Université du Maine **ENS de Hanoi**

Thèse en co-tutelle
présentée par

Lê Đức Huy

Pour l'obtention du
Grade de Docteur
de l'Université du Maine

Spécialité : Science des matériaux

Contribution à l'étude structurale et vibrationnelle de couches minces de zircone ZrO_2 déposées sur alliage Zy-4

Soutenue le 27 juillet 2004
Devant la commission d'examen composée de :

Mme Isabelle MONOT-LAFFEZ	Professeur, IUT de Blois, Université de Tours	Rapporteur
M. PHAN Hong Khoi	Professeur, NCTS du Vietnam	Rapporteur
M. NGUYEN Duc Chien	Professeur, Université de Technologie de Hanoi	Président
M. Patrick LAFFEZ	Professeur, Université du Maine	Examinateur
M. NGUYEN The Khoi	Professeur, ENS de Hanoi	Examinateur
M. Philippe DANIEL	Professeur, Université du Maine	Examinateur

A mes parents, à qui je dois beaucoup
A mes grandes mères
A mon frère et à ma sœur

A Thi Thuy et à mes beaux parents

Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la direction de monsieur le Professeur Philippe DANIEL et monsieur le Professeur Patrick LAFFEZ de l'Université du Maine et monsieur le Professeur The Khoi NGUYEN de l'Ecole Normale Supérieure de Hanoi. Je tiens à les remercier tout particulièrement pour leur disponibilité, leurs précieux conseils, leur confiance qu'ils m'ont accordés et le partage de leurs compétences scientifiques et techniques.

Ce travail de thèse en co-tutelle a été réalisé en grande partie au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine au Mans. Je remercie son directeur, monsieur le Professeur Alain BULOU de m'avoir accueilli avec sympathie.

Je tiens à remercier monsieur Dr. David SIMEONE, chercheur du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Saclay qui a proposé le sujet de thèse.

Je remercie profondément monsieur Alain JOUANNEAUX, Maître de Conférence du Département de Mesure Physique de l'IUT du Mans, pour le partage de connaissances et de compétences dans l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X.

Je remercie madame le professeur Isabelle MONOT-LAFFEZ de l'Université de Tours et monsieur le professeur PHAN Hong Khoi de l'Académie de Sciences et Technologie du Vietnam d'avoir accepté de rapporter cette thèse.

Je remercie sincèrement monsieur Gérard NIESSERON, Ingénieur d'Etude du Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, pour son soutient technique dans la synthèse de couches minces utilisées dans ce travail.

Je remercie également monsieur Christian LAUNAY, Maître de Conférence du département Génie Mécanique et Productique de l'IUT du Mans, pour sa grande aide de polissage de substrats en Zircalloy-4 utilisés tout au long de ce travail.

Je remercie sincèrement les membres du Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine, notamment monsieur le professeur Alain GIBAUD, M Bardeau et M RIPAUL, pour leurs soutiens et conseils techniques et scientifiques.

Je remercie profondément les familles vietnamiennes au Mans, notamment M et Mme CHIME et M et Mme LE, pour leur soutient moral.

Je remercie Vu, mon ami, mon colocataire pour beaucoup d'idées de représentation de ce rapport qu'il m'a données.

Enfin, je ne saurais oublier mes chers amis et collègues qui m'ont partagé leur joie et leur réussite, notamment, Arnaud, Fabien, Ramzi, Marzouk,...

Table des matières

Introduction générale..... 1

CHAPITRE I : Généralités

1.1. Problématique : Mécanisme d'oxydation des gaines de Zircalloy 4 au sein des réacteurs nucléaires..... 3

1.1.1. Assemblage des gaines du réacteur à eau pressurisée (REP) : rôle du Zy-4..... 3

1.1.2. Oxydation des gaines nucléaires en Zy-4..... 5

1.1.2.1. Mécanisme d'oxydation..... 5

1.1.2.2. Structure de la couche d'oxyde..... 7

1.1.2.3. Morphologie de la couche d'oxyde de zirconium..... 8

1.1.2.4. Morphologie de l'interface métal-oxyde..... 9

1.2. Structures cristallographiques et formes allotropiques de ZrO_2..... 10

1.2.1. Phase cubique ($O_h^5 - Fm\bar{3}m$)..... 11

1.2.2. Phase quadratique ($D_{4h}^{15} - P4_2/nmc$)..... 13

1.2.3. Phase monoclinique ($C_{2h}^5 - P2_1/c$)..... 14

1.2.4. Stabilisation de la zircone quadratique..... 16

1.2.4.1. Stabilisation par dopage chimique..... 16

1.2.4.2. Stabilisation par effet de taille de cristallite et de contrainte – Taille critique..... 17

1.2.4.3. Stabilisation par d'autres effets..... 19

Références bibliographiques..... 20

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

2.1. Pulvérisation cathodique..... 26

Introduction..... 26

Un peu d'histoire..... 26

2.1.1. Généralités sur le mécanisme de pulvérisation..... 27

2.1.2. Les types de décharges mis en œuvre en pulvérisation cathodique..... 29

2.1.2.1. La décharge luminescente diode excitée en continu..... 29

2.1.2.2. La décharge luminescente diode excitée en HF..... 31

2.1.3. Aspect théorique de la pulvérisation..... 35

2.1.3 .1. Intérêt du plasma en pulvérisation..... 35

2.1.3.2. Formation du dépôt..... 36

a) Pulvérisation..... 36

b) Transfert des espèces pulvérisées..... 37

c) Condensation..... 38

2.1.3.3. Principaux paramètres à contrôler pendant un dépôt par pulvérisation cathodique..... 40

2.1.3.4. Modèle de microstructure des couches..... 40

2.2. Généralités sur les techniques de caractérisation..... 42

2.2.1. Diffraction des Rayons X 42

2.2.1.1. Principes 42

2.2.1.2. Diffractomètre..... 43

2.2.1.3. Grandeurs mesurées..... 43

2.2.2. Spectrométrie Raman..... 44

2.2.2.1. Principe de la spectrométrie Raman..... 44

2.2.2.2. Approche classique électromagnétique..... 45

2.2.2.3. Approche quantique..... 47

2.2.2.4. Appareillage et conditions expérimentales..... 48

2.2.3. Réflectivité de Rayons X..... 49

2.2.4. Interférométrie en lumière blanche..... 50

Références bibliographiques..... 52

CHAPITRE III : Détermination de la symétrie des modes de vibration

3.1. Dénombrement des modes de vibration au centre de zone de Brillouin..... 54

3.2. Application à la zircone..... 55

3.2.1. Zircone en phase cubique..... 55

3.2.2. Zircone en phase quadratique..... 56

3.2.3. Zircone en phase monoclinique..... 57

CHAPITRE IV : Elaboration et caractérisation des couches minces de zircone déposées sur zircalloy-4

4.1. Elaboration de couches minces..... 59

4.1.1. Déroulement d'un dépôt..... 59

4.1.1.1. Préparation de la cible..... 59

4.1.1.2. Traitement du substrat..... 59

4.1.1.3. Réalisation du dépôt.....60

4.1.2. Les paramètres à contrôler..... 60

4.1.3. Résultats de dépôts.....60

4.2. Détermination de l'épaisseur des couches minces.....
63

4.3. Caractérisations par diffraction des rayons X et diffusion Raman.....
64

4.3.1. Etude de la microstructure et du taux de ZrO2 en phase quadratique de couches minces déposées à différentes températures du substrat..... 64

3.3.1.1. Etude par diffraction des rayons X..... 64

3.3.1.2. Etude par diffusion Raman..... 67

4.3.2. Etude de la microstructure et du taux de ZrO2 en phase quadratique de couches minces de différentes épaisseurs..... 72

3.3.2.1. Etude par diffraction de rayons X..... 72

3.3.2.2. Etude par diffusion Raman.....
74

4.3.3. Etudes de la microstructure des couches minces et du taux de ZrO2 en phase quadratique en fonction de la pression partielle d'oxygène..... 79

3.3.3.1. Etude par diffraction des rayons X..... 79

3.3.3.2. Etude par diffusion Raman.....
80

4.3.4. Etudes de la microstructure et du taux de ZrO2 en phase

quadratique de couches minces recuites dans l'air et dans l'argon 81

3.3.4.1. Etude par diffraction des rayons X..... 81

3.3.4.2. Etude par diffusion Raman.....
82

4.3.5. Difficultés liées à l'étude par la diffusion Raman.....83

4.3.6. Reproductibilité des dépôts..... 83

4.4. Conclusion..... 86

Annexe 87

Références

bibliographiques..... 92

CHAPITRE V : Etude des effets de taille de cristallite et de microcontrainte sur la stabilisation de la zircone quadratique

Introduction..... 95

5.1. Fonction de Profil de diffraction..... 95

5.1.1. Profil de diffraction expérimental..... 95

5.1.2. Modélisation du profil de diffraction par une fonction analytique.....
96

5.2. Techniques d'analyse de diagrammes de diffraction.....
97

5.2.1. Méthode de décomposition par ajustement individuel de pics..... 97

5.2.2. Technique d'affinement du profil global 98

5.3. Détermination du profil de l'échantillon f(2θ)..... 100

5.3.1. Introduction.....
100

5.3.2. Mesure du profil instrumental g(2θ).....100

5.3.3. Détermination du profil de l'échantillon f(2θ).....102

5.4. Les imperfections structurales de l'échantillon.....104

5.4.1. L'effet de taille..... 104

5.4.2. L'effet de distorsion..... 105

5.5. Méthodes d'analyse des effets de taille et de microdéformation 107

5.5.1. Introduction..... 107

5.5.2. Méthode de la raie unique..... 107

5.5.3. Méthode des raies multiples : hypothèse Cauchy-Gauss.....108

5.5.4. Technique d'affinement du profil global..... 108

5.6. Résultats d'affinements et de calculs – Etude microstructurale..... 109

5.7. Etudes de microdéformation et de contrainte résiduelle des couches .116

5.8. Etude de taille des cristallites..... 117

5.8.1. Modèle sphérique des cristallites..... 118

5.8.2. Modèle parallélépipédique des cristallites..... 120

5.9. Conclusion sur la stabilisation de phase quadratique..... 123

Références bibliographiques.....124

Conclusions et perspectives 126

PUBLICATION

Introduction générale

L'augmentation de la durée de vie et de l'efficacité du cœur des réacteurs nucléaires constitue un véritable challenge technologique. En général, les pastilles d'oxyde d'uranium enrichi sont contenues dans une gaine constituée d'un alliage en zirconium appelé zircalloy-4 (zirconium renforcé en étain, fer et autres métaux). Un des problèmes majeurs rencontrés dans le cœur des réacteurs nucléaires est l'oxydation de cette gaine en zircalloy-4 sous effet de l'eau environnante à 350°C et 155 bars. Cette oxydation est un des facteurs limitant le plus drastiquement la durée de vie et l'efficacité de diffusion thermique des gaines. L'amélioration de la tenue sous oxydation de telles gaines constitue ainsi une problématique essentielle à résoudre pour les fabricants de centrales nucléaires (Framatome) et les utilisateurs de centrales (EDF).

L'oxydation du zircalloy se traduit par l'apparition d'une couche d'oxyde de zirconium, la zircone (ZrO_2), qui au cours de sa croissance subit une transition de phase structurale quadratique-monoclinique. Cette oxydation se déroule en deux étapes : i) après une croissance en régime pseudo-parabolique associée à la phase quadratique (dérivée de la structure fluorine) ; ii) la couche d'oxyde subit la transition vers une symétrie monoclinique plus stable, avec augmentation de la vitesse d'oxydation qui devient linéaire. L'existence de cette transition de phase induit une accélération locale de la cinétique de corrosion à l'échelle micrométrique. En outre il apparaît que, sous irradiation neutronique, la couche de zircone monoclinique tend à se transformer en zircone quadratique moins stable.

Ainsi un moyen très sûr pour limiter la corrosion du zircalloy semble être de favoriser l'apparition directe et le développement de la zircone (monoclinique ou quadratique) stable sur la gaine en zircalloy-4. Notre objectif est de synthétiser des couches ZrO_2/Zy-4 par pulvérisation cathodique et d'étudier plus profondément possible les propriétés de ces couches.

Après avoir présenté brièvement la problématique du sujet et la synthèse bibliographique dans le chapitre I, nous présentons dans le chapitre II la technique de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron en radio fréquence et les techniques de caractérisation : diffraction de rayons X, diffusion Raman, réflectivité des rayons X et interférométrie en lumière blanche. Au cours du chapitre III, nous présentons le dénombrement des modes de vibration de zircone en différentes phases qui va servir dans le chapitre d'après. Dans le chapitre IV, nous décrivons la démarche de synthèse des couches ZrO_2 selon différentes conditions de dépôt (température du substrat, durée de dépôt, pression

partielle d'oxygène) et la dépendance de la structure et du taux de zircone quadratique de ces couches, en fonction des conditions de dépôt, par diffraction des rayons X et diffusion Raman. Enfin dans le chapitre V, nous présentons l'étude de taille de cristallites et de microcontraintes en fonction des conditions de dépôt.

CHAPITRE I :
GENERALITES

1.1. Problématique : Mécanisme d'oxydation des gaines de zircalloy–4 au sein des réacteurs nucléaires

Dans ce paragraphe nous allons présenter brièvement les informations essentielles à la compréhension de la problématique qui portent sur le zirconium et ses alliages, ainsi que sur le processus d'oxydation de ces matériaux pendant le fonctionnement des centrales nucléaires. Parmi plusieurs types d'alliage du zirconium servant à construire des gaines nucléaires, nous prêtons attention en particulier au zircalloy–4 (Zy-4), le matériau le plus utilisé. Pour respecter l'objectif final, nous avons choisi ce matériau comme substrat de dépôts tout au long de nos travaux.

1.1.1. Assemblage des gaines du réacteur à eau pressurisée (REP) : rôle du Zy–4

Depuis cinquante ans, en raison d'une très faible section efficace de capture des neutrons thermiques (0,18 barn environ), de bonnes propriétés mécaniques et d'une bonne tenue à la corrosion chimique, le zirconium a été choisi comme matériau pour construire les réservoirs (gaines) des pastilles combustibles d'oxyde d'uranium UO_2 (figure 1.1). Afin d'améliorer les qualités mécaniques de ces gaines pour une utilisation plus longtemps, des éléments d'alliage sont ajoutés au zirconium pur. Les principaux éléments d'addition sont souvent : Sn, Fe, O, Cr, C.

Dans le tableau 1.1, nous avons reporté les caractéristiques géométriques des gaines tandis que dans le tableau 1.2, nous donnons les spécifications techniques de type ASTM de l'alliage Zy–4 utilisé dans l'industrie nucléaire.

Le zirconium a une structure cristalline hexagonale pseudo-compacte (α-Zr) à température ambiante. Cette structure est stable jusqu'aux environs de 800°C. Au delà de cette température, elle subit une transformation allotropique et devient cubique centrée (β-Zr) (tableau 1.4). Cette transformation se termine complètement au-dessus de 1000°C. Les alliages de zircalloy possèdent les mêmes variétés allotropiques que le zirconium pur, mais il apparaît des précipités intermétalliques et les températures de transition changent. Par exemple, les alliages zircalloy–2 et Zy–4 sont l'objet de transitions de phases suivantes :

- Jusqu'à 810°C : phase α + précipité du type $Zr(Fe, Cr)_2$;
- De 810°C à 850°C : phase α + phase β + précipité du type $Zr(Fe, Cr)_2$;
- De 850°C à 980 – 1000°C : coexistence de phase α et phase β ;
- Au-delà de 980 – 1000°C : phase β.

La nature des précipités intermétalliques, ainsi que leurs structures cristallographiques et leur localisation dans la matrice de zirconium ont été décrites par Meng [1] dans le cas du Zy–4.

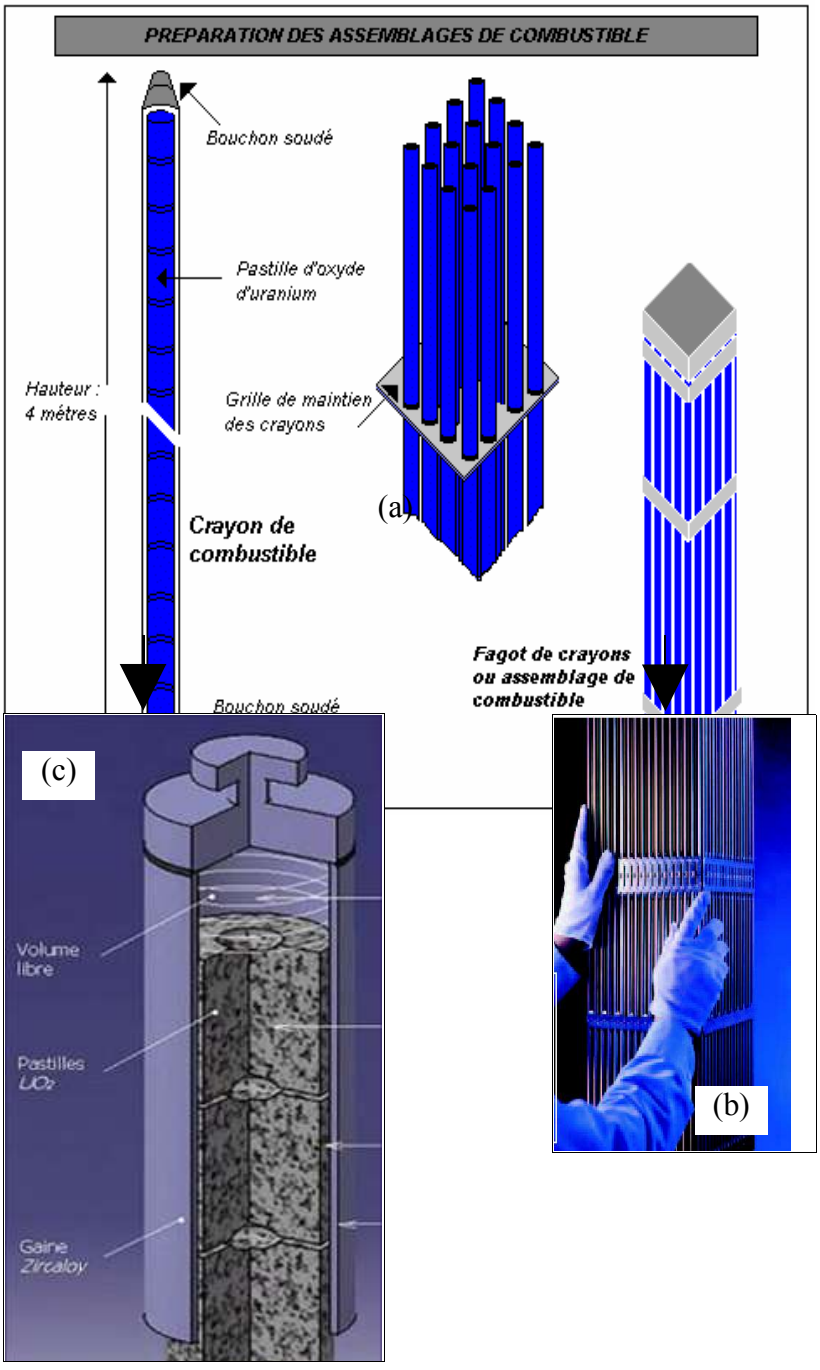


Figure 1.1 : Schéma d'un assemblage des crayons combustibles de REP (a et b) et d'une coupe du crayon combustible (c).

Diamètre extérieur (en mm)	9,5 ± 0,04
Diamètre intérieur (en mm)	8,36 ± 0,04
Epaisseur moyenne (en µm)	570
Excentricité maximum tolérée (en µm)	51

Excentricité moyenne fabrication (en µm)	10

Tableau 1.1 : Caractéristiques dimensionnelles classiques des gaines en Zy–4.

Eléments		**% masse min**	**% masse max**
Etain	Sn	1,2	1,7
Fer	Fe	0,18	0,24
Chrome	Cr	0,07	0,13
Fer + Chrome	Fe + Cr	0,28	0,37
Oxygène	O	0,09	0,16
Carbone	C	0,008	0,027
Zirconium	Zr	97,373	98,172

Tableau 1.2 : Composition du Zy–4 (norme ASTM B353).

Phase	**Structure**	**Groupe d'espace**	**Paramètres de maille**
α (T < 800°C)	Hexagonale compacte	P63/mmc	a = 3,232 Å c = 5,147 Å
β (T > 800°C)	Cubique centrée	Im3m	a = 3,609
α + β (800°C < T < 1000°C)	α + β		

Tableau 1.3 : Phases solides de zirconium à pression atmosphérique.

1.1.2. Oxydation des gaines nucléaires en Zy–4

1.1.2.1. Mécanisme d'oxydation

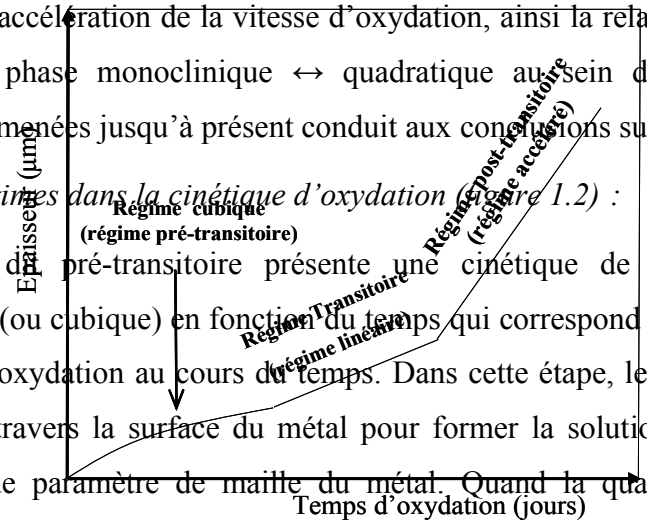
La figure 1.1 dans le paragraphe précédent nous présente l'assemblage (gainage) des crayons de combustibles (gaines) et la coupe longitudinale d'un de ces crayons. Cet assemblage qui constitue l'élément le plus important dans le cœur des centrales nucléaires est immergé dans un circuit d'eau primaire sous pression de 155 bars et à température de 350°C. Au cours du fonctionnement des centrales, le matériau constituant les gaines (Zy-4 dans la plupart des cas) s'oxyde à cause du contact avec de l'eau et des espèces oxydantes (O^{2-} par exemple). La réaction d'oxydation du zirconium par l'eau s'écrit :

$$Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 2H_2$$

Cette réaction a lieu presque totalement à l'interface métal - oxyde, et très peu (voire nullement) à la surface de la couche d'oxyde. Elle se décompose en plusieurs étapes faisant intervenir entre autres l'adsorption puis la décomposition d'une molécule d'eau à la surface du métal. En raison des conséquences industrielles essentielles qui en découlent, le processus d'oxydation a été l'objet de très nombreuses études [2-11]. Pourtant, il existe toujours des aspects mal compris, notamment la relation entre la relaxation des contraintes internes de

couche d'oxyde avec l'accélération de la vitesse d'oxydation, ainsi la relation de cette vitesse avec la transition de phase monoclinique ↔ quadratique au sein de la zircone ZrO_2. L'ensemble des études menées jusqu'à présent conduit aux conclusions suivantes :

- *Existence de trois régimes dans la cinétique d'oxydation (figure 1.2) :*



  - Le régime du pré-transitoire présente une cinétique de croissance d'allure parabolique (ou cubique) en fonction du temps qui correspond à une diminution de la vitesse d'oxydation au cours du temps. Dans cette étape, les atomes d'oxygène diffusent à travers la surface du métal pour former la solution solide Zr-O avec expansion de paramètre de maille du métal. Quand la quantité d'oxygène est supérieure à 29% (nombre d'atomes d'oxygène/nombre d'atomes de zirconium), l'oxyde apparaît et s'accroche sur la surface du métal. Pendant toute cette étape, la cinétique d'oxydation est contrôlée par la diffusion de O^{2-} à travers la couche d'oxyde, en conséquence, une loi parabolique est observée. En effet, la zircone est plus volumineuse que le métal, c'est pour cette raison que la couche supporte une forte contrainte de compression tandis que le métal supporte une forte contrainte d'expansion. La vitesse de croissance devient faible. Cet effet est dû à la diminution de vitesse de diffusion des espèces oxydant à travers la couche d'oxyde. On peut exprimer l'épaisseur de la couche d'oxyde par la relation suivante :

$$L_1^n = k_{pré}\ e^{\frac{-E_a}{R.T}}\ t \qquad (1.1)$$

    où, L est l'épaisseur formée en fonction du temps, E_a est l'énergie d'activation de réaction, $K_{pré}$ est un coefficient sans unité et n vaut environ 3.

  - Pour des couches dont l'épaisseur varie de 1,5 à 3,5 µm, selon la nature de l'alliage et les conditions d'oxydation, on observe des fissures. La cinétique passe en régime de transition, nommé "breakaway", correspondant à une accélération progressive de la vitesse d'oxydation. Cette accélération est due aux ruptures et aux pores dans le corps de couche d'oxyde [6-8]. Dans ce régime, la couche n'est plus compacte et perd énormément de son caractère protecteur. Dans ce cas, on montre que :

$$L_2 = k_{post}\ e^{\frac{-E_a}{RT}}\ (t - t_{tr}) + L_1 \qquad (1.2)$$

Figure 1.2 : Courbe d'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation [5].

- Enfin la cinétique est contrôlée part le régime post-transitoire, un régime pour lequel la courbe cinétique devient linéaire (vitesse d'oxydation constante). Ce régime conduit finalement à une desquamation de la couche d'oxyde puis une accélération brutale de corrosion du métal. Si L_2 est l'épaisseur de couche d'oxyde à la transition cinétique, le régime post-transitoire quasi linéaire peut être modélisé par :

$$L_3 = k\ e^{\frac{-E_a}{RT}}\ t + L_2 \tag{1.3}$$

1.1.2.2. Structure de la couche d'oxyde

Il n'existe que deux formes allotropiques de la zircone dans la couche d'oxyde formée par oxydation dans l'environnement d'une centrale nucléaire [2] : la zircone quadratique, située près de la surface du métal, normalement stable à température supérieure à 1000°C ; et la zircone monoclinique, à la surface de la couche, normalement stable à la température de travail des centrales (350°C). Le mécanisme et la littérature sur le changement de phase m-q sont détaillés au sein du paragraphe 1.2. La stabilisation de la zircone quadratique à température inférieure à 1000°C semble justifiée par plusieurs arguments : faible taille de cristallites [12-32] ; présence des défauts (par exemple des oxydes des métaux de valence 2 et 3) [33-36] ; ou fortes contraintes de compression [37, 38].

Plusieurs auteurs [37, 38] ont montré que la stabilisation de la zircone quadratique à l'interface métal-oxyde était fortement liée aux effets de contraintes de compression. En fait, la zircone est beaucoup plus volumineuse que le zirconium (le rapport Pilling-Bedworth [39] est de $V_{ox}/V_{mét} = 1{,}56$). Au début de croissance, près de la surface du métal, la couche d'oxyde subit une forte contrainte de compression de l'ordre du GPa [40] et tend à adopter une symétrie quadratique plus compacte que la zircone en phase stable de symétrie monoclinique.

Cette contrainte diminue en fonction de la distance de surface du métal, sa diminution entraîne la disparition de la zircone quadratique pour les couches situées loin de la surface du métal. A la surface de la couche dont l'épaisseur est assez grande, on observe presque en totalité la zircone monoclinique.

Dans les chapitres qui suivent, nous nous intéresserons principalement aux effets de taille de grains et de microcontrainte sur la stabilisation de la zircone quadratique.

1.1.2.3. Morphologie de la couche d'oxyde de zirconium

La morphologie de la couche d'oxyde dépend de la nature du milieu oxydant. On peut trouver des descriptions de la morphologie de la couche d'oxyde différentes d'une étude à l'autre. La couche d'oxyde est généralement divisée en deux parties différentes : la couche externe en phase monoclinique située loin de l'interface métal-oxyde et la couche interne quadratique située à proximité de cette interface.

La couche externe représente la majeure partie de l'oxyde formé, et qui est constituée de zircone de symétrie monoclinique avec des grains présentant une structure colonnaire. Les colonnes ont un diamètre qui peut aller de 10 à 40 nm suivant les auteur [3, 41 et 42] et une hauteur de 100 à 500 nm selon [41, 42 et 43].

Par des observations en microscopie électronique à transmission, Anada [44] et Garzarolli [42] montrent que la couche interne contient des petits grains équiaxes de zircone quadratique. Ces observations confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman qui ont montré l'existence d'un fort gradient de phase quadratique à proximité de l'interface métal-oxyde. Les informations et les études sur la couche interne ont conduit à des résultats parfois différents. En effet, certains auteurs rapportent la présence d'une fine couche amorphe [45] d'épaisseur 10 nm où les colonnes de la couche externe en symétrie quadratique se forment [42]. D'autres travaux ont montré l'existence de sous oxyde de type zircone hexagonale (phase ω-ZrO_x) [41, 46 et 47] situé à l'interface métal-oxyde. Dans la plupart des cas, les auteurs ont observé que cette couche interne n'est pas continue et qu'il existe des zones où la structure colonnaire des grains monocliniques se trouve en contact direct avec le métal. En revanche, aucune observation n'a pu montrer la coexistence des trois phases citées (phase quadratique, zircone amorphe et phase ω-ZrO_x), même celles qui ont fait appel à des techniques de haute résolution [44].

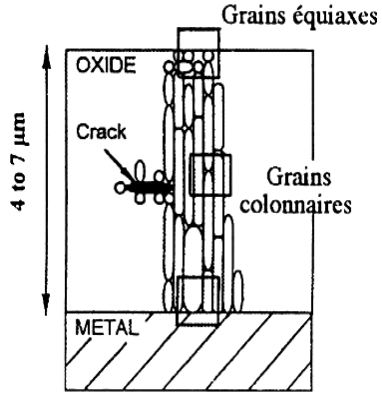


Figure 1.3 : Morphologie d'une couche d'oxyde formé sur Zy-4 en eau lithiée d'après Pêcheur *et al.* [43].

1.1.2.4. Morphologie de l'interface métal – oxyde

Les observations par microscopie métallographique de l'interface métal-oxyde réalisées par Valot [48] et Debuigne [49] sur du zirconium pur oxydé ont montré que cette interface était rectiligne et régulière. Les travaux de Bossis [41] ont montré qu'elle était ondulée lorsque le métal était un alliage. Cependant, la corrélation entre la nature du métal et la présence des ondulations n'a pas été prouvée ; de plus, l'observation ou non des ondulations peut provenir du choix de l'échelle d'observation. En effet, trois niveaux de rugosité sont généralement observés. Ils ont notamment été décrits par Gebhardt *et al.* [50] qui ont proposé le schéma représenté dans la figure 1.4. Dans l'analyse bibliographique de Bouvier [3], il a donné des plages de valeurs pour les trois longueurs d'onde caractéristiques des ondulations. D'après Bossis, cette ondulation (rugosité) peut être interprétée comme une conséquence de la minimisation des contraintes de croissance.

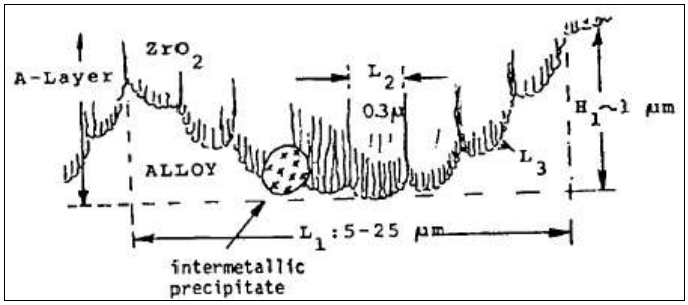


Figure 1.4 : Schéma de morphologie de l'interface métal-oxyde d'après Gebhardt *et al.* [50]. Trois niveaux de rugosité ont été observés : $L_1 = 3 – 25$ µm, $L_2 = 0,5 – 5$ µm et $L_3 = 0,2 – 2$ µm.

1.2. Structures cristallographiques et formes allotropiques de ZrO_2

Le diagramme de phase montré dans la figure 1.5 issu de travaux d'Ohtaka *et al.* [51] résume les changements de phase structuraux pour la zircone pure et stœchiométrique. Ce diagramme nous montre que la zircone est susceptible de présenter 4 types de symétrie : cubique ($Fm\bar{3}m$) ; quadratique ($P4_2/nmc$) ; orthorhombique (*Pbca* et *Pnam*) et monoclinique ($P2_1/c$).

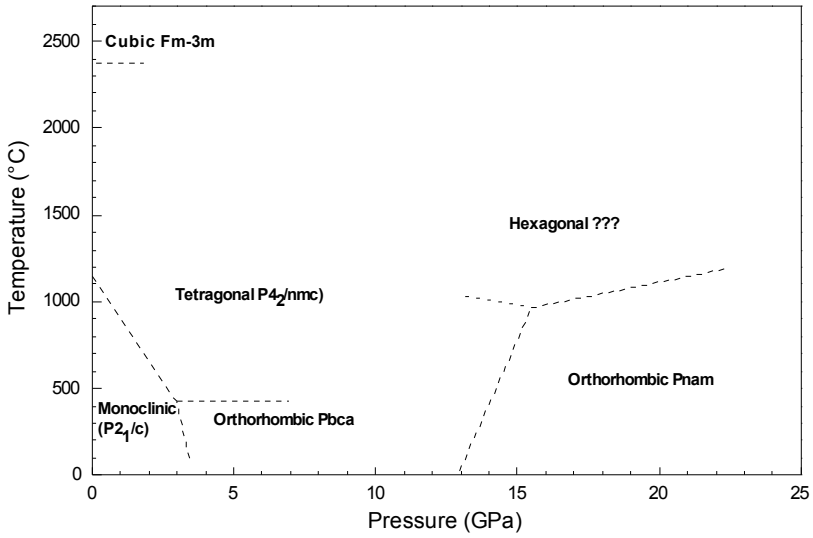


Figure 1.5 : Diagramme de phase pression-température de la zircone massive pure.

Dans ce chapitre, nous n'allons présenter brièvement que les trois structures à pression atmosphérique (dans le sens d'augmentation de température) :

- monoclinique (T<1200°C) : groupe d'espace $P2_1/c$;
- quadratique (1200°C<T<2377°C) : groupe d'espace $P4_2/nmc$;
- cubique (2377°C<T<2710°C) : groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

Cristallographiquement, ces trois structures sont proches les unes des autres. La phase cubique est une structure type fluorine CaF_2 [52], et deux autres peuvent être considérées comme des distorsions de la maille de cette phase [53] du fait d'un déplacement des atomes, plus important dans le cas de la zircone monoclinique que celui de la zircone quadratique.

1.2.1. Phase cubique ($O_h^5 - Fm\bar{3}m$)

La zircone cubique (c-ZrO_2) stœchiométrique existe, à pression ambiante, de 2377°C jusqu'au point de fusion à 2710°C. La maille de la zircone cubique, représentée dans la figure 1.6.a, est une structure type fluorine [52] (figure 1.6.b) qui appartient au groupe de symétrie

$Fm\bar{3}m$ (n°225 dans les tables internationales de cristallographie). Les paramètres de la maille déterminé par diffraction de rayons X sont : $a = b = c = a_c \approx 5{,}117$ Å et $\beta = 90°$ [54]. La maille primitive de la zircone cubique contient une unité formulaire, c'est-à-dire un atome de zirconium (sur le site 4a) et deux atomes d'oxygène (sur le site 8c). Les coordonnées résumées des atomes dans cette phase sont données dans le tableau 1.4.

A partir du diagramme de phase température–composition (figure 1.7) donné par H. Paker, nous notons que la phase cubique peut s'étendre dans une large gamme de composition d'oxygène de Zr_2O_3 à ZrO_2. La non-stœchiométrie d'oxygène peut stabiliser la phase cubique à une température (~1525°C) bien en dessous de la stabilité du composé stoechiométrique (2377°C). D'après P. Kountouros et G. Petzow [55], le présence de lacunes en atomes d'oxygène dans le réseau est la cause de ce phénomène et la stabilisation chimique apparaît quand un oxyde de valence différente s'allie avec la zircone. Cette coalition est la cause de l'apparition de sites vacants d'atomes d'oxygène. La raison invoquée par la stabilisation en présence de lacunes est la suivante : dans la phase monoclinique stable à température ambiante, l'atome de zirconium est en coordinence 7, tandis que dans la phase cubique et quadratique il est en coordinence 8. Notons que le rayon ionique d'ion d'oxygène O^{2-} (1,4 Å) est deux fois plus grand que celui d'ion de zirconium Zr^{4+} (0,8 Å). La large concentration de lacunes en oxygène permet aux atomes d'oxygène dans le réseau de bouger facilement. Cela facilite, pour les atomes de zirconium, le passage d'une coordinence 7 à une coordinence 8, approchant ainsi la structure de haute symétrie.

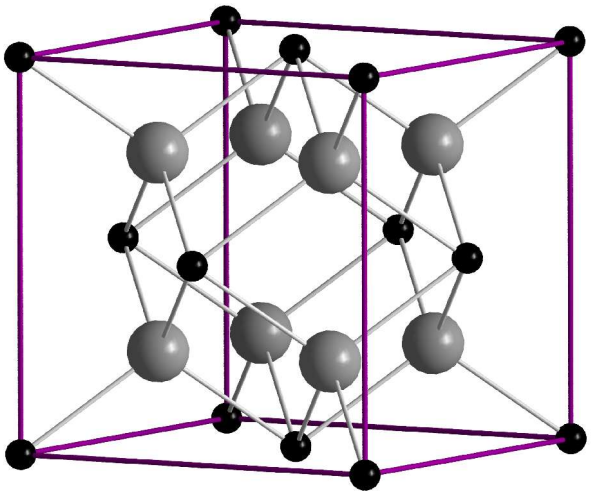
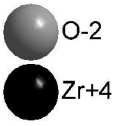


Figure 1.6.a : Structure cubique de la Zircone cubique à haute température.



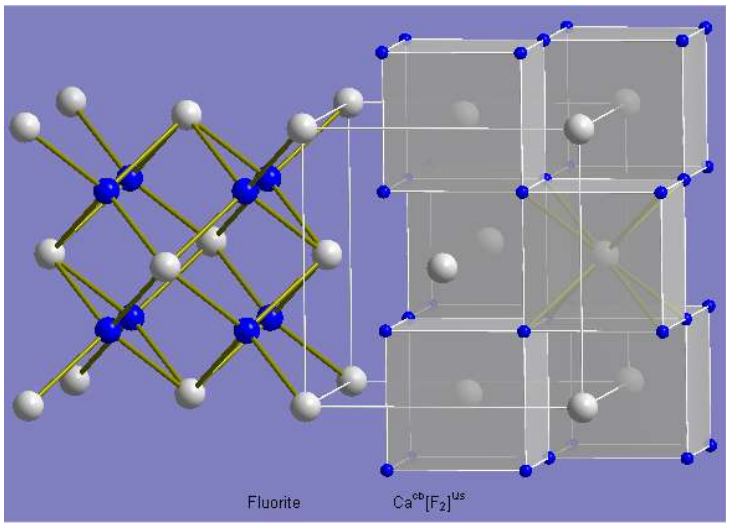


Figure 1.6.b : Structure fluorine CaF_2.

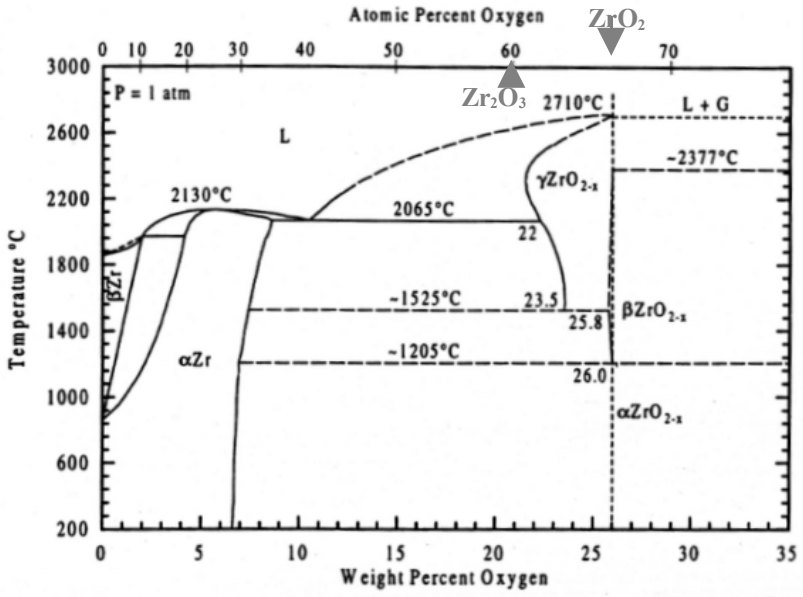


Figure 1.7 : Diagramme de phase zirconium-oxygène à pression ambiante d'après Gosmain *et al.* [5].

1.2.2. Phase quadratique ($D_{4h}^{15} - P4_2/nmc$)

Lorsque la température décroît en dessous de 2377°C, la symétrie de la zircone devient quadratique sans variation de volume notable. La structure de cette phase stable jusqu'à 1200° C (à pression atmosphérique) correspond à une faible distorsion par rapport à la zircone cubique.

(a) (b)

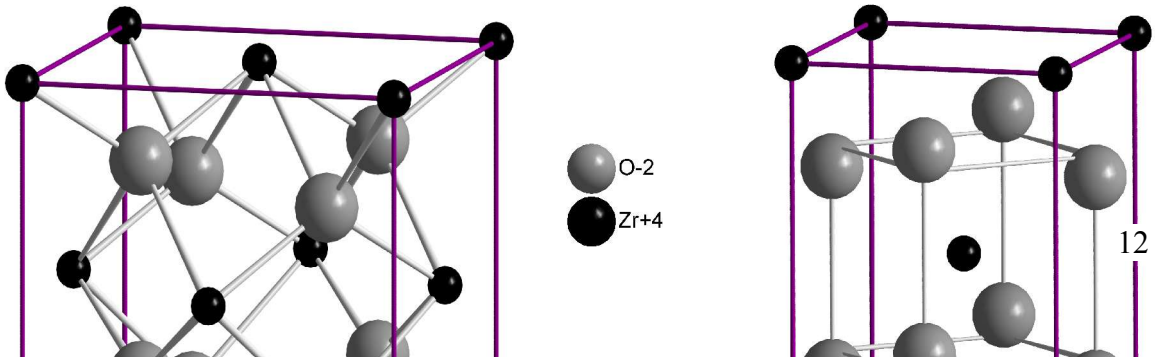


Figure 1.8 : Deux représentations de la structure de zircone quadratique : faces centrées (a) ; et centré (b).

Au cours de la transformation, les colonnes d'oxygène se translatent alternativement vers le bas et vers le haut suivant la direction <001> (axe *c*) d'un intervalle de $\delta \approx 0{,}051c$. Ceci a pour effet de promouvoir 8 atomes oxygènes voisins de l'atome Zr de façon que ces 8 oxygènes entourent les atomes Zr en deux tétraèdres s'interpénétrant. Sur les figure 1.8, nous observons les colonnes d'oxygène consécutives se translatant alternativement le long de l'axe *c* en deux sens opposés. Ce mouvement des atomes d'oxygène s'est accompagné d'une distorsion quadratique. Le contact O-O conduit à une contraction des paramètre *a* et *b* et une augmentation de *c*. On observe que : $c = 1{,}022a_c$.

La maille de la zircone quadratique (q-ZrO_2) contient deux unités formulaires dont deux atomes de zirconium se placent sur les sites 2a et quatre atomes d'oxygène se placent sur les sites 4d. Dans la pratique, il y a deux façons de représenter la structure de q-ZrO_2. Certains auteurs utilisent une analogie avec la structure faces centrées (fc) de fluorine (CaF_2) (figure 1.8a), tandis que les autres prennent la maille centrée (c) conventionnelle (figure 1.8b). Les paramètres de ces deux descriptions sont reliés de façon suivante : $a_{fc} = b_{fc} = a_c\sqrt{2}$ et $c_{fc} = c_c$ où $a_c = b_c = 5{,}074$ et $c_c = 5{,}188$ [2].

1.2.3. Phase monoclinique ($C_{2h}^5 - P2_1/c$)

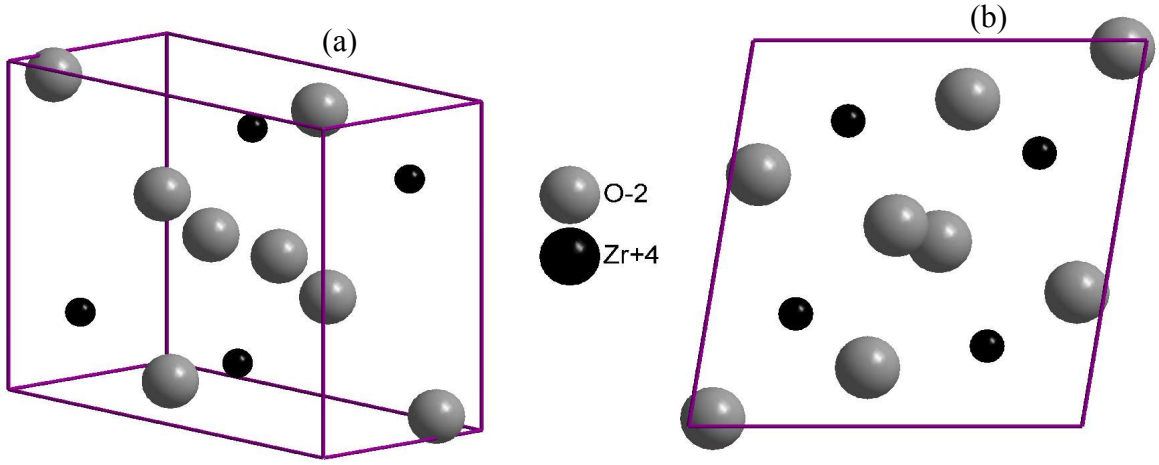


Figure 1.9 : (a) Structure monoclinique de la zircone et (b) sa projection sur le plan (a,c).

