


Figure VII. 7 : Détail de la surface d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1300°C, montrant des grains de l'ordre de 0,5 µm et l'absence de porosité au sein des colonnes.

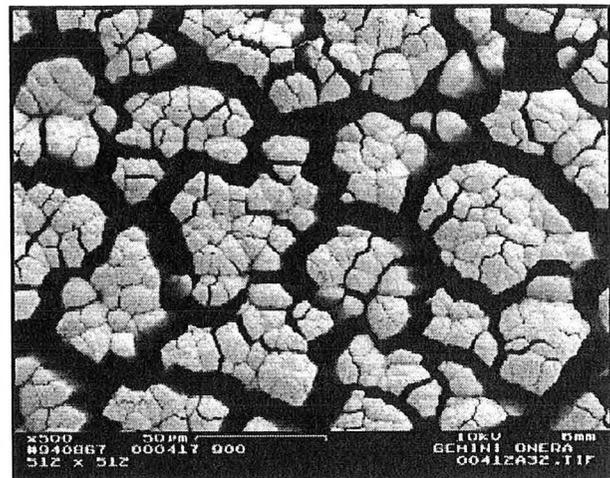


Figure VII. 8 : Surface d'un dépôt 500°C recuit 100 h à 1300°C.

Traitements thermiques	Taille approximative des grains (en µm)	Largeur approximative des fissures (en µm)
Brut de dépôt	<0,1	<1
1100°C (100 h)	0,1-0,2	2-7
1200°C (100 h)	0,2-0,3	3-12
1300°C (100 h)	0,5-1	3-15
1400°C (100 h)	1-2	3-15

Tableau VII. 1 : Évolution de la taille des grains composant les colonnes des dépôts 500°C et des espaces intercolonnaires avec les traitements thermiques [01PRE].

Bien évidemment, les traitements thermiques à plus haute température tendent encore à exagérer ce phénomène de frittage. Les barbules disparaissent en fait totalement après 100 heures à 1200°C. Le grossissement des grains et l'élargissement des fissures dans le dépôt sont particulièrement remarquables. Le Tableau VII. 1 résume l'évolution de la morphologie de ces dépôts avec la température de recuit [01PRE].

La microscopie MEB ne permet plus l'observation d'aucune porosité intracolonnaire après 100 heures à 1300°C, seules sont présentes quelques fissures au sein des amas de colonnes isolés par de larges fissures apparues dès le début du frittage (Figure VII. 7). L'aspect des colonnes est le même en surface comme en section : les colonnes se présentent sous forme d'agglomérat de grains de quelques micromètres de diamètre, un peu comme une poudre frittée. En section polie, aucun contraste de grains en forme de fibre n'a été mis en évidence au sein de colonnes. À plus haute température, la largeur des espaces intercolonnaires n'évolue plus (Figure VII. 8 et Tableau VII. 1). Après le traitement de 100 heures à 1400°C, on observe seulement une tendance supplémentaire à la réduction des fissures présentes dans les amas de colonnes.

On peut donc en conclure que le frittage des dépôts est achevé après 100 heures à 1300°C. Toute la porosité intracolonnaire a en fait été éliminée des colonnes, alors totalement densifiées.

Le cliché Figure VII. 8, au travers des importants espaces intercolonnaires créés entre les colonnes compactées par le frittage, donne une bonne idée de l'importante porosité enfermée à l'origine dans les dépôts 500°C. Au vu de la forme des colonnes (Figure VII. 6), on peut faire l'approximation que le cliché Figure VII. 8 est une coupe horizontale assez représentative de toute l'épaisseur du dépôt. La fraction surfacique des espaces intercolonnaires sur ce cliché atteint environ 50%, ce qui est à peu près la valeur de la porosité totale trouvée dans ces dépôts. Ceci confirme que les colonnes des dépôts 500°C traités pendant 100 heures à 1300°C sont effectivement denses.

VII.1.2. Évolution de la morphologie 700°C

Les dépôts élaborés à 700°C présentent une sensibilité aux traitements thermiques moins importante que les dépôts 500°C. Après 100 heures à 1100°C, on observe la présence d'espaces intercolonnaires non connectés qui tendent à diviser les colonnes en amas comme pour les dépôts 500°C (Figure VII. 9). Cependant, la largeur de ces fissures reste modeste, même après des traitements à haute température (Figure VII. 11 et Tableau VII. 2).

Traitements thermiques	Largeur approximative des plaquettes (en μm)	Largeur approximative des fissures (en μm)
Brut de dépôt	0,2-0,4	*
1100°C (100 h)	0,3-0,6	0,5-1
1200°C (100 h)	0,4-1	1-2
1300°C (100 h)	0,6-1	1-3
1400°C (100 h)	*	1-6

Tableau VII. 2 : Évolution de la largeur des colonnes composant les paquets formant les dépôts PECVD 700°C et des fissures dans le dépôt après traitements thermiques [01PRE].

Le frittage du dépôt PECVD 700°C n'est en fait vraiment perceptible qu'au niveau des colonnes formant les paquets (§ VI.1.2). En surface, les têtes de colonnes sous forme de plaquettes enchevêtrées ont tendance à s'émousser (Figure VII. 12), leur largeur à augmenter et leur nombre à se réduire (Figure VII. 10 et Figure VII. 12).

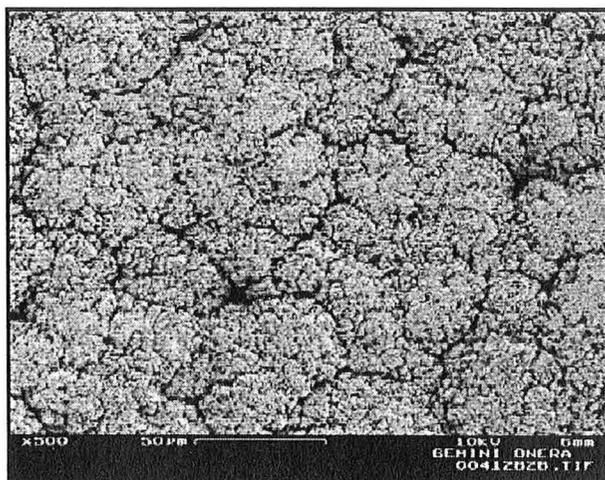


Figure VII. 9 : Surface d'un dépôt 700°C recuit 100 h à 1100°C, montrant quelques fissures naissantes.

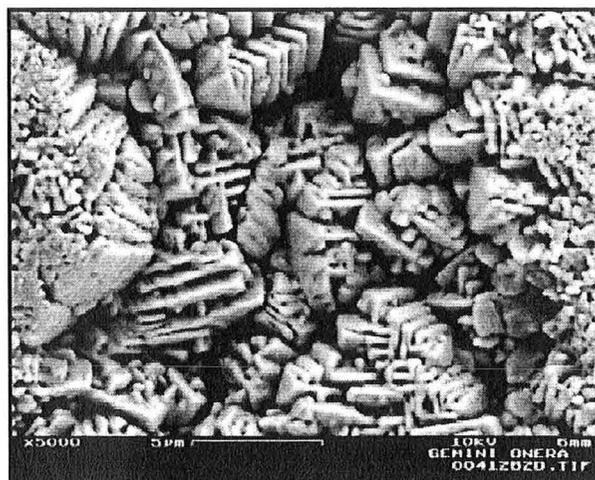


Figure VII. 10 : Détail de la surface d'un dépôt PECVD 700°C recuit 100 h à 1100°C, montrant la diminution du nombre global de plaquettes enchevêtrées.

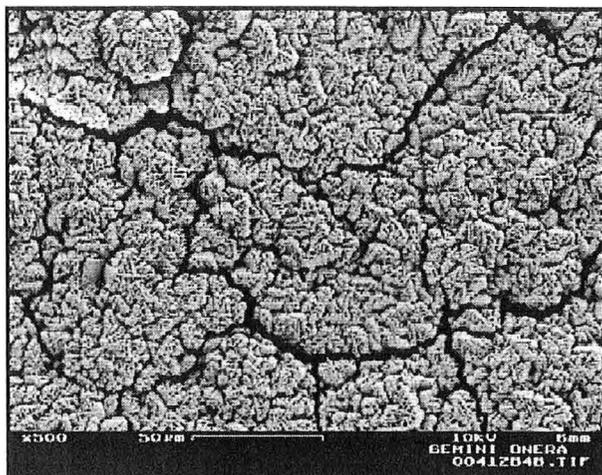


Figure VII. 11 : Surface d'un dépôt PECVD 700°C recuit 100 h à 1300°C, montrant les fissures se propageant entre des amas de paquets de colonnes.

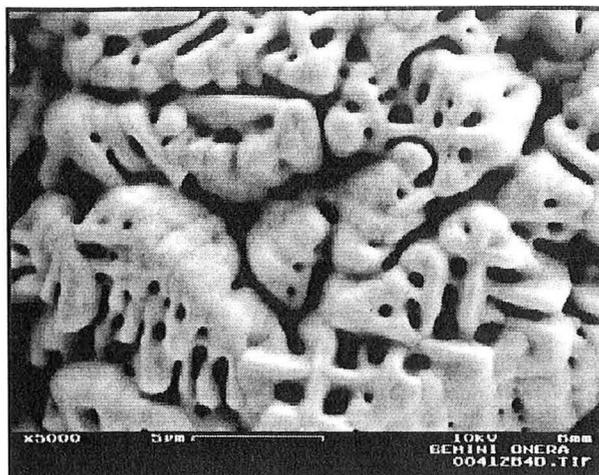


Figure VII. 12 : Détail de la surface d'un paquet de colonnes 700°C recuit 100 h à 1300°C, montrant la fusion des têtes de colonnes en plaquettes.

Comme pour les dépôts 500°C, les barbules en périphérie des colonnes subissent un frittage important. A peine mesurables pour les dépôts bruts (Figure VI. 13), elles apparaissent nettement après 100 heures à 1100°C (Figure VII. 13 et Figure VII. 14) sous forme de couronnes autour des colonnes. Il faut cependant attendre 100 heures à 1300°C pour les voir disparaître totalement de la périphérie de colonnes.

Le traitement de 100 heures à 1400°C endommage sévèrement les dépôts PECVD 700°C. En surface, les fissures y sont larges et connectées entre elles (Tableau VII. 2). Par ailleurs, il devient difficile de distinguer les têtes des colonnes (Figure VII. 15), l'aspect en plaquettes ayant totalement disparu. Pourtant, vus en coupe transversale (Figure VII. 16), les dépôts ont tout de même conservé leur aspect colonnaire.

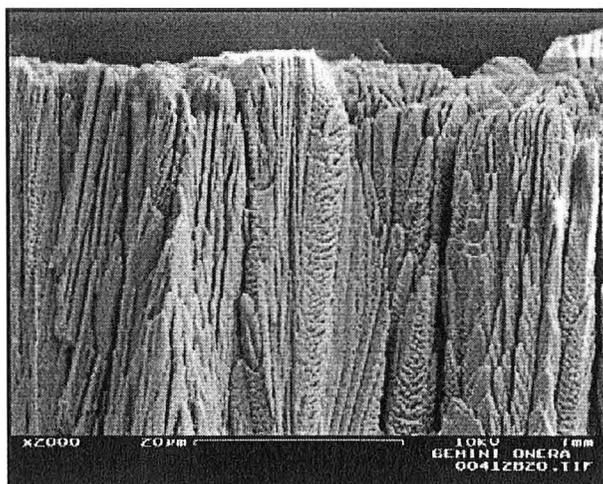


Figure VII. 13 : Fractographie d'un dépôt PECVD 700°C recuit 100 h à 1100°C montrant la répartition des pores dans les colonnes.

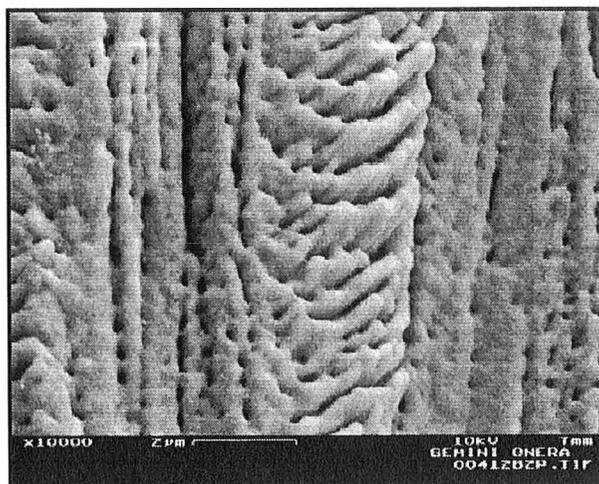


Figure VII. 14 : Détail de la surface des colonnes d'un dépôt PECVD 700°C recuit 100 h à 1100°C.

Un détail intéressant apparaît en outre sur ce dernier cliché : une pseudo-colonne a été fissurée lors des diverses manipulations et l'on observe nettement la présence de pores à l'intérieur. Cela signifie que les paquets de colonnes ne se densifient pas entièrement, mais enferment des pores polygonaux résultant des espaces intercolonnaires entre les fines colonnes. Les sections polies ont montré que ces pores étaient longitudinaux, s'étendant sur plusieurs dizaines de micromètres dans l'épaisseur du dépôt.

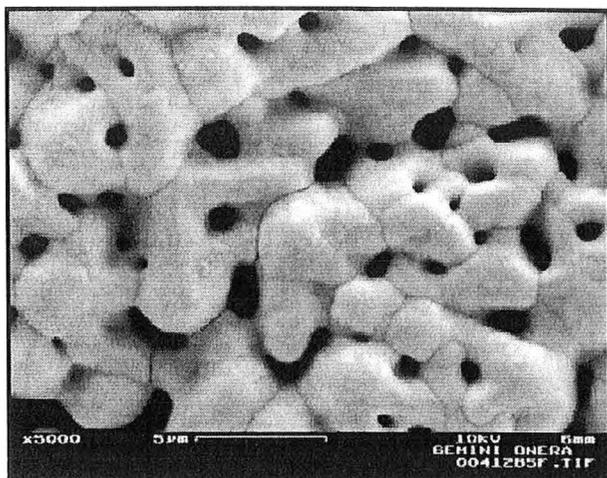


Figure VII. 15 : Détail de la surface d'un paquet de colonnes 700°C recuit 100 h à 1400°C.

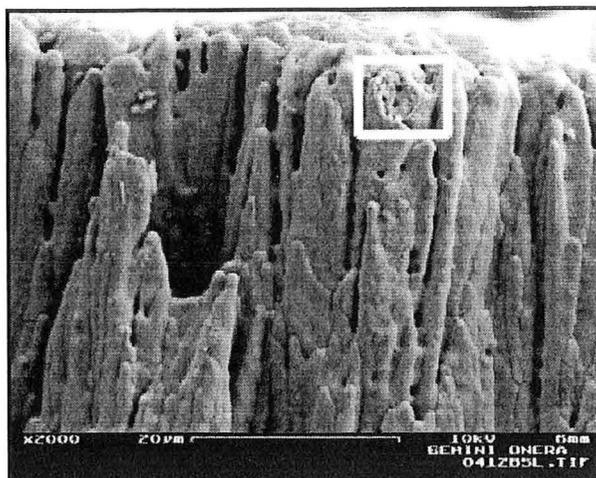


Figure VII. 16 : Fractographie d'un dépôt PECVD 700°C recuit 100 h à 1400°C, montrant l'intérieur d'une colonne contenant de la porosité enfermée.

VII.1.3. Évolution de la morphologie 900°C

La stabilité thermique des dépôts élaborés à 900°C est remarquable. Jusqu'à 1300°C, il n'est observé aucune fissure dans les dépôts. Si l'on compare le cliché Figure VII. 17 à celui de la Figure VI. 21, on constate qu'il n'existe pas de différences majeures entre le dépôt PECVD 900°C brut et après traitement thermique de 100 heures à 1300°C. L'aspect général des têtes de colonne est conservé, même si elles tendent à s'émousser quelque peu (Figure VII. 18) en comparaison des têtes de colonnes brutes d'élaboration (Figure VI. 23).

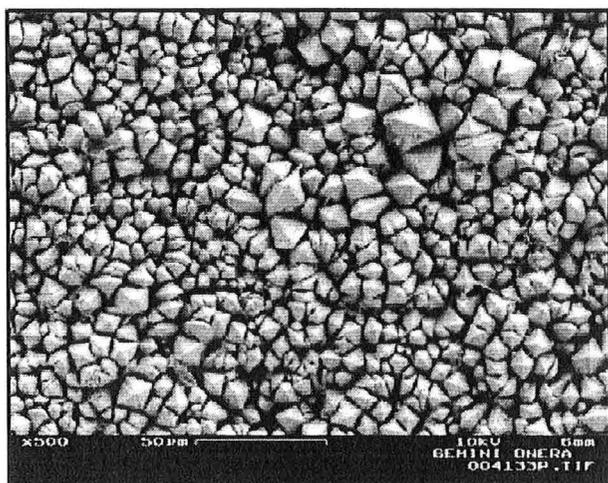


Figure VII. 17 : Surface d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 h à 1300°C.

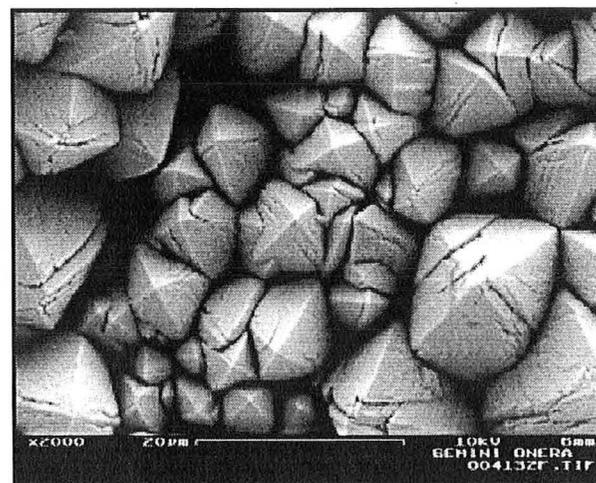


Figure VII. 18: Détail de la surface d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 h à 1100°C, montrant les têtes de colonnes.

Le cliché Figure VII. 19 présente la microstructure de la surface d'une colonne d'un dépôt élaboré à 900°C laissée libre suite à la perte par arrachage de sa voisine, les deux ayant crû ensemble, intimement accolées. On peut y observer un frittage sensible des barbules qui donne à la surface externe des colonnes un aspect assez proche de celles obtenues par EBPVD [00SCH].

Après 100 heures à 1300°C (Figure VII. 20), il est encore possible de trouver des traces de ces barbules, mais elles ont globalement presque totalement disparues. On remarque en outre qu'elles sont aussi à l'origine de pontages entre les colonnes, repérables aux traces de collage laissées après arrachage. Malgré un changement évident dans l'aspect de la périphérie des colonnes avec, comme pour les dépôts PECVD 700°C, une disparition systématique des anfractuosités et

aspérités, tout à fait caractéristique de l'importance du frittage subi, les colonnes restent relativement bien individualisées (Figure VII. 21 et Figure VII. 22) [OOPRE].

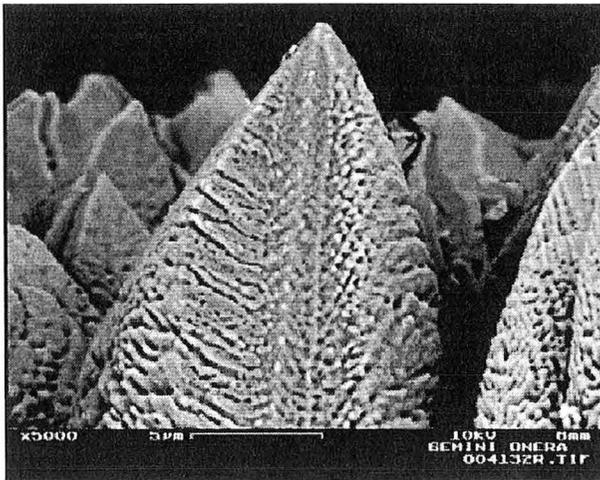


Figure VII. 19 : Détail d'une tête de colonne de dépôt PECVD 900°C recuit 100 heures à 1100°C, montrant les barbules frittées.

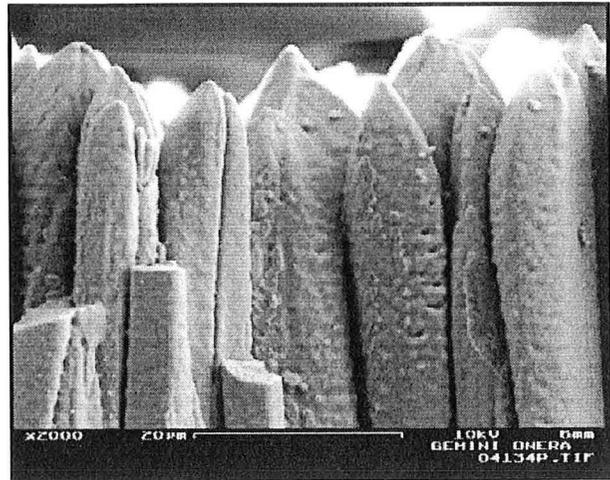


Figure VII. 20 : Détail de têtes de colonnes de dépôt PECVD 900°C recuit 100 heures à 1300°C, montrant les vestiges de barbules.

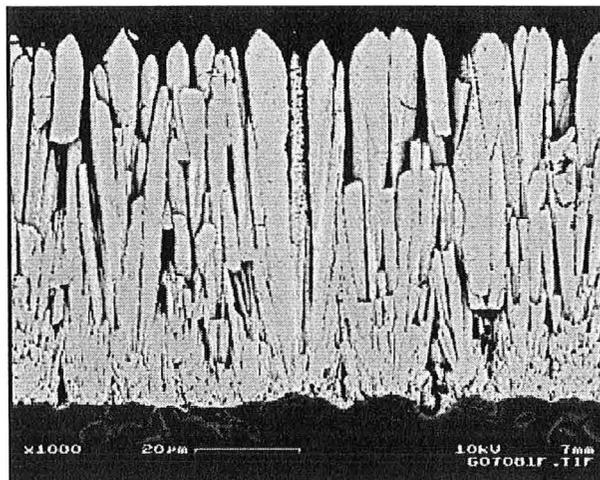


Figure VII. 21 : Section polie d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 heures à 1200°C.

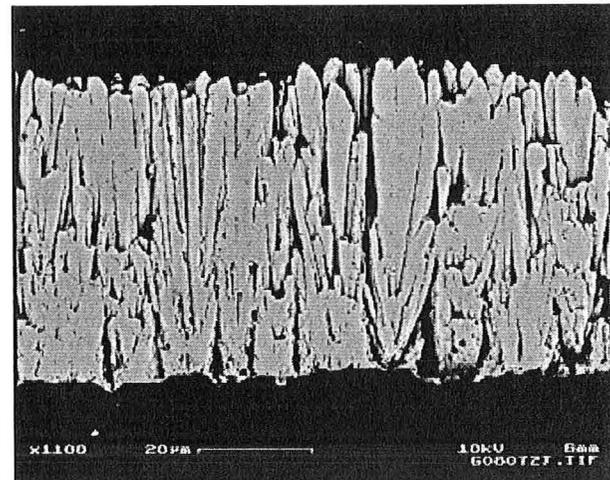


Figure VII. 22 : Section polie d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 heures à 1300°C [OOPRE].

Le traitement thermique à 1400°C se révèle pour ce type de dépôt aussi particulièrement néfaste. Les premières fissures dans le dépôt apparaissent après 100 heures (Figure VII. 23). Elles sont peu connectées entre elles, mais traduisent un changement profond dans la morphologie des dépôts élaborés à 900°C traités à cette température. Les colonnes ne présentent plus en effet de têtes facettées et pointues en surface, mais des grains agglomérés ensemble. Leur taille est inférieure au diamètre d'une tête de colonne, ce qui implique qu'il ne s'agit pas de simples têtes émoussées par le frittage (Figure VII. 24), mais de grains prenant naissance au sein même d'une colonne. Leur origine peut sans doute être expliquée par les défauts de croissance intégrés par les colonnes brutes de dépôt. Les pontages entre colonnes se trouvent aussi renforcés.

Vu sous cet angle, on pourrait penser que le frittage a totalement détruit la morphologie colonnaire. En fait, le frittage dans ce cas est tout de même nettement moins avancé que pour les dépôts élaborés à 700°C. On peut constater sur les fractographies (Figure VII. 25 et Figure VII. 26) que l'aspect colonnaire est parfaitement conservé.

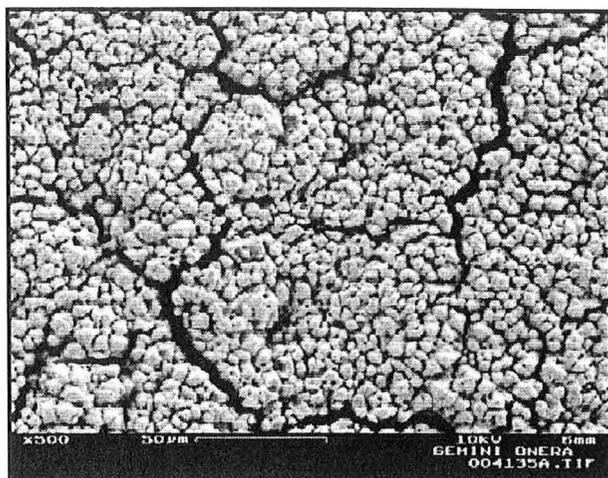


Figure VII. 23 : Surface d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 h à 1400°C.

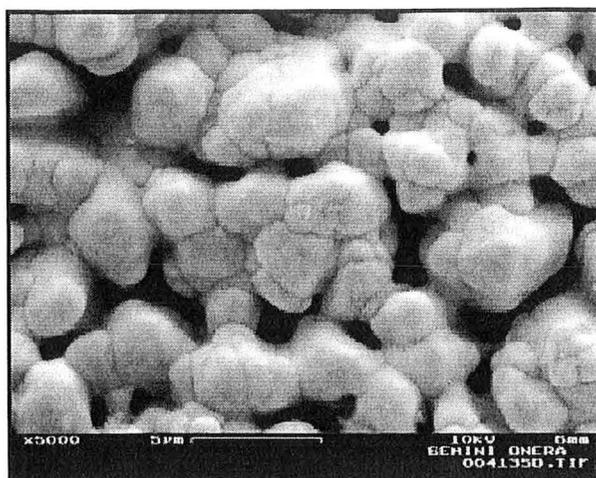


Figure VII. 24 : Détail de la surface d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 h à 1400°C, montrant l'absence des têtes de colonnes.

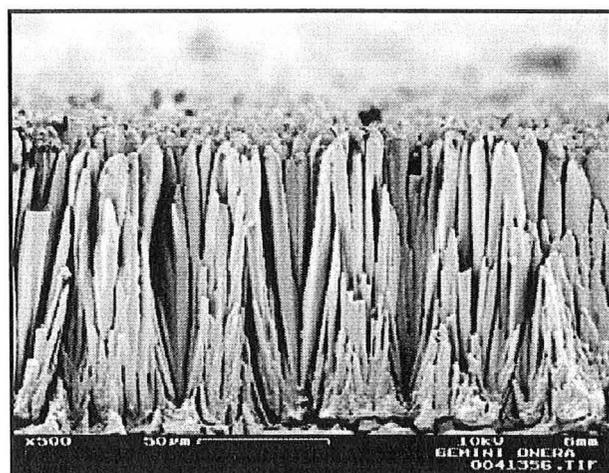


Figure VII. 25 : Fractographie d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 heures à 1400°C.

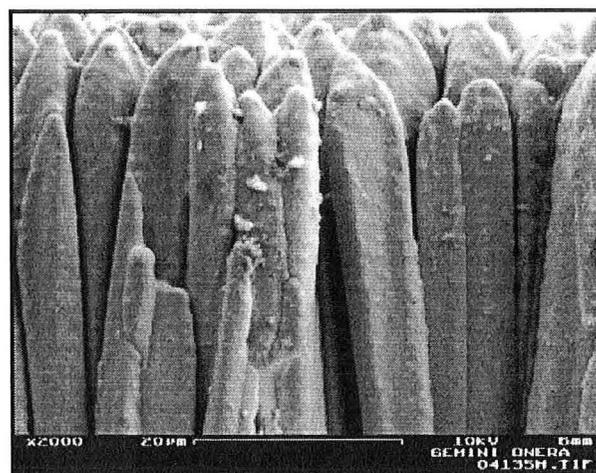


Figure VII. 26 : Détail de têtes de colonne de dépôt PECVD 900°C recuit 100 heures à 1400°C.

