

N° d'ordre : 15-2005

THESE

PRESENTEE A LA

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES
ECOLE DOCTORALE SCIENCES-TECHNIQUES-SANTE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

EN

**MATERIAUX CERAMIQUES ET TRAITEMENTS DE
SURFACE**

PAR

Riad BENMECHTA

**Etude par microscopie électronique à transmission
d'interfaces oxyde-oxyde à fort désaccord paramétrique : cas
de couches minces de zircon sur substrat monocristallin
d'alumine.**

Soutenue le 29 avril 2005 devant la Commission d'Examen :

Président :

J. F. BAUMARD

Professeur, ENSCI Limoges, SPCTS

Rapporteurs :

J. P. MORNIROLI

Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
LMPGM, Université des Sciences et Technologies de Lille

A. REDJAÏMIA

Maître de Conférence, Institut National Polytechnique de Lorraine
LSGS, Ecole des Mines de Nancy

Examineurs :

A. DAUGER

Professeur, ENSCI Limoges, SPCTS

D. MERCURIO

Professeur, Université de Limoges, SPCTS

G. TROLLIARD

Professeur, Université de Limoges, SPCTS

A mes parents

A ma sœur et mes deux frères

A la mémoire de " TONTON "

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS, UMR CNRS n° 6638) grâce au support financier du Conseil Régional Limousin. Je tiens à remercier Monsieur Jean François BAUMARD, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle et directeur du SPCTS, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour la fonction qu'il a occupée lors de la soutenance de thèse en tant que président de jury.

J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs Jean Paul MORNIROLI et Abdelkrim REDJAÏMIA pour avoir accepté de juger ce travail. Je les remercie de l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et des commentaires qu'ils ont apportés.

Mes remerciements sont adressés au Professeur Gilles TROLLIARD, mon directeur de thèse, pour l'accueil qu'il m'a réservé, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour avoir partagé avec moi ses connaissances en microscopie électronique en transmission.

Je tiens à remercier le Professeur Alain DAUGER pour m'avoir accueilli dans son équipe "Organisation Structurale Multiéchelle des Matériaux" ainsi que pour ces nombreuses discussions sur la croissance granulaire. Mes remerciements sont également adressés à Madame le Professeur Danièle MERCURIO pour sa disponibilité, pour les fructueuses discussions en cristallographie que nous avons eues et pour l'aide précieuse qu'elle m'a consentie lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie tout particulièrement Bernard SOULESTIN, Ingénieur d'Etudes Au SPCTS, pour son aide précieuse à la réalisation des lames minces. Sa patience, sa générosité et sa disponibilité m'ont été précieuses.

Je tiens à remercier Oleg LEBDEV et Gustav VAN TANDELOO pour leur chaleureux accueil au sein du centre de recherche EMAT d'Anvers. Les expériences de microscopie à hautes résolutions réalisées avec le JEOL 4000EX ont été essentielles pour la compréhension de la structure fine des défauts.

J'associe à ces remerciements André LECOMTE (dit Dédé), pour la réalisation des mesures d'épaisseurs par réflectométrie des RX, Fabrice ROSSIGNOL et Alain DENOIRJEAN, pour leur aide à la réalisation des observations par microscopie à force atomique, René GUINEBRETIERE et Alexandre BOULLE qui m'ont permis d'utiliser dans de bonnes conditions la diffraction des rayons X.

Mes remerciements vont aussi à Olivier MASSON, Maître de Conférences à l'Université de Limoges, pour ces qualités humaines, pour nos multiples conversations scientifiques ou non et pour les très nombreux services qu'il m'a rendus.

Je remercie les chercheurs de l'axe 3 du SPCTS qui de près ou de loin ont contribué au bon déroulement de cette thèse et plus particulièrement, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, Ph. BOULLAY, J. P. LAVAL, Michel MANIER, J. P. MERCURIO et Ph. THOMAS.

Mes collègues, Sandrine C., Olivier D., Jenny T., Richard G.-P., Pierre C., Etienne L et Hélène M., ont assuré la joie et la bonne humeur durant ma thèse, je tiens donc à les remercier à leur tour.

Je ne saurais oublier Coralie (coco) pour son soutien et ses qualités gastronomiques notamment son fameux Crumble au pommes, et Habib (Mr. Brocante) pour ces multi-services.

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à mes Professeurs de l'ENP, N. KECHOUD et F. HELLAL qui m'ont fait découvrir le monde passionnant de la recherche.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE I. LA ZIRCONES ET LA TECHNIQUE SOL-GEL	9
I.1 STRUCTURE ET TRANSFORMATION DE PHASE DE LA ZIRCONES PURE	9
<i>I.1.1 STRUCTURE DE LA ZIRCONES PURE</i>	<i>9</i>
I.1.1.1 LA PHASE CUBIQUE	11
I.1.1.2 LA PHASE QUADRATIQUE.....	11
I.1.1.3 LA PHASE MONOCLINIQUE	13
I.1.1.4 LES PHASES ORTHORHOMBIQUES	13
<i>I.1.2 TRANSFORMATION MARTENSITIQUE DE LA ZIRCONES : QUADRATIQUE → MONOCLINIQUE.....</i>	<i>14</i>
I.1.2.1 NOTIONS SUR LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE	14
I.1.2.2 MECANISME DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE DE LA ZIRCONES	14
I.1.2.3 CRISTALLOGRAPHIE DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE DE LA ZIRCONES.....	15
I.2 LE PROCEDE SOL-GEL	19
<i>I.2.1 PRINCIPE DE LA SYNTHESE.....</i>	<i>19</i>
<i>I.2.2 CHIMIE DES PRECURSEURS D'ALCOXYDES</i>	<i>20</i>
<i>I.2.3 ELABORATION DE COUCHES MINCES</i>	<i>21</i>
I.2.3.1 TECHNIQUES DE DEPOTS.....	21
I.2.3.2 APPLICATION A LA ZIRCONES	23
<i>I.2.4 EVOLUTION D'UNE COUCHE MINCE DEPOSEE PAR VOIE SOL-GEL.....</i>	<i>24</i>
I.2.4.1 FORMATION D'UN FILM AMORPHE	24
I.2.4.2 CRISTALLISATION	25
I.2.4.3 CROISSANCE GRANULAIRE	25
I.2.4.4 DECOUVERMENT DU SUBSTRAT	26
CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	27
II.1 ELABORATION DES FILMS MINCES DE ZIRCONES PAR VOIE SOL-GEL	27
<i>II.1.1 PREPARATION DU PRECURSEUR DE ZIRCONES</i>	<i>27</i>
<i>II.1.2 REALISATION DES DEPOTS</i>	<i>28</i>
II.2 CONTROLE DE L'EPaisseur DES COUCHES MINCES PAR REFLECTOMETRIE DES RAYONS X	29
<i>II.2.1 PRINCIPE.....</i>	<i>29</i>
<i>II.2.2 DESCRIPTION DU MONTAGE.....</i>	<i>30</i>
<i>II.2.3 EXPLOITATION DES RESULTATS</i>	<i>31</i>
II.3 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE.....	33
II.4 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION	34
<i>II.4.1 PRINCIPE DE LA FORMATION DE L'IMAGE ET DE LA DIFFRACTION</i>	<i>35</i>
<i>II.4.2 DIFFRACTION ELECTRONIQUE</i>	<i>37</i>
II.4.2.1 SPECIFICITES DE LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE.....	38
II.4.2.2 ANALYSE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION	39

II.4.2.3	DIFFRACTION MULTIPLE ET DOUBLE DIFFRACTION	42
II.4.2.3.1	DIFFRACTION MULTIPLE	42
II.4.2.3.2	DOUBLE DIFFRACTION	43
II.4.2.4	SIMULATION DES CLICHES DE DIFFRACTION	45
II.4.3	NOTIONS THEORIQUES SUR LES CONTRASTES DES IMAGES	45
II.4.3.1	FRANGES D'EGALES EPAISSEUR	47
II.4.3.2	FRANGES D'EGALES INCLINAISON	47
II.4.3.3	MOIRE	49
II.5	PREPARATION DES LAMES MINCES	50
II.5.1	COUPES PLANES.....	51
II.5.2	SECTIONS TRANSVERSES.....	52
II.5.2.1	LOCALISATION DES DIRECTIONS DE COUPE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	55
II.5.2.1.1	DESCRIPTION DU MONTAGE	55
II.5.2.1.2	INVESTIGATIONS.....	57
II.5.2.2	PREPARATION DE LA SECTION TRANSVERSE	58
 CHAPITRE III. COUCHES MINCES DE ZIRCON DEPOSEES PAR VOIE SOL GEL :		
MICROSTRUCTURE ET DEFAUTS.....		61
III.1	INTRODUCTION.....	61
III.2	EVOLUTION MICROSTRUCTURALE D'UN FILM DE ZIRCON : CRISTALLISATION ET CROISSANCE .	63
III.2.1	CRISTALLISATION.....	63
III.2.2	CROISSANCE GRANULAIRE DU FILM.....	65
III.2.3	DISCUSSION.....	72
III.3	EFFET DE LA DIMINUTION DE L'ENERGIE DE SURFACE SUR LA STABILISATION DES ILOTS :	
CROISSANCE HOMOTHETIQUE PAR RECUIIT PROLONGES		75
III.3.1	CAS DES ILOTS <i>hhh</i>	75
III.3.2	CAS DES ILOTS <i>h00</i>	80
III.3.3	DISCUSSION.....	82
III.4	ETUDE DES DEFAUTS DANS LA ZIRCON PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION...	83
III.4.1	MICROSTRUCTURE DE MACLAGE DANS LES ILOTS DE ZIRCON MONOCLINIQUE	83
III.4.2	DEFAUTS DE STRUCTURE : ZIRCON ORTHORHOMBIQUE.....	97
III.4.3	DISCUSSION.....	104
 CHAPITRE IV. ETUDE DES RELATIONS D'HETEROEPITAXIE ENTRE LA ZIRCON ET		
L'ALUMINE		107
IV.1	INTRODUCTION.....	107
IV.1.1	PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	108
IV.1.2	ANALYSE DE LA SYMETRIE DU SUBSTRAT D'ALUMINE ($11\bar{2}0$) _{SA}	109
IV.2	DETERMINATION DES RELATIONS D'EPITAXIE DANS LE PLAN POUR LES ILOTS <i>h00</i>.....	110
IV.3	DETERMINATION DES RELATIONS D'EPITAXIE DANS LE PLAN POUR LES ILOTS <i>hhh</i>.....	118
IV.4	INTERPRETATIONS DES RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	134

IV.4.1	<i>Analyse des plans denses mis en jeu dans les relations d'hétéroépitaxie</i>	134
IV.4.2	<i>Analyse de la diversité des orientations</i>	138
IV.4.3	<i>Influence des relations d'hétéroépitaxie sur la transformation martensitique</i>	139
CHAPITRE V. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A HAUTE RESOLUTION DES		
INTERFACES H00		143
V.1	INTRODUCTION	143
V.2	VARIANTE D'ORIENTATION PRINCIPALE (OR1)	146
V.2.1	<i>DETERMINATION DE LA MAILLE DE COÏNCIDENCE</i>	146
V.2.2	<i>CONSTRUCTION D'UN MODELE D'INTERFACE CRISTALLINE</i>	154
V.3	VARIANTE D'ORIENTATION SECONDAIRE	159
V.3.1	<i>DETERMINATION DE LA MAILLE DE COÏNCIDENCE</i>	159
V.4	DISCUSSION	168
CONCLUSION GENERALE		171
BIBLIOGRAPHIE		177
ANNEXE 1. VARIANTES D'ORIENTATION SECONDAIRES		189
A1. 1. VARIANTES D'ORIENTATION SECONDAIRES DES ILOTS H00		190
A2. 1. VARIANTES D'ORIENTATION SECONDAIRES DES ILOTS HHH		195

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, l'optimisation et le développement de dispositifs microélectroniques (transistors), optoélectroniques (diodes lasers) et magnétiques (stockage des données, capteurs) a suscité un très fort engouement pour l'élaboration et l'étude de couches minces électrocéramiques¹. L'amélioration des propriétés physiques macroscopiques des films minces a conduit à élaborer des couches épitaxiées, c'est-à-dire des films minces auxquelles le substrat impose certaines orientations cristallines au cours de la croissance. De nombreux travaux de recherche ont été impulsés dans le but de mieux maîtriser les procédés d'élaboration des films minces par dépôt sous vide (CVD, PVD, ablation laser, MBE... etc.) ou par voie chimique (sol-gel, synthèse organométallique... etc.).