Lorsque la température est inférieure à 900°C, la zircone quadratique se transforme totalement en zircone monoclinique (m-ZrO_2). La transformation de q-ZrO_2 vers m-ZrO_2 (q→m) correspond à une augmentation de l'angle β d'une valeur de 9° environ et d'une diminution volumique approximative de 3,5% [57]. La zircone monoclinique appartient au groupe d'espace $P2_1/c$ [57]. La maille de la zircone est représentée dans la figure 1.9, elle contient 4 unités formulaires dont 4 atomes de zirconium et 8 atomes d'oxygène sont tous sur les sites 4e. Les paramètres de la maille et les coordonnées des atomes de la zircone sont donnés dans le tableau 1.4.

Le processus de transformation monoclinique ↔ quadratique (m ↔ q) est réversible, il s'étale dans une gamme de température assez large. Cependant, Subarao [56] a montré qu'il existait une très forte hystérésis d'environ 300°C [56 et 57] dans la transformation inverse q→m par rapport à la transformation directe m → q (figure 1.10). La transformation directe m→q commence à 1000°C et se termine à 1200°C, domaine au sein duquel les deux phases peuvent coexister [56]. Tandis que la transformation inverse commence à 900°C et se termine vers 700°C. Dans les deux sens, la température de transformation est très affectée par la stoechiométrie, la pureté de ZrO_2, l'effet de taille de cristallites, l'effet de contraintes de compression, etc. Pour cette raison, d'une étude à l'autre, et suivant l'atmosphère considérée, l'intervalle de transition de phase peut varier.

Signalons en outre quelques propriétés structurales spécifiques de m-ZrO_2 :

1) La dilatation est très anisotrope (figure1.11) ;
2) Le paramètre *c* de la maille monoclinique change nettement avec l'augmentation de la température tandis que le paramètre *b* reste quasiment inchangé et le paramètre *a* reste très près d'une valeur moyenne.

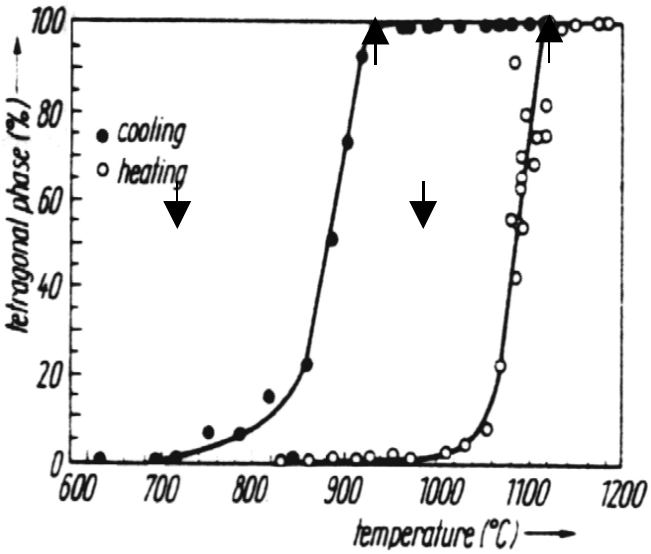


Figure 1.10 : Transformation quadratique-monoclinique de la zircone [56].

Le tableau 1.4 et la figure 1.11 résument ci-dessous les caractéristiques structurales de la zircone suivant la phase considérée :

Phase	**Paramètres de maille (Å)**				**Positions des atomes**				**Groupe d'espace**
	a	***b***	***c***	***β***	***atomes***	***x***	***y***	***z***	
Cubique [54]	5,117	5,117	5,117	90°	Zr	0	0	0	$Fm\bar{3}m$
					O	0,25	0,25	0,25	
Quadratique [58]	3,594	3,594	5,182	90°	Zr_1	0	0	0	$P4_2/nmc$
					Zr_2	0,5	0,5	0,5	
					O_1	0	0,5	0,193	
					O_2	0,5	0	0,807	
					O_3	0	0,5	0,693	
					O_4	0,5	0	0,307	
Monoclinique [59]	5,1507	5,2028	5,3156	99,194	Zr	0,2754	0,0395	0,2083	$P2_1/c$
					O_1	0,070	0,3317	0,3477	
					O_1	0,4416	0,7569	0,4792	

Tableau 1.4 - Positions des atomes de la zircone dans les différentes phases.

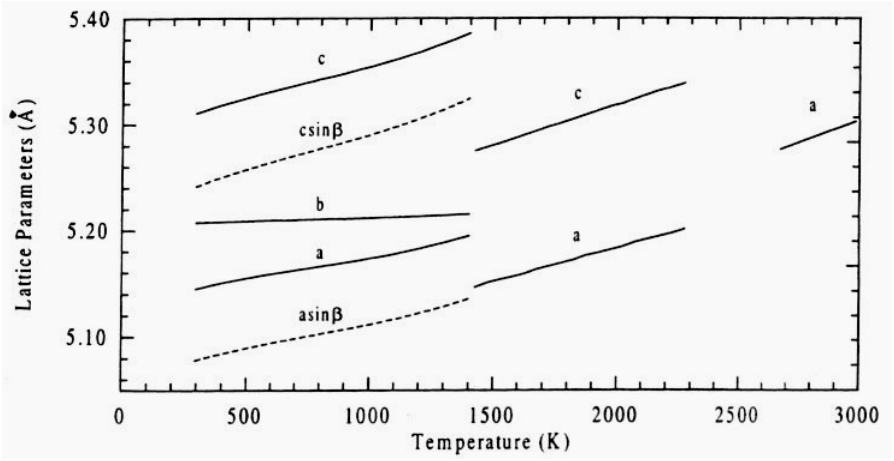


Figure 1.11 : Variation des paramètres structuraux de ZrO_2 en fonction de la température.

1.2.4. Stabilisation de la zircone quadratique [2]

Sous pression atmosphérique et à température ambiante, la seule forme thermodynamiquement stable est la zircone en symétrie monoclinique m-ZrO_2. Cependant sous ces conditions, certains auteurs ont observé, dans de nombreux cas, deux autres formes théoriquement instable, à savoir q-ZrO_2 voire c-ZrO_2. Ces formes sont soit stabilisées à long terme par une procédure particulière, soit métastables, qui ensuite se transforment spontanément en zircone monoclinique après quelques mois à température ambiante ou en quelques secondes sous effet d'un chauffage ou d'un broyage. Ci-dessous, nous présentons les éléments et motifs principaux qui influencent la stabilisation de la zircone quadratique en faisant notamment attention aux effets de taille de cristallites et aux effets de contrainte.

1.2.4.1. Stabilisation par dopage chimique

C'est la méthode la plus connue pour stabiliser la zircone dans ces structures de haute température. Elle est issue de la technologie connue et utilisée par les oxydes réfractaires et elle consiste à doper chimiquement la zircone.

Les éléments utilisés pour cette méthode de dopage sont souvent des métaux, notamment le thorium IV (Th^{4+}), le titane (Ti^{4+}) [33], cuivre (Cu^{2+}) [60, 61], cérium (Ce^{4+}) [62], yttrium (Y^{3+}) [63, 64], … En effet, l'ion métallique dopant (M^{2+} ou M^{3+}) se substitue à un ion Zr^{4+} dans la matrice ZrO_2. Cette substitution crée un déficit en charges positives et se compense par la création de lacunes d'ions O^{2-}. Les lacunes augmentent le volume disponible pour les anions dans la structure. De ce fait, la stabilisation des formes de coordinence élevée (dans ce cas c-ZrO_2 et q-ZrO_2) devient plus aisée. Selon le type de cation et le taux de dopage, la stabilisation peut être partielle ou totale.

1.2.4.2. Stabilisation par effet de taille de cristallite et de contrainte – Taille critique

L'étude de taille de cristallites (parfois appelé la taille des grains) et son influence sur la stabilisation et la transition de phase de la zircone en poudre et en couche mince, ont été largement rapportés depuis de nombreuses années [12-32]. Plusieurs auteurs ont montré qu'en condition atmosphérique la zircone pouvait exister sous forme quadratique si ses grains (cristallites) avaient des diamètres de l'ordre d'une dizaine de nanomètres [12, 13, 21, 22 et 24].

Certains auteurs [24, 25 et 29-31] ont montré l'existence d'une taille critique (diamètre ou rayon critique). La zircone ayant des cristallites dont la taille est au dessus de cette dimension critique adopte une forme monoclinique et en dessous une forme quadratique se stabilise. D'après ces mêmes auteurs, le fait de stabiliser la phase quadratique, qui devrait exister à haute température, dans le cas de cristallites nanométriques à température ambiante est dû à une énergie surfacique libre plus basse que celle de la phase monoclinique.

Ainsi en 1977, R. C. Garvie [25] a raisonné sur l'augmentation de l'énergie surfacique libre lors d'une transformation q-m. A la transition q-m, les liaisons chimiques entre Zr et O sont brisées, une certaine quantité de l'énergie des liaisons est alors transférée à la surface et l'énergie surfacique libre augmente. En utilisant le formalisme de Filipovich et Kalinina [65] cet auteur a également modélisé l'expression de la taille (rayon) critique théorique pour la zircone non contrainte :

$$r_c = -3\frac{(\sigma' - \sigma)}{q(1 - T/T_b)} \qquad (1.4)$$

où q est l'énergie thermique de transformation par unité de volume ($-2{,}82 \times 10^8$ J/m^3) d'un cristal de dimension infinie, T_b est la température de transformation du cristal infini (1448 K), T est la température étudiée, σ et σ' sont respectivement l'énergie surfacique libre du cristal en phase monoclinique (0,77 J/m^2) et quadratique (1,13 J/m^2). En utilisant cette relation, Garvie a montré que la valeur de la taille critique théorique était d'environ 10 nm en diamètre à température ambiante. Cette valeur a pu être vérifiée expérimentalement [30, 31].

Garvie a également donné la valeur de taille critique théorique pour la zircone en couche mince en présence des contraintes :

$$r_c = -3\Delta\sigma^* / (\Delta\psi + \Delta\varepsilon) \qquad (1.5)$$

où Δε est la différence de l'énergie de déformation (strain energy) par unité de volume pour un cristallite de zircone monoclinique par rapport à celle de la zircone quadratique ; l'astérisque

dans le terme $\Delta\sigma^*$ (0,36 J/m^2) indique que nous sommes dans le cas de la zircone en présence des contraintes ; et $\Delta\psi=q(1-T/T_b)$.

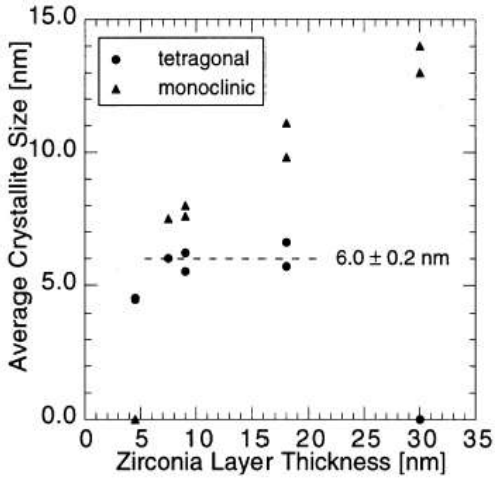


Figure 1.12 : Etude de la taille de cristallites des couches ZrO_2-Al_2O_3 élaborées à 564 K en fonction de l'épaisseur des couches d'après Aita *et al* [32]. La taille (rayon) de cristallite monoclinique (▲) augmente avec l'épaisseur tandis que celle quadratique (●) est saturée à 6 nm en dessous de taille critique 6,2 nm calculée avec la relation (1.4).

La présence des contraintes modifie profondément la taille critique. C'est une cause de la variation de la valeur de taille critique d'une étude à l'autre. En 1996, C. R. Aita *et al.* [32] dans l'étude des composés sandwichs de ZrO_2-Al_2O_3 ont trouvé des résultats très cohérents avec la relation (1.1) en supposant que le champ de contraintes est nul (figure 1.12).

En 2000, Tomas Chraska *et al.* [23] ont trouvé une taille critique d'environ 18 nm de diamètre dans l'étude de la zircone pure en poudre par Diffraction des Rayons X (DRX) en supposant que le matériau subit un champ de contrainte et que le profil de largeur respecte l'approximation de Cauchy – Gauss [74], tel que :

$$\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2\theta_0} = \frac{K\lambda}{D}\left(\frac{\delta 2\theta}{\tan\theta_0 \ \sin\theta_0}\right) + 16\varepsilon^2 \qquad (1.6)$$

où $\delta 2\theta$ est la largeur intégrale de la raie à la position θ_o, K est une constante (sans unité), λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés, D est le diamètre de grains et ε est la déformation du matériau.

1.2.4.3. Stabilisation par d'autres effets

Haute pression :

La stabilisation de la zircone quadratique métastable peut aussi être effectuée sous haute pression [3]. En fait, la zircone quadratique est plus compacte que la zircone

monoclinique. Il semble logique de penser qu'elle soit stabilisée sous haute pression. La figure 1.5 nous montre que pour des températures supérieures à 500°C et pour des pressions entre 4 et 13 GPa il est possible d'obtenir la zircone quadratique.

Irradiation neutronique et ionique :

L'irradiation neutronique qui se produit en situation réelle dans des réacteurs nucléaires influence considérablement la vitesse de croissance de la couche d'oxyde sur le zircalloy. Il a été montré que cette irradiation provoque la transition de phase quadratique – monoclinique dans la couche d'oxyde [68, 69]. Il semble que cette transition de phase ait une forte liaison avec la transition cinétique d'oxydation où le mécanisme passe du régime parabolique au régime accéléré. En effet, l'irradiation induit des dommages (défauts) et les changements de phase dans la couche protectrice de zircone. De ce fait, la couche perd le contrôle pour la diffusion des espèces oxydantes à travers elle-même [66] et la vitesse de croissance augmente [67]. C'est pour cette raison que nombreuses études à propos des effets d'irradiation neutronique et ionique sur la zircone commerciale et les couches d'oxyde ont été réalisées.

On simule l'irradiation neutronique par une irradiation ionique. On a réussi à obtenir certains effets similaires entre ces deux types d'irradiation, par exemple les dommages et changements de phase m-q-c dus à l'irradiation. Plusieurs auteurs ont observé la transition de phase m-t ou m-c de la zircone irradiée par des ions [70-73] : Ar^{2+}, Bi^{2+}, Xe^{2+}, Kr^{2+}, …

Références bibliographiques

[1] X. Y. Meng and D. O. Northwood, « Intermetallic precipitates in zircaloy-4 », Journal of Nuclear Materials, 132 (1985), p. 80.

[2] C. Gibert, « Influence de l'irradiation et de la présence de lithium sur la nature cristallographique de la zircone dans le cadre de l'étude de la corrosion du zircalloy – 4 en milieu réacteur à eau pressurisée », Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris, France (1998).

[3] P. Bouvier, « Etude Raman des distributions de phase et de contrainte dans des couches d'oxydation d'alliages de zirconium », Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, France (2000).

[4] J. Favergeon, « Anisotropie dans l'oxydation du Zirconium et de ses alliages - Conséquences cinétiques, texturales et mécaniques - Apports expérimentaux et de modélisation », Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, France (2001).

[5] L. Gosmain, C. Valot, D. Ciosmak and O. Sicardy, « Study of stress effects in the oxidation of Zircaloy-4 », Solid State Ionics, 141-142 (2001), p. 633.

[6] J. Godlewski, « Oxydation d'alliages de zirconium en vapeur d'eau : influence de la zircone tétragonale sur le mécanisme de croissance de l'oxyde », Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne, France (1990).

[7] C. Roy, B. Burgess, « A study of the stresses generated in zirconia films during the oxidation of zirconium alloys », Oxidation of Metals, 2 (3) (1970), p. 235.

[8] F. Garzarolli, H. Seidel, R. Tricot, « Oxide growth mechanism on zirconium alloys » Zirconium in the Nuclear Industry, 9th International Symposium, Philadelphia, ASTM SPT, 1132 (1991), p. 395.

[9] J. S. Moya1, M. Diaz, J. F. Bartolomm, E. Roman, J. L. Sacedon and J. Izquierdo, « Zirconium oxide film formation on zircaloy by water corrosion », Acta Materialia, 48, (18-19) (2000), p. 4749.

[10] E. A. Garcia and G. Béranger, « Diffusion model for the oxidation of Zircaloy-4 at 400° C in steam. The influence of metallurgical structure (precipitates and grain size) », Journal of Nuclear Materials, 273 (2) (1999), p. 221.

[11] J. S. Bryner, « The cyclic nature of corrosion of zircaloy-4 in 633 K water », Journal of Nuclear Materials, 82 (1) (1979), p. 84.

[12] R.C. Garvie, « The occurrence of metastable zirconia as a crystallite size effect », Journal of Physical Chemistry, 69 (1965), p. 1238.

[13] P. Bouvier, J. Godlewski and G. Lucazeau, « A Raman study of the nanocrystallite size effect on the pressure–temperature phase diagram of zirconia grown by zirconium-based alloys oxidation », Journal of Nuclear Materials, 300 (2-3) (2002), p.118.

[14] Z. Qian and J.L. Shi, « Characterization of pure and doped zirconia nanoparticles with infrared transmission spectroscopy », NanoStructured Materials, Vol. 10. No. 2 (1998), p. 235.

[15] E. Djurado, P. Bouvier, and G. Lucazeau, « Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and Raman spectrometry », Journal of Solid State Chemistry, 149 (2000), p. 399.

[16] G. Dell'Agli, C. Ferone, G. Mascolo, M. Pansini, « Crystallization of monoclinic zirconia from metastable phases », Solid State Ionics, 127 (2000), p. 223.

[17] E. C. Subbarao, « Grain size effects in advanced ceramics », Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 133 (1998), p. 3.

[18] R. Nitsche, M. Rodewald, G. Skandan, H. Fuessl, and H. Hahn, « HRTEM study of nanocrystalline zirconia powders », NanoStructured Materials, 7 (5) (1996), p. 535.

[19] P. Bouvier , E. Djurado , C. Ritter , A.J. Dianoux , G. Lucazeau, « Low temperature phase transformation of nanocrystalline tetragonal ZrO by neutron and Raman scattering studies », International Journal of Inorganic Materials, 3 (2001), p. 647.

[20] Z. Ji, J.A. Haynes, M.K. Ferber, J.M. Rigsbee, « Metastable tetragonal zirconia formation and transformation in reactively sputter deposited zirconia coatings », Surface and Coatings Technology, 135 (2001), p. 109.

[21] X. Iltis, F. Lefebvre, C. Lemaignan, « Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor Part I : Impact of irradiation on the microstructure of the zirconia layer », Journal of Nuclear Materials, 224 (1995), p. 109.

[22] X. Iltis, F. Lefebvre, C. Lemaignan, « Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor Part II : Impact of the chemical evolution of intermetallic precipitates on their zirconia environment », Journal of Nuclear Materials, 224 (1995), p. 121.

[23] Tomas Chraska, Alexander H. King, Christopher C. Berndt, « On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia », Materials Science and Engineering A, 286 (2000), p. 169.

[24] R.C. Garvie, M.F. Goss, , « Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals », Journal of Material Sciences, 21 (1986), p. 1253.

[25] R.C. Garvie, « Stabilisation of the tetragonal of zirconia microcrystals », Journal of Physical Chemistry, 82 (1978), p. 218.

[26] J. Karthikeyan, C.C. Berndt, J. Tikkanen, S. Reddy, H. Herman, « Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits », Materials Science and Engineering A, 238 (1997), p. 275.

[27] G. Skandan, « Processing of nanostructured zirconia ceramics », NanoStructured Materials, 5 (2) (1995), p.111.

[28] Jagadish C. Ray, Ranjan K. Pati, P. Pramanik, « Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ) », Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000), p. 1289.

[29] Al Meldrum, Lynn A. Boatner, Rodney C. Ewing, « Size effects in the irradiation-induced crystalline-to-amorphous transformation », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 207 (2003), p. 28.

[30] M.A. Schofield, C.R. Aita, P.M. Rice, M. Gajdardziska-Josifovska, « Transmission electron microscopy study of zirconia–alumina nanolaminates grown by reactive sputter deposition. Part I : zirconia nanocrystallite growth morphology », Thin Solid Films, 326 (1998), p. 106.

[31] M.A. Schofield, C.R. Aita, P.M. Rice, M. Gajdardziska-Josifovska, « Transmission electron microscopy study of zirconia–alumina nanolaminates grown by reactive sputter deposition. Part II : transformation behavior of tetragonal zirconia nanocrystallites », Thin Solid Film, 326 (1998), p. 117.

[32] C. R. Aita, M. D. Wiggins, R. Whig, C. M. Scanlan, and M. Gajdardziska-Josifovska, « Thermodynamics of tetragonal zirconia formation in a nanolaminate film », Journal Applied Physics, 79 (2) (1996), p. 1176.

[33] A.B. Panda, J.C. Roy, P. Pramanik, « Thorium (IV) or titanium (IV) stabilized tetragonal zirconia nanocrystalline powders processed by chemical synthesis », Journal of the European Ceramic Society, 23 (2003), p. 3043.

[34] E.N.S. Muccillo, D.M. Ávila, « Impedance spectroscopy of tetragonal zirconia polycrystals doped with ceria », Materials Letters, 56 (2002), p. 454.

[35] M. Hattori, Y. Takeda, Y. Sakaki, A. Nakanishi, S. Ohara, K. Mukaic, Jin-Ho Lee, T.Fukui, « Effect of aging on conductivity of yttria stabilized zirconia », Journal of Power Source, Article in Presse (2003).

[36] J. Zhu, Z.G. Liu, « Dielectric properties of YSZ high-k thin films fabricated at low temperature by pulsed laser deposition », Materials Letters, 57 (2003), p. 4297.

[37] H. J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann and H. J. Sell, « Examination of the corrosion mechanism of zirconium alloy », In A.M. Garde and E.R. Bradley, editors, Proc. 10th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP, 1245 (1994), p. 615.

[38] J. Godlewski, « How the tetragonal zirconia is stabilized in the oxide scale that is formed on a zirconium alloy corroded at 400 °C in steam », In A.M. Garde and E.R. Bradley, editors, Proc. 10th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP, 1245 (1994), p. 663.

[39] Pilling, N. B and R.E. Bedworth, « The oxidation of metal at high temperature », Journal of Institute of Metals, 29 (1923), p. 529.

[40] N. Pétigny-Putigny, « Comparason de l'oxydation de deux alliages de Zirconium par diffraction de rayons X in-situ et ex-situ : Texture, Phase, Contrainte », Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, France (1998).

[41] P. Bossis, « Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces », Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, France (1999).

[42] F. Garzarolli, H. Seidel, R. Tricot and J. P. Gros, « Oxide growth mechanism on zirconium alloys », Zirconium in the Nuclear Industry, 9th International Symposium, American Society for Testing and Materials (ASTM) special technical publication, 5 (1991), p. 395.

[43] D. Pêcheur, J. Godlewski, Ph. Billot and J. Thomatzet, « Microstructure of oxide films during the waterside corrosion of the Zircaloy-4 cladding in lithiated environment », E.R. Bradly and G .B. Sabol, editiors, Proc. 10th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry American Society for Testing and Materials (ASTM) special technical publication, 1295 (1994), p. 615.

[44] H. Anada and K. Takeda, « Microstructure of oxides of zircaloy-4, 1.0Nb Zircaloy-4 and Zircaloy-2 formed in 10.3 MPa steam at 673K », Zirconium in the Nuclear Industry, Eleventh International Symposium, American Society for Testing and Materials (ASTM) special technical publication, (1996), p. 35.

[45] C. Lemaignan and F. Lefebvre, « Cladding corrosion under irradiation. Irradiation effects on corrosion of zirconium alloy claddings », Journal of Nuclear Materials, 248 (1997), p. 268.

[46] D. T. Foord and S. B. Newcomb, « Instabilities in the oxidation behaviour of Zircaloy-4 » Second International Conference on the Microscopy of Oxidation, The Institute of Materials, London, UK, (1993), p. 374.

[47] Y. Ishii and J. M. Sykes, « Microstructure of oxide layers formed on Zircaloy-2 in air at 450°C », Materials at high temperatures, 17 (1) (2000), p. 23.

[48] C. Valot, « Techniques de diffraction RX et dynamique spatio-temporelle de l'oxydation des métaux des groupes 4 et 5 : application au zirconium », Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, France (1995).

[49] J. Debuigne, « Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal », Thèse de Doctorat de l'Université de Paris, France (1966).

[50] O. Gebhardt, A. Hermann, G. Bart, H. Blank, F. Garzarolli and I. L. Ray, « Investigation of in-pile grown corrosion films on Zirconium-based alloys », Zirconium in the Nuclear Industry, Eleventh International Symposium, Americal Society for Testing Materials (ASTM) special technical publication, (1996), p. 218.

[51] O. Ohtaka, T. Yamanaka, T. Yagi, « New high-pressure and -temperature phase of ZrO2 above 1000 °C at 20 GPa » Physical Review B, 49 (1994), p. 9295.

[52] R. W. G. Wyckoff, Cristal Structures, Interscience Publishers, (1963), p. 71.

[53] E. H. Kisi, C. J. Howard, « Crystal structure of Zirconia phases and their inter-relation » Key Engineering Material, 153-154 (1998), p. 1.

[54] S. P. Tereblanche. Journal Applied Crystallography, 22 (1989), p. 283.

[55] P. Kountouros et G. Petzow, Science and Technology of Zirconia V, S. P. S. Badwal, M. J. Banister, R. H. J. Hannink, Technomic Publishing, USA, (1993), p.30.

[56] E.C. Subarao, H.S. Maiti and K.K. Srivastava, «Martensitique transformation in zirconia », Physica Status Solidi., (1974), p.9.

[57] H. Boysen, F. Frey and T. Vogt, Acta Crystallography B, 47 (1991), p. 881.

[58] S. M. Lang, Journal of American Ceramic Society, 47 (1964), p. 641.

[59] C. J. Howard, R. J. Hill and B. E. Reichet, Acta Crystallography B, 44, (1988), p. 116.

[60] Mahesh Bhagwat, A.V. Ramaswamy, A.K. Tyagi, Veda Ramaswamy, Rietveld refinement study of nanocrystalline copper doped zirconia", Materials Research Bulletin, 38 (2003), p. 1713.

[61] M. Labaki, J.-F. Lamonier, S. Siffert, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, « Influence of the preparation method on the activity and stability of copper–zirconium catalysts for

propene deep oxidation reaction », Colloids and Surfaces A : Physicochemistry Eng. Aspects, 227 (2003), p. 63.

[62] E.N.S. Muccillo, D.M. Ávila, « Impedance spectroscopy of tetragonal zirconia polycrystals doped with ceria », Materials Letters, 56 (2002), p. 454.

[63] M. Hattori, Y. Takeda, Y. Sakaki, A. Nakanishi, S. Ohara, K. Mukaic, Jin-Ho Lee, T.Fukui, « Effect of aging on conductivity of yttria stabilized zirconia », Journal of Power Source, Article in presss (2003).

[64] J. Zhu, Z.G. Liu, « Dielectric properties of YSZ high-k thin films fabricated at low temperature by pulsed laser deposition », Materials Letters, 57 (2003), p. 4297.

[65] V. Filipovich and A. Kalinina, Struct. Glass., 5 (1965), p. 34.

[66] B. Cox, « Mechanisms of Zirconium Alloy Corrosion in Nuclear Reactors », JCSE, C021, 6 (14) (2003).

[67] C. Lemaignan and F. Lefebvre, « Cladding corrosion under irradiation. Irradiation effects on corrosion of zirconium alloy claddings », Journal of Nuclear Materials, 248 (1997), p. 268.

[68] M.C. Wittels and F.A. Sherrill, Journal Applied Physics, 27 (1956), p. 643.

[69] M.C. Wittels and F.A. Sherrill, Physical Review Letter, 3 (1959), p. 1976.

[70] D. Simeone, D. Gosset, J. L. Bechade and A. Chevarier, « Analysis of the monoclinic–tetragonal phase transition of zirconia under irradiation », Journal of Nuclear Materials, 300 (2002), p. 27.

[71] D. Simeone, J. L. Bechade, D. Gosset, A. Chevarier, P. Daniel, H. Pilliaire and G. Baldinozzi, « Investigation on the zirconia phase transition under irradiation », Journal of Nuclear Materials, 281 Issues 2-3 (2000), p. 171.

[72] C. Gibert-Mougel, F. Couvreur, J. M. Costantini, S. Bouffard, F. Levesque, S. Hémon, E. Paumier and C. Dufour, « Phase transformation of polycrystalline zirconia induced by swift heavy ion irradiation », Journal of Nuclear Materials, 295 (1) (2000), p. 121.

[73] X. Iltis, F. Lefebvre and C. Lemaignan, « Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor. Part I : Impact of irradiation on the microstructure of the zirconia layer », Journal of Nuclear Materials, 224 (2) (1995), p. 109.

[74] N.C. Halder and C.N.J. Wagner, adv. X-ray anal. 1966, p. 91.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Pulvérisation cathodique

Introduction

La technique de dépôt que nous avons utilisé pour la synthèse des couches minces de zircone est la « *pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquence* ». Nous allons présenter ci-dessous quelques rappels sur les principes de cette technique d'un point de vue théorique et expérimental. La synthèse rédigée dans les lignes qui suivent s'inspire de plusieurs ouvrages relatifs au sujet, notamment : 1) « Le Vide, Les couches minces, Les couches dures » [1] ; 2) « La pratique du vide et des dépôts de couches minces » [2] d'Aimé Richardt et d'Anne-Marie Durant ; 3) « Revêtements et traitements de surface » [3] de Sylvain Audisio *et al* ; 4) La thèse de doctorat de Mustapha ZAGHRIOUI [4].

Un peu d'histoire

Le principe de la pulvérisation cathodique a été en fait observé fortuitement depuis longtemps.

En effet en 1852, Grove, puis quelques années plus tard Plücker, ont remarqué que lors du fonctionnement d'un tube à décharge, le métal constituant les électrodes se déposait petit à petit sur les parois de verre du tube. On sait maintenant que les électrodes ont été bombardées continuellement par des ions pendant le fonctionnement du tube.

Pour la première fois en 1877, Wright a proposé l'utilisation de la pulvérisation cathodique pour effectuer des dépôts métalliques en couches minces. A l'époque, cette idée judicieuse n'a pas trouvé d'applications remarquables, ceci pour deux raisons majeures : la très faible vitesse de dépôt et la contamination fréquente des films obtenus (par des espèces réactives : N_2, O_2, H_2O, …). Les techniques actuelles ont complètement modifié ces idées car il est possible d'obtenir des décharges stables à l'aide de la radiofréquence jusqu'à des pressions de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} torr, ce qui donne une très grande souplesse de fonctionnement de l'appareil de pulvérisation.

Depuis cette découverte, de nombreuses hypothèses concernant le mécanisme de la pulvérisation cathodique ont été proposées. Trois seulement ont été retenues mais, en réalité, aucune n'est totalement acceptable : les trois mécanismes doivent intervenir simultanément dans la pulvérisation cathodique par décharge à régime continu et seulement, suivant les conditions, un ou deux de ces mécanisme sont prépondérants. Ces trois hypothèses sont les suivantes :

- *Transfert d'énergie cinétique*, proposé par Stark en 1908. La pulvérisation est l'effet résultant du transfert de moment entre l'ion incident et un des atomes du réseau cristallin (figure 2.1).
- Elévation locale de la température, proposé par Von Hippel en 1908. Dans cette hypothèse, un ion incident cède son énergie sur une petite surface hémisphérique de quelques distances atomiques de diamètre et provoque une volatilisation locale de la surface. Cet auteur admet l'existence d'une relation linéaire entre la masse du matériau et l'énergie de l'ion incident Vi, soit m = k(Vi - Vo), k et Vo sont des constantes pour un matériau donné.
- *Théorie de Wehner*, établie en 1950. Les bases en sont les suivantes : le taux de pulvérisation dépend de la masse des ions ainsi que de leur énergie, il est très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement ; il existe un seuil d'énergie au-dessous duquel le phénomène de pulvérisation n'apparaît pas ; les atomes libérés par pulvérisation cathodique ont une énergie supérieure à celle des atomes libérés par évaporation thermique sous vide ; les atomes pulvérisés à partir de cibles monocristallines proviennent des directions de plus grande densité atomique ; le taux de pulvérisation décroît à très haute énergie du fait de la pénétration plus profonde des ions incidents dans le réseau cristallin ; le taux d'émission secondaire sous impact ionique est faible ; il n'y a pas de pulvérisation sous impact électronique excepté à très haute énergie.

En 1950, ce même Wehner a proposé d'appliquer une tension radio fréquence (RF) au lieu d'une tension continue (DC) lorsqu'il a rencontré des difficultés à déposer les isolants. Cette proposition a été mise en pratique en 1962 par Anderson, Davidse et Maissel en 1965. Ils ont défini les conditions de croissance des couches minces isolantes. Actuellement, il existe plusieurs variantes de ces deux techniques DC et RF appelées RF magnétron, triode, bias sputtering, ion plating, etc.

2.1.1. Généralités sur le mécanisme de pulvérisation

Lorsque l'on fait interagir un ion primaire, venu d'un plasma, possédant une énergie de l'ordre de quelques centaines électrons-volts (eV) et une surface solide (cible) on peut décrire le phénomène d'interaction de manière suivante :

- L'ion primaire interagit avec les atomes de surface de la cible, il pénètre une certaine profondeur dans le solide et transfère son énergie aux atomes du réseau. Les impacts qui en résultent distribuent cette énergie à une zone étendue du réseau. Une certaine

fraction de cette énergie revient à la surface où elle peut introduire l'éjection d'un atome (ou d'une molécule, ou d'un ion) situé près de la surface de la cible, on dit qu'il s'agit d'une pulvérisation (ou sputtering en anglais).

- Les atomes de la cible sont éjectés de la surface dans toutes les directions.
- Les particules (atomes, ions, molécules) pulvérisées viennent se condenser sur les parois (substrat) placées au voisinage de la cible permettant ainsi la croissance d'une couche mince.

Il faut bien noter que cette émission des atomes ou des ions n'est pas la seule, mais il apparaît encore des électrons secondaires et des photons. La pulvérisation est ainsi caractérisée par le rendement de pulvérisation, l'énergie cinétique moyenne des particules pulvérisées et par la distribution spatiale de l'émission. Le schéma ci-dessous (figure 2.1) nous permet de comprendre les différents mécanismes qui se passent sur la cible pendant le dépôt des couches minces.

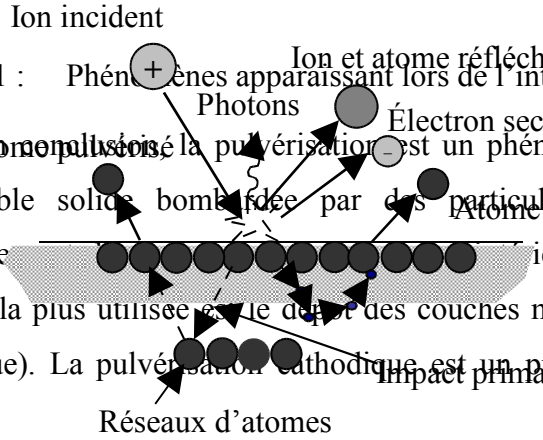


Figure 2.1 : Phénomènes apparaissant lors de l'interaction plasma surface.

En conclusion, la pulvérisation est un phénomène d'éjection d'atomes de la surface d'une cible solide bombardée par des particules énergétiques. Ces ions proviennent essentiellement du gaz inerte à l'enceinte ou une source d'ions. La méthode la plus utilisée est le dépôt des couches minces à partir d'un plasma (pulvérisation cathodique). La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt dans un plasma à basse pression.

Plusieurs systèmes peuvent permettre de réaliser cette pulvérisation. Dans cette thèse, nous nous limiterons à la pulvérisation en milieu plasma que nous avons utilisé. Dans ce contexte la source d'ions positifs est le plasma lui-même. La cible (cathode), négativement polarisée, est généralement l'une des deux électrodes (l'autre est le substrat) d'excitation de la décharge. La cible sera donc pulvérisée, il s'agit d'une pulvérisation cathodique.

De la description précédente, on en déduit qu'il faut disposer, pour mettre en œuvre cette technique :

- d'une source d'ions primaires ;
- d'une cible ;
- d'un substrat placé sur un dispositif de maintien, l'ensemble du système étant situé dans une enceinte à vide.

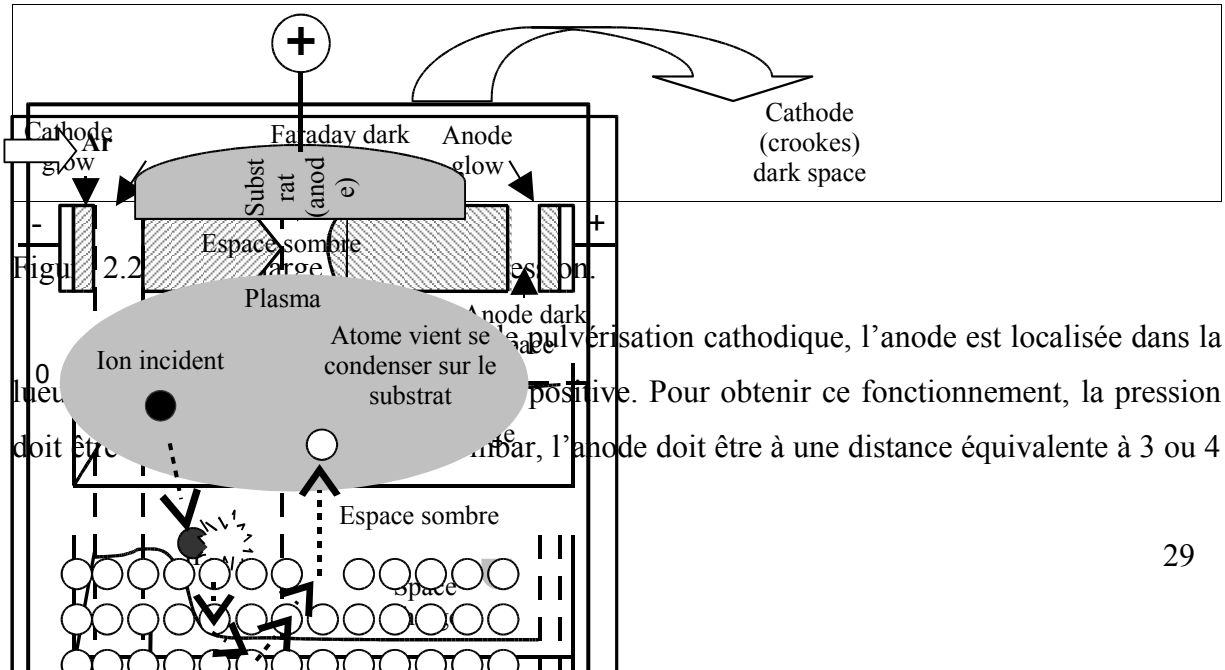
Nous allons examiner maintenant les différentes manières de créer un plasma pour la pulvérisation.

2.1.2. Les types de décharges mis en œuvre en pulvérisation cathodique

2.1.2.1. La décharge luminescente diode excitée en continu

Pour bien comprendre le mode de fonctionnement des appareils de dépôt des couches minces par pulvérisation cathodique, nous commençons par examiner un modèle classique simple de pulvérisation, c'est-à-dire le procédé de pulvérisation cathodique diode en continu (DC) (voir figures 2.2 et 2.3). L'appareil est composé de deux électrodes planes, face à face et distantes de quelques centimètres, contenues dans une enceinte à vide. L'une de ces deux électrodes, appelée cathode, est reliée au pôle négatif et au système de refroidissement par une circulation d'eau. Cette cathode reçoit le matériau à déposer que l'on appelle cible qui est une plaque ou une pastille de quelques millimètres d'épaisseurs et de dimension supérieure à celle à recouvrir. L'autre électrode, appelée anode, est reliée à la masse. Cette électrode reçoit le substrat, elle peut être chauffée selon le besoin de l'expérimentateur. L'enceinte est pompée jusqu'à une pression de quelques 10^{-6} mbar. Ensuite, on y introduit le gaz, le plus souvent inerte (argon en général), tout en maintenant le pompage. La pression remonte jusqu'à quelques 10^{-2} mbar. La mise en route de la haute tension (de quelques centaines à quelques milliers de volts) fait apparaître la décharge électroluminescente entre deux électrodes.

Plusieurs régimes de décharge sont possibles (figure 2.3), le régime intéressant pour la pulvérisation cathodique est celui de la décharge anormale, caractérisé par le fait que la décharge occupe toute la surface de la cible et que la tension aux bornes de la décharge est élevée. Dans ce régime, une augmentation de la tension aux bornes de décharge entraîne un accroissement de l'intensité du courant de décharge.



Figu 2.2 es on.

pulvérisation cathodique, l'anode est localisée dans la
0 positive. Pour obtenir ce fonctionnement, la pression
e
doit êt mbar, l'anode doit être à une distance équivalente à 3 ou 4

fois l'épaisseur de l'espace sombre. Dans ce type de décharge, la source d'ions est constituée par la zone de lueur négative. Les ions positifs créés dans cette zone sont accélérés dans l'espace cathodique aux limites duquel on retrouve la quasi-totalité de la différence de potentiel V_d appliquée entre les deux électrodes. Ils possèdent en arrivant sur la cathode une énergie de l'ordre de 0,2 eV_d pour un ion simplement chargé. Ce sont ces ions qui pulvérisent la cathode. L'énergie la plus probable E_p des particules éjectées est de l'ordre de la moitié de l'énergie de liaison et de sublimation E_s.

Le choix du matériau de la cible sera donc fait en fonction de la nature de la couche que l'on veut obtenir. Les substrats sur lesquels se condenseront les espèces pulvérisées sont en général placés sur l'anode ou en son voisinage.

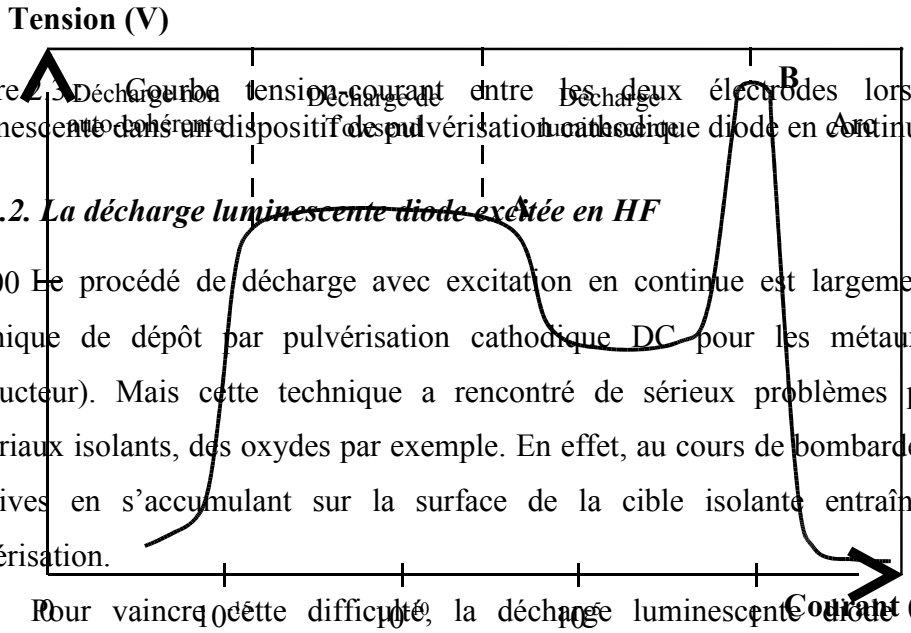


Figure 2.3 Courbe tension-courant entre les deux électrodes lors d'une décharge luminescente dans un dispositif de pulvérisation cathodique diode en continu.

2.1.2.2. La décharge luminescente diode excitée en HF

Le procédé de décharge avec excitation en continue est largement utilisé dans la technique de dépôt par pulvérisation cathodique DC pour les métaux (électriquement conducteur). Mais cette technique a rencontré de sérieux problèmes pour déposer des matériaux isolants, des oxydes par exemple. En effet, au cours de bombardement, les charges positives en s'accumulant sur la surface de la cible isolante entraînent l'arrêt de la pulvérisation.

Pour vaincre cette difficulté, la décharge luminescente diode excitée en haute fréquence (de 5 à 30 MHz) est apparue. Ce procédé utilisé dans la technique de dépôt par pulvérisation cathodique RF (13,56 MHz – la fréquence la plus utilisée) permet de déposer de nombreux types des matériaux. Le schéma d'un appareil de ce type est résumé ci-dessous dans la figure 2.4.

Admettons que l'une des deux électrodes soit reliée au générateur haute fréquence par l'intermédiaire d'une capacité appelée électrode haute fréquence (radio fréquence (RF) dans ce cas), une tension négative pulsée apparaîtra sur cette électrode. La valeur moyenne négative de cette tension est appelée tension d'auto-polarisation. L'intérêt d'employer une tension RF vient du fait de la différence de mobilité entre les électrons et les ions. En effet, la fréquence la plus utilisée est de 13,56 MHz. Cette fréquence ω est comprise entre celle du plasma ionique ω_{pi} et celle du plasma électronique ω_{pe} :

$$\omega_{pe} = \left(\frac{4\pi n_e e^2}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ et } \omega_{pi} = \left(\frac{4\pi n_i e^2}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(2.1) et (2.2)}$$

où e est la quantité de charge d'électron, m_i, m_e et n_i, n_e sont la masse et la densité d'ions et d'électrons respectivement.