VII.2. DÉSTABILISATION DE LA PHASE T' À HAUTE TEMPÉRATURE

L'étude de la déstabilisation de la phase tétragonale t' par traitement thermique à haute température entre 1100°C et 1400°C a été réalisée par analyse radiocristallographique en désommant les pics de diffraction suivant la méthode décrite dans l'annexe II. Elle n'a été entreprise que pour les dépôts élaborés à 700°C et 900°C, obtenus sur substrat d'alumine Coors. Les dépôts élaborés à 500°C, quant à eux, ont montré par l'évolution rapide de leur morphologie au cours des différents recuits qu'ils étaient inadaptés aux applications à de telles températures. C'est pourquoi la même étude sur ce type de dépôt n'a pas été envisagée.

Pour l'examen de zones particulières ($\{111\}$, $\{200\}$ et $\{400\}$), le pas est réduit à 0,02° et le temps de comptage est considérablement augmenté jusqu'à 120 s selon l'importance de la texture que présente l'échantillon. La texture combinée à ce long temps de comptage implique que les diagrammes sont de bonne qualité dans la zone $\{400\}$ (peu de bruit de fond).

Il n'a pas été choisi de se débarrasser de la texture en pulvérisant les dépôts par exemple, car cela peut être source de nombreuses autres difficultés. Tout d'abord, il n'est absolument pas aisé de décoller un dépôt de zircone yttriée de bonne qualité d'un substrat en alumine, l'adhésion entre ces deux oxydes étant très bonne. Les quantités de matière déposée sont faibles et ne permet-

tent pas non plus d'envisager un broyage de l'ensemble, la poudre étant alors composée à 90% d'alumine α , ce qui n'aurait pas facilité l'interprétation des diagrammes DRX, au vu du nombre de pics engendrés par cet oxyde. De manière générale, tout traitement mécanique a été exclu pour ne pas induire de transformations de phase non caractéristiques du simple vieillissement thermique.

Enfin, l'avantage principal d'avoir étudié les dépôts sur leur substrat est que le même revêtement a pu servir pour tous les recuits à une même température, sans perte de matière suite aux nombreuses manipulations nécessaires.

La teneur en yttrine de ces dépôts n'est pas rigoureusement uniforme dans la zone irradiée par le faisceau de rayons X. Pour des dépôts à 6-7 mole%YO_{1,5}, l'écart maximal est de l'ordre de $\pm 0,5$ mole%YO_{1,5} (vérification faite à la microsonde).

Avec notre appareillage, le rapport signal/bruit rend impossible la simulation des pics des phases dont la fraction molaire dans le dépôt est inférieure à environ 2%. Aussi, quand manifestement nous observons un faible signal, mais qu'il n'est pas possible d'intégrer ces pics au calcul, la présence de la phase correspondante est indiquée sans indication de paramètre de maille.

VII.2.1. Phases en présence dans les dépôts PECVD 700°C

L'étude a été réalisée sur des échantillons élaborés par paire. Les échantillons traités à 1100°C et 1200°C, d'une part, et à 1300°C et 1400°C, d'autre part, ont été en effet préparés au cours du même processus de dépôt. Ils sont en conséquence rigoureusement identiques (vérification faite par comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X). À la fin de chaque traitement, les échantillons ont tous été trempés à l'air.

Les échantillons bruts utilisés pour les traitements thermiques à 1100°C et 1200°C présentent une concentration en yttrine de l'ordre de $6,0 \pm 0,5$ mole%YO_{1,5}. Pour les traitements à 1300°C et 1400°C, la teneur est légèrement plus élevée : $6,5 \pm 0,5$ mole%YO_{1,5}.

VII.2.1.1. Traitement isotherme à 1100°C

Après le premier traitement de 125 heures réalisé à 1100°C, on observe un net décalage du pic (400) t' de $0,1^\circ(2\theta)$ vers les grands angles. Ensuite, la position de celui-ci évolue peu (Figure VII. 27). En outre, on observe nettement l'apparition de pics de faible intensité (004) t et (400) t , caractéristiques de la phase tétragonale transformable t , et d'un pic situé entre (004) t' et (400) t' , attribué pour l'instant à la phase cubique conformément au diagramme de phase de Scott [75SCO]. Sa nature sera discutée au paragraphe VII.3.2.

Le Tableau VII. 3 résume les phases en présence et les paramètres de maille a calculé pour chacune d'elle.

Quel que soit le traitement thermique, on observe nettement le doublet dû aux raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre pour (400) t' . L'observation de ce dédoublement est caractéristique des domaines diffractants de grande taille dans ces dépôts (§ VI.2.2). Les autres pics, dans leur ensemble, sont larges, et ne présentent pas ce dédoublement ce qui traduit la finesse des cristallites des phases t et c précipitant dans la matrice t' . Même après 1000 h à 1100°C, aucun pic attribuable à la phase monoclinique n'a été observé.

À cette température de traitement, la déstabilisation de la phase tétragonale t' est assez lente et loin d'être achevée au bout de 1000 heures. On devine le pic (400) c , mais il reste encore assez faible.

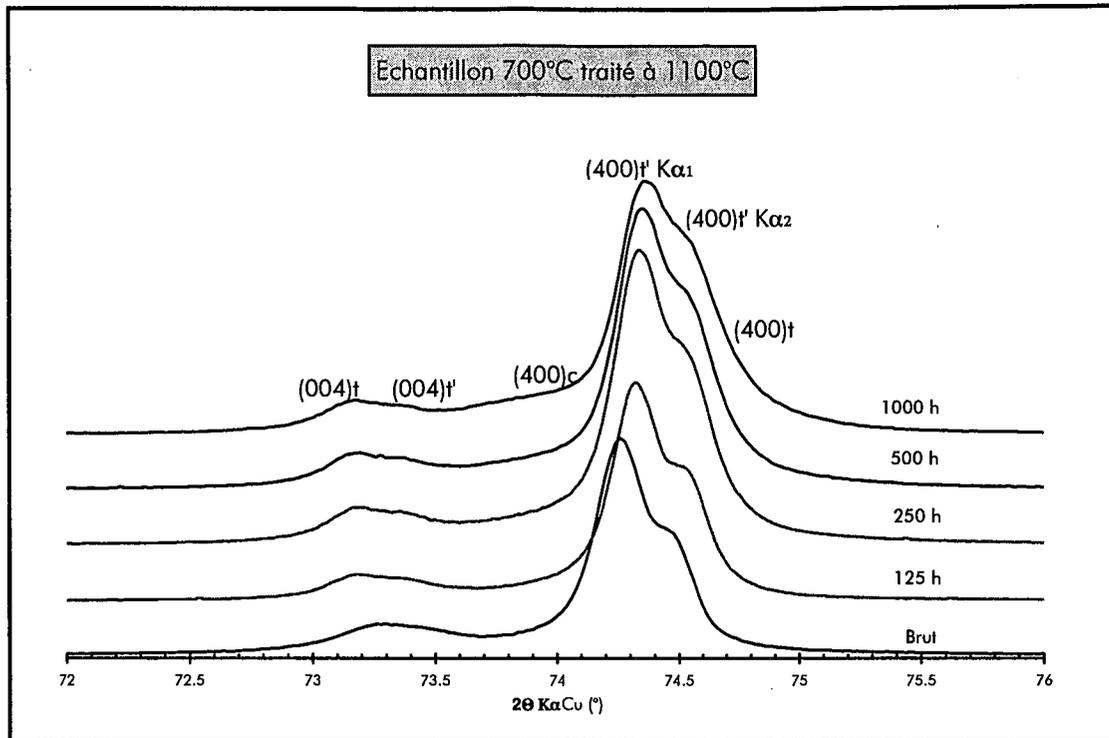


Figure VII. 27 : Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 700°C de zircone yttrée à 6 mole%YO_{1,5} traité pendant 125 h, 250 h, 500 h et 1000 h à 1100°C.

Durée du recuit (en h)	Phase observée	Paramètre de maille a mesuré (en nm) $\pm 0,0001$
0	t'	0,5105
125	t'	0,5100
	t	-
	c	-
250	t'	0,5099
	t	-
	c	-
500	t'	0,5099
	t	0,5085
	c	0,5130
1000	t'	0,5098
	t	0,5088
	c	0,5131

Tableau VII. 3 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 700°C à 6 mole%YO_{1,5} traité pendant 125 h, 250 h, 500 h et 1000 h à 1100°C.

VII.2.1.2. Traitement isotherme à 1200°C

L'important décalage de la position angulaire du pic (400)t' est aussi observée suite au premier traitement de 100 heures (Figure VII. 28). Comme, il s'agit d'un dépôt identique à celui utilisé pour les traitements à 1100°C, nous avons la confirmation qu'il ne s'agissait pas d'une erreur expérimentale, mais bien d'une caractéristique des dépôts traités à 1100°C et 1200°C.

La largeur des pics des phases t et c est importante pour toutes les durées de traitement, comme à 1100°C. Les domaines diffractants sont donc de petite taille. Il apparaît ainsi qu'à des

températures aussi basses la diffusivité en volume des espèces est trop faible pour permettre la formation de précipités de grande taille.

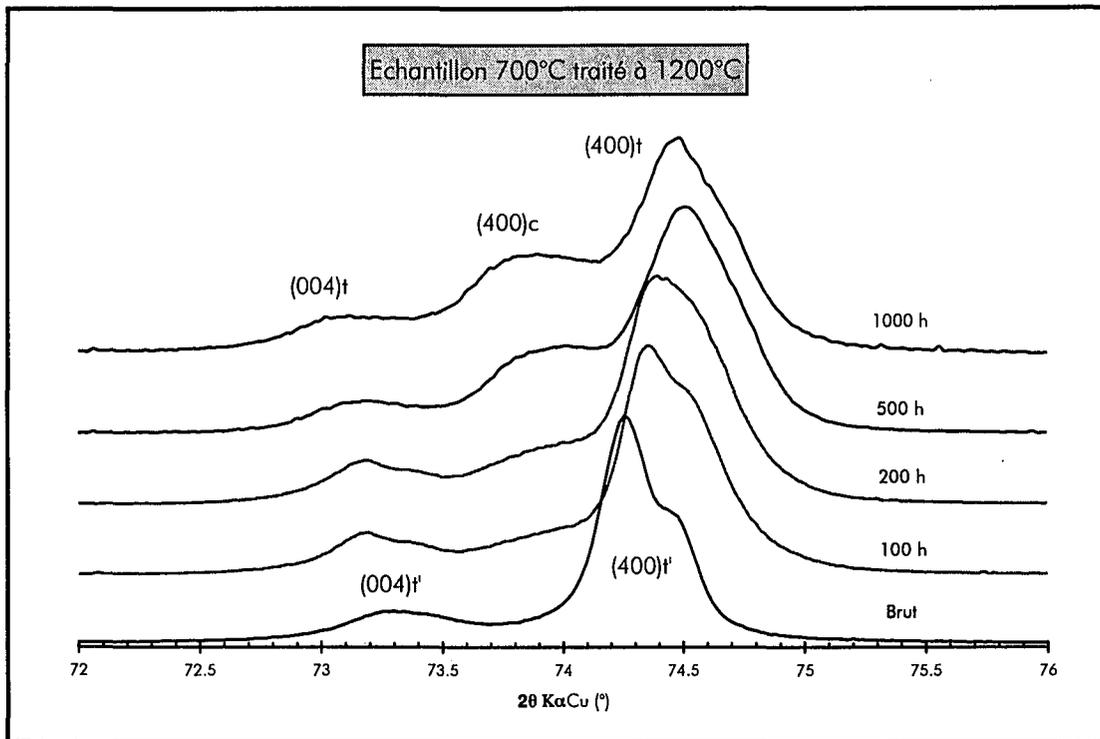


Figure VII. 28: Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 700°C de zircone yttrée à 6 mole%YO_{1,5} traité pendant 100 h, 200 h, 500 h et 1000 h à 1200°C.

Durée du recuit (en h)	Phase observée	Paramètre de maille a mesuré (en nm) $\pm 0,0001$
0	t'	0,5105
100	t'	0,5099
	t	0,5094
	c	0,5130
200	t'	0,5098
	t	0,5094
	c	0,5129
500	t'	0,5099
	t	0,5090
	c	0,5126
1000	t	0,5093
	c	0,5131

Tableau VII. 4 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 700°C 6 mole%YO_{1,5} traité pendant 100 h, 200 h, 500 h et 1000 h à 1200°C.

D'une manière générale, cette largeur importante des pics nuit à leur positionnement précis par désomation numérique. Même si les solutions déterminées par l'algorithme sont reproductibles, il n'en reste pas moins que des pics larges et de faible intensité seront moins bien positionner que des pics intenses. Aussi, il est accordé plus de confiance aux paramètres de maille calculés pour le dernier recuit (Tableau VII. 4).

Après 1000 heures de traitement à 1200°C, on n'observe plus de phase tétragonale t'. Seules les phases t et c prévues par le diagramme de phase à cette température sont présentes. Comme par ailleurs aucun pic attribuable à la phase monoclinique n'a été mis en évidence, la trempe subie par les échantillons semble donc suffisamment rapide pour figer uniquement les phases hautes températures.

La déstabilisation de la phase t' est achevée au bout de 1000 heures à 1200°C. D'après les diagrammes de diffraction DRX, la situation observée après 100 heures de traitement à 1200°C est assez similaire à celle atteinte au bout de 1000 heures à 1100°C. On peut raisonnablement en déduire que la cinétique de déstabilisation est à peu près 10 fois plus importante à 1200°C qu'à 1100°C.

VII.2.1.3. Traitement isotherme à 1300°C

Pour ce dépôt, il est aussi observé un net décalage dans les positions du pic (400)t' avant et après le premier recuit (Figure VII. 29 et Tableau VII. 5).

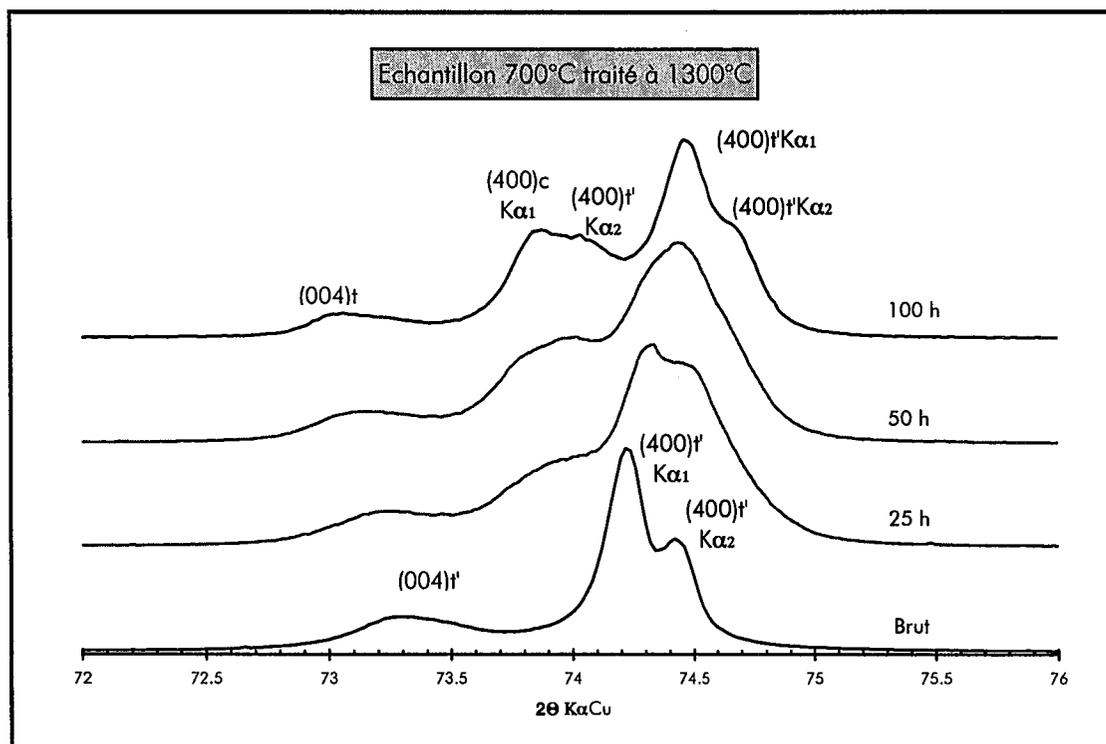


Figure VII. 29: Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 700°C de zircone yttrée à 6,5 mole%YO_{1,5} traité pendant 25 h, 50 h et 100 h à 1300°C.

À cette température de traitement, les paramètres de maille calculés sont plus précis que pour les recuits à plus basses températures, car les pics sont bien mieux résolus et les intensités relatives de pics sont proches. Dès 25 heures de traitement, le positionnement du pic (400)c est aisé. La cinétique de retour à l'équilibre à 1300°C est donc nettement plus rapide en comparaison du traitement isotherme à 1200°C, les diagrammes relevés respectivement au bout de 100 h et 1000 h étant assez similaires.

Une très faible quantité de phase monoclinique est présente dans le dépôt traité 100 heures.

Durée du recuit (en h)	Phase observée	Paramètre de maille a mesuré (en nm) $\pm 0,0001$
0	t'	0,5107
25	t'	0,5102
	t	0,5095
	c	0,5126
50	t'	0,5101
	t	0,5093
	c	0,5127
100	t'	0,5102
	t	0,5092
	c	0,5125
	m	-

Tableau VII. 5 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 700°C à 6,5 mole%YO_{1,5} traité pendant 25 h, 50 h et 100 h à 1300°C.

VII.2.1.4. Traitement isotherme à 1400°C

La déstabilisation de la phase t' est encore plus rapide qu'à 1300°C. Après 20 heures seulement, on observe un pic de phase cubique (400)c très intense (Figure VII. 30). La phase tétragonale t' est alors devenue minoritaire au vu de la faible intensité du pic (400)t'.

Au cours des recuits suivants, le pic (400)c s'affirme même au point que l'on distingue le dédoublement dû aux raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre. Pour tous les autres traitements à plus basse température, ces pics étaient demeurés plutôt larges. Ceci implique que les grains cubiques sont de plus grande taille. Le dépouillement numérique des diagrammes fait apparaître un net décalage du pic (400)t' vers les petits angles par rapport à sa position initiale suite aux premiers traitements (Tableau VII. 6), correspondant à une augmentation de 0,001 nm du paramètre a .

Cette augmentation a en fait pour origine un mauvais positionnement du pic (400)t' par la simulation numérique. En effet, dès le premier traitement thermique, la fraction molaire de cette phase chute dans de fortes proportions pour devenir très minoritaire. Sur la Figure VII. 30, on observe que la position originale du pic (400)t' brut de dépôt est précisément entre le pic (400)c et le pic (400)t, très intenses. La concavité marquée entre ces deux pics ne permet pas à la simulation de converger vers une solution laissant le pic (400)t' à sa position initiale. Il a tendance à « glisser » du côté du pic (400)c, car il est un peu moins intense que le pic (400)t.

La raison du décalage angulaire progressif du pic (400)t' avec la durée croissante des traitements est donc propre au calcul itératif : selon les valeurs initiales des positions de chaque pic, de sa largeur et de son intensité (imposées par l'expérimentateur), il existe, lors des premières itérations, de fortes fluctuations dans les positions calculées des pics. Dans ce cas, la simulation numérique est mise en défaut : la position calculée du pic (400)t' s'écarte de la réalité.

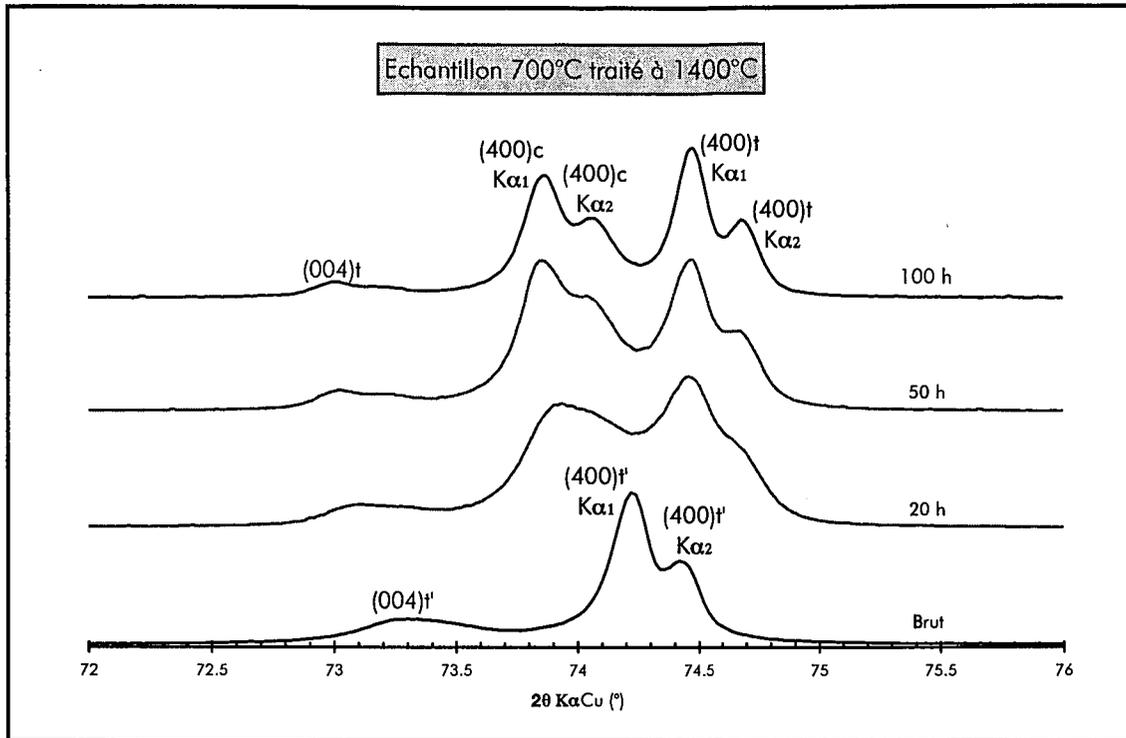


Figure VII. 30: Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 700°C de zircone yttrée à 6,5 mole%YO_{1,5} traité pendant 20 h, 50 h et 100 h à 1400°C.

Durée du recuit (en h)	Phase observée	Paramètre de maille a mesuré (en nm) ±0,0001
0	t'	0,5107
20	t'	0,5116
	t	0,5093
	c	0,5127
50	t'	0,5114
	t	0,5092
	c	0,5128
100	t'	0,5115
	t	0,5092
	c	0,5127

Tableau VII. 6 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 700°C à 6,5 mole%YO_{1,5} traité pendant 20 h, 50 h et 100 h à 1400°C.

En conclusion, les paramètres de maille a calculés pour cette phase t' sont assez peu réalistes, ils ont été reportés dans le Tableau VII. 6 à titre indicatif.

VII.2.2. Phases en présence dans les dépôts PECVD 900°C

Comme pour l'étude des dépôts PECVD 700°C, les échantillons bruts utilisés pour les traitements thermiques à 1300°C et 1400°C sont identiques et présentent une concentration en yttrine comprise entre 6,5 et 7,0 ± 0,5 mole%YO_{1,5}. Pour les traitements à 1100°C et 1200°C, Les échantillons ne sont pas issus du même processus de dépôt, mais leur teneur est comparable : 6,0 ± 0,5 mole%YO_{1,5}. Les échantillons ont été trempés à l'air à la fin de chaque traitement thermique.

VII.2.2.1. Traitement isotherme à 1100°C

On remarque sur ces diagrammes (Figure VII. 31), l'importante texture que présente ce type de dépôt, caractérisée par la très faible intensité du pic $(004)t'$ en comparaison de celle du pic $(400)t'$, propriété déjà rapportée au § VI.2.1.

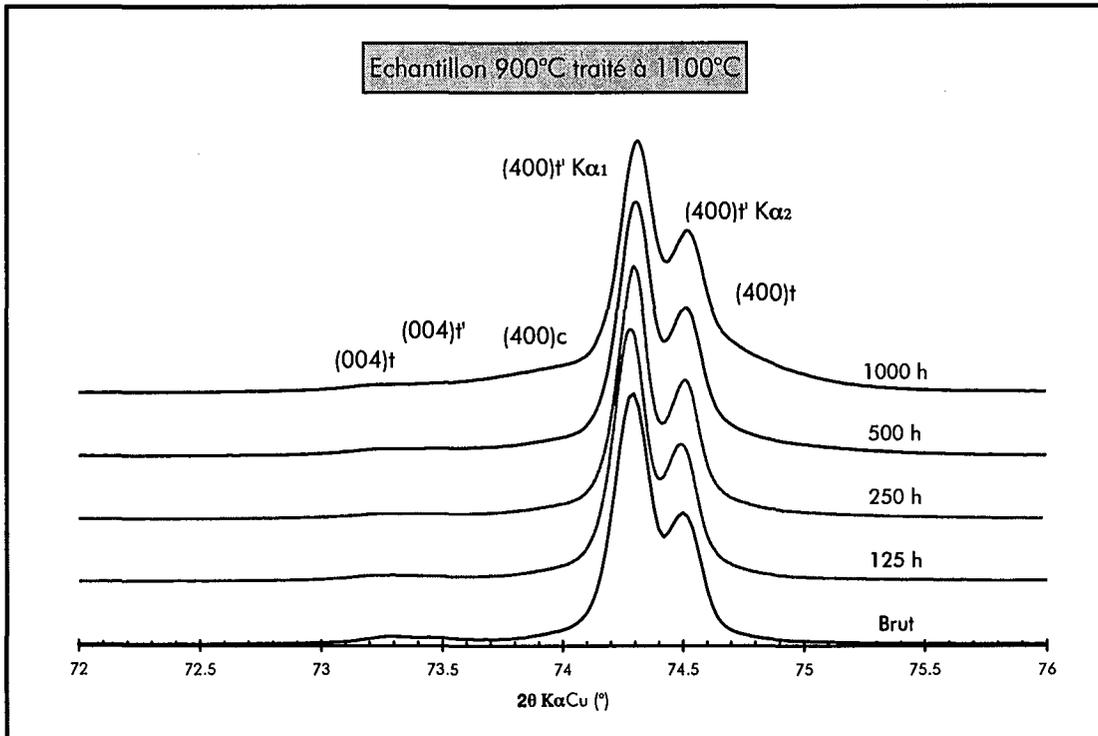


Figure VII. 31: Diagrammes DRX relevés dans la zone $\{400\}$ pour un dépôt PECVD 900°C de zircone yttrée à 6 mole%YO_{1,5} traité pendant 125 h, 250 h, 500 h et 1000 h à 1100°C.

Durée du recuit (en h)	Phase observée	Paramètre de maille a mesuré (en nm) $\pm 0,0001$
0	t'	0,5103
	t	-
	c	-
125	t'	0,5103
	t	0,5091
	c	0,5122
250	t'	0,5101
	t	0,5090
	c	0,5120
500	t'	0,5102
	t	0,5090
	c	0,5125
1000	t'	0,5101
	t	0,5090
	c	0,5126

Tableau VII. 7 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 900°C à 6 mole%YO_{1,5} traité pendant 125 h, 250 h, 500 h et 1000 h à 1100°C.

Avant traitement, le revêtement n'était pas rigoureusement monophasé, mais contenait une très faible quantité de phases t et c. Leur présence certaine a été mise en évidence mais, par contre, il n'a pas été possible de calculer un quelconque paramètre de maille.

De même, la faible intensité et la largeur importante des pics (400)t et (400)c rendent leur positionnement délicat pour les deux premiers recuits (Tableau VII. 7). Les paramètres de maille a calculés sont vraisemblablement entachés d'erreurs. Ils sont donc uniquement reportés à titre indicatif.

