

Zhe Chen

Relation microstructure et propriété des films de ZrO_2 par MOCVD

couches minces, contrainte résiduelle, gradient
de contrainte, structure cristalline, texture



Zhe Chen

**Relation microstructure et propriété
des films de ZrO₂ par MOCVD**

**couches minces, contrainte résiduelle, gradient de
contrainte, structure cristalline, texture**

Presses Académiques Francophones

Impressum / Mentions légales

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Information bibliographique publiée par la Deutsche Nationalbibliothek: La Deutsche Nationalbibliothek inscrit cette publication à la Deutsche Nationalbibliografie; des données bibliographiques détaillées sont disponibles sur internet à l'adresse <http://dnb.d-nb.de>.

Toutes marques et noms de produits mentionnés dans ce livre demeurent sous la protection des marques, des marques déposées et des brevets, et sont des marques ou des marques déposées de leurs détenteurs respectifs. L'utilisation des marques, noms de produits, noms communs, noms commerciaux, descriptions de produits, etc, même sans qu'ils soient mentionnés de façon particulière dans ce livre ne signifie en aucune façon que ces noms peuvent être utilisés sans restriction à l'égard de la législation pour la protection des marques et des marques déposées et pourraient donc être utilisés par quiconque.

Coverbild / Photo de couverture: www.ingimage.com

Verlag / Editeur:

Presses Académiques Francophones

ist ein Imprint der / est une marque déposée de

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Allemagne

Email: info@presses-academiques.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Impression: voir la dernière page

ISBN: 978-3-8381-4632-4

Zugl. / Agréé par: Paris, Université Paris-Sud 11, 2011

Copyright / Droit d'auteur © 2014 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Tous droits réservés. Saarbrücken 2014

Zhe Chen

Relation microstructure et propriété des films de ZrO₂ par MOCVD

Sommaire

Introduction générale :	1
CHAPITRE 1. Etude bibliographique	5
1.1 Zircon (ZrO ₂).....	5
1.1.1 Propriétés de ZrO ₂ et intérêt industriel	5
1.1.2 Structures cristallines de ZrO ₂ : taille de cristallite critique	9
1.1.3 Revêtements de ZrO ₂ : caractéristiques, et méthodes d'élaboration	11
1.2 Dépôt de ZrO ₂ par MOCVD	12
1.2.1 Techniques de dépôt : CVD et MOCVD	12
1.2.2 Précurseurs pour dépôt de ZrO ₂ par MOCVD	14
1.2.3 Problématiques et perspectives du dépôt de ZrO ₂ par MOCVD	15
1.3 Contraintes internes dans les films minces.....	18
1.3.1 Définition des contraintes résiduelles et trois ordres de contraintes	18
1.3.2 Contraintes résiduelles dans systèmes des films minces	21
1.3.3 Analyse des CR par DRX : méthode classique des $\sin^2\psi$ et limitation de la méthode.....	23
1.3.4 Gradient de contrainte.....	27
1.4 Texture cristallographique	28
1.4.1 Introduction de la texture	28
1.4.2 Représentation de l'orientation cristallographique des matériaux poly-cristallin et angles d'Euler	29
1.4.3 Figures de Pôles et FDOC	31
1.5 Conclusion.....	33
CHAPITRE 2. Etudes expérimentales et méthodologiques	39

2.1	Etudes expérimentales.....	39
2.1.1	Synthèse des films ZrO ₂ par MOCVD	39
2.1.2	Caractérisation de la microstructure	44
2.2	Méthodologie.....	46
2.2.1	Méthodologie d'analyse des DRX en faible incidence.....	46
2.2.2	Analyse du gradient de contraintes par DRX : méthode en faible incidence (GIDRX).....	49
2.2.3	Analyse des contraintes dans un échantillon texturé.....	58
2.3	Conclusion.....	61
CHAPITRE 3. Matériaux, dépôt avec conditions optimales et caractérisation des films de ZrO ₂		
3.1	Influence des conditions expérimentales sur la microstructure des films de ZrO ₂	65
3.1.1	Influence de la température des gaz (groupe 1).....	65
3.1.2	Influence de la température du substrat (groupe 2)	68
3.1.3	Influence du débit de précurseur (groupe 3).....	72
3.1.4	Influence de la teneur d'oxygène.....	75
3.1.5	Mécanisme de dépôt	78
3.2	Etude de contraintes résiduelles	87
3.2.1	Effet des conditions de dépôt sur les contraintes résiduelles.....	88
3.2.2	Gradient de contraintes résiduelles	91
3.2.3	Contraintes de croissance et contraintes thermiques	94
3.2.4	Discussion sur le mécanisme d'évolution de contrainte.....	95
3.3	Modèle d'évolution de texture	101
3.3.1	Mécanisme de l'évolution de la texture par l'effet de contrainte	
	102	
3.3.2	Mécanisme d'évolution de la texture par le mécanisme « vitesse de croissance »	109