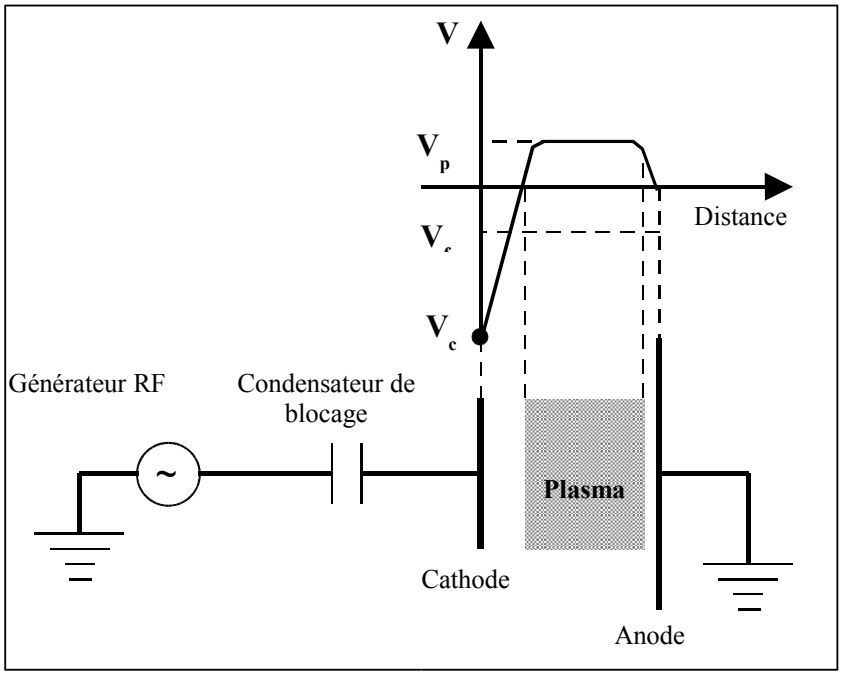


Figure 2.4 : Dispositif de pulvérisation RF. V représente l'évolution du potentiel interélectrodes en fonction de la distance cathode-anode.

A cette fréquence, les ions d'argon ne peuvent pas suivre la variation temporelle de potentiel RF à cause de leur masse, alors que les électrons le peuvent. On peut donc présenter le plasma comme étant un lieu constitué d'ions peu mobiles et d'un nuage d'électrons se déplaçant d'une électrode à l'autre. On pourrait penser que le bombardement électronique est négligeable. Lorsque, au travers de la capacité, on applique sur l'électrode RF une tension négative, un petit flux d'ions vient bombarder l'électrode RF (où se trouve la cible). Au cours du bombardement, un certain nombre d'atomes (groupes d'atomes) et d'électrons secondaires seront arrachés de la cible, la cible va se charger positivement. A l'alternance positive, un flux d'électrons arrive sur la cible (électrode RF), pendant cette alternance la cible revient à l'état neutre. Du fait du couplage de l'électrode à travers la capacité, aucune charge ne peut être transférée. L'électrode va donc s'autopolariser négativement de manière à ce que le courrant moyen sur une électrode soit nul sur une période du signal RF. La valeur moyenne de ce potentiel d'autopolarisation V_c est voisine de la tension crête de l'excitation.

Pour obtenir la pulvérisation sur une seule électrode dans un système RF, il a été montré que l'électrode pulvérisée doit être isolante ou capacitivement couplée au générateur RF. D'autre part, l'aire de cette électrode doit être petite par rapport à celle couplée directement (c'est-à-dire celle mise à la masse en générale).

Le rapport entre le potentiel d'autopolarisation V_K de l'électrode RF (en prenant pour référence le potentiel du plasma V_P) et le potentiel V_A de l'électrode couplée directement (par rapport à la même référence) est donné par la loi des aires de Koenig :

$$\frac{V_A}{V_K} = \left(\frac{S_A}{S_K} \right)^n \tag{2.3}$$

où $V_K = V_C + V_{RF}.\cos\omega t$, n ≈ 4, S_K et S_A sont respectivement l'aire de l'électrode couplée capacitivement à la RF (cible) et l'aire de l'électrode directement couplée (substrat). En pratique cette dernière est au potentiel de la masse de telle sorte que l'ensemble du système (enceinte, support, divers …) relié à la masse contribue à la valeur S_A. Au cours du fonctionnement, cette électrode de masse peut être considérée comme chargée négativement par rapport au plasma. Elle permet d'attirer la gaine d'ions positifs vers elle. On constate ainsi, d'après la formule, que si l'on veut diminuer le bombardement des éléments du montage mis à la masse, la surface de ces éléments devra être grande par rapport à celle de la cible.

L'utilisation de la tension RF a pour conséquence :

- la diminution de la tension d'amorçage du plasma, quelques centaines de volts au lieu de quelques kilovolts en diode DC.
- l'augmentation de la pression de travail, 10^{-2} au lieu de 10^{-3} mbar.

Dans la pratique, l'application de la tension RF nécessite l'emploi d'un adaptateur d'impédance pour minimiser la puissance réfléchie. Pour cela, l'ensemble adaptateur-cible-plasma doit avoir la même impédance que le générateur, c'est la fonction de l'adaptateur d'impédance. Le générateur est caractérisé par son impédance qui est, en général, égale à 50 Ohms. L'ensemble cible plasma est équivalent à une capacité (anode-cathode) et une résistance (plasma) en parallèle. L'adaptateur possède une configuration en L (figure 2.5). L'ajustement de l'impédance se fait grâce aux capacités C_1 et C_2 et à l'impédance L.

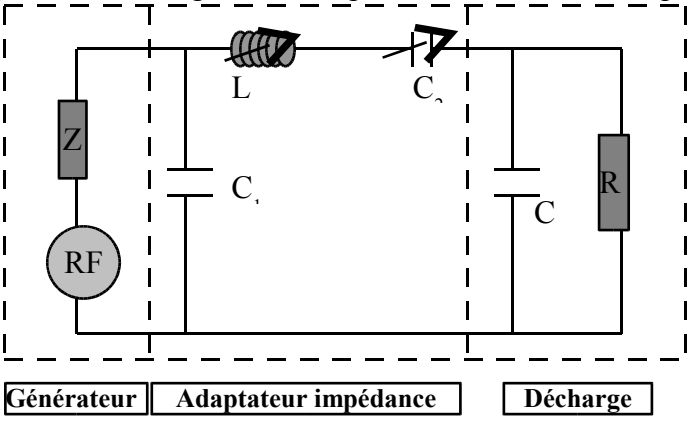


Figure 2.5 : Schéma équivalent d'un module de pulvérisation RF en fonctionnement.

De plus, les technologies récentes cherchent à disposer d'appareillages permettant des vitesses de pulvérisation de plus en plus élevées et ayant des capacités (surfaces des substrats pouvant être traitées) de plus en plus importantes. Un système permettant d'obtenir de tels résultats a été développé. Il s'agit de la pulvérisation cathodique magnétron. Plusieurs types de dispositifs sont commercialisés différant principalement les uns des autres par leur géométrie. Nous donnons seulement le principe des dispositifs de pulvérisation magnétron à cathode plane (figure 2.6) que nous avons utilisés.

La décharge dans le gaz est toujours effectuée entre deux électrodes planes, l'anode au potentiel de la masse en général pouvant servir de porte substrat. De manière à accroître l'efficacité de l'ionisation au voisinage de la cathode-cible, cette cathode est placée dans une structure magnétique semi-tubulaire fermée (créée par des aimants permanents) qui piège les électrons. Les électrons à l'intérieur de ce tube se déplacent sous l'action de champ électrique et magnétique sur des trajectoires cycloïdales, ce qui permet d'allonger leur parcours, et ainsi d'augmenter l'efficacité de l'ionisation. Cette ionisation a lieu très près de la cible, la densité ionique est très élevée. Le plasma a la forme d'un anneau. La cible étant polarisée négativement, les ions positifs du plasma sont accélérés vers elle et ainsi la pulvérisent. La densité de courant étant très élevée sur les cibles, leur refroidissement est nécessaire. De nombreux problèmes techniques se posent pour leur réalisation.

Ci-dessus en figure 2.6, nous présentons deux modes les plus connus et les plus utilisés (DC et RF) en pulvérisation magnétron. Mais il ne faut pas oublier qu'il existe d'autres procédés connus, par exemple la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence en environnement réactif.

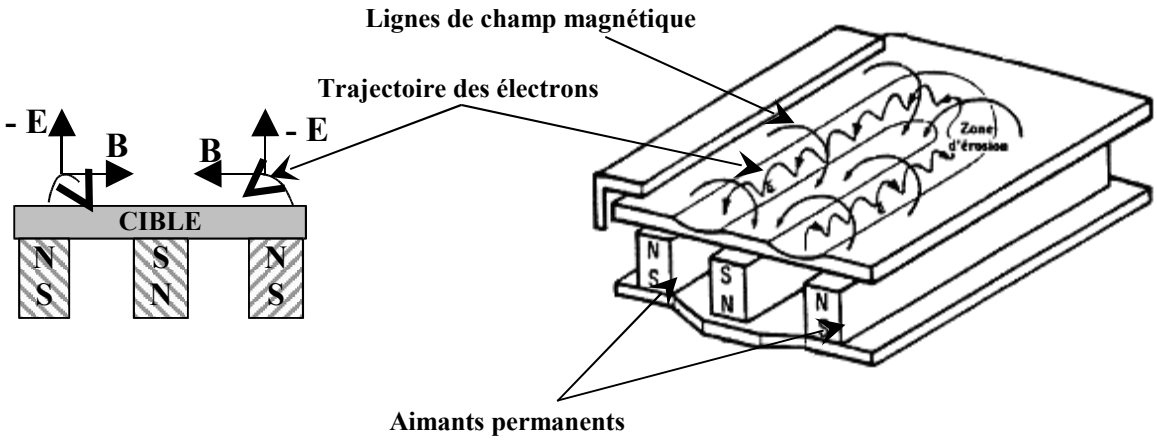


Figure 2.6 : Principe du magnétron.

2.1.3. Aspect théorique de la pulvérisation

2.1.3.1. Intérêt du plasma en pulvérisation

Comme montré dans la figure 2.2, la décharge divise l'espace entre les électrodes en trois zones. Une zone lumineuse : le plasma, deux zones sombre : les gaines anodique et cathodique.

Le plasma est un gaz où coexistent des ions, des particules neutres et des électrons. L'ensemble est électriquement neutre, par contre l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint. Les constituants qui ont des températures différentes sont reliées à l'énergie cinétique moyenne des particules. Ainsi, on trouve la température des électrons largement supérieure à celle des autres espèces présentes dans le plasma, à cause de leur faible masse.

Toute charge placée dans le plasma est entourée d'un certain nombre de charges de signe opposé de façon à neutraliser son champ colombien. C'est l'effet d'écran de Debye qui traduit la neutralité électrique au-delà d'une grandeur λ_D ($\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 kT}{n_e \varepsilon_0}}$ où n_e est la densité des électrons). Si cette distance est inférieure à la dimension du plasma, les effets collectifs dominent et les effets individuels sont masqués.

Si l'on écarte, d'une distance δx, une tranche formée d'électrons d'une tranche formée d'ions, on induit une force de rappel qui vaut pour une charge :

$$F = -\frac{n_e q^2}{\varepsilon_0}\delta x \qquad (2.4)$$

On suppose que les ions sont immobiles vu leur masse par rapport aux électrons. La tranche d'électrons va donc osciller avec une fréquence ω_{pe} (2.1). Par analogie, on peut définir une fréquence d'oscillation pour la tranche ionique ω_{pi} (2.2).

Dans le cas d'une pulvérisation cathodique RF, la fréquence du potentiel appliquée à la cathode est comprise entre ω_{pi} et ω_{pe}. Ce qui explique que les ions ne réagissent qu'à la composante continue du potentiel.

2.1.3.2. Formation du dépôt

a) Pulvérisation

Lorsque l'on bombarde un cristal par des particules énergétiques chargées ou non, ces particules cèdent localement de l'énergie aux atomes du réseau sous deux formes : transfert inélastique qui d'une façon générale ne produit pas de défauts ; et le transfert élastique qui produit des déplacements atomiques.

Pour pouvoir déplacer des atomes d'une cible, il faut que les ions incidents fournissent aux atomes de surface une énergie supérieure à celle de seuil E_d qui est en général de l'ordre de 25 eV. Lorsque l'énergie des projectiles dépasse un seuil, des déplacements secondaires appelés « cascade » sont provoqués, il en résulte une implantation ou une pulvérisation. Le phénomène de pulvérisation est caractérisé par son coefficient de pulvérisation (rendement) $Y_{(E)}$. Il est égal au nombre d'atomes éjectés par ion incident. Ce coefficient est proportionnel à l'énergie déposée dans une couche mince près de la surface. Sigmund a obtenu la formule suivante pour une incidence normale pour des énergies inférieures à environ 1 keV [5, 6] :

$$Y_{(E)} = \left(\frac{3}{4\pi^2}\right) \lambda\ \alpha \left(\frac{M_2}{M_1}\right)\left(\frac{E}{U_0}\right) \qquad (2.5)$$

où λ est la fraction d'énergie transférée dans une collision binaire, elle s'écrit :

$$\lambda = 4\frac{M_1 M_2}{\left(M_1 + M_2\right)^2},$$

α est une fonction tabulée par Sigmund du rapport des masses, M_1 et M_2 sont respectivement la masse d'ion incident et d'atome de la cible et U_0 est l'énergie de liaison ou de sublimation.

Ce coefficient que l'on vient de définir n'est valable que pour des cibles pures constituées d'un seul élément. Quand il s'agit de pulvérisation des matériaux complexes (alliage, composé), il est difficile d'exprimer analytiquement ce coefficient de rendement. Contrairement à l'évaporation, dans la plupart des cas, la composition d'une couche mince

déposée par pulvérisation semble être la même que celle de la cible à condition de bien refroidir la cible et de s'assurer qu'il n'y a pas de réactions entre les espèces pulvérisées à l'état gazeux et que la cible ne se décompose pas. Lorsqu'on pulvérise une cible homogène composée d'espèces de masses différentes, le dépôt sera, d'abord riche en espèce à rendement élevé, puis l'équilibre s'établit au bout d'un certain temps. Ceci explique la nécessité de nettoyage de la cible par pulvérisation, au début du dépôt, mais tout en cachant le substrat.

Lorsque le seuil énergétique est dépassé, les espèces pulvérisées par bombardement sont principalement des atomes, accompagnés par des groupes d'atomes (clusters), des molécules, des ions et des électrons secondaires qui assurent le maintien de la décharge lumineuse.

Il est clair qu'une cible soumise au bombardement va subir des endommagements qui peuvent avoir des conséquences nuisibles :

- La modification de la composition. Dans le cas d'une cible d'oxyde, on a un appauvrissement en oxygène.
- L'échauffement de la cible qui provoque le claquage de celle-ci.

b) Transfert des espèces pulvérisées

Les espèces éjectées de la cible viennent se déposer sur le substrat pour former une couche mince. Ces espèces traversent l'espace entre le substrat et la cible avant d'arriver à la surface du substrat, elles traversent donc la gaine cathodique, le plasma et enfin la gaine anodique. Elles sont éjectées avec une vitesse de quelques km/s, c'est-à-dire une énergie cinétique de quelques eV. Cette énergie cinétique est en partie responsable de la bonne adhésion des couches déposées par pulvérisation.

Si la pression dans la chambre est suffisamment basse ($\approx 10^{-3}$ mbar), les espèces pulvérisées ont un libre parcours moyen très grand de l'ordre de 50 mm, ce qui leur permet de traverser la gaine cathodique sans subir de choc. A pression plus forte ($\approx 10^{-1}$ mbar), le libre parcours moyen est diminué ($\approx$ 0,5 mm environ) et les particules éjectées peuvent se thermaliser. Les chocs sont augmentés et par conséquence, on favorise des réactions entre les particules présentes dans le plasma. On forme alors des paquets d'atomes (clusters).

Ainsi en augmentant la pression, on observe :

- une diminution de la quantité des particules qui arrivent sur le substrat ;
- une diminution de l'énergie cinétique des particules ;
- une formation de clusters atomiques ;
- une amélioration de l'uniformité de dépôt.

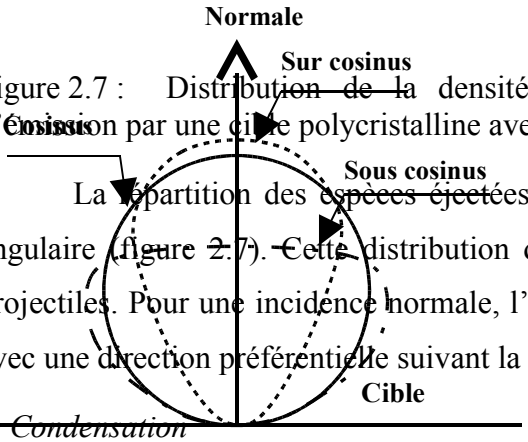


Figure 2.7 : Distribution de la densité des particules émises en fonction de l'angle d'émission par une cible polycristalline avec différentes énergies incidentes.

La répartition des espèces éjectées n'est pas uniforme et représente une distribution angulaire (figure 2.7). Cette distribution dépend de l'angle d'incidence et de l'énergie des projectiles. Pour une incidence normale, l'émission présente une symétrie de révolution mais avec une direction préférentielle suivant la normale à la cible.

c) Condensation

Le processus de condensation des atomes sur le substrat se fait par un mécanisme de germination–croissance. Ce mécanisme est différent avec celui classique de germination que l'on voit dans le cas d'évaporation sous vide où la germination du film s'effectue préférentiellement sur des sites de basse énergie. Cela implique une germination spatiale ordonnée qui se traduit par des phénomènes de dépôt cristallin. Dans les cas de la pulvérisation, la germination apparaît comme étant purement aléatoire. Les particules éjectées à grande vitesse de la cathode vont bombarder la surface du substrat en y créant des sites de germination. C'est donc le plasma qui est responsable de la modification de la surface.

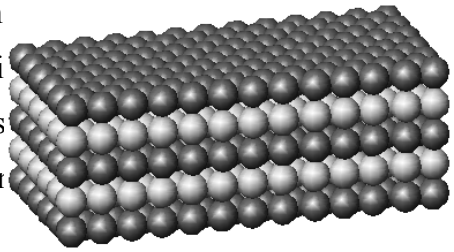
Le mécanisme de condensation peut être décomposé en trois étapes :

- Les atomes incidents cèdent l'énergie cinétique aux atomes du substrat et deviennent faiblement liés (adatomes).
- Ces adatomes vont diffuser sur la surface jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-diffusion, ou encore piégés par des sites de moindre énergie.
- Les atomes incorporés réajustent leur position par la diffusion.

Ci-dessous (figures 8-10), nous présentons les modes de croissance les plus connues :

)1 Mode **Franck–van der Merwe** : celui-ci est rencontré lors de la croissance par épitaxie et il apparaît lorsque les liaisons entre le dépôt et le substrat sont fortes, car les atomes restent condensés sous la forme d'une monocouche, ce qui conduit à la formation d'un dépôt mono cristallin.

Figure 2.8 : Mode de croissance Franck-Van



)2 **Mode Volmer-Weber** : celui-ci sons entre le dépôt et le substrat sont faibles e germes se développant en trois dimensio d'un dépôt polycristallin.

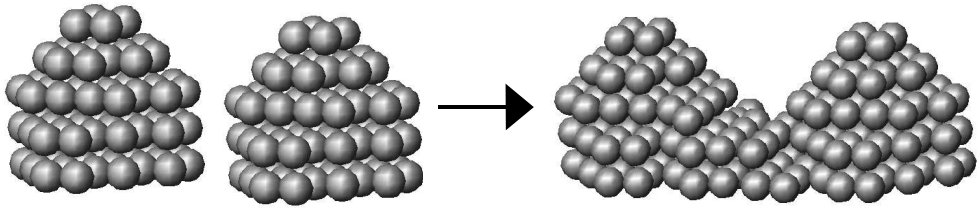
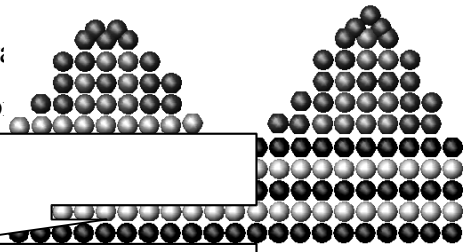


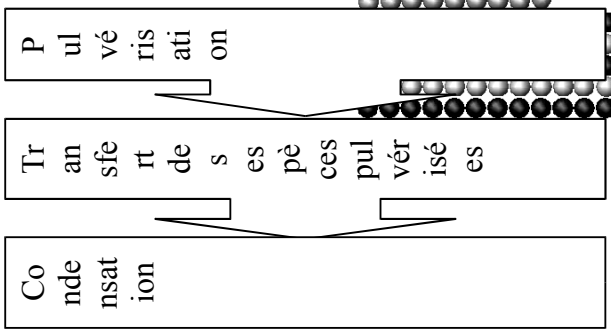
Figure 2.9 : Mode de croissance Volmer-Weber.

)3 **Mode Stranski-Krastanov** : celui-ci est un mixte des deux modes précédentes. Dans ce cas, le dépôt donne naissance à des îlots en trois dimensions après un début de germination couche par couche.

Figure 2.10 : Mode de croissance Stranski-Kr



En conclusion, une couche mince est fo



2.1.3.3. Principaux paramètres à contrôler pendant un dépôt par pulvérisation cathodique

Pour obtenir des résultats reproductibles, il est nécessaire de contrôler plusieurs paramètres. Ce sont principalement :

- la distance inter-électrodes d ;
- la pression partielle du gaz neutre p ;
- la puissance P fournie à la décharge ou la densité de puissance sur la cible ;
- la température de la cathode (cible) Tc ;
- la polarisation éventuelle des substrats Vs ;
- la température du substrat Ts ;
- la durée de dépôt.

2.1.3.4. Modèle de microstructure des couches

L'influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie et la microstructure des couches minces a été étudiée depuis une trentaine d'années. Cette étude qui permet de mettre au point du protocole type. Une classification est utilisée comme moyen classique pour la description des morphologies obtenues par la pulvérisation cathodique. Ainsi, le système de classification le plus connu pour cette technique de dépôt est celui proposé par Thornton (figure 2.11) [3] basé sur le modèle développé par Movchan et Demchischin [2, 3] dans le domaine de l'évaporation sous vide, en ajoutant un axe supplémentaire qui tient compte de la pression du gaz de pulvérisation (argon).

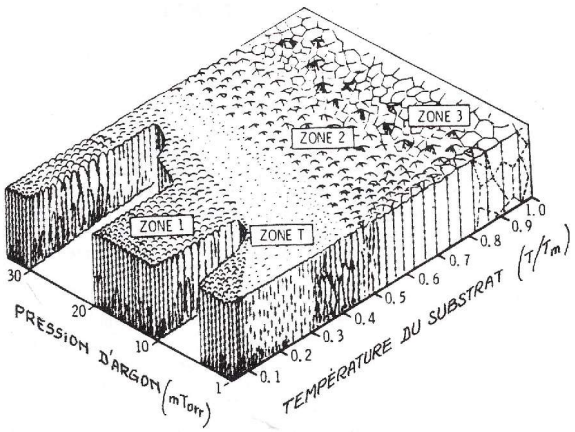


Figure 2.11 : Modèle de microstructure de Thornton : T - température du substrat (K) ; T_m - température de fusion du matériau.

Dans le modèle de Thornton, la structure de la zone I se présente à basse température (T/T_m est petit) et à pression de travail élevée. Dans ce domaine de température et de pression, les effets d'ombre dus aux rugosités du substrat sont prépondérants. De plus, à basse température, l'énergie d'activation de la diffusion sur la surface du substrat est donc très faible. Dans ce cas, les dépôts présentent une structure colonnaire avec des cristaux dont le diamètre diminue du bas vers le haut et des sommets en forme de dôme. La compacité de la couche est très faible, il existe de nombreux espaces vides entre les cristaux. Le diamètre des cristaux augmente avec T/T_m. La rugosité de la surface peut provenir des formes des îlots initiaux, d'une nucléation préférentielle sur les inhomogénéités du substrat, de la rugosité du substrat et de phénomènes de croissances préférentielles.

La structure de la zone T (zone de transition) est une forêt dense de grains fibreux sans la microporosité observée dans la zone I. C'est analogue à la structure de type I mais avec des petits cristaux difficiles à différencier, d'apparence fibreuse et avec des joints suffisamment

denses pour donner à la couche une propriété mécanique convenable. Dans ce cas, la diffusion des atomes est justement suffisante pour éliminer les effets d'ombre du substrat.

La structure de la zone II ($0,3 < T/T_m < 0,5$) est définie comme étant la plage de T/T_m où le processus de croissance est dominé par la diffusion des adatomes sur la surface du substrat. La température plus élevée favorise l'activation de la diffusion de surface. De ce fait, la taille des grains et la compacité augmentent avec T/T_m et s'étendent sur toute l'épaisseur de la couche. Cette zone est caractérisée par une structure colonnaire avec une surface plus lisse.

La structure de la zone III ($0,5 < T/T_m < 1,0$) est définie comme la zone T/T_m où la diffusion massique, favorisée par l'énergie thermique, va dominer la structure finale de la couche. Les couches obtenues sont très compactes avec des grains équiaxes sur toute l'épaisseur.

2.2. Généralités sur les techniques de caractérisation

2.2.1. Diffraction des Rayons X

2.2.1.1. Principes

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique très classique de caractérisation structurale et potentiellement utile pour le contrôle et l'analyse de matériaux en couches minces. Rappelons très brièvement les principes :

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tripériodique dans l'espace d'un motif atomique. Les atomes sont contenus dans des plans parallèles et équidistants appelés « plans réticulaires », caractérisés par trois indices h, k et l appelés « indices de Miller ». Pour une famille de plans (hkl), la distance entre deux plans successifs d_{hkl} est appelée « distance réticulaire ».

Un faisceau des rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune de familles de plans réticulaires quand la loi de Bragg est vérifiée : $2d\sin\theta = n\lambda$ (2.6) où n est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde du faisceau, d est la distance réticulaire et θ est l'angle d'incidence des rayons X. Pour qu'il y ait diffraction, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche $AB + BC = 2d\sin\theta$ des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier de longueur d'onde (figure 2.12). Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau des rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence θ.

En dispersion angulaire (on fait varier θ à longueur d'onde fixe), on observe expérimentalement un ensemble de pics de diffraction (encore appelés réflexion ou pics de Bragg), chaque pic étant caractéristique de la diffraction par une famille de plans réticulaires.

En utilisant la loi de Bragg, on peut alors, à partir de la mesure de θ (position du maximum d'intensité du pic de Bragg), déterminer la valeur de la distance réticulaire.

Pour chacun des sept systèmes cristallins classiques, on peut établir une relation théorique reliant aux valeurs des paramètres de maille et un ensemble d'indices de Miller h, k, l. Les distances réticulaires sont donc caractéristiques de la symétrie cristalline du matériau étudié.

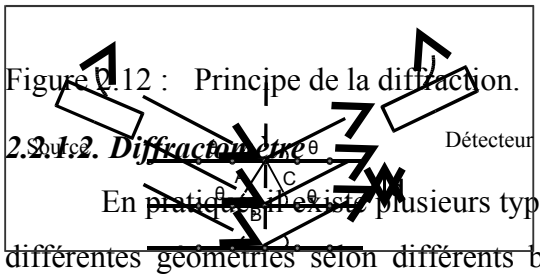


Figure 2.12 : Principe de la diffraction.

2.2.1.2. Diffractomètre

En pratique, il existe plusieurs types de diffractomètre qui sont construits en basant sur différentes géométries selon différents besoins d'étude. Tout au long de nos études, nous utilisons l'appareil Philips X'Pert MP300. Les deux modes d'acquisition (configuration) ont été utilisés : i) $2\theta - \Omega$ où la source et le détecteur tournent à la même vitesse angulaire mais en sens opposés (figure 2.12) ; ii) 2θ où la source reste fixe en faisant un angle donné, généralement petits avec l'échantillon (diffraction en incidence rasante), tandis que seul le détecteur tourne.

2.2.1.3. Grandeurs mesurées

A partir d'un diagramme de DRX d'un échantillon polycristallin, on peut mesurer les grandeurs suivantes :

- La position des pics : elle correspond à l'angle en 2θ où se trouve le maximum d'intensité d'un pic de Bragg. C'est l'information la plus facilement accessible en DRX.

- La fonction de profil expérimental sera décrite en détail au chapitre V. l'utilisation de fonctions analytiques pour modéliser le profil de diffraction est l'approche la plus répandue. On utilisera au cours de ce travail dans les études par DRX. La modélisation des pics peut se faire à partir de la fonction de Pseudo–Voigt (combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne dont les expressions seront données au chapitre V) dont les caractéristiques sont une largeur et une forme de pics.

- L'intensité intégrée des pics I_{hkl} : elle est obtenue en intégrant le profil de diffraction pour chaque réflexion.

- Le fond continu : l'intensité d'un diagramme à des positions ou il n'existe pas de pic est différente à zéro. On l'appelle l'intensité du fond continu, elle est la somme d'une contribution instrumentale et d'une contribution d'échantillon.

2.2.2. Spectrométrie Raman

2.2.2.1. Principe de la spectrométrie Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une technique qui permet d'étudier les propriétés vibrationnelles de nombreux types de matériaux qu'il soit à l'état solide, liquide ou gazeux. Son principe en est assez simple. Lorsqu'on envoie un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ω_0 sur un échantillon, une partie de ce faisceau est diffusée et les radiations diffusées comportent, en général, outre la fréquence incidente ω_0 (diffusion Rayleigh), des fréquences de la forme $\omega_0 \pm \omega$ il s'agit d'une diffusion inélastique) ω est une fréquence fondamentale au sein de l'échantillon (figure 2.13) caractéristique des vibrations existantes.

- Lorsque la diffusion se produit à $\omega_0 + \omega$, il y a création de phonons (quanta de vibrations), il s'agit du processus Raman Anti-stokes.
- Lorsque la diffusion se produit à $\omega_0 - \omega$, il y a annihilation de phonons de vibrations, il s'agit du processus Raman Stokes.

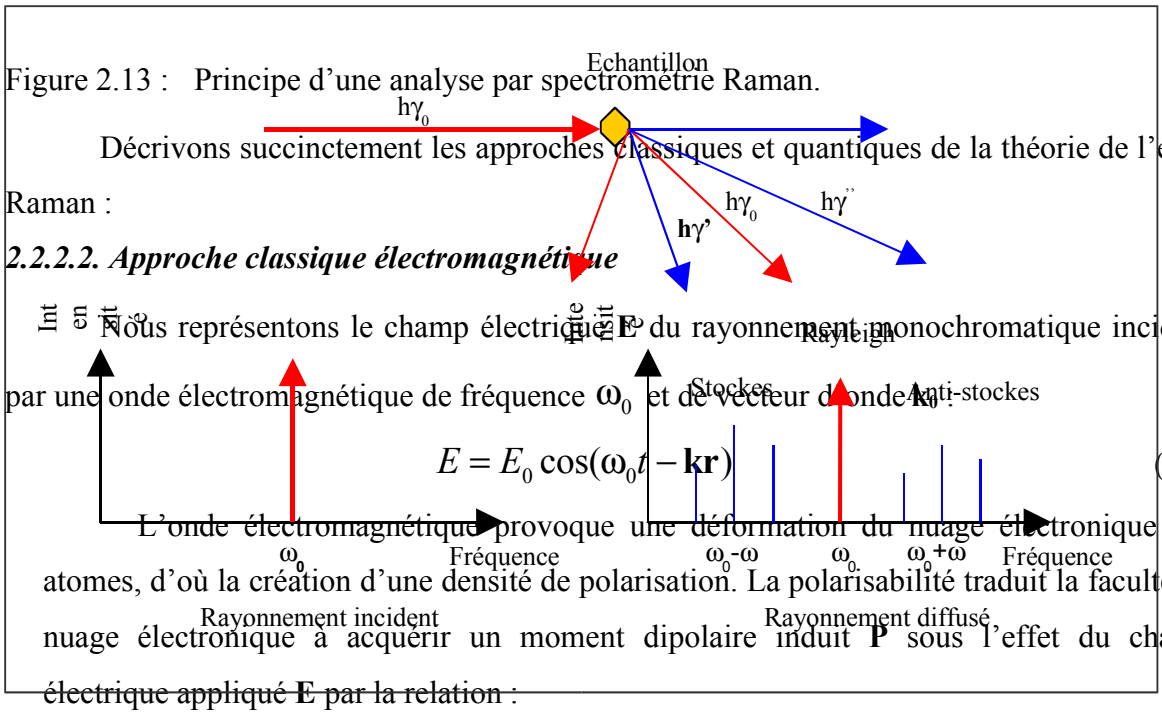


Figure 2.13 : Principe d'une analyse par spectrométrie Raman.

Décrivons succinctement les approches classiques et quantiques de la théorie de l'effet Raman :

2.2.2.2. Approche classique électromagnétique

Nous représentons le champ électrique **E** du rayonnement monochromatique incident par une onde électromagnétique de fréquence ω_0 et de vecteur d'onde **k**.

$$E = E_0 \cos(\omega_0 t - \mathbf{kr}) \tag{2.7}$$

L'onde électromagnétique provoque une déformation du nuage électronique des atomes, d'où la création d'une densité de polarisation. La polarisabilité traduit la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire induit **P** sous l'effet du champ électrique appliqué **E** par la relation :

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \tag{2.8}$$

où $\left[\alpha_{ij}\right]$ est la matrice du tenseur de polarisabilité $\left[\alpha\right]$ (tenseur symétrique de rang deux). De façon plus simple, cette relation peut s'écrire :

$$P = [\alpha].E \tag{2.9}$$

Dans un modèle simplifié, considérons le tenseur $\left[\alpha\right]$ comme un scalaire α. Sous l'effet des vibrations, les ions se déplacent par rapport à leur position d'équilibre : la polarisabilité subit donc des variations. Les éléments $\left[\alpha_{ij}\right]$ du tenseur de polarisabilité sont alors modulés par les vibrations du réseau et peuvent s'exprimer par :

$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_0 Q$, où Q est une coordonnée normale de vibration.

Pour le cas d'un cristal, l'évolution au cours du temps du mode de coordonnée normale Q, de pulsation ω et de vecteur d'onde **q**, peut s'écrire : $Q = Q_0 \cos(\omega t - \mathbf{qr})$.

La composante P_i dépend de celle E_j selon la relation :

$$P_i = \sum_j \left[(\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \cos(\omega t - \mathbf{qr}) \right] E_{0j} \cos(\omega_0 t - \mathbf{k_0 r}) \tag{2.10}$$

d'où (2.11) :

$$P_i = \sum_j [(\alpha_{ij}]_0 E_0 \cos(\omega_0 t - \mathbf{k_0 r})] \qquad \text{Diffusion Rayleigh}$$

$$+ \sum_j \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_0 Q_0 E_{0j} [\{ \cos(\omega_0 - \omega)t - (\mathbf{k_0} - \mathbf{q})\mathbf{r}\} \qquad \text{Raman Stokes}$$

$$+ \cos\{ (\omega_0 + \omega)t - (\mathbf{k_0} + \mathbf{q})\mathbf{r}\}] \qquad \text{Raman anti-Stokes}$$

Les deux derniers termes de la relation (2.11) correspondent à la diffusion Raman. Pour chaque coordonnée normale Q, il y a l'émission de deux radiations de fréquence respectives $\omega_0 - \omega$ appelée diffusion Stokes, et $\omega_0 + \omega$ diffusion Anti-stokes. Nous justifions ultérieurement que l'intensité des raies Stokes est très supérieure à celle des raies Anti-stokes. A titre d'exemple, nous présentons un spectre Raman du silicium (figure 2.14) montrant ces trois types signaux.

Notons en outre qu'un mode de vibration n'est actif (visible) en diffusion Raman qu'avec accompagnement d'une variation de polarisabilité, c'est-à-dire s'il existe des éléments $\left[\alpha_{ij}\right]$ du tenseur $\left[\alpha\right]$ tel que :

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_0 \neq 0 \qquad (2.12)$$

Cette règle est la base des règles de sélection pour l'activité des modes Raman.

Le modèle classique simplifié montre bien l'existence de diffusions inélastiques en $\omega_0 - \omega$ et en $\omega_0 + \omega$ de part et d'autre part du pic de diffusion élastique ω_0. Cependant, le module ne rend pas compte de l'intensité relative des raies Stokes et Anti-stokes. Un modèle quantique est nécessaire.

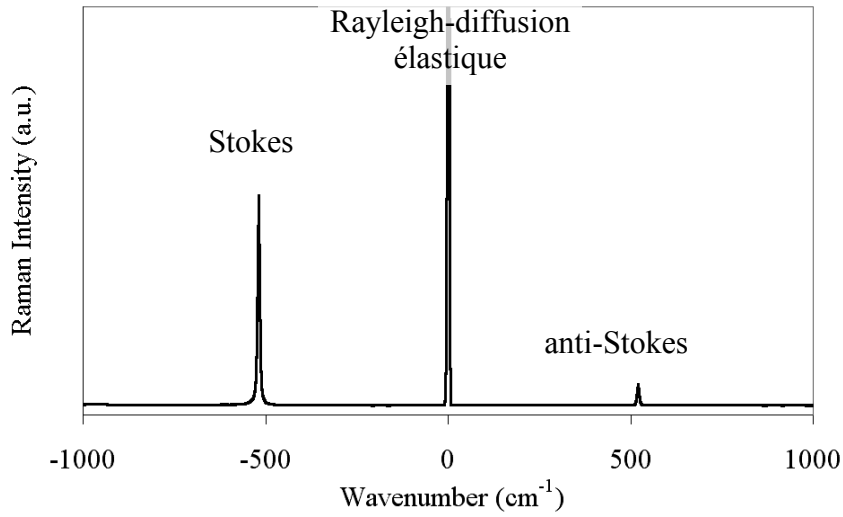


Figure 2.14 : Exemple d'un spectre Raman du silicium.

2.2.2.3. Approche quantique

Dans un modèle quantique, on considère que le photon incident d'énergie $h\nu$ (ou $\hbar\omega_0$) interagit avec la matière caractérisée par ses différents niveaux énergétiques (appartenant au même niveau électronique) de vibration ν_v et porte le système étudié, initialement d'un état v avec $E_i = E_v = h\nu_v(v + 1/2)$, dans un niveau virtuel d'énergie $E' = E_i + h\nu_0$. On parle de niveau virtuel car il ne correspond pas forcément à un état permis. Comme cet état a une durée de vie très courte, le système retombe rapidement dans un état réel de plus basse énergie E_f, en rayonnant des photons dans tout l'espace.

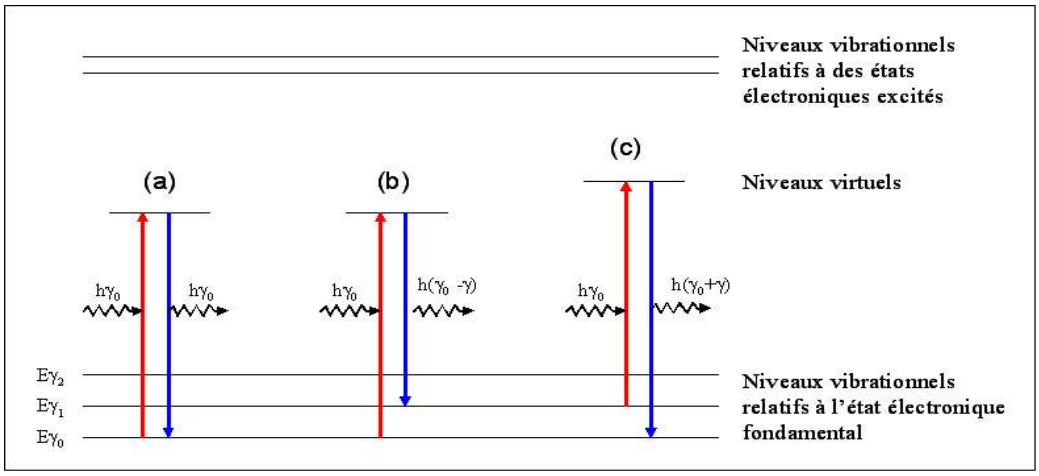


Figure 2.15 : Description quantique du processus de diffusion Raman : (a) diffusion Rayleigh (b) Raman Stokes (c) Raman anti-Stokes.

Au moins trois processus Raman peuvent être considérés :

- La transition la plus probable ramène le système dans son état initial ($E_f = E_i$). Les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents, soit $E_d = h\nu_0$. Cette raie intense aura la fréquence incidente et s'appelle la raie Rayleigh.
- Une autre transition existe entre l'état vibrationnel fondamental $E_0 = E_{\mathbf{v0}}$ vers le premier état excité $E_f = E_{\mathbf{v1}}$. Le photon diffusé a une énergie plus petite que le photon incident $E_d^{'} = h\nu_d^{'} = h\nu_0 - h\nu_{\mathbf{v}}$. L'énergie perdue par le photon diffusé excite une vibration. Ainsi, la différence de fréquence entre la raie Rayleigh et la fréquence obtenue est la fréquence de vibration (ou de rotation). La raie aura une fréquence $\nu_d^{'}$ et s'appelle la raie Raman Stokes.
- Une autre transition est celle entre le premier état vibrationnel excité $E_0 = E_{\mathbf{v1}}$ et l'état vibrationnel fondamental $E_f = E_{\mathbf{v0}}$. Le photon diffusé a une énergie plus grande que le photon incident $E_d^{''} = h\nu_d^{''} = h\nu_0 + h\nu_{\mathbf{v}}$. La raie aura une fréquence $\nu_d^{''}$ et se nomme la raie Raman Anti-stokes.

La diffusion Raman Anti-stokes, obtenue à partir d'un niveau excité, est moins probable que la diffusion Raman Stokes, obtenue à partir du niveau fondamental.

On montre en effet :

$$\frac{I_{as}}{I_s} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right) \exp \left(\frac{-h\nu}{kT} \right)$$

où I_s est l'intensité des raies Stokes et I_{as} est celle des raies Anti-stokes. Ceci confirme l'observation expérimentale qui montre des raies Anti-stokes moins intenses que les raies Stokes (figure 2.13). Les spectres Raman sont donc constitués d'un ensemble de pics caractérisés par :

- La position dans le spectre relie à la fréquence d'un mode de vibration. Les spectres Raman sont gradués en nombre d'onde relatif (cm^{-1}) repérés par rapport à la raie Rayleigh.
- L'intensité de la raie est liée au nombre de molécules diffusantes et au mode de vibration.
- La largeur des raies qui augmente environ comme $\sqrt{T}$.

Il faut préciser que les distances inter atomiques étant très faibles par rapport à la longueur d'onde excitatrice ($d \approx 5\text{Å}$ soit $q = 2\pi / d = 1\text{Å}^{-1}$, $\lambda_0 = 5000\ \overset{0}{A}$ soit $k_0 = 2\pi / \lambda_0 = 10^{-3}\ \text{Å}^{-1}$), la spectroscopie Raman ne permet d'étudier que des modes de centre de zone de Brillouin (**q**=0).

2.2.2.4. Appareillage et conditions expérimentales

Tout au long de notre travail, nous avons utilisé un seul dispositif expérimental. Il est constitué de deux éléments principaux : un laser à Argon-Krypton (cohérent) de puissance de 5 mW à 2,5 W qui émet des longueur d'onde lasers entre 454 nm et 647 nm. Le deuxième est le spectromètre en lui-même de modèle T64000 (Jobin-Yvon) (figure 2.16) à triple monochromateur avec un détecteur multi-canal muni d'un réseau de 600 traits par millimètre qui donne une très grande sensibilité. Le spectromètre est piloté par un ordinateur. Dans le cadre de ce paragraphe, nous ne présentons que les conditions générales. Tous nos spectres sont enregistrés à l'aide du logiciel LABSPEC3 dans la plage de nombre d'onde
100 - 800 cm^{-1} pendant 600 secondes. Dix acquisitions sont moyennées en utilisant la raie 488 et 514,5 nm. Au cours de la présentation des résultats, nous allons préciser en détail les conditions expérimentales.

Figure 2.16 : Image du spectromètre Raman T64000.

2.2.3. Réflectivité des rayons X

Cette technique a été pour nous particulièrement utile pour le contrôle de l'épaisseur des couches déposées. Elle consiste à envoyer un faisceau des rayons X sur une couche sous une incidence θ très petite (de 0 à quelques degrés) par rapport à la surface de la couche. Une partie de ce faisceau va se réfléchir sur la surface de la couche. Le reste du faisceau pénètre la couche et vient se réfléchir sur l'interface entre la couche et le substrat (figure 2.17).

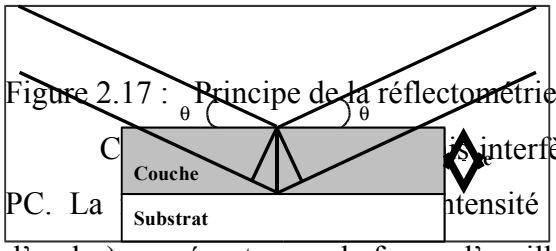


Figure 2.17 : Principe de la réflectométrie des rayons X.

C[illegible]is interfèrent et parviennent sur un analyseur interfacé avec PC. La [illegible]ntensité en fonction de l'angle, c'est à dire la longueur d'ondes) se présente sous la forme d'oscillations qui peut entre autres permettre de déterminer l'épaisseur des couches minces.

Le maximum de chaque oscillation, supposé à l'angle θ_i, doit satisfaire à l'équation suivante : $2e\sin\theta_i = k_i\lambda$, $2e\sin\theta_{i+1} = k_{i+1}\lambda$ … d'où $e=\frac{\lambda}{2\delta\sin\theta}$.