Comme pour les dépôts élaborés à 700°C, l'apparition des phases t et c est lente à cette température. En revanche, on note, à la différence des échantillons 700°C, que la position angulaire du pic (400)t' ne change pas après le premier recuit.

VII.2.2.2. Traitement isotherme à 1200°C

Comme pour le traitement à 1100°C, l'échantillon contenait une légère fraction molaire de phase cubique. On ne constate pas non plus de décalage angulaire important dans la position du pic (400)t' après le premier recuit (Figure VII. 32).

On note que le positionnement du pic (400)c après le traitement de 100 heures est particulièrement mauvais au vu de la valeur du paramètre de maille a calculée (Tableau VII. 8), très inférieure à celle obtenue suite aux autres recuits.

En comparaison avec les dépôts PECVD 700°C, les dépôts PECVD 900°C semblent se déstabiliser un peu moins vite à 1200°C. Le retour à l'équilibre thermodynamique n'est pas totalement achevé après 1000 heures. La phase monoclinique n'a pas été décelée au cours de ces traitements.

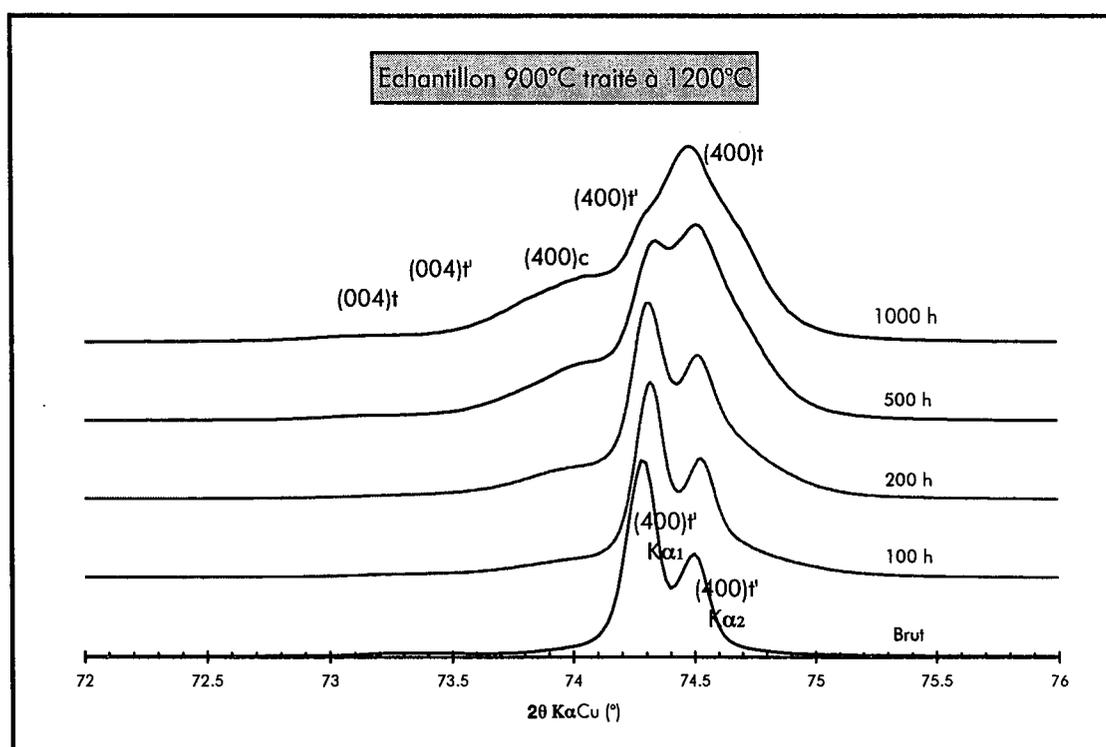


Figure VII. 32: Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 900°C de zircone yttrée à 6 mole%YO_{1,5} traité pendant 100 h, 200 h, 500 h et 1000 h à 1200°C [01DRA].

Durée du recuit (en h)	Phase observée	Paramètre de maille a mesuré (en nm) $\pm 0,0001$
0	t'	0,5103
	c	-
100	t'	0,5101
	t	0,5092
	c	0,5115
200	t'	0,5102
	t	0,5093
	c	0,5126
500	t'	0,5101
	t	0,5091
	c	0,5121
1000	t'	-
	t	0,5092
	c	0,5126

Tableau VII. 8 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 900°C à 6 mole%YO_{1,5} traité pendant 100 h, 200 h, 500 h et 1000 h à 1200°C.

VII.2.2.3. Traitement isotherme à 1300°C

Comme pour les dépôts élaborés à 700°C, la vitesse de déstabilisation est environ un ordre de grandeur plus rapide à 1300°C qu'à 1200°C (Figure VII. 33 et Tableau VII. 9).

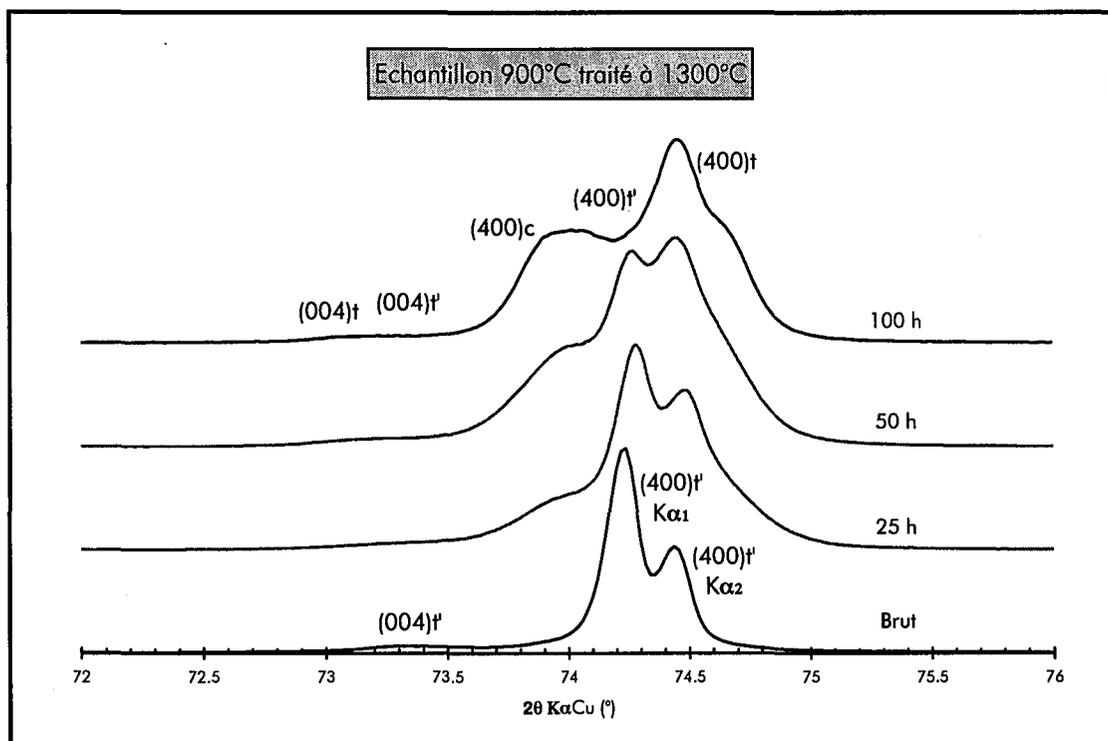


Figure VII. 33: Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 900°C de zircone yttrée à 7 mole%YO_{1,5} traité pendant 25 h, 50 h et 100 h à 1300°C.

Durée du recuit (en h)	Phase observée	Paramètre de maille a mesuré (en nm) $\pm 0,0001$
0	t'	0,5106
25	t'	0,5104
	t	0,5095
	c	0,5124
50	t'	0,5105
	t	0,5095
	c	0,5122
100	t'	-
	t	0,5093
	c	0,5122

Tableau VII. 9 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 900°C à 7 mole%YO_{1,5} traité pendant 25 h, 50 h et 100 h à 1300°C.

VII.2.2.4. Traitement isotherme à 1400°C

Comme pour les recuits à 1400°C sur les dépôts PECVD 700°C, l'intensité des pics (400)t et (400)c est très forte dès le premier traitement de 20 heures (Figure VII. 34 et Tableau VII. 10). Les pics sont fins et résolus ce qui implique que les domaines diffractants sont de taille plus importante que pour les autres températures de recuit. Ils permettent de bien positionner les pics et, donc, de calculer des teneurs en yttrine reflétant certainement mieux la réalité que les résultats obtenus avec les traitements à plus basses températures.

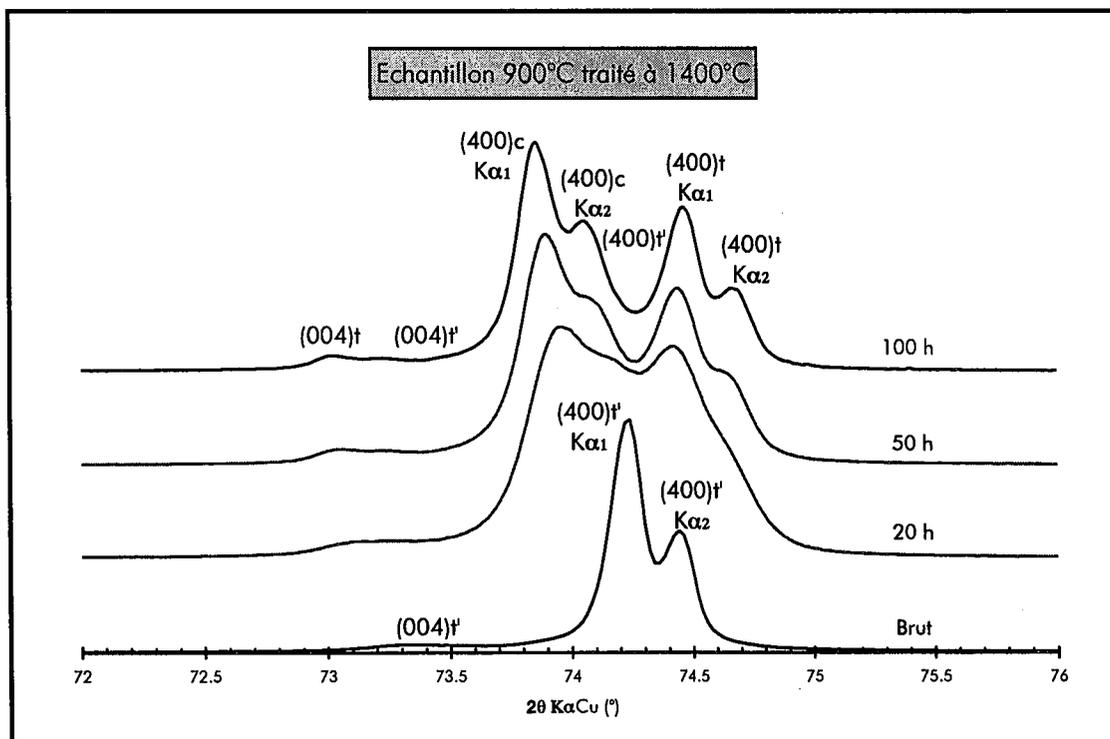


Figure VII. 34: Diagrammes DRX relevés dans la zone {400} pour un dépôt PECVD 900°C de zircone yttriée à 7 mole%YO_{1,5} traité pendant 20 h, 50 h et 100 h à 1400°C.

Durée du recuit (en h)	Phase observée	Paramètre de maille a mesuré (en nm) $\pm 0,0001$
0	t'	0,5106
20	t'	0,5110
	t	0,5094
	c	0,5124
50	t'	0,5115
	t	0,5094
	c	0,5126
100	t'	-
	t	0,5090
	c	0,5128

Tableau VII. 10 : Phases en présence et paramètres de maille dans un dépôt PECVD 900°C à 7 mole%YO_{1,5} traité pendant 20 h, 50 h et 100 h à 1300°C.

Seule la position du pic (400)t' est mal évaluée par la simulation numérique du fait de sa faible fraction molaire et de sa position angulaire. L'explication est identique à celle donnée au paragraphe VII.2.1.4.

VII.3. SYNTHÈSE SUR LA STABILITÉ THERMIQUE DES DÉPÔTS

VII.3.1. Stabilité des morphologies et évolution de la porosité

L'étude de l'évolution de la morphologie des dépôts 500°C confirme ce qui avait été observé sur les dépôts bruts. Les colonnes sont constituées de grains fins et allongés tels des fibres que les traitements thermiques révèlent très bien. L'importante porosité fermée, que les traitements thermiques font coalescer, est répartie uniformément dans les colonnes, induisant une grande sensibilité de cette morphologie vis-à-vis des recuits (pour $T \geq 1100^\circ\text{C}$). Ce type de dépôt est donc inadapté à des applications de type « barrières thermiques ».

L'aspect général des colonnes des dépôts élaborés à 700°C se trouve aussi affecté par les traitements thermiques, mais la structure colonnaire du dépôt se conserve même à haute température. Malgré l'enchevêtrement intime des fines colonnes, la porosité intercolonnaire ne se résorbe pas au sein d'un paquet. On observe l'ouverture de larges fissures dans les dépôts que lorsque le frittage des colonnes formant un paquet est important, comme pour les traitements à 1400°C par exemple. Tout ceci confirme que les fines colonnes sont denses, ce que suggèrent aussi les mesures de porosité sur dépôts bruts (porosité fermée ε_f faible).

Les dépôts PECVD 900°C, quant à eux, restent particulièrement insensibles au vieillissement thermique. Il faut les traiter à plus de 1300°C pour détecter les premières fissures dans le revêtement. Pourtant, l'étude cristallographique a montré qu'un traitement thermique de 100 heures à 1300°C induit d'importantes transformations au sein du revêtement. Aussi, pour que celles-ci prennent place sans que l'aspect des colonnes en soit affecté, est-il nécessaire que les colonnes soient très denses, ce qui corrobore les conclusions tirées de l'étude des dépôts bruts : chaque colonne est constituée d'un seul et unique grain (§ VI.5.1).

La comparaison avec des dépôts de zircone yttrée partiellement stabilisée élaborés par EBPVD à 950°C est plutôt en faveur des dépôts PECVD 900°C [00MEV]. Il semble en effet que la

morphologie colonnaire de ces derniers résiste globalement mieux au frittage subi à haute température (1100°C à 1400°C). Les colonnes de dépôts EBPVD frittent entre elles nettement plus rapidement. Une explication possible à ce phénomène tient dans la grande pureté des dépôts élaborés par PECVD qui, contrairement aux dépôts EBPVD, ne sont pas susceptibles de contenir d'autres oxydes pouvant jouer le rôle de fondants. Les lingots de céramique devant être évaporés dans le réacteur EBPVD sont en effet fabriqués à partir de poudres de zircone yttrée industrielles qui ne sont vraisemblablement pas aussi pures.

Il a aussi été observé que les espaces intercolonnaires des dépôts EBPVD sont moins larges que pour les dépôts PECVD, caractéristique sans doute à l'origine de la plus forte porosité de ces derniers. Les colonnes des dépôts EBPVD étant plus proches les unes des autres, elles devraient avoir tendance à fritter plus facilement.

Il a été procédé à la mesure de la porosité par la méthode des trois pesées sur ces deux dernières morphologies (Tableau VII. 11). Lorsque la porosité fermée est devenue indécélable, elle a été reportée dans le tableau à titre indicatif (mention " <1% "). Il faut garder à l'esprit qu'elle est de toute manière déterminée avec une précision médiocre, de l'ordre de 15% (Annexe II). Pour ces deux morphologies, obtenues à 700°C et à 900°C, les proportions de porosité ouverte restent globalement constantes quel que soit le traitement thermique, alors que les clichés montrent l'ouverture de fissures dans les dépôts, d'autant plus grandes que la température de recuit est élevée. Vu les faibles niveaux de porosité fermée, on ne peut pas attribuer l'apparition de ces fissures à son élimination des colonnes. D'ailleurs, pour les dépôts PECVD 900°C, les échantillons intacts une fois traités pendant 100 h à 1100°C ne présentent aucune porosité fermée, tout comme les échantillons traités à 1400°C, alors que ces derniers sont fissurés.

Température de Substrat	700°C			900°C		
	ϵ_o	ϵ_f	ϵ_{tot}	ϵ_o	ϵ_f	ϵ_{tot}
Brut	33 ± 2%	3	36 ± 2%	21 ± 1%	4	25 ± 1%
Après 1000 h à 1100°C	28 ± 2%	5	33 ± 2%	20 ± 1%	<1	21 ± 1%
Après 1000 h à 1200°C	29 ± 2%	5	34 ± 2%	22 ± 1%	<1	23 ± 1%
Après 100 h à 1300°C	28 ± 2%	2	30 ± 2%	22 ± 1%	<1	23 ± 1%
Après 100 h à 1400°C	30 ± 2%	<1	31 ± 2%	22 ± 1%	<1	23 ± 1%

Tableau VII. 11 : Porosité ouverte ϵ_o , fermée ϵ_f et totale ϵ_{tot} des dépôts PECVD 700°C et 900°C de zircone YPSZ traités à 1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C, par la méthode de trois pesées.

Les clichés obtenus par microscopie MEB révèlent en fait l'existence d'une très fine porosité fermée dans les dépôts PECVD 900°C répartie au sein de pores de 50 à 100 nm (Figure VII. 35) alignés ou non suivant la direction de croissance et bien plus petits que ceux présents dans les dépôts PECVD 700°C (Figure VII. 36). La porosité fermée de ces dépôts semble plus difficile à éliminer, car il faut des traitements thermiques entraînant un frittage sévère de la morphologie (100 heures à 1400°C, § VII.2.1.4) pour la résorber.

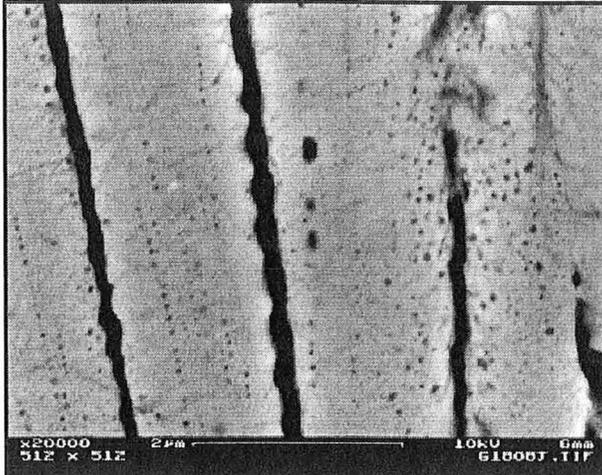


Figure VII. 35 : Section polie de colonnes d'un dépôt PECVD 900°C recuit 100 h à 1100°C.

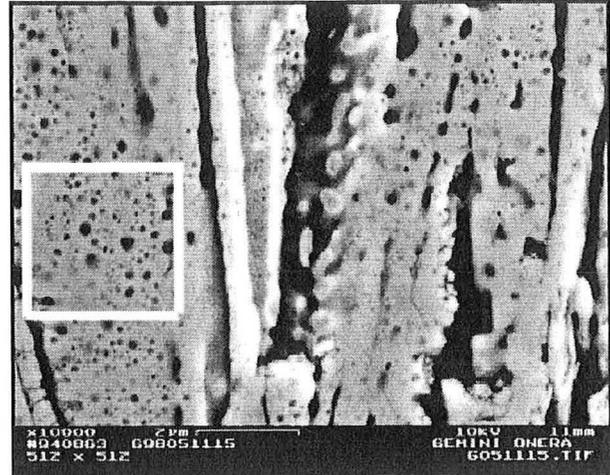


Figure VII. 36 : Section polie de colonnes d'un dépôt PECVD 700°C recuit 100 h à 1100°C, montrant la répartition de la porosité fermée au sein d'une colonne.

En conséquence, tant qu'aucune fissure n'est apparue dans les dépôts, c'est que la morphologie colonnaire et ses propriétés sont en grande partie préservées. Par contre, lorsque les fractures commencent à apparaître, c'est que les colonnes commencent à fritter entre elles. Il est important que ce frittage soit le plus tardif possible, car le dépôt commence alors à perdre ses capacités d'adaptation à la dilatation du substrat métallique.

Par ailleurs, même si la détérioration de la morphologie colonnaire ne conduit pas au décollement du dépôt, sa conductivité thermique risque d'être augmentée par la présence des fissures et la compaction des paquets de colonnes ainsi formés conduisant mieux la chaleur. L'examen de la présence de fissures dans les dépôts est donc un moyen simple et rapide pour juger de l'intégrité des dépôts vis-à-vis des recuits.

La mesure de la rugosité de surface des dépôts a aussi été réalisée après traitement thermique (Tableau VII. 12, Annexe II). De manière à pouvoir comparer les morphologies entre elles, les mesures, après traitements thermiques, ont été effectuées dans des zones de dépôt ne comprenant pas de fissures. Elles reflètent ainsi le changement de rugosité engendré par le frittage des colonnes uniquement.

Ra (en μm)	700°C	900°C
Brut	0,5 \pm 0,2	1,1 \pm 0,2
Après 1000 h à 1100°C	1,4 \pm 0,2	1,4 \pm 0,2
Après 1000 h à 1200°C	1,0 \pm 0,2	1,2 \pm 0,2
Après 100 h à 1300°C	1,2 \pm 0,2	1,1 \pm 0,2
Après 100 h à 1400°C	1,0 \pm 0,2	0,9 \pm 0,2

Tableau VII. 12 : Rugosité (Ra) des dépôts PECVD 700°C et 900°C traités à 1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C.

Alors que la rugosité des dépôts PECVD 700°C bruts est particulièrement faible, elle devient, après traitement, comparable à celle des dépôts PECVD 900°C. Cela est attribué à la réduction du nombre moyen de facettes par frittage à la surface des paquets, augmentant par conséquent le poids statistique des anfractuosités les plus prononcées.

Globalement, la rugosité tend à se réduire avec les traitements thermiques, et ce, d'autant plus que la température est élevée. Cela corrobore les observations faites au microscope MEB, les têtes de colonnes s'émoissant avec le frittage induit par les traitements thermiques.

En conclusion, cette étude de l'évolution morphologique des dépôts PECVD avec les traitements thermiques a apporté de nombreuses confirmations aux hypothèses faites sur la microstructure des colonnes. La résistance de la morphologie 700°C est assez remarquable, mais moins que celle des dépôts PECVD 900°C qui se révèle même plus stable que celle des dépôts élaborés par EBPVD. C'est un résultat important dans la perspective future de leur utilisation pour des applications à haute température.

VII.3.2. Nature des phases en présence dans les dépôts

Suite à chacun des traitements thermiques, les échantillons ont été trempés à l'air de manière à figer le plus possible les phases hautes températures. Les substrats en alumine utilisés étant peu épais (0,6 mm), la vitesse de trempe, qui n'a pu être déterminée avec précision, est élevée pendant les tout premiers instants qui suivent la sortie du four. Il ne faut que quelques secondes (~ environ 10 s) pour qu'un échantillon rougi à 1400°C soit redevenu blanc après sa sortie du four, c'est-à-dire à une température inférieure à 700°C environ. L'absence de phase monoclinique dans les dépôts traités thermiquement indique que cette trempe est suffisante pour conserver les phases en présence au-dessus du palier eutectoïde ($T \sim 1000^\circ\text{C}$).

On a observé de forts décalages dans la position du pic (400) t' suite au premier recuit sur les dépôts élaborés à 700°C. L'étude de la morphologie de ces dépôts a montré qu'ils étaient constitués de fines colonnes largement interpénétrées. Cet enchevêtrement est tout à fait caractéristique d'une croissance imparfaite des colonnes impliquant l'existence de défauts cristallins (dislocations, parois d'antiphases, lacunes de grande taille, etc), à l'origine de « contraintes de croissance » car ils introduisent des décalages dans les positions angulaires des pics de diffraction (§ III.2.3). Les dépôts PECVD 700°C bruts sont vraisemblablement soumis à d'importantes contraintes de croissance, car de tels décalages angulaires, environ $0,1^\circ$, équivalent à des contraintes mécaniques de l'ordre de 1 GPa dans la direction [100].

Néanmoins, l'analyse élémentaire des dépôts 500°C, 700°C et 900°C a montré que le taux d'yttrine que l'on peut calculer à partir de la position des pics DRX (400) t' et de l'Eq. II.2. est tout à fait fiable à condition qu'ils aient été préalablement traités quelques heures à 1100°C (§ VI.3). La partie du dépôt analysée par DRX (les 10 premiers micromètres en profondeur pour une antecathode cuivre) est donc exempte de contraintes, dues par exemple à la trempe subie suite aux traitements thermiques, qui pourraient être à l'origine de décalage des pics DRX faussant la détermination des paramètres de maille a des différentes phases. Il peut donc être accordé de ce point de vue une grande confiance aux paramètres de maille a calculés.

Quel que soit l'échantillon considéré, il résulte de la déstabilisation de la phase t' une phase tétragonale t , de faible concentration en yttrine, et d'une phase plus riche en yttrine dont la symétrie a été considérée jusqu'ici comme cubique, en référence au diagramme de Scott [75SCO].

Or, nous constatons que, pour tous les traitements thermiques, quelle que soit la température de dépôt, le paramètre de maille a calculé et donc la teneur en yttrine attribuable à cette phase sont incompatibles avec la symétrie cubique. Le paramètre de maille a mesuré pour cette phase, de l'ordre de 0,5125-0,5128 nm, est trop petit pour être celui d'une zircone totalement stabilisée à l'yttrine. En effet, une phase cubique qui se serait formée entre 1100°C et 1400°C, en bord du domaine biphasé $c+t$, devrait présenter à la température ambiante un paramètre de maille a_c compris entre 0,5140 et 0,5150 nm.

On peut exclure qu'une mauvaise simulation numérique des diagrammes DRX (Figure VII. 37) puisse être à l'origine d'un positionnement erroné du pic impliquant une telle différence. Les simulations les moins fiables, c'est-à-dire pour les courtes durées de recuit aux plus basses températures, donnent des paramètres de maille très proches de ceux obtenus après de longs traite-

ments. Les écarts angulaires, de l'ordre $0,25^\circ$, entre la position d'un véritable pic (400)_c et celle du pic observé sont très supérieurs aux erreurs expérimentales ($\pm 0,01^\circ$ au maximum).

C'est la texture des dépôts qui induit une excellente précision sur les positions des pics (400), car les intensités relevées sont considérables aux grands angles donnant des diagrammes très peu bruités. Le calcul du paramètre de maille a des phases est donc très précis : l'erreur ne peut dépasser 0,0001 nm, pour les simulations effectuées en zone {400}.

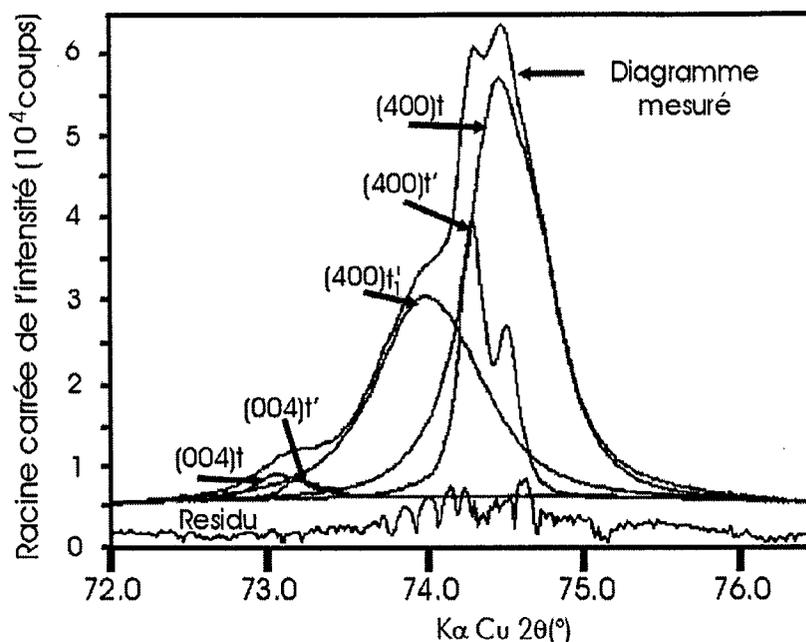


Figure VII. 37 : Désomération d'un diagramme de diffraction X d'un dépôt PECVD 900°C à 6 mole% $\text{YO}_{1,5}$, très texturé suivant [100], après un recuit de 200 heures à 1200°C . La fraction molaire de la phase t' est estimée à 38%, celle de t à 53% et celle de t_1' à 9%.