3.4 Conclusion.....	119
CHAPITRE 4. Discussion de la relation entre la microstructure (la phase, défaut, texture, contrainte)	125
4.1 Stabilisation de phase tétragonale dans des films de ZrO ₂ déposés par MOCVD	125
4.1.1 Caractérisation de la microstructure	126
4.1.2 Comportements de transformation de phase t→m.....	130
4.1.3 Discussion.....	131
4.2 Gradient de microstructure en profondeur des films minces de ZrO ₂	132
4.3 Stabilisation de phase par défauts cristallins.....	138
4.4 Transformation de phase et morphologie de surface.....	144
4.5 Conclusion.....	150
Conclusion et perspectives :	153
Annexe 1 : Etude de l'influence des contraintes résiduelles sur la stabilisation de la phase tétragonale de ZrO ₂	159
Annexe 2 : Etude des défauts cristallins par MET et MET à haute résolution ..	165
Annexe 3 : Etude par XPS.....	171
Annexe 4 : Etude par SIMS et traitements thermiques sous ¹⁸ O ₂	173
Annexe 5 : Observation de la transformation de phase m→t sur échantillon de type III après attaque chimique (chapitre 4)	177

Introduction générale :

Les films minces de zircon (ZrO₂) sont d'un intérêt considérable en raison de leurs utilisations dans divers secteurs industriels, et grâce à leurs bonnes propriétés thermiques, mécaniques, électriques et optiques.

Pour toutes ces applications, il est nécessaire de comprendre le mode de croissance des films minces de ZrO₂ lors de leur élaboration et de contrôler les microstructures associées qui ont une grande influence sur leurs propriétés d'utilisations. Les films de ZrO₂ pure sans dopage déposés par le procédé MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) présentent souvent la phase tétragonale ou un mélange de phases tétragonale et monoclinique, bien que la phase tétragonale ne soit pas stable à température ambiante. Mais jusqu'à maintenant, peu d'attention est été accordée à la relation entre les paramètres de dépôt et la phase cristalline qui compose des films. Comme les propriétés de ZrO₂ sont fortement dépendantes de la phase cristalline et de la texture cristallographique du film de ZrO₂ élaboré par MOCVD, dans cette étude, l'influence des conditions de dépôt sur la stabilité de la phase tétragonale a été étudiée.

Comprendre la relation entre les microstructures et les paramètres du procédé de MOCVD est la clé pour développer des films avec des microstructures et des propriétés d'utilisation contrôlées. En particulier, l'observation de la texture cristallographique fournit les informations les plus fondamentales et indispensables pour la compréhension du mécanisme de croissance du film pendant le procédé d'élaboration. De nombreux chercheurs ont signalé une orientation cristallographique préférentielle ou des structures colonnaires dans les films minces de ZrO₂ déposés par MOCVD, mais peu d'études ont été publiées sur la corrélation entre la texture et le processus de dépôt. Ce travail de thèse vise à étudier le rôle des conditions de dépôt lors de l'élaboration des films par MOCVD sur l'évolution de la microstructure (morphologies, structure cristalline/phase et texture). Des expériences ont été réalisées en balayant une large

gamme de paramètres de dépôt afin d'apporter des informations sur le mécanisme de croissance. Par des analyses approfondies des résultats expérimentaux, trois mécanismes typiques de dépôt de ZrO_2 par MOCVD ont été proposées à la vue des évolutions des microstructures et des textures. Les mécanismes de dépôt et l'évolution microstructurale associée ont été discutés dans chapitre 3.