Parallèlement, de très nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation des films minces. Ces derniers présentent la particularité de posséder de très faibles épaisseurs (de quelques dizaines de nanomètres) et en conséquence, l'interface cristalline substrat/dépôt joue un rôle cardinal sur les propriétés fonctionnelles de ces matériaux (cas des multicouches par exemple). L'étude de l'interface cristalline à la fois en terme de changement de structure atomique (HREM) et électronique (EELS) est alors un enjeu majeur. Les couches épitaxiées sont par ailleurs soumises à des contraintes mécaniques internes liées à la différence de paramètres structuraux qui prévaut entre la couche et le substrat. Il apparaît alors important d'étudier finement ces systèmes afin de mieux cerner d'une part les mécanismes de croissance et d'autre part les mécanismes de relaxation des contraintes de ces couches épitaxiées. Dans tous les cas, la microscopie électronique en transmission constitue un outil incontournable.

La quasi-totalité des travaux de recherche menés dans ce domaine portent sur des dépôts réalisés sous vide et dont les écarts paramétriques avec le substrat demeurent faibles, voire très faibles. Cette caractéristique est souvent citée en référence pour justifier la croissance en épitaxie. Il nous est alors paru intéressant d'étudier plus particulièrement des couches minces hétéroépitaxiées d'oxydes présentant de forts écarts paramétriques et structuraux (*large misfit system*) avec le substrat dans le but de mieux comprendre les raisons qui expliquent, dans ce cas, l'établissement des relations d'hétéroépitaxie. Peu de travaux ont été réalisés dans ce domaine et jusqu'à aujourd'hui aucun modèle structural n'a été proposé pour ce type d'interfaces hétérophases.

Notre choix s'est alors porté tout naturellement sur les couches minces de zirconium pure hétéroépitaxiées sur des monocristaux d'alumine. En effet, l'élaboration de matériaux oxydes nanostructurés faisant appel à la voie sol-gel constitue l'une des activités de recherche de notre laboratoire. Depuis quelques années, nous étudions d'une part les mécanismes de cristallisation des précurseurs de zirconium² et d'autre part divers matériaux à base de zirconium, massifs ou en couches^{3, 4}. En particulier, l'étude des couches minces de zirconium, notamment déposées sur substrat monocristallin d'alumine ($11\bar{2}0$)_{sa}, a fait l'objet de trois thèses visant à élucider les premiers stades de la formation d'un film mince, les mécanismes de croissance cristalline et les orientations cristallines⁵⁻⁷. Cette thèse se situe donc dans le droit fil de cette thématique, l'optique principale de ce travail étant d'étudier ces interfaces hétérophases afin de proposer des modèles structuraux susceptibles d'expliquer les raisons cristallographiques et cristallochimiques qui gouvernent la croissance hétéroépitaxiale dans le cas des interfaces à fort désaccord paramétrique. En outre, signalons, que la zirconium déposée sous forme de films minces suscite un grand intérêt en vue de diverses applications industrielles, notamment en microélectronique (couches diélectriques⁸⁻¹² et couches tampons pour la croissance de supraconducteurs à haute température critique¹³⁻¹⁶) et dans le domaine des revêtements de surfaces (couches protectrices^{17, 18} et barrière thermique^{19, 20}).

La formation de ces couches minces impose des températures de synthèse élevées (1500 °C) et par conséquent, les relations d'hétéroépitaxie se développent dans le champ de stabilité de la zirconium quadratique. Lors du refroidissement, une transition de phase de type martensitique se produit dans la zirconium conduisant à la formation d'une phase monoclinique. Ce système chimique constitue donc un cas d'école pour étudier l'influence des relations d'hétéroépitaxie sur les mécanismes de transformation de phases dans la zirconium.

Le chapitre I, à caractère introductif, se décompose en deux parties. La première est consacrée à une description des variétés polymorphiques de la zirconium pure et à la transformation martensitique intervenant lors de la transition de phase (quadratique → monoclinique). Nous aborderons, dans la seconde partie de ce chapitre, la chimie du procédé sol-gel appliquée à l'élaboration des films minces ainsi que les différents phénomènes intervenant au cours de l'évolution microstructurale de ces films.

Le protocole opératoire adopté pour la synthèse de nos dépôts de zirconium est présenté dans le chapitre II. Nous évoquerons par la suite, les différentes techniques d'investigation mises en œuvre pour la caractérisation des films minces : réflectométrie des rayons X,

microscopie électronique à force atomique (AFM) et microscopie électronique en transmission (MET). Un des points clé pour l'étude des couches minces réside dans la préparation des échantillons pour la microscopie électronique. Le protocole d'élaboration est présenté à la fin du chapitre II ainsi qu'une présentation de la technique de diffraction des rayons X en incidence contrôlée, utilisée pour la localisation des plans de coupe lors de la réalisation des sections transverses.

Le chapitre III présente l'étude par microscopie électronique conventionnelle consacrée à l'évolution microstructurale des films de zirconium au cours des traitements thermiques ainsi qu'à celle des défauts cristallins de la zirconium. Ce chapitre permet d'aborder respectivement le rôle des énergies d'interface et de surface sur la croissance granulaire puis la relaxation élastique dans la zirconium.

Le chapitre IV est dédié à la détermination des relations d'hétéroépitaxie. Les orientations dans le plan assurent la continuité structurale au travers de l'interface alumine/zirconium. Leur détermination constitue donc le point de départ de l'étude des interfaces cristallines. L'influence de la relation d'hétéroépitaxie sur les mécanismes de la transformation martensitique sera abordée dans ce chapitre.

Enfin, nous présenterons dans le chapitre V une étude par microscopie électronique haute résolution de l'interface alumine/zirconium. Nous décrirons les défauts structuraux de l'interface cristalline et pour chacune des variantes d'orientation retenue pour cette étude, nous présenterons un modèle cristallographique permettant de décrire la structure de l'interface. Nous analyserons l'origine des relations d'hétéroépitaxie entre structures à forts désaccords paramétriques et nous discuterons de la spécificité de ces interfaces oxyde-oxyde en abordant les mécanismes d'accommodation de la déformation élastique.

CHAPITRE I :

LA ZIRCONE ET LA TECHNIQUE SOL-GEL

Chapitre I. LA ZIRCONNE ET LA TECHNIQUE SOL-GEL

I.1 STRUCTURE ET TRANSFORMATION DE PHASE DE LA ZIRCONNE PURE

I.1.1 STRUCTURE DE LA ZIRCONNE PURE

La Figure I-1 représente le diagramme d'équilibre de la zirconne pure établi par Ohtaka et al.²¹ en fonction du couple température-pression. A pression atmosphérique, la zirconne pure existe sous trois variétés polymorphiques : la phase monoclinique (m) stable jusqu'à 1170 °C, la phase quadratique entre 1170 °C et 2370 °C, et la phase cubique à partir de 2377 °C jusqu'au point de fusion à 2680 °C²².

A haute pression, deux phases orthorhombiques sont observées^{23, 24}, Ortho I et Ortho II. Une troisième forme orthorhombique (o) a été observée par Kisi et al.²⁵ et Howard et al.²⁶ dans une zirconne partiellement stabilisée par MgO (Mg-PSZ : *MgO Partially Stabilized Zirconia*). Cependant, cette phase (o) n'a pas été observée dans la zirconne pure et n'apparaît pas dans le diagramme de phases (Figure I-1).

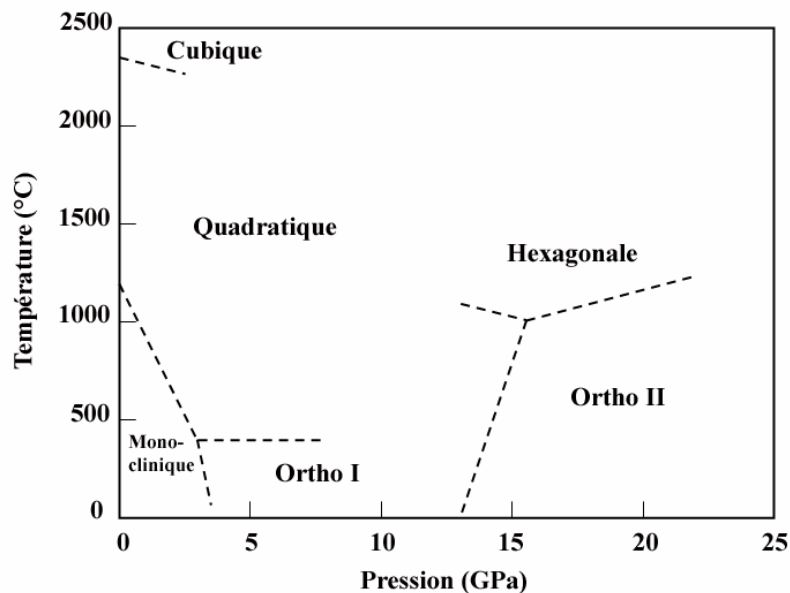


Figure I-1. Diagramme d'équilibre des phases de la zirconne pure²¹.

Récemment, Ohtaka et al.²¹ ont mis en évidence une nouvelle phase de structure hexagonale. Elle a été observée vers 1000°C à 20 GPa.

Toutes ces phases ont été observées pour des pressions inférieures à 35 GPa, donc le diagramme de phase reste à compléter pour des pressions supérieures. Néanmoins, Arashi et al.²⁷ ont évoqué l'existence d'une nouvelle phase quadratique pour des pressions supérieures à 35 GPa.

Les caractéristiques structurales des différentes phases de la zirconne pure sont regroupées dans le Tableau I-1.