En conséquence, il est à peu près certain que la phase riche en yttrine est de symétrie quadratique, notée t_1' . Il faudrait donc pouvoir simuler les diagrammes des échantillons totalement déstabilisés en introduisant un pic $(004)t_1'$. Mais cette phase, étant de très faible quadraticité, ce pic est très proche du pic $(400)t_1'$. Comme les différentes phases présentent une orientation préférentielle suivant la même direction [100], tous les pics (400) sont beaucoup plus intenses que les pics (004), rendant ceux-ci difficiles à intégrer au calcul. La Figure VII. 37 illustre la difficulté de désommer les pics (004) respectifs.

Il est donc impossible de connaître l'identité de la phase observée à partir de ces résultats seuls : le paramètre de maille a calculé la rapproche beaucoup de la phase tétragonale t'' , par exemple, alors que la présence éventuelle du pic $(004)t_1'$ aurait exclu cette éventualité, car les paramètres de maille a et c de la phase t'' sont par définition égaux (§ II.1.3).

Toutefois, ces résultats concordent avec ceux obtenus par Mévrel *et al.* [OOMEV]. Ces auteurs ont mis en évidence avec certitude la nature quadratique de cette phase obtenue par déstabilisation de dépôts de zircone partiellement stabilisée élaborés par EBPVD. Les méthodes de préparation des échantillons sont comparables pour ces deux études (trempe à l'air, comptage long, désomération numérique avec le même algorithme, etc), mais les dépôts EBPVD étudiés présentaient une forte orientation préférentielle des plans (004) et (400) avec un rapport équilibré des intensités, $I(004)/I(400) \sim 1$, alors que ce rapport est d'à peine 0,04 dans les dépôts PECVD élaborés à 900°C . Il en résulte que ces auteurs ont pu désommer sans difficulté les six pics des trois phases tétragonales en présence, lorsque la déstabilisation de la phase t' était partielle, excluant que cette phase riche en yttrine puisse être la phase t'' .

De même, l'étude réalisée sur des dépôts de zircone yttrée YPSZ élaborés par EBPVD par Schultz [OOSCH] semble confirmer aussi ces résultats. Malgré les importantes différences de méthodologie (broyage des dépôts, refroidissement assez lent après traitement thermique), celui-ci a décrit la décomposition de la phase t' en une phase t , pauvre en yttrine, et une phase c , riche en yttrine, alors que le paramètre de maille implique des teneurs en yttrine pour cette phase ne dépassant pas 12 mole%YO_{1,5}, quelle que soit la température de traitement, et que la teneur attendue est de l'ordre de 16 mole%YO_{1,5} pour la phase cubique. Dans la plupart des cas, ce taux reste même inférieur ou égal à 10,8 mole%YO_{1,5}. Il concède que ses valeurs sont basses, mais n'en tire aucune conclusion. Il est fortement probable que la décomposition des dépôts EBPVD de Schulz suit le même schéma de décomposition que celui constaté dans cette étude et celle de Mévrel et al. [OOMEV].

La constance des teneurs en yttrine des différentes phases (c'est-à-dire de leurs paramètres de maille) est un autre élément de concordance entre ces trois études. La phase t contient toujours entre 3 et 4 mole%YO_{1,5} conformément au diagramme de phase et la phase t' garde sa teneur initiale au cours des traitements.

La teneur en yttrine de la phase t_1' , obtenue à partir du paramètre de maille a et de l'Eq. II.2, varie de 12,6 (0,5125 nm) à 13,3 mole%YO_{1,5} (0,5128 nm). Elle est cohérente avec celle obtenue pour la phase tétragonale riche en yttrine relatée par Sakuma et al. [93SAK] dans le cadre de leur théorie de décomposition spinodale de la phase t' , lorsque des processus diffusionnels peuvent se mettre en place. Sur la Figure VII. 38, on voit que les compositions des échantillons étudiés dans le cas présent et les températures de traitements thermiques considérées nous situent en plein cœur de la courbe de décomposition spinodale décrite par Sakuma. Selon leurs travaux, la zircone yttrée à 6 à 9 mole%YO_{1,5}, métastable t' , se décompose en une phase tétragonale très riche en yttrine, et une plus pauvre, notée habituellement t . Cependant, ce sont des résultats qui restent encore à l'heure actuelle très controversés.

Seule une étude systématique de la déstabilisation des dépôts par microscopie électronique à transmission à haute température permettrait de connaître la véritable nature de phases issues de la décomposition de la phase métastable t' .

À partir des résultats obtenus au cours de cette étude, il n'est en effet pas exclu que la décomposition se fasse suivant un schéma, plus compatible avec le diagramme de phase proposé par Yashima et al. (Figure II. 5) [96YAS], combinant les phases à l'équilibre et les transformations au cours de refroidissements rapides. La déstabilisation de la phase t' peut à haute température se produire par précipitation de phases t et c dans une matrice t' , la trempe ne pouvant retenir la phase cubique à la température ambiante qui se transforme très rapidement en une phase tétragonale riche en yttrine :

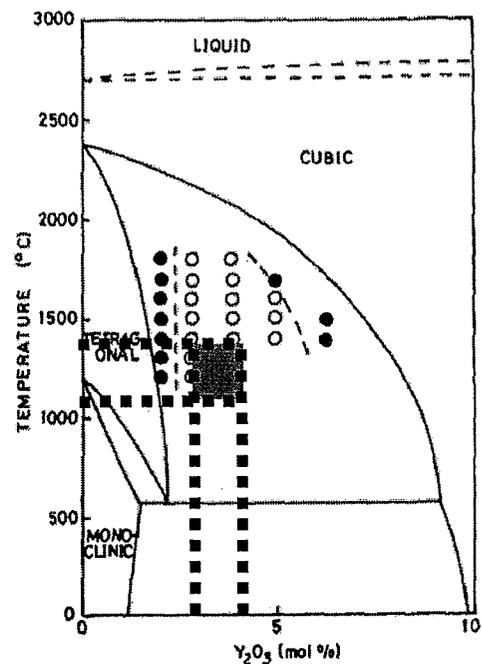
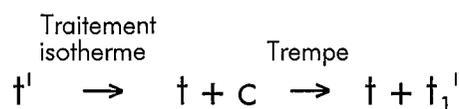


Figure VII. 38 : Domaine de composition et de températures couvert par les échantillons PECVD 700°C et 900°C étudiés, au cœur de la spinodale définie par Sakuma et al. [93SAK].

Yashima *et al.* ont en effet recensé et discuté une grande partie des travaux existant sur les transformations de phase dans la zircone yttrée partiellement stabilisée. Ils arrivent à la conclusion que, même par trempe depuis les hautes températures, il est possible que l'on ne puisse pas empêcher certaines transformations de phases d'avoir lieu. En particulier, ils ont défini l'existence une ligne de transition de phase de la phase c/t'' en la phase t' qui implique l'impossibilité pour une phase cubique dont la teneur en yttrine serait inférieure à 20 mole% $YO_{1,5}$ d'exister à température ambiante.

VII.3.3. Analyse de phases sur les dépôts élaborés à 700°C et à 900°C

L'analyse de phases est un problème généralement assez délicat à aborder à partir de diagrammes de diffraction de rayons X. Il est en effet très difficile d'obtenir des données quantitatives fiables, car il faut être absolument sûr que les intensités des pics de diffraction utilisés pour l'analyse ne sont pas modifiés par un quelconque phénomène physique, comme par exemple une taille excessive de domaines diffractants ou une orientation préférentielle existant pour l'une des phases. C'est pourquoi l'analyse de phases n'est normalement pas possible pour des échantillons texturés dont les différentes phases sont susceptibles de ne pas être orientées de la même manière par rapport au faisceau de rayons X.

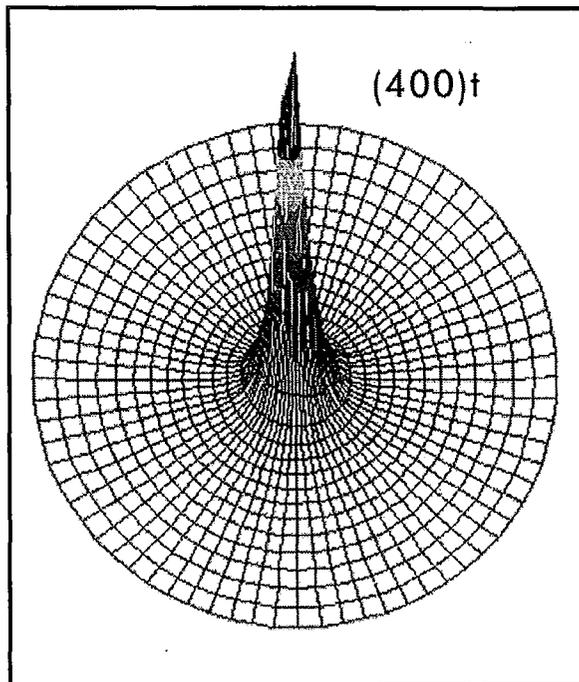


Figure VII. 39 : Figure de pôle suivant le pic (400) de la phase t d'un dépôt 900°C traité 50 h heures à 1400°C, identique à celle présentée par la phase t_1' .

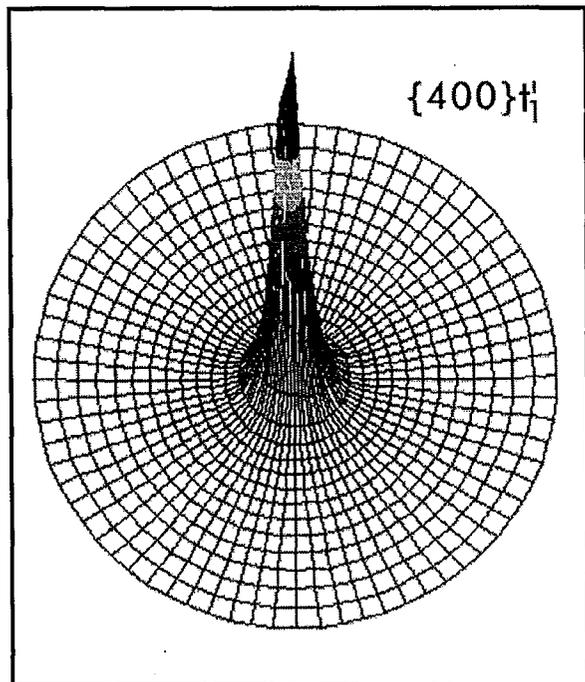


Figure VII. 40 : Figure de pôle suivant les pics $\{400\}$ de la phase t_1' d'un dépôt 900°C traité 50 h heures à 1400°C, identique à celle présentée par la phase t .

Toutefois, dans le cas présent, celle-ci est rendue possible justement par la similarité des textures des trois phases tétraogonales. Sur les Figure VII. 39 et Figure VII. 40, on peut constater que les figures de pôles $(400)t$ et $\{400\}t_1'$ sont rigoureusement identiques à celle de la phase t' observée dans les dépôts bruts (§ VI.2.2). Cette cohérence d'orientation provient vraisemblablement de la précipitation et du grossissement progressif des grains de phases t et t_1' au sein la phase mère t' , toutes ces phases ayant des paramètres de maille relativement proches. En outre, la taille des grains ne pouvant dépasser celle d'une colonne (de largeur 10-15 μm maximum), cela signifie que la statistique de comptage se fait sur un nombre important de domaines diffractants.

L'analyse de phases pour la zircone yttrée à partir des diagrammes de diffraction n'a pas été menée tout à fait suivant la méthode décrite en détail dans l'Annexe II. À partir de l'intensité intégrée des pics, on peut en effet, grâce aux formules établies par Miller *et al.* [81MIL] et Toraya *et al.* [84TOR], remonter aux fractions molaires des phases tétraogonales, monoclinique et cubique.

Dans notre cas, les trois phases en présence étant tétraogonales, il n'existe donc pas de facteur correctif, imposé pour tenir compte des positions des atomes qui diffèrent pour une même famille de plans réticulaires suivant la symétrie du cristal. Les fractions molaires des différentes phases sont en fait simplement directement proportionnelles à la somme des intensités intégrées des pics (004) et (400) rapportées à la somme des intensités de tous les pics présents dans la zone {400}:

$$\%T = \frac{I(004)_T + I(400)_T}{\sum (I(004) + I(400))}$$

où T désigne l'une des trois phases tétraogonales.

En pratiquant de cette manière, il est évident que nous faisons une erreur systématique sur la fraction molaire de la phase t_1' , le pic (004) t_1' n'ayant pu être désommé. Son intensité contribue à la fraction molaire des deux autres phases, mais sa faible intensité limite l'importance de cette erreur, l'ensemble des pics (004) ne représentant que quelques pourcents de l'intensité diffractée totale.

Il a été procédé au calcul de la teneur globale en yttrine des dépôts après chacun des traitements thermiques, en fonction de la fraction molaire respective de chacune des phases et de la teneur en yttrine associée. Cette teneur a été ensuite comparée à la teneur initiale des dépôts. Pour les dépôts PECVD 900°C, les résultats sont généralement très satisfaisants : il est observé des écarts allant d'un manque de 0,8 mole%YO_{1,5} au maximum à l'égalité parfaite, ce qui compte tenu des multiples approximations faites est assez remarquable.

Ce léger défaut systématique en yttrine peut être expliqué par l'erreur introduite par la simulation à cinq pics des diagrammes DRX. Celle-ci sous-estime en effet quelque peu la fraction molaire de la phase t_1' qui est justement la plus riche en yttrine, d'où un bilan tendant à être déficitaire.

Pour les dépôts PECVD 700°C, le résultat est un peu moins bon puisque les bilans de matière donne des écarts allant de -0,6 mole%YO_{1,5} à +1,0 mole%YO_{1,5}. Toutefois, il faut aussi tenir compte du fait que l'on ignore la véritable teneur en yttrine de la phase t' , étant donnés les décalages angulaires importants observés suite au premier traitement. Aussi, pour effectuer le calcul, est-ce la teneur de la phase t' déterminée après le premier recuit qui a été prise comme teneur initiale. Les résultats sont aussi moins bons, car, comparativement aux dépôts PECVD 900°C, la texture γ est moins forte et les pics plus larges, deux facteurs induisant une localisation moins précise des pics par simulation numérique.

En revanche, quel que soit le type de dépôt, les résultats sont franchement mauvais pour les traitements à 1400°C : les écarts atteignent en effet +1,2 mole%YO_{1,5} à +1,7 mole%YO_{1,5}. C'est la mauvaise simulation numérique des diagrammes obtenus après traitement à 1400°C accordant une position angulaire erronée au pic (400) t' (systématiquement décalé vers le pic (400) t_1'), et en conséquence une teneur en yttrine trop élevée, ainsi qu'une fraction molaire trop importante pour la phase t' qui est à l'origine de ce résultat.

Comme il a déjà été expliqué au paragraphe VII.2.1.4, même si le calcul de désommation converge vers une solution reproductible, les différences importantes dans les intensités et les largeurs des pics simulés pour un même diagramme font que le résultat trouvé peut parfois ne pas être très réaliste. Le positionnement des pics faibles et larges est particulièrement influencé par la

présence éventuelle de voisins de forte intensité. À 1400°C, lorsque la phase t' devient très minoritaire dès le premier recuit, l'intégration du pic $(400)t'$ au calcul est délicate, car il se place très exactement au milieu des pics alors très intenses $(400)t$ et $(400)t_1'$ (Figure VII. 30 et Figure VII. 34). Les importantes fluctuations d'intensité, de position angulaire et de largeur des pics existant lors des premières itérations du calcul rendent impossible son positionnement à une telle place. Le calcul finit toujours par faire « glisser » ce pic du côté de $(400)t_1'$, moins intense que $(400)t$, attribuant alors corrélativement une intensité plus importante et non réaliste au pic $(400)t'$ ainsi qu'une forte teneur en yttrine. D'ailleurs, ces traitements thermiques sont les seuls cas « d'enrichissement » en yttrine de la phase t' observés au cours de cette étude, un tel enrichissement n'étant pas non plus observé par Mévrel *et al.* [00MEV] ou par Schulz [00SCH].

VII.3.4. Cinétique de déstabilisation des dépôts

La morphologie des dépôts élaborés à 700°C étant totalement originale, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude publiée relatant le comportement des dépôts de zircone YPSZ similaires élaborés, ou non, à une température de substrat de 700°C. Leur tenue aux recuits est donc discutée à la lumière des résultats obtenus sur les dépôts élaborés à 900°C.

Les fractions molaires, calculées à partir des simulations numériques pour les phases t_1' et t' sont reportées sur les Figure VII. 41 et Figure VII. 42, pour les traitements thermiques à 1100°C et 1200°C subis par les dépôts PECVD élaborés à 700°C et 900°C, et, sur les Figure VII. 43 et Figure VII. 44, pour les traitements à 1300°C et 1400°C.

Ces résultats nous permettent de discuter de la cinétique de déstabilisation de la phase métastable t' , garante des bonnes propriétés mécaniques de la zircone yttrée partiellement stabilisée.

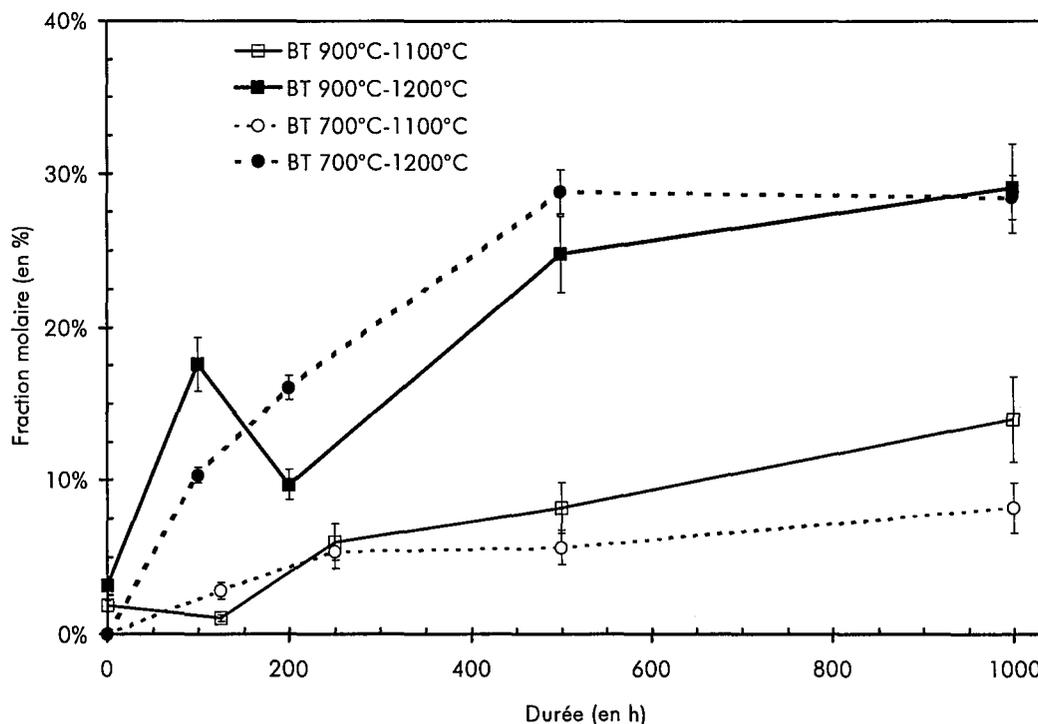


Figure VII. 41 : Fraction molaire de la phase t_1' en fonction de la durée du traitement à 1100°C et 1200°C pour les dépôts PECVD 700°C et 900°C [01DRA].

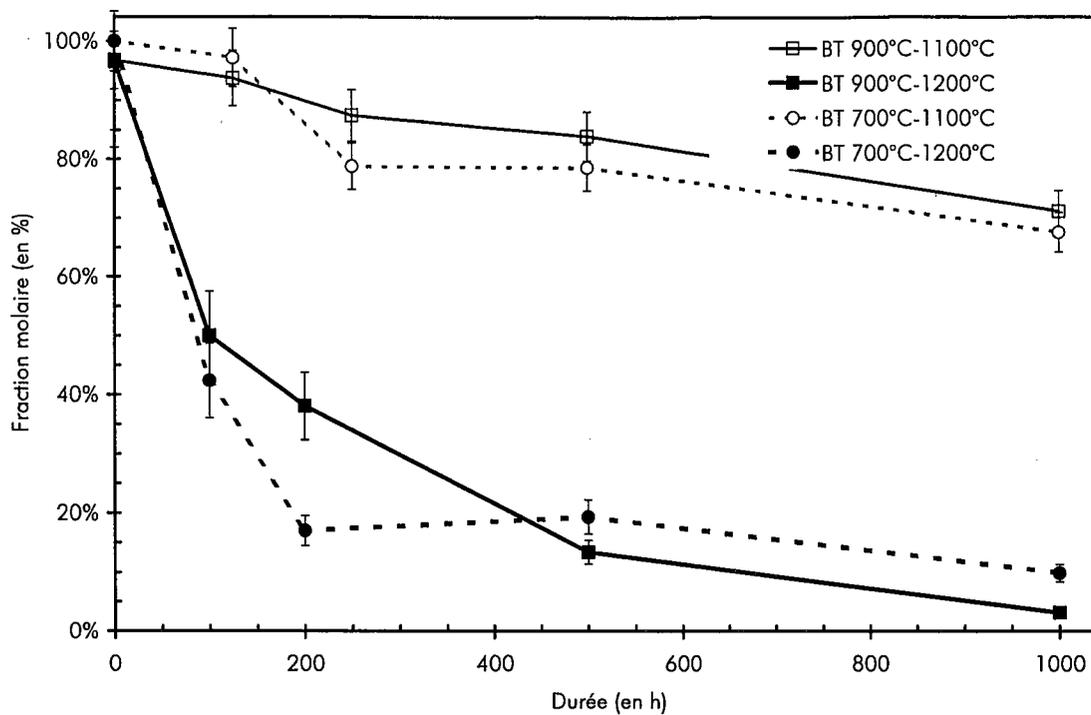


Figure VII. 42 : Fraction molaire de la phase t' en fonction de la durée du traitement à 1100°C et 1200°C pour les dépôts PECVD 700°C et 900°C [01DRA].

Quel que soit le type de dépôt considéré, les différences de vitesse de déstabilisation de la phase t' aux différentes températures de traitement sont comparables. Après 1000 heures de traitement à 1100°C, seule une fraction de la phase t' s'est transformée, alors que la déstabilisation est complète pour un traitement de durée équivalente à 1200°C. Il faut par contre dix fois moins de temps pour obtenir le même résultat à 1300°C, si l'on compare les traitements de 500 h à 1200°C et de 50 h à 1300°C. Ces résultats concordent assez bien avec les résultats de diffusivité des espèces obtenus par Solmon [92SOL] dans la zircone yttrée totalement stabilisée pour un domaine de température allant de 1200°C à 1700°C. On observe une augmentation de la diffusivité volumique des cations d'un ordre de grandeur lorsque la température s'élève de 100 K dans ce domaine de température. Cette mobilité accrue des cations Y^{3+} permet leur concentration plus rapide au sein des précipités tétraonaux t_1' .

Considérant ces résultats, il est plus surprenant de constater qu'à 1400°C la déstabilisation ne semble pas, au premier abord, beaucoup plus rapide qu'à 1300°C. L'affinement très net des pics $(400)t$ et $(400)t_1'$ montre cependant que la taille des domaines diffractants est dans ce cas plus importante, ce qui va bien dans le sens d'une plus grande diffusivité des cations Y^{3+} . En fait, la simulation numérique des diagrammes DRX dans le cas des traitements à 1400°C n'est pas satisfaisante. La fraction molaire de la phase t' devenant très vite faible (dès le premier traitement de 20 heures), le pic $(400)t'$, situé entre les pics $(400)t$ et $(400)t_1'$ très intenses, est de trop faible intensité pour un placement correct et une simulation numérique de bonne qualité. Les résultats obtenus pour les traitements à 1400°C sont rapportés sur les Figure VII. 43 et Figure VII. 44, mais entachés d'erreurs expérimentales trop importantes pour être considérés comme valables. Toutefois, il semble que, suite au premier traitement de 20 heures, la majeure partie de la phase t' se soit déjà déstabilisée, ce qui est un résultat intéressant et révélateur de la cinétique des processus mis en place à cette température.

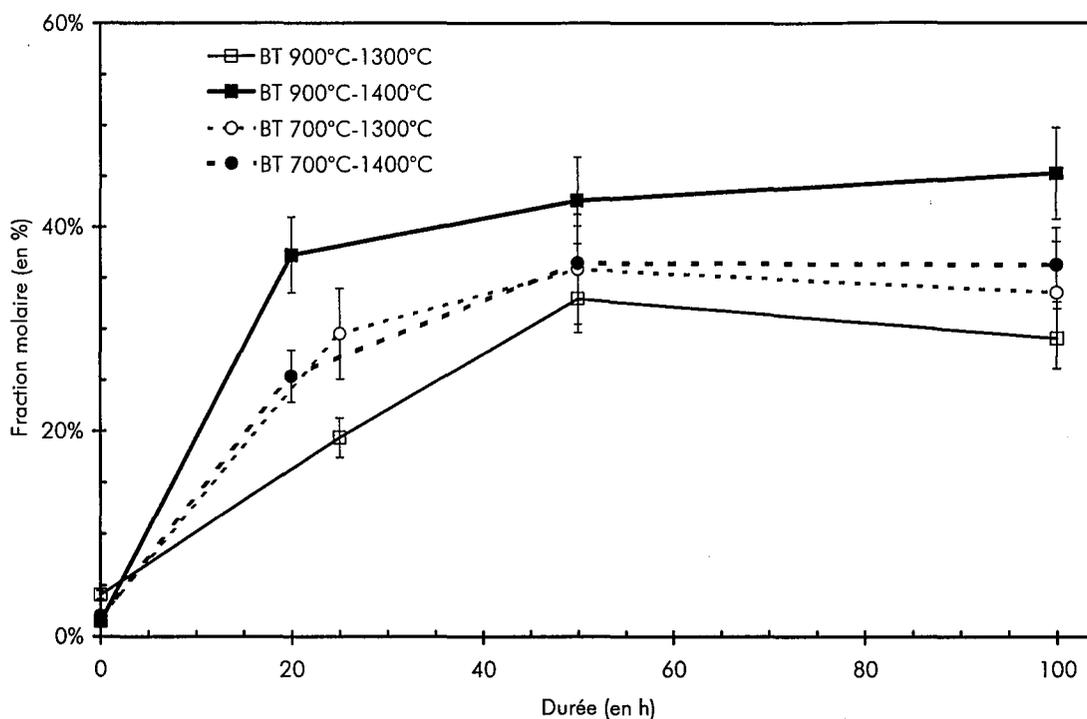


Figure VII. 43 : Fraction molaire de la phase t_1' en fonction de la durée du traitement à 1300°C et 1400°C pour les dépôts PECVD 700°C et 900°C [01DRA].