Les contraintes résiduelles (CR) sont générées lors de la croissance des films (contrainte de croissance) et durant le refroidissement après l'élaboration (contrainte thermique). Ces CR peuvent être la source d'évolution microstructurale et influencent les propriétés d'utilisation. Les CR et leur évolution en fonction de la microstructure sont peu étudiées jusqu'à maintenant. De plus, le niveau des contraintes obtenues dans notre étude varient de la compression à la traction, mais peu d'études considèrent l'existence d'un gradient de contrainte dans le film de ZrO_2 . Dans le chapitre 3, l'existence d'un gradient de contraintes résiduelles dans les films de ZrO_2 déposés par MOCVD a été observé. Le profil de distribution des contraintes en fonction de la profondeur a été analysé par la méthode de la profondeur de pénétration constante (chapitre 2). L'évolution du niveau de contrainte et la distribution sont discutées, et le mécanisme de l'apparition des contraintes lors de la croissance est proposé. A la fin du chapitre 3, la relation entre les contraintes et la texture est discutée et clarifiée ; les mécanismes de l'évolution de la texture sont proposés en se basant sur l'observation expérimentale et l'analyse théorique.

Le chapitre 4 se focalise sur l'étude de la stabilisation de la phase tétragonale de ZrO_2 . La stabilisation de la phase tétragonale métastable de ZrO_2 est généralement attribuée à une diminution de la taille nanométrique des cristallites : dans le cas de nano-cristaux, où l'énergie de surface apporte une contribution majeure dans l'énergie totale du système, le changement de phase à partir de la phase métastable peut diminuer l'énergie totale du système en raison de la différence en termes d'énergie surface/interface entre les phases. Dans cette partie, nous avons étudié un autre facteur : les défauts cristallins, en plus de la taille des cristallites et des contraintes internes, qui

ont un effet significatif sur la stabilisation de la phase tétragonale métastable dans le système de ZrO_2 . D'ailleurs, on a observé que la stabilisation de la phase tétragonale est fortement liée à la forme des cristallites. Les structures en facette de ZrO_2 tétragonale sont liées à une énergie de surface plus basse, une surface de basse énergie peut faire augmenter la taille critique de changement de phase $t \rightarrow m$ de ZrO_2 .

CHAPITRE 1. Etude bibliographique

La zircone (ZrO_2) fait partie des matériaux fonctionnels grâce à leur caractéristique diélectrique, conductivité thermique et stabilité chimique. Dans ce chapitre, les principales propriétés de ZrO_2 seront présentées de façon succincte dans un premier temps. L'élaboration du film de ZrO_2 par la méthode MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) sera ensuite synthétisée. L'analyse des contraintes résiduelles et de la texture cristallographique associée à l'élaboration du film sera enfin présentée.

1.1 Zircone (ZrO_2)

1.1.1 Propriétés de ZrO_2 et intérêt industriel

L'oxyde de zirconium, appelé zircone (ZrO_2), est un matériau céramique qui existe principalement trois structures cristallines stable distinctes à différentes températures.

Phase	Domaine de stabilité	Paramètres de maille (nm)	Masse volumique (g/cm^3)
Monoclinique	$T < 1205 \text{ } ^\circ\text{C}$	a : 0,53129	5,56
		b : 0,52125	
		c : 0,51471	
		β : 99,218 °	
		(fiche JCPDS : 37 - 1484)	
Tétraгонаle	$1075 \text{ } ^\circ\text{C} < T < 2377 \text{ } ^\circ\text{C}$	a : 0,35984	6,1
		c : 0,51520	
		(fiche JCPDS : 50 - 1089)	
Cubique	$T > 2377 \text{ } ^\circ\text{C}$	a : 0,46258	5,83
		(fiche JCPDS : 51 - 1149)	

Tableau 1-1 Données sur les 3 phases stables de la zircone (ZrO_2).

Les domaines d'applications de la zirconie (ZrO_2) sont très diversifiés, puisque la zirconie (ZrO_2) présente un grand intérêt en industrie aéronautique, nucléaire et aussi dans le domaine de la micro-électronique. La zirconie (ZrO_2) en poudre sert par exemple comme catalyseur ou support de catalyseur dans des procédés tels que la synthèse de gaz par vaporéformage [1,2]. La zirconie (ZrO_2) est utilisée également comme élément dans les piles à combustibles [3], ou comme barrière thermique pour les matériaux à haute température [4]. Ses applications sont grâce à ses caractéristiques spécifiques, telles que :