Cette relation sert à calculer l'épaisseur de la couche mince. Mais en pratique, on préfère utiliser une autre relation équivalente : $e=\frac{2\pi}{\delta Q}$, où δQ est la différence de nombre d'onde entre les deux sommets consécutifs d'oscillations.

Ci-dessous dans la figure 2.18, nous présentons un exemple de diagramme d'interférences obtenu par la réflectivité des rayons X effectué avec l'appareil X'Pert Philips M300 sur une couche mince de zircone déposée, pendant 10 minutes, sur substrat de silicium :

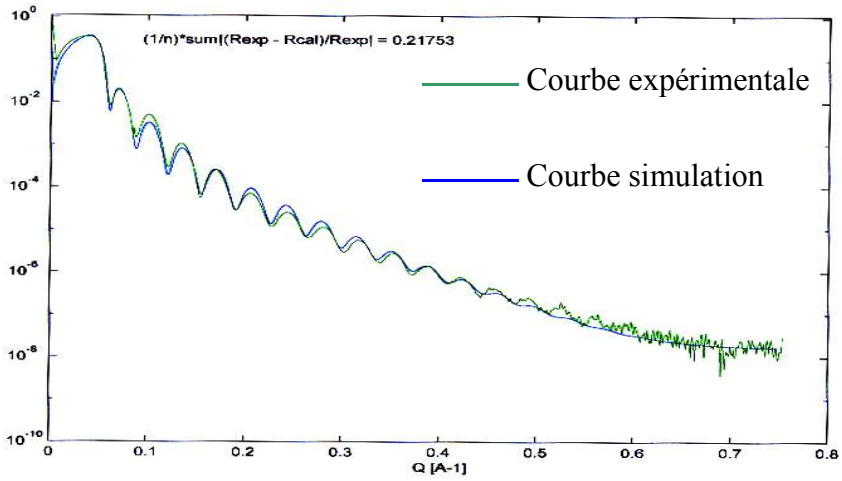


Figure 2.18 : Exemple d'une étude d'épaisseur des couches minces par interférométrie des rayons X.

Il est à noter que cette technique, que nous nous sommes contentés d'utiliser à titre de mesure de l'épaisseur, ne permet cette caractérisation que pour des épaisseurs inférieures à 1500 Å. Au-delà, nous avons utilisé l'interférométrie en lumière blanche.

2.2.4. Interférométrie en lumière blanche

Pour cette technique, nous avons utilisé de manière originale les potentialités de notre spectromètre Raman T64000. L'interférométrie en lumière blanche consiste à envoyer perpendiculairement à la couche mince un faisceau de lumière blanche, focalisé sous microscope, et à recueillir le faisceau réfléchi en rétro-réflexion. Le faisceau réfléchi doit contenir deux signaux, l'un réfléchi sur la surface de la couche et l'autre réfléchi sur l'interface entre la couche et le substrat. Ces deux ondes réfléchies vont interférer et traverser un ensemble optique pour former une image sur le détecteur CCD via le spectromètre. Le signal obtenu sur le CCD est du type $I_{(\lambda)}$ (intensité en fonction de longueur d'onde) ou $I_{(Q)}$ (intensité en fonction de nombre d'onde). La figure d'interférence a aussi la forme d'oscillations (figure 2.19) dont les positions des pics satisfont à la formule :

$$e=\frac{1}{2n\delta Q}$$

où n est l'indice de réfraction du matériau (n≈2 pour ZrO_2 dans la gamme de la lumière visible), Q est le nombre d'onde associé à la lumière réfléchie, δQ est l'écart entre deux oscillations consécutives et e est l'épaisseur de la couche à mesurer. La figure ci-dessous (figure 2.19) représente une série d'interférences enregistrée en utilisant le spectromètre Jobin-Yvon T64000, en configuration simple spectromètre avec l'objectif de x10, d'une couche déposée pendant 3h (W20).

Grâce à cette méthode, il est possible de mesurer des épaisseurs comprises entre 0,4 µm à environ 10 µm même pour des matériaux assez opaques. Par contre, il est difficile d'utiliser cette technique pour mesurer l'épaisseur des couches minces déposées avec des matériaux dont les indices de réfraction dépendent fortement de la longueur d'onde de la lumière incidente ; l'erreur de mesure est alors assez grande.

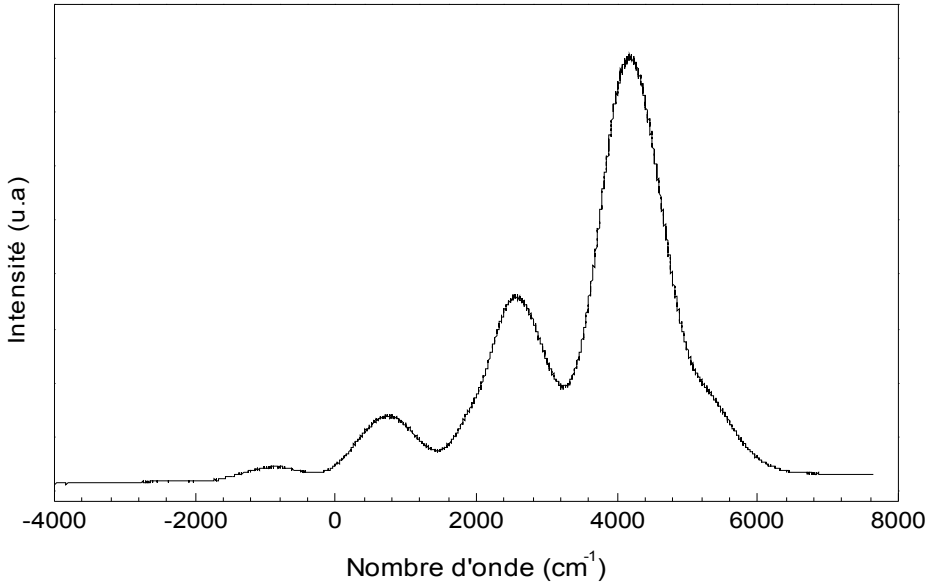


Figure 2.19 : Exemple d'une étude d'épaisseur par interférométrie en lumière blanche.

Références bibliographiques

[1] Aimé Richardt et Anne-Marie Durant, « Le Vide - Les couches minces - Les couches dures », Edition IN FINE, 1994.

[2] Aimé Richardt et Anne-Marie Durant, « La pratique du vide et des dépôts de couches minces », Edition IN FINE, 1995.

[3] S. Audisio *et al*, « Revêtements et traitements de surface », Ecole thématique du CNRS, octobre 1998.

[4] M. Zaghrioui, « Synthèse par pulvérisation et caractérisation de couches minces de $NiNdO_3$ Etude de la transition métal-isolant par spectrométrie Raman », Thèse de Doctorat de l'Université du Maine, France, 2000.

[5] G. Blaise, « Interaction plasmas froids matériaux », Journées d'études "OLERON 87" Editeur Scientifique GRECO 57 du CNRS (SPi), (1987).

[6] J. P. Boeuf et P. Segur, « Interaction plasmas froids matériaux », Journées d'études "OLERON 87" Editeur Scientifique GRECO 57 du CNRS (SPi), (1987).

CHAPITRE III :

DETERMINATION DE LA SYMETRIE DES MODES DE VIBRATION

3.1. Dénombrement des modes de vibration au centre de zone de Brillouin

Afin d'interpréter les spectres de diffusion Raman, nous avons, préalablement à l'étude expérimentale, mis en œuvre la théorie des groupes pour prévoir le nombre de modes de vibration et en particulier ceux actifs en diffusion Raman.

Les phonons impliqués dans les processus d'absorption ou de réflectivité Infrarouge ou de diffusion Raman sont très près du centre de zone de Brillouin. En effet, pour des distances interatomiques typiques de l'ordre de quelques Å, les vecteurs d'onde de bord de zone de Brillouin est de l'ordre de 1 $Å^{-1}$ alors que la loi de conservation du moment cinétique lors du processus de diffusion Raman par exemple ($\vec{k}_d = \vec{k}_0 \pm \vec{q}$) limite les vecteurs d'onde ($\vec{q}$) à des valeurs inférieures à 2.10^{-3} $Å^{-1}$, compte tenu des vecteurs d'onde des photons incidents de longueur d'onde voisine de 5000 Å. Ainsi en diffusion Raman, nous n'observons que des modes à $\vec{q} = 0$, c'est-à-dire au centre de zone de Brillouin.

Les déplacements atomiques résultent de la superposition des modes propres de vibration du réseau et ceux-ci sont déterminés par la symétrie du cristal. Considérons $G_p(\vec{q})$ le groupe ponctuel du vecteur d'onde qui contient toutes opérations de symétrie S du groupe ponctuel G_p du cristal, laissant le vecteur d'onde $\vec{q}$ invariant à une translation du réseau réciproque $\vec{Q}$ près, telle que : $S\vec{q} = \vec{q} + \vec{Q}$.

A chaque élément S de $G_p(\vec{q})$, il est possible d'associer une matrice :

$$\left[T_{(\vec{q},S)}\right] = [R] \otimes \left[M_{(S)}\right] \qquad (3.1)$$

Cette matrice $\left[T_{(\vec{q},S)}\right]$ de dimension *3nx3n* (n désignant le nombre d'atomes par maille) est ainsi le produit direct d'une matrice $[R]$ par une matrice $\left[M_{(S)}\right]$ qui sont définies par :

- $[R]$ est la représentation matricielle de l'opération de symétrie R exprimée dans l'espace habituel réel à 3 dimensions (*3x3*) ;
- $\left[M_{(S)}\right]$ est une matrice associée aux déplacements atomiques de l'espace à n dimensions dont les composantes sont données par :
  * $M_{ij} = \exp\left\{ i\vec{q}\left[\vec{x}(0,k_i)\right] - S\vec{x}(0,k_j)\right\}$ si l'opération de symétrie $\left(S\middle|\vec{t}\right)$ du groupe d'espace du cristal appliquée à l'atome k_i le transforme en l'atome k_j ;

* $M_{ij} = 0$ dans l'autre cas.

L'ensemble des matrices $\left[T_{(\vec{q},S)}\right]$ forme ainsi la représentation mécanique du groupe ponctuel G_p que l'on note généralement Γ_M. Ces matrices sont unitaires et commutent avec la matrice dynamique $D(\vec{q})$. Les vecteurs propres de D, c'est-à-dire les modes de vibration du cristal sont donc aussi les vecteurs propres de T. Cette approche par théorie des groupes est donc plus simple, sans moyens de calculs nécessaire et permet à la fois de déterminer le nombre de modes de vibrations mais aussi leur symétrie.

Lorsque les matrices $\left[T_{(\vec{q},S)}\right]$ de la représentation mécanique sont connues, nous pouvons en déduire les caractères $\chi_{(\vec{q},S)}$ de chaque matrice et la décomposition de Γ_M en représentations irréductibles Γ_i de G_p permettent de dénombrer et classer les modes de vibration selon leur symétrie. Nous pouvons écrire :

$$\Gamma^M = \sum_i a_i \Gamma_i \tag{3.2}$$

$$\text{où } a_i = \frac{1}{g}\sum_S \chi^{i^*}_{(S)} \chi^M_{(S)} \tag{3.3}$$

avec g est l'ordre du groupe ponctuel G_p, $\chi^{i^*}_{(S)}$ est le caractère conjugué de la représentation irréductible Γ_i, $\chi^M_{(S)}$ est le caractère de la représentation mécanique. Il peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$\chi^M_{(S)} = n_{(S)} \chi_{(S)} \tag{3.4}$$

où $n_{(S)}$ est le nombre d'atomes de même nature restés invariants à travers l'opération de symétrie S (trace des matrices M) et $\chi_{(S)}$ est le caractère de la matrice $R_{(S)}$ associée à la symétrie S dans l'espace R^3.

3.2. Application à la zircone

3.2.1. Zircone en phase cubique

ZrO_2 en phase cubique appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (O_h^5)correspondant au groupe ponctuel O_h (en notation de Schönflies). Chaque maille cubique contient une unité formulaire de ZrO_2, dont un atome de zirconium est situé au site 4a et deux atomes d'oxygène sur les sites 8c. A l'aide de la méthode développée au paragraphe précédent, on peut faire le dénombrement de modes de vibration de ce matériau dans cette phase.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	I	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$			a_i(Zr)	a_i (O)
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$	0	0
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1			0	0
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$	0	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)		0	0
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)	0	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1			0	0
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1			0	0
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0			0	0
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(z, y, z,)		1	1
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1			0	0
$\chi_{(S)}$	**3**	**0**	**-1**	**1**	**-1**	**-3**	**-1**	**0**	**1**	**1**				
$n_{(S)}^{(Zr)}$	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**				
$\chi_{(M)}^{(Zr)}$	**3**	**0**	**-1**	**1**	**-1**	**-3**	**-1**	**0**	**1**	**1**			**1 Zr**	
$n_{(S)}^{(Zr)}$	**2**	**0**	**0**	**0**	**2**	**0**	**2**	**0**	**0**	**2**				
$\chi_{(M)}^{(Zr)}$	**6**	**0**	**0**	**0**	**-2**	**0**	**-2**	**0**	**0**	**2**			**2 O**	

Tableau 3.1 : Table de caractère du groupe ponctuel O_h^5 appliquée pour la zircone en phase cubique. $\chi_{(S)}$ est le caractère de la matrice $R_{(S)}$ associée à la symétrie S dans l'espace R^3. $n_{(S)}^{(Zr)}$ et $n_{(S)}^{(Zr)}$ sont respectivement le nombre d'atome Zr et O invariants par rapport l'opération de symétrie S du groupe ponctuel O_h^5. $\chi_{(M)}^{(Zr)}$ et $\chi_{(M)}^{(Zr)}$ sont respectivement les caractères mécaniques des atomes Zr et O.

La table de caractère est représentée dans le tableau 3.1. A partir des relations (3.2), (3.3) et (3.4), on peut en déduire la décomposition de la représentation mécanique du système en représentations irréductibles du groupe ponctuel :

$$\Gamma^{M} = T_{1g} \oplus 2T_{1u} \tag{3.5}$$

d'où on tire les modes acoustiques : $\Gamma_{acoustique} = T_{1u}$ (3.20) et les modes optiques :

$$\Gamma_{optique} = \Gamma_{M} - \Gamma_{acoustique} = T_{1g} \oplus T_{1u} \tag{3.6}$$

Parmi les modes optiques, seul est actif en diffusion Raman :

$$\Gamma_{Raman} = T_{2g} \text{ et Infrarouge : } \Gamma_{IR} = T_{1u} \tag{3.7) et (3.8}$$

3.2.2. Zircone en phase quadratique

En cette phase, ZrO_2 appartient au groupe d'espace $P4_2/nmc$ correspondant au groupe ponctuel D_{4h} (en notation de Schönflies). Chaque maille dans cette phase contient deux unités formulaires de ZrO_2 dont deux atomes de zirconium se situent sur les sites 2a et quatre atomes d'oxygène sur les sites 4d. De la même façon que précédemment, on a utilisé la table des caractères du groupe ponctuel D_{4h} (tableau 3.2) pour la décomposition en représentations irréductibles du groupe ponctuel.

Nous pouvons en déduire la décomposition de la représentation mécanique du système :

$$\Gamma^{M} = 1A_{1g} \oplus 2B_{1g} \oplus 3E_{g} \oplus 2A_{2u} \oplus 1B_{2u} \oplus 3E_{2u} \tag{3.9}$$

d'où :

$\Gamma_{acoustique} = A_{2u} \oplus E_{2u}$ (3.10) et $\Gamma_{optique} = A_{1g} \oplus 2B_{1g} \oplus 3E_{g} \oplus A_{2u} \oplus B_{2u} \oplus 2E_{2u}$ (3.11)

Parmi des modes optiques, on déduit les modes actifs en Raman :

$$\Gamma_{Raman} = A_{1g} \oplus 2B_{1g} \oplus 3E_{g} \tag{3.12}$$

Il y a ainsi attendu 6 raies Raman associées à 3 symétries différentes. Et les modes actifs en Infrarouge sont :

$$\Gamma_{IR} = A_{2u} \oplus 2E_{2u} \tag{3.13}$$

Il est attendu donc 3 modes IR associés à 2 symétrie différentes.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2U_2$	$2U'_2$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			a_i(O)	a_i(Zr)
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2	**1**	**0**
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z		**0**	**0**
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2- y^2$	**1**	**1**
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy	**0**	**0**
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz,yz)	**2**	**1**
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1			**0**	**0**
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z		**1**	**1**
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1			**0**	**0**

B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1			**1**	**0**
E_{2u}	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)		**2**	**1**
$\chi_{(S)}$	**3**	**1**	**-1**	**-1**	**-1**	**-3**	**-1**	**1**	**1**	**1**				
$n_{(S)}^{(Zr)}$	**2**	**0**	**2**	**0**	**2**	**0**	**2**	**0**	**2**	**0**	**2 Zr**			
$\chi_{(M)}^{(Zr)}$	**6**	**0**	**-2**	**0**	**-2**	**0**	**-2**	**0**	**2**	**0**				
$n_{(S)}^{(O)}$	**4**	**0**	**4**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**4**	**0**	**4 O**			
$\chi_{(M)}^{(O)}$	**12**	**0**	**-4**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**4**	**0**				

Tableau 3.2 : Table de caractère du groupe ponctuel D_{4h} appliquée pour la zircone en phase quadratique.

3.2.2.3. Zircone en phase monoclinique

ZrO_2 en cette phase, appartient au groupe d'espace $P2_1/c$ correspondant au groupe ponctuel C_{2h} (en notation de Schönflies). La maille élémentaire en cette phase contient quatre unités formulaires de ZrO_2 dont quatre atomes Zr et huit atomes O se trouvent tous sur les sites 4e. De même, on a établi la table ci-dessous (tableau 3.3).

On peut en déduire la représentation mécanique du système :

$$\Gamma^{\mathbf{M}} = 9A_g + 9A_u + 9B_g + 9B_u \tag{3.14}$$

d'où : $\Gamma_{acoustique} = A_u + 2B_u$ (3.15)

et $\Gamma_{optique} = \Gamma^M - \Gamma_{acoustique} = 9A_g + 8A_u + 9B_g + 7B_u$ (3.16)

Parmi les modes optiques, on déduit les modes actifs en Raman : $\Gamma_{Raman} = 9A_g + 9B_g$ (3.32) (neuf fréquences associées à deux symétries) et les modes actifs en Infrarouge : $\Gamma_{IR} = 8A_u + 7B_u$ (3.33) (cinq fréquences associées à deux symétries).

C_{2h}	**E**	**C_2**	**I**	**σ_h**			**a_i (Zr)**	**a_i (O)**
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy	3	6
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz	3	6
A_u	1	1	-1	-1	z		3	6
B_u	1	-1	-1	1	x, y		3	6
$\chi_{(S)}$	**3**	**-1**	**-3**	**1**				
$n_{(S)}^{(Zr)}$	**4**	**0**	**0**	**0**	**4 Zr**			
$\chi_{(M)}^{(Zr)}$	**12**	**0**	**0**	**0**				

$n_{(S)}^{(O)}$	**8**	**0**	**0**	**0**	**8 O**
$\chi_{(M)}^{(O)}$	**24**	**0**	**0**	**0**	

Tableau 3.3 : Table de caractère du groupe ponctuel C_{2h} appliquée pour la zircone en phase monoclinique.

CHAPITRE IV :

ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE ZIRCONE DEPOSEES SUR Zy – 4

4.1. Elaboration des couches minces

La technique de dépôt que l'on a utilisée est la pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquence dont les principes ont été présentés dans le chapitre précédent. Ci-dessous, nous présentons la démarche, les paramètres à contrôler et les résultats du dépôt.

4.1.1. Déroulement d'un dépôt

4.1.1.1. Préparation de la cible

Toutes nos couches sont déposées à partir d'une cible, de 30 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur, de ZrO_2 – 99% en phase monoclinique. Un mélange de 11 g de poudre de zircone monoclinique commerciale de ALFA AESAR (Johnson Matthey Company) et de quelques gouttes d'alcool polyvinylique (rhodoviol 5%) a été pressé sous une pression de 9000 psi (~ 0,633 tonne/cm^2) dans un moule de 33 mm de diamètre. Ce frittage donne naissance à une pastille de forme circulaire. Cette pastille est sortie délicatement sur un support en alumine très plat. Elle est ensuite recuite dans un four qui suit le programme de température ci-dessous :

Ambiante $\xrightarrow{2°C/min}$ 450°C $\xrightarrow{2\ h}$ 450°C $\xrightarrow{2°C/min}$ 1000°C $\xrightarrow{1°C/min}$ 1300° C

$\xrightarrow{2°C/min}$ 1500°C $\xrightarrow{10\ h}$ 1500°C $\xrightarrow{2°C/min}$ 1300°C $\xrightarrow{1°C/min}$ 1000°C

$\xrightarrow{Trempe}$ Ambiante

La plage de température de 1000°C à 1300°C contient le point critique T_C autour de 1200° C où la zircone subit la transition de type martensitique et passe de la phase monoclinique à la phase quadratique. Le fait de monter et de descendre lentement la température dans cette plage est très important car cela limite une forte variation du volume qui peut briser la pastille (voir Fig. 1.11).

4.1.1.2. Traitement du substrat

Ce travail a été fait en collaboration avec M. Christian Launay de l'IUT du Mans.

Les substrats utilisés sont du zircaloy-4 fournis par le CEA Saclay. Les éléments de cet alliage ont été rappelés au chapitre I. Tous les substrats que nous avons utilisés sont de même dimension et de forme rectangle (10 mm x 20 mm). Après avoir été coupés et taillés, ils sont polis suivant une procédure de polissage mécanique. Avant d'être déposés, ils sont lavés, d'abord à l'acétone et ensuite à l'éthanol, dans un bain à ultrason pendant 10 minutes à chaque fois.

Il faut bien noter que cette procédure mécanique de polissage ne donne pas aux différents substrats un état de surface identique et parfait. Ces imperfections sont dues aussi à la nature des constituants du substrat. Ceci peut beaucoup influencer la cristallisation des couches et par conséquent leurs propriétés structurales.

Dans la série de couches déposées, nous avons choisi quelques substrats en silicium [100] commerciaux. Ces substrats sont déjà bien polis, avant d'être déposés, ils sont seulement lavés comme les substrats en zircalloy – 4.

4.1.1.3. Réalisation du dépôt

Toutes nos couches minces sont déposées selon le même protocole suivant :

- Mise en place de la cible et du substrat ;
- Pompage et chauffage ;
- Introduction des gaz ;
- Mise en fonctionnement du plasma ;
- Pré-pulvérisation de 5 minutes (nettoyage de la cible et du substrat) ;
- Dépôt de la couche mince pendant la durée désirée ;
- Refroidissement et remise à l'air de l'enceinte de dépôt.

4.1.2. Les paramètres à contrôler

Plusieurs éléments peuvent influencer la structure du dépôt. Dans le cadre d'une première approche, nous nous sommes intéressés à trois paramètres parmi les plus importants pour obtenir un dépôt : i) température du substrat au cours des dépôts ; ii) durée du dépôt ; iii) pression partielle d'oxygène au cours de dépôt.

4.1.3. Résultats de dépôts

Nous avons ainsi déposé 75 types de couches. Dans le tableau 4.1 ci-dessous, nous présentons toutes les conditions de dépôt pour l'ensemble de ces couches :

Echantillon	Durée du dépôt (min)	Température du dépôt (°C)	Pression partielle d'oxygène (x10^{-2} mbar)	Substrat utilisé
W1	15	150	0	Zy
W2	15	150	1,8	Zy
W3	15	150	3,37	Zy
W4	15	150	6,06	Zy
W5	30	150	0	Zy
W6	30	150	1,8	Zy
Echantillon	**Durée du dépôt (min)**	**Température du dépôt (°C)**	**Pression partielle d'oxygène (x10^{-2} mbar)**	**Substrat utilisé**
W7	30	150	3,37	Zy
W8	30	150	6,06	Zy

W9	30	300	0	Zy
W10	30	600	0	Zy
W11	30	400	0	Zy
W12	30	500	0	Zy
W13	180	600	0	Zy
W14	30	600	0	Zy
W15	30	600	0	Zy
W16	60	700	0	Zy
W17	10	600	0	Si
W18	20	600	0	Si
W19	30	600	0	Si
W20	180	600	0	Zy
W21	10	600	0	Zy
W22	30	700	0	Zy
W23	120	600	0	Zy
W24	10	600	0	Zy
W25	25	600	0	Zy
W26	60	600	0	Zy
W27	30	700	0	Zy
W28	30	40	0	Zy
W29	30	350	0	Zy
W30	30	200	0	Zy
W31	245	600	0	Zy
W32	300	600	0	Zy
W33	240	600	0	Zy
W34	240	600	0	Zy
W35	240	600	0	Zy
W36	30	600	0	Zy
W37	30	600	0	Zy
W38	120	200	0	Zy
W39	30	600	0	Zy
W40	30	600	0	Zy
W41	60	600	6,06	Zy
W42	60	150	6,06	Zy
W43	60	150	1,8	Zy
W44	30	600	0	Zy
W45	30	600	0	Zy
W46	30	600	0	Zy
W47	30	600	0	Zy
W48	30	600	0	Zy
W49	30	600	0 O_2 (99,3 sccm Ar)	Zy
W50	30	800	0	Zy
W51	30	800	0	Zy
W52	30	800	0	Zy
Echantillon	**Durée du dépôt (min)**	**Température du dépôt (°C)**	**Pression partielle d'oxygène (x10^{-2} mbar)**	**Substrat utilisé**
W53	30	150	0	Zy
W54	120	600	0	Zy
W55	40	350	0	Zy
W56	30	200	0	Zy

W57			0	Zy
W58[1]	30	30	0	Zy
W59[2]	10	600	0	Zy
W60	65	750	6,06	Zy
W61	60	600	0	Zy
W62	60	600	0	Zy
W63[3]	30	30	1,8	Zy
W64	30	600	0	Zy
W65	30	600	0	Zy
W66	240	600	0	Zy
W67	240	350	0	Zy
W68	20	600	0	Zy
W69	360	600	0	Zy
W70	240	600	0	Zy
W71	360	600	0	Zy
W72	360	600	0	Zy
W73	240	600	0	Zy
W74	30	600	0	Zy
W75	240	600	0	Zy

Tableau 4.1 : Paramètres de dépôts.

NB :

- Les couches W1-W8 sont déposées sur substrat Zy-4 non poli.
- (1) couche déposée par «DC sputtering» à ambiante et recuite sous air à 350°C.
- (2) échantillon chauffé pendant 3h à 600°C après le dépôt.
- (3) échantillon chauffé pendant 30 minutes à 600°C après le dépôt.

4.2. Détermination de l'épaisseur des couches minces

L'épaisseur des couches minces a été déterminée par la réflectométrie de la lumière et la réflectivité de rayons X dont le principe et les conditions expérimentales ont été présentés dans le chapitre II. Ci-dessous (table 4.2 et figure 4.1), nous résumons l'ensemble des résultats de mesures d'épaisseurs de dépôts en incluant les résultats pour les deux techniques utilisées :

Echantillon	Conditions expérimentales	Technique utilisée	Epaisseur
W17	10 minutes/Si	X-Ray	163 Å
W18	20 minutes/Si	X-Ray	700 Å
W10	30 minutes/Zy	X-Ray	1340 Å
W26	60 minutes/Zy	Lumière	5592 Å
W23	120 minutes/Zy	Lumière	10537 Å
W20	180 minutes/Zy	Lumière	15100 Å
W34	240 minutes/Zy	Lumière	19690 Å

Tableau 4.2 : Résultats d'études d'épaisseur en fonction de duré de dépôt.

La figure nous montre une évolution globalement linéaire avec la durée de dépôt. Ce phénomène signifie que le coefficient de collage, donc le taux de dépôt, de la zircone reste constant quand on a atteint une certaine épaisseur.

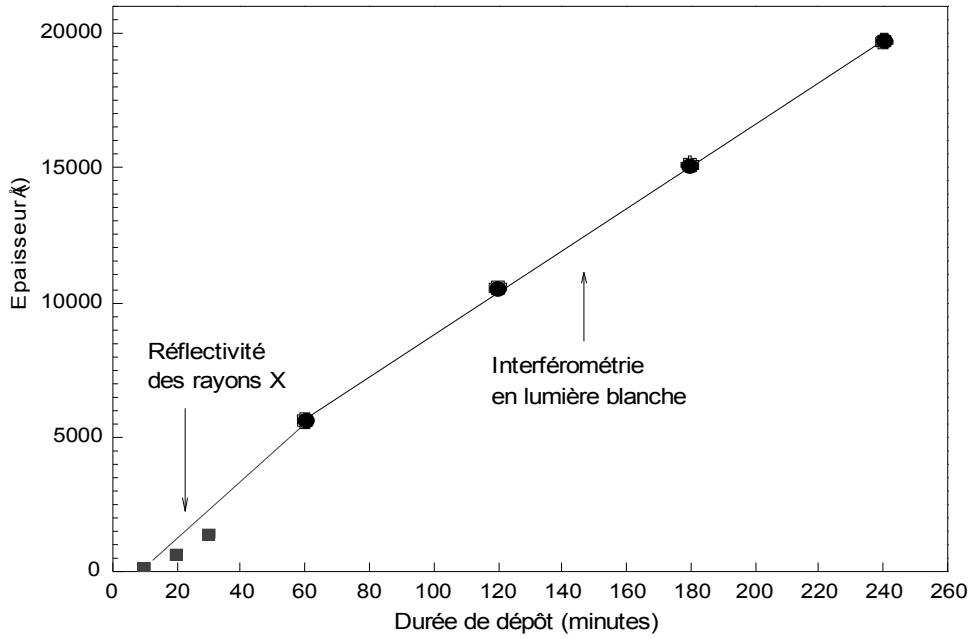


Figure 4.1 : Etudes de l'épaisseur en fonction de la durée de dépôt.

4.3. Caractérisation par diffraction des rayons X et diffusion Raman

4.3.1. Etude de la microstructure et du taux de ZrO_2 en phase quadratique des couches minces déposées à différentes températures du substrat

4.3.1.1. Etude par diffraction des rayons X

La figure 4.2.a ci-dessous représente les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces déposées pendant 30 minutes, sans oxygène et à différentes températures. Ces diagrammes sont de plus comparés aux références suivantes : substrat de zircalloy – 4, ZrO_2 en phase monoclinique et ZrO_2 en phase quadratique. Sur la figure 4.2.b, nous présentons l'évolution des deux réflexions (pics de Bragg ou pics) caractéristiques signatures de la phase monoclinique m$(11\bar{1})$ et de la phase quadratique q(101).

Les comparaisons entre les diagrammes de référence réalisés sur même appareillage : le substrat en zircalloy – 4 ; la zircone monoclinique et quadratique, et les diagrammes enregistrés pour les couches minces dont nous avons assuré la croissance, témoignent d'une nette évolution de la structure des couches en fonction de la température du substrat. En comparant les diagrammes du substrat avec ceux de zircone monoclinique (produit de départ) et quadratique, nous identifions aisément les raies de diffraction caractéristiques de la zircone.

La forte intensité du pic q(101), pour les couches déposées dans la gamme de température 40-300°C, nous montre que les couches possèdent majoritairement la phase quadratique. Tandis que dans la gamme de température 400 – 800°C, les deux pics, m$(11\bar{1})$ de la phase monoclinique et q(101) de la phase quadratique, sont présents simultanément et de façon concurrente dans les dépôts. Dans cette gamme de température, les couches minces obtenues sont polyphasées.

Le rapport signal/bruit de fond et la forme des pics de Bragg nous prouvent que les couches déposées à haute température sont mieux cristallisées que celles déposées à basse température.

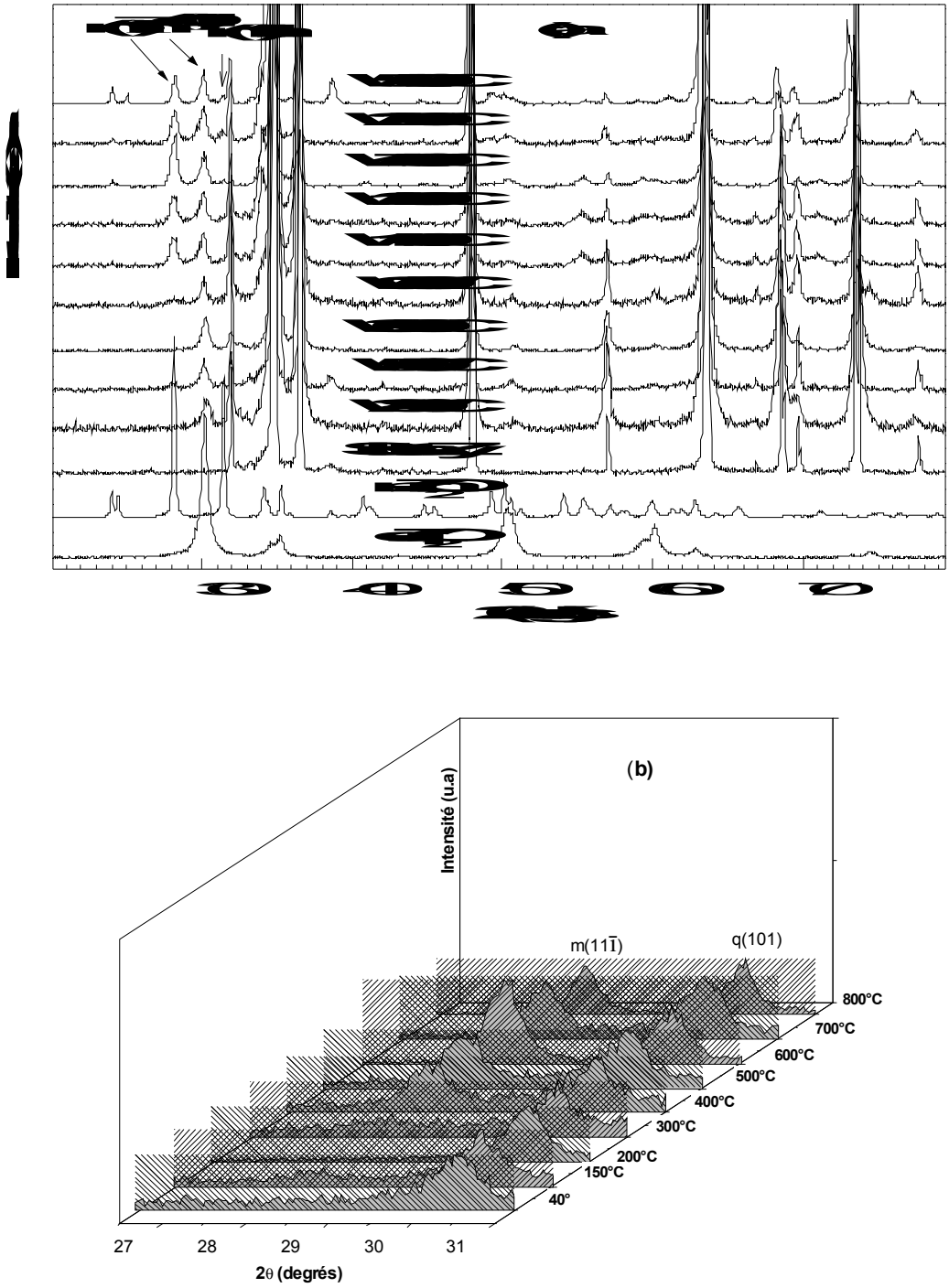
Garvie, Nicholson [1], Duwez, Odell [2], et Toraya [3] ont estimé le taux de phase quadratique pour les couches minces de ZrO_2 polyphasées (t et m) à partir des trois relations empiriques suivantes :

1- Formule de Garvie et Nicholson : $C_{Q1} = \dfrac{I(101)_q}{I(101)_q + I(11\bar{1})_m + I(111)_m}$ (4.1)

2- Formule de Duwez et Odell : $C_{Q2} = \dfrac{I(101)_q}{I(101)_q + I(11\bar{1})_m}$ (4.2)

3- Formule de Toraya : $C_{Q3} = \dfrac{C_{Q1}}{C_{Q1} + 1,43(1 - C_{Q1})}$ (4.3)

où les I(hkl) sont des intensités intégrées des pics (hkl) de la phase monoclinique (m) ou quadratique (q).



Figures 4.2 : Etudes par DRX des couches minces en fonction de la température de dépôt (a) ; Evolution de deux pics les plus caractéristiques des deux phases : q(101) et m(1 1 $\bar{1}$) (b).

Selon la thèse de doctorat de C. GIBERT [4], la première relation de Garvie et Nicholson est la formule la plus adéquate avec une incertitude de seulement de quelques pourcents. En effet,

d'après ce travail concernant des couches minces de zircone formées par oxydation sur le zircalloy dans un autoclave, les résultats déduits de l'application de cette relation sont en bon accord avec les résultats obtenus par un affinement de type Rietveld (voir chapitre V). Nous avons ainsi choisi d'utiliser cette première relation dans la suite de notre travail. Après avoir déterminé les intensités intégrées, par le module PFM du logiciel ORIGINE (voir annexe I) en utilisant la fonctions Pseudo-Voigt (voir chapitre IV), nous avons pu estimer le taux de phase quadratique des couches. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.3 et la figure 4.3 ci-dessous. L'écart-type estimé est de 6,52% ($C_{Q1} \pm 6{,}52\%$). Ceci peut être du aux plusieurs raisons notamment l'imperfection des substrats (voir 4.3.6).

Type d'échantillon	**W28**	**W5**	**W30**	**W9**	**W11**	**W12**	**W47**	**W22**	**W51**	**L'écart-type**
Température de dépôt	40	150	200	300	400	500	600	700	800	
C_{Q1} (%)	100	80,6	100	77 ,1	53,6	52,6	41	52 ,1	51	6,52

Tableau 4.3 : Evolution du taux de phase quadratique en fonction de la température du substrat (établie selon la relation 2).

La figure 4.3 nous permet de conclure que le taux de phase quadratique est plus important entre 40°C et 200°C pour diminuer progressivement de 100% à 77,1% (à 200°C) et puis à 53,6% (à 400°C). Dans la gamme de température entre 400 à 800°C, le taux de phase quadratique semble rester globalement stable proche de 50%.

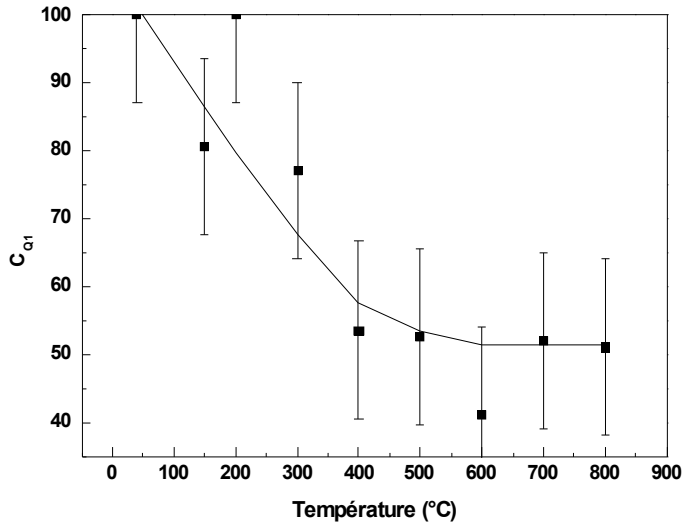


Figure 4.3 : Evolution du taux quadratique en fonction de la température.

4.3.1.2. Etude par diffusion Raman

Pour confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X, nous avons étudié la même série des couches à l'aide de la spectrométrie Raman. Rappelons que notre appareil T64000 est équipé d'un microscope confocal assurant ainsi une excellente résolution axiale.

Ci-dessous (figure 4.4), nous représentons l'évolution des spectres Raman de dépôts (durée de 30 minutes et sous argon), en fonction de la température du substrat. Les conditions d'enregistrement des spectres sont les suivantes :

- 10 accumulations de 10 minutes chacune,
- focalisation ajustée à la surface,
- trou confocal au minimum (1) soit une résolution axiale de 1 à 2 μm,
- configuration du spectromètre en triple soustractif avec les réseaux à 1800 traits par mm,
- longueur d'onde du Laser : 514,532 nm,
- puissance du Laser : 50 mW maximum en sortie, soit moins de 5 mW focalisé au niveau de l'échantillon,
- objectif : grossissement x100.

ZrO_2 monoclinique				**ZrO_2 quadratique nanométrique**		
Symétrie de vibration	Notre travail	D. Simeone et al [5]	M. Ishigame et al [6]	Symétrie de vibration	Ce travail	Thackeray [34]
A_g	102	100	115	E_g	149	149
B_g	180	178	183	E_g	272	272
A_g	192	191	193	B_{1g}	317	319
B_g	224	222	221	E_g	462	464
	237 ?			A_{1g}	609	604
A_g	307	305	297	B_{1g}	645	647
B_g	335	333	323			
A_g	348	347	334			
$A_g + B_g$	383	387	392			
A_g	476	476	476			
B_g	501	503	500			
B_g	537	536	534			
A_g	558	559	554			
B_g	616	615	605			
A_g	638	637	625			

Tableau 4.4 : Position des raies en cm^{-1} actives en diffusion Raman de poudre de zircone mesurées et comparées à la littérature.

Nous avons présenté dans le tableau 4.4 les raies caractéristiques de ZrO_2 en phase monoclinique et quadratique et comparées à la littérature. La figure 4.4 confirme que la zircone existe dans tous les dépôts. Pour des couches déposées entre 40 et 300°C, on note que la majorité, voire 100%, possède une symétrie quadratique. Pour les dépôts à haute température entre 400 et 800°C, on observe une coexistence des deux phases monoclinique et quadratique.

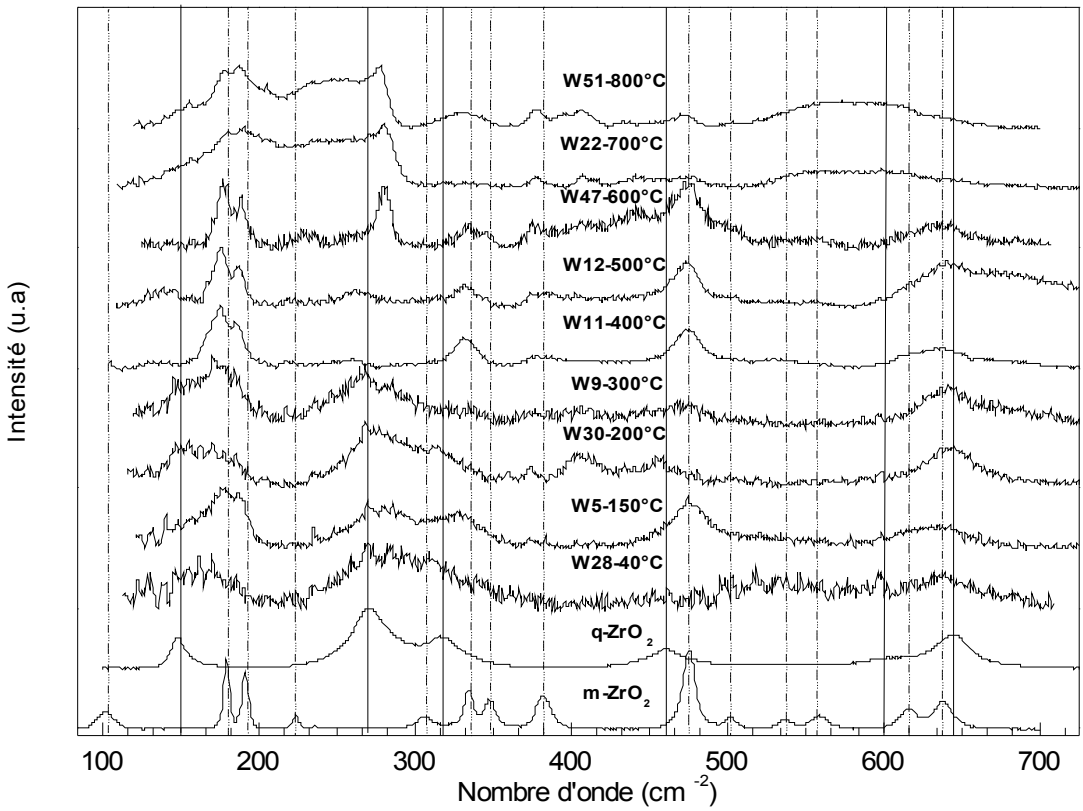


Figure 4.4 : Etudes par diffusion Raman de l'évolution de la structure des dépôts en fonction de la température. Les traits solides expriment les raies Raman caractéristique de la phase quadratique et les traits pointillés présentent les raies caractéristiques de la phase monoclinique.

Nous nous sommes donc aussi intéressés à l'évolution du taux de ZrO_2 en phase quadratique. Pour cela, nous avons calculé le taux de phase quadratique en utilisant la relation empirique établie par D.R. Clarke et F. Adar [7] :

$$C_Q = \frac{0{,}97\left[I_t(148) + I_t(279)\right]}{0{,}97\left[I_t(148) + I_t(279)\right] + I_m(179) + I_m(189)} \qquad (4.4)$$

où I_t et I_m ici sont les intensités intégrées des raies de diffusion Raman de ZrO_2 respectivement en phase monoclinique et quadratique aux positions définies entre parenthèses. Pour trouver ces intensités, nous avons affiné les spectres selon un programme de simulation standard (Peak Fitting Module PFM du logiciel Origin, un exemple de simulation est présenté dans l'annexe II)

en choisissant un profil gaussien pour les raies. Les intensités intégrées trouvées par des simulations sont présentées dans le tableau 4.5 :

Type d'échantillon	Intensités intégrées des pics caractéristiques de deux phases quadratique et monoclinique (u.a)			
	q-149 cm^{-1}	m-180 cm^{-1}	m-192 cm^{-1}	q-272 cm^{-1}
W28 (40°C)	5495	0	0	1842
W05 (150°C)	2515	952	467	3507
W30 (200°C)	9527	0	0	19086
W09 (300°C)	235	42	864	1332
W11 (400°C)	590	240	570	270
W12 (500°C)	247	273	307	244
W47 (600°C)	0	1155	735	703
W22 (700°C)	760	531	731	953
W51 (800°C)	14714	14181	6478	10686

Tableau 4.5 : Résultats du fit des intensités intégrées des raies Raman.