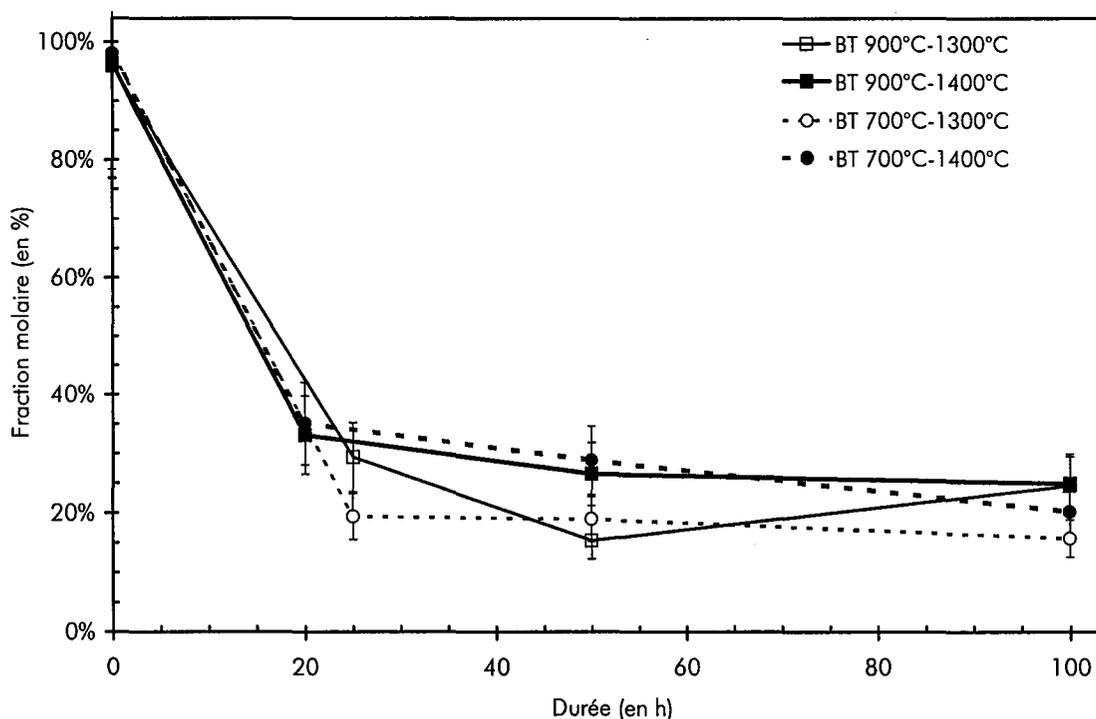


Figure VII. 44 : Fraction molaire de la phase t' en fonction de la durée du traitement à 1300°C et 1400°C pour les dépôts PECVD 700°C et 900°C [01DRA].

Pour les dépôts PECVD 700°C, la vitesse de déstabilisation semble toutefois toujours un peu plus élevée que pour les dépôts PECVD 900°C : il reste une faible fraction de phase t' dans les dépôts élaborés à 900°C après 100 heures de traitement à 1300°C. C'est un résultat cohérent avec les observations micrographiques qui ont mis en évidence un frittage plus important des dépôts PECVD 700°C lors des traitements thermiques et surtout l'existence d'une porosité fermée un peu plus grossière (§ VII.3.1). L'élimination de cette porosité lors des recuits nécessite la mise en

place d'une diffusion en volume importante des espèces, entraînant une germination rapide des précipités au sein de la phase mère.

Peu d'études ont été menées sur la stabilité thermique de dépôts colonnaires comme ceux obtenus en EBPVD. À 1100°C, Sohn *et al.* [94SOH] ont mis en évidence la déstabilisation des dépôts EBPVD de zircone YPSZ en accord avec le diagramme de phase de Scott [75SCO]. La phase t' se décompose lentement en une phase t , de faible teneur en yttrine, et une phase cubique. Sohn *et al.* relèvent la présence de la phase monoclinique à partir de 350 heures dans leurs échantillons trempés, ce qui n'est pas le cas ici. Il est cependant délicat de conclure à une plus grande stabilité de nos dépôts, ne connaissant pas rigoureusement comment ces échantillons ont été refroidis.

Par ailleurs, Sohn *et al.* [94SOH] ont observé une augmentation linéaire du rapport c/a de la phase t' avec la durée du traitement, soit un appauvrissement progressif en yttrine de la phase t' , qui n'est pas constaté sur nos échantillons. Ils ne semblent pas avoir désommé les pics (400) t et (400) t' très proches sur les diagrammes DRX. Or, un pic (400) t' (forte teneur en yttrine) sommé avec un pic (400) t (faible teneur en yttrine) aura tendance à se décaler vers les petits angles. Cette erreur d'interprétation est due aux faibles quantités respectives des phases cubique, tétragonale t et monoclinique induites par des traitements aussi courts (<350 h). Il est donc possible de mettre en doute la validité de cette observation.

Seul Schulz [00SCH] s'est livré à une analyse de phases systématique pour des traitements à 1200°C, 1300°C et 1400°C avec un bilan en yttrine satisfaisant, puisqu'il ne manque que 0,4 mole%YO_{1,5} à 1,4 mole%YO_{1,5} d'yttrine selon l'échantillon considéré. Il a broyé ses dépôts de manière à se débarrasser de la texture qui peut nuire, comme il a été précisé déjà plusieurs fois, à un calcul précis des positions des pics d'indices différents, même si le traitement mécanique infligé est susceptible d'avoir provoqué la transformation de la phase t en phase m dans de plus fortes proportions.

En fait, la comparaison avec les travaux de Schulz est aussi délicate qu'avec ceux de Sohn *et al.*, car il n'a pas non plus trempé ses échantillons, mais les a refroidis à 80 K/min maximum. Il n'a donc certainement pas figé la composition de ces dépôts à haute température. Or, l'on sait que seule la trempe peut bloquer la transformation de phase $t \rightarrow m$ dans la zircone YPSZ, et ce, d'autant plus que les grains sont petits [91VAN] (ce qui est le cas au début de la précipitation des phases c et t). Effectivement, Schulz rapporte la présence de fractions molaires importantes de phase monoclinique. La fraction molaire de la phase t calculée pour ses dépôts est donc diminuée de la part s'étant transformée en phase monoclinique.

Pour notre part, ne détectant pas de phase monoclinique, la fraction molaire de la phase tétragonale t est surestimée, car elle comprend la fraction molaire de la phase monoclinique non transformée à cause du refroidissement rapide. Le seul élément de comparaison entre ces deux études est donc la fraction molaire de la phase t_1' , que Schulz a considéré dans son étude comme cubique. Le dépôt PECVD 900°C ne présente que 25% de phase t_1' environ après 500 h à 1200°C, soit à peu de choses près la même fraction que les dépôts EBPVD de Schulz après seulement 200 heures. C'est une différence qui peut paraître assez considérable et peut s'expliquer par les différences de méthodologies soulignées.

Sur des barrières thermiques élaborées par projection plasma (non broyées et non texturées), après traitements à 1200°C, Lelait [91LEL] obtient sensiblement les mêmes résultats que ceux présentés dans cette étude. Il ne rapporte en effet la présence d'un pic cubique qu'après 250 h de traitement. Il faut attendre 500 heures selon lui pour observer un pic cubique aussi affirmé que celui de Schulz, ce qui correspond bien à nos propres observations.

De même, après 100 heures à 1300°C, Schulz [00SCH] observe une fraction molaire de la phase cubique assez en accord avec nos résultats puisqu'elle est de 40% environ. Enfin, pour les

traitements à 1400°C, il observe un retour à l'équilibre rapide, c'est-à-dire la formation d'environ 55% de phase cubique dès 10 heures de traitement environ, taux ne variant plus ensuite. Cela confirme que notre premier traitement de 20 heures à 1400°C était trop long pour observer correctement l'apparition de t_1' , la fraction molaire de la phase t' étant alors déjà très faible. Les résultats obtenus pour les traitements suivants à 1400°C sont donc bien entachés d'erreurs importantes.

En conclusion, les résultats obtenus au cours de ces deux études sont assez comparables malgré les différences de méthodologie : les dépôts PECVD se déstabilisent moins vite, mais on peut attribuer cette caractéristique au refroidissement lent appliqué aux dépôts EBPVD en fin de traitement thermique. Lorsque la durée des traitements est plus importante, les résultats se rejoignent.

VII.4. PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES DÉPÔTS DE ZIRCONE YTTRIÉE

VII.4.1. Comportement des dépôts PECVD 700°C et 900°C vis-à-vis du cyclage thermique

Les barrières thermiques qui ont été utilisées pour ces essais de cyclage ont été élaborées sur des substrats fournis par la SNECMA. Il s'agit de pions de superalliage AM1, basse teneur en soufre, revêtus de (Ni,Pt)Al par Chromalloy UK, de diamètre 25 mm ou 14 mm et d'épaisseur 1 mm. Les angles n'ont pas été biseautés, comme il aurait été préférable pour limiter le décollement préférentiel généralement observé sur les bords des pions. Un cycle consiste au maintien de la pièce revêtue de la barrière thermique à 1100°C sous air pendant une heure. Sa sortie du four se fait alors rapidement et elle est refroidie par convection forcée pendant 6 min, sa température est alors descendue jusqu'à 130°C environ. Elle est ensuite réintroduite dans le four en 4 min pour un nouveau cycle d'une heure.

VII.4.1.1. Préparation des substrats

Cette préparation vise à préoxyder les substrats en surface de manière à ce que le dépôt se fasse sur une couche d'alumine, la plus fine possible. Sa qualité est primordiale pour obtenir une bonne longévité des barrières vis-à-vis du cyclage [00IBE]. Les mécanismes entrant en ligne de compte pour la desquamation des barrières sont discutés dans le paragraphe suivant.

Actuellement, il existe un consensus autour du fait qu'il faille former à l'interface de l'alumine α . Sous air, celle-ci est facilement obtenue en quelques heures à 1100°C sur (Ni,Pt)Al. Le problème est d'éviter le plus possible la formation de variétés transitoires d'alumine lors de la montée en température de la pièce. En effet, l'alumine α présente une morphologie dense et un faible coefficient de diffusion de l'oxygène en son sein. Il en résulte une vitesse de croissance avec des constantes paraboliques de l'ordre de $3,5 \cdot 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ à 950°C [00IBE]. Ce n'est pas le cas des autres variétés allotropiques de l'alumine qui restent perméables à l'oxygène, et présentent de fortes vitesses d'oxydation : $6,3 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'alumine θ par exemple. La vitesse d'oxydation de la pièce est donc considérablement ralentie par la couche d'alumine α . La formation des espèces d'alumine transitoires implique une consommation importante de l'aluminium de la sous-couche (Ni,Pt)Al générant des cavités à l'interface métal-oxyde. Ces cavités sont la principale source de desquamation de la barrière thermique auxquelles il faut aussi ajouter les variations de volume de l'oxyde lors des transformations de phase, induisant d'importantes contraintes mécaniques [00IBE].

Pour obtenir cette couche d'alumine α , il est nécessaire de sabler préalablement les pièces et de les oxyder sous atmosphère pauvre en oxygène [99MON]. Pour la technique EBPVD, cette

oxydation a lieu directement dans l'enceinte de dépôt, en chauffant la pièce, préalablement sablée à sec sous 1,5 bar, pendant quelques dizaines de minutes sous un vide secondaire. Le dépôt peut débiter alors immédiatement. Il existe d'ailleurs une période transitoire où l'oxyde continue de croître, intégrant les premiers atomes de zirconium et d'yttrium arrivant à sa surface, ce qui améliore l'adhérence du dépôt.

De telles conditions de vide et de température ne sont pas reproductibles dans notre réacteur de dépôt. Aussi, après sablage, a-t-il fallu préoxyder les substrats dans un four sous air. Ensuite, ces pièces ont été trempées puis placées dans notre réacteur et chauffées à 900°C pour procéder au dépôt. Le Tableau VII. 13 présente les différentes conditions de préparation de la surface envisagées lors de cette étude.

Pour éviter la formation d'une couche d'oxyde trop épaisse (limitée à 0,6 μm pour un dépôt EBPVD), une rapide étude de la morphologie de l'oxyde formé à 1100°C en surface d'un dépôt (Ni,Pt)Al a été effectuée pour des durées inférieures à une heure, la pièce étant placée directement dans la zone chaude du four après un sablage liquide sous 4 bar. Ce type de sablage a été en effet préféré au sablage à sec dans un premier temps, car il est moins agressif. Suite aux premiers résultats de cyclage discutés dans le paragraphe suivant (échantillon A à D), il a été décidé de sabler plus fortement à sec à 2 bar.

Référence échantillon	Sablage	Température d'oxydation	Durée (en h)	Nombre d'oxydations
A	Liquide 4 bar	1100°C	4	1
B	Liquide 4 bar	1100°C	4	2
C	Liquide 4 bar	1100°C	4	2
D	Liquide 4 bar	1100°C	4	2
E	Sec 2 bar	1150°C	2	2
F	Sec 2 bar	1150°C	2	2

Tableau VII. 13 : Conditions de préoxydation des pions de cyclage, nature du sablage, température de la pièce, durée de l'oxydation et le nombre de répétitions de cette dernière.

L'examen de la morphologie de la couche d'oxyde formé indique qu'une durée d'une heure à 1100°C ne permet pas l'obtention de tout à fait 100% d'alumine α en surface du dépôt aluminiformeur. La croissance de l'oxyde étant fortement ralentie une fois la formation d'une couche uniforme achevée, il a été choisi de préoxyder les échantillons au moins 4 heures à 1100°C pour être sûr de la nature de l'alumine. L'épaisseur de l'oxyde formé est un peu inférieure à 1 μm . Le traitement de deux heures à 1150°C a été envisagé suite aux premiers essais montrant l'existence d'oxyde transitoire à 1100°C, l'idée étant de combiner la montée en température alors plus rapide de la pièce à une température de palier où la cinétique de formation de l'alumine α doit être supérieure.

La plupart des échantillons ont subi deux traitements thermiques consécutifs. Cette méthode a été envisagée suite au premier essai particulièrement médiocre (voir paragraphe suivant).

VII.4.1.2. Résultats des essais de cyclage thermique

Le nombre de cycles supporté par chacun des échantillons testés est reporté dans le Tableau VII. 14 avec l'épaisseur, la teneur en yttrine et la densité de la barrière thermique.

Référence échantillon	T _{sub}	Épaisseur (μm)	Teneur en yttrine par DRX (mole%YO _{1,5})	Densité (kg.m ⁻³)	Nombre de cycles effectués	Type de rupture
A	<900°C	80 ± 5	12,3 ± 0,5	4260 ± 210	29	brusque, sur toute la surface
B	700°C	85 ± 5	11,0 ± 0,5	3700 ± 185	220-425	progressive, des bords vers le centre
C	900°C	90 ± 5	8,4 ± 0,5	4460 ± 220	250	brusque, sur toute la surface
D	700°C	80 ± 5	13,0 ± 0,5	3805 ± 190	250	brusque, sur toute la surface
E	900°C	115 ± 5	8,7 ± 0,5	4390 ± 220	400	brusque, sur toute la surface
F	900°C	110 ± 5	14,0 ± 0,5	4350 ± 200	170-310	progressive d'un bord à l'autre

Tableau VII. 14 : Nombre de cycles effectués par les barrières PECVD élaborées à 700°C et 900°C.

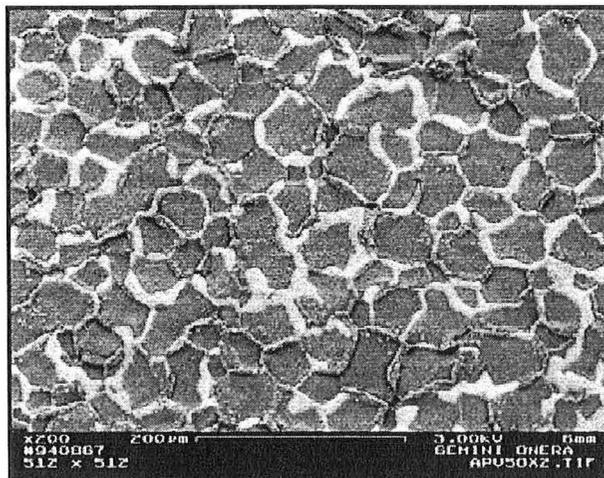


Figure VII. 45 : Surface oxydée d'un pion de cyclage préoxydé 4 heures à 1100°C, montrant les surfaces métalliques claires apparaissant par rupture de l'oxyde (sombre) aux joints de grains.

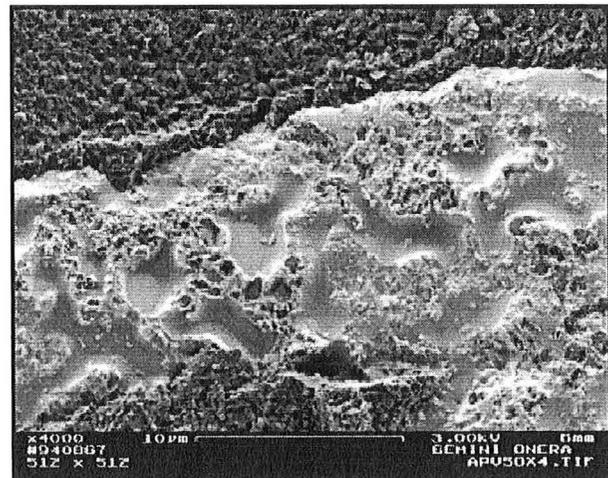


Figure VII. 46 : Détail des surfaces métalliques dégagées par la rupture de l'oxyde, montrant la forte densité surfacique des cavités apparues à l'interface métal-oxyde.

Le premier échantillon A n'a pas résisté très longtemps au cyclage. La raison d'une rupture aussi rapide a été facilement détectée. Ce pion a été préoxydé sous air 4 h à 1100°C puis trempé à l'air à la sortie du four. Lors de l'étude préalable des conditions d'oxydation, il n'était pas apparu sur les micrographies du traitement 1 h à 1100°C que la couche d'alumine avait tendance à céder aux joints de grains de l'aluminium de nickel, y formant des bourrelets lors de la contraction du substrat métallique au refroidissement. Sur la Figure VII. 45, on observe ces grains de (Ni,Pt)Al sous forme de polygones de 50 μm environ. Les zones sombres sont constituées de la couche d'alumine, le métal apparaissant sur le cliché en clair. Le décollement initié se propage à tout le joint de grain donnant à la surface un aspect de pavés d'oxyde séparés par les joints de grain où le métal est à nu, d'autant plus facilement que les cavités sous la couche d'oxyde sont nombreuses et larges (Figure VII. 46). Bien entendu, au cours du cyclage, l'oxyde va se mettre à croître sur ces

surfaces métalliques non protégées initiant, par des contraintes mécaniques très importantes, le décollement des colonnes ayant pris naissance à cet endroit.

Pour les trois essais suivants (B, C, D), les échantillons ont été préoxydés deux fois consécutives de manière à réoxyder les surfaces métalliques éventuellement mises à nu lors de la première trempe. Les performances ont été ainsi nettement améliorées, puisque le nombre de cycles supportés a été multiplié par dix. Il reste que le problème n'est pas totalement réglé tant que l'on n'élimine pas ces joints de grain car, suite à la deuxième trempe, il reste en surface des bourrelets d'oxyde qui ne se sont pas décollés mais qui ne sont pas non plus vraiment adhérents à l'alliage aluminifère. Le sablage plus sévère, envisagé pour les deux derniers essais, a pour but d'éliminer ces joints de grain.

Lorsqu'elles sont déposées sur une couche continue d'oxyde, la desquamation des barrières thermiques peut avoir plusieurs origines. Dans le cas où l'adhérence de l'alumine sur l'alliage serait très bonne, son épaisseur croît continûment avec la durée de maintien à haute température de la pièce en atmosphère oxydante et, lorsqu'elle devient trop épaisse ($>5\ \mu\text{m}$ après 1000 h à 1000°C , par exemple, pour un MCrAlY [99CZE]), on peut observer la propagation de fissures en son sein. La couche d'oxyde ne peut plus accommoder les contraintes de dilatation imposées par le substrat.

Il a été montré par ailleurs que la rupture a lieu souvent plus tôt, car les contraintes subies par cette couche d'oxyde sont en fait exacerbées par la rugosité du substrat. Sur les aspérités, ce sont des contraintes de traction qui sont générées, impliquant une rupture à l'interface métal-oxyde [00HE]. Lors du refroidissement, dans les anfractuosités, la couche d'alumine est soumise à d'importantes contraintes de compression : la rupture a alors lieu entre l'alumine et la zircon.

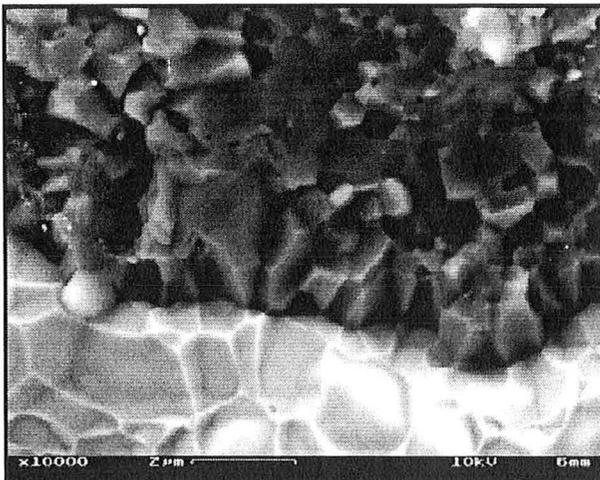


Figure VII. 47 : Couche d'alumine en surface de (Ni,Pt)Al, montrant des grains cellulaires de 1 à $2\ \mu\text{m}$ caractéristiques de la phase α .

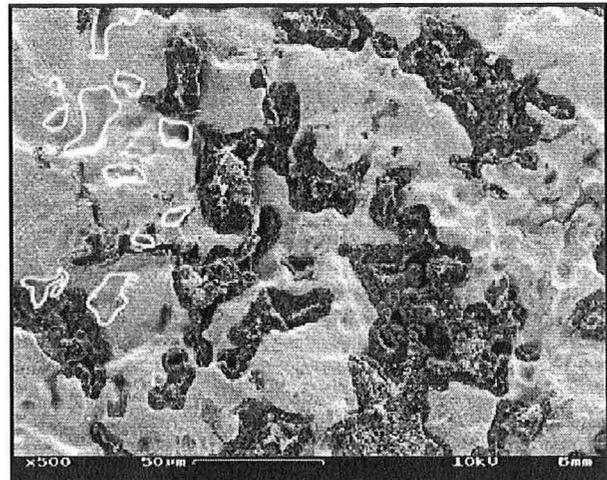


Figure VII. 48 : Surface du substrat après arrachage de la barrière thermique, montrant surtout des empreintes de grains d'alumine α sur le métal et quelques cavités (cerclés de blanc) [01DRA].

Pour ces quatre premiers essais, la desquamation du dépôt s'est produite principalement à l'interface métal-oxyde. L'examen après décollement de la surface d'un substrat, traité deux fois quatre heures à 1100°C , montre nettement que les zones claires métalliques couvrent la majeure partie de la surface. L'oxyde qui est resté adhérent au substrat est en fait confiné dans des anfractuosités. Les surfaces métalliques portent l'empreinte de grains polygonaux de $2\ \mu\text{m}$ maximum qui sont ceux de l'alumine α (Figure VII. 47). On remarque aussi quelques cavités de 10 à $20\ \mu\text{m}$ de diamètre dans l'alliage (Figure VII. 48). Leur présence est à l'origine de la desquamation de la barrière thermique et peut être due à la formation d'oxydes transitoires. C'est pourquoi il a été tenté pour le 5^{ème} et le 6^{ème} essai une oxydation à plus haute température (1150°C).

Les comportements des dépôts PECVD 700°C (échantillon C) et 900°C (échantillon D) sont assez proches vis-à-vis du cyclage thermique. Toutefois, le nombre de cycles atteint restant faible, le frittage des dépôts PECVD 700°C n'est pas encore assez important pour induire des différences significatives de comportement entre les deux morphologies.

L'échantillon B (700°C) est un cas singulier de cette série d'essais. Le mode de décollement du dépôt n'est pas le même que pour les autres échantillons. Pour les échantillons A, C et D, la rupture a été franche : tout le dépôt s'est décollé brusquement, ne laissant recouvert que le pourtour de la pièce. C'est un mode de desquamation souvent observé sur les dépôts EBPVD préparé sur ce type de système superalliage/sous-couche Ni(Pt)Al [001BE]. L'échantillon B, lui, a perdu petit à petit le dépôt situé à son pourtour entre le 220^{ème} et le 425^{ème} cycle. Ensuite, la partie centrale s'est réduite au fur et à mesure du cyclage comme une peau de chagrin, pour ne couvrir plus que 40% de la pièce environ au bout de 600 cycles, le dépôt étant toujours collé au substrat mais plus vraiment adhérent. La préparation de surface étant la même que pour les échantillons C et D, cette différence de comportement n'est bien comprise. On remarque cependant que le premier endommagement du revêtement a eu lieu aux alentours du 220^{ème} cycle, ce qui est proche de la longévité des échantillons C et D. La reproductibilité des essais semble donc bonne. Ceci est un point intéressant, car de nombreuses études montrent que la reproductibilité des durées sur barrières EBPVD n'est pas satisfaisante [99GEL].

De nets progrès en longévité ont été enregistrés en sablant plus fortement les échantillons et en les préoxydant à plus haute température. Les échantillons E et F présentent des durées de vie nettement accrues par rapport aux échantillons B, C et D. Le mode d'endommagement n'est pas identique pour ces deux derniers essais, bien que la préparation de surface soit la même. La rupture de la barrière thermique E s'est produite de la même manière que pour les échantillons A, C et D après 400 cycles. Par contre, celle de l'échantillon F a été plus progressive, mais est intervenue plus tôt, dès le 170^{ème} cycle. Le dépôt s'est desquamé graduellement d'un bord à l'autre du disque jusqu'au 310^{ème} cycle. Il s'agit en effet d'une barrière thermique de zirconne yttrée totalement stabilisée. C'est un résultat qui avait déjà été observé par Schulz et al. [97SCH] à partir d'essais de cyclage entre 1100°C et 130°C de barrières EBPVD réalisées sur IN100 recouvert de NiCoCrAlY. La barrière EBPVD de zirconne cubique YFSZ (21,5 mole%YO_{1,5}) testée a commencé à se dégrader dès le premier cycle, alors que la barrière EBPVD partiellement stabilisée (7,0 mole%YO_{1,5}) est restée intacte pendant 350 cycles environ.

VII.4.2. Conductivité thermique des dépôts PECVD 700°C et 900°C

VII.4.2.1. Principe de la mesure

La conductivité thermique a été mesurée par la méthode " Flash Laser " en face arrière. Elle consiste à envoyer une impulsion laser (laser YAG, longueur d'onde 1,064 μm) sur le substrat et à enregistrer l'élévation de la température de la face arrière $T = f(t)$, c'est-à-dire celle du dépôt. Le dépôt a été préalablement recouvert d'une fine couche de noir de carbone pour l'opacifier de manière à ne mesurer que la température de surface de la zirconne. Il est possible de simuler par calcul itératif le thermogramme enregistré en faisant un certain nombre d'hypothèses sur les pertes thermiques notamment du système constitué de la bicouche métal-céramique. Ce calcul, développé par Demange [99DEM], prend en compte l'épaisseur de chacune des couches, leur densité, corrigée de la dilatation thermique à haute température, ainsi que de leur chaleur massique respective à la température considérée. On obtient finalement la diffusivité thermique α [m².s⁻¹] du dépôt, connaissant celle du substrat, puis sa conductivité thermique λ [W.m⁻¹.K⁻¹], selon la formule :

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$$

où ρ est la densité du dépôt [kg.m^{-3}]
et C_p la chaleur massique du matériau constituant le dépôt [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$].

Pour obtenir une mesure fiable, il faut que les épaisseurs de chacune des couches e_1 et e_2 soient en rapport avec leurs diffusivités respectives, α_1 et α_2 . Cela se traduit par le paramètre X qui doit être supérieur à 1, dans les conditions d'acquisition du thermogramme :

$$X = \frac{e_2}{e_1} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_2}}$$

Les mesures ont été effectuées à la SNECMA et dépouillées à l'aide la version commerciale du code de calcul développé par Demange.

VII.4.2.2. Résultats obtenus sur des dépôts de zircono yttrée PECVD

Les valeurs de conductivité thermique ont été calculées à l'aide des chaleurs massiques de la zircono yttrée partiellement stabilisée et des superalliages servant de substrat, indiquées dans le Tableau VII. 15.

C_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	YPSZ	AM1	Hastelloy X
Ambiante	470	350	330
800°C	630	570	580
1000°C	645	680	650
1100°C	650	710	680
Densité (kg.m^{-3})	-	8550	8200

Tableau VII. 15 : Valeurs des chaleurs massiques de la zircono yttrée partiellement yttrée (valeurs moyennes indiquées dans les publications [99AZZ]) et des superalliages.