Propriétés mécaniques : la détermination des caractéristiques mécaniques de la zirconie (ZrO_2) tétragonale et cubique pures est extrêmement difficile à cause des températures très élevées pour de telles mesures. Par conséquent, seule la zirconie (ZrO_2) monoclinique a été étudiée de façon complète dans sa forme pure. Les propriétés de la zirconie (ZrO_2) tétragonale et cubique ont été déterminées pour de nombreuses zircons stabilisées à une température ambiante par ajout d'éléments rares. Le module d'Young de la zirconie (ZrO_2) de structure monoclinique est autour de 150 - 200 GPa [5,6], alors que celui de la zirconie (ZrO_2) tétragonale est plus élevé, 220 GPa (non-dopé nanocristalline) [5]. Le module d'Young de la zirconie (ZrO_2) cubique est compris entre 171 et 288 GPa [6]. La dureté de la zirconie (ZrO_2) est d'environ 9.2 GPa pour les échantillons monocliniques avec une densité > 98 % [7], 11 GPa pour ZrO_2 dopé par yttrine (1,5 mol % yttrine) [7] et d'environ 15 GPa pour un dopage plus important de yttrine [8].

Propriétés thermiques : le coefficient de dilatation thermique de la zirconie (ZrO_2) à différentes directions cristallographiques est $a : 7,16 \times 10^{-6} K^{-1}$; $b : 2,16 \times 10^{-6} K^{-1}$; $c : 1,26 \times 10^{-6} K^{-1}$ pour la phase monoclinique, et $a : 10,8 \times 10^{-6} K^{-1}$; $b : 13,7 \times 10^{-6} K^{-1}$ pour la phase tétragonale [9]. La zirconie (ZrO_2) stabilisée dans les revêtements de barrière thermique (TBC) est omniprésente, elle se trouve dans les doublures de combustion, les sections de transition, les aubes de turbine, et les pales de rotor. Son utilisation permet une augmentation de 200 K de la température de fonctionnement du moteur, ce qui

entraîne un rendement beaucoup plus élevé [10], grâce à sa faible conductivité thermique ($1.675 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ et $2.094 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ [11]). D'ailleurs la valeur du coefficient de dilatation thermique de la zirconne (ZrO_2) massive polycristalline tétragonale est $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [11], similaire à des alliages ferreux.

Propriétés électriques : dans le domaine de la micro-électronique, la zirconne (ZrO_2) est le matériau candidat pour des applications haut- κ en raison de sa constante diélectrique élevée ($\epsilon > 20$) et sa grande largeur de bande (band gap $E_g > 5 \text{ eV}$) [12,13,14]. La zirconne (ZrO_2) cubique dopée avec des oxydes tels que CaO et Y_2O_3 est le matériau pour de nombreuses applications à haute température en raison de sa conductivité ionique extrêmement élevée à des hautes températures [15]. La conductivité de ZrO_2 tétragonale et monoclinique dépend de la pression d'oxygène [16,17,18]. Et la zirconne (tétragonale et monoclinique) est un conducteur mixte ionique et électronique ; sa conductivité varie en fonction de la température et de pression d'oxygène. La conductivité de la zirconne (ZrO_2) tétragonale a une grande contribution ionique [16] (Figure 1-1). Quand à la zirconne (ZrO_2) monoclinique, à basses pressions, elle présente un caractère de type n, tandis qu'à des pressions plus élevées, elle présente un caractère de type p (Figure 1-2).

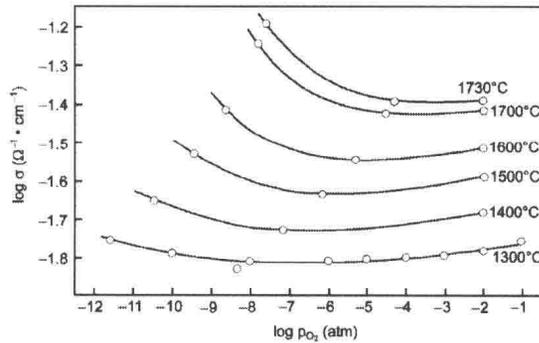


Figure 1-1 Conductivité de la zirconne (ZrO_2) tétragonale en fonction de la pression d'oxygène [16].