Le tableau 4.6 et la figure 4.5 ci-dessous présentent les résultats de taux de phase quadratique calculés à l'aide de la relation (4.4) précédente, en comparant avec celui trouvé par la diffraction de rayons X :

Type d'échantillon	W28	W5	W30	W9	W11	W12	W47	W22	W51	L'écart – type
Température de dépôt	40	150	200	300	400	500	600	700	800	
C_{Q2} (%) par XRD	100	80,6	100	77 ,1	53,6	52,6	41	52 ,1	51,7	6,52
C_Q(%) par Raman	100	80,9	100	63,4	51,5	45,8	40,9	57,6	55,1	7,42

Tableau 4.6 : Résultats du taux de phase quadratique étudié par le Raman en comparant avec ceux étudiés par DRX.

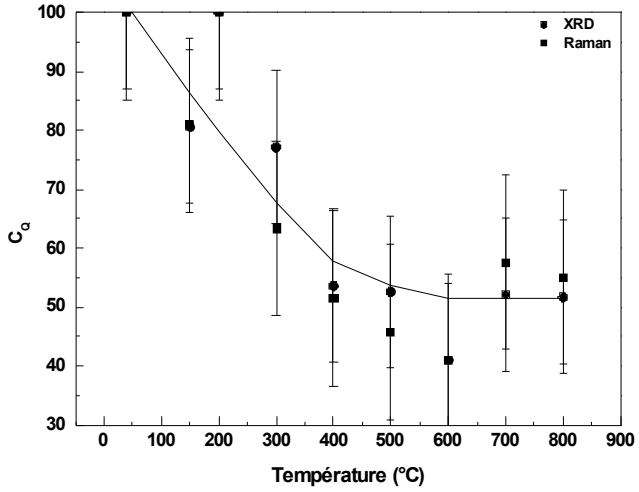


Figure 4.5 : Etude par diffusion Raman du taux de phase quadratique comparée avec l'étude par diffraction des rayons X.

La figure 4.5 nous montre la cohérence entre les résultats de DRX et de diffusion Raman. Notons que les pics Raman apparaissant sont souvent larges et peu intenses ce qui induit nécessairement les calculs effectués à partir des données Raman une imprécision plus grande.

Type d'échantillon	**Largeur de raie à 149 cm^{-1}**	**Largeur de raie à 180 cm^{-1}**	**Largeur de raie à 192 cm^{-1}**	**Largeur de raie à 272 cm^{-1}**	**Largeur de raie à 476 cm^{-1}**	**Largeur de raie à 638 cm^{-1}**
ZrO_2-m	X	**4,2 cm^{-1}**	**4,5 cm^{-1}**	X	**9,23cm^{-1}**	**13,43 cm^{-1}**
ZrO2-t	**12,3 cm^{-1}**	x	x	**28,6 cm^{-1}**	x	x
W05-150°C	44,3 cm^{-1}	13,2 cm^{-1}	8 cm^{-1}	43,8 cm^{-1}	21,5 cm^{-1}	x
W09-300°C	31 cm^{-1}	29,3 cm^{-1}	x	45,6c m^{-1}	67,3 cm^{-1}	25,8 cm^{-1}
W11-400°C	26,6 cm^{-1}	19,1 cm^{-1}	6,5cm^{-1}	X	19,5 cm^{-1}	42,5 cm^{-1}
W12-500°C	28,6 cm^{-1}	10,5 cm^{-1}	8,3 cm^{-1}	29 cm^{-1}	20,2 cm^{-1}	39,8 cm^{-1}
W22-700°C	X	88 cm^{-1}	36 cm^{-1}	13 cm^{-1}	18,4 cm^{-1}	47,2 cm^{-1}

NB : x signifie les positions où il n'existe pas de raies.

Tableau 4.7 : Comparaison des largeurs de raies Raman (FWHM) caractéristiques des couches minces et de la zircone massive.

Le tableau 4.7 ci-dessus présente l'évolution des largeurs de quelques raies les plus caractéristiques de ZrO_2 dans les deux phases : monoclinique et quadratique. Notons que cette largeur de raies importante pour un matériau cristallisé, témoigne probablement d'une distribution de la distance Zr-O et de distorsions au sein de la structure.

Conclusions et interprétations de l'influence de la température sur la croissance des couches :

En conclusion, les deux techniques, DRX et diffusion Raman, nous montrent bien que l'on obtient dans tous les cas des couches minces de ZrO_2. Cela veut signifie que le composé ZrO_2 ne se décompose pas totalement pendant la pulvérisation. Ces deux techniques montrent aussi bien que pour les températures de substrat inférieures à 300°C, on obtient des couches avec un majorité, voire 100%, de phase quadratique. En augmentant la température de dépôt, le taux de phase quadratique diminue progressivement et reste stable dans la gamme de température entre 400 et 800°C.

Deux questions se posent à ce stade :

1- Pourquoi obtient-on des couches déposées à des températures inférieures à 300°C avec une proportion très importante (voire 100%) de phase quadratique qui ne constitue pas une symétrie stable à cette gamme de température ?

En utilisant le modèle de croissance de Thornton [9] et les conditions de stabilisation de la zircone quadratique, on tente de répondre à cette question. Dans le premier chapitre, nous avons vu que la zircone quadratique peut être stabilisée sous forme de particules nanométriques [9-29] (nanocristallites) et/ou sous une forte contrainte [30-33].

Le modèle de Thornton (voir chapitre II) nous montre que quand la température de substrat est basse ($T/T_m << 1$, où T_m est la température de fusion de zircone), l'énergie d'activation thermique des molécules sur le substrat est basse. Il y a très peu de migration des molécules et groupes de molécules sur le substrat, dans ce cas, les effets d'ombre dus aux rugosités du substrat sont prépondérants. Les molécules et les groupes de molécules arrivent au substrat et s'y fixent rapidement, les îlots de quelques nanomètres de diamètre se forment. Ces îlots, en l'absence d'énergie d'activation thermique, possèdent une certaine tension superficielle suffisamment grande pour empêcher la pénétration de nouveaux groupes de molécules qui ont une énergie cinétique assez basse. Ainsi, ces nouveaux groupes de molécules se regroupent pour former de nouvelles nanoparticules. C'est par cette manière que l'on obtient des couches avec 100% de la zircone en symétrie quadratique. De plus, la stabilisation de zircone quadratique peut être renforcée par un champ important de contraintes dû au collage de la couche sur le substrat.

Si ce raisonnement est exact, nous devons obtenir un taux de phase quadratique diminuant progressivement en fonction de la température. Il en résulte une question supplémentaire.

2- Pourquoi le taux de phase quadratique existe encore et constamment dans la gamme de température plus élevée de 400°C à 800°C ?

En augmentant la température, on observe un accroissement des vibrations et des migrations surtout à la surface de la couche. Ceci favorise la formation des particules de taille plus grande. La stabilisation de la zircone quadratique s'en trouve restreinte et le taux de phase quadratique diminue rapidement. Cependant, le taux de phase quadratique reste important (≈ 50%) et stable de 400 à 800°C car les premières couches de nanoparticules se fixent fortement sur la surface de substrat. Cela voudrait dire qu'à l'interface entre le substrat et la couche, on obtiendrait un taux très important de zircone en phase quadratique, sous forme des nanoparticules et/ou sous l'influence du champ de contraintes, et que ce taux tendrait à diminuer rapidement au voisinage de la surface de la couche.

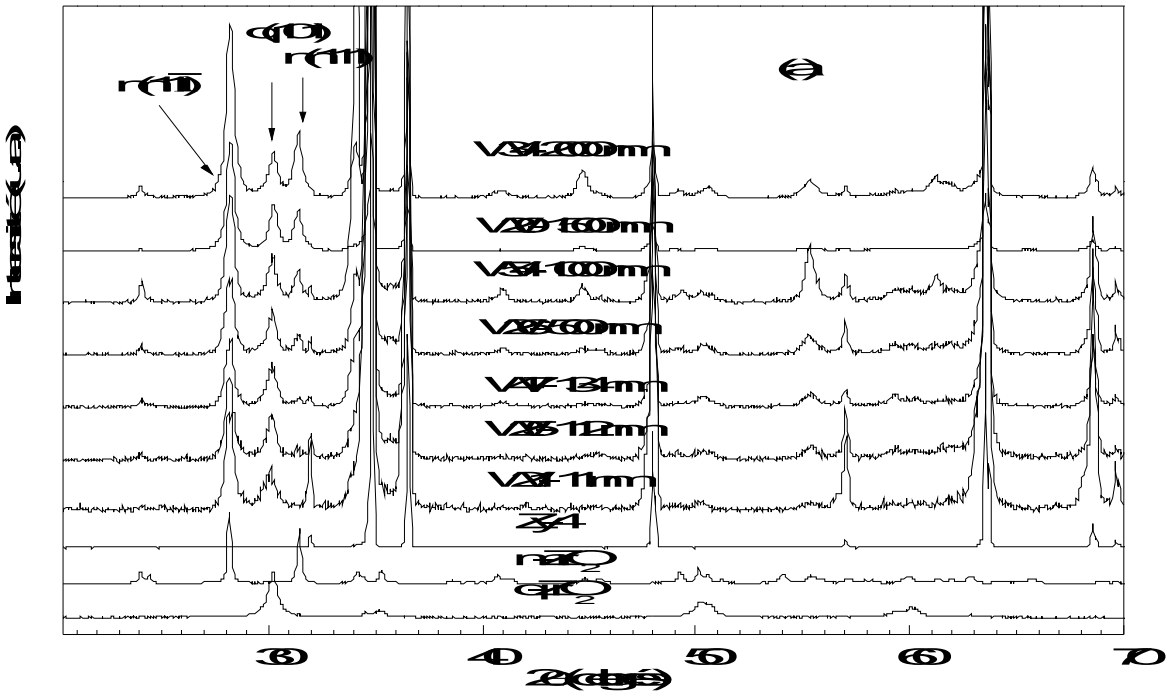
Si cette hypothèse est correcte, à une température entre 400 et 800°C, en augmentant l'épaisseur de dépôt, le taux de phase quadratique devrait diminuer. Nous allons vérifier cette hypothèse dans les paragraphes suivants.

4.3.2. Etude de la microstructure et du taux de ZrO_2 en phase quadratique des couches minces de différentes épaisseurs

4.3.2.1. Etude par diffraction de rayons X

Pour vérifier l'hypothèse précédemment énoncée, nous avons déposé une série de couches avec différentes durées de dépôt (différentes épaisseurs) à la même température du substrats 600° C et sans oxygène. Les figures 4.6.a et 4.6.b ci-dessus montrent l'évolution de la structure des couches minces en fonction de l'épaisseur du dépôt. De la même façon que précédemment, on trouve que seuls les deux pics, m($11\bar{1}$) et t(101) dominent le dépôt pour toutes les couches les plus minces. En outre, plus on augmente l'épaisseur, moins les couches minces présentent une orientation préférentielle. Les couches épaisses sont clairement polycristallines et il apparaît plusieurs autres pics que m($11\bar{1}$) et t(101).

De la même manière que précédemment, nous avons calculé le taux de phase quadratique par la relation (4.1). Les résultats sont repérés dans le tableau 4.8 et présentés sur la figure 4.7 ci-dessous. Ces résultats d'estimation du taux de phase quadratique nous montrent que la proportion de cette phase diminue linéairement par rapport à l'épaisseur (durée) de dépôt. Autrement dit, plus un endroit donné de la couche est loin du substrat, plus la phase monoclinique semble favorisée.



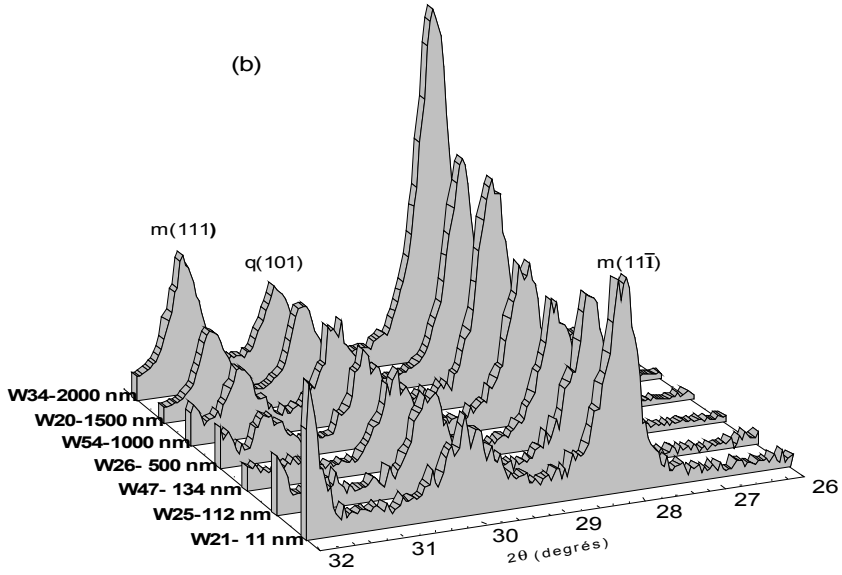


Figure 4.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la durée de dépôt (4.6.a) et trois pics caractéristiques des deux phases : q(101), m(11$\bar{1}$) et m(111) (4.6.b).

Type d'échantillon	**W21**	**W25**	**W47**	**W26**	**W54**	**W20**	**W34**
Durée de dépôt (min)	10	25	30	60	120	180	240
Epaisseur (nm)	11	112	134	500	1000	1500	2000
C_{Q2} (%)	42	40	42,2	34	27	26	18

Tableau 4.8 : Résultats des investigation par diffraction des rayons X montrant l'évolution de taux de phase quadratique en fonction de temps de dépôt.

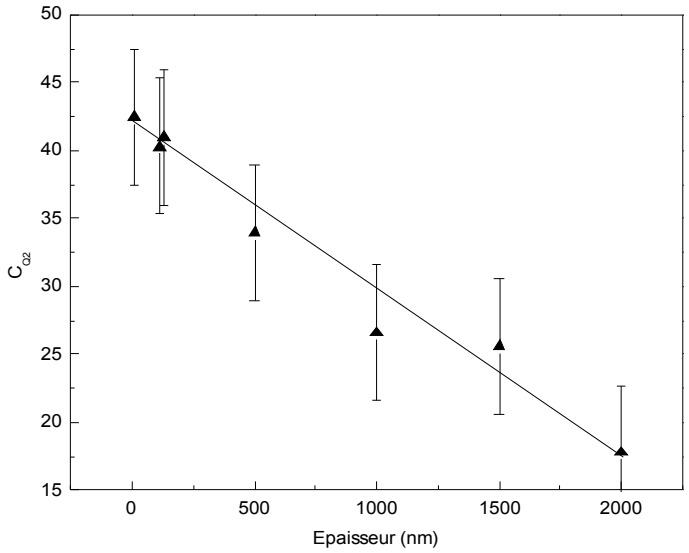


Figure 4.7 : Evolution du taux de ZrO_2 en phase quadratique en fonction de l'épaisseur de dépôt.

4.3.2.2. Etude par diffusion Raman

La même série de couches de différentes épaisseurs a été caractérisée par diffusion Raman. Les spectres Raman (figure 4.8) montrent clairement qu'il y a un mélange de deux phases dans toutes les couches. En observant les spectres, on remarque la nette tendance déjà soulignée dans l'étude précédente par DRX, à savoir la diminution de la symétrie quadratique avec l'épaisseur du dépôt. La diminution de l'intensité intégrée de la raie quadratique à 276 cm^{-1} en est un net témoin.

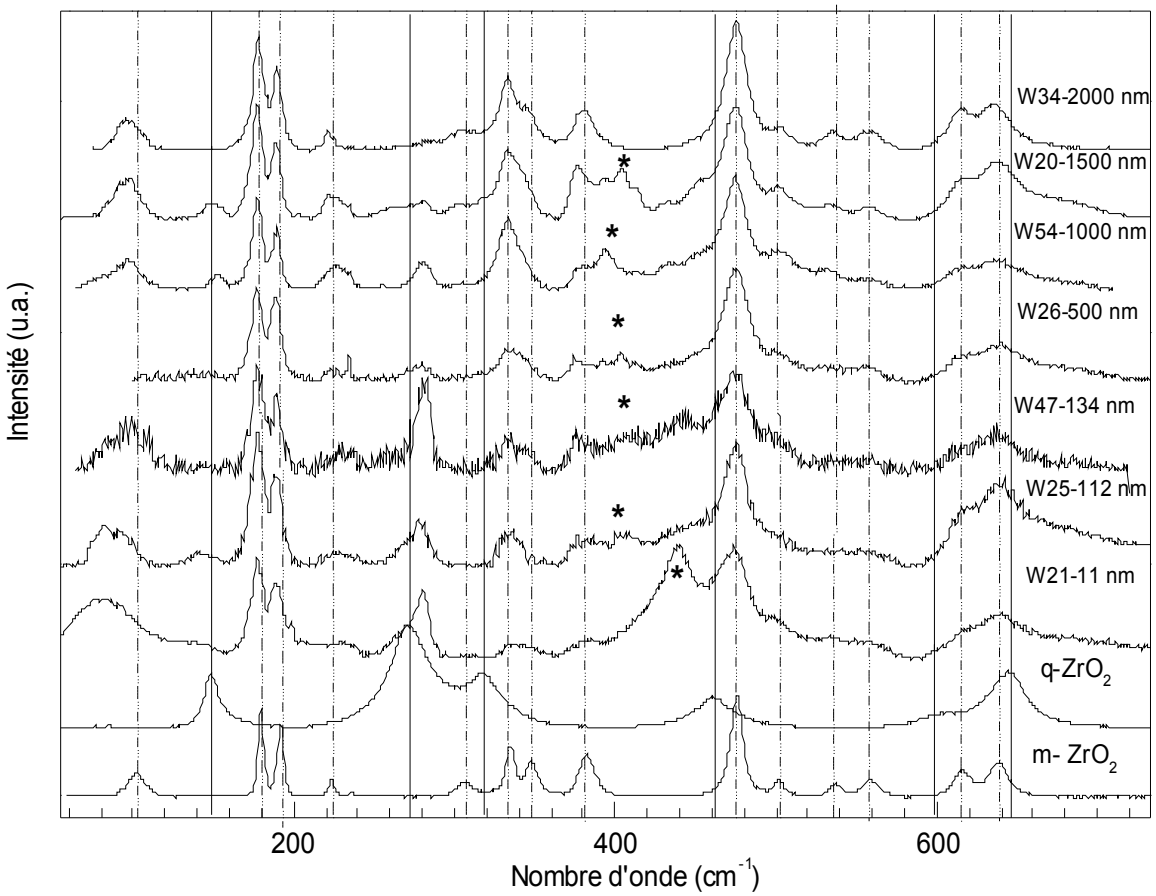


Figure 4.8 : Etude Raman de l'évolution de la structure en fonction de la durée de dépôt. Les traits solides désignent les raies Raman caractéristiques de la phase quadratique et les traits pointillés présentent les raies caractéristiques de la phase monoclinique. Les pics indexés par une étoile (*) correspondent à des impuretés de terre rare (voir l'annexe IV).

On peut cependant exploiter plus précisément ces données Raman en utilisant la relation empirique de D. R. Clarke et collaborateur F. Adar [7]. Cette relation nous permet d'estimer le taux de phase quadratique. Les résultats calculés à l'aide de cette dernière relation sont repérés dans le tableau 4.9 et présentés sur la figure 4.9 ci-dessous en comparant avec ceux trouvés par diffraction des rayons X :

Type d'échantillon	W21	W25	W47	W26	W54	W20	W34

Durée de dépôt (min)	10	25	30	60	120	180	240
Epaisseur (nm)	11	112	134	500	1000	1500	2000
C_Q (%) par DRX	42	40	42,2	34	27	26	18
C_Q (%) par Raman	39,6	38,7	40,9	38,9	30	19,8	15

Tableau 4.9 : Résultats d'études Raman de l'évolution de taux de phase quadratique en fonction de temps de dépôt en comparant avec ceux obtenus par diffraction des rayons X.

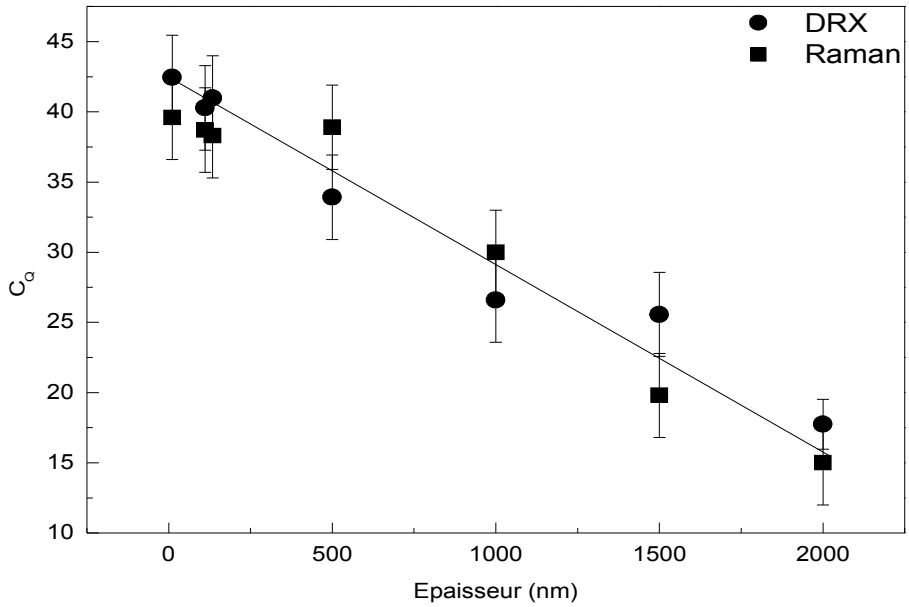


Figure 4.9 : L'évolution de taux de phase quadratique en fonction de l'épaisseur de couches (durée de dépôt). Comparaison entre calculs tirés de la diffusion Raman et de la diffraction de rayons X.

Sur la figure 4.9 ci-dessus, nous avons présenté les résultats déduits de l'étude par diffusion Raman en comparant avec ceux trouvés par l'étude de diffraction de rayons X. Le taux de phase quadratique diminue linéairement avec l'épaisseur de dépôt. On constate que les deux techniques donnent pour la plupart des dépôts des résultats assez proches.

Une question se pose : est-ce que c'est la durée d'échauffement du substrat qui est le paramètre le plus important et qui décide finalement le taux de phase quadratique mais non l'épaisseur du dépôt ? Pour répondre à cette question, nous avons effectué un nouveau dépôt (W59) pendant 10 minutes à 600°C puis chauffé pendant 3 h dans l'enceinte. La couche obtenue est comparée à :

- Couche W21 déposée dans les mêmes conditions mais non chauffée dans l'enceinte ;
- Couche W20 déposée pendant 3 h.

Le taux de phase calculé par DRX pour W59 (40%) est similaire à celui de W21 (42%) ce qui montre que la durée d'échauffement ne joue pas un rôle décisif dans le taux de phase quadratique.

Nous pouvons donc conclure sur l'exactitude de l'hypothèse proposée dans le paragraphe précédent selon laquelle la phase quadratique est majoritaire à l'interface de la couche, en revanche la phase monoclinique est majoritaire à la surface de la couche. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons fait des études complémentaires suivant la profondeur des couches les plus épaisses.

Etudes complémentaires en profondeur - Modèle de croissance :

Etude 1 : En profitant du fait que l'épaisseur au bord de la couche est plus mince qu'au centre, nous pouvons enregistrer les spectres Raman à différentes épaisseurs pour une même couche. Nous avons balayé six points au bord d'une couche d'épaisseur de 2 µm (au centre de la couches). Dans ce cas, on assure les mêmes conditions de dépôt, la même température et la même durée d'échauffement du substrat. En observant l'évolution de l'intensité de la raie la plus caractéristique de la phase quadratique aux alentours de 280 cm^{-1}, on peut conclure que le taux de phase quadratique diminue rapidement quand on s'éloigne du substrat.

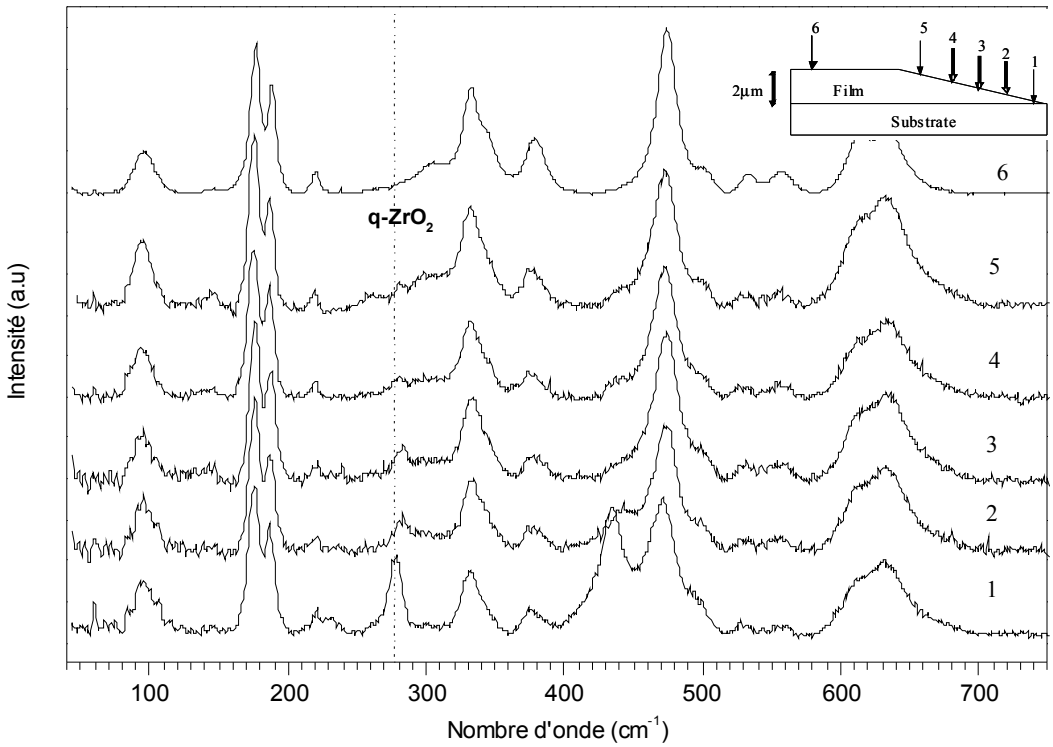


Figure 4.10 : Etudes Raman en six points du bord d'une couche de 2000 nm (2 µm).

Etude 2 : Dans cette étude, on a découpé transversalement une couche et étudié par diffusion Raman en 4 points de l'interface à la surface de la couche (figure 4.11). Pour s'assurer de la qualité de la tranche réalisée, celle-ci a subit un polissage mécanique, puis une attaque par une solution d'acide sulfurique et enfin lavée à l'acétone et à l'éthanol dans un bain à ultrason afin d'éliminer toutes le saletés venant du polissage.

La figure 4.11 nous montre une nette évolution du taux de phase quadratique suivant la profondeur de la couche. Ce taux est important à l'interface puis diminue rapidement au milieu et à la surface. Cette seconde expérience confirme donc à nouveau les observations faites jusqu'à présent.

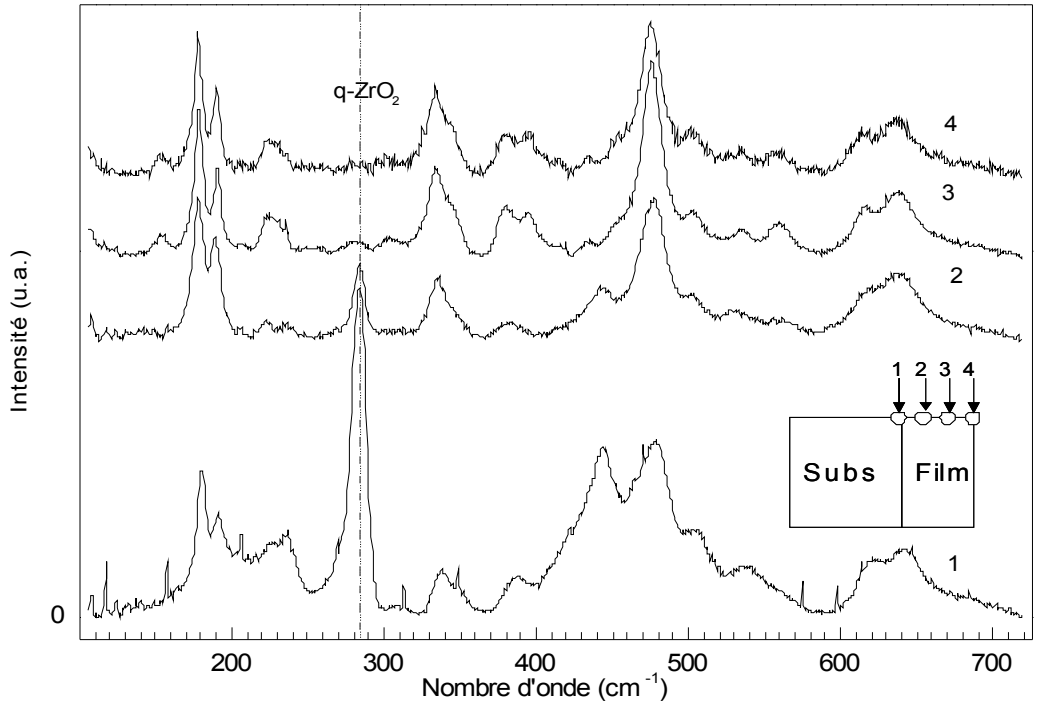


Figure 4.11 : Etudes Raman d'une tranche transversale d'une couche de 2000 nm (2 µm).

Etude 3 : Nous avons choisi une couche d'épaisseur de 3000 nm (3 µm) pour l'étudier par diffraction de rayons X en incidence rasante. Nous avons utilisé la configuration (figure 4.12) dans laquelle la source des rayons X reste fixe en faisant un angle α petit par rapport à la surface de la couche ; seul le détecteur tourne pour collecter les informations. Avec cette configuration nous pouvons changer la profondeur de pénétration et étudier les propriétés de la couche en fonction de sa profondeur. La série enregistrée des diagrammes de diffraction de rayons X sous différents angles d'incidence (figure 4.12) nous permet de confirmer à nouveau la validité des observations faites en diffusion Raman. La phase de zircone quadratique est prédominante proche de l'interface substrat – couche et diminue ensuite.

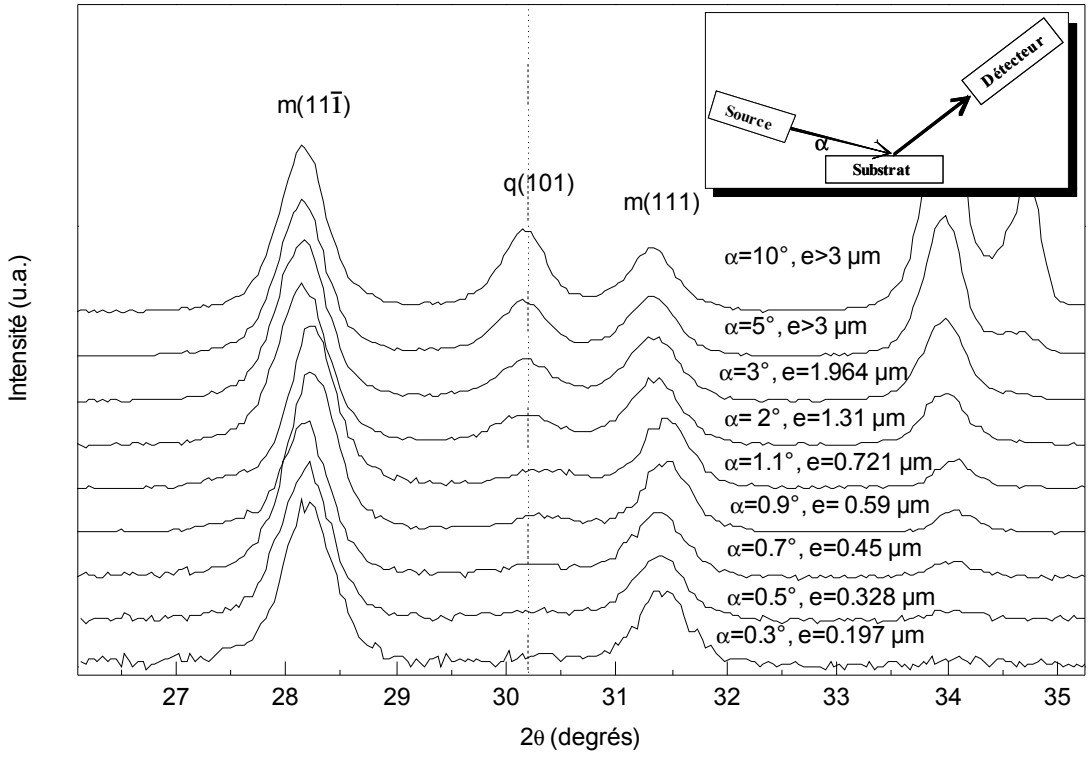


Figure 4.12 : Etude par diffraction des rayons X en profondeur d'une couche de 3 µm. α est l'angle d'incidence des rayons X et e est la profondeur de pénétration des rayons X dans la couche (voir l'annexe III).

Grâce à ces observations, on peut proposer un modèle simple de croissance : à l'interface, on observe une croissance majoritaire de phase quadratique, au contraire à la surface, on obtient une phase monoclinique dominante (figure 4.13). Ce modèle semble être similaire à celui observé dans les cas d'oxydation du Zy-4 dans les centrales nucléaires [33].

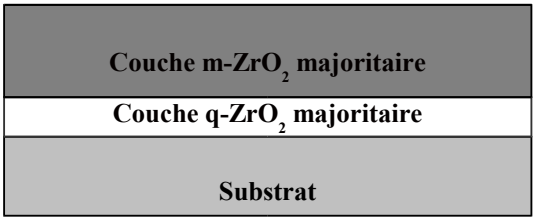


Figure 4.13 : Illustration du modèle de croissance de la couche.

4.3.3. Etudes de la microstructure des couches minces et du taux de ZrO_2 en phase quadratique en fonction de la pression partielle d'oxygène

4.3.3.1. Etude par diffraction des rayons X

Nous avons, dans un premier temps, supposé que le composé de la cible (ZrO_2) se décomposait en Zr et O_2 pendant la pulvérisation. L'ajout d'oxygène devrait donc tendre à limiter la décomposition. Nous avons ainsi déposé une série de couches à différents flux d'oxygène de 0 à 30 cm^3/min, qui correspond à une pression d'oxygène partielle de 0 à $6{,}06 \times 10^{-2}$ mbar, pour une température fixée à 150°C et pendant une durée de dépôt fixée à 30 minutes. Les diagrammes de diffraction de rayons X collectés sur cette série sont présentés sur la figure 4.14. L'observation du pic q(101) nous montre qu'en l'absence de l'oxygène, à 150°C, la couche est significativement en symétrie quadratique. En revanche, la présence du pic $m(11\bar{1})$ à 28,2° nous indique que la pression partielle d'oxygène favorise la formation de la phase monoclinique par rapport à la phase quadratique.

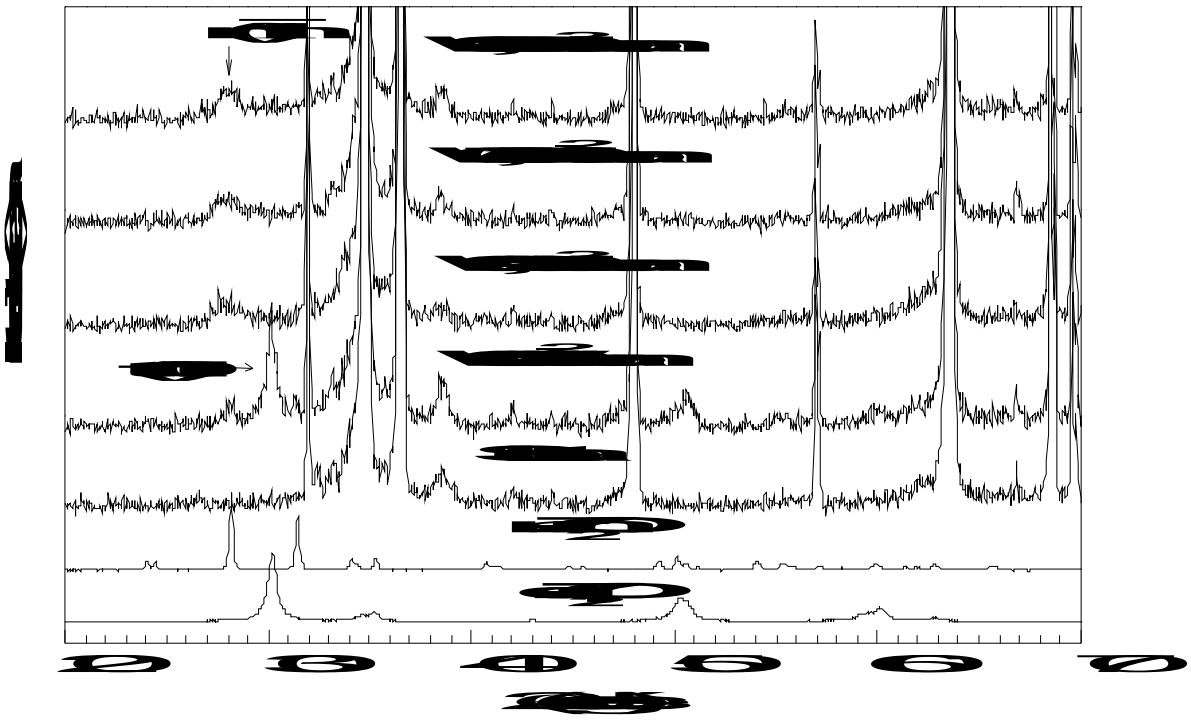


Figure 4.14 : Etude par diffraction des rayons X de l'évolution de structure des couches minces en fonction de débit d'oxygène.

De plus, le bruit de fond notable et l'allure des diagrammes nous montrent que, dans cette condition de dépôt, les couches ne sont pas bien cristallisées.

4.3.3.2. Etude par diffusion Raman

La même série de dépôts a été étudiée par la diffusion Raman. Les spectres Raman sont présentés dans la figure 4.15 ci-dessous. L'importante intensité de la raie la plus caractéristique de la phase quadratique aux alentours de 280 cm^{-1} nous montre que la couche (W05), en l'absence d'oxygène, présente la majorité de cette phase. La disparition de cette raie en présence d'oxygène nous montre que l'ajout d'oxygène favorise la symétrie monoclinique.

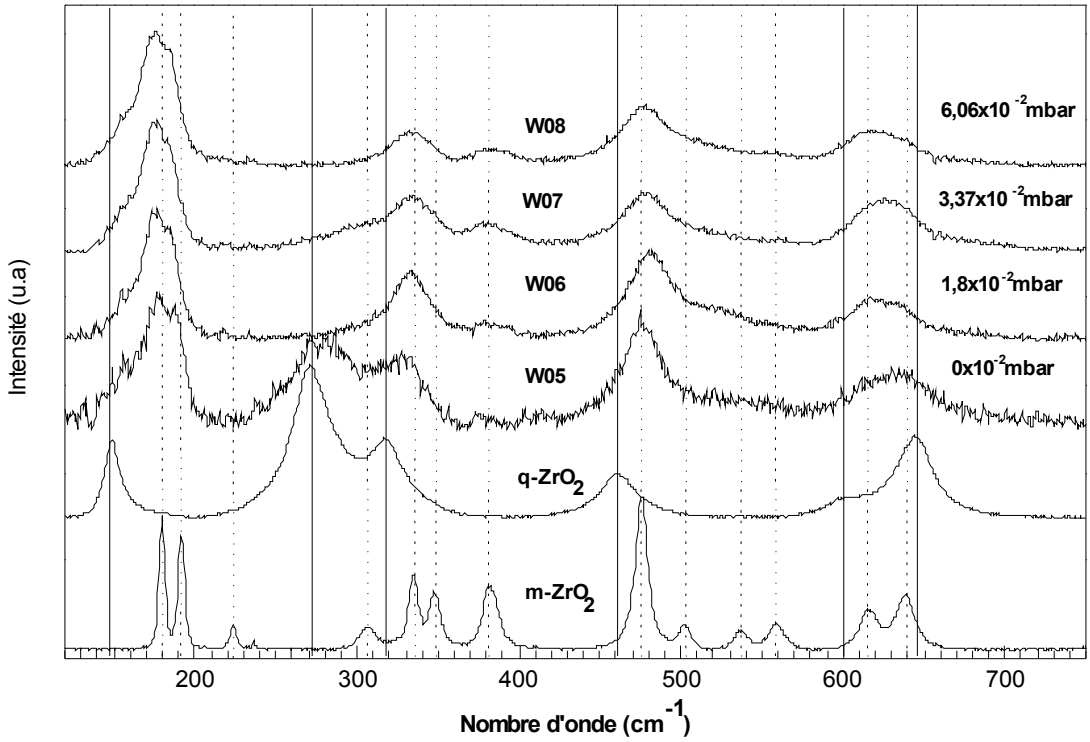


Figure 4.15 : Etudes de l'évolution de structure des couches minces en fonction de débit d'oxygène par la diffusion Raman.

Les deux techniques, diffusion Raman et diffraction des rayons X, donnent ainsi des résultats similaires sur les proportions entre phases. L'ajout d'oxygène diminue la décomposition de la zircone et cela fait diminuer la concentration de lacunes d'oxygène, qui favorise la phase haute symétrie de la zircone, dans le corps de la couche. La phase quadratique disparaît dans les cas de dépôt où la synthèse s'est faite avec de l'oxygène.

4.3.4. Etudes de la microstructure et du taux de ZrO_2 en phase quadratique des couches minces recuites dans l'air et dans l'argon

4.3.4.1. Etude par diffraction des rayons X

Dans le but d'obtenir une couche mince de zircone avec un taux de phase monoclinique le plus important possible nous avons déposé deux couches dans les mêmes conditions (600°C, sans O_2). Après être déposées, elles sont ensuite recuites à 600°C pendant 10 heures, sous air (W14) ou sous argon (W15) à pression atmosphérique. Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces deux couches, avant et après le recuit, sont présentés sur la figure 4.16 de façon comparative. En s'attachant à l'étude du rapport des intensités des raies de diffraction les plus caractéristiques de deux phase $m(11\bar{1})/q(101)$ (figure 4.16) et par suite au taux de phase quadratique (voir tableau 4.10), on peut conclure que les effets de recuit dans les deux environnements sont similaires.

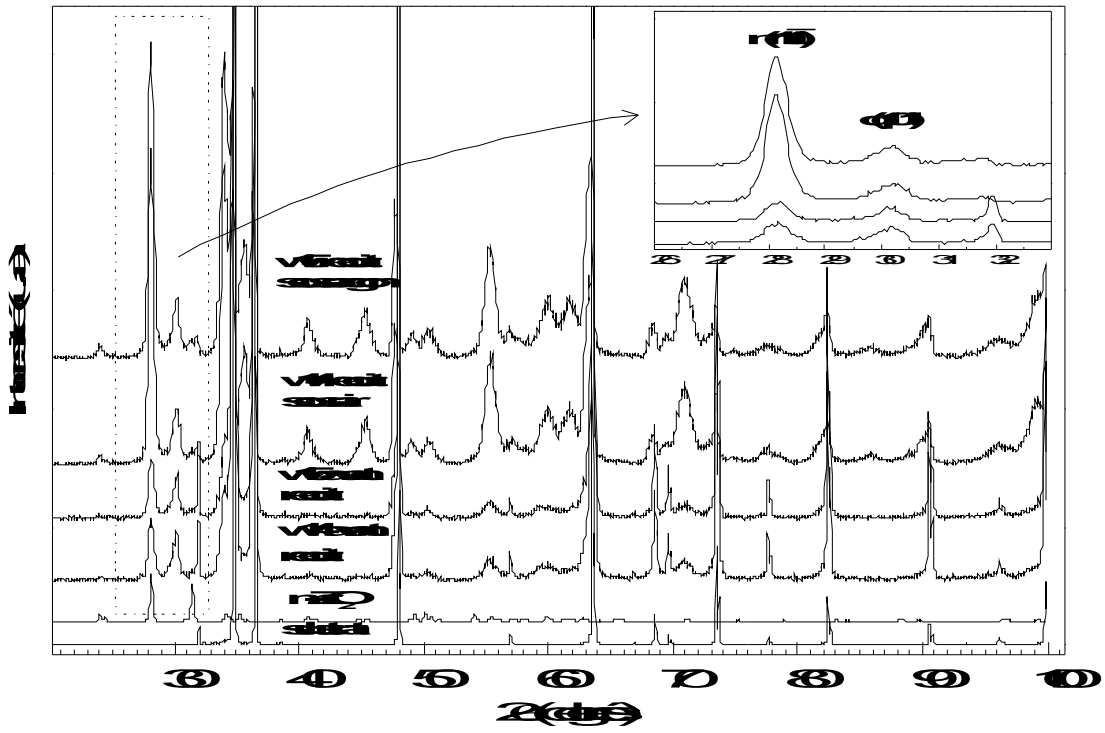


Figure 4.16 : Diagrammes de DRX comparatifs de deux couches avant et après recuits sous air (W14) et sous argon (W15).

Le nombre de raies de diffraction qui se présente dans les diagrammes des couches recuites nous montre que celles-ci sont vraiment polycristallines. De plus, notons qu'à haute température, le Zy–4 s'oxyde facilement. Le recuit dans l'argon peut éviter l'oxydation du Zy–4 notamment sur la surface non déposée.