Pour des substrats de cette épaisseur (0,6 mm), il est nécessaire de déposer au moins 200 μm de zircono yttrée pour obtenir des mesures fiables. Les mesures ont donc été réalisées sous vide seulement, de manière à éviter que le substrat ne s'oxyde trop, ce qui provoque souvent le décollement des dépôts très épais. C'est pour la même raison que les traitements thermiques dits "de stabilisation" de deux heures à 1100°C sont aussi faits sous vide. Ces traitements servent à rendre reproductibles les mesures effectuées, la morphologie des dépôts évoluant beaucoup lors du premier chauffage à haute température. La valeur de la diffusivité (Tableau VII. 16) est déterminée avec une précision de 10%, celle de la chaleur massique de la zircono YPSZ est connue avec une précision de 3% et celle de la densité de 5%. La conductivité est donc déterminée au moins à $\pm 20\%$, ce qui est une erreur importante pour une mesure physique. Il ne s'agit donc au mieux que d'une estimation.

Par ailleurs, les valeurs obtenues à l'ambiante sont encore moins précises, car le rapport X n'est pas aussi favorable à une bonne détermination de la diffusivité qu'à haute température.

La valeur seule de la diffusivité est intéressante, car elle reflète la capacité de la porosité des dépôts à s'opposer à la propagation du flux de chaleur. Il semble qu'elle augmente légèrement avec la température entre 800°C et 1100°C. Ceci est dû à un changement dans la nature du transfert de chaleur. Celui-ci a une composante radiative à haute température qui est détectable pour les dépôts très épais.

Type de dépôt		700°C	900°C (A)	900°C (B)	EBPVD [96HIT]
Épaisseur du dépôt (μm)		232	220	212	265
Densité à l'ambiante (kg.m^{-3})		4030	4510	4770	5000
Diffusivité thermique ($10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)	Ambiante	$6,6 \pm 0,7$	$7,5 \pm 0,8$	$9,7 \pm 1,0$	$9,6 \pm 1,0$
	800°C	$4,8 \pm 0,5$	$5,9 \pm 0,6$	$5,5 \pm 0,6$	$6,1 \pm 0,6$
	1000°C	$4,9 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,6$	$5,4 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,6$
	1100°C	$5,0 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,6$	$5,4 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,6$
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Ambiante	$1,3 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,4$
	800°C	$1,2 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,4$
	1000°C	$1,2 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,4$
	1100°C	$1,3 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,4$

Tableau VII. 16 : Diffusivité et conductivité thermiques des dépôts PECVD 700°C et 900°C, comparaison à une barrière thermique EBPVD standard. [01DRA]

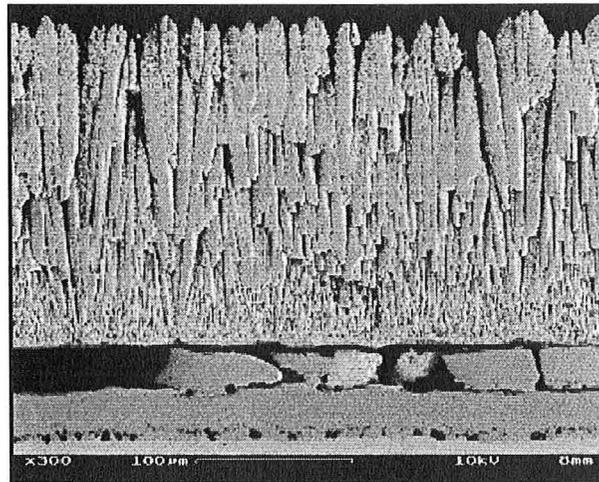


Figure VII. 49 : Dépôt PECVD 900°C (B) sur lequel s'est fait l'une des mesures de diffusivité thermique.

L'échantillon 700°C possède une diffusivité thermique plus faible que les dépôts PECVD 900°C. C'est la quantité de porosité ouverte présente dans ces dépôts, dont la majeure partie est sous forme d'espaces intercolonnaires, qui semble en être l'origine. En effet, la conduction thermique ne peut se faire que par la céramique. La porosité intercolonnaire, même dirigée vers le substrat, ne conduit pas le flux de chaleur, lorsqu'elle n'est pas trop large. Elle augmente donc la résistance au transfert du flux de chaleur. Réciproquement, c'est aussi une confirmation indirecte de la forte porosité intercolonnaire présente dans les dépôts élaborés à 700°C.

Si l'on considère la zircone yttrée à 8 mole% $\text{YO}_{1,5}$ monophasée tétragonale à l'ambiante (densité de l'ordre de 6025 kg.m^{-3} , conductivité thermique $2,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ environ à l'ambiante), elle possède une diffusivité thermique de l'ordre de $10,4.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, ce qui est très comparable aux $9,7.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ mesurés sur le dépôt PECVD 900°C le plus dense. Or, celui-ci incorpore tout de même près de 21% de porosité (Figure VII. 49). Cela signifie que cette donnée est vraisemblablement entachée d'une erreur expérimentale supplémentaire.

Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions pour un dépôt EBPVD standard, possédant une densité nettement plus forte (estimée généralement autour de 5000 kg.m^{-3} car $T_{\text{sub}} \approx 1000^\circ\text{C}$ pendant dépôt). Si l'on fait la comparaison entre les dépôts PECVD 900°C et le

dépôt EBPVD [96HIT], on constate que les différences sur la diffusivité thermique sont minimales, surtout si l'on considère les erreurs expérimentales. Bien évidemment, la plus faible densité des barrières thermiques PECVD implique automatiquement une plus nette différence sur la conductivité thermique.

VII.5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VII

- [75SCO] H. G. SCOTT, *J. Mater. Sci.*, 10, 1975, p. 1527.
- [81MIL] R. A. MILLER, L. JAMES, J. L. SMIALEK, R. G. GARLICK, in « Science and Technology of Zirconia », *Advances in Ceramics*, Vol. 3, 1981, p. 241.
- [90JAM] A. S. JAMES, A. MATTHEWS, *Surf. Coat. Technol.*, 43-44, 1990, p. 436.
- [91LEL] L. LELAIT, « Étude microstructurale fine de revêtements céramiques de type barrière thermique ; incidence sur la résistance thermomécanique », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1991.
- [91VAN] J. R. VANVALZAH, H. E. EATON, *Surf. Coat. Technol.*, 46, 1991, p. 289.
- [92SOL] H. SOLMON, « Autodiffusion de l'oxygène, du zirconium et de l'yttrium dans la zircone yttrée stabilisée par l'yttrium », Thèse de l'Université de Paris VI, 1992.
- [93SAK] T. SAKUMA, in « Science and Technology of Zirconia V », ed. S. P. S. Badwal *et al.*, Technomic Pub. Co., 1993, p. 86.
- [94SOH] Y. H. SOHN, R. R. BIEDERMAN, R. D. SISSON Jr, *Thin Solid Films*, 250, 1994, p. 1.
- [96HIT] H.I.T.S. : High Insulation Thermal barrier Systems, Brite Euram Project BE96-3226, 1996.
- [96YAS] M. YASHIMA, M. KAKIHANA, M. YOSHIMURA, *Solid States Ionics*, 86-88, 1996, p. 1131.
- [97SCH] U. SCHULZ, K. FRITSCHER, M. PETERS, *J. Eng. Gas Turbines & Power*, 119, 1997, p. 917.
- [99AZZ] A. AZZOPARDI, « Conductivité thermique de céramiques à base de zircone », Rapport de DEA de Physique du solide de l'Université de Rennes I, 1999.
- [99CZE] N. CZECH, H. FIETZEK, M. JUEZ-LORENZO, V. LORARIK, W. STAMM, *Surf. and Coat. Technol.*, 113, 1999, p. 157.

- [99DEM] D. DEMANGES, La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux, 05/1999, p. 649.
- [99GEL] M. GELL, E. H. JORDAN, K. VAIDYANATHAN, K. MCCARRON, B. BARBER, Y.-H. SOHN, V. TOLPYGO, Surf. Coat. Technol., 120-121, 1999, p. 53.
- [99MON] D. MONCEAU, A. BOUDOT-MICQUET, K. BOUHANEK, R. PERALDI, A. MALIE, F. CRABOS, B. PIERRAGI, J. Physique IV, 10, 1999, p. Pr4-167.
- [00HE] M. Y. HE, A. G. EVANS, J. W. HUTCHINSON, Acta Mater., 48, 2000, p. 2593.
- [00IBE] F. IBEGAZENE, « Étude de l'oxydation d'alliages aluminiformes à base de (Ni,Pd)Al et (Ni,Pt)Al – Influence d'une barrière thermique », Thèse de l'université de Paris XI Orsay, 2000.
- [00MEV] R. MEVREL, C. RIO, C. SANCHEZ, D. DEMANGES, A. AZZOPARDI, « Étude du frittage de barrières thermiques à haute température », Rapport Technique ONERA RT 1/03028 DMMP, 2000.
- [00PRE] B. PREAUCHAT, S. DRAWIN, S. LANDAIS, J. Phys. IV France, 10, 2000, Pr4-149.
- [00SCH] U. SCHULZ, J. Am. Ceram. Soc., 83, 2000, p. 904.
- [01DRA] B. PREAUCHAT, S. DRAWIN, Surf. Coat. Technol., 146-147, 2001, p. 94.
- [01PRE] B. PREAUCHAT, S. DRAWIN, Surf. Coat. Technol., 142-144, 2001, p. 835.



Chapitre VIII. SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS



Mise au point du procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma

Ce travail a tout d'abord consisté à mettre au point un réacteur de dépôt PECVD efficace pour l'élaboration de barrières thermiques en zircone yttrée. L'obtention de dépôts, monophasés, avec de fortes vitesses était un acquis au début de cette étude [94SEI, 97CHE]. Mais le procédé restait non satisfaisant sur plusieurs points : non-uniformité d'épaisseur des dépôts à hautes vitesses ($>100 \mu\text{m/h}$), morphologie de dépôt trop poreuse pour des applications hautes températures et efficacité de dépôt moyenne (rendement environ 5%) et différente suivant la zone du réacteur considéré.

• Analyse des faiblesses des précédentes versions

Il a été procédé en premier lieu à l'identification du rôle joué par chacune des parties du réacteur introduisant ces lacunes. Le système de génération du plasma par un unique lanceur micro-ondes et l'injection des gaz vecteurs de précurseurs se sont révélés insatisfaisants. Le plasma généré est certes actif, car Chevillard [97CHE] y a mis en évidence des espèces telles que les sous-oxydes YO et ZrO ainsi que des espèces réactives telles que de l'oxygène monoatomique par exemple. Les fortes vitesses de dépôt, supérieures à celles habituellement rapportées, montre que le plasma a bien un effet sur le processus de dépôt. Malheureusement, la répartition spatiale de l'activité du plasma dans l'enceinte de dépôt n'est pas uniforme avec le système « surfaguide » à un seul simple lanceur micro-ondes. Cela entraîne une baisse de la vitesse de dépôt dans la zone du réacteur où le plasma est le moins actif, l'oxydation des précurseurs y étant moins rapide.

• Conception et mise en place des modifications

La mise en place d'un excitateur « surfaguide » double-lanceur a symétrisé le plasma rendant son activité à peu près comparable en amont de toute la surface du substrat. Le gain en puissance injectée (mise en place de deux générateurs micro-ondes de même puissance) et la définition des conditions optimales de dépôt par l'étude des paramètres les plus influents ont permis d'obtenir, pour cette géométrie d'enceinte et de substrat, des rendements de dépôt un peu inférieurs à 10%. Ces progrès en efficacité de dépôt sont aussi dus, pour une grande part, à la modification de la méthode d'injection des gaz. Le recentrage de la zone d'injection des gaz et une distribution symétrique des flux permettent l'utilisation de système d'injection simple et une meilleure répartition de l'yttrine dans les dépôts.

• Vitesses de dépôt obtenues

Dans la configuration optimale, c'est-à-dire induisant un rendement de dépôt maximal, les vitesses sont alors de l'ordre de $100 \mu\text{m/h}$ pour de la zircone yttrée partiellement stabilisée.

Toutefois, si l'on utilise de plus grandes quantités de précurseurs, on s'écarte des conditions optimales et le rendement de dépôt s'en trouve diminué, mais les vitesses de dépôt atteintes sont alors supérieures à $250 \mu\text{m/h}$ pour les dépôts élaborés à 900°C (les plus denses), sans dégradation de leurs caractéristiques morphologiques et de l'uniformité en épaisseur du revêtement. De telles vitesses de dépôt rendent le procédé PECVD ONERA parfaitement compatible avec une éventuelle industrialisation.

- **Paramètres principaux du processus de dépôt**

L'étude paramétrique du procédé de dépôt a montré que ces hautes vitesses étaient dues à la qualité du plasma généré. L'énergie thermique fournie par le substrat n'est plus utilisée pour le processus chimique de dépôt. En CVD classique, les réactions chimiques prennent place au sein de la couche limite, à proximité immédiate du substrat, grâce à l'énergie thermique fournie par celui-ci. Dans le réacteur conçu au cours de cette étude, le siège de ces réactions engendrant la création d'espèces hautement réactives venant se déposer a été déplacé largement en amont du substrat, au sein même du plasma. L'extension spatiale de la zone de dépôt efficace est devenue en fait macroscopique. Il a été montré que, lorsque l'activité du plasma est suffisante (comme c'est le cas sur plusieurs millimètres en amont et en aval du substrat à proximité des lanceurs micro-ondes), elle maintient une importante vitesse de dépôt malgré une baisse évidente de la concentration en précurseurs au fur et à mesure de leur consommation. L'importante énergie apportée par le plasma permet d'utiliser pour le dépôt une part des précurseurs qui est généralement perdue, n'ayant pas eu le temps de réagir ou de s'adsorber avant d'être entraînée vers le système de pompage. Les modifications apportées au réacteur PECVD impliquent donc un rôle prépondérant du plasma dans le processus de dépôt.

- **Améliorations envisageables pour le revêtement de pièces réelles**

En l'état, le procédé comporte toutefois quelques lacunes qui brident ses performances. Le plasma n'est pas rigoureusement axisymétrique, mais très actif seulement dans le prolongement direct des lanceurs micro-ondes. En mélange Ar/O₂, il est à peu près symétrique comme l'attestent les clichés des zones émettant dans le visible et l'étude plus exhaustive des propriétés de ce type de plasma par Bluem [95BLU]. L'introduction des précurseurs, qui absorbent beaucoup d'énergie pour leur décomposition, réduit néanmoins son activité et le plasma perd alors sa symétrie annulaire. Il est tout à fait envisageable d'améliorer encore les vitesses de dépôt en générant un plasma encore plus symétrique et plus énergétique grâce à l'injection de puissances électriques plus importantes et l'emploi de système de type Slot-Antenna [96WER] par exemple. Le plasma serait alors sans aucun doute plus actif au centre du tube, juste en amont du substrat. Ce surcroît d'activité peut être mis à profit par l'emploi de quantités plus importantes de précurseurs, sans diminution du rendement, impliquant une augmentation supplémentaire de la vitesse de dépôt.

En outre, l'oxydation rapide du précurseur d'yttrium par le plasma nous a obligé à définir des conditions de dépôt pour lesquelles ce précurseur se décompose le moins possible à la traversée de ce dernier. C'est pourquoi la température de substrat garde une influence sur la teneur en yttrine du dépôt. Ce précurseur a aussi tendance à réagir en phase gazeuse avec l'oxygène et le chlorure de zirconium ce qui rend délicat le contrôle du mélange gazeux indispensable à une bonne uniformité en concentration. Les conditions de dépôt sont donc le résultat d'un compromis entre vitesse de dépôt, rendement et profil de concentration en yttrine. Actuellement, par exemple, il est tout à fait possible d'augmenter encore le rendement de dépôt, mais cela impliquerait une détérioration du profil de concentration en yttrine. L'emploi d'un précurseur d'yttrium moins sensible à l'oxydation permettrait d'envisager des conditions de dépôt différentes (pression partielle en oxygène plus importante, système de brassage mécanique des flux gazeux, etc) qui rendraient le procédé plus encore plus efficace.

Caractéristiques morphologiques et propriétés thermiques des dépôts de zircone yttrée YPSZ

La mise en place d'un nouveau porte-substrat chauffant a permis d'élargir le domaine de températures explorées jusqu'à 900°C. La caractérisation morphologique et cristallographique des dépôts bruts et après traitements thermiques a été entreprise afin de définir la morphologie de dépôt susceptible de résister le plus longtemps possible au cyclage thermique.

Quelle que soit la température de dépôt, il a été possible d'élaborer des dépôts monophasés t' , phase recherchée pour ses excellentes propriétés thermomécaniques.

• Morphologies basses températures

À 500°C, les dépôts, constitués de grosses colonnes faites de fibres, sont très poreux. Nous avons montré qu'il n'était pas envisageable d'utiliser ces dépôts pour des applications à haute température, le frittage important impliquant un endommagement rapide du revêtement. Par contre, cela reste des dépôts de céramique dure élaborés rapidement qui peuvent, en conséquence, avoir leur utilité pour d'autres applications. Une telle morphologie est très classique pour des faibles rapports $T_{\text{sub}}/T_{\text{fus}}$ (T_{fus} est la température de fusion du matériau déposé) qui sont eux-même directement représentatifs de la diffusivité surfacique des espèces adsorbées.

Pour des applications à températures pas trop élevées (<1000°C), il est envisageable d'employer les revêtements obtenus à 700°C. Faits de fines colonnes denses intimement enchevêtrées, ils ont une tendance certaine au frittage à haute température. Mais ils ont démontré aussi, par la stabilité de la phase t' et par leur résistance au cyclage thermique, que celui-ci n'est pas un handicap trop lourd pour leur longévité. Ce type de dépôt n'est pas dénué d'intérêt, car il a l'avantage d'être un bon isolant thermique, en comparaison des dépôts EBPVD ou PECVD 900°C.

• Barrières thermiques élaborées par PECVD

À 900°C, l'obtention d'une morphologie de dépôt colonnaire similaire à celle générée par la technique EBPVD est la principale satisfaction de cette étude. Quelle que soit l'échelle d'investigation, leurs microstructures sont tout à fait comparables. Il n'est pas surprenant que les propriétés des dépôts YPSZ PECVD 900°C du point de vue du cyclage thermique et de leur conductivité thermique soient tout à fait équivalentes à celles des dépôts EBPVD.

En effet, avant de juger les résultats de résistance au cyclage thermique présentés dans cette étude, il faut bien garder à l'esprit que les conditions de préparation de surface sont loin d'être optimales. La qualité de la couche d'alumine formée en surface de l'alliage aluminifère (Ni,Pt)Al par préoxydation sous air hors enceinte de dépôt n'est pas satisfaisante. C'est pourquoi l'obtention de 400 cycles pour une barrière thermique PECVD 900°C en zircone partiellement stabilisée YPSZ est un résultat très honorable, la référence pour des dépôts EBPVD élaborés sur un substrat en superalliage AM1, basse teneur en soufre, revêtu (Ni,Pt)Al étant une longévité de 500 cycles. Une comparaison absolument rigoureuse du comportement des barrières EBPVD et PECVD vis-à-vis du cyclage thermique nécessiterait de pouvoir préoxyder les substrats dans l'enceinte juste avant dépôt comme en technologie EBPVD.

L'étude de la résistance au cyclage ayant porté sur peu d'échantillons, il est difficile d'être formel, mais la reproductibilité des essais apparaît satisfaisante. Il s'agit actuellement d'un des principaux problèmes inhérents à la morphologie des dépôts colonnaires. Notons enfin que l'essai de résistance au cyclage d'une barrière totalement stabilisée YFSZ s'est révélé bien moins intéressant, confirmant les exceptionnelles propriétés thermomécaniques de la zircone yttrée YPSZ.

L'étude fine de cette morphologie a montré que les colonnes formant le dépôt PECVD 900°C sont des monograins presque parfaitement denses. C'est une caractéristique qui était déjà suggérée par la texture [100] des dépôts et la forme pyramidale à quatre faces des têtes de colonne. En outre, si l'on tient compte de la présence de branches secondaires à leur surface, prenant naissance sur les marches présentes sur les faces des têtes de colonne, il apparaît clairement que le mode de croissance de ces dépôts est de type dendritique. La stabilité de cette morphologie de dépôt vis-à-vis du vieillissement thermique est à mettre au crédit de la densité des colonnes.

- **Déstabilisation de la phase métastable t'**

La phase tétragonale t' étant métastable, il est intéressant de connaître la manière dont le retour à l'équilibre thermodynamique s'effectue à haute température. Si l'on se réfère au diagramme de phase de Scott [75SCO], le plus communément admis, la déstabilisation doit aboutir à un mélange d'une phase tétragonale t , pauvre en yttrine ($<3-4$ mole%YO_{1,5}) et d'une phase cubique c , riche en yttrine (>16 mole%YO_{1,5}).

L'étude précise de la cristallographie des dépôts a montré que la décomposition de la phase métastable t' lors des traitements longs à haute température donne plutôt un mélange d'une phase t à faible teneur en yttrine et d'une autre phase tétragonale, notée t_1' , à forte teneur en yttrine. La précision sur le positionnement des pics des diagrammes de diffraction de rayons X étant bonne et les dépôts étant exempts de contraintes pouvant fausser les résultats, il n'est pas possible d'attribuer à d'éventuelles erreurs expérimentales les différences importantes entre les paramètres de maille obtenus et les paramètres de maille de la phase cubique YFSZ aux environs de 1200-1400°C.

L'existence de cette phase est tout à fait cohérente avec la décomposition spinodale, proposée par Sakuma et al. [93SAK], lors d'un refroidissement lent de la zircone de teneur en yttrine 6-8 mole%YO_{1,5}, depuis les hautes températures ($>2400^\circ\text{C}$). Mais, dans le cadre moins controversé d'une décomposition par germination-précipitation des phases t et c dans la matrice t' , cette phase t_1' peut aussi être comprise comme résultant de la transformation de la phase cubique c lors du refroidissement rapide à l'air des échantillons. Seule une étude par microscopie électronique à transmission à haute température permettrait de connaître lequel de ces deux scénarios de décomposition est celui réellement suivi.

Perspectives futures pour la technique de dépôt PECVD

En conclusion, cette étude a confirmé toutes les potentialités du dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma (PECVD) comme technique alternative pour l'élaboration de barrières thermiques, à même de répondre aux exigences des industriels motoristes grâce aux fortes vitesses de dépôt obtenues. Globalement, les propriétés thermiques des dépôts EBPVD et PECVD 900°C sont comparables. En ce qui concerne la résistance au frittage des colonnes, il semble que les revêtements PECVD 900°C soient même plus résistants aux hautes températures. C'est un aspect qui peut constituer un avantage de la PECVD sur la technique EBPVD.

Un autre avantage de cette technique de dépôt sur l'EBPVD est la flexibilité importante de cette technologie avec laquelle il est possible d'envisager toutes sortes de composition dans la perspective de la conception de nouveaux systèmes de barrières thermiques. Il est en effet très difficile d'élaborer par EBPVD des dépôts d'oxydes ayant des tensions de vapeur très différentes. Pour la PECVD, ce problème ne se pose pas. La seule limitation au niveau de ce réacteur de laboratoire est l'existence d'un précurseur très volatil pour des températures inférieures à 250°C. Cette dernière version du réacteur PECVD, développé à l'ONERA, intègre d'ailleurs trois fours à précurseurs permettant d'élaborer des dépôts monocouche ou multicouches d'oxyde pure ou de composition binaire voire ternaire.



ANNEXE I. GÉNÉRALITÉS SUR LES PLASMAS
MICRO-ONDES GÉNÉRÉS PAR SYSTÈME
« SURFAGUIDE »



Notre procédé de dépôt PECVD utilise un type de plasma assez particulier : les plasmas générés par des rayonnements électromagnétiques puissants à la fréquence de 2,45 GHz (longueur d'onde 12,4 cm).

Les plasmas sont obtenus par l'intermédiaire d'une onde électromagnétique excitatrice (la gamme micro-ondes est comprise dans l'intervalle [100 MHz, 100 GHz]) qui se propage en surface d'une enceinte diélectrique contenant un gaz plasmagène (gaz pur ou mélange). Le diélectrique choisi est le quartz à cause de sa grande transparence aux micro-ondes.

L'intérêt principal de l'utilisation de ce type de décharges est l'absence d'électrodes et donc de pollution du plasma par leurs constituants, mais aussi une densité importante d'espèces réactives relativement à la puissance électrique utilisée. Selon le système d'injection de l'onde utilisé, on peut en effet atteindre de très bons couplages entre la structure excitatrice et le plasma (typiquement supérieurs à 90%) [74MOI, 75MOI, 84MOI, 91MOI].

Les résultats généraux établis jusqu'alors sont valables pour des plasmas créés dans des enceintes de petits diamètres, allant du millimètre à quelques centimètres. En comparaison, les plasmas établis dans des enceintes de grands diamètres présentent quelques singularités détaillées au paragraphe 3.

1. GÉNÉRALITÉS SUR LES PLASMAS ENTRETENUS PAR DES ONDES DE SURFACE

1.1. Caractéristiques de l'onde de surface

Nous ne considérerons, pour simplifier, que les dispositifs de géométrie cylindrique à rayon pas trop grand $R < \lambda$, où λ est la longueur d'onde de l'onde excitatrice qui est injectée par un guide d'onde perpendiculairement à l'axe principal du cylindre en quartz sans champ magnétique appliqué. Cependant, certains de ces résultats sont valables pour d'autres géométries.

D'après Boisse-Laporte dans [93FER], les seuls modes qui peuvent se propager sont des modes propres du plasma, appelés « modes plasma », lorsque celui-ci est allumé, par opposition aux modes dits de guide se propageant dans un milieu limité quelconque et sans plasma. Les modes sont notés TE_{mn} ($E_z=0$) pour les modes transverses électriques et TM_{mn} ($H_z=0$) pour les modes transverses magnétiques. L'indice n est un indice de la période de la fonction de Bessel associée à la solution de l'équation de propagation et l'indice m caractérise la géométrie du mode (voir ci-dessous) : $m=0$, azimutal ; $m=1$, dipolaire etc... Les modes plasma sont TM_{m0} , les modes de guide sont tels que $n > 0$ (Figure 1).

Ces modes se concrétisent par une onde de surface progressive le long du cylindre en quartz ; le seul mode se propageant est en effet le mode TM_{00} possédant la symétrie azimutale (tant que la fréquence reste inférieure à 4 GHz) d'après Boisse-Laporte dans [93FER] et [89BOI]. En effet, le profil radial des composantes du champ électrique de cette onde [82MAR] peut être schématisé comme sur la Figure 1 ce qui indique bien que l'onde est localisée en surface de ce tube. Il est à remarquer que la valeur du champ électrique présente une symétrie de révolution.

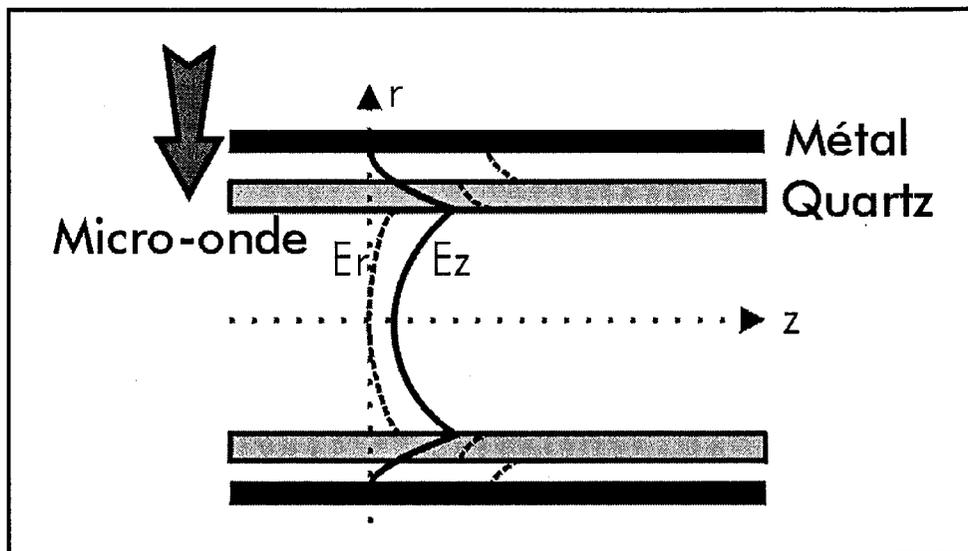


Figure 1 : Module du champ électrique longitudinal E_z et radial E_r dans l'enceinte de dépôt, à l'intérieur et à l'extérieur du tube en quartz. Mode TM_{00} . [93FER]

L'onde de surface s'écrit en fonction des coordonnées cylindriques (r, z, φ) et du temps t :

$$E(r, z, \varphi, t) = E(r)_0 \cdot e^{i(\omega t - kz + m\varphi)} \cdot e^{-\alpha z}$$

où $k = 2\pi/\lambda$ est le module du vecteur d'onde,
 α le coefficient d'atténuation de l'onde,
 $\omega = 2\pi\nu$ sa pulsation et ν sa fréquence,
 et m l'indice azimutal caractérisant la géométrie du mode.