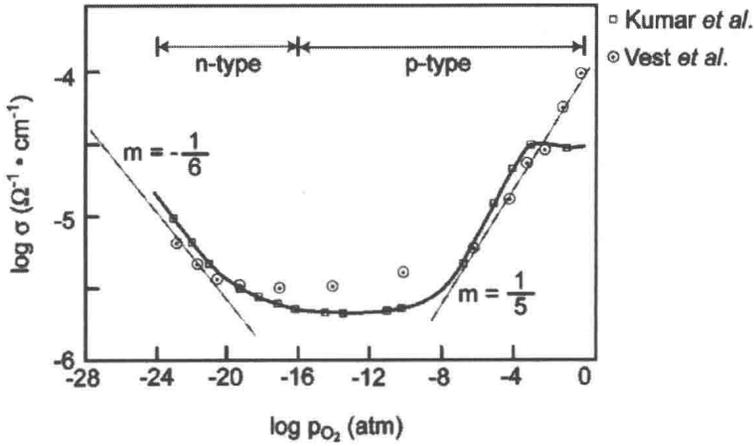


Figure 1-2 Relation entre la pression d'oxygène et la conductivité totale de la zircone (ZrO_2) monoclinique à 990 °C [17,18].

Propriétés de diffusion : la zircone (ZrO_2) dopée, avec environ 8 mol % Y_2O_3 , est utilisée comme électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide. La deuxième utilisation connue de ZrO_2 stabilisé est dans les capteurs d'oxygène. La très haute conductivité ionique de ZrO_2 dopée est utilisée dans ces types de dispositifs. Les propriétés de diffusion de ZrO_2 sont étroitement liées à la conductivité ionique, à la structure de ZrO_2 (phase) et à la composition (type et pourcentage du dopant). Les coefficients de diffusion d'oxygène dans ZrO_2 pure (monoclinique) à 300 et 700 Torr sont donnés par les équations suivantes [6] :

$$P = 300 \text{ Torr} : D = 9.73 * 10^{-3} \exp \left\{ -\frac{56 \pm 2.4 \text{ cal/mol}}{RT} \right\}$$

$$P = 700 \text{ Torr} : D = 2.34 * 10^{-2} \exp \left\{ -\frac{45300 \pm 1200 \text{ cal/mol}}{RT} \right\}$$

1.1.2 Structures cristallines de ZrO_2 : taille de cristallite critique

La phase cubique de ZrO_2 cristallise dans un réseau cubique à face centrée de type CaF_2 avec chaque cation Zr^{4+} en coordination et les ions oxygène arrangés en deux tétraèdres égaux. La phase tétragonale de ZrO_2 est une structure de type cubique à face centrée, elle est dérivée de la structure cubique de fluorite par le mouvement des anions oxygène suivant de l'un des axes cubiques, ce qui entraîne une distorsion tétragonale longitudinale de cet axe, et la structure monoclinique de ZrO_2 peut être décrite comme une distorsion de la structure cubique de type CaF_2 .

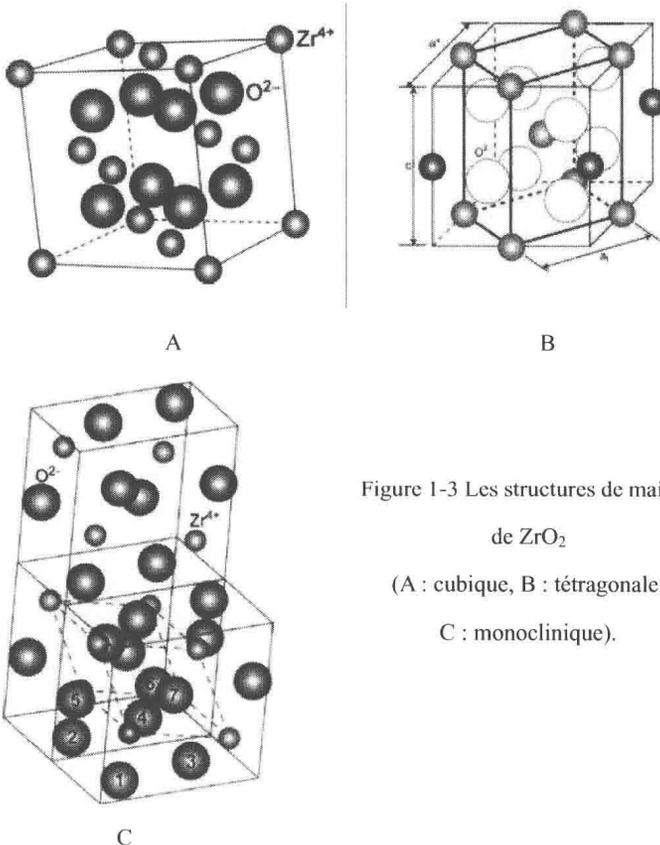


Figure 1-3 Les structures de mailles de ZrO_2
 (A : cubique, B : tétragonale, C : monoclinique).