Type d'échantillon	W14	W15
C_Q avant recuit (%)	47,2	45,42
C_Q après recuit sous air (W15) ou argon (W14) (%)	25	23,8

Tableau 4.10 : Evolution du taux de phase quadratique des couches recuites sous argon et sous air.

4.3.4.2. Etude par diffusion Raman

La figure 4.17 présente les spectres Raman des couches W14 et W15 après recuit sous air ou sous argon. En comparant les spectres des couches minces W14 et W15 avec les spectres de la zircone monoclinique et quadratique pure, nous trouvons qu'à part un seul pic caractéristique de la phase quadratique vers 275 cm^{-1}, tous les pics apparus sont ceux de la phase monoclinique. Même s'il est difficile d'en tirer une information quantitative, l'intensité très faible de la raie Raman quadratique montre sans nul doute que cette phase a quasiment disparu. Ici, nous trouvons une incohérence entre les deux techniques de caractérisation. Cette incohérence peut venir de la compacité de la couche causée par la réorganisation des grains pendant le recuit. L'information (la lumière diffusée) de la phase quadratique à l'interface est fortement atténuée à travers une couche dense.

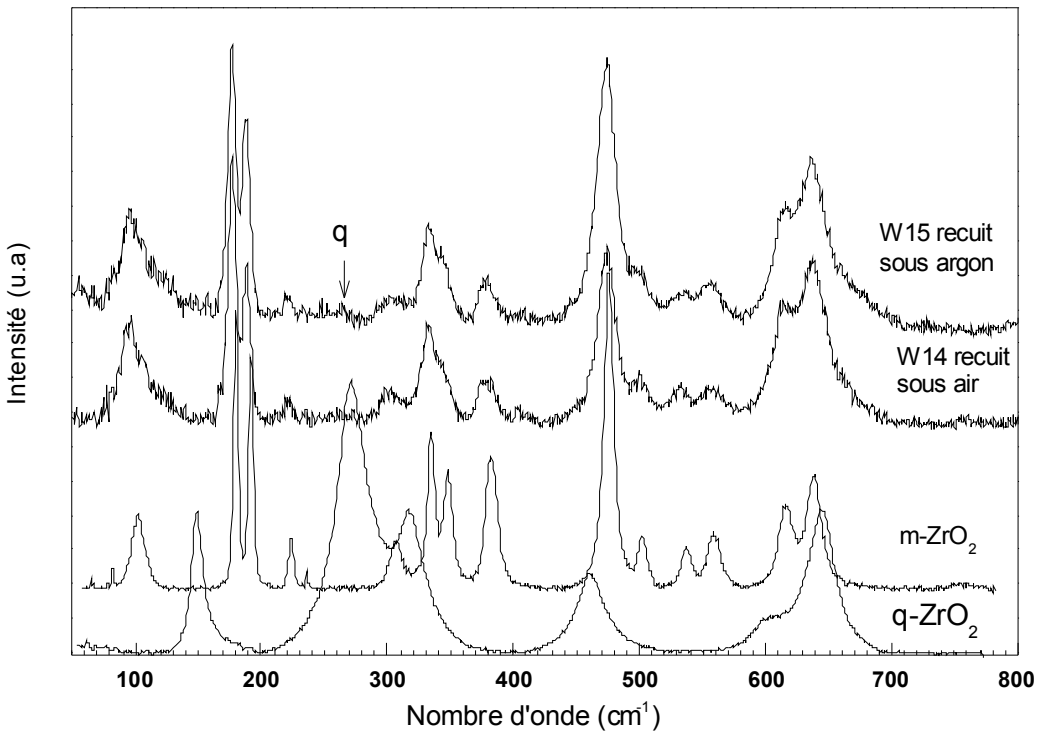


Figure 4.17 : Etudes par le Raman d'effet de recuit sous air et sous argon.

4.3.5. Difficultés liées à l'étude par la diffusion Raman

Dans les résultats présentés, nous avons globalement trouvé de bons accords entre les deux techniques d'exploitation DRX et diffusion Raman. Il est cependant nécessaire de préciser que l'étude par diffusion Raman est délicate à exploiter pour plusieurs raisons :

1- Les raies de diffusion Raman actives en phase monoclinique sont nombreuses (14 raies actives) et sont superposées aux raies actives en phase quadratique (6 raies actives). La relation de D. R Clarke et F. Adar, déjà empirique à l'origine, est donc assez délicate à appliquer.
2- Les raies sont nettement élargies par rapport au cristal parfait. Cet élargissement peut être relié comme précédemment à un désordre ou au moins à des distorsions dans la structure. L'exploitation des spectres est donc rendue plus complexe.
3- Des raies de contamination semblent observées, entre 400 et 415 cm^{-1}. Nous avons tenté d'attribuer ces raies. Une première hypothèse concerne la luminescence d'ions présents en impuretés. Nous nous sommes intéressés à caractériser ces raies probablement dues à l'impureté sur une couche déposée pendant 3h (voir l'annexe IV).

4.3.6. Reproductibilité des dépôts

Une série de dépôts a été préparée à 600°C, pendant 30 minutes et étudiée par diffraction des rayons X et diffusion Raman. Les diagrammes de diffraction de rayons X sont présentés sur la figure 4.18 et les spectres de diffusion Raman sont présentés sur la figure 4.19. Les taux de phase quadratique calculés par ces deux techniques sont reportés dans le tableau 4.10.

Les figures et le tableau nous montrent que les couches synthétisées sont assez bien reproductibles. Cependant, dans quelques cas, on obtient des valeurs de taux de phase quadratique qui sont un peu loin de celle moyenne. Une question se pose : d'où vient cette différence ? Nous pouvons imaginer que l'état de surface des substrats n'est pas le même de l'un à l'autre. En effet, cela peut être dû à la technique de polissage que nous avons utilisé. La différence d'intensité de la raie de diffraction du substrat à 31,9° en est un net témoin. De plus, d'après le modèle de topologie de la couche selon Thornton [8] (voir chapitre II), à la température de travail, pour nos dépôts, c'est l'état de surface des substrats qui contrôle la topologie et la microstructure des couches. Cela veut dire qu'il existe une certaine orientation préférentielle qui donne certaines erreurs dans la relation (4.2) de Garvie et Nicholson. La figure 4.20 nous présente trois diagrammes de DRX d'une même couche d'épaisseur 3 µm (W72). Deux d'entre eux sont faits en utilisant la configuration 2θ où l'angle d'incidence est fixé à 5° et 10° respectivement seul le détecteur tourne. Le reste est fait en configuration Bragg-Brentano où la source et le détecteur tournent à même vitesse mais en sens opposés. Dans ces trois cas, les rayons X pénètrent

entièrement toute la profondeur de la couche. Cependant, seul le diagramme fait avec la configuration Bragg-Brentano possède une intensité du pic q(101) bien supérieure à celle du pic m($11\bar{1}$). On peut conclure que certaines couches ont une orientation préférentielle perpendiculaire à la surface du substrat.

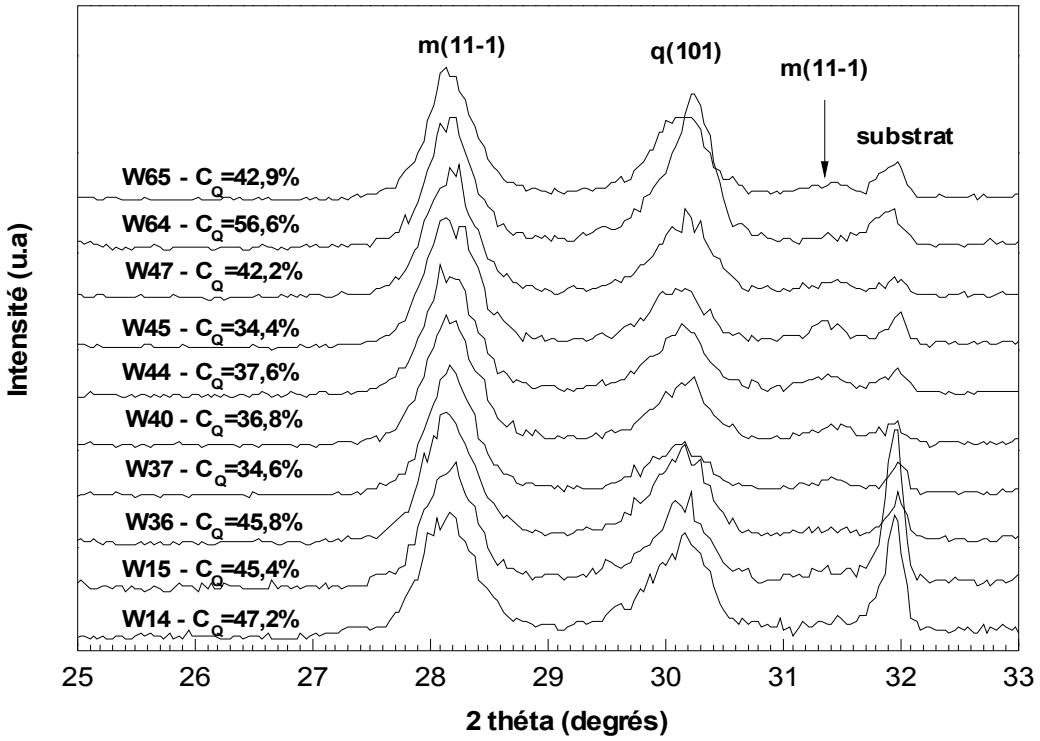


Figure 4.18 : Etude par diffraction des rayons X de la reproductibilité des couches déposées à la même température 600°C et pendant une même durée de dépôt de 30 minutes.

Type d'échantillon	W14	W15	W36	W37	W40	W44	W45	W47	W64	W65	Moyenne	L'écart-type
% Q (DRX)	47,2	45,4	45,8	34,6	36,8	37,6	34,4	42,2	56,6	42,9	42,35	6,52
% Q (Raman)	x	x	43,02	42,5	45,4	29,3	22	40,9	35,3	38	37,05	7,42

Tableau 4.10 : Taux de phase quadratique des couches déposées à la même température 600°C et pendant une même durée dépôt de 30 minutes. L'écart type calculé pour DRX et diffusion Raman sont 6,52 et 7,42 successivement.

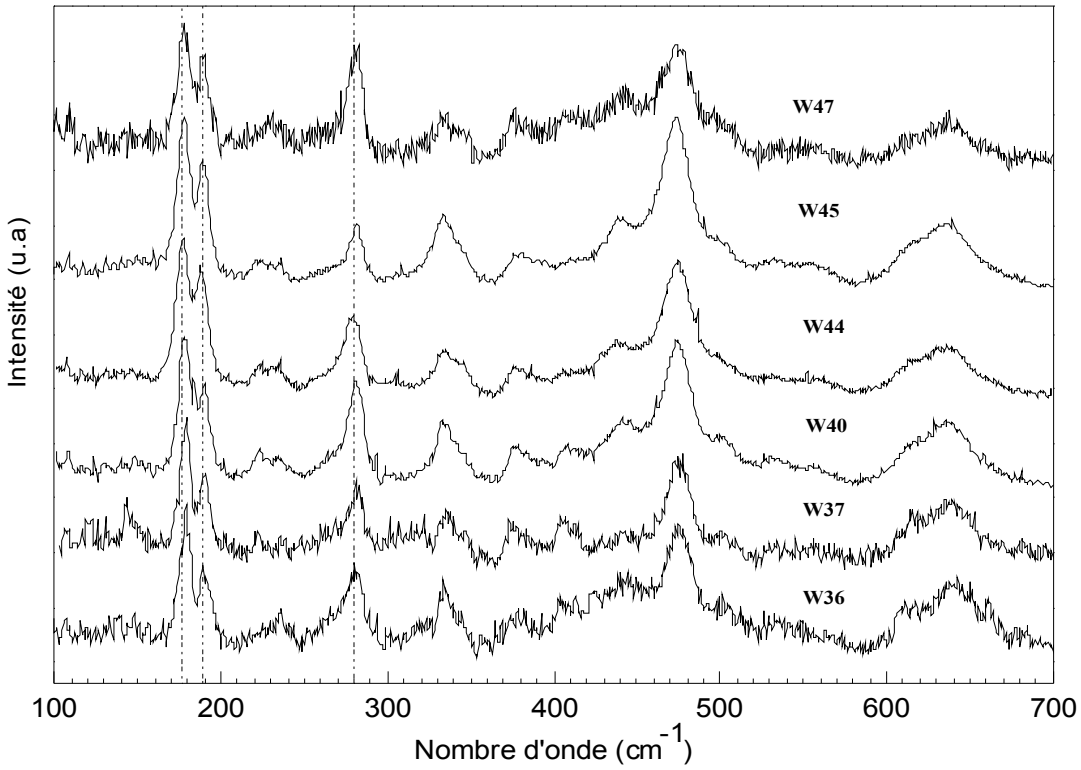


Figure 4.19 : Etudes du Raman de reproductibilité des couches déposées à la même température 600°C et pendant une même durée dépôt de 30 minutes.

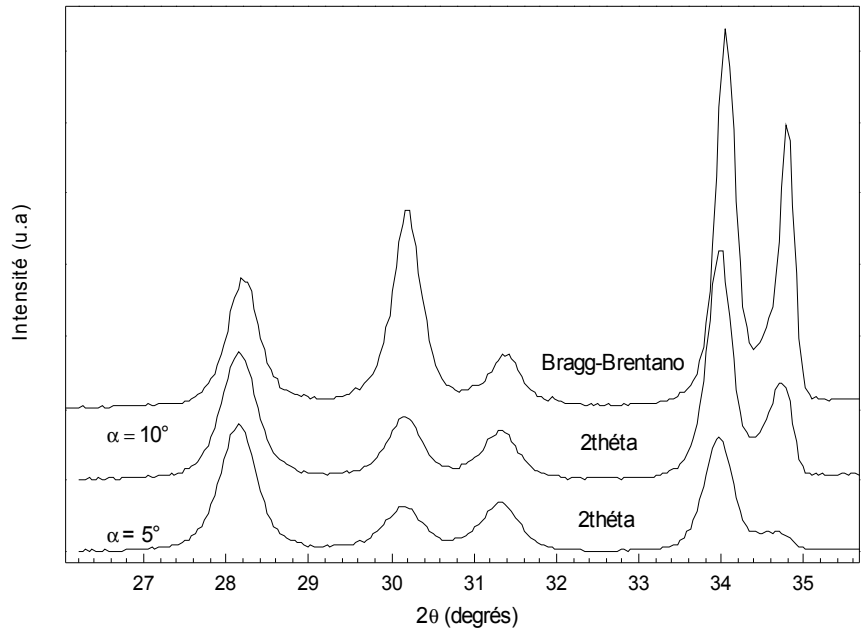


Figure 4.20 : Etude par diffraction des rayons X de la texture d'une couche de 3 µm.

4.4. Conclusion

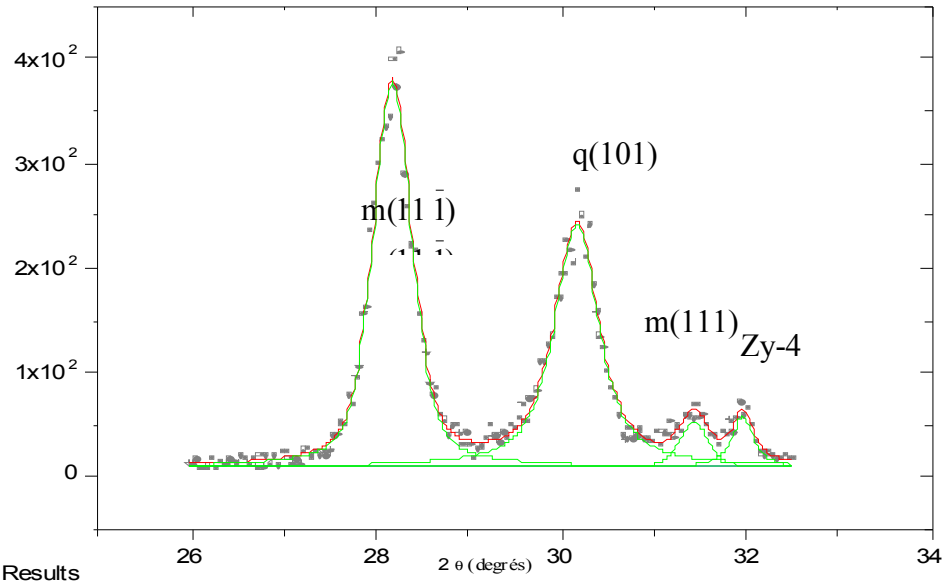
Nous pouvons résumer brièvement les résultats obtenus après comparaison entre expériences de diffraction des rayons X et diffusion Raman :

1. L'épaisseur déposée varie globalement de façon linéaire en fonction du temps de dépôt.
2. L'évolution en fonction de la température de dépôt, pour un temps de dépôt (30 minutes), sous vide, a montré qu'il y a toujours coexistence des deux phases monoclinique et quadratique. La proportion de phase quadratique passe d'environ 100% à 40°C et 200°C jusqu'à environ 50% à partir de 300°C et ensuite reste stable pour les températures plus hautes.
3. La phase quadratique est majoritaire à l'interface substrat – couche. Plus on est loin de l'interface, plus la phase monoclinique est favorisée. On a bien simulé des couches de zircone formées par l'oxydation du zircalloy – 4 dans les centrales nucléaires.
4. La pression partielle d'oxygène favorise la croissance de la phase monoclinique.
5. Les effets de recuit sous air et sous argon à 600°C sont équivalents et montrent que la formation de la phase monoclinique est favorisée. Les deux environnements de recuit favorisent la phase monoclinique.
6. Nos dépôts contiennent des impuretés d'éléments de terre rare (probablement de l'erbium, voir l'annexe IV) inhérents aux produits chimiques de départ.
7. La reproductivité des couches minces est bonne.

ANNEXE I : Détermination des intensités intégrées des pics de Bragg

Peak Analysis Title

SourceFile: W47CONV | Data Set: W47CONV_data | Date:12/05/2004
Chi^2=130.5793058 | COD=0.98411 | # of Data Points=164
SS=19586.89587 | Corr Coef=0.99202 | Degree of Freedom=150



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	PsVoigt1	209.06564	0.49918	368.51893	28.17261	51.01379
2	PsVoigt1	161.13875	0.56975	232.57044	30.16333	39.31922
3	PsVoigt1	18.59426	0.36426	42.76562	31.43282	4.53716
4	PsVoigt1	21.02318	0.27676	48.22986	31.9588	5.12983
		409.82183				

BaseLine: CONSTANT

Figure A.1 : Présentation d'une recherche de l'intensité intégrée des pics de diffraction des rayons X m(11 $\bar{1}$), m(111) et q(101) servant pour le calcul de taux de phase quadratique en utilisant le module PFM (Peak Fitting Module) du logiciel Origin. La courbe présentée par des points (•) est le profil expérimental de diffraction. La courbe continue présente la simulation du profil expérimental selon la fonction Pseudo-Voigt.

ANNEXE II : Détermination des intensités intégrées des raies Raman

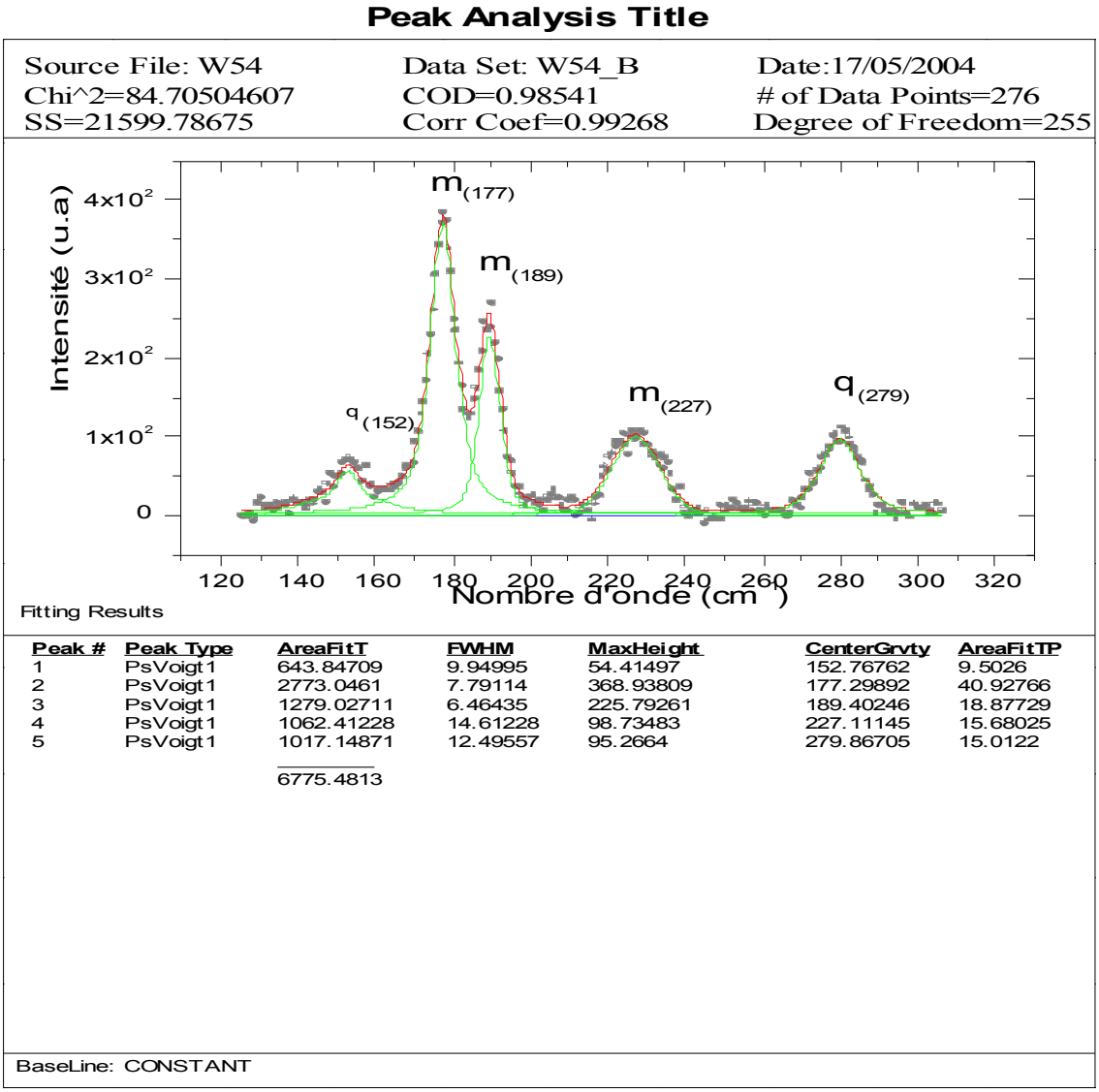


Figure A.1 : Présentation d'une recherche de l'intensité intégrée des pics Raman $q_{(152)}$, $q_{(280)}$, $m_{(177)}$ et $m_{(189)}$ servant pour le calcul de taux de phase quadratique en utilisant le module PFM du logiciel Origin. La courbe présentée par des points (•) est le profil expérimental de diffusion Raman. La courbe continue présente la simulation du profil expérimental selon la fonction Pseudo-Voigt.

ANNEXE III : Profondeur de pénétration de Rayons X dans le cas d'incidence rasante

On envoie un faisceau de rayons X sur un échantillon suivant un angle α. Ce faisceau peut pénétrer une distance maximale AB dans l'échantillon. Au bout de cette distance le flux de photons est presque nul. La profondeur de pénétration du faisceau est $BC = AB\sin\alpha$. La distance AB peut être calculée comme suivant :

$$\lim_{x \to AB} I = \text{valeur proche de 0 avec } I = I_0.e^{-\mu.x}$$

où - I est l'intensité à le distance x dans l'échantillon ;

- I_0 est l'intensité avant d'entrer dans l'échantillon ;
- x est la distance parcourue par le faisceau dans l'échantillon ;
- μ est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon qui dépend de la nature de l'échantillon et de longueur d'onde électromagnétique.

Dans la dernière relation, le coefficient d'absorption linéaire μ calculé pour un composé de p éléments est donné par : $\mu = \sum_{i=1}^{p} N_i.\sigma_{ai}$

où - N_i est la densité volumique (nombre d'atomes/unité de volume) de l'espèce i (Zr ou O) ;

- σ_{ai} est la section efficace d'absorption de l'espèce i. Les valeurs de σ_{ai} mesuré pour Zr et O sont : $\sigma_{a/Zr}$ = 21200 barn, $\sigma_{a/O}$ = 336 barn avec 1 barn = 10^{-24} cm^2.

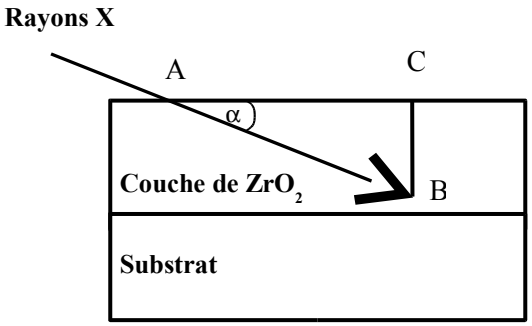
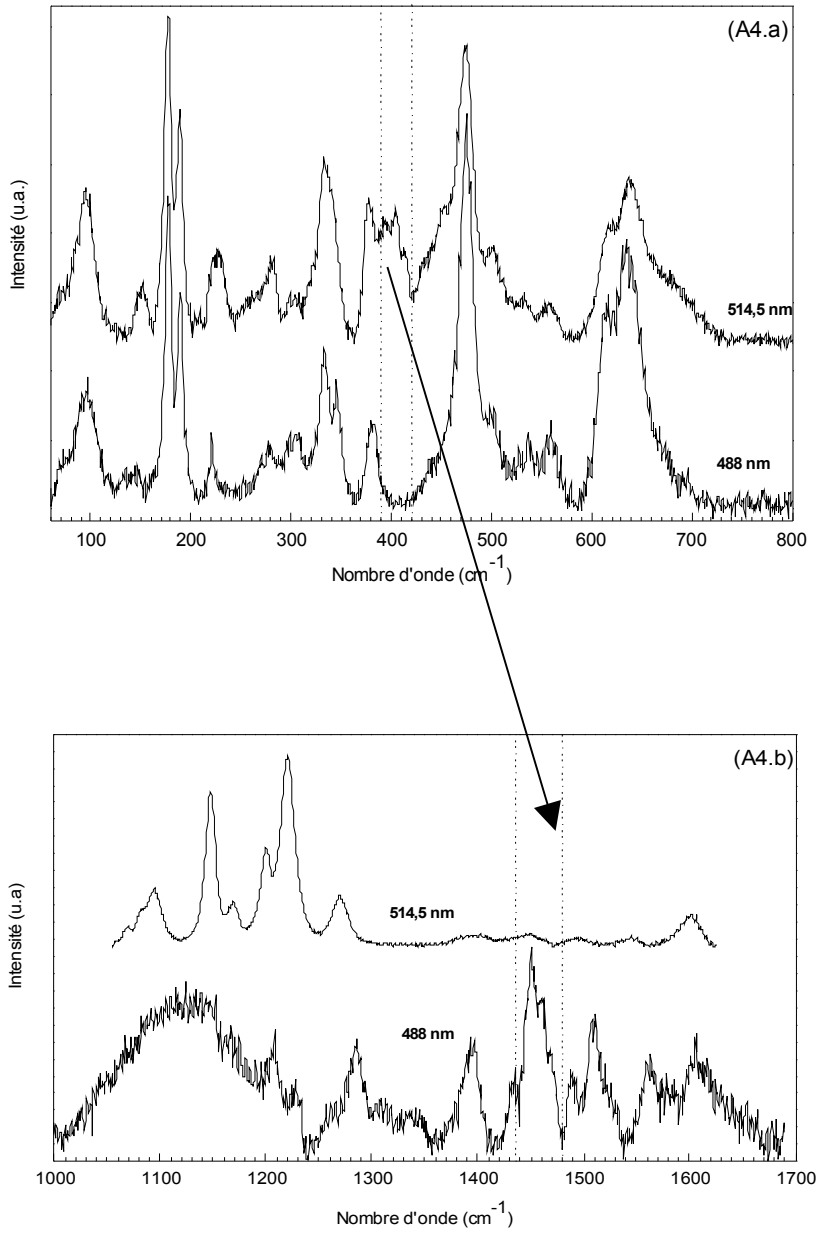


Figure A.3 : Profondeur de pénétration des rayons X dans la couche mince en cas d'incidence rasante.

ANNEXE IV : Etude d'impuretés

Pour vérifier si l'origine de ces raies parasites est liée à l'impureté de luminescence, nous avons modifié la longueur d'onde du Laser de 514,5 nm à 488 nm et comparé les spectres. Si notre proposition est exacte, il n'y aura plus de raie dans la gamme 390 – 420 cm^{-1} de nouveaux spectres. De plus, les raies dans cette gamme apparues avec l'excitatrice 514,5 nm vont se déplacer vers 1445-1475 cm^{-1}. Les figures A4.a et A4.b ci-dessous représentent les spectres que nous avons obtenus avec l'excitatrice 488 nm, en comparant avec celui obtenu avec l'excitatrice 514,5 nm, d'une couche (W20) déposée pendant 180 minutes.



Figures A4.a et A4.b : Etude d'impureté de la couche W20 par diffusion Raman.

La figure A4.a illustre la disparition des raies situées à 390-420 cm^{-1} avec l'excitatrice 488 nm. Les raies dans cette gamme sont donc bien des raies de luminescence dues à des ions présents en impuretés. La figure A4.b confirme cette conclusion. En effet, les raies apparues dans la gamme 390-420 cm^{-1} avec la longueur d'onde 514 nm se déplacent vers la gamme 1445-1475 cm^{-1} avec l'excitatrice 488 nm. De plus, les figure A4.b montre qu'il existe d'autres raies à haute fréquence (1000-1700 cm^{-1}) qui disparaissent avec l'excitatrice 514 nm.

Lorsqu'on regarde la forme de cette raie de luminescence, il apparaît qu'elle est de largeur comparable à une raie Raman classique. Il s'agit donc très probablement d'une raie de luminescence d'une impureté de terre rare. Si l'on examine le schéma des niveaux d'énergie $4f^n$ des lanthanides (en ion libre), il apparaît que 3 types d'ions peuvent générer cette raie supplémentaire : le Néodyme (Nd), l'Europium (Eu) ou l'Erbium(Er).

Sur la figure A4.c, on présente les spectres Raman du produit de départ, m-ZrO_2 commercial de ALFA AESAR compagnie, en utilisant deux excitatrice 488 nm et 514,5 nm. En comparant le nombre de raies de deux spectres on trouve clairement que les ions d'impureté viennent du produit de départ.

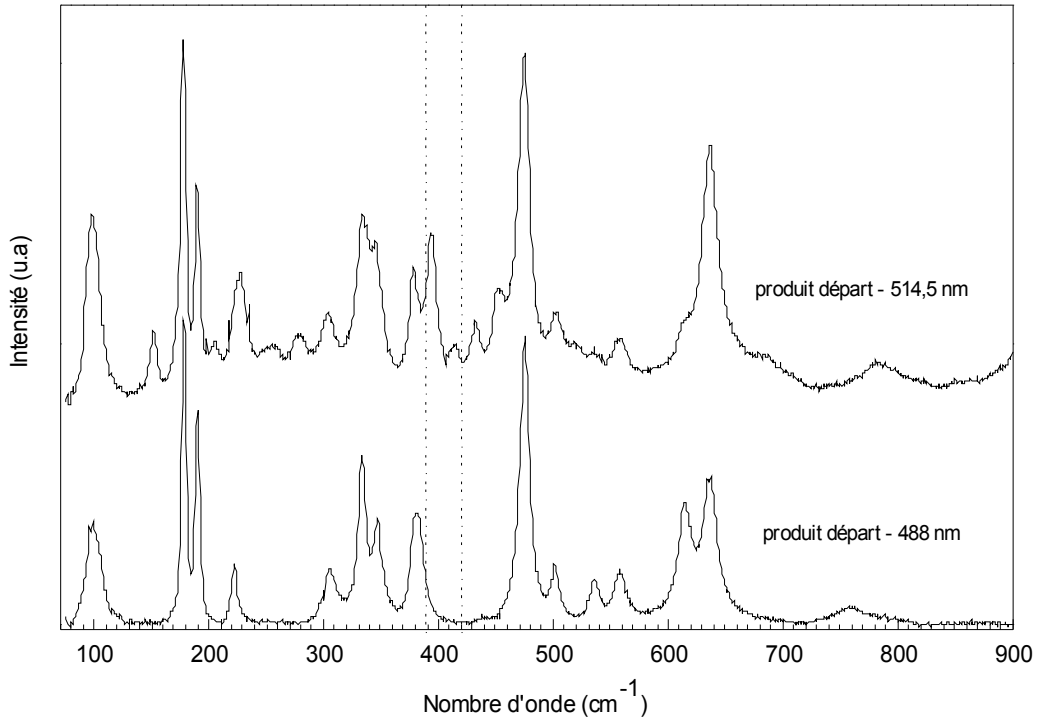


Figure A4.c : Spectres Raman du produit de départ.

Références bibliographiques

[1] R. C. Garvie and P. J. Nicholson, Journal of American Ceramic Society, 55 (6) (1972), p. 303.

[2] P. Duwez, F. Odell, Journal of American Ceramic Society, 32 (1949), p. 180.

[3] H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, Communication of American Ceramic Society, 67 (1984), p. l19.

[4] C. Gibert, « Influence de l'irradiation et de la présence de lithium sur la nature cristallographique de la zircone dans le cadre de l'étude de la corrosion du zircaloy – 4 en milieu réacteur à eau pressurisée », Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris, France (1998).

[5] D. Simeone, J. L. Bechade, D. Gosset, A. Chevarier, P. Daniel, H. Pilliaire and G. Baldinozzi, « Investigation on the zirconia phase transition under irradiation », Journal of Nuclear Materials, 281 (2-3) (2000), p. 171.

[6] M. Ishigame and T. Sakurai, « Temperature dependence of the Raman spectra of ZrO_2 », Journal of American Ceramic Society, 60 (1977), p. 367.

[7] D. R. Clarke, F. Adar, Journal of American Ceramic Society, 65 (1982), p. 284.

[8] Aimé Richardt et Anne-Marie Durant, « Le Vide – Les couches minces – Les couches dures », Edition IN FINE, 1994.

[9] R. C. Garvie, « The occurrence of metastable zirconia as a crystallite size effect », Journal of physical chemistry, 69 (1965), p. 1238.

[10] P. Bouvier, J. Godlewski and G. Lucazeau, « A Raman study of the nanocrystallite size effect on the pressure–temperature phase diagram of zirconia grown by zirconium-based alloys oxidation », Journal of Nuclear Materials, 300 (2-3) (2002), p.118.

[11] Z. Qian and J. L. Shi, « Characterization of pure and doped zirconia nanoparticles with infrared transmission spectroscopy », NanoStructured Materials, 10 (2) (1998), p. 235.

[12] E. Djurado, P. Bouvier, and G. Lucazeau, « Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and Raman spectrometry », Journal of Solid State Chemistry, 149 (2000), p. 399.

[13] G. Dell'Agli, C. Ferone, G. Mascolo and M. Pansini, « Crystallization of monoclinic zirconia from metastable phases », Solid State Ionics, 127 (2000), p. 223.

[14] E. C. Subbarao, « Grain size effects in advanced ceramics », Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 133 (1998), p. 3.

[15] R. Nitsche, M. Rodewald, G. Skandan, H. Fuessl, and H. Hahn, « HRTEM study of nanocrystalline zirconia powders », NanoStructured Materials, 7 (5) (1996), p. 535.

[16] P. Bouvier , E. Djurado , C. Ritter , A. J. Dianoux and G. Lucazeau, « Low temperature phase transformation of nanocrystalline tetragonal ZrO_2 by neutron and Raman scattering studies », International Journal of Inorganic Materials, 3 (2001), p. 647.

[17] Z. Ji, J. A. Haynes, M. K. Ferber and J. M. Rigsbee, « Metastable tetragonal zirconia formation and transformation in reactively sputter deposited zirconia coatings », Surface and Coatings Technology, 135 (2001), p. 109.

[18] X. Iltis, F. Lefebvre, C. Lemaignan, « Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor Part I : Impact of irradiation on the microstructure of the zirconia layer », Journal of Nuclear Materials, 224 (1995), p. 109.

[19] X. Iltis, F. Lefebvre, C. Lemaignan, « Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor Part II : Impact of the chemical evolution of intermetallic precipitates on their zirconia environment », Journal of Nuclear Materials, 224 (1995), p. 121.

[20] Tomas Chraska, H. A. King, C. C. Berndt, « On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia », Materials Science and Engineering A, 286 (2000), p. 169.

[21] R. C. Garvie and M. F. Goss, « Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals » Journal of Materials Science, , 21 (1986), p. 1253.

[22] R. C. Garvie, « Stabilisation of the tetragonal of zirconia microcrystals », Journal of Physical Chemistry, 82 (1978), p. 218.

[23] J. Karthikeyan, C. C. Berndt, J. Tikkanen, S. Reddy and H. Herman, « Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits », Materials Science and Engineering A, 238 (1997), p. 275.

[24] G. Skandan, « Processing of nanostructured zirconia ceramics », NanoStructured Materials, 5 (2) (1995), p.111.

[25] Jagadish C. Ray, Ranjan K. Pati and P. Pramanik, « Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ) », Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000), p. 1289.

[26] Al Meldrum, Lynn A. Boatner and Rodney C. Ewing, « Size effects in the irradiation-induced crystalline-to-amorphous transformation », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 207 (2003), p. 28.

[27] M.A. Schofield, C.R. Aita, P.M. Rice and M. Gajdardziska-Josifovska, « Transmission electron microscopy study of zirconia–alumina nanolaminates grown by reactive sputter deposition. Part I : zirconia nanocrystallite growth morphology », Thin Solid Films, 326 (1998), p. 106.

[28] M.A. Schofield, C.R. Aita, P.M. Rice and M. Gajdardziska-Josifovska, « Transmission electron microscopy study of zirconia–alumina nanolaminates grown by reactive sputter deposition. Part II : transformation behavior of tetragonal zirconia nanocrystallites », Thin Solid Film, 326 (1998), p. 117.

[29] C. R. Aita, M. D. Wiggins, R. Whig, C. M. Scanlan, and M. Gajdardziska-Josifovska, « Thermodynamics of tetragonal zirconia formation in a nanolaminate film », J. Appl. Phys., 79 (2) (1996), p. 1176.

[30] H. J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann and H. J. Sell, « Examination of the corrosion mechanism of zirconium alloy », In A.M. Garde and E.R. Bradley, editors, Proc. 10th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP, 1245 (1994), p. 615.

[31] J. Godlewski, « How the tetragonal zirconia is stabilized in the oxide scale that is formed on a zirconium alloy corroded at 400 °C in steam », In A.M. Garde and E.R. Bradley, editors, Proc. 10th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP, 1245 (1994), p. 663.

[32] Pilling, N. B and R.E. Bedworth, « The oxidation of metal at high temperature », J. of Institute of Metals, 29 (1923), p. 529.

[33] N. Pétigny-Putigny, « Comparaison de l'oxydation de deux alliages de Zirconium par diffraction de rayons X *in-situ* et *ex-situ* : Texture, Phase, Contrainte », Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, France (1998).

[34] D.P.C. Thackeray, « The Raman spectra of zirconium oxide », Spectrochimica Acta A, 30 (1974), p. 549.

CHAPITRE V :

ETUDE DES EFFETS DE TAILLE DES CRISTALLITES ET DE MICROCONTRAINTE SUR LA STABILISATION DE LA ZIRCONE QUADRATIQUE

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes d'affinement de diagrammes de diffraction des rayons X utilisées pour étudier les effets de taille et de microdéformation (due aux microcontraintes) sur les séries de couches déposées en fonction des deux paramètres : la température et l'épaisseur de dépôt respectivement.

Pour cela, nous chercherons d'abord à modéliser le profil de diffraction expérimental (paragraphe 5.1). Ensuite, nous décrirons les techniques d'affinements des diagrammes (paragraphe 5.2) puis la méthode permettant d'extraire le profil de l'échantillon connaissant le profil de l'instrument ainsi que le profil expérimental (paragraphe 5.3). Nous décrirons ensuite les deux types d'effets ou d'imperfections structurales rencontrés dans les matériaux qui provoquent des élargissements des pics de Bragg : les effets de taille et de déformation. Nous chercherons à modéliser ces effets à partir du profil de diffraction (paragraphes 5.4 et 5.5). Enfin, nous analyserons et discuterons des effets de taille et de microdéformation sur la stabilisation de la phase quadratique de la zircone (paragraphes 5.6, 5.7 et 5.8).

5.1. Fonction de profil de diffraction

5.1.1. Profil de diffraction expérimental

La fonction du profil de diffraction correspond à une distribution d'intensité autour de la position de Bragg $2\theta_k$, les pics de diffraction étant élargis par divers effets physiques (taille, déformation, …). Le profil de diffraction mesuré expérimentalement que l'on notera $h(2\theta)$ est la convolution de trois composantes :

- La distribution en longueur d'onde du rayonnement incident ;
- Les caractéristiques intrinsèques du diffractomètre (taille et divergence du faisceau, écart à l'alignement du système optique, largeurs des fentes,…) ;
- Le profil de diffraction $f(2\theta)$ de l'échantillon lui–même, lié à son état microstructural ; ce profil ne peut pas être mesuré directement.

La convolution des deux premières composantes définit la fonction $g(2\theta)$ de résolution instrumentale qui est une caractéristique essentielle des diffractomètres. Elle peut être mesurée en utilisant un échantillon de référence et on la représente souvent sous la forme d'une « courbe de résolution » donnant l'évolution de la largeur et de la forme des raies en fonction de l'angle de diffraction.

Le profil expérimental est donc défini par : $h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) + \text{fond continu}$ (5.1) où $\otimes$ désigne le produit de convolution.

5.1.2. Modélisation du profil de diffraction par une fonction analytique

L'utilisation de fonctions analytiques pour modéliser le profil de diffraction est l'approche la plus répandue que ce soit dans les techniques de décomposition de diagramme (ajustement individuel des pics, voir paragraphe 5.2) ou d'affinement du profil global (méthodes de Rietveld ou Le Bail, voir paragraphe 5.2) : les procédures d'affinement et l'exploitation des résultats sont plus rapides car les fonctions sont décrites par un nombre limité de paramètres (position du pic, largeur, forme, intensité).

La largeur des pics est quantifiée soit par la largeur à mi-hauteur (full width at half-maximum, noté FWHM ou H), soit par la largeur intégrale β définie comme la largeur du rectangle qui aurait la même surface et pour longueur la hauteur du pic (figure 5.1). La largeur intégrale est donc obtenue en divisant l'intensité intégrée par la hauteur du pic :

$$\beta = \frac{1}{I_{max}} \int y(2\theta)\, d(2\theta) = \frac{surface}{I_{max}} \qquad (5.2)$$

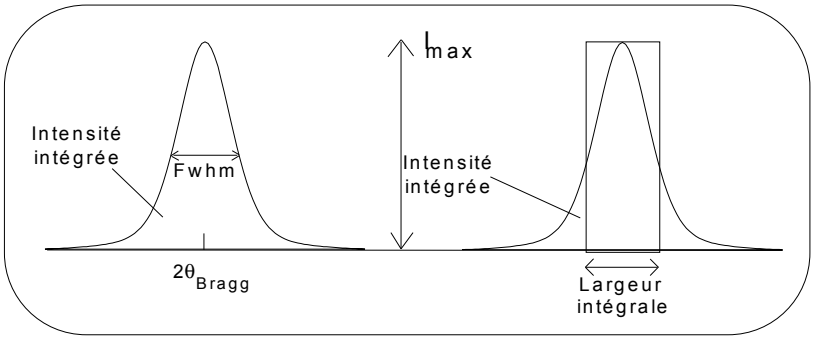


Figure 5.1 : Caractéristiques d'un pic de diffraction de poudre : position, largeur et intensité

A partir de ces deux paramètres H et β, on peut définir le paramètre de forme $\phi = \frac{H}{\beta}$.

Pour modéliser le profil expérimental, on a choisi au cours de ce travail la fonction analytique de Pseudo-Voigt [1] qui est une approximation de la fonction de Voigt. La fonction de Voigt est le produit de convolution d'une fonction gaussienne de largeur H_G et d'une fonction Lorentzienne de largeur H_L. Les fonctions Gaussienne $G(2\theta, H_G)$ et Lorentzienne $L(2\theta, H_L)$ sont définies ci-dessous :

$$G(2\theta, H_G) = I_0 \frac{2}{H_G}\left[\frac{\ln 2}{\pi}\right]^{1/2} \exp\left[\frac{-4\ln 2}{H_G^2}(2\theta - 2\theta_k)^2\right] \qquad (5.3)$$

$$L(2\theta, H_L) = I_0 \frac{2}{\pi . H_L}\left[1+\frac{4}{H_L^2}\left(2\theta - 2\theta_{\mathbf{k}}\right)^2\right]^{-1} \quad (5.4)$$

dont les facteurs de forme sont respectivement $\phi_G = \frac{H_G}{\beta_G} = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} = 0.9394$

(5.5)

$$\text{et } \phi_L = \frac{H_L}{\beta_L} = \frac{2}{\pi} = 0.6366 \quad (5.6)$$

Dans les relations précédentes, I_0 est l'intensité intégrée du pic.

La fonction de Pseudo-Voigt s'écrit simplement comme la combinaison linéaire d'une Gaussienne en d'une Lorentzienne de même largeur H :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1-\eta)G(2\theta, H) \quad (5.7)$$

où η est le paramètre de « mélange » qui permet de faire varier la forme du pic entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$).