Le rôle du cylindre métallique entourant celui en quartz est de protéger les observateurs des rayonnements et le plasma de perturbations électromagnétiques extérieures. Ceci annule le champ électromagnétique au delà de cette enceinte conductrice (au lieu de prendre ce champ nul à l'infini pour la résolution de l'équation de propagation). Une étude menée par Ng'hiem [81NGH] montre que l'on constate alors une diminution de la longueur du plasma à même densité d'électrons.

1.2. Génération d'un plasma à partir de l'onde de surface

L'onde de surface se propageant le long du diélectrique, si elle est suffisamment énergétique, ionise les atomes du gaz plasmagène (pression maintenue de l'ordre de 100 Pa), permettant alors à la décharge électrique haute fréquence de traverser le milieu devenu conducteur. En effet, si la décharge peut créer au moins une densité critique n_{ec} d'électrons, alors la décharge se propage en perdant de l'énergie pour maintenir son propre milieu de propagation, nous obtenons un plasma. Lorsque la décharge n'a plus assez d'énergie pour créer plus d'électrons qu'il en est absorbé dans le milieu et sur les parois, la densité réelle d'électrons devient rapidement inférieure à n_{ec} et le plasma ne peut plus être entretenu.

Ceci se traduit par la relation suivante [92MOI] :

si $\omega_p \geq \omega \sqrt{1 + \epsilon_q}$, le plasma existe, où ϵ_q est la permittivité du quartz utilisé,

et $\omega_p = \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}$ la pulsation plasma électronique avec n_e la densité électronique à l'endroit

considéré, m_e la masse de l'électron, e sa charge et ϵ_0 la permittivité du vide.

Nous voyons que, plus la pulsation de l'onde est élevée, plus ω_p doit être élevée ce qui entraîne une densité d'électrons, donc potentiellement une densité d'espèces réactives, importantes dans le plasma.

2. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PLASMAS MICRO-ONDES

2.1. Propriétés thermiques

On distingue trois espèces dans le plasma : les électrons libres, les ions et les atomes neutres. Ces derniers sont de loin les plus nombreux. Typiquement, le rapport entre les densités d'électrons et d'atomes neutres est de l'ordre de 10^{-4} , la concentration en électrons étant de l'ordre de 10^{16} à 10^{20} m^{-3} .

À très haute fréquence, seuls les électrons oscillent avec le champ électromagnétique, les autres espèces étant trop lourdes (hypothèse adiabatique). C'est pourquoi ces plasmas sont dits froids pour les distinguer des plasmas de fusion, car leur température réelle est celle des atomes neutres majoritaires et non celle des électrons, soit quelques centaines à quelques milliers de Kelvin.

2.2. Propriétés électriques

Les plasmas sont des milieux ionisés conducteurs mais globalement neutres. La permittivité complexe du plasma ϵ_p s'écrit, d'après Boisse-Laporte [93FER] :

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\omega_p^2 / \omega^2}{1 - i\nu_{\text{coll}} / \omega}, \text{ où } \nu_{\text{coll}} \text{ est la fréquence de collisions entre les électrons et les atomes neutres. Il est à noter que la fréquence } \nu_{\text{coll}} \text{ est extrêmement faible devant } \omega \text{ pour des décharges micro-ondes à basses pressions.}$$

2.3. Caractéristiques des plasmas micro-ondes

Le plasma est créé grâce à des processus collisionnels entre les espèces présentes dans le plasma. Le processus dominant en terme de section efficace, à basse température, est la collision entre électron et atome neutre conduisant à un transfert de la quantité de mouvement [87BOI, 91FER, 91SA]. Si l'on tient compte de la distribution maxwellienne des vitesses des électrons et de la densité N_0 des atomes neutres, on peut obtenir ν_{coll} en moyennant le produit de la section efficace $\sigma(u_e)$ par la vitesse électronique u_e :

$$\nu_{\text{coll}} = N_0 \langle u_e \cdot \sigma \rangle.$$

C'est une caractéristique très importante du plasma, car elle dépend directement des phénomènes physiques mis en oeuvre à l'échelle microscopique.

On note aussi $\theta = P_{\text{abs}}/N_e$, la puissance nécessaire au maintien d'un électron dans la décharge, où P_{abs} est la puissance totale absorbée et N_e est le nombre total d'électrons dans la décharge. Cette grandeur traduit l'ensemble des pertes d'énergie des électrons du plasma par collisions inélastiques telles que l'excitation, l'ionisation, la dissociation, etc, des atomes neutres ou des molécules du gaz plasmagène.

Enfin, la dernière caractéristique importante de ce type de plasma est le champ effectif de maintien E_{eff} qui correspond au champ électrique qu'il faudrait appliquer en continu ($\omega = 0$) pour avoir la même puissance absorbée, soit en fonction du module du champ électrique incident E_0 :

$$E_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{2} \frac{v_{\text{coll}}^2}{v_{\text{coll}}^2 + \omega^2} E_0^2$$

Il existe ainsi entre les trois caractéristiques des plasmas micro-ondes v , θ et E_{eff} une relation qui permet d'accéder à v_{coll} (donnée la plus souvent inconnue) :

$$E_{\text{eff}}^2 = \frac{m_e}{e^2} v_{\text{coll}} \cdot \theta$$

Le bilan énergétique [89BOI] permet d'établir les conditions de stabilité d'un plasma en chambre cylindrique. Pour cela, on considère la puissance perdue dP_{inc} par l'onde pour entretenir la décharge (son milieu de propagation) dans un disque d'épaisseur infinitésimale dz et de section S :

$$\frac{dP_{\text{inc}}}{dz} = -2\alpha \cdot P_{\text{inc}} = -\frac{dP_{\text{abs}}}{dz}$$

Rappelons que α est le coefficient d'atténuation de l'onde de surface et donc que, par l'intermédiaire de ϵ_p , ce coefficient dépend explicitement de v_{coll} . Il est même directement proportionnel dans un cas faiblement collisionnel ($\omega \gg v_{\text{coll}}$) comme le nôtre (basses pressions et décharge micro-ondes).

La puissance réellement absorbée par la décharge, P_{abs} , est donc reliée directement à θ et à la densité électronique n_e :

$$\frac{dP_{\text{abs}}}{dz} = \theta \cdot n_e \cdot S$$

$$\text{soit : } 2\alpha \cdot P_{\text{inc}} = \theta \cdot n_e \cdot \pi \cdot R^2$$

Comme il existe une relation $\alpha = f(v_{\text{coll}})$, paramétrée en v_{coll} , déterminée par l'analyse de l'onde de surface, nous avons, avec l'égalité ci-dessus, un système de deux équations à résoudre dans l'espace (n_e, α) qui nous donne les différents points de fonctionnement selon les valeurs de P_{inc} , R ou de la fréquence de l'onde injectée (la fréquence dite de travail).

2.4. Influence de différents paramètres

Les résultats de simulations numériques des courbes paramétrées ci-dessus confirment ce qu'intuitivement l'on pouvait s'imaginer : la densité électronique augmente avec la puissance injectée, la diminution du rayon du tube en quartz et l'accroissement de la fréquence de travail [95BLU]. La conséquence directe de ces propriétés est que la longueur du plasma augmente avec la puissance injectée.

On montre aussi que l'on a bien affaire à une situation de diffusion ambipolaire pour les électrons (diffusion du centre du tube vers les parois, et recombinaisons sur ces parois seulement) comme le supposaient les calculs théoriques (i.e. $\omega \gg v_{\text{coll}}$). Les caractéristiques du plasma sont

indépendantes de la fréquence de travail [59TRI] et, surtout, on a homogénéité des espèces radialement, d'après Boisse-Laporte dans [93FER] et [89BOI].

Lorsque l'on utilise des mélanges, il faut aussi tenir compte de la nature des éléments chimiques en présence, mais aussi de la structure propre des particules du gaz (atomes, molécules diatomiques ou polyatomiques, ...). D'une manière générale, θ est plus élevée pour des molécules que pour les gaz rares, d'après Granier [93FER]. Ainsi, dans sa thèse [95BLU], Bluem a établi que :

$$\begin{cases} \nu(\text{He}) > \nu(\text{Ar}) > \nu(\text{O}_2) \\ \theta(\text{Ar}) < \theta(\text{He}) < \theta(\text{O}_2) \end{cases}$$

La première relation rend compte de la mobilité respective des espèces, la seconde relation de la facilité à arracher un électron aux espèces. Ces résultats s'expliquent assez bien en considérant que l'énergie d'ionisation de l'argon (15,8 eV) est inférieure à celle de l'hélium (24,6 eV) et que, pour les molécules polyatomiques, il faut tenir compte des processus de dissociation précédant l'ionisation des atomes de la molécule.

Finalement, la conséquence sur les densités électroniques de plasma dans ces gaz se résume ainsi : $n_e(\text{Ar}) > n_e(\text{He}) > n_e(\text{O}_2)$. L'argon est donc un gaz bien plus plasmagène que l'oxygène ou l'hélium.

3. DÉVELOPPEMENT DE PLASMAS MICRO-ONDES DE GRAND DIAMÈTRE

L'intérêt croissant de plasmas générés par des décharges haute fréquence aboutit depuis la fin des années cinquante à une quantité importante d'études. Les premières générations de plasmas obtenus utilisaient les fréquences micro-ondes les plus basses, mais, depuis les années soixante-dix, la maîtrise des générateurs de plus hautes fréquences (2,45 GHz entre autres, qui est la fréquence des fours micro-ondes grand public) permet d'envisager de réelles applications industrielles, en micro-électronique notamment, nécessitant de très fortes concentrations d'espèces réactives.

Pour se faire, il faut envisager d'augmenter de manière importante le diamètre du tube dans lequel on allume de tels plasmas pour travailler sur des pièces de grande taille. Bluem, dans sa thèse [95BLU], établit certains résultats intéressants aidant à comprendre les différences introduites par l'augmentation du diamètre avec des plasmas en tube de petits diamètres.

3.1. Conséquences sur l'homogénéité radiale

Pour les décharges de petits diamètres, on se souvient d'une symétrie azimutale due à la propagation du seul mode TM_{00} . Bluem a mis en évidence le caractère multimode de la décharge pour des diamètres du tube en quartz de l'ordre de la longueur d'onde des micro-ondes injectées ($\lambda = 12,24$ cm dans le vide) : le mode dominant est le mode hexapolaire TM_{30} , la présence d'un battement d'onde longitudinalement suggère un mélange avec l'un des trois modes TM_{00} , TM_{10} et TM_{20} .

Nous avons observé les ventres dus au battement d'onde dans notre plasma (Figure 2). Le plasma est nettement divisé en quatre zones sur ce cliché. Au sein de chaque zone on voit des alternances de zones rayonnant dans le visible ou non.

La conséquence directe attendue de la perte de la symétrie radiale du champ électromagnétique est l'hétérogénéité de la répartition des espèces (des électrons pour l'essentiel en gaz rare monoatomique). Dans le cas d'un mélange argon-oxygène, on suppose que la répartition de

l'oxygène atomique, extrêmement réactif chimiquement et donc primordial pour les applications de type « traitement de surface », suit aussi celle des électrons libres. Les mesures spectroscopiques par actinométrie font état d'une teneur en oxygène atomique de 5 à 6% au maximum. Cependant ces résultats sont soumis à caution car ils supposent, dans leur calcul, le plasma homogène ce qui n'est pas vrai pour les grands diamètres.

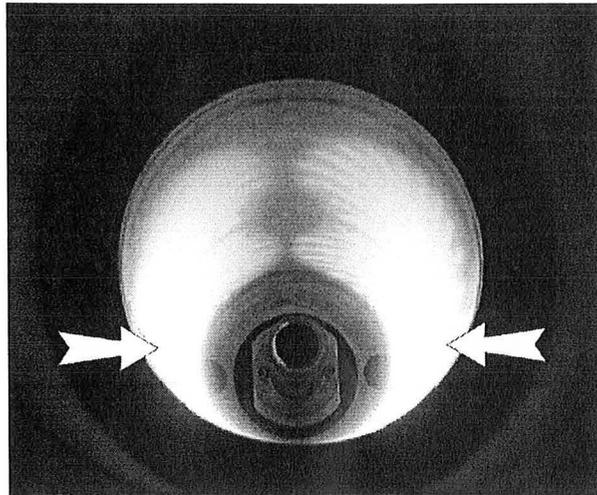


Figure 2 : Vue de dessous du plasma établi dans l'enceinte PECVD ONERA. On distingue la buse d'injection de gaz au milieu des deux lanceurs de micro-ondes (flèches blanches). Les ventres du régime multimodal sont bien visibles.

Bluem [95BLU] a mis aussi en évidence a contrario une structure annulaire du plasma avec une concentration plus importante d'argon à proximité du tube en quartz. Sur le cliché Figure 2, on observe bien le caractère annulaire du plasma. C'est pourquoi il apparaît difficile de tirer des conclusions.

En outre, il a établi clairement que l'hypothèse sur le régime de diffusion des espèces n'était plus valable sous une pression de 133 Pa (qui est proche de notre pression de travail). On tend plutôt vers une situation intermédiaire entre les deux modes de recombinaison extrêmes : la diffusion ambipolaire d'une part, et la recombinaison en volume d'autre part. Ceci plaide en faveur de l'hétérogénéité du plasma.

3.2. Comportement en régime de flux de gaz

Bluem a relevé une indépendance de la densité électronique vis-à-vis du débit d'argon, sous une pression de 133 Pa, et que c'est la pression dans le tube qui détermine cette densité. Ces mesures ont été faites pour des débits allant de 10 à 150 sccm. Notre débit de travail étant de l'ordre de 1000 sccm, sous une pression de 106,4 Pa, c'est-à-dire impliquant des vitesses de gaz bien supérieures, il est difficile de transposer ce résultat à notre réacteur PECVD.

4. BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE I

- [59TRI] A.W. TRIVELPIECE, R.W. GOULD, *J. Appl. Physics*, 30, 1959.
- [74MOI] M. MOISAN, C. BEAUDRY, P. LEPRINCE, *Phys. Let.*, 50A, 1974, p. 125.
- [75MOI] M. MOISAN, C. BEAUDRY, P. LEPRINCE, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Ps-3, 1975, p. 55.
- [81NGH] P. NG'HIEM, Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1981.
- [84MOI] M. MOISAN, Z. ZAKRZEWSKI, R. PANTEL, P. LEPRINCE, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Ps-12, 1984, p. 203.
- [87BOI] C. BOISSE-LAPORTE, A. GRANIER, E. DERVISEVIC, P. LEPRINCE, J. MAREC, 20, 1987, p. 204.
- [89BOI] C. BOISSE-LAPORTE, Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1989.
- [91FER] C.M. FERREIRA, L.L. ALVES, M. PINHEIRO, A.B. SA, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Ps-19, 1991, p. 229.
- [91MOI] M. MOISAN, Z. ZAKRZEWSKI, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 24, 1991, p. 1025.
- [91SA] A.B. SA, C.M. FERREIRA, S. PASQUIERS, C. BOISSE-LAPORTE, P. LEPRINCE, J. MAREC, *J. Appl. Physics*, 70, 1991, p. 4158.
- [92MOI] M. MOISAN, J. PELLETIER, « Microwave excited plasma. », *Plasma Technology* 4, Elsevier, 1992.
- [93FER] C. M. FERREIRA, M. MOISAN, *NATO Series B : Physics*, Plenum-Pub, 302, 1993.
- [95BLU] E. BLUEM, « Caractérisation d'une charge micro-ondes de grand diamètre », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1995.





ANNEXE II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES



Cette annexe résume toutes les techniques expérimentales mises en oeuvre pour l'étude des dépôts de zircone yttrée élaborés par PECVD.

On y distingue les techniques d'analyse élémentaire comme la microsonde électronique, l'analyse par fluorescence X (X-Ray Fluorescence, XRF), l'analyse PIXE (Particule Induced X-Ray Emission), l'analyse NRA (Nuclear Reaction Analysis), ou encore, dans une certaine mesure, grâce aux formules tirées des travaux de Scott [75SCO] (cf. Chapitre II.), l'analyse par diffraction des rayons X (DRX). Ces techniques ont été utilisées pour déterminer la composition des dépôts. Elles présentent divers avantages et inconvénients qui sont discutés ici.

La diffraction des rayons X peut, pour les cas simples, être une technique d'analyse quantitative. L'analyse des phases (nature et fraction molaire) de la zircone yttrée est par exemple possible sur nos dépôts à partir des simulations numériques des diagrammes de diffraction.

Enfin, la détermination de certaines propriétés physicochimiques des dépôts, comme leur densité et leur diffusivité thermique, est rendue nécessaire pour la compréhension de leur morphologie et leur évaluation comme futures barrières thermiques potentielles.

Il faut toujours faire attention lorsque l'on parle de teneur en yttrine dans la zircone, les auteurs passent facilement de teneur en mole%YO_{1,5}, en mole%Y₂O₃, ou pour les industriels en masse%Y₂O₃. Les correspondances ne sont pas toujours évidentes. Le tableau suivant les résume :

	VARIABLES CONNUES		
	X mole%YO _{1,5}	Y mole%Y ₂ O ₃	U masse%Y ₂ O ₃
X		$\frac{200.Y}{100 + Y}$	$\frac{100.U}{91.629 + 0.08371.U}$
Y	$\frac{100.X}{200 - X}$		$\frac{100.U}{183.258 - 0.83254.U}$
U	$\frac{100.X}{109.136 - 0.09136.X}$	$\frac{100.Y}{54.568 + 0.4543.Y}$	

1. MICROSONDE ÉLECTRONIQUE

Elle est aussi appelée « microsonde électronique pour la micro-analyse » (EPMA, Electron Probe Micro-Analysis). Il s'agit d'exciter très localement les atomes d'un échantillon plan, compact et conducteur avec un fin faisceau d'électrons de haute énergie cinétique (5 à 40 keV). Les électrons bombardant l'atome cible peuvent, s'ils sont suffisamment énergétiques, arracher un électron des couches profondes. Cet électron est remplacé par un électron des couches supérieures, c'est-à-dire possédant plus d'énergie. Ce dernier doit rendre, en conséquence, cette énergie supplémentaire au système pour « descendre » vers un état des couches profondes, et émet un photon d'énergie située dans la gamme des rayonnements X. Le spectre RX caractéristique de chacun des éléments du tableau de Mendeleïev étant connu, on remonte à la composition de l'échantillon par l'analyse spectrale du rayonnement recueilli. Pour une plus grande précision, on analyse aussi

cette composition par comparaison avec des échantillons de composition élémentaire connue, de manière à éliminer les effets de fluorescence, d'absorption, etc.

L'analyse se fait en longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectrometer) par opposition au spectromètre d'analyse en énergie (EDS, Energy Dispersive Spectrometer). Avec la technique WDS, le rayonnement X est envoyé sur un monochromateur qui disperse le rayonnement X suivant sa longueur d'onde. La mesure de cette dernière est très précise et facilement reliée ensuite à l'énergie du rayonnement électromagnétique dispersé. Les monochromateurs fonctionnent pour une gamme d'énergie donnée, ce qui impose de les multiplier, si l'on veut analyser en simultané des éléments de numéro atomique très différent. Il faut multiplier les spectromètres. Un dispositif EDS analyse le spectre RX à partir du nombre de paires électron-trou créées au sein d'un semi-conducteur Si(Li) irradié par le rayonnement. On peut donc acquérir plus d'éléments en même temps, mais la mesure de l'énergie est moins résolue.

La résolution spatiale de la microsonde est son atout majeur (avec la rapidité d'acquisition de plusieurs éléments en simultané), l'émission X provenant d'un micro-volume de matériau de l'ordre du micromètre cube. La sensibilité est de l'ordre de 0,02 at% pour les éléments de numéro atomique $Z \geq 11$, en dessous elle chute à 1 at% environ. On ne peut analyser en WDS que des éléments de $Z \geq 5$ (béryllium).

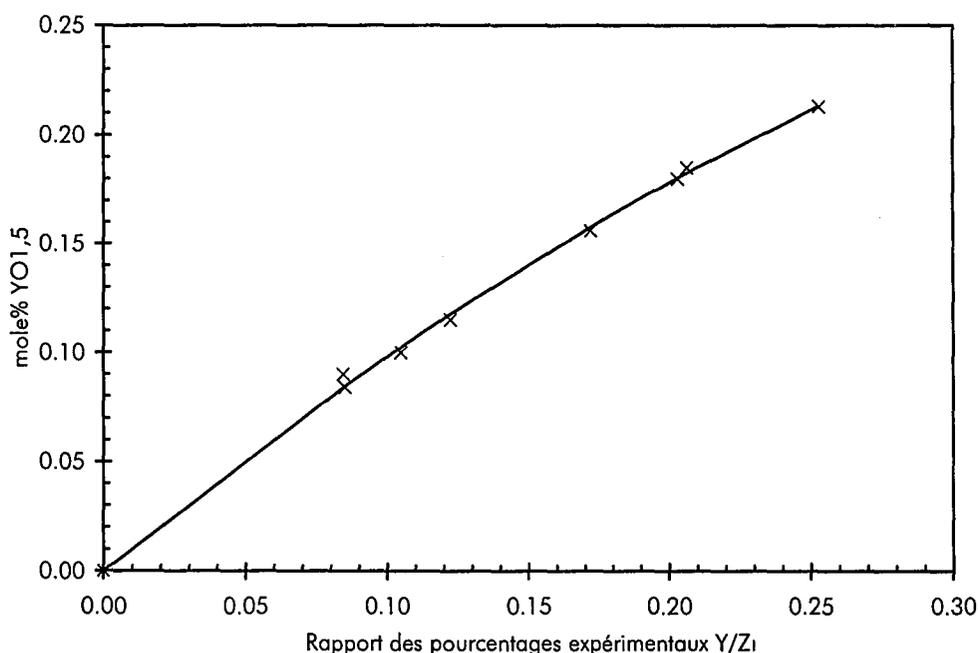


Figure 1 : Teneur en yttrine de la zircone en fonction du rapport des intensités expérimentales obtenues pour l'yttrium et le zirconium.

Pour l'analyse de dépôt de zircone yttrée, les conditions pour la réalisation d'une bonne analyse sont loin d'être réunies : l'échantillon est poreux, non conducteur et se polit mal.

Pour éviter l'accumulation de charges, il sera rendu conducteur à l'aide d'un dépôt fin de carbone (environ 200 nm). On utilise également un faisceau d'électrons de haute énergie (30 keV). Malgré cela, la somme des pourcentages atomiques mesurés pour l'yttrium, le zirconium et l'oxygène est systématiquement inférieure à 100%. La perturbation de la mesure est importante.

À l'aide des travaux de Poulain [99POU] sur des monocristaux de teneurs connues en yttrine analysés avec le même appareillage (Camebax Datanim), nous avons pu corriger les erreurs de dosage introduites par la porosité et le polissage délicat des dépôts. En effet, considérant que

les numéros atomiques de l'yttrium et du zirconium sont proches, les perturbations sur le signal recueilli, dues à la porosité et au polissage au point d'analyse, doivent être sensiblement les mêmes. En faisant le rapport des signaux expérimentaux mesurés pour l'yttrium et le zirconium, on doit s'affranchir de ces perturbations (si l'on suppose qu'elles se résument à un facteur multiplicatif pondérant l'intensité enregistrée). Les mesures faites par Poulain sur les monocristaux parfaitement denses et polis donnent un abaque de la teneur en yttrine de la zircone en fonction du rapport de ces signaux expérimentaux (Figure 1).

La microsonde a surtout été utilisée pour mesurer la teneur en yttrine en divers points des dépôts de manière à évaluer l'uniformité en composition.

2. ANALYSE PAR FLUORESCENCE X

C'est une technique qui ne demande pas de préparation des échantillons et qui est moins locale que la microsonde puisqu'elle prend en compte entièrement un dépôt élaboré sur un disque de diamètre 10 mm (jusqu'à 30 mm). Cela permet d'obtenir des valeurs moyennes de la teneur en yttrine des dépôts.

L'excitation des atomes du matériau ne se fait plus via un faisceau d'électrons très énergétiques comme pour la microsonde, mais grâce à un faisceau de rayons X dont l'énergie est assez semblable. Les phénomènes physiques mis en jeu et les spectres de rayonnement X émis à analyser sont donc les mêmes. Les mesures ont été réalisées à l'Université de Rennes I. On utilise pour cette analyse aussi un spectromètre WDS (appareillage Philips PW 1480).

Le seuil de détection est de l'ordre de 5 ppm dans les cas favorables. La précision sur les mesures est de l'ordre de 5% relatifs.

3. ANALYSE PIXE ET ANALYSE NRA

Dans ce cas, l'excitation du matériau est obtenue en le bombardant par un flux d'ions H^+ très énergétiques (quelques MeV). La surface analysée est de l'ordre de quelques millimètres carrés à l'aide d'un faisceau de 10 μm environ, ce qui fait que ces deux techniques se situent à mi-chemin entre la microsonde et la fluorescence X du point de vue de leur résolution spatiale. Les mesures ont été réalisées par la Société ARCANE rattachée au Centre d'Études Nucléaires de Bordeaux Gradignan.

3.1. Analyse PIXE (Particle Induced X-Ray Emission)

Il s'agit d'analyser le spectre de rayonnement X émis par les atomes de l'échantillon excités par le bombardement d'ions. Le principe est rigoureusement le même que pour la microsonde électronique. Cependant, le bruit de fond dû à l'émission d'un rayonnement électromagnétique par le freinage des particules incidentes par collisions inélastiques avec les atomes du matériau (bremstrahlung) est réduit par les très hautes énergies des protons et leur masse bien supérieure à celle des électrons. Le bremstrahlung est en effet effectif bien plus profondément dans le matériau et n'en ressort pas. L'analyse du spectre se fait à l'aide d'un spectromètre EDS, permettant l'acquisition de nombreux éléments simultanément.

L'analyse est aussi beaucoup plus profonde que pour la microsonde : 4 à 5 μm pour les atomes légers (de Na à Ca, énergie incidente des protons 1,1 MeV) et 30 μm environ pour les plus lourds ($>Ca$, 2,82 MeV). L'analyse se fait à plus haute énergie pour les atomes lourds, car les électrons des couches profondes sont plus fortement liés. À de telles énergies, certaines particules sont rétrodiffusées ce qui est dangereux pour le détecteur (le semi-conducteur du spectromètre), il

est protégé par un écran en carbone qui absorbe les rayons X émis par les éléments légers. L'analyse se fait donc en deux temps, si l'on veut étudier des éléments appartenant aux deux groupes.

Les échantillons doivent être métallisés à l'or (environ 10 nm d'épaisseur) pour évacuer les charges. L'incertitude sur les taux mesurés est de l'ordre de 10% relatifs, avec une limite de détection de l'ordre du ppm.

3.2. Analyse NRA (Nuclear Reaction Analysis)

Lorsque l'énergie des protons est suffisamment élevée pour qu'ils franchissent la barrière de potentiel que constitue la répulsion coulombienne avec le nuage électronique, ceux-ci peuvent s'approcher suffisamment près des noyaux cibles pour que les forces d'attraction nucléaire entrent en jeu. La formation du nouveau noyau, dans un état excité, implique alors l'émission de particules ou de rayonnements caractéristiques de l'atome cible initial.