Phase	Paramètres de maille	Groupe d'espace
Cubique (<i>c-ZrO₂</i>) ²⁸	$a = 5.117 \text{ \AA}$	$Fm\bar{3}m$
Quadratique (<i>t-ZrO₂</i>) ²⁹	$a = \sqrt{2} a_{Teufer} = 5.147 \text{ \AA}$ $c = c_{Teufer} = 5.270 \text{ \AA}$	$P4_2/nmc$
Monoclinique (<i>m-ZrO₂</i>) ³⁰	$a = 5.146 \text{ \AA}$ $b = 5.205 \text{ \AA}$ $c = 5.313 \text{ \AA}$ $\beta = 99.1^\circ$	$P2_1/c$
Orthorhombique (<i>Ortho I</i>) ³¹	$a = 10.090 \text{ \AA}$ $b = 5.260 \text{ \AA}$ $c = 5.090 \text{ \AA}$	$Pbca$
Orthorhombique (<i>Ortho II</i>) ³²	$a = 5.593 \text{ \AA}$ $b = 6.484 \text{ \AA}$ $c = 3.333 \text{ \AA}$	$Pnan$
Orthorhombique (<i>o</i>) ²⁵	$a = 5.068 \text{ \AA}$ $b = 5.260 \text{ \AA}$ $c = 5.077 \text{ \AA}$	$Pbcm$

Tableau I-1. Données radiocristallographiques des différentes phases de la zirconne.

I.1.1.1 LA PHASE CUBIQUE

La phase cubique de la zirconite pure a une structure de type fluorine (CaF_2) avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (N° 255). Chaque ion Zr^{4+} est au centre d'un cube parfait de 8 anions d'oxygène (Figure I-2.a).

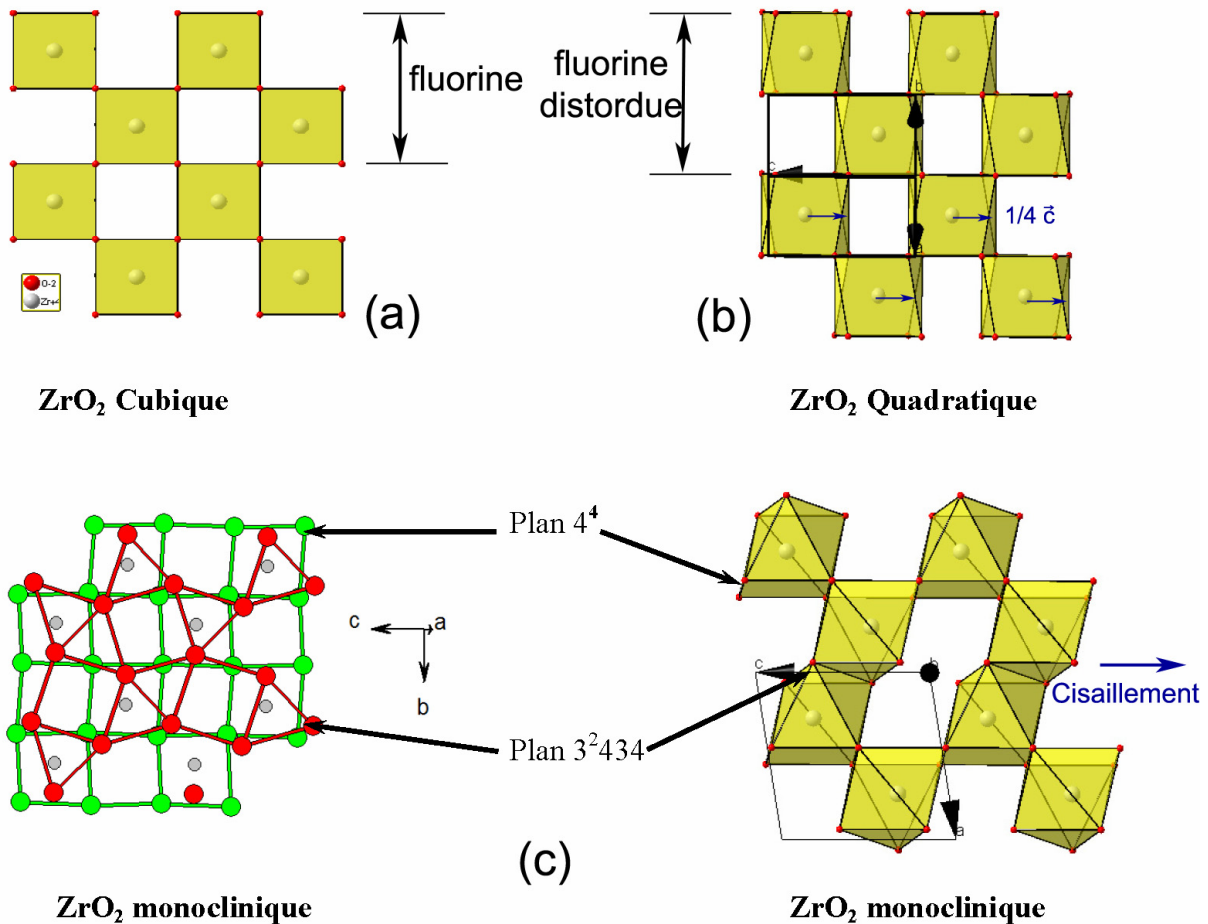


Figure I-2. Représentation schématique des différentes structures de la zirconite pure présentes à pression atmosphérique : (a) cubique ($Fm\bar{3}m$), (b) quadratique ($P4_2/nmc$), (c) monoclinique ($P2_1/c$).

I.1.1.2 LA PHASE QUADRATIQUE

La variété quadratique de la zirconite a été observée pour la première fois par Ruff et Ebert³³. Elle est décrite comme étant un réseau de fluorine légèrement distordu. Teufer²⁹ a montré que la variété quadratique de la zirconite s'indexe dans un réseau quadratique primitif de paramètres $a = b = 3,64 \text{ \AA}$ et $c = 5,27 \text{ \AA}$ avec le groupe d'espace $P4_2/nmc$ (N° 137). Chaque atome de zirconium est entouré par 8 atomes d'oxygène (Figure I-2.b).

Dans le but de faciliter l'étude cristallographique des transformations de phases quadratique ↔ monoclinique, et par souci d'analogie avec d'autres travaux nous utiliserons ici l'indexation dans une maille de pseudo fluorine ($a = b = \sqrt{2} a_{\text{Teufer}}$, $c = c_{\text{Teufer}}$) de la fiche JCPDS n° 17-923 (voir la fin de ce manuscrit : fiche d_{hkl} obtenue en utilisant le Logiciel Electron diffraction).

Stable à haute température, la variété quadratique de la zircone pure peut exister à température ambiante. En effet, de nombreuses techniques de synthèse³⁴⁻³⁹ permettent d'obtenir à basse température de la zircone quadratique métastable. Une multitude de travaux ont été réalisés en vue d'expliquer l'origine de ce phénomène de stabilisation à base température.

Garvie^{40, 41} s'est intéressé à la taille des cristallites formées et suggère un mécanisme de stabilisation par effet de taille « *grain size stabilisation* ». Il a montré avec une approche thermodynamique que pour une taille de cristallite inférieure à 30 nm, la contribution de l'énergie de surface dans l'énergie libre de la cristallite a tendance à favoriser la stabilisation de la phase quadratique. Toutefois, la taille critique des cristallites n'est pas une condition suffisante pour expliquer cette stabilité. En effet, les travaux de Mitsuhashi *et al.*⁴² ont permis d'obtenir de la zircone quadratique pour des tailles de grains de 100 nm. Morgan⁴³ a synthétisé par une technique hydrothermale à partir de nitrate de zirconium des cristallites monocliniques de 6 nm.

En se basant sur l'approche thermodynamique adoptée au préalable par Garvie⁴⁰, El-Shanshoury *et al.*⁴⁴ révèlent que pour une zircone synthétisée sous forme de couche mince, la taille critique est supérieure à 30 nm (de l'ordre de 80 nm). Cette différence est liée au rôle de l'énergie des joints de grain et de l'énergie de déformation dans le bilan énergétique. A partir de ces deux derniers résultats, Wang et Lin⁴⁵ proposent une condition de stabilité de la zircone quadratique. Il s'agit d'un bilan énergétique tenant compte de l'énergie libre, de l'énergie de surface et de l'énergie de déformation des phases monoclinique et quadratique.

Plus tard, Garvie et Goss⁴⁶ admettent que la taille critique est variable. Elle dépend des réactions chimiques d'élaboration, des conditions de synthèse des poudres et des énergies de surface. Ils proposent alors une *taille intrinsèque* telle que la taille des cristallites soient inversement proportionnelle à la température de transformation quadratique → monoclinique.

Par une approche structurale, d'autres auteurs⁴⁷⁻⁵⁰, relie la cristallisation à basse

température de la zirconite quadratique aux similitudes structurales entre cette phase et un précurseur amorphe. En effet, les distances Zr-Zr et O-O dans le précurseur amorphe sont très proches de celles correspondant à la forme quadratique de la zirconite. Tani *et al.*⁵¹, ont préparé par un traitement hydrothermique à 100 MPa des poudres ultrafines de zirconite quadratique dans des conditions hydrothermales adéquates, la zirconite quadratique semble cristalliser topotactiquement à partir d'un noyau quadratique contenu dans la zirconite amorphe.

Une troisième approche a été proposée pour expliquer ce phénomène de stabilité de la phase quadratique à température ambiante. Il s'agit de lier ce phénomène à la présence d'ions³⁴ de types hydroxydes, sulfatesetc.

I.1.1.3 LA PHASE MONOCLINIQUE

La zirconite pure se trouve à l'état naturel sous la forme monoclinique (baddeleyite) avec le groupe d'espace de type $P2_1/c$ ($n^\circ 14$)⁵². Cette structure a été détaillée par McCullough et Trueblood⁵³ puis affinée par la suite par Smith et Newkirk⁵⁴. La Figure I-2.c montre que la zirconite monoclinique dérive de la forme quadratique par un cisaillement périodique de $\frac{1}{4} \vec{c}$ parallèlement au plan $(110)_Q$ toutes les mailles fluorine. Dans le plan de cisaillement le réarrangement des anions transforme le réseau plan 4^4 en réseau plan $3^2 4 3 4$. La coordinence du zirconium passe de [8] à [7] (Figure I-2.c).

I.1.1.4 LES PHASES ORTHORHOMBIQUES

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la zirconite pure sous pression, adopte deux types de structure orthorhombique (Tableau I-1). La première est de groupe d'espace $Pbca$, référencé par Ortho I dans les travaux de Liu *et al.*⁵⁵ et « o' » dans les travaux de Kisi et Howard⁵⁶. Elle est observée sous pression dans la zirconite pure et à température et pression atmosphérique dans des matériaux composites comme ZrO_2 - $MgAl_2O_4$ ⁵⁷. La seconde présente sous le groupe d'espace $Pnam$ et dite « Ortho II ». Cependant, ces deux structures orthorhombiques ont été également observées à pression atmosphérique dans la zirconite partiellement stabilisée (Mg-PSZ). Nous notons des observations par microscopie électronique en transmission réalisée par Muddle et Hannink^{58, 59} et Heuer *et al.*⁶⁰ et des études par diffraction des neutrons visant à déterminer leurs structures^{25, 26, 61, 62}.

La troisième forme orthorhombique « o » de groupe d'espace $Pbcm$ est rencontrée uniquement dans le cas de zirconite partiellement stabilisée^{25, 26}.

I.1.2 TRANSFORMATION MARTENSITIQUE DE LA ZIRCON : QUADRATIQUE → MONOCLINIQUE

I.1.2.1 NOTIONS SUR LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

Il existe deux grandes familles de transformations : les transformations reconstructives et les transformations displacives. Les premières se font par rupture des liaisons atomiques. Le déplacement des atomes se fait par diffusion et sont donc thermiquement activées. Dans la seconde catégorie, nous assistons à la formation d'une nouvelle phase lors d'une déformation des polyèdres de coordination de la phase mère par un mouvement collectif des atomes sur de très faible distance (inférieure à une distance interatomique). Cette déformation n'induit donc pas la rupture des liaisons atomiques.

A l'échelle macroscopique, la transformation martensitique a été décrite pour la première fois par Martens. Des observations par microscopie optique sur des surfaces d'alliages fer-carbone polis à l'état austénitique, ont permis de décrire ce type de transformation comme étant un cisaillement macroscopique entraînant une inclinaison locale de la surface observée visible au microscope optique.

La transformation martensitique appartient à cette dernière catégorie et elle est quasi-instantanée. Elle a été définie⁶³ en 1979 lors d'un colloque international sur cette transformation : « *La transformation martensitique est une transformation displacive du premier ordre, virtuellement sans diffusion, caractérisée par une déformation homogène du réseau cristallographique, constituée principalement par un cisaillement. En outre, l'énergie de déformation mise en jeu au cours du changement de forme gouverne la cinétique de la transformation et la morphologie de la martensite* ».

I.1.2.2 MECANISME DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE DE LA ZIRCON

A pression atmosphérique et en absence de contrainte, la transformation de la zircone quadratique → zircone monoclinique a lieu au voisinage de 950°C^{64, 65}. En 1963, Wolten, suggère que la transformation quadratique → monoclinique dans la zircone est de type martensitique. Dans la même période, Bailey⁶⁶ étudie par microscopie électronique en transmission des couches minces de zircone. Il constate l'apparition de microfissures au sein de la couche. Il relève aussi la présence de défauts de macles et dislocations au sein de la zircone monoclinique. Depuis, plusieurs auteurs⁶⁷⁻⁶⁹ considèrent cette transformation de phase

comme étant de type martensitique.

Des observations in situ par microscopie électronique en transmission ont été réalisées par Ge et al.⁷⁰ sur des composites de zircone-alumine à 2 % d'yttrium. Ils ont confirmé que la transformation quadratique → monoclinique est athermique et qu'elle induit d'importants cisaillements. Cependant, ces mêmes auteurs expriment des doutes quant aux mécanismes de transformation et suggèrent qu'une telle transition de phase puisse être plus complexe qu'une transition de type martensitique pure (purement displacive). Des travaux plus récents montrent que cette question demeure d'actualité⁷¹. Des données très précises, obtenues à partir d'affinement de Rietveld de diagramme de diffraction des neutrons en température, ont permis de proposer une description microscopique de la transition de phase⁷². Ces auteurs décrivent cette transformation comme une transition de phase semi-reconstructive de premier ordre se déroulant en deux étapes. Les déplacements coopératifs des cations (Zr^{4+}) et des anions (O^{2-}) sont associés à l'existence d'un mode mou. Un premier régime de condensation des phonons (M_1) dans la phase quadratique ($P4_2/nmc$) produit une phase orthorhombique ($Pbcm$). Cette phase n'est cependant jamais observée expérimentalement car elle est instable. Une seconde condensation conduit à la réalisation de la zircone monoclinique. Ces auteurs concluent que ce type de transition n'est pas compatible avec la transformation purement displacive de type martensitique.

I.1.2.3 CRISTALLOGRAPHIE DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE DE LA ZIRCONNE

La transformation martensitique de la zircone induit des changements micro et macroscopique. Après transformation, la phase quadratique (Q) est séparée de la phase monoclinique (M) par une interface dite **plan d'habitat**⁷³.

La transformation martensitique de la zircone induit des contraintes de cisaillement de l'ordre de 15 %, un cisaillement de l'ordre de 9° et une dilatation d'environ 4,5 %⁷³. En général, ces contraintes de cisaillement sont relaxées par la présence de macles au sein de la zircone monoclinique. Chaque macle peut être définie par un **plan de macle** qui représente le plan invariant entre deux domaines monocliniques.

Le changement de volume entre les phases quadratique et monoclinique peut être mis à profit pour le renforcement mécanique des céramiques contenant des particules de zircone. Cette caractéristique a donné naissance à de nouvelles céramiques renforcées par la zircone (*ZTC- Zirconia Toughened Ceramics*)^{69, 74-76}.

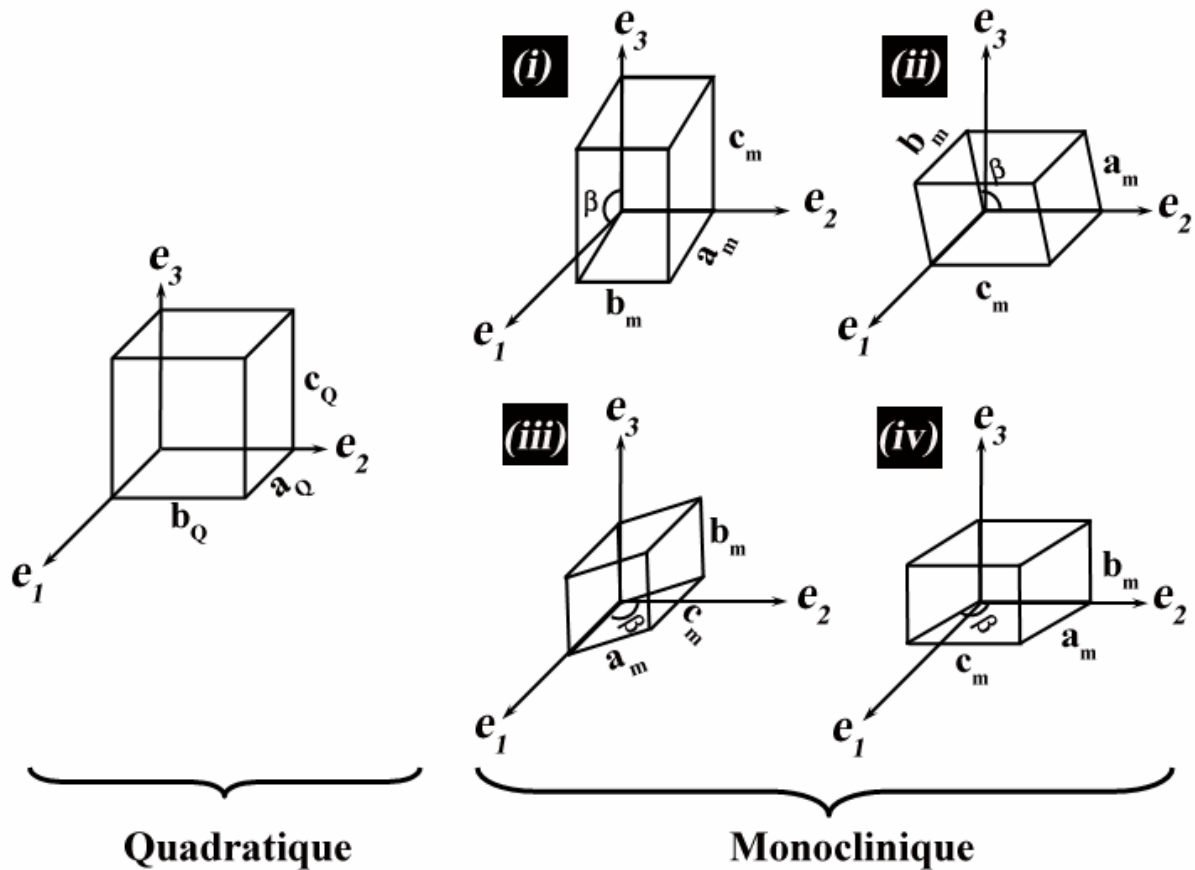


Figure I-3. Représentation schématique des relations cristallographiques entre la zircone quadratique et la zircone monoclinique d'après Simha : dans les cas (i) et (ii) la face rectangulaire de la maille quadratique est cisailée ; dans le cas (iii) et (iv) base carrée de la maille quadratique est cisailée⁷³.

La cristallographie de la transformation martensitique dans la zircone a été largement étudiée expérimentalement et théoriquement, le but étant de déterminer les plans d'habitats, les plans de macles et les contraintes de la transformation pour comprendre le phénomène de renforcement des céramiques par transformation.

En 1981, Kriven *et al.*⁶⁵ proposent trois variantes de transformation possibles (notées A, B et C) entre les phases quadratique et monoclinique. En 1995, Simha^{73, 77}, étudie à nouveau ce problème et fait appel à la théorie non-linéaire de la transformation martensitique^{78, 79} pour déterminer les plans de macles et les plans d'habitat induits par la transformation $Q \rightarrow M$. Dans de nombreux matériaux, cette théorie a prouvé son efficacité à prédire ces particularités structurales. Il propose l'existence de quatre variantes de transformation notées (i, ii, iii, iv : Figure I-2) et ces résultats sont en accord avec les résultats

expérimentaux (voir Tableau I-2)⁷⁹.

<i>Variantes</i>	<i>Relation entre les directions de la zircon monoclinique et quadratique</i>	<i>Relation entre les plans de la zircon monoclinique et quadratique</i>	<i>Observées par</i>
V_i	$[100]_m \sim // [100]_Q \sim 9,2^\circ$	$(100)_m // (100)_Q$	Bansal et Heuer ^{67, 68}
	$[010]_m // [010]_Q$	$(010)_m // (010)_Q$	Bailey ⁶⁶ , Wolten ⁸⁰
	$[001]_m // [001]_Q$	$(001)_m \sim // (001)_Q \sim 9,2^\circ$	Smith et Newkirk ⁵⁴ Ono ⁸¹
V_{ii}	$[100]_m \sim // [001]_Q \sim 9,2^\circ$	$(100)_m // (001)_Q$	Bailey ⁶⁶
	$[010]_m // [100]_Q$	$(010)_m // (100)_Q$	Wolten ⁸⁰
	$[001]_m // [010]_Q$	$(001)_m \sim // (010)_Q \sim 9,2^\circ$	Ono ⁸¹
V_{iii}	$[100]_m \sim // [010]_Q \sim 9,2^\circ$	$(100)_m // (010)_Q$	Bailey ⁶⁶
	$[010]_m // [001]_Q$	$(010)_m // (001)_Q$	Wolten ⁸⁰
	$[001]_m // [100]_Q$	$(001)_m \sim // (100)_Q \sim 9,2^\circ$	Ono ⁸¹
V_{iv}	$[100]_m \sim // [100]_Q \sim 9,2^\circ$	$(100)_m // (100)_Q$	Bansal et Heuer ^{67, 68} Patil et Subbarao ⁸²
	$[010]_m // [001]_Q$	$(010)_m // (001)_Q$	
	$[001]_m // [010]_Q$	$(001)_m \sim // (010)_Q \sim 9,2^\circ$	

Tableau I-2. Relation d'épitaxie entre la zircon quadratique et les différentes variantes monocliniques⁷⁷.

La Figure I-3 représente les différentes relations d'orientation entre la phase quadratique et les quatre variantes monocliniques (*i*, *ii*, *iii* et *iv*). Il considère que la transition Q→M se fait par un cisaillement parallèle à l'une des faces de la maille quadratique selon l'une des directions principales $[100]_Q$, $[010]_Q$ ou $[001]_Q$. Les différents plans et directions communes entre la phase quadratique et les phases monocliniques (*i*, *ii*, *iii* et *iv*) sont reportés dans le Tableau I-2. Toutes ces variantes ont été observées expérimentalement par microscopie électronique à transmission (cf. Tableau I-2) et les plans de macles les plus

communément observés sont les suivants : (100), (010), (001), $\{\pm 1 \pm 10\}$ ^{65-68, 82-85}.

Bansal et Heurer^{67, 68} ont utilisé la technique de microscopie électronique en transmission, la métallographie et la diffraction des rayons X pour étudier la transformation $Q \rightarrow M$ sur un monocristal isolé de zircon. Deux types de relations entre le réseau de la phase quadratique et le réseau de la phase monoclinique ont été observés (*i*) et (*iv*). La première variante (noté ici : *i*) a été observée pour des températures inférieures à 1000°C et possède des plans de macles de type (671)_m ou (761)_m. La seconde (noté ici : *iv*) est observée quant à elle pour des températures supérieures à 1000°C et présente un plan de macle (100)_m.

De plus, d'autres plans de macles ont été prévus par Lam et Zhang⁸⁶ et Simha⁷³ mais ils n'ont pas été observés expérimentalement. Il s'agit des plans $(-\varepsilon \pm \varepsilon \sqrt{1-2\varepsilon^2})$ tel que $\varepsilon \ll 1$.

I.2 LE PROCÉDE SOL-GEL

Parmi les méthodes d'élaboration des matériaux, la technique "sol-gel" occupe un vaste champ d'applications (Figure I-4). Elle permet l'élaboration à partir d'un sol, de matériaux variés : des poudres submicroniques à granulométrie contrôlée⁴³, des matériaux composites⁸⁷, des fibres^{88, 89} et des membranes céramiques^{90, 91}.

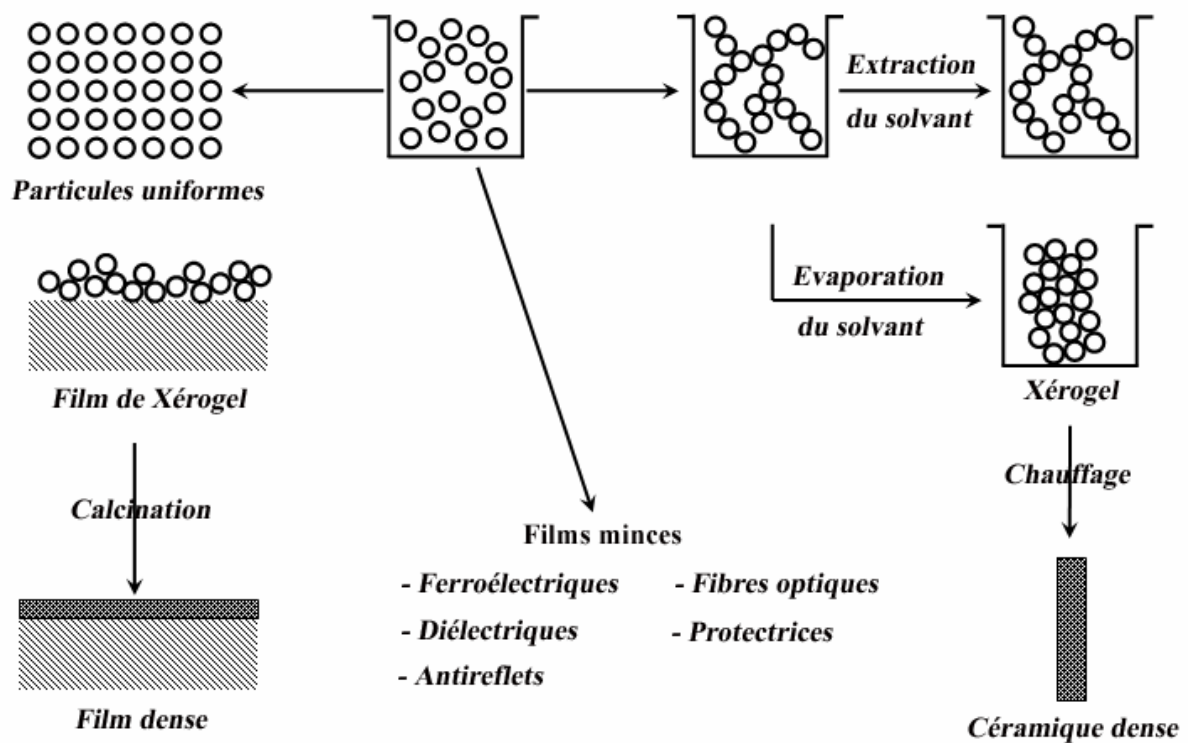


Figure I-4. Le procédé sol gel⁹².

Ce procédé est cependant souvent mis en œuvre pour la synthèse de couches minces. Il permet de réaliser des dépôts pour diverses applications. On note des films utilisés dans le domaine de l'optique notamment avec les films antireflets^{93, 94}, des films à caractère ferroélectrique tels que $\text{SrBi}_2\text{NbO}_9$ (SBN)^{95, 96}, PbTiO_3 (PT)⁹⁷, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT)⁹⁸ ou électro-optiques de LiNbO_3 ⁹⁹⁻¹⁰². D'autres films minces sont élaborés pour des applications dans le domaine de la protection contre la corrosion^{103, 104}.

I.2.1 PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE

La synthèse sol-gel est le procédé utilisant le passage, par déstabilisation, d'un état soluté « sol » vers un état gélifié « gel »¹⁰⁵. Le sol peut être soit une suspension de particules colloïdales dans un liquide soit une solution de molécules organométalliques.

Dans le cas des précurseurs colloïdaux, leur coagulation induit des *gels colloïdaux* constitués d'un réseau tridimensionnel de particules nanométriques liées par les forces de Van der Waals.

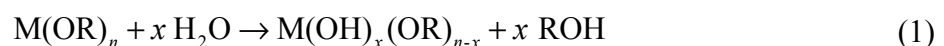
En ce qui concerne les précurseurs organométalliques, leur polymérisation donne des *gels polymériques*. La cohésion du gel est ici garantie par des liaisons chimiques.

Les céramiques synthétisées par le procédé sol-gel sont essentiellement des oxydes¹⁰⁶. Cependant, les éléments avec lesquels on réalise des oxydes par la voie sol-gel doivent être hydrolysables. Ils doivent se prêter à la construction d'une gamme de complexes comprenant O ou OH comme ligands. C'est le cas d'un assez grand nombre de métaux comme Cr, Fe, Al, Ti, Zr, Ce,etc. L'hydrolyse peut être réalisée par des solutions aqueuses de sels métalliques ou bien par utilisation d'alcoxydes. Pour l'élaboration des films de zircone nous avons choisi la voie organométallique.

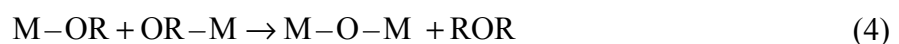
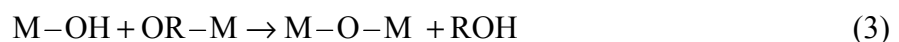
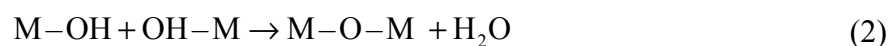
I.2.2 CHIMIE DES PRECURSEURS D'ALCOXYDES

Les alcoxydes sont généralement représentés par leur formule chimique simplifiée $M(OR)_n$, M étant l'élément métallique et R un groupement alkyle ($R = CH_3, CH_5, \dots$). Ils résultent d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH. La formation d'un gel à partir des précurseurs d'alcoxydes passe par une succession de réactions¹⁰⁷ jusqu'à consommation totale des monomères M—OH :

a- **Réaction d'hydrolyse** :



b- **Réaction de polymérisation-condensation** : elle a lieu par déshydratation (2) ou dé-alcoolisation (3) ou éventuellement par dé-éthération (4).



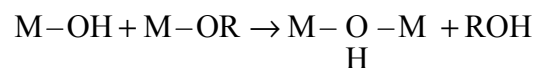
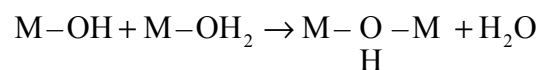
Les vitesses relatives des réactions d'hydrolyse (1) et de polymérisation-condensation ((2), (3) et (4)) ont une influence primordiale sur la microstructure et la morphologie des matériaux obtenus. Lorsque la vitesse d'hydrolyse est plus rapide que celle de la réaction de polymérisation, il se forme tellement de monomères qu'ils ne peuvent être éliminés par les

réactions (3) et (4) et on obtient alors un précipité. A l'inverse, si la vitesse d'hydrolyse est plus lente, on obtient des gels polymériques. Hormis la température et l'humidité, d'autres paramètres conditionnent ces cinétiques, tels que le rapport d'hydrolyse $W = [H_2O]/[M]$, et la proportion de modificateur $R = [mod]/[M]$, M étant le cation métallique de l'alcoxyde. Pour une concentration donnée en cations métalliques (M) :

- la vitesse d'hydrolyse est d'autant plus grande que la quantité d'eau apportée est importante. Une élévation de la teneur en eau favorise la gélification, voire la précipitation ;
- une augmentation de la concentration en modificateur a tendance à ralentir, à pondérer, les réactions d'hydrolyse.

Ces deux paramètres ($[H_2O]$ et $[mod]$) permettent de régler les réactions d'hydrolyse-condensation. Notons que dans certains cas, les films sont réalisés à partir de solutions ne contenant pas d'eau ($W=0$). L'hydrolyse ici, se fait spontanément par réaction avec l'humidité de l'air.

Lorsque la coordinence optimale des atomes métalliques n'est pas atteinte, des réactions d'olation et d'alcoxolation se produisent. Dans ce cas, les liaisons entre groupes hydroxo sont formées par l'élimination d'une molécule de solvant¹⁰⁸.



I.2.3 ELABORATION DE COUCHES MINCES

I.2.3.1 TECHNIQUES DE DEPOTS

Les dépôts de couches minces par voie sol-gel consistent à déposer un sol stable sur un substrat. Le sol est déposé par deux méthodes, soit par trempage (*dip-coating*) soit par centrifugation (*spin-coating*). Toutefois, une technique récente a été mise au point par le CEA et l'industriel allemand Convac (Karl Süß) baptisée enduction laminaire¹⁰⁹ (*laminar-flow coating*) (Figure I-5). Après dépôt du sol, l'évaporation partielle du solvant à des températures

souvent inférieures à 100°C, ainsi que les diverses réactions d'hydrolyse-condensation qui se produisent au sein du sol, conduisent à la réalisation d'un film continu de gel à la surface du substrat¹¹⁰. Cette évaporation du solvant induit une forte perte de masse et une corrélativement un phénomène de densification.

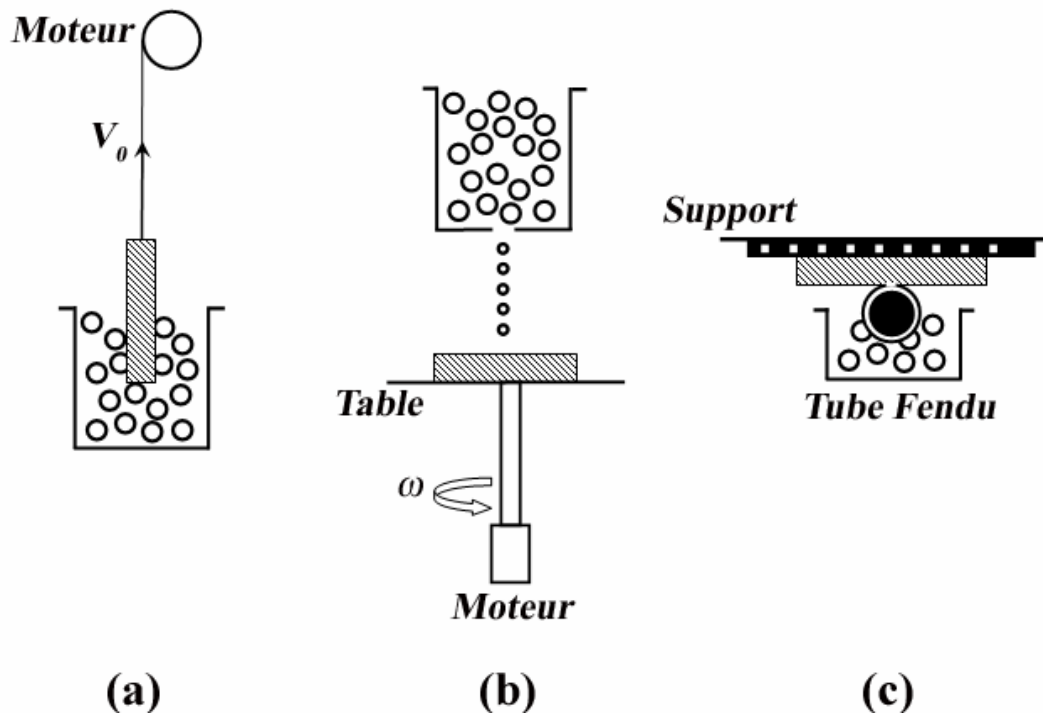


Figure I-5. Techniques de dépôt de couches minces par trempage (a), centrifugation (b) et enduction laminaire (c).

A. Dépôt par trempage (*dip-coating*)

Comme son nom l'indique, le principe de cette technique consiste à tremper un substrat dans un bain de précurseur puis le retirer à vitesse constante V_0 . Le substrat est ainsi recouvert d'un film qui polymérise spontanément par la réaction avec la vapeur d'eau de l'air ambiant. Il est possible de déposer plusieurs couches successives. Cependant, les premières couches doivent être insolubles ou traitées thermiquement afin de les rendre inertes vis-à-vis de la dernière couche déposée.

L'épaisseur finale du film dépend de plusieurs paramètres de synthèse : la vitesse de retrait, la densité et la viscosité du sol¹¹¹.

Cette technique par trempage permet de revêtir de grandes surfaces, des vitrages sont

ainsi fabriqués industriellement avec des revêtements s'étalant sur des verres plats de plusieurs m² de surface. On peut envisager aussi de réaliser des dépôts sur des pièces plus ou moins régulières de formes complexes.

B. Dépôt par centrifugation (*spin-coating*)

Le principe de dépôt par centrifugation (voir Figure I-5.a) consiste à déposer une goutte de sol sur un substrat en rotation à une vitesse constante w . La rotation du substrat induit l'étalement de la solution sur la totalité de sa surface. Ce mouvement engendre des contraintes de cisaillement et une rugosité de la couche beaucoup plus importante que par la méthode de dépôt par trempage. On assiste ainsi à la formation au centre du substrat d'un phénomène de « *striction* ». Cet effet est indésirable en particulier pour les couches minces à usage optique.

Du et al.¹¹² ont montré que la striction peut être réduite en saturant l'atmosphère, lors du dépôt, avec la vapeur du solvant. En ce qui concerne le rugosité du film, elle peut être contrôlée en modifiant la vitesse de rotation w et la viscosité du sol¹¹³.

I.2.3.2 APPLICATION A LA ZIRCONNE

De nombreuses méthodes chimiques ont été mises au point pour l'élaboration de précurseurs à zirconne. Parmi ces différentes techniques la voie minérale et la voie organométallique sont principalement utilisées.

La synthèse de précurseurs de zirconne par voie minérale est réalisée à partir de sel de zirconium tel que : $ZrOCl_2$ ^{49, 114}, $ZrCl_4$ ^{51, 115, 116}, $Zr(CH_3COO)_4$ ^{117, 118}, $ZrO(SO_4)$ ^{119, 120}, $Zr(NO_2)_4$ ¹²¹.

La voie organométallique qui fait appel à la chimie des alcoxydes citée précédemment, a largement été étudiée par Bradley et al.^{37, 122-124}. En vue de la grande pureté des précurseurs obtenus, nous avons utilisé cette voie de synthèse pour la réalisation des couches minces de zirconne.

Au sein de notre laboratoire, les précurseurs sont réalisés à partir d'un système de n-propoxyde de zirconium, acétylacétone, alcool et eau. Des études menées de Guinebretière¹²⁵ ont permis de définir le domaine de stabilité du gel en fonction de la concentration C , du taux de complexation R et du taux d'hydrolyse W . Pour un taux d'hydrolyse constant ($W = 5$), il propose le diagramme R, C qui permet de définir les domaines de stabilité d'un gel (Figure

I-6). L'augmentation du rapport molaire R de 0 à 0,8 induit le passage de précipités colloïdaux vers des gels polymériques. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation du temps de gélification.

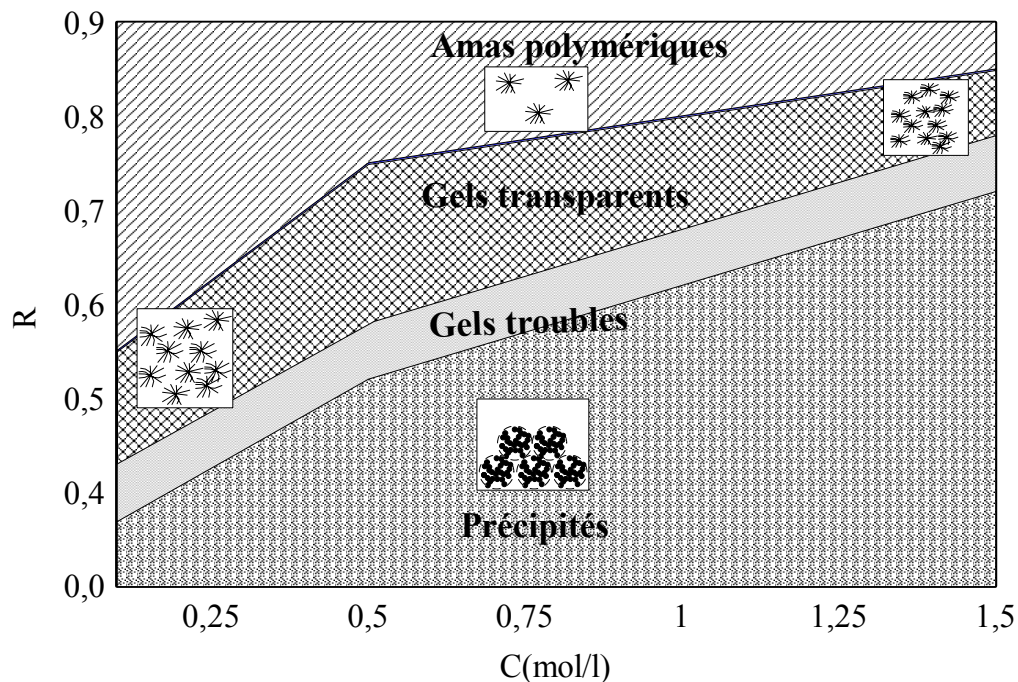


Figure I-6. Diagramme de la structure des gels en fonction de C et R à hydrolyse constante ($W = 5$)¹²⁵.

I.2.4 EVOLUTION D'UNE COUCHE MINCE DEPOSEE PAR VOIE SOL-GEL

I.2.4.1 FORMATION D'UN FILM AMORPHE

Après avoir déposé le film par les techniques évoquées précédemment, le dépôt obtenu présente une structure de type « gel ». L'élimination du solvant imprégnant le gel peut se faire de deux façons. La première consiste à évaporer le solvant à des températures voisines de l'ambiante pendant un temps relativement long. L'apparition des forces capillaires au séchage induit une destruction de la structure fractale existant dans le gel humide. Dans ces conditions, on a la formation d'un xérogel composé d'agglomérats denses de forme anguleuse et d'une taille proche du micromètre². La seconde méthode, consiste à éliminer l'interface liquide/vapeur par un séchage supercritique. Dans ce cas, la structure initiale du gel est maintenue et on obtient un aérogel¹²⁶.

Lors de l'étape de séchage le film subit une forte diminution de volume. Les

instabilités mécaniques du film engendrent généralement une porosité ou une fissuration du dépôt, et ce d'autant plus que celui-ci est épais.

I.2.4.2 CRISTALLISATION

Après l'opération de séchage, l'ensemble couche mince/substrat subit un traitement thermique adéquat pour assurer la cristallisation du précurseur amorphe. La cristallisation est dépendante du choix du précurseur¹²⁷ et du couple couche/substrat¹²⁸. Deux types de germination sont mis en jeu : la nucléation homogène et hétérogène.

De nombreuses études ont été consacrées à la cristallisation des précurseurs de zircon. Dans ces différents travaux les auteurs ont tenté de définir la température de cristallisation et la structure de la phase cristallisée. La cristallisation a lieu pour une température comprise entre 300 °C et 600 °C mais le plus souvent elle est proche de 450 °C. Cette température varie en fonction des conditions expérimentales. Elle augmente pour des taux d'hydrolyse élevés¹²⁹ ou lorsque le précurseur contient beaucoup de radicaux organiques^{45, 130}. Par contre, l'augmentation du pH¹³¹, l'introduction rapide de l'eau⁴⁵ ou encore la présence d'une atmosphère humide⁴⁷ diminue cette température. Concernant la phase cristallisée, le plus souvent on observe la zircon quadratique métastable plutôt que la variété monoclinique stable à ces températures.

Nous avons vu dans le paragraphe dédié à la structure de la zircon quadratique (cf. I.1.1.2) que de nombreux auteurs se sont intéressés à expliquer la présence de cette variété à basse température.

I.2.4.3 CROISSANCE GRANULAIRE

La poursuite du traitement thermique à plus haute température de la couche polycristalline induit une croissance tridimensionnelle ; les gros grains croissent au profit des plus petits. Les grains dispersés dans le volume de la phase amorphe croissent avec une orientation aléatoire. Cependant, les grains en contact avec le substrat résultent d'une germination hétérogène ; ainsi ils croissent selon des orientations préférentielles. Par conséquent, le film n'est pas composé uniquement de grains aléatoirement orientés¹³².

La croissance d'un film polycristallin sans apport de matière est dite « croissance granulaire » et passe par deux étapes : la croissance normale (*normal grain growth*) et la croissance anormale dite aussi croissance granulaire secondaire (*secondary grain growth*)¹³².

La croissance normale des grains est conduite par l'abaissement de l'énergie libre locale du film dû à la réduction de l'énergie des joints de grains. La taille moyenne des grains augmente continûment et la distribution des tailles de grains reste monomodale¹³². D'après Thompson et al.¹³² la croissance des grains reste normale jusqu'à ce qu'ils atteignent l'épaisseur du film. A ce stade, les grains qui présentent une relation d'épitaxie préférentielle vont se développer plus rapidement que les grains non orientés. Le processus de croissance anormale est donc régi par une diminution de l'énergie d'interface dépôt/substrat. Pendant cette croissance la distribution de taille des grains passe par une étape où on distingue deux populations, il s'agit d'une distribution bimodale¹³³. Mise à part les couches minces élaborées par la voie sol-gel¹³⁴, ce mécanisme de croissance a été également observé dans des couches polycristallines de matériaux métalliques^{135, 136} et semi-conducteurs^{132, 133}.

I.2.4.4 DECOUVREMENT DU SUBSTRAT

Dans le cas des couches minces élaborées par la technique sol-gel et parallèlement à la croissance granulaire nous assistons à un phénomène de découvrement du substrat. D'après Srolovitz et Safran^{137, 138} la croissance des porosités aux joints triples présents au sein d'un film polycristallin est à l'origine du découvrement du substrat. Des études réalisées par Miller et al.¹³⁹ et Seifert et al.¹⁴⁰ ont montré que les tensions interfaciales suffisent pour briser la continuité de la couche en induisant une mise en îlots de la couche. Ce phénomène, est d'autant plus prononcé que l'énergie d'interface est grande et que le film est mince^{140, 141}.

A partir du bilan énergétique couche/substrat proposé par Seifert et al.¹⁴⁰ et en tenant compte de l'énergie élastique due au désaccord paramétrique entre la couche et le substrat¹⁴², il est possible de démontrer que sous certaines conditions énergétiques les îlots de formes planes (cf. Chapitre III) vont tendre vers une épaisseur thermodynamiquement stable (t_{eq})¹³⁹. Ce constat est à l'origine de la notion d'épaisseur critique⁶. Notons que l'épaisseur d'équilibre (t_{eq}) dépend des énergies de surface de l'îlot et du substrat, de l'énergie d'interface, de la dimension latérale des grains, des propriétés mécaniques de la couche (module de cisaillement et de Poisson) et du désaccord paramétrique couche/substrat.

Nous verrons dans le Chapitre III, que dans notre cas, ce phénomène de découvrement peut être associé à une croissance secondaire qui induit l'augmentation de l'épaisseur plus ou moins prononcée de certains grains.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 ELABORATION DES FILMS MINCES DE ZIRCONE PAR VOIE SOL-GEL

II.1.1 PREPARATION DU PRECURSEUR DE ZIRCONE

Lors de nos travaux nous avons réalisé par voie sol-gel des couches minces de zirconium déposées sur des substrats monocristallins d'alumine. Comme nous l'avons évoqué précédemment, la qualité des films de zirconium déposés par voie sol-gel dépend du choix de la composition du sol précurseur.

L'élaboration d'un précurseur de zirconium destiné à la réalisation des couches minces a fait l'objet de nombreux travaux au sein de notre laboratoire^{4, 6, 7}. En se référant à ces études nous avons opté pour le système {n-propoxyde de zirconium / acétylacétone (acac) / propanol-1} pour la réalisation de sols destinés à l'élaboration des dépôts. La synthèse des sols est réalisée dans une boîte à gant sous atmosphère sèche afin d'éviter l'hydrolyse de l'alcoxyde durant la synthèse du sol.

Les taux de concentration en zirconium $C = [\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ et de complexation $R = [\text{acac}] / [\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ utilisés sont représentés dans le tableau ci-dessous.

<i>N° du Sol</i>	<i>C (mol.l⁻¹)</i>	<i>R (mol.l⁻¹)</i>
1	0,10	0,70
2	0,25	0,50
3	0,25	0,70

Tableau II-1. Concentration des différents sols utilisés.

Les films sont réalisés à partir de solutions ne contenant pas d'eau ($W = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] = 0$). Ces conditions nous permettent d'obtenir des sols homogènes, transparents.

II.1.2 REALISATION DES DEPOTS

Les substrats utilisés sont fabriqués par la société High Tech Company (H.T.C). Il s'agit de monocristaux d'alumine, de dimension $(10 \times 10 \times 2) \text{ mm}^3$, taillés et polis parallèlement à la famille de plans $(11\bar{2}0)$. Avant la réalisation du dépôt, les substrats sont traités une heure à 1700°C afin d'éliminer toute pollution de la surface et de relaxer les contraintes engendrées par le polissage. Par la suite, ils sont immergés dans le sol puis retirés à une vitesse constante (100 mm/min). Afin d'obtenir des films de différentes épaisseurs, les substrats sont trempés plusieurs fois dans le sol. Un séchage de 30 minutes à 60°C est effectué entre chaque trempé.

Dans un premier temps les échantillons obtenus sont recuits pendant 1h à 600°C sous air. Ce traitement permet l'élimination des espèces organiques et conduit à la cristallisation du précurseur. Les couches minces obtenues sont alors parfaitement continues et homogènes. En conséquence, leurs épaisseurs peuvent être précisément mesurées par réflectométrie des RX (voir II-2). Les épaisseurs mesurées à ce stade, sont appelées dans ce manuscrit « *épaisseurs initiales* » et notées e_i . Nous avons synthétisé des dépôts d'épaisseurs initiales comprises entre 20 et 100 nm. Ils ont été obtenus en faisant principalement varier la concentration en zirconium (C) et le nombre de couches de précurseur déposées (Tableau II-2).

<i>N° du Sol</i>	<i>Nombre de couches déposées</i>	<i>e_i (nm)</i>
1	1	20
2	1	40
3	2	> 70

Tableau II-2. Epaisseur initiale du film mince en fonction du sol utilisé et le nombre de couches déposées.

Les échantillons ainsi élaborés subissent un traitement thermique ultérieur à haute température (1500°C) qui a pour effet de conduire à la formation de microstructures variées et à la mise en îlots de la zircone. Nous étudierons notamment l'influence de l'épaisseur initiale et de la durée du traitement à haute température sur le développement microstructural des couches minces.

II.2 CONTROLE DE L'ÉPAISSEUR DES COUCHES MINCES PAR REFLECTOMETRIE DES RAYONS X

La technique de réflectométrie des rayons X est largement employée pour la caractérisation de l'état de surface des couches minces. Elle permet l'accès à plusieurs paramètres physiques des films minces, tels que la rugosité et l'épaisseur de la couche.

Une des caractéristiques de cette technique est d'être non destructive et c'est la raison pour laquelle elle a été utilisée afin d'établir précisément l'épaisseur des échantillons avant et après cristallisation (e_i).

De nombreux travaux au sein de notre groupe ont fait appel à cette technique^{6,7}, et en conséquence nous ne ferons qu'un bref rappel sur le principe de la réflectométrie des rayons X ainsi qu'une description sommaire du montage utilisé et de l'exploitation des résultats.

II.2.1 PRINCIPE

Comme son nom l'indique la réflectométrie aux rayons X est basée sur la réflexion d'un faisceau de rayons X par la surface d'un échantillon.

Soit un faisceau incident de rayons X, noté F_i , monochromatique et parallèle, rencontrant un substrat sous un angle d'incidence α . Le faisceau résultant est composé d'un faisceau réfléchi, F_r , et d'un autre réfracté ou transmis, F_t . La réflexion est totale si l'angle d'incidence, α , est inférieur à une valeur limite définie par l'angle d'incidence critique α_c (Figure II-1.a). Si l'angle d'incidence est supérieur à l'angle d'incidence critique ($\alpha > \alpha_c$) le faisceau est transmis dans le substrat (Figure II-1.b).

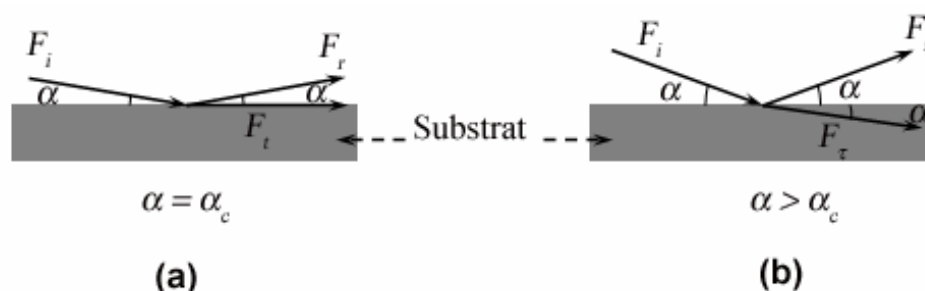


Figure II-1. Description schématique de la propagation des ondes à l'interface d'un matériau pour des angles très faibles

Cet angle critique est de l'ordre de quelques dixièmes de degré et peut être obtenu à

partir de la relation de Snell-Descarte :

$$\cos \alpha_c = n \quad (5)$$

où n est l'indice de réfraction des matériaux pour un rayonnement de longueur d'onde λ . Dans le domaine des rayons X, il est défini par la relation suivante¹⁴³ :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad \delta \text{ et } \beta > 0 \quad (6)$$

Les paramètres δ et β dépendent à la fois de la composition chimique du matériaux et de la longueur d'onde λ du rayonnement utilisé¹⁴⁴. Ces deux paramètres peuvent être exprimés par les relations¹⁴⁵ :

$$\delta = 2,7019 \cdot 10^{10} \frac{\rho \lambda^2}{A} f_0 \quad (7.a)$$

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (7.b)$$

où ρ représente la masse volumique, A la masse atomique, f_0 le facteur de diffusion atomique et μ le coefficient d'absorption linéaire du matériau. Les valeurs numériques des paramètres δ et β sont très faibles, de l'ordre⁷ de 10^{-5} et 10^{-8} .

A partir des relations (5) et (6) et dans la mesure où l'absorption du matériau est négligeable, l'angle critique α_c est donné par la relation :

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}$$

Dans le cas de matériaux sous forme de couche mince, le système est composé de deux interfaces air/film et film/substrat. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X rencontre la couche sous un angle d'incidence supérieur à l'angle critique, une fraction du faisceau de rayons X est réfléchi par la surface du film. L'autre partie est réfractée et peut éventuellement subir une nouvelle réflexion par l'interface film/substrat. Les franges issues de l'interférence entre ces deux faisceaux réfléchis sont appelées franges de Kiessig.

D'une manière sommaire le principe de la mesure de l'épaisseur de la couche mince est basé sur l'enregistrement et l'analyse de la variation de l'intensité des faisceaux réfléchis en fonction de l'angle d'incidence sur la surface du film.

II.2.2 DESCRIPTION DU MONTAGE

La description expérimentale du montage a largement été effectuée par le passé^{7, 146}.

La Figure II-2 est une représentation schématique du montage de réflectométrie des rayons X en mode angulaire dispersif initialement développé par Naudon et al.¹⁴⁷ puis conçu et réalisé par la suite au sein de notre laboratoire¹⁴⁸.

L'échantillon, placé sur un support horizontal, est irradié par un faisceau de rayons X polychromatique. Ce faisceau est divergent dans le plan vertical et sa largeur est limitée par un système de fentes verticales. Un couteau en tantale, placé près de la surface de l'échantillon, masque pratiquement la totalité du faisceau direct et permet de déterminer l'origine angulaire. Les faisceaux réfléchis traversent un monochromateur arrière en monocristal de germanium avant d'être détectés 2,16 m plus loin par un détecteur linéaire à localisation (INEL LPS50) dont la longueur utile est de 5 cm et l'amplitude de détection angulaire est de quelques degrés. Ce type de détecteur permet l'enregistrement simultané des faisceaux réfléchis en fonction de l'angle d'incidence ce qui permet de réduire les temps d'acquisition.

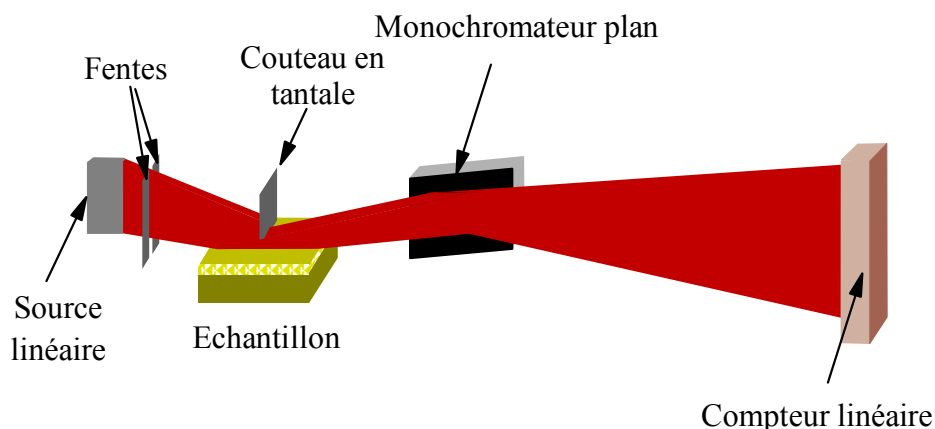


Figure II-2. Schéma du montage de réflectométrie des rayons X en mode angulaire dispersif.

II.2.3 EXPLOITATION DES RESULTATS

La Figure II-3.a représente une courbe de réflectométrie caractéristique d'un film mince de zirconium déposé sur un substrat d'alumine après un recuit 1h à 600°C. Elle résulte de l'interférence entre deux plateaux de réflexion totale. Le premier est associé à la couche mince de zirconium et le second au substrat monocristallin d'alumine. Ce phénomène résulte de la différence de densité électronique entre le film précurseur et le substrat¹⁴⁹.

Il existe plusieurs méthodes permettant de calculer l'épaisseur des films minces

déposés sur une surface plane. Entre autre, elle se déduit très précisément de la position angulaire des franges d'interférences de Kiessig. Nous avons opté pour la méthode de l'équation de Bragg modifiée qui consiste à calculer directement l'épaisseur par la détermination des positions angulaires α_i des maxima ou des minima des franges d'interférence i . L'équation s'écrit :

$$\sin^2 \alpha_i = \alpha_c^2 + \frac{\lambda^2}{(4e^2)} (n_i + \Delta n)^2 \tag{8}$$

avec α_i l'angle d'incidence de chaque minima et maxima des oscillations. n_i , un entier, Δn , égale à $\frac{1}{2}$ ou 0 , représentent respectivement les ordres des maxima et des minima. A partir de l'équation (8) nous pouvons déduire que la courbe $\sin^2 \alpha_i = f(n_i + \Delta n)$ est une droite (Figure II-3.b) dont la pente est égale à $(\lambda/2e)^2$, ce qui permet de déduire directement l'épaisseur du film mince.

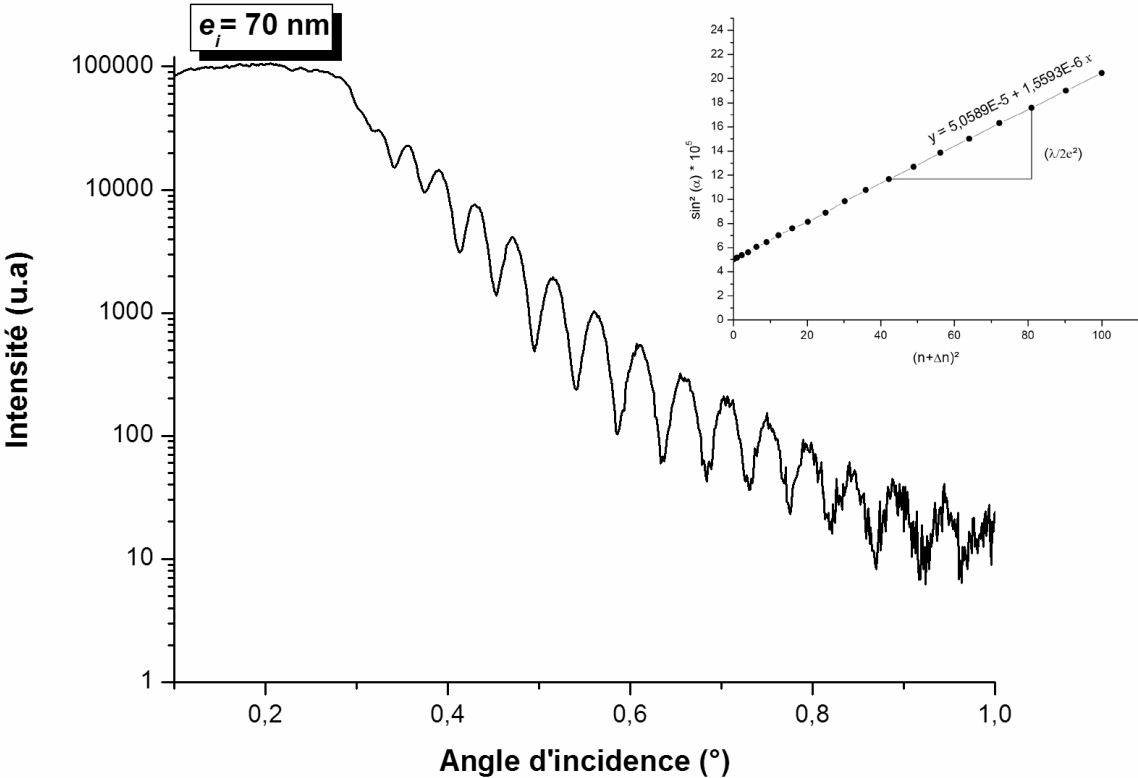


Figure II-3. Courbe de réflectométrie des rayons X réalisée sur un film de précurseur de zircon et tracé de la droite $\sin^2 \alpha = f(n + \Delta n)^2$ qui lui est associée.

II.3 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE

Les couches minces utilisées lors de cette étude ont été observées au microscope électronique à force atomique (AFM: *Atomic Force Microscopy*).

Notre choix s'est porté sur cette technique car elle est non destructive, contrairement à la microscopie électronique à balayage (SEM: *Scanning Electron Microscopy*). Les échantillons observés ne nécessitent aucune préparation préalable d'où la possibilité d'utiliser ultérieurement ces mêmes échantillons pour la réalisation des lames minces destinées à des observations au microscope électronique en transmission. L'AFM est utilisée pour étudier les caractéristiques morphologiques des microstructures obtenues car il est possible de mesurer des hauteurs et des angles géométriques des îlots ce qui ne peut pas être envisagé par la microscopie électronique à balayage.

Comme pour tous les microscopes à sonde locale, l'élément essentiel de l'AFM est la pointe. En effet, le principe de l'AFM est basé sur le déplacement d'une pointe fine, liée à une lamelle flexible (microlevier) jouant le rôle de ressort de rappel, sous l'effet des seules forces atomiques.

Comme pour toutes les autres microscopies en champ proche, l'AFM admet deux modes de détection :

a- détection à pression variable où la pointe, en contact avec l'objet, va suivre les aspérités de l'objet en faisant fléchir le microlevier. La position verticale de ce dernier va constituer le signal utile.

b- détection à pression constante où la position du levier est asservie, par voie électronique, sur une valeur de référence correspondant généralement à une faible pression de la pointe sur l'objet. Le signal enregistré est alors la tension appliquée sur la céramique piézo-électrique contrôlant la hauteur.

Ces deux modes de détection permettent l'accès à la topographie de surface de l'échantillon étudié. Le résultat obtenu est une image définie en trois dimensions. Des traitements informatiques de ce type d'image permettent de calculer divers paramètres tels que la rugosité ...etc.

Nos observations ont été réalisées sous atmosphère ambiante sur un microscope Nanoscope II (DIGITAL INSTRUMENTS Inc.). La résolution du système est de l'ordre de 1

nm selon la direction latérale et verticale. Les mesures de profils (hauteurs) ont été réalisées avec le logiciel Mountains SPM¹⁵⁰.

II.4 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

La microscopie électronique en transmission est la seule technique susceptible de pouvoir fournir des informations structurales et chimiques pertinentes à l'échelle nanométrique. En ce sens elle est un outil incontournable pour la compréhension de systèmes complexes de type oxyde/oxyde qui sont susceptibles d'offrir au sein d'un même échantillon une grande variabilité de relations structurales entre le substrat et le dépôt.

Cette technique devrait également permettre de caractériser la nature des défauts physiques d'interface et les facteurs chimiques mis en jeu localement pour accommoder les deux réseaux cristallins dans le cas des couches minces hétéroépitaxiées.

Notre étude a été menée principalement à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) de type JEOL 2010 dont les caractéristiques principales sont reportées dans le Tableau II-3. Cependant, nous avons réalisé certaines expériences en haute résolution en collaboration avec le centre de recherche EMAT « *Electron Microscopy for Materials Research* » d'Anvers à l'aide d'un microscope JEM – 4000EX dont les caractéristiques sont reportées dans le Tableau II-3.

Caractéristiques	Valeurs	
	JEOL 2010	JEM - 4000EX (JEOL)
Tension d'accélération	200 kV	400 kV
Longueur d'onde des électrons	0,00251 nm	0,00164 nm
Aberration sphérique (Cs)	1 mm	0,9 mm
Défocalisation de Scherzer (Δf)	- 61,33 nm	-44,4 nm
Résolution de Scherzer (d_o)	0,23 nm	0,17 nm
Etalement de la mise au point	10 nm	12 nm
Angle de demi-convergence	1 mrad	0,8 mrad

Tableau II-3. Principales caractéristiques des microscopes électroniques en transmission JEOL 2010 et du JEM - 4000EX.

II.4.1 PRINCIPE DE LA FORMATION DE L'IMAGE ET DE LA DIFFRACTION

Le trajet des électrons dans un microscope électronique est schématisé sur la Figure II-4. Les électrons produits par la source (canon) sont accélérés par une différence de potentiel puis focalisés sur l'échantillon par des lentilles condenseurs. Il arrive alors sur l'échantillon un faisceau parallèle ou quasi-parallèle d'électrons monocinétiques. Après interaction électron/matière, il apparaît à la sortie de l'échantillon un faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. L'ensemble de ces faisceaux traverse la lentille objectif et converge dans le plan focal image de l'objectif. Les traces des points de convergence des différents faisceaux forment dans le plan focal un diagramme de diffraction de l'échantillon.

Par la suite, les électrons traversent un système de lentilles (intermédiaires, projecteurs) qui permet d'agrandir les images. La variation des courants d'excitation de ce système de lentilles d'agrandissement permet de visualiser, sur l'écran fluorescent du microscope, soit l'image de la première image intermédiaire (mode image) soit l'image du plan focal de la lentille objectif, qui n'est autre que le diagramme de diffraction (mode diffraction). Nous pouvons ainsi associer à chaque image de l'objet son diagramme de diffraction.

Une image plus contrastée peut être obtenue en sélectionnant une ou plusieurs ondes par insertion d'un diaphragme de contraste, dans le plan focal image de la lentille objectif (contraste d'amplitude).