La largeur intégrale β pour une fonction Pseudo-Voigt est alors donnée par :

$$\beta = \frac{H}{\phi} = \frac{H}{\left(\eta\phi_L + (1-\eta)\phi_G\right)} \quad (5.8)$$

Hastings *et al.* [2] ont montré que les paramètres η et H pour une Pseudo-Voigt étaient reliés à H_G et H_L à l'aide des approximations polynomiales suivantes :

$$\frac{H_L}{H} = 0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3$$
$$\frac{H_G}{H} = \left(1 - 0.74417.\eta - 0.24781.\eta^2 - 0.00810.\eta^3\right)^{1/2} \quad (5.9 \text{ et } 5.10)$$

qui permettent de calculer H_G et H_L quand on connaît H et η. On peut ensuite calculer les largeurs intégrales β_G et β_L à l'aide des relations 5.5 et 5.6. Les largeurs intégrales lorentzienne et gaussienne sont en effet des grandeurs essentielles quand on fait de l'analyse microstructurale (voir 5.3 et 5.4).

5.2. Techniques d'analyse de diagrammes de diffraction

5.2.1. Méthode de décomposition par ajustement individuel de pics

Cette méthode consiste à analyser un diagramme par petites zones angulaires et à ajuster pour chacun des pics présents dans la zone sa position $2\theta_{\mathbf{k}}$, H, η et I_0. Des logiciels comme Peakfit, WinPlotr, … permettent d'effectuer ce type de calcul. Nous avons aussi été amenés à écrire une procédure sous Excel utilisant le solveur, permettant

de contraindre facilement certains paramètres d'ajustement lorsque plusieurs pics sont présents dans la zone angulaire.

5.2.2. Technique d'affinement du profil global

Plutôt que de traiter les pics de Bragg individuellement, on peut utiliser les techniques d'affinement de profil global où l'analyse est effectuée directement sur le diagramme complet. La méthode d'affinement la plus connue est celle de Rietveld [3], qui constitue désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons pour les matériaux polycristallins lorsque la structure cristalline de l'échantillon (ou des phases présentes dans le cas d'échantillon multiphasé) est connue au moins approximativement.

L'intensité calculée à chaque point i du profil est déterminée en faisant la somme du fond continu et des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{N} S_{\phi} \sum_{\mathbf{k}=k_1}^{k_2} j_{\phi\mathbf{k}}.Lp_{\phi\mathbf{k}}.O_{\phi\mathbf{k}}.\left|F_{\phi\mathbf{k}}\right|^2.\Omega_{i\,\phi\mathbf{k}} \qquad (5.11)$$

où y_{bi} est l'intensité du fond continu à la position $2\theta_i$;

S est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de la phase ;

$j_{\mathbf{k}}$ est le facteur de multiplicité de la $k^{ième}$ réflexion ;

$Lp_{\mathbf{k}}$ est le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X) ;

$O_{\mathbf{k}}$ est un facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle, c'est à dire de l'écart de l'échantillon à une distribution d'orientation parfaitement aléatoire des cristallites qui constituent l'échantillon ;

$\left|F_{\mathbf{k}}\right|$ est le facteur de structure (incluant la contribution des agitations thermiques) ;

$\Omega_{i\mathbf{k}}$ décrit la fonction de profil du pic **k** à l'angle de Bragg $2\theta_k$.

La première sommation dans (5.11) porte sur toutes les phases cristallines présentes dans l'échantillon et la seconde sur toutes les réflexions voisines, k_1 à k_2, qui contribuent au $i^{ième}$ pas. La procédure d'affinement consiste à minimiser le résidu M où la sommation porte sur tous les points du diagramme.

$$M = \sum_i w_i \left(y_i - y_{ci} \right)^2 \qquad (5.12)$$

où w_i représente le poids associé à l'intensité y_i au $i^{ème}$ pas de mesure (dans les programmes, il est généralement pris $w_i=1/y_i$).

Dans la méthode d'affinement de Rietveld, il existe des contraintes pour limiter le nombre de paramètres ajustables :

1) Contrainte sur les positions des pics de Bragg qui sont calculées à partir des paramètres de maille ajustables.
2) Contrainte sur la dépendance angulaire des largeurs et forme de raies. Quand le profil de diffraction est modélisé par une fonction de Pseudo-Voigt, Thompson, Cox, Hastings (TCH) [4] ont montré que les largeurs H_G et H_L (liés à H et η par les relations 5.9 et 5.10) variaient différemment avec l'angle de diffraction 2θ :

$$H_G = \left[U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + P / \cos^2 \theta \right]^{1/2} \qquad (5.13)$$

$$\text{et } H_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta + Z \qquad (5.14)$$

En affinement de profil global, U, V, W, P, X, Y et Z sont les paramètres ajustables. On verra au paragraphe 5.5 que certains de ces paramètres peuvent être reliés aux paramètres de microstructure de l'échantillon.

3) Contrainte structurale sur les intensités des pics qui sont calculées d'après les coordonnés (positions) des atomes dans la maille élémentaire, les coordonnées étant les paramètres ajustables.

La méthode de Rietveld est efficace quand les échantillons sont non texturés. Lorsque l'échantillon est faiblement texturé, on peut encore corriger les intensités calculées au travers du facteur de correction O_k (présent dans la relation 5.11) décrit généralement par la fonction de March-Dollase [5]. En cas d'échantillons fortement texturés, on ne peut plus corriger suffisamment les intensités calculées et la méthode de Rietveld n'est plus applicable. On peut cependant encore utiliser la technique d'affinement de profil global lorsque l'information recherchée ne concerne pas les positions atomiques. Dans la méthode de Le Bail [6, 7], dérivée de celle de Rietveld, le profil global est analysé sans référence à un modèle structural (on s'affranchit de la contrainte 3) mais en imposant les contraintes 1 et 2. L'intensité calculée à chaque point i du profil est donnée par :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k \Omega_{ik} \qquad (5.15)$$

où I_k est l'intensité intégrée du k^{ième} pic du diagramme contribuant au pas de mesure i. Ces intensités intégrées sont calculées par itérations successives à partir de la relation suivante :

$$I_k(n+1) = \sum_i I_k(n)\ \Omega_{ik}\ \frac{y_i(n+1) - y_{bi}(n)}{y_{ci}(n) - y_{bi}(n)} \qquad (5.16)$$

Cette relation est dérivée de la formule du calcul des intensités intégrées définie initialement par Rietveld.

En affinement de profil, pour mesurer l'accord entre les diagrammes observé et calculé, on peut calculer le facteur classique de reliabilité :

$$R_{wp} = \left[M \Big/ \sum_i w_i\ y_i^2 \right]^{1/2} \qquad (5.17)$$

où M est le résidu. On peut comparer ce facteur à la valeur attendue $R_{exp} = R_{wp} \Big/ \sqrt{\chi^2}$ où $\chi^2 = M\ /\ (N-P)$ avec N nombre de points de mesure et P nombre de paramètres affinés.

Dans notre étude où les échantillons sont fortement texturés (voir chapitre III, paragraphe 3.3.6), la méthode de Le Bail est bien appropriée, elle nous permet de déterminer les paramètres de la fonction TCH.

5.3. Détermination du profil de l'échantillon f(2θ)

5.3.1. Introduction

On a vu précédemment (5.1) que le profil expérimental était défini comme le produit de convolution des fonctions f et g : $h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) + \text{fond continu}$

Une analyse microstructurale nécessite la connaissance du profil f(2θ) de l'échantillon que l'on ne peut pas mesurer directement. La détermination de f(2θ) passe par la mesure préalable du profil expérimental h(2θ) et instrumental g(2θ), puis par la déconvolution de produit de convolution précédente. Cette déconvolution peut être effectuée relativement simplement par la méthode des « largeurs intégrales », quand on utilise des fonctions analytiques simples (Gaussienne, Lorentzienne ou Pseudo-Voigt) pour modéliser les profils. Nous avons utilisé cette approche au cours de ce travail.

5.3.2. Mesure du profil instrumental g(2θ)

Pour obtenir la courbe de résolution instrumentale g(2θ), il est souvent commode d'utiliser un échantillon de référence qui doit idéalement présenter les caractéristiques suivantes :

- être chimiquement et structuralement bien caractérisé,
- être aisément disponible en quantités suffisantes et reproductibles,
- ne présenter aucun défaut cristallin susceptible de créer un élargissement du profil de diffraction,
- fournir un nombre suffisant de pics de diffraction intenses afin de fournir une fonction instrumentale facilement interpolable.

En l'absence d'un standard certifié disponible commercialement (comme le borure de lanthane LaB_6), on peut utiliser un échantillon soigneusement broyé puis recuit pour éliminer les microcontraintes. On peut citer BaF_2, qui cependant présente l'inconvénient de fournir peu de pics (a = 6.200 Å), ZnO, le grenat de Gadolinium et Gallium $Gd_3Ga_5O_{12}$ ou GGG (a = 12.3836 Å), $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ ou NAC (a = 10.257 Å), In_2O_3 (a = 10.119 Å).

Pour mesurer le profil g(2θ), on peut aussi bien i) utiliser la méthode de décomposition du diagramme (voir 5.2.1) qui consiste à déterminer la position, intensité, largeur H et forme η de tous les pics présents sur le diagramme afin d'obtenir leurs variation en fonction de l'angle 2θ, ou ii) ajuster les paramètres instrumentaux $U^{(g)}$, $V^{(g)}$, $W^{(g)}$, … des relations (5.13) et (5.14) dans une approche par la technique d'affinement du profil global.

Au cours de notre travail, nous avons choisi le NAC comme échantillon de référence et appliqué la méthode de Le Bail (5.2.2). L'affinement, effectué avec le programme WinMprof [8], est montré sur la figure (5.2) avec les facteurs de reliabilité R_{wp}= 21,3 % et R_{exp}=15,1 %.

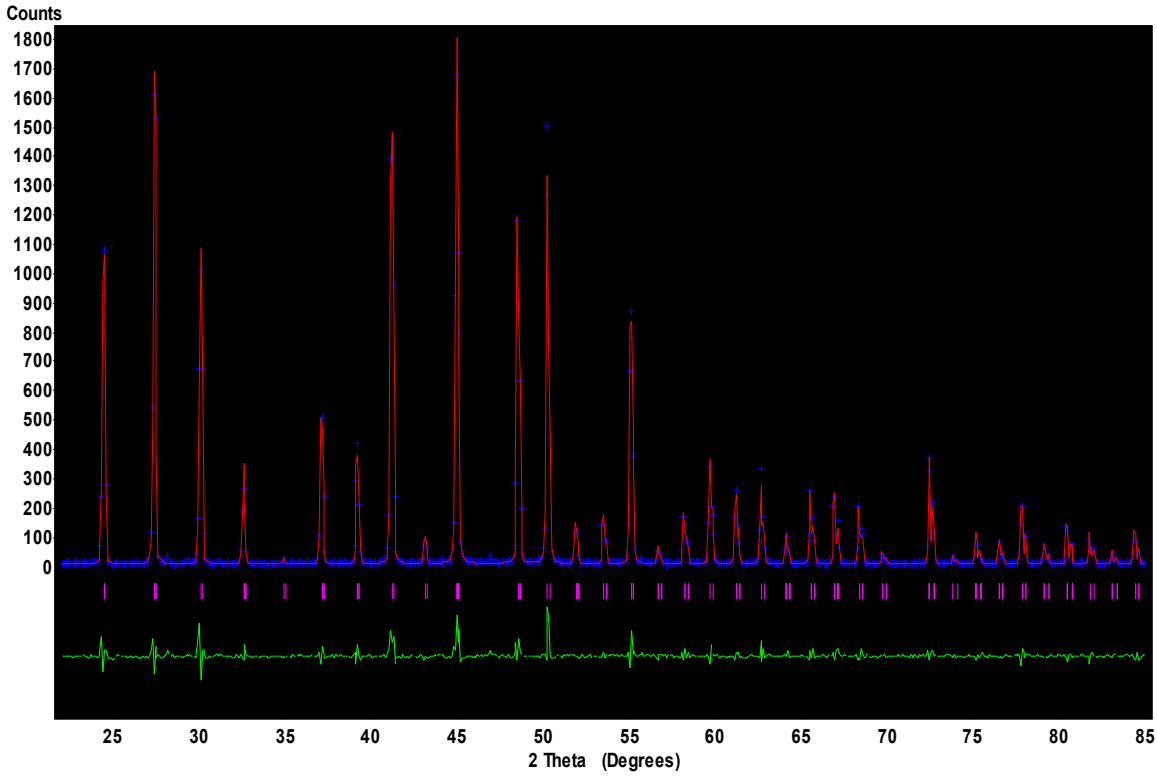


Figure 5.2 : Affinement de type Le Bail pour l'échantillon de référence NAC (diffractomètre Philips X'pert).

Pour le diffractomètre Philips X'pert, dont la divergence des rayons incidents et réfléchis sont tous fixés à 0,25°, nous avons trouvé les paramètres instrumentaux suivants : $U^{(g)} = V^{(g)} = P^{(g)} = X^{(g)} = Z^{(g)} = 0$; $W^{(g)}= 107,11/100^2$ (degré^2) et $Y^{(g)}= 2,7$ (degré).

Pour une position 2θ donnée, on peut alors facilement recalculer les largeurs $H_G^{(g)}(2\theta)$ (5.13) et $H_L^{(g)}(2\theta)$ (5.14), puis en déduire les largeurs intégrales $\beta_G^{(g)}$ et $\beta_L^{(g)}$.

5.3.3. Détermination du profil de l'échantillon f(2θ)

La méthode de déconvolution des largeurs intégrales, encore appelé analyse de Voigt [9], a pour but d'extraire les largeurs intégrales $\beta_L^{(f)}$ et $\beta_G^{(f)}$ (et éventuellement de recalculer la largeur intégrale totale $\beta^{(f)}$) à partir de la mesure des largeurs intégrales lorentzienne et gaussienne des profils expérimental et instrumental. Pour un pic de Bragg de position $2\theta_k$, $\beta_L^{(f)}$ et $\beta_G^{(f)}$ peuvent être obtenus en suivant la démarche méthodologique décrite sur le schéma ci-dessous :

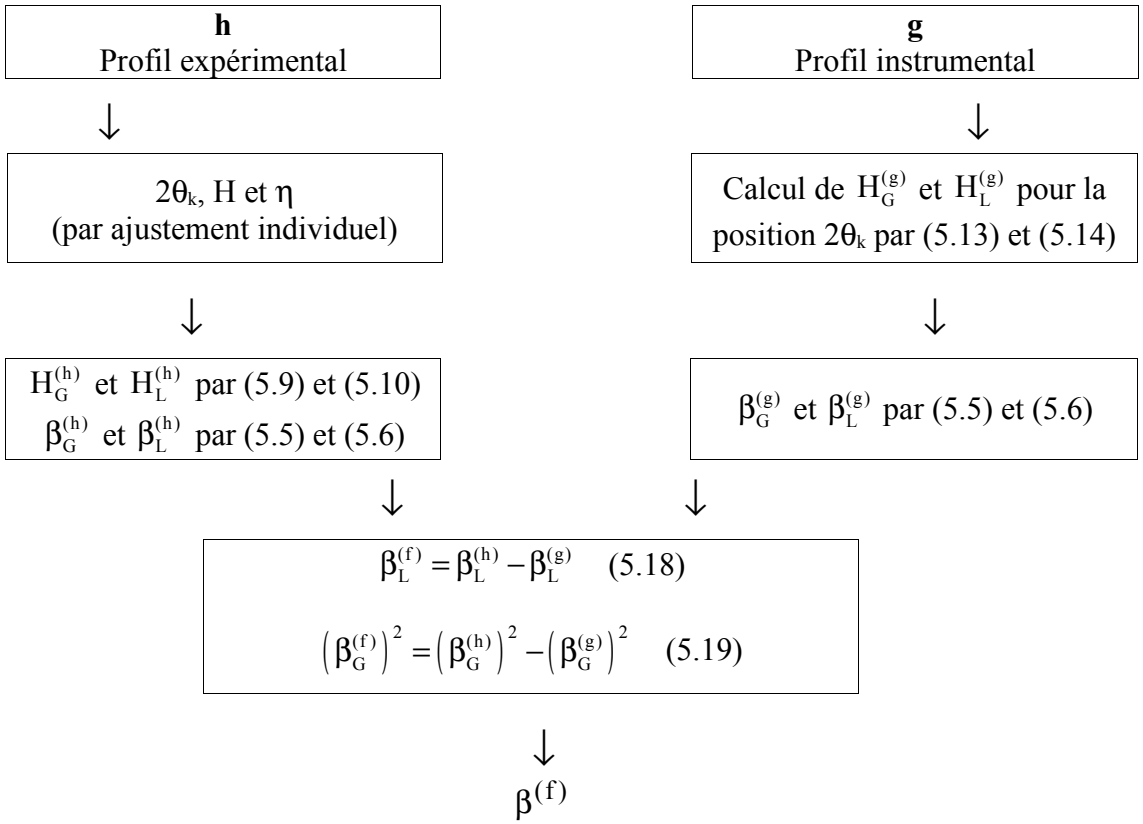


Schéma 5.1 : Procédure de détermination du profil de l'échantillon.

Les deux relations (18 et 19) donnant $\beta_L^{(f)}$ et $\beta_G^{(f)}$ proviennent des propriétés classiques de convolution des fonctions lorentziennes ou gaussiennes. $\beta^{(f)}$ peut être recalculée en utilisant la fonction erreur :

$$\beta^{(f)} = \frac{\beta_G^{(f)}}{\exp(k^2)\left(1 - \mathrm{erf}(k)\right)} \qquad (5.20)$$

où y est le paramètre de Voigt :

$$k = \frac{\beta_L^{(f)}}{\sqrt{\pi}\ \beta_G^{(f)}} \qquad (5.21)$$

ou bien en utilisant l'approximation suivante (Delhez *et al* (1982) [11]) :

$$\beta^{(f)} = \frac{\beta_G^{(f)}}{-0,5.\sqrt{\pi}.\ k + 0,5\sqrt{\pi.\ k^2 + 4} - 0,234.k.\exp(-2,176.k)} \qquad (5.22)$$

Lorsqu'on ne traite pas seulement un pic de Bragg individuel, mais que l'on considère le diagramme de diffraction complet en technique d'affinement de profil, on peut déterminer aisément les paramètres de la fonction TCH caractéristiques de l'échantillon $U^{(f)}$, $V^{(f)}$, $W^{(f)}$,

… En effet, les relations (5.18) et (5.19) de déconvolution, valables pour les largeurs intégrales sont aussi applicables aux largeurs H :

$$H_L^{(f)} = H_L^{(h)} - H_L^{(g)} \tag{5.23}$$

$$\left(H_G^{(f)}\right)^2 = \left(H_G^{(h)}\right)^2 - \left(H_G^{(g)}\right)^2 \tag{5.24}$$

Si l'on regarde la partie lorentzienne : $H_L^{(h)} = X^{(h)}.\tan\theta + Y^{(h)}/\cos\theta + Z^{(h)}$ pour le profil expérimental et $H_L^{(g)} = X^{(g)}.\tan\theta + Y^{(g)}/\cos\theta + Z^{(g)}$ pour le profil instrumental, avec la relation (5.23) on déduit :

$$H_L^{(f)} = \left(X^{(h)} - X^{(g)}\right) tg\theta + \frac{\left(Y^{(h)} - Y^{(g)}\right)}{\cos\theta} + \left(Z^{(h)} - Z^{(g)}\right) = X^{(f)} tg\theta + \frac{Y^{(f)}}{\cos\theta} + Z^{(f)} \tag{5.25}$$

pour le profil de l'échantillon.

Donc $X^{(f)} = X^{(h)} - X^{(g)}$, $Y^{(f)} = Y^{(h)} - Y^{(g)}$ et $Z^{(f)} = Z^{(h)} - Z^{(g)}$.

On peut appliquer le même type de calcul à la partie gaussienne et on obtiendrait :

$U^{(f)} = U^{(h)} - U^{(g)}$, $V^{(f)} = V^{(h)} - V^{(g)}$,…

Les valeurs instrumentales $U^{(g)}$, $V^{(g)}$, $W^{(g)}$,… ont été déterminées à partir de l'affinement en mode Le Bail du diagramme du NAC (voir paragraphe 5.3.2). Les valeurs $U^{(h)}$, $V^{(h)}$, $W^{(h)}$,… peuvent être obtenues en affinant en mode Le Bail les diagrammes expérimentaux enregistrés sur les couches minces. Un exemple est donné sur la figure 5.5 qui représente les diagrammes observé et calculé pour la couche W34 (voir paragraphe 5.6).

5.4. Les imperfections structurales de l'échantillon

La définition de réseau cristallin idéal repose sur le concept d'un environnement identique pour tous les points du réseau réciproque. Ceci est rarement rencontré dans les matériaux réels qui contiennent des imperfections structurales conduisant à une distribution d'intensité autour de chaque point du réseau réciproque. Cet écart à la structure idéale, encore appelé « microstructure » peut influencer profondément les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des matériaux. Il existe deux catégories d'imperfections structurales ou d'effets susceptibles de modifier de façon significative le profil de diffraction $f(2\theta)$: les effets de taille et de distorsion (microdéformation) de réseau.

5.4.1. L'effet de taille

Il est dû à la taille finie T des domaines de diffraction cohérente (ou cristallites) à l'intérieur des particules ou grains. En effet pour de petits cristallites typiquement inférieurs à 1000×λ (Å), on ne peut plus considérer les dimensions du réseau cristallin comme infinies par rapport à la distance entre deux centres diffractant en position adjacente (« relâchement » des conditions de diffraction). Dans ce cas, les points du réseau réciproque ont une taille finie qui dépend de la taille moyenne des domaines cohérents. Cette taille dans l'espace réciproque est la même pour tous les points quelque soit leur distance à l'origine, c'est à dire que Δd^* est constant (on appelle $d^* = 1/d$) (figure 5.3) ; l'effet de taille est donc indépendant de l'ordre de la réflexion.

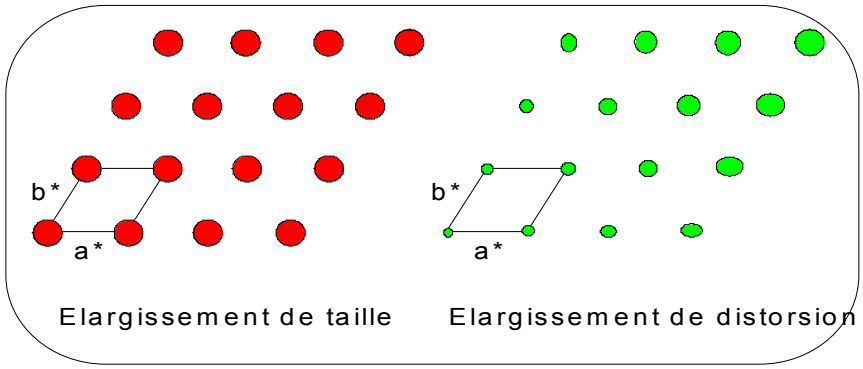


Figure 5.3 : Représentation des élargissements de taille des cristallites et de distorsion dans l'espace réciproque

Δd^* = constante signifie aussi que, dans l'espace direct, $\Delta d / d^2$ est aussi constant. En utilisant la loi de Bragg, on obtient alors la relation :

$$\frac{\Delta d}{d^2} = \text{constante} = \frac{\Delta(2\theta)\cos\theta}{\lambda} \qquad (5.26)$$

La constante dans (5.26) est directement liée à la taille des domaines. L'élargissement total $\pm\,\Delta(2\theta)$, de part et d'autre de la position angulaire 2θ du pic de Bragg, correspond à la largeur intégrale $\beta^{(f)} = 2\,\Delta(2\theta)$ et une analyse détaillée de l'élargissement, due à Scherrer [10], conduit à la formule qui porte son nom :

$$\beta^{(f)} = \frac{K\,\lambda}{T\,\cos\theta}$$

qui montre que l'élargissement $\beta^{(f)}$ dû à la taille des domaines cohérents varie comme l'inverse de $\cos\theta$ dans l'espace 2θ. T est la taille réelle du domaine mesurée dans la direction du vecteur de diffusion (diffraction), donc perpendiculairement aux plans {*hkl*} diffractants et K est la constante de Scherrer, sans dimension, qui dépend de la forme des

cristallites. On verra au paragraphe 5.6 l'expression de la constante de Scherrer pour des cristallites de différentes formes.

Par convention, on prend $T = V^{1/3}$ où V est le volume du cristallite. On fait souvent intervenir la taille apparente $<T>_V$ définie à partir de la relation :

$$T = K <T>_V = V^{1/3}$$

Donc la largeur intégrale s'écrit : $\beta^{(f)} = \dfrac{\lambda}{< T >_V \cos\theta}$

(5.27)

5.4.2. L'effet de distorsion (ou de microdéformations)

Les déformations dans un matériau peuvent produire deux types d'effets sur les diagrammes de diffraction. Si la contrainte appliquée ou résiduelle (forces de compression ou d'étirement) est uniforme, on parle alors de « macrocontrainte ».

Les microdéformations (ou microdistorsions) du réseau cristallin sont générées par la présence d'un champ de microcontrainte dans les cristallites associé à une distribution des forces de compression et/ou d'étirement, dont l'effet est d'élargir le profil du pic de Bragg autour de sa position d'origine. Ces microcontraintes ont plusieurs origines : présence de défauts cristallins (dislocations (source la plus fréquente), lacunes, fautes d'empilement), dilatations ou contractions thermiques, fluctuations locales de composition (gradient) (solutions solides). Les deux effets de taille et de microdéformation provoquent généralement un élargissement symétrique. L'assymétrie observée dans le profil de diffraction est habituellement dû à des effets instrumentaux ou à des gradients importants de composition ou de contrainte. Quelle que soit la cause de la microcontrainte dans le cristallite, l'effet va se traduire par une distribution des distances réticulaires autour de la valeur normale $d_{\mathbf{k}} = d_0$ qui serait obtenue sans contrainte (ou en présence d'une macrocontrainte). Cette distribution va conduire à l'élargissement des pics de diffraction (figure 5.4).

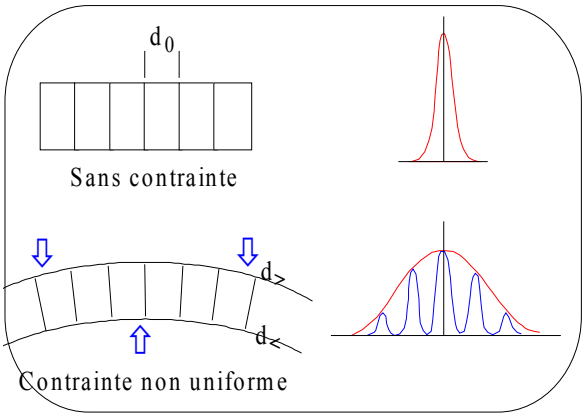


Figure 5.4 : Vue schématique de l'effet provoqué par l'application d'une contrainte non uniforme sur une colonne de cellules définissant une famille de plans réticulaires $\{hkl\}$.
L'effet de la contrainte est de courber la colonne selon un arc. La distance réticulaire moyenne d reste la même que dans le cas sans contrainte (d_0), mais les distances moyennes en bas et en haut de l'arc sont respectivement inférieures et supérieures à la distance moyenne.

Un des modèles, permettant de décrire la distribution des distances inter–réticulaires d d'une famille de plans $\{hkl\}$ donnée, consiste par exemple à supposer que d varie de façon équiprobable entre deux valeurs limites $d - \Delta d$ et $d + \Delta d$. On peut alors quantifier la distorsion en définissant une limite supérieure de déformation $\varepsilon = \Delta d / d$ = constante, mesurée dans la direction normale aux plans. Ce paramètre ε (sans dimension) a été introduit par Stokes et Wilson (1944) [12] et peut être interprété comme la pression s'exerçant perpendiculairement aux plans diffractants $\{hkl\}$ dont la distance aurait varié de $\pm \Delta d$.

Comme $\Delta d / d = \Delta d^* / d^*$, l'effet de ces distorsions sur les points du réseau réciproque croît avec la distance à l'origine (figure 5.3) donc avec l'ordre de la réflexion, contrairement à l'effet de taille qui lui est indépendant de l'ordre. Cette caractéristique permet de séparer les deux contributions. Le paramètre ε peut être relié à la largeur intégrale en prenant la différentielle logarithmique de la loi de Bragg :

$$\frac{\Delta d}{d} = \varepsilon = \frac{\Delta(\theta)}{\tan\theta} \qquad (5.28)$$

ce qui donne pour l'élargissement de déformation $\beta^{(f)} = 2.\Delta(2\theta)$:

$$\beta^{(f)} = 4.\varepsilon.\tan\theta \qquad (5.29)$$

La valeur du paramètre de déformation dépend du modèle choisi pour décrire le champ de microcontrainte. Dans l'hypothèse précédente de variations équiprobables $\pm \Delta d$, on obtient la limite supérieure de déformation. Si maintenant on considère un modèle où

la distribution de déformations est gaussienne et définie par une déformation moyenne $\varepsilon_{RMS} = < e^2 >^{1/2}$ (RMS : *Root Mean Square*), on peut alors montrer que :

$$\beta^{(f)} = 2\ (2\pi)^{1/2} < e^2 >^{1/2}\ \tan\theta \qquad (5.30)$$

Dans ce cas, ε_{RMS} et ε sont liés par la relation : $\varepsilon_{RMS} = (2/\pi)^{1/2}.\varepsilon$ (5.31)

5.5. Méthodes d'analyse des effets de taille et de microdéformation

5.5.1. Introduction

Il existe différentes méthodes d'analyse pour extraire les paramètres microstructuraux. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des largeurs intégrales établie par Klug et Alexander en 1974 [13] qui est plus aisée à mettre en œuvre que la méthode de Warren-Averbach [14] ou celle dite de la « double-Voigt » [28]. Dans la méthode des largeurs intégrales, les effets de taille et de microdéformations sont modélisés par des fonctions analytiques simples : gaussienne et/ou lorentzienne. L'analyse peut être effectuée en utilisant une ou quelques réflexions du diagramme (voir 5.5.2 et 5.5.3). Les pics de Bragg sont alors traités individuellement selon la procédure décrite au paragraphe 5.2.1. On peut également utiliser la technique d'affinement du profil global (paragraphe 5.2.2).

5.5.2. Méthode de la raie unique

Elle est utilisée quand seul le premier ordre d'une famille de réflexions est accessible (cas par exemple des matériaux extrêmement déformés). Comme un seul pic est disponible, les deux effets de taille et de déformation ne peuvent être séparés. Des contraintes sont donc appliquées : on considère généralement que les effets de taille et de déformation provoquent respectivement un élargissement lorentzien et gaussien, ce qui est fréquemment observé expérimentalement. Dans l'étude des couches de ZrO_2, nous serons amenés à utiliser cette méthode.

La taille apparente des cristallites $< T >_V$ et le coefficient de distorsion ε (microdéformation) sont obtenus à partir des relations (5.27) et (5.29) :

$$< T >_V = \frac{\lambda}{\beta_L^{(f)}\ \cos\theta} \quad \text{et } \varepsilon = \frac{\beta_G^{(f)}}{4\ \tan\theta} \qquad (5.27') \text{ et } (5.29')$$

5.5.3. Méthode des raies multiples : hypothèse Cauchy-Gauss

Cette méthode nécessite au moins deux ordres de réflexions d'une même famille de plans réticulaires. Cette méthode fait l'hypothèse que les élargissements sont de type lorentzien pour l'effet de taille et gaussien pour l'effet de distorsion. Halder et Wagner [15] ont montré que la largeur intégrale d'une fonction de Voigt peut être approximée à partir de la largeur intégrale β_L et β_G de ses composantes lorentzienne et gaussienne par l'expression :

$$\frac{\beta_L}{\beta} = 1 - \left(\frac{\beta_G}{\beta}\right)^2 \qquad (5.32)$$

En combinant les relations précédentes (5.19') et (5.23'), on obtient la relation de HWL :

$$\left(\frac{\beta^{(f)}}{tg\theta}\right)^2 = \frac{\lambda}{<T>_V}\frac{\beta^{(f)}}{\sin\theta\, tg\theta} + 16.\varepsilon^2 \qquad (5.33)$$

Cette relation a été utilisée par Tomas [16] (voir chapitre I, 1.2.4.2).

5.5.4. Technique d'affinement du profil global

On a vu (paragraphe 5.3.3 de la détermination du profil échantillon) qu'en utilisant la méthode d'affinement de Le Bail, on pouvait obtenir les paramètres de la fonction TCH caractéristiques de l'échantillon avec :

$H_L^{(f)} = Y^{(f)}/\cos\theta$ et $H_G^{(f)} = \left[U^{(f)}\tan^2\theta\right]^{1/2}$

Les affinements sont présentés dans le paragraphe qui suit (5.6).

5.6. Résultats d'affinements et de calculs – Etude microstructurale

Affinements de profil en mode Le Bail

Deux séries de couches en fonction de la température du substrat et de la durée de dépôt ont été étudiées. Tous les affinements ont été réalisés avec le programme WinMProf en mode Le Bail dont nous avons utilisé l'option multiphases. En effet, la présence des phases q et m de ZrO_2 ainsi que le zircalloy-4 est observée sur chaque diagramme expérimental. Les paramètres affinés sont les paramètres de maille et les paramètres de la fonction TCH (5.13) et (5.14) caractéristiques de l'échantillon. Ces derniers ont été déterminés selon le protocole décrit au paragraphe 5.3.3. Pour éviter la divergence dans les

affinements, nous avons été contraints d'imposer les mêmes paramètres de la fonction TCH aux phases q et m de ZrO_2. Un exemple d'affinement sur la couche W34 est montré sur la figure 5.5 :

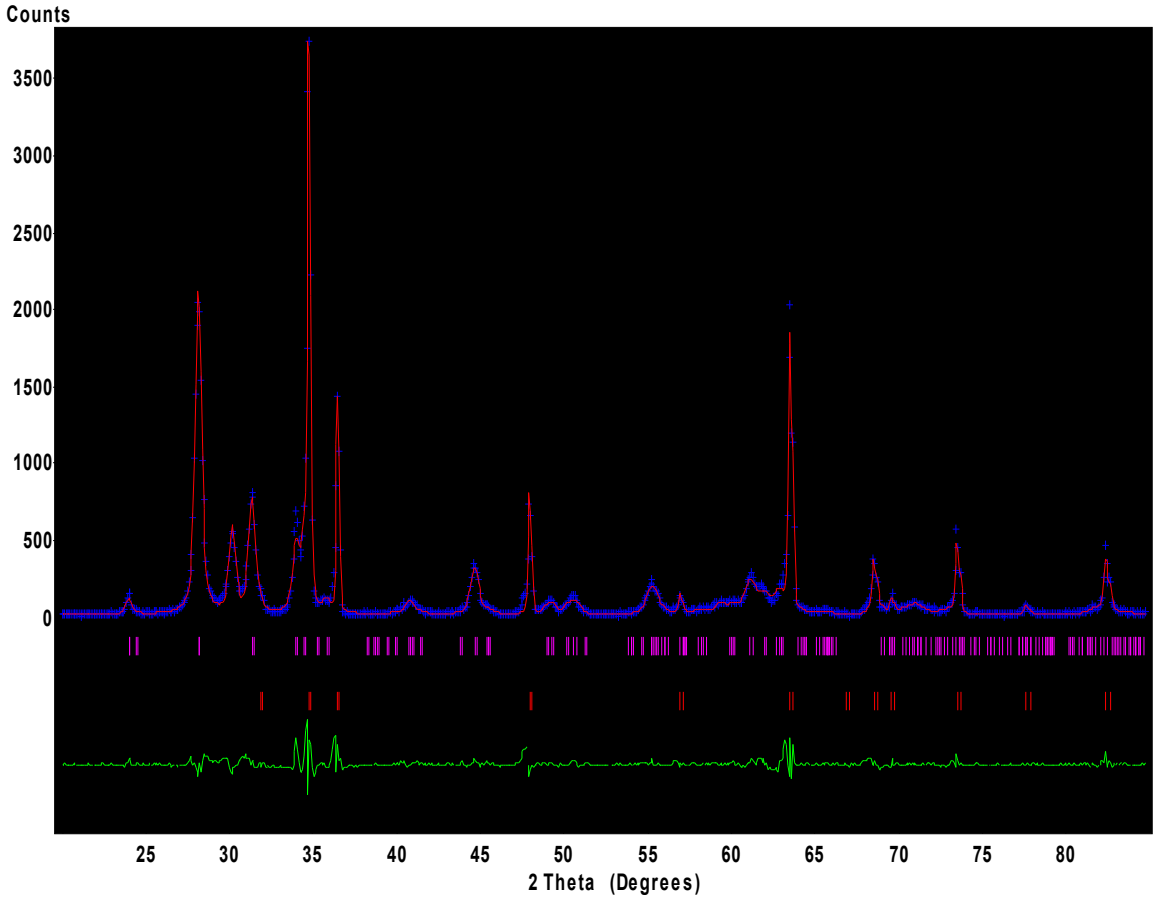


Figure 5.5 : Diagrammes observé, calculé et différence sur la couche W34. Les trois lignes des pics de Bragg sont associées aux phases m-ZrO_2 (haut), q- ZrO_2 (milieu) et Zircalloy-4 (bas).

A l'issue des affinements, on peut tirer les conclusions suivantes :

- La qualité satisfaisante des affinements montre que l'élargissement de taille et de microdéformation est sensiblement isotrope ;
- Dans tous les affinements, seuls les paramètres $U^{(f)}$ et $Y^{(f)}$ ont des valeurs non nulles. D'après le paragraphe 5.5.2, l'effet de microdéformation provoque un élargissement gaussien et l'effet de taille un élargissement lorentzien.

Les mêmes valeurs pour les paramètres $U^{(f)}$ et $Y^{(f)}$ ont été utilisés pour les phases q et m. Cependant en regardant plus attentivement les affinements dans le domaine angulaire de 22 à 36° en 2θ, on remarque une légère anisotropie des largeurs et formes de raies de phases q et m (figure 5.6.a). On ne peut pas tenir compte de cette anisotropie dans

l'affinement de profil global avec WinMProf car, si on décorrèle les paramètres de largeur, on obtient une divergence dans les affinements.

On a donc choisi de faire une étude plus précise dans ce domaine angulaire restreint en traitant les pics individuellement. Dans ce domaine angulaire se trouvent notamment les trois réflexions m($11\bar{1}$), q(101) et m(111) (figure 5.6.a). Notons que dans la plupart des cas, seules ces trois réflexions sont exploitables.

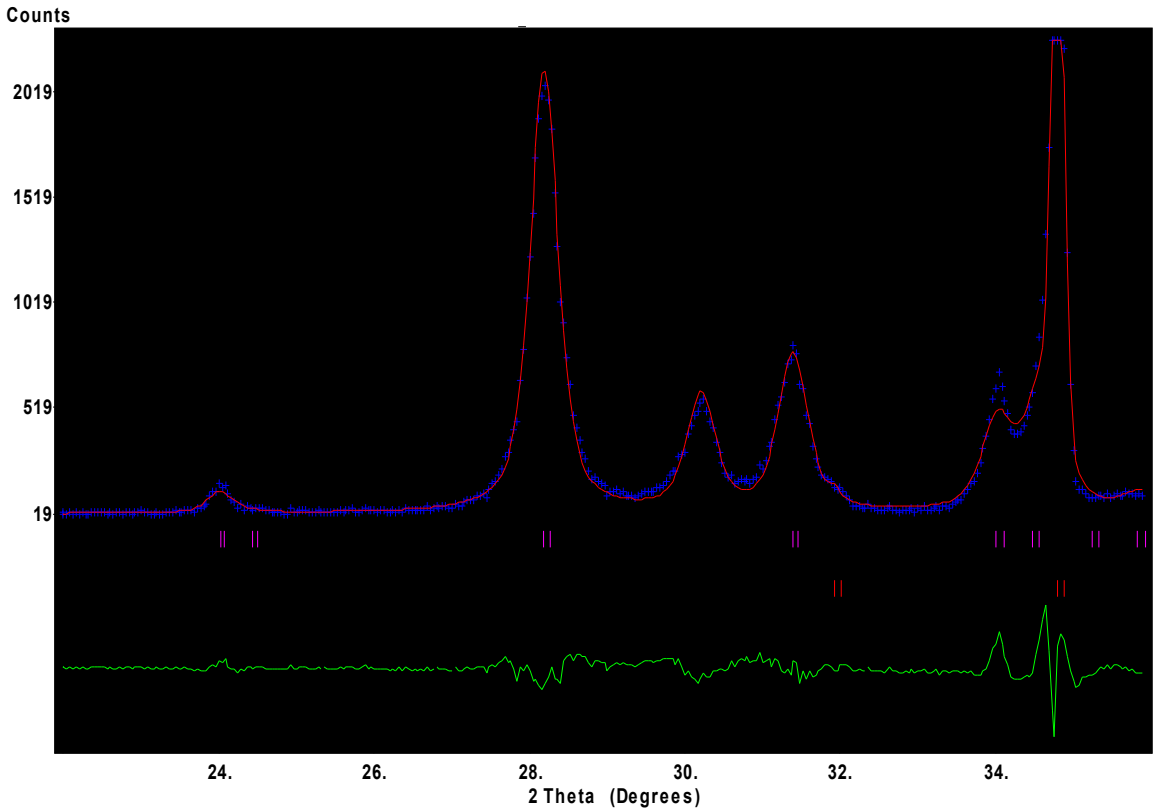


Figure 5.6.a : Diagrammes observé, calculé avec WinMProf et différence sur la couche W34 de 22 à 36° en 2θ.

Un programme que nous avons créé sur Excel, en utilisant le solveur, a été utilisé. L'utilisation de ce programme permet : i) d'ajuster jusqu'à 9 pics simultanément ; ii) d'appliquer facilement des contraintes pour les paramètres affinés. Par exemple, afin de limiter le nombre de paramètres, nous avons systématiquement imposé le même paramètre de mélange pour les deux raies de phase monoclinique et les trois raies du substrat en zirconium. Le profil expérimental h(2θ) a été modélisé par la fonction Pseudo-Voigt (5.7). La forme (paramètre de mélange η) et largeur H (FWHM) des pics ont été trouvées par affinement des diagrammes expérimentaux. Un exemple d'affinement du diagramme de la même couche W34 est donné dans la figure 5.6.b.

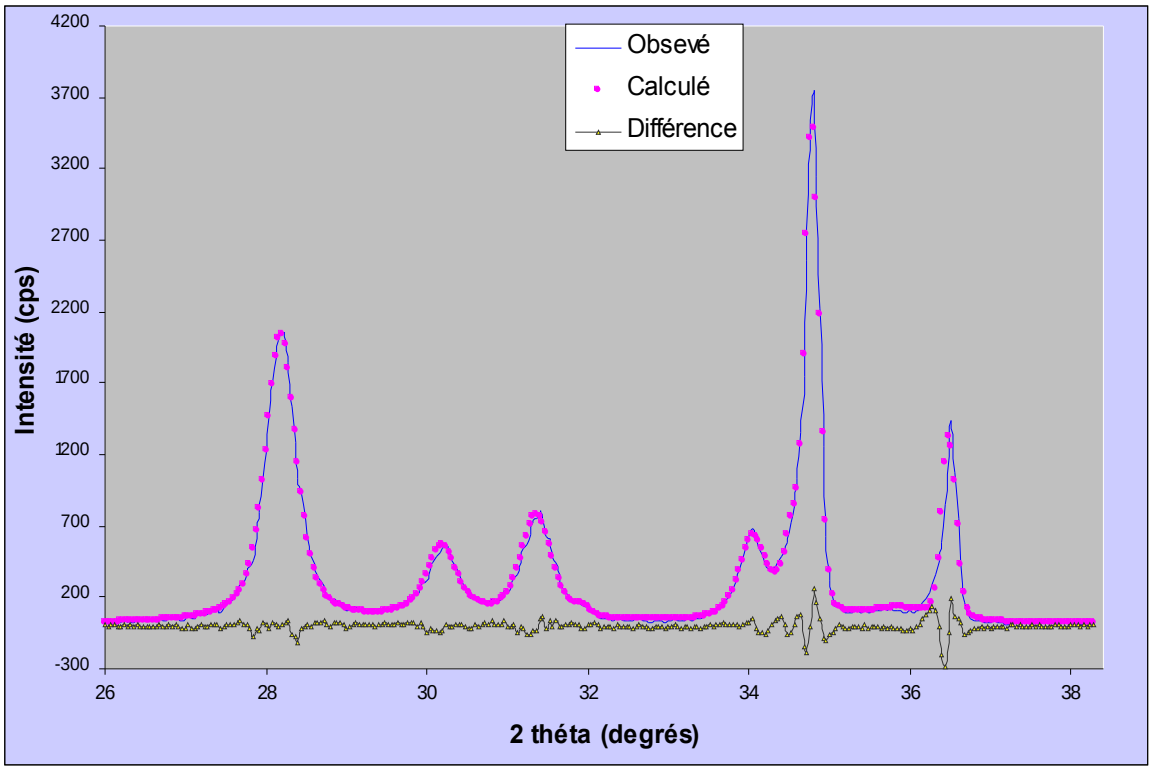


Figure 5.6.b : Diagrammes observé, calculé avec Excel et différence sur la couche W34 de 22 à 36° en 2θ.

Les résultats des affinements pour les deux séries de couches sont reportés dans les tableaux 5.1 et 5.2 et les figures 5.7 et 5.8.

Les figures 5.7.a et 5.8.a nous montrent que la forme des pics est quasiment lorentzienne pour la phase quadratique. Par ailleurs, la figure 5.7.b nous montre que les largeurs intégrales ont des valeurs qui diminuent quand la température de dépôt augmente. Donc, plus la température est élevée, mieux les couches sont cristallisées. Par contre la figure 5.8.b nous montre que la cristallisation ne dépend pas de l'épaisseur de dépôt.

Ech.	**Temp. (K)**	**Raie** $q(101)$				**Raie** $m(1\bar{1}1)$				**Raie** $m(111)$			
		Pos. (deg)	**Int. Intégr.**	**H (deg)**	η	**Pos. (deg)**	**Int. Integr.**	**H (deg)**	η	**Pos. (deg)**	**Int. Integr.**	**H (deg)**	η
W28	**313**	30,21	159	0,635	0,960	x	0	x	x	x	0	x	x
W5	**423**	30,10	262	0,630	0,930	28,14	50	0,6	0,55	x	0	x	x
W9	**573**	30,04	125	0,700	0,940	28,00	38	0,570	0,650	x	0	x	x
W11	673	30,06	179	0,630	0,940	28,15	130	0,592	0,607	31,33	15	0,567	0,607
W12	**773**	30,05	249	0,609	0,934	28,11	179	0,547	0,55	31,38	23	0,444	0,55
W47	**873**	30,11	126	0,522	0,877	28,15	162	0,487	0,516	31,42	15	0,456	0,516
W22	**973**	30,04	76	0,602	0,913	28,17	47	0,479	0,562	31,35	12	0,444	0,562
W51	**1073**	30,10	45	0,362	0,901	28,18	114	0,344	0,525	31,38	12	0,284	0,525

Tableau 5.1 : Résultats d'affinement de profils expérimentaux pour la série de couches déposées à différentes températures. (Ech.) désigne « échantillon », (Temp.) désigne « température » de dépôt, (Pos.) désigne « position » en 2θ du pic et (Int. Intégr.) désigne « intensité intégrée » du pic.

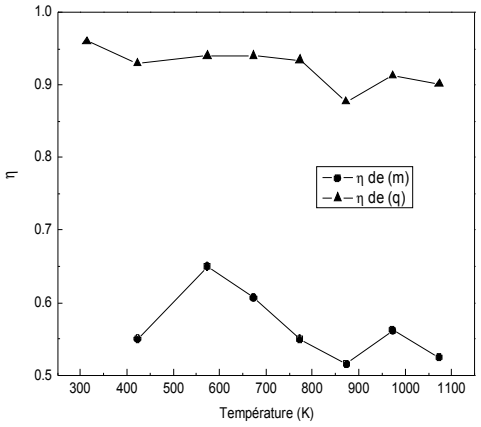


Figure 5.7.a : Paramètres de forme η en fonction de la température de dépôt.

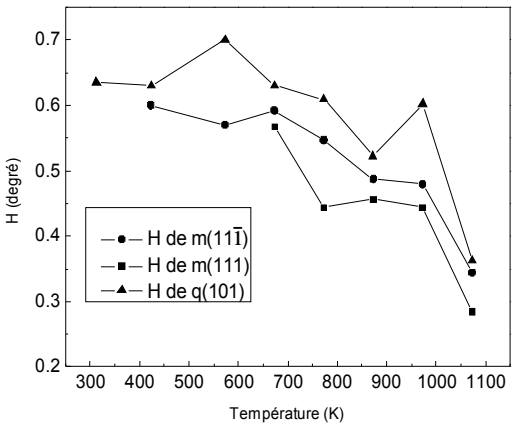


Figure 5.7.b : Largeurs des pics H en fonction de la température de dépôt.

Ech.	Epais. (Å)	Raie q(101)				Raie m(11$\bar{1}$)				Raie m(111)			
		Pos. (deg)	Int. Intégr.	H (deg)	η	Pos. (deg)	Int. Integr.	H (deg)	η	Pos. (deg)	Int. Integr.	H (deg)	η
W21	**160**	29,995	64	0,773	0,800	28,148	94	0,5	0,6	x	0	x	x
W25	**1120**	30,072	436	0,577	0,857	28,140	578	0,489	0,500	31,383	60	0,466	0,500
W47	**1340**	30,108	126	0,522	0,877	28,146	162	0,487	0,516	31,423	15	0,456	0,516
W26	**5000**	30,114	530	0,517	0,910	28,160	866	0,474	0,618	31,372	178	0,402	0,618
W54	**10000**	30,114	499	0,536	0,899	28,167	1120	0,447	0,715	31,345	287	0,413	0,715
W20	**15000**	30,194	1889	0,417	0,950	28,180	4055	0,438	0,703	31,344	1442	0,426	0,703
W34	**20000**	30,173	246	0,450	0,940	28,168	847	0,447	0,711	31,341	316	0,451	0,711
W69	**30000**	30,148	717	0,389	0,933	28,187	622	0,484	0,730	31,332	236	0,474	0,730

Tableau 5.2 : Résultats des affinements de profils expérimentaux pour la série de couches de différentes épaisseurs. (Epais.) désigne « épaisseur » de couche.

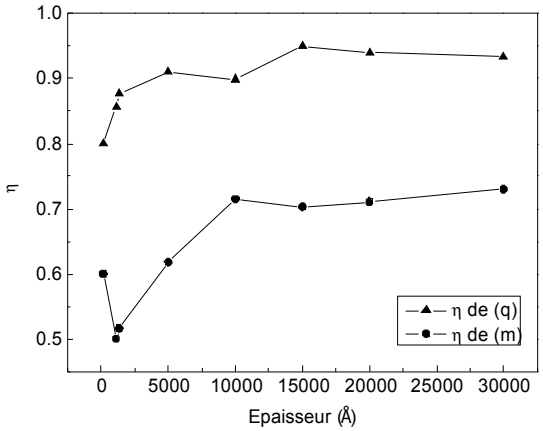


Figure 5.8.a : Paramètres de forme η en fonction de l'épaisseur de couches.

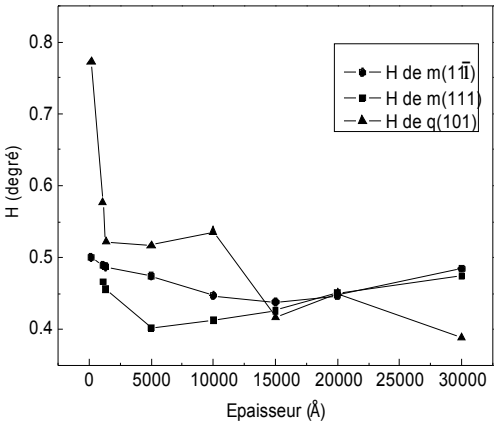


Figure 5.8.b : Largeurs des pics H en fonction de l'épaisseur de couches.

Le profil de l'échantillon f(2θ) a été ensuite déterminé par la méthode des largeurs intégrales selon la procédure décrite sur le schéma 5.1. Les largeurs intégrales du profil de l'échantillon pour les deux séries de couches sont présentées dans les tableaux 5.3 et 5.4.

La taille apparente (*average size*) des cristallites $<T>_V$ et le coefficient de microdéformation ε des couches ont été calculés par la méthode de la raie unique :

$$<T>_V = \frac{\lambda}{\beta_L^{(f)}.\cos\theta} \text{ et } \varepsilon = \frac{\beta_G^{(f)}}{4.\tan\theta}$$

en gardant les hypothèses obtenues à partir des affinements de profil global, à savoir que les effets de taille et de microdéformation sont respectivement reliés à des élargissements de type lorentzien et gaussien. Les résultats de calculs sont reportés dans les tableaux 5.5 et 5.6 et présentés sur les figures 5.9 et 5.10.

Echantillon	**Epaisseur (Å)**	**Raie** $q(101)$		**Raie** $m(11\bar{1})$		**Raie** $m(111)$	
		β_G **(rad)**	β_L **(rad)**	β_G **(rad)**	β_L **(rad)**	β_G **(rad)**	β_L **(rad)**
W21	**160**	0,00676	0,0152	0,00590	0,00662	0,00590	0,00660
W25	**1120**	0,00406	0,0122	0,00642	0,00513	0,00608	0,00483
W47	**1340**	0,00326	0,0113	0,00628	0,00531	0,00585	0,00491
W26	**5000**	0,00258	0,0118	0,00544	0,00649	0,00449	0,00537
W54	**10000**	0,00297	0,0120	0,00437	0,00732	0,00398	0,00670
W20	**15000**	0,00032	0,0099	0,00436	0,00701	0,00422	0,00678
W34	**20000**	0,00126	0,0106	0,00440	0,00726	0,00446	0,00733
W69	**30000**	0,00086	0,0090	0,00467	0,00822	0,00456	0,00802

Echantillon	**Température (K)**	**Raie** $q(101)$		**Raie** $m(11\bar{1})$		**Raie** $m(111)$	
		$T_{<V>}$ **(Å)**	ε	$T_{<V>}$ **(Å)**	ε	$T_{<V>}$ **(Å)**	ε
W28	**313**	102	0,00169	x	x	x	x
W5	**423**	107	0,00269	219	0,00760	x	x
W9	**573**	94	0,00281	188	0,00641	x	x

W11	**673**	105	0,00241	197	0,00702	208	0,00599
W12	**773**	110	0,00246	242	0,00688	310	0,00488
W47	**873**	141	0,00303	299	0,00626	326	0,00520
W22	**973**	115	0,00295	273	0,00586	301	0,00482
W51	**1073**	202	0,00128	437	0,00417	560	0,00293

Tableau 5.5 : Taille apparente des cristallites ($T_{<V>}$) et coefficient de microdéformation (ε) calculés pour la série de couches déposées en fonction de la température de dépôt.

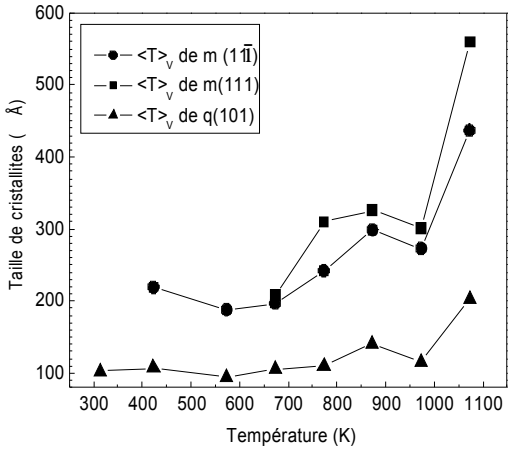


Figure 5.9.a : Taille des cristallites, $T_{<V>}$, en fonction de la température de dépôt.

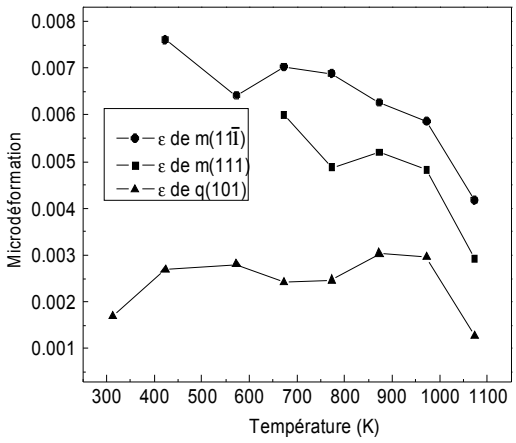


Figure 5.9.b : Microdéformation (ε) en fonction de la température de dépôt.

Les figures 5.9.a et 5.10.a nous montrent que, pour chaque température de dépôt ou pour chaque épaisseur de couches, il existe deux distributions de taille des cristallites nettement différentes pour les deux phases q et m. De plus, ces figure nous prouvent que la taille des cristallites quadratique augmente en fonction de la température de dépôt et l'épaisseur des couches. Cette augmentation peut être liée à la diminution du taux de phase quadratique observée précédemment (voir chapitre IV).

L'hypothèse que nous avions émise dans l'étude de taux de phase quadratique en fonction de la température de dépôt (chapitre IV) semble justifiée, à savoir que la taille des cristallites liées à la phase quadratique est plus petite (< 20 nm) que celle de la phase monoclinique (> 20 nm). Nous confirmerons cette hypothèse dans le paragraphe 5.8 en appliquant des modèles de forme de cristallites.

Echantillon	**Epaisseur (Å)**	**Raie** $q(101)$		**Raie** $m(1\bar{1}1)$		**Raie** $m(111)$	
		$T_{<V>}$ (Å)	ε	**$T_{<V>}$ (Å)**	ε	**$T_{<V>}$ (Å)**	ε
W21	**160**	105	0,00631	240	0,00589	x	x
W25	**1120**	131	0,00378	309	0,00640	331	0,00541
W47	**1340**	141	0,00303	299	0,00626	326	0,00520

W26	**5000**	136	0,00240	245	0,00542	298	0,00400
W54	**10000**	133	0,00276	217	0,00436	239	0,00354
W20	**15000**	161	0,00030	227	0,00434	236	0,00376
W34	**20000**	151	0,00117	219	0,00439	218	0,00397
W69	**30000**	178	0,00080	193	0,00465	200	0,00406

Tableau 5.6 : Taille apparente des cristallites ($T_{<V>}$) et coefficient de microdéformation (ε) calculés pour la série de couche en fonction de l'épaisseur.

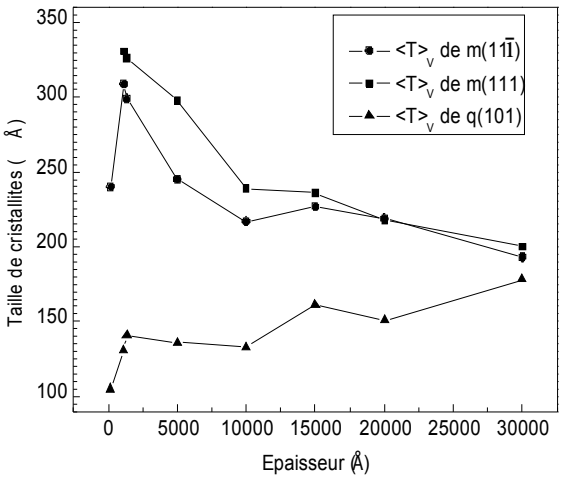


Figure 5.10.a : Taille des cristallites, $T_{<V>}$, en fonction de l'épaisseur de dépôt.

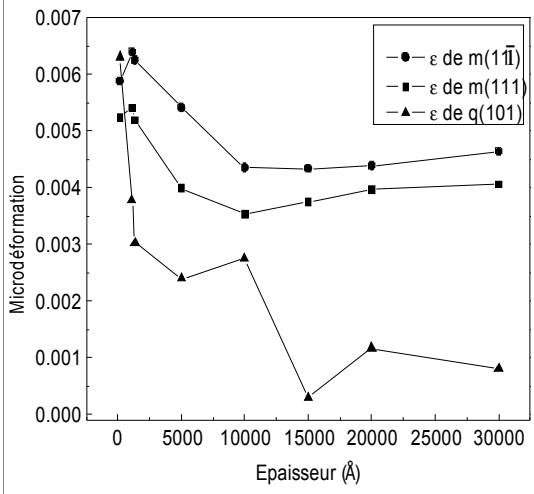


Figure 5.10.b : Microdéformation (ε) en fonction de l'épaisseur de dépôt.

5.7. Etudes de microdéformation et de microcontrainte des couches

En utilisant la relation (5.34) ci-dessous, nous pouvons calculer la microcontrainte σ dans les couches [17-18] :

$$\sigma = -\frac{E}{\gamma}\frac{d-d_0}{d_0} \tag{5.34}$$

où E = 170 GPa est le module d'Young de la zircone, γ = 0,28 est le coefficient de Poisson et $\frac{d-d_0}{d_0} = \varepsilon$ est le coefficient de microdéformation. d et d_0 sont respectivement la distance réticulaire avec et sans déformation.

$$\text{Ici } \varepsilon = \frac{d-d_0}{d_0} = \frac{\Delta d}{d_0} > 0$$

D'où les contraintes des couches σ sont toutes négatives. C'est-à-dire, nos couches subissent un champ de contrainte de compression. Les résultats de calcul de σ sont reportés dans le tableau 5.7 et présentés sur les figures 5.11.a et 5.11.b.

La figure 5.11.a nous montre que la microcontrainte de la phase monoclinique diminue nettement en fonction de la température de dépôt. Tandis que celle de phase quadratique reste stable (sauf à 40 et 800°C). La figure 5.11.b nous montre que les deux phases subissent une forte contrainte de compression pour les couches les plus minces. La contrainte de deux phases diminue rapidement en fonction de l'épaisseur pour ensuite rester stable à partir de 1 μm (10000 Å) pour la phase monoclinique et atteindre à une valeur proche de -0,5 GPa pour la phase quadratique. Ici, on peut conclure que la contrainte de phase quadratique dépend peu de température de dépôt (dans la gamme de température dans ce travail) mais fortement de l'épaisseur de la couche.

D'après H. J. Beie *et al* [19] et J. Godlewski [20], la forte contrainte de compression (σ de l'ordre de 2 GPa) que subissent les cristallites quadratiques, localisées près de l'interface film-métal, de zircone formés par l'oxydation du Zircalloy est responsable de la stabilisation de cette phase. Il semble, dans notre cas, que la forte contrainte de compression ($\sigma > 2$ GPa) que subissent les cristallites en phase quadratique dans les couches très minces est aussi responsable de la stabilisation de cette phase.

De plus, on voit bien sur la figure 5.11.b une relaxation de contraintes des couches en fonction de l'épaisseur. Cette relaxation peut être liée fortement à la diminution du taux de phase quadratique observé pour la même série de couches (voir chapitre IV).

Microcontrainte pour la série en fonction de la température				**Microcontrainte pour la série en fonction de l'épaisseur**			
Echantillon	**σ (GPa)**			**Echantillon**	**σ (GPa)**		
	Raie $q(101)$	**Raie** $m(1\bar{1}1)$	**Raie** $m(111)$		**Raie** $q(101)$	**Raie** $m(1\bar{1}1)$	**Raie** $m(111)$
W28	-1,028	x	x	**W21**	-3,831	-3,575	x
W5	-1,634	-4,617	x	**W25**	-2,296	-3,886	-3,286
W9	-1,707	-3,891	x	**W47**	-1,838	-3,802	-3,155
W11	-1,461	-4,260	-3,638	**W26**	-1,456	-3,293	-2,429
W12	-1,496	-4,177	-2,960	**W54**	-1,678	-2,646	-2,151
W47	-1,838	-3,802	-3,155	**W20**	-0,182	-2,636	-2,283
W22	-1,789	-3,560	-2,926	**W34**	-0,723	-2,664	-2,412
W51	-0,778	-2,529	-1,777	**W69**	-0,486	-2,823	-2,465

Tableau 5.7 : Microcontrainte (σ) en fonction de la température de substrat et de l'épaisseur de dépôt.

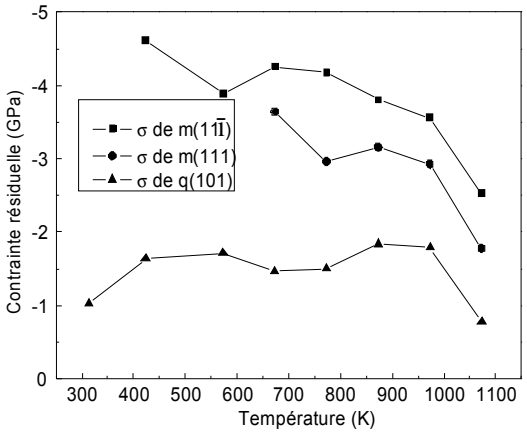


Figure 5.11.a : Microcontrainte (σ) en fonction de la température de dépôt.

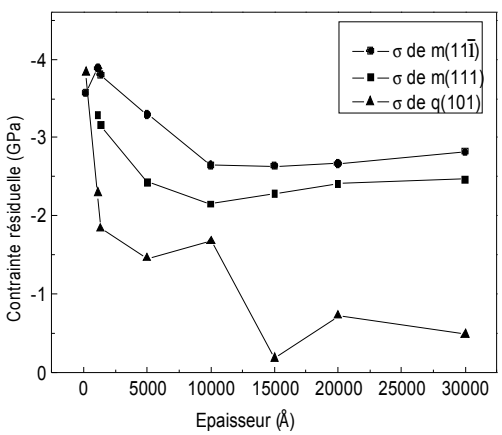


Figure 5.11.b : Microcontrainte (σ) en fonction de l'épaisseur de dépôt.

5.8. Etude de taille des cristallites

Dans le chapitre IV, nous avons vu qu'à basse température de dépôt (40°C), la couche mince de zircone existait entièrement sous la symétrie quadratique et que le taux de cette phase diminuait en fonction de la température. Nous avons fait l'hypothèse que la phase quadratique existait sous forme des nanoparticules. Selon R. C. Garvie [21] et plusieurs autres auteurs [22–26], à température et pression ambiantes, la zircone quadratique pure peut être stabilisée si la taille des cristallites est inférieure à une taille critique (< 20 nm). Nous allons essayer de justifier cette hypothèse.

Pour cela nous allons utiliser et appliquer deux modèles de formes de cristallites qui permettent de relier la taille apparente $< T >_V$, calculée précédemment, avec la dimension réelle (diamètre, épaisseur, …) des cristallites.

5.8.1. Modèle sphérique des cristallites

Supposons que les cristallites prennent la forme d'une sphère. D'après l'équation de Scherrer, la taille des cristallites mesurée et calculée est :

$$< T >_V = \frac{\lambda}{\beta_L^{(f)} \cos\theta}$$

La taille réelle observée est par définition :

$$T = K <T>_V = V^{1/3}$$

où V est le volume du cristallite, et $K = \frac{4}{3}\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3}$ est la constante de Scherrer pour une sphère. Pour une sphère de rayon R = D/2, on a :

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6}D^3$$

on obtient alors : $T = K < T >_V = \frac{4}{3}\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} < T >_V = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} D$

$$\text{d'où } D = \frac{4}{3} < T >_V \qquad (5.36)$$

Notons que l'application de ce modèle pour les cristallites en phase monoclinique n'est pas possible. En effet, nous avons vu que l'élargissement des Pics de Bragg pour la phase monoclinique n'est pas isotrope, ce qui signifie que la forme des cristallites en phase monoclinique n'est pas isotrope. A ce stade nous limitons l'application de ce modèle seulement aux cristallites quadratiques. Pour lesquels nous n'avons que la raie q(101) comme donnée.

Depuis longtemps, Garvie [21] a défini la taille critique comme une dimension limite pour les cristallites de la zircone, en dessous de laquelle la zircone se trouve sous la symétrie quadratique et au dessus de laquelle elle se trouve sous la symétrie monoclinique. Cette taille critique dépend de la température de préparation [27] et peut s'exprimer par :

$$D_{Cr} = 20\frac{3,79}{(1 - T/T_b)} \qquad (5.37)$$

où : D_{Cr} en Å est le diamètre de cristallite ;

T en K est la température de préparation ;

et T_b en K est la température de transition de phase, ici T_b= 1448 K.

Dans le tableau 5.7, nous avons regroupé les diamètres D (calculés ration (5.36)), la taille critique, et nous avons également reporté les <T>v des cristallites monocliniques dans sur les figures 5.12.a et 5.12.b.

Echantillon (1)	**D de q(101) (Å)**	**Taille critique (Å)**	**Echantillon (2)**	**D de q(101) (Å)**	**Taille critique (Å)**
W28	136	96,7	**W21**	140	191
W5	142,7	107,1	**W25**	175	191
W9	125,3	125,4	**W47**	188	191
W11	140	141,6	**W26**	181	191
W12	146,7	162,6	**W54**	177	191
W47	188	190,9	**W20**	215	191
W22	153,3	231,1	**W34**	201	191

W51	269,3	292,7	**W69**	237	191

Tableau 5.7 : Diamètre D des cristallites quadratiques, supposés sphériques, pour deux séries de couches en fonction de la température (1) et de l'épaisseur (2) en comparant avec la taille critique de zircone.

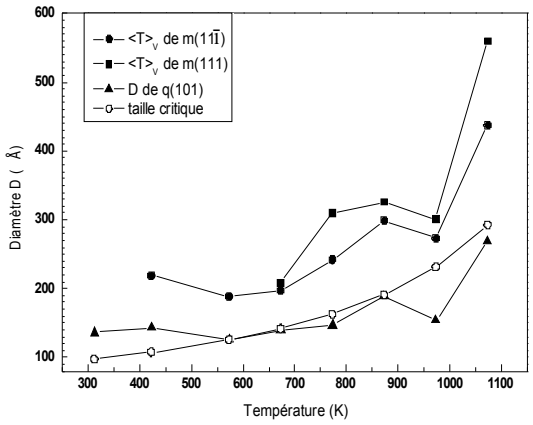


Figure 5.12.a : Taille réelle D des cristallites quadratiques selon le modèle sphérique, en comparant avec la taille apparente des cristallites monoclinique et la taille critique, pour la série en fonction de la température de dépôt.

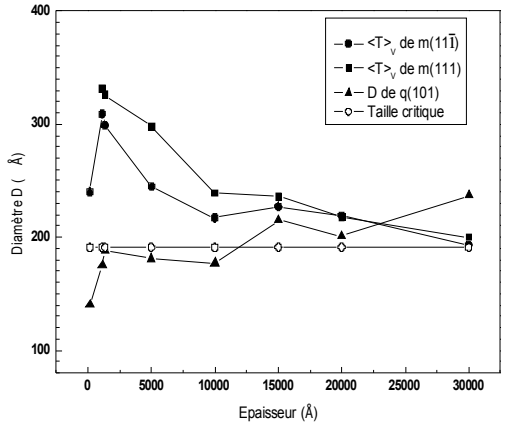


Figure 5.12.b : Taille réelle D des cristallites quadratiques selon le modèle sphérique, en comparant avec la taille apparente $\langle T \rangle_V$ des cristallites monoclinique et la taille critique, pour la série en fonction de l'épaisseur de dépôt.

Les figures 5.12.a et 5.12.b nous montrent que le diamètre des cristallites quadratiques est proche de la taille critique pour les deux séries déposées à différentes températures (pendant 30 minutes) et à différentes épaisseurs (à 600°C). Notons que les tailles apparentes $\langle T \rangle_V$ des cristallites monocliniques sont nettement supérieures à cette taille critique. De plus, dans la pratique on observe souvent la taille réelle de cristallites est très proche, voire supérieures par rapport à la taille apparent $\langle T \rangle_V$ (taille réelle $\geq 0,9 \langle T \rangle_V$). Donc quelque soit la forme, la taille des cristallites monocliniques est toujours supérieure à la taille critique.

5.8.2. Modèle parallélépipédique des cristallites

Supposons maintenant que les cristallites prennent la forme d'un parallélépipède donné par les vecteurs **A**, **B**, et **C** avec l'angle α = **B^C**, β = **C^A** et γ = **A^B**. Si **A** est pris selon l'axe **x**, **B** est dans le plan **xy** et ϕ_x, ϕ_y, ϕ_z sont les angles entre le vecteur de diffraction avec **x**, **y** et **z** respectivement.

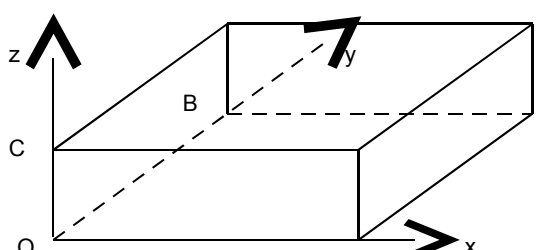


Figure 5.11 : Modèle parallélépipédique.

La taille des cristallites calculée est donnée par :

$$<\mathbf{T}>_V = 2\tau\left[1-\frac{1}{2}(p+q+r)\tau+\frac{1}{3}(pq+qr+rp)\tau^2-\frac{1}{4}pqr\tau^3\right] \qquad (5.37)$$

où $p=\cos\phi_x/A$, $q=\cos\phi_y/B\sin\gamma$ et $r=\cos\phi_z\sin\gamma/CD$

avec $D=(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}$

La valeur τ dans la relation (5.37) dépend de la face où se trouve l'intersection entre cette face et le vecteur parallèle au vecteur de diffraction passant par l'origine. Si la face *A* est parallèle au plan contenant **B** et **C** et à la distance A par rapport à ce plan, avec les mêmes définitions pour les faces *B* et *C,* on a :

Si τ termine dans la face A : $\tau=\dfrac{A\sin\gamma}{\sin\gamma\cos\phi_x-\cos\gamma\cos\phi_y-F\cos\phi_z/D}$

Si τ termine dans la face B : $\tau=\dfrac{B\sin\gamma}{\cos\phi_y-E\cos\phi_z/D}$

Si τ termine dans la face C : $\tau=\dfrac{CD\sin\gamma}{\sin\gamma\cos\phi_z}$

où $E=\cos\alpha-\cos\beta\cos\gamma$ et $E=\cos\beta-\cos\alpha\cos\gamma$

Les équations précédentes sont considérablement simplifiées pour un parallélépipède rectangulaire, elles peuvent aussi être utilisées pour un cube ou un tétraèdre.

Il est possible que dans notre cas les cristallites quadratiques prennent la forme d'un parallélépipède rectangle avec **A** // **x**, **B** // **y**, **C** // **z** et le vecteur de diffraction (direction cristallographique q(101)) est parallèle à l'axe z. Dans ce cas τ termine dans la face C et

$\alpha=\beta=\gamma=90°$, $\phi_x=\phi_y=90°$ et $\phi_z=0°$. En remplaçant ces valeurs dans les relations ci-dessus nous obtenons : p = q = 0, D = 1, $r=1/C$, τ = C. D'où nous avons :

$$C = <T>_V \qquad (5.38)$$

C'est-à-dire que la taille calculée $<T>_V$ est exactement égale à l'épaisseur réelle des cristallites de forme parallélépipédique rectangulaire.

En utilisant cette dernière relation, nous calculons l'épaisseur C des cristallites. Les résultats de calculs de taille réelle pour les deux séries de couches sont reportés dans le tableau 5.8 et illustrés sur les figures 5.13 a et 5.13 b.

Les figures 5.13.a et 5.13.b nous montrent une nette séparation entre la taille des cristallites quadratique et celle monoclinique. On voit bien que la taille réelle des cristallites quadratiques se trouve en dessous de la taille critique et la taille apparente $<T>_V$ des cristallites monocliniques se trouve au dessus de cette taille critique.

En comparant des résultats trouvés, en utilisant deux modèles de cristallites, pour la taille des cristallites en symétrie quadratique nous pouvons conclure que le modèle parallélépipédique rectangulaire est plus approprié que le modèle sphérique.

Echantillon [(1)]	**C de q(101) (Å)**	**Taille critique (Å)**	**Echantillon** [(2)]	**C de q(101) (Å)**	**Taille critique (Å)**
W28	102	96,7	**W21**	105	191
W5	107	107,1	**W25**	131	191
W9	94	125,4	**W47**	141	191
W11	105	141,6	**W26**	136	191
W12	110	162,6	**W54**	133	191
W47	141	190,9	**W20**	161	191
W22	115	231,1	**W34**	151	191
W51	202	292,7	**W69**	178	191

Tableau 5.8 : L'épaisseur C des cristallites quadratiques supposés parallélépipédiques rectangulaires pour les deux séries de couches en fonction de la température[(1)] et de l'épaisseur[(2)] en comparant avec la taille critique de la zircone.

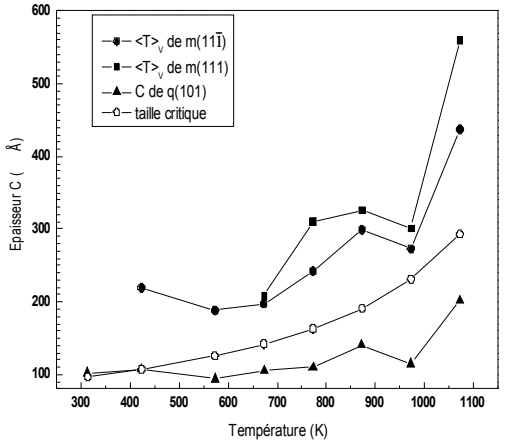


Figure 5.13.a : Taille réelle C des cristallites selon le modèle parallélépipédique rectangulaire, en comparant avec les tailles apparentes $<T>_V$ des cristallites monocliniques et la taille critique, pour la série en fonction de la température de dépôt.

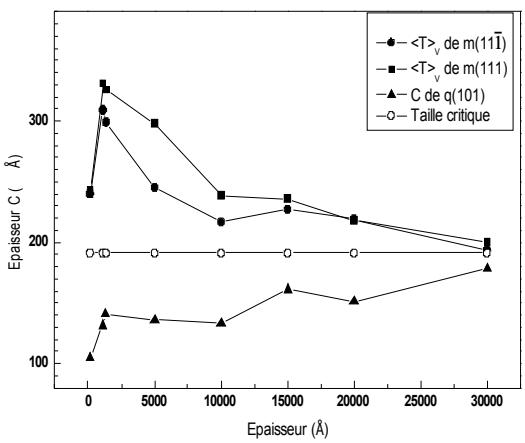


Figure 5.13.b : Taille réelle C des cristallites selon le modèle parallélépipédique rectangulaire, en comparant avec les tailles apparentes $<T>_V$ des cristallites monocliniques et la taille critique, pour la série en fonction de l'épaisseur de dépôt.

5.9. Conclusion sur la stabilisation de phase quadratique

En conclusion, nous avons bien obtenu pour, les deux séries de couches, deux distributions de taille des cristallites nettement différentes. Nous avons vérifié l'hypothèse que l'existence de la zircone quadratique est liée à des cristallites de taille nanométrique et celle de la zircone monoclinique à des cristallites de taille plus grande. Nous avons bien observé que les cristallites, dont leur dimension se trouve en dessous de la taille critique, existent sous la symétrie quadratique. En revanche, ceux pour des dimensions supérieures à cette taille critique, ils se trouvent en symétrie monoclinique.

De plus, pour les couches très minces (ou très près de l'interface métal-oxyde), ce sont les effets de microcontrainte et de taille qui agissent simultanément sur la stabilisation de la phase quadratique. Pour les couches épaisses (ou loin de l'interface), c'est plutôt l'effet de taille qui intervient dans la stabilisation de cette phase. En observant attentivement la figure 5.11.b, dans des couches très minces, les cristallites monocliniques subissent autant de contrainte que les cristallites quadratiques. Cependant, ils existent toujours sous la symétrie monoclinique. Qualitativement, on peut conclure que la contribution de l'effet de taille est plus importante que celle de l'effet de contrainte dans la stabilisation de zircone quadratique.

Références bibliographiques

[1] G. K. Wertheim, M. A.Butler, K. W. West and D. N. E. Buchanan, Review Science Instrument, 11 (1974), p. 1369.

[2] J.B. Hastings, W. Thomlinson and D.E. Cox, « Synchrotron X–ray Powder diffraction », Journal Applied Crystallography, 17 (1984), p. 85.

[3] H. M. Rietveld, « A profile refinement method nuclear and magnetic structures », Journal Applied Crystallography, 2 (1969), p. 65.

[4] P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings, Journal Applied Crystallography, 20 (1987), p. 79.

[5] W. A. Dollase, « Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry : application of the March model », Journal Applied Crystallography, 19 (1986), p. 267.

[6] A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet, « Ab initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X–ray powder diffraction », Mat. Res. Bull., 23 (1988), p. 447.

[7] A. Le Bail, « Extracting structure factors from powder diffraction data by iterating full pattern profile fitting, in Accuracy in Powder Diffraction II », NIST Special Publication, 846 (1992).

[8] A. Jouanneaux, « WinMProf : a visual Rietveld software » Materials science forum, 378-381 (2001), p. 112.

[9] J. I. Langford, Journal Applied Crystallography, 11 (1978), p. 10.

[10] G.N. Scherrer, Gottinger Nachr. 2 (1918), p. 98.

[11] R. Delhez, Th. H. de Keijser and E. J. Mittemeijer, « Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray Diffraction line profile analysis », Fres. Z Anal Chem., 312 (1982), p. 1.

[12] A. R. Stokes, A. J. C. Wilson, Proc. Phys. Soc. London, 56 (1944), p. 174.

[13] H. P. Klug, L. E. Alexander, « X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials », New York : Wiley, (1974).

[14] B. E. Warren, B. L. Averbach, Journal Applied Physics, 21 (1950), p. 595.

[15] N. C. Halder and C. N. Wagner, Journal of Advanced X-ray Analysis, 9 (1966), p. 91.

[16] Tomas Chraska, Alexander H. King, Christopher C. Berndt, « On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia », Materials Science and Engineering A, 286 (2000), p. 169.

[17] Pengtao Gao, L. J. Meng, M. P. dos Santos, V. Teixeira and M. Andritschky, « Characterisation of ZrO_2 films prepared by rf reactive sputtering at different O2 concentrations in the sputtering gases », Vacuum, 56 (2) (2000), p. 143.

[18] M. Boulouz, L. Martin, A. Boulouz and A. Boyer, « Effect of the dopant content on the physical properties of $Y_2O3–ZrO_2$ and $CaO–ZrO_2$ thin films produced by evaporation and sputtering techniques », Materials Science and Engineering B, 67 (3) (1999), p. 122.

[19] H. J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann and H. J. Sell, « Examination of the corrosion mechanism of zirconium alloy », In A.M. Garde and E.R. Bradley, editors, Proc. 10th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP, 1245 (1994), p. 615.

[20] J. Godlewski, « How the tetragonal zirconia is stabilized in the oxide scale that is formed on a zirconium alloy corroded at 400°C in steam », In A.M. Garde and E.R. Bradley, editors, Proc. 10th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP, 1245 (1994), p. 663.

[21] R. C. Garvie, « Stabilisation of the tetragonal of zirconia microcrystals », Journal of Physical Chemistry, 82 (1978), p. 218.

[22] P. Bouvier, J. Godlewski and G. Lucazeau, « A Raman study of the nanocrystallite size effect on the pressure–temperature phase diagram of zirconia grown by zirconium-based alloys oxidation », Journal of Nuclear Materials, 300 (2-3) (2002), p. 118.

[23] R. C. Garvie, « The occurrence of metastable zirconia as a crystallite size effect », Journal of Physical Chemistry, 69 (1965), p. 1238.

[24] X. Iltis, F. Lefebvre, C. Lemaignan, « Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor Part I : Impact of irradiation on the microstructure of the zirconia layer », Journal of Nuclear Materials, 224 (1995),p. 109.

[25] X. Iltis, F. Lefebvre, C. Lemaignan, « Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor Part II : Impact of the chemical evolution of intermetallic precipitates on their zirconia environment », Journal of Nuclear Materials, 224 (1995), p. 121.

[26] R.C. Garvie, M.F. Goss, Journal of Materials Science, « Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals », 21 (1986), p. 1253.

[27] M.A. Schofield, C.R. Aita, P.M. Rice, M. Gajdardziska-Josifovsk, « Transmission electron microscopy study of zirconia–alumina nanolaminates grown by reactive sputter deposition. Part II : transformation behavior of tetragonal zirconia nanocristallites », Thin Solid Films, 326 (1998), p. 117.

[28] D. Balzar, « Profile fitting of X-ray diffraction Lines and Fourier analysis broadening », Journal Applied Crystallography, 25 (1992), p. 559.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail de thèse, la première étape qui concerne la synthèse des couches minces de zircone sur substrat de zircalloy-4 par pulvérisation cathodique a été complètement maîtrisée et optimisée de façon reproductible.

Par la mise en oeuvre de la réflectivité des rayons X et l'interférométrie en lumière blanche l'épaisseur des couches a été parfaitement contrôlée. Ainsi les résultats obtenus nous montrent que l'épaisseur augmente linéairement avec la durée de dépôt. La caractérisation physico-chimique par diffraction des rayons X et diffusion Raman nous a permis d'en déduire de nombreuses propriétés d'ordre structural :

1) les couches sont composées de deux phases, respectivement de symétrie monoclinique (m-ZrO_2) et quadratique (q-ZrO_2) ;
2) la proportion de zircone en phase quadratique diminue rapidement en fonction de la température de dépôt, de presque 100% à 40°C à environ 50% à 400°C, puis ensuite reste stable, à 50% près, de 400°C à 800°C ;
3) cette proportion de phase quadratique diminue linéairement avec l'épaisseur de dépôt ;
4) l'ajout d'oxygène dans l'enceinte de dépôt favorise l'apparition de la phase m-ZrO_2 ;
5) le recuit sous air et sous argon, à 600°C favorise la symétrie m-ZrO_2 ;

Les études complémentaires par diffusion Raman et diffraction des rayons X en incidence rasante, au sein de l'épaisseur des couches épaisses, nous ont ensuite permis de proposer un modèle de croissance des couches ; ainsi la formation d'une phase q-ZrO_2 métastable près du substrat est confirmée avec progressivement apparition de la phase m-ZrO_2 stable au voisinage de la surface. Les analyses des diagrammes de diffraction de rayons X, des effets de distorsion et de taille, par la méthode Le Bail nous montrent que les couches subissent un champ de contrainte de compression et qu'il existe une nette séparation de taille des cristallites monoclinique et quadratique. En comparant avec les études menées ultérieurement sur la stabilisation de zircone quadratique, nous concluons que la stabilisation des cristallites quadratiques se fait sous l'effet de taille et, pour les couches très minces, sous effet de contrainte. On peut estimer que la contribution de l'effet de taille est plus importante que celle de l'effet de contrainte.

L'ensemble des résultats obtenus constitue ainsi une base solide d'approche du comportement sous irradiation de ces mêmes couches afin de comprendre les mécanismes se produisant réellement dans les réacteurs nucléaires.

Résumé

Ce travail de thèse entre dans le cadre d'une convention de co-tutelle en partenariat avec l'Ecole Normale Supérieure de Hanoï (Vietnam) selon un financement attribué par l'ambassade de France à Hanoï et complété par l'Université du Maine.

Le sujet, qui a été initié en collaboration avec le service des matériaux irradiés du CEA-Saclay, a pour objectif final d'améliorer la durée de vie des gaines de réacteurs nucléaires (réservoir des pastilles combustibles de UO_2) constituées d'un alliage à base de zirconium (Zy-4 : zircalloy-4). En effet ces gaines qui sont immergées dans un circuit d'eau primaire, à haute température et sous pression, s'oxydent naturellement ; la formation de couches minces, sur alliage Zy-4, de zircone $Zr0_2$ avec apparition d'une modification de variété allotropique (quadratique-monoclinique), sous irradiation, influence largement les propriétés mécaniques de ces gaines. Ainsi notre travail a été consacré à la synthèse de couches minces de ZrO_2 déposées sur un alliage identique au cas réel (Zy-4) avec investigation des mécanismes de changements de phases existants dans ces matériaux. Le but est aussi de pouvoir réduire la vitesse d'oxydation du Zy-4 en déposant une couche préliminaire de ZrO_2 stable afin de former une barrière protectrice à l'environnement de travail des centrales nucléaires.

La première étape de ce travail a donc porté sur l'élaboration des couches minces de ZrO_2 sur des substrats en Zy-4 à l'aide de la technique de pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquence. Cette pulvérisation a été effectuée sur une cible en ZrO_2 de symétrie monoclinique en appliquant différentes conditions de dépôt (paramètres de dépôt) : température du substrat, durée de dépôt, pression partielle d'oxygène.

L'ensemble de ces couches a ensuite été étudié et complètement caractérisé selon plusieurs techniques : diffraction des rayons X, diffusion Raman, réflectivité des rayons X et interférométrie en lumière blanche. Ainsi l'épaisseur des couches synthétisées a été déterminée par la réflectivité des rayons X (pour les couches dont l'épaisseur est inférieure à 1500 Å) et l'interférométrie en lumière blanche (pour les couches dont l'épaisseur est supérieure à 5000 Å). Les résultats nous prouvent globalement que cette épaisseur varie linéairement avec la durée de dépôt. L'influence du paramètre « température de substrat » a également été étudié. Nous avons montré dans les couches synthétisées entre 40°C et 300°C, l'existence d'une très forte proportion de ZrO_2 en phase quadratique (100-80%), qui normalement correspond à la symétrie métastable qui ne devrait pas exister en dessous de 900°C. Ce taux diminue progressivement pour ensuite rester stable entre 400 et 800°C. La

stabilisation de cette phase quadratique a été expliquée par l'existence de particules de taille nanométrique et/ou l'influence du champ de contraintes sur ces particules. Par ailleurs, l'étude menée sur la série de couches déposées pendant différentes durées de dépôt nous montre que le taux de phase quadratique diminue linéairement avec ce temps de dépôt, donc avec l'épaisseur des couches. L'influence de la pression partielle d'oxygène a aussi été étudiée ; les diagrammes de diffraction X et les spectres de diffusion Raman montrent que la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte de dépôt favorise la croissance de zircone monoclinique. Nous pouvons conclure que l'ajout d'oxygène réduit la concentration de lacunes favorisant ainsi la croissance de zircone stable.

La reproductibilité de couches est aussi un des paramètres les plus importants à contrôler. L'étude sur une série de couches déposées dans des conditions identiques (à 600°C, pendant 30 minutes, dans l'environnement d'argon pur) a justifié cet aspect de notre approche expérimentale.

Enfin dans une troisième étape un mécanisme de croissance des couches a pu être proposé sur la base de l'interprétation des données structurales et vibrationnelles. Cette étude permet de vérifier que la croissance des couches commence par la zircone en symétrie quadratique près du substrat (près de l'interface) et termine par la zircone monoclinique stable au voisinage de la surface. Nous avons également justifié l'effet de la taille des cristallites et l'effet des contraintes sur la stabilisation de zircone quadratique à une température inférieure à 900°C par affinements des diagrammes de diffraction X enregistrés sur les deux séries de couches déposées à différentes températures et différentes épaisseurs.

Les résultats obtenus constitueront ainsi une base solide d'approche du comportement sous irradiation de ces mêmes couches afin de comprendre les mécanismes se produisant réellement dans les réacteurs.

Mots clés : Zircone monoclinique ; zircone quadratique ; zircalloy-4 ; changements de phase ; taille des cristallites ; contrainte ; pulvérisation cathodique ; couches minces ; diffraction des rayons X ; diffusion Raman.