Ces réactions nucléaires, aux énergies d'incidences considérées, ne peuvent se produire qu'avec des atomes cibles légers ($Z = 3$ à 9). Une seule espèce atomique réagit pour une énergie donnée. Cette technique a été utilisée pour la mesure des teneurs en oxygène et en carbone des dépôts (1,05 MeV pour le carbone et 3,5 MeV pour l'oxygène). La comparaison est faite à partir du nombre de particules émises par rapport à un échantillon de concentration connue. On analyse la matière sur un micromètre d'épaisseur à différentes profondeurs selon l'énergie des protons incidents.

La précision sur les mesures est de l'ordre de 10% relatifs, avec une limite de détection de 100 ppm dans certains cas favorables.

4. ANALYSE QUANTITATIVE DES PHASES DANS LA ZIRCONÉ YTRIÉE

Il est possible de faire de l'analyse quantitative à partir des diagrammes de diffraction des rayons X. Pour se faire, il faut que les cas étudiés restent relativement simples et non ambigus. La zirconé yttrée se prête à cette analyse. Pour cette étude, un diffractomètre Philips PW1730 a été utilisé (baie PW 1710) équipé d'un goniomètre PW1380. On filtre la raie $K\alpha$ du cuivre par un monochromateur arrière en graphite (35 kV, 20 mA). Les pics correspondant à chaque phase sont extraits des diagrammes expérimentaux en utilisant le logiciel APD développé par Philips. L'identification des phases tétragonales, cubique et monoclinique est effectuée à l'aide respectivement des fiches JCPDS-ICDD n°17-923, 37-1484 et 27-997.

Les diagrammes sont ensuite simulés numériquement par sommation des pics dus aux phases, dont on suppose par hypothèse la présence (tétragonales et cubique dans la zone $\{400\}$, monoclinique et mélange tétragonal-cubique dans la zone $\{111\}$). Chaque pic est représenté par un profil « pseudo-Voigt », c'est-à-dire la combinaison linéaire d'un profil gaussien et d'un profil lorentzien.

Dans les paragraphes suivants, les intensités des pics sont comprises comme les surfaces intégrées des pics.

4.1. Rappels sur l'analyse quantitative par diffraction des rayons X

L'intensité $I(hkl)$ diffractée par une famille de plans réticulaire (hkl) d'un cristal, mesurée par un compteur, a plusieurs composantes dépendantes des phénomènes physiques mis en œuvre lors de la diffraction et de la géométrie de l'appareillage.

L'intensité recueillie à un angle de Bragg θ donné s'écrit :

$$I(hkl) = k_0 \cdot \frac{n}{\mu} \cdot LP(\theta) \cdot \frac{|F(hkl)|^2}{V^2} \cdot e^{-2M}$$

où k_0 est une constante,
 n le facteur de multiplicité de la raie (hkl),
 μ le coefficient d'absorption linéaire du matériau,
 $F(hkl)$ le facteur de structure,
 V le volume de la maille,
 e^{-2M} le facteur de température de Debye-Waller,
 θ , l'angle de Bragg,
 et $LP(\theta)$, le coefficient de Lorentz-polarisation (dans la géométrie du diffractomètre avec un monochromateur arrière) :

$$LP(\theta) = \frac{1 + \cos^2(\theta) \cdot \cos^2(2\theta_m)}{\sin(\theta) \cdot \sin(2\theta)}$$

avec θ_m l'angle de Bragg du monochromateur.

Cette expression est valable pour un échantillon non texturé, suffisamment épais ($> 10 \mu\text{m}$) pour être considéré comme semi-infini. Les grains ne doivent pas être trop gros ($< 10 \mu\text{m}$) pour que la statistique d'orientation soit respectée. De grains trop petits ($< 0,1 \mu\text{m}$) impliquent des pics larges rendant l'analyse plus délicate. L'équation ci-dessus peut se simplifier en :

$$I(hkl) = k_0 \cdot \frac{R(hkl)}{\mu}$$

avec $R(hkl) = \frac{n}{V^2} \cdot LP(\theta) \cdot |F(hkl)|^2 \cdot e^{-2M}$

$R(hkl)$ dépend donc de l'angle de Bragg, mais aussi du matériau diffractant.

Deux phases allotropiques A et B mélangées, de fraction volumique V_A et V_B , vont diffracter respectivement les intensités suivantes, pour la même raie d'indice (hkl) :

$$I_A = k_0 \cdot \frac{R_A}{\mu_{A+B}} \cdot V_A$$

$$I_B = k_0 \cdot \frac{R_B}{\mu_{A+B}} \cdot V_B$$

Le rapport des intensités est donc directement proportionnel au rapport des fractions volumiques des phases :

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{R_A}{R_B} \cdot \frac{I_A}{I_B}$$

Si seules existent deux phases, la somme des fractions volumiques doit être égale à l'unité, et l'on a alors un nombre suffisant d'équations pour en déduire la fraction volumique de chacune des phases.

4.2. Analyse quantitative de la zirconne yttrée par DRX

4.2.1. Phases tétraogonales/cubique et monoclinique

Pour déterminer la fraction de la phase monoclinique, on travaille dans la zone $\{111\}$, où sont présents trois pics $(\bar{1}11)_m$, $(111)_m$ et un autre pic (111) . Il n'est pas possible de déterminer de manière univoque la nature du pic (111) , les phases tétraogonales et cubiques contribuant toutes les trois à son intensité. On le considère cubique pour simplifier les notations.

Pour déterminer la fraction volumique de la phase monoclinique, Lelait [91LEL] conseille d'utiliser la formule proposée par Toraya *et al.* [84TOR], plutôt que celle proposée par Miller *et al.* [81MIL] :

$$V_m = \frac{P \cdot X_m}{1 + (1-P) \cdot X_m} \quad (1)$$

$$\text{avec } X_m = \frac{I(111)_m + I(\bar{1}11)_m}{I(111)_m + I(\bar{1}11)_m + I(111)_c}$$

$$\text{et } P = \frac{R_c(111)}{R_m(111) + R_m(\bar{1}11)}$$

La valeur de P change avec la teneur en yttrine de la zirconne.

Teneur en yttrine globale (mole%YO _{1,5})	0	2	4	6	8	10	12	14	16
P	1,356	1,343	1,330	1,318	1,306	1,294	1,282	1,258	1,247

Tableau 1 : Valeurs de P en fonction de la teneur en yttrine de la zirconne [84TOR, 91LEL].

Pour obtenir la fraction molaire M_m de la phase monoclinique, il faut ensuite tenir compte de la densité de la phase monoclinique (5850 kg.m^{-3}) plus faible que celle de la phase cubique (6000 kg.m^{-3} à 16 mole%YO_{1,5} environ).

4.2.2. Phases tétraogonales et cubique

Miller *et al.* [81MIL] ont établi, à partir des positions ioniques déterminées par Teufer [62TEU], une formule donnant les fractions molaires de chacune des phases M_c et M_t à partir des intensités des pics dans la zone $\{400\}$:

$$\frac{M_c}{M_{t,t'}} = 0,88 \cdot \frac{I(400)_c}{I(400)_{t'} + I(004)_{t'}} \quad (2)$$

On travaille dans la zone $\{400\}$, qui se situe à des angles suffisamment grands pour que les pics du doublet de la phase tétraogonale soit nettement séparés.

Lorsque le mélange de phase comprend aussi de la phase t, il est proposé ici de remplacer la formule (2) par la formule suivante :

$$\frac{M_c}{M_{t,t'}} = 0,88 \cdot \frac{I(400)_c}{I(400)_{t'} + I(004)_{t'} + I(400)_t + I(004)_t} = 0,88 \cdot X_c \quad (3)$$

$$\text{où } M_{t,t'} = M_t + M_{t'} \quad (4)$$

Comme la somme des fractions molaires doit être égale à l'unité, en tenant compte de la fraction molaire de la phase monoclinique calculée à partir des pics de la zone $\{111\}$, cela permet de calculer sans ambiguïté la fraction molaire de la phase cubique sans avoir à distinguer les deux phases tétraogonales.

$$M_m + M_c + M_{t,t'} = 1 \quad (5)$$

Les équations (3) et (5) donnent :

$$M_c = \frac{0,88.X_c.(1-M_m)}{0,88.X_c + 1} \quad (6)$$

Ensuite, il suffit de partager la fraction molaire attribuée aux phases tétraogonales $M_{t,t'}$ au prorata des deux phases tétraogonales à l'aide de la formule (4) et de la formule suivante :

$$\frac{M_{t'}}{M_t} = \frac{I(400)_{t'} + I(004)_{t'}}{I(400)_t + I(004)_t} \quad (7)$$

4.2.3. Analyse des phases dans les dépôts

L'analyse de phases est possible sur les dépôts de zircone yttrée élaborés par PECVD malgré la forte texture observée suivant $[100]$ pour les phases t' et c , et $[001]$ pour la phase m . Celle-ci est en fait identique pour toutes les phases en présence, car la direction $[001]_m$ est équivalente à $[100]_{t'}$ pour la phase monoclinique. Les intensités relatives des pics attribuables à chaque phase dans les zones $\{111\}$ et $\{400\}$ sont donc conservées.

Par contre, elle représente une gêne pour la simulation numérique. La faible intensité des pics (004) pour les deux phases tétraogonales rend la simulation des diagrammes assez délicate quand la fraction molaire de l'une d'entre elles est basse. La Figure 2 présente un cas peu ambigu, où les fractions molaires des phases tétraogonales sont proches (t' : 38 % et t : 53%). On remarque malgré cela que les pics (004) t et (004) t' sont très peu intenses et difficiles à séparer (attention à l'échelle en racine carrée qui permet de mieux les distinguer). Leur positionnement est très peu précis, c'est pourquoi aucun calcul de teneur en yttrine ne peut être effectué sur ces pics. Leur contribution au diagramme est faible ce qui fait que, même s'ils sont mal simulés, les erreurs introduites sur les fractions molaires de deux phases tétraogonales sont négligeables.

La petite taille des domaines diffractants des phases minoritaires est aussi une gêne. En élargissant les pics, cela rend délicat le positionnement et l'estimation de l'intensité des pics les plus faibles par calcul numérique délicat. Par exemple, on observe bien sur la Figure 2 que le pic (400) t_1' est très large. Il est difficile de juger si la simulation numérique n'a pas abouti à une solution erronée. Si le pic (400) t_1' est moins large, cela impliquerait que le (400) t' s'élargisse, augmentant sa surface et la fraction molaire de cette phase.

Lorsque l'on a des domaines diffractants plus grands, les pics sont mieux résolus, comme (400) t' où l'on observe la contribution des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Le diagramme présente alors des épaulements plus « francs » permettant au programme de simulation numérique de converger plus facilement vers des solutions stables.

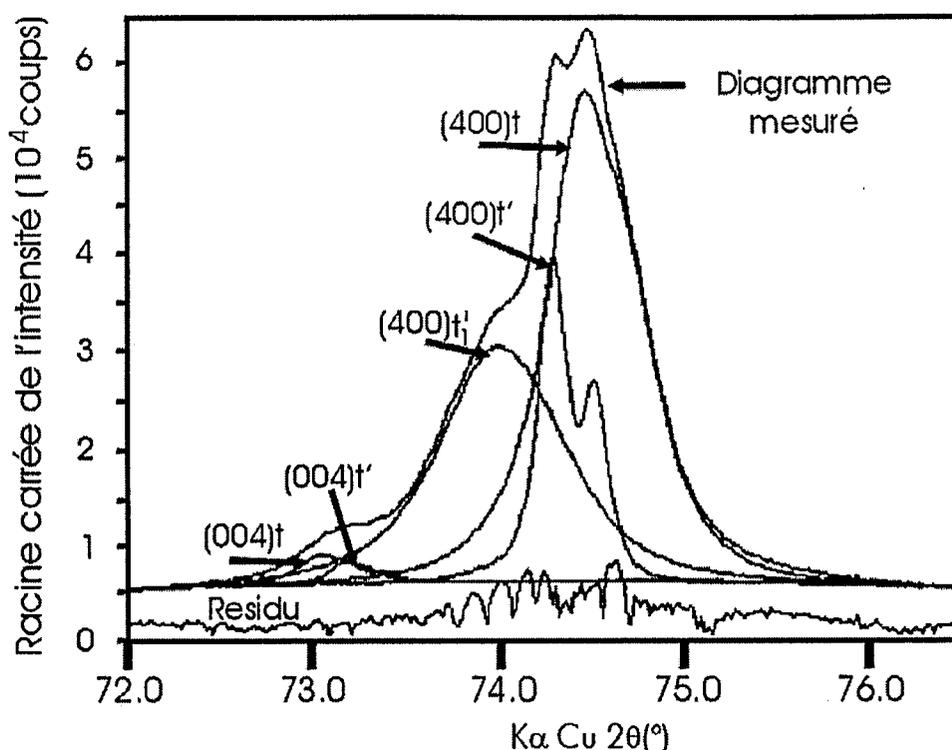


Figure 2 : Désommission d'un diagramme de diffraction X d'un dépôt PECVD 900°C à 6 mole%YO_{1,5}, très texturé suivant [100], après un recuit de 200 heures à 1200°C. La fraction molaire de la phase t' est estimée à 38% celle de t à 53% et celle de t₁' à 9%.

5. MESURE DE LA DENSITÉ DES DÉPÔTS

Deux techniques ont été utilisées : une évaluation à partir de la mesure de l'épaisseur des dépôts par microscopie MEB et la méthode des trois pesées.

5.1. Par microscopie MEB

La densité est définie par la relation $\rho = \frac{m}{V}$, où m est la prise de masse du substrat à la suite du dépôt (balance Sartorius, précise à 10⁻⁴ g) et V le volume du dépôt.

C'est une technique qui a vite montré ses limites quant à la détermination du volume réel du dépôt. Elle suppose en effet que les dépôts soient rigoureusement uniformes en épaisseur de manière à ce que les relevés d'épaisseur soient représentatifs du reste du dépôt. Elle nécessite aussi un polissage de bonne qualité, car même si les microscopes électroniques bénéficient d'une importante profondeur de champ, il est important que le pied des colonnes soit à peu près dans le même plan focal que leur tête. La coupe doit être bien perpendiculaire au substrat.

Outre le fait que l'on fasse une moyenne statistique des relevés d'épaisseur, les sources d'erreurs imposées par la microscopie sont multiples. Les microscopes MEB ne sont pas des instruments de métrologie. La précision sur les grandissements indiqués sur les clichés est médiocre ($\pm 5\%$). Il faut donc calibrer le microscope à l'aide de réseaux à chaque fois que les conditions de travail changent. La tension, l'intensité du faisceau, la distance de travail entre le canon et l'échantillon, le vieillissement de la pointe émettrice, etc, sont autant d'éléments qui changent les conditions d'acquisition des clichés. Tous ces éléments viennent entacher d'erreurs supplémentaires les mesures.

Un autre élément vient compliquer le problème : le dépôt se fait aussi sur la tranche du substrat (de rayon R). Sur la Figure 3, sont représentées la forme réelle d'un dépôt sur un disque plan et la forme simplifiée qui a permis l'estimation du volume. Le dépôt a été divisé en deux parties : un disque d'épaisseur constante dont le rayon est celui du substrat additionné de l'épaisseur du dépôt, et d'une couronne conique, de demi-angle au sommet γ et de hauteur h .

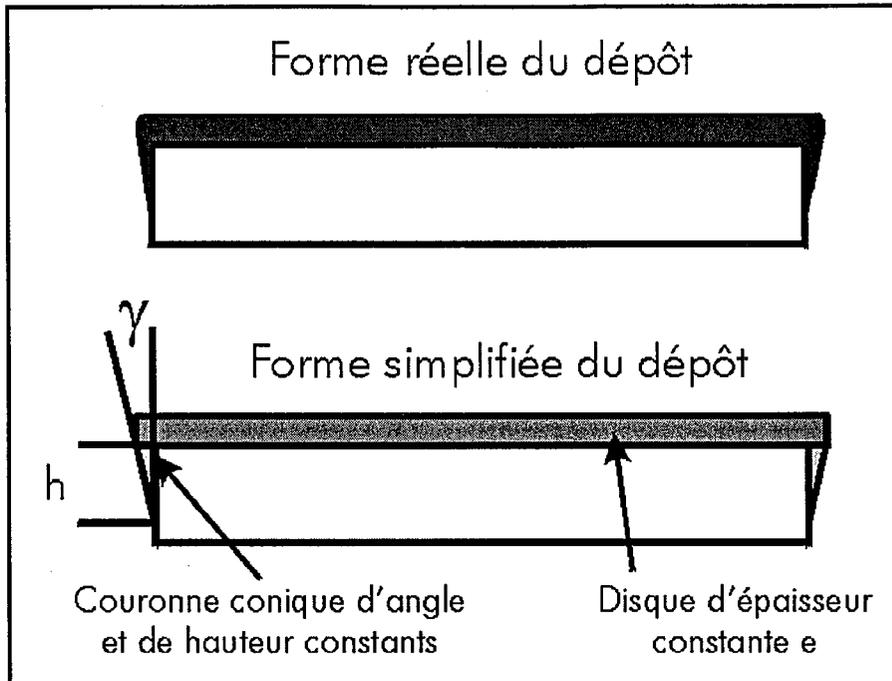


Figure 3 : Forme réelle et forme simplifiée du dépôt sur disque plan, permettant à partir de l'angle de la couronne conique γ , de sa hauteur h et de l'épaisseur du dépôt e de donner une bonne estimation du volume du dépôt.

Le volume du disque sur la Figure 3 est égal à : $V_1 = \pi.(R + e)^2 . e$.

Le volume de la couronne de hauteur h et de demi-angle γ est donné par l'expression :

$$V_2 = \frac{\pi}{3.\tan(\gamma)} . ((R + e)^3 - R^3 - 3.R^2 . e) .$$

La somme de V_1 et de V_2 donne le volume total du dépôt qui, en regard de la masse déposée, permet le calcul de sa densité. Finalement, la précision sur les mesures est de l'ordre de 10% relatifs.

La destruction de l'échantillon, les nombreuses manipulations et la grande quantité de relevés nécessaire à l'obtention d'une moyenne réaliste rendent la méthode assez fastidieuse et peu intéressante au regard de la méthode des trois pesées. Un autre inconvénient de cette technique est qu'elle ne donne pas accès à la porosité fermée. Cependant, elle a tout de même été utilisée dans un premier temps, car il n'était pas sûr que la porosimétrie à l'eau pouvait convenir aux faibles quantités de produit sur lesquelles devait se faire la mesure.

5.2. Par la méthode des trois pesées

La technique consiste à effectuer trois pesées du matériau dont on veut déterminer la densité. La première pesée se fait pour le matériau sec, M_1 . La deuxième pesée consiste à mesurer la masse de la pièce immergée dans de l'eau à une température donnée, M_2 . Ensuite, il s'agit

d'effectuer une dernière pesée de la pièce sèche en surface mais contenant l'eau que la porosité ouverte peut retenir, M_3 . On a :

$$M_1 = m_1 + m_{s1}$$

où m_1 est la masse sèche du dépôt
et m_{s1} est la masse sèche du substrat.

$$M_2 = m_1 - (V_{\text{mat}} + V_f) \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} + m_{s1} - V_s \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

où V_{mat} est le volume de matière constituant le dépôt,
 V_f le volume de porosité fermée,
 V_s le volume du substrat,
et $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ la densité de l'eau à la température de la mesure.

$$M_3 = m_1 + V_O \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} + m_{s1}$$

où V_O est le volume de porosité ouverte.

Le substrat utilisé pour ces mesures (alumine Coors, qualité Superstrate 996[®]) est non poreux. Les mesures de densité faites sur les pions de d'alumine donne un écart de 2 à 3% par rapport à la densité de l'alumine alpha (calculée d'après le volume de la maille). Si l'on considère qu'il s'agit de pièces obtenues par frittage de poudre d'alumine, la présence de joints de grains et de fondants à ces joints justifie un tel écart. Il a été vérifié que la masse M_1 et la masse M_3 sont identiques pour les substrats, ce qui implique l'absence de porosité ouverte.

La masse du dépôt m_1 et, surtout, celle du substrat m_{s1} sont connues à 10^{-4} g près. Avant de mesurer la masse M_2 , les échantillons sont placés dans une enceinte sous vide primaire de manière à bien vider l'air présent dans la porosité ouverte. Ensuite, ils sont lentement imprégnés d'eau sous vide de manière à être sûr que l'eau puisse pénétrer au maximum dans le dépôt. Toute bulle d'air serait ensuite interprétée comme de la porosité fermée.

Pour effectuer la mesure de la masse M_3 , les échantillons, immergés jusqu'ici dans l'eau, sont séchés du côté du substrat en veillant à ce qu'ils restent humides du côté du dépôt.

Même si les quantités de matière mises en oeuvre sont faibles (dépôt de 0,02 à 0,05 g, substrat de 0,2 g environ), la reproductibilité des mesures est excellente. L'erreur sur les porosités totale et ouverte mesurées est de l'ordre de 5% relatifs.

Finalement, on obtient le taux de porosité ouverte ε_O :

$$\varepsilon_O = \frac{V_O}{V} = \frac{M_1 - m_{s1}}{M_1 - M_2 - V_s \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}$$

où V est le volume global du dépôt, $V = V_{\text{mat}} + V_O + V_f$,
et V_s le volume du substrat.

La densité apparente ρ des dépôts, incluant toute la porosité, ouverte et fermée, est obtenue à partir de la formule :

$$\rho = \frac{m_1}{V} = \frac{(M_1 - m_{s1}) \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_3 - M_2 - V_s \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}$$

La porosité totale comprise dans le dépôt ε_{tot} est alors égale à :

$$\varepsilon_{\text{tot}} = 1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{th}}}$$

où ρ_{th} est la densité de la zircone yttrée, calculée à partir du volume de la maille et tenant compte du taux d'yttrine.

La porosité fermée est alors égale à la différence entre ε_{tot} et ε_0 ; la précision n'est pas très bonne, de l'ordre de 10-15% relatifs.

6. MESURE DE LA RUGOSITÉ DES DÉPÔTS

Cette mesure est obtenue à partir de l'analyse des profils en épaisseur relevés par un microscope à force atomique (TOPOMETRIX Accurex II) sur des surfaces de 100 μm de côté. Le calcul du facteur de rugosité Ra est alors effectué par le logiciel de traitement des données suivant sa définition :

$$Ra = \frac{1}{A} \iint_S |h - h_m| dS$$

où A est l'aire du domaine considéré S,

h_m l'altitude moyenne de la surface sur le domaine S

et h l'altitude en dS.

7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ANNEXE II

- [62TEU] G. TEUFER, *Acta Crystallogr.*, 15, 1962, p. 1187.
- [67DRI] A. van der DRIFT, *Philips Res. Reports*, 22, 1967, p. 267.
- [75SCO] H. G. SCOTT, *J. Mater. Sci.*, 10, 1975, p. 1527.
- [81MIL] R. A. MILER, L. JAMES, J. L. SMIALEK, R. G. GARLICK, in « Science and Technology of Zirconia », *Advances in Ceramics*, Vol. 3, 1981, p. 241.
- [84TOR] H. TORAYA, M. YOSHIMURA, S. SOMIYA, *J. Am. Ceram. Soc.*, 9, 1984, p. C183.
- [91LEL] L. LELAIT, « Étude microstructurale fine de revêtements céramiques de type barrière thermique ; incidence sur la résistance thermomécanique », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1991.
- [99POU] M. POULAIN, « Étude de la conductivité thermique de revêtements céramiques à base de zircone- Relation avec la composition, la microstructure et la morphologie », Thèse de l'Université de Paris XI Orsay, 1999.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur DESMAISON Jean, Professeur, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges

**Monsieur REMIENS Denis, Professeur, Laboratoire Matériaux Avancés et Céramiques,
C.R.I.T.T., Maubeuge**

Monsieur HERTZ Dominique, Docteur Ingénieur, FRAMATOME ANP, Lyon

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur PREAUCHAT Boris

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**«Elaboration et caractérisation de barrières thermiques à base de zircon obtenues par
dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma micro-ondes. Mise au point du
procédé, propriétés physiques et stabilité des revêtements vis-à-vis du vieillissement
thermique».**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

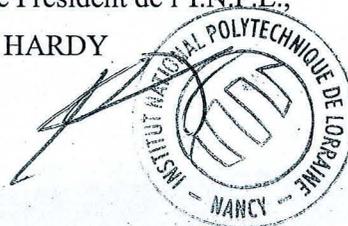
Spécialité : **«SCIENCE & INGENIERIE DES MATERIAUX»**

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Fait à Vandoeuvre le, 02 juillet 2001

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY



RÉSUMÉ

Élaboration et caractérisation de barrières thermiques à base de zircone obtenues par dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma micro-ondes - Mise au point du procédé, propriétés physiques et stabilité des revêtements vis-à-vis du vieillissement thermique.

Cette étude a consisté dans un premier temps à parfaire la mise au point d'un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma micro-ondes pour l'élaboration de barrières thermiques en zircone yttrée. Il a donc été procédé à l'analyse des faiblesses du réacteur existant de manière à atteindre des vitesses de dépôt supérieures à 250 μm par heure (sur substrat plan de diamètre 20 mm). Le nouveau système d'évaporation et d'injection des vapeurs de précurseurs a été conçu pour permettre leur mélange homogène et l'obtention de dépôts uniformes en épaisseur et en teneur en yttrine. La génération du plasma micro-ondes a été revue pour rendre ce dernier également actif dans l'enceinte de dépôt. Un nouveau porte-substrat a aussi été mis au point pour explorer les morphologies de dépôt réalisés entre 500°C et 900°C. Ensuite, une fois les conditions optimales de dépôt définies, l'étude de trois morphologies de dépôts de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine, obtenues à 500°C, 700°C et 900°C, a été entreprise par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X. Il a été mis en évidence une croissance de type dendritique des colonnes composant les dépôts obtenus à haute température de substrat suivant la direction [100] de la phase quadratique t' « métastable ». La stabilité des morphologies obtenues à 700°C et 900°C vis-à-vis de traitements entre 1100°C et 1400°C se révèle satisfaisante. L'étude de l'évolution de la cristallographie de ces dépôts avec les traitements isothermes a conduit à la proposition d'un schéma de déstabilisation de la phase quadratique métastable. Les mesures de la porosité, de la rugosité et de la conductivité thermique, ainsi que l'estimation de la résistance au cyclage thermique de ces revêtements, sont venues compléter la caractérisation microstructurale et cristallographique. Les propriétés physico-chimiques de ces revêtements de zircone yttrée permettent assurément d'envisager pour des applications de type barrière thermique.

Mots clés : PECVD, Zircone yttrée, Microscopie électronique à balayage, Diffraction de rayons X, Croissance, Barrière thermique, Microstructure, Stabilité thermique.

ABSTRACT

Microwave plasma enhanced chemical vapour deposition and characterisation of zirconia-based thermal barrier coatings - Process development, physical properties and stability towards thermal ageing.

A reactor for manufacturing zirconia-based thermal barrier coatings by microwave plasma enhanced chemical vapour deposition has been optimised. Deposition rates higher than 250 $\mu\text{m}/\text{h}$ have been achieved (on 20 mm diameter plane substrates). A new evaporation and gas injection device has been designed to obtain coatings exhibiting uniform thickness and yttria content. Plasma activity has been homogenised. A new sample-holder has been designed to investigate coating morphologies at deposition temperature between 500°C and 900°C. Once optimum deposition parameters were defined, three morphologies of yttria partially stabilised zirconia coatings were studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. A dendritic growth of columns of the tetragonal non-transformable t' phase along the [100] direction at high deposition temperature was observed. The coatings deposited at 700°C and 900°C exhibited satisfactory stability towards isothermal heat treatments at 1100°C to 1400°C. Using X-ray diffraction analysis, a destabilisation scheme of the metastable « t' » phase has been proposed. Investigations of the coating porosity, roughness, thermal conductivity and resistance towards thermal cycling supplemented this microstructural and crystallographic study. These properties would allow the use of these yttria-zirconia coatings in typical thermal barrier applications.

Keywords : PECVD, Yttria stabilised zirconia, Scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Growth, Thermal barrier coating, Microstructure, Thermal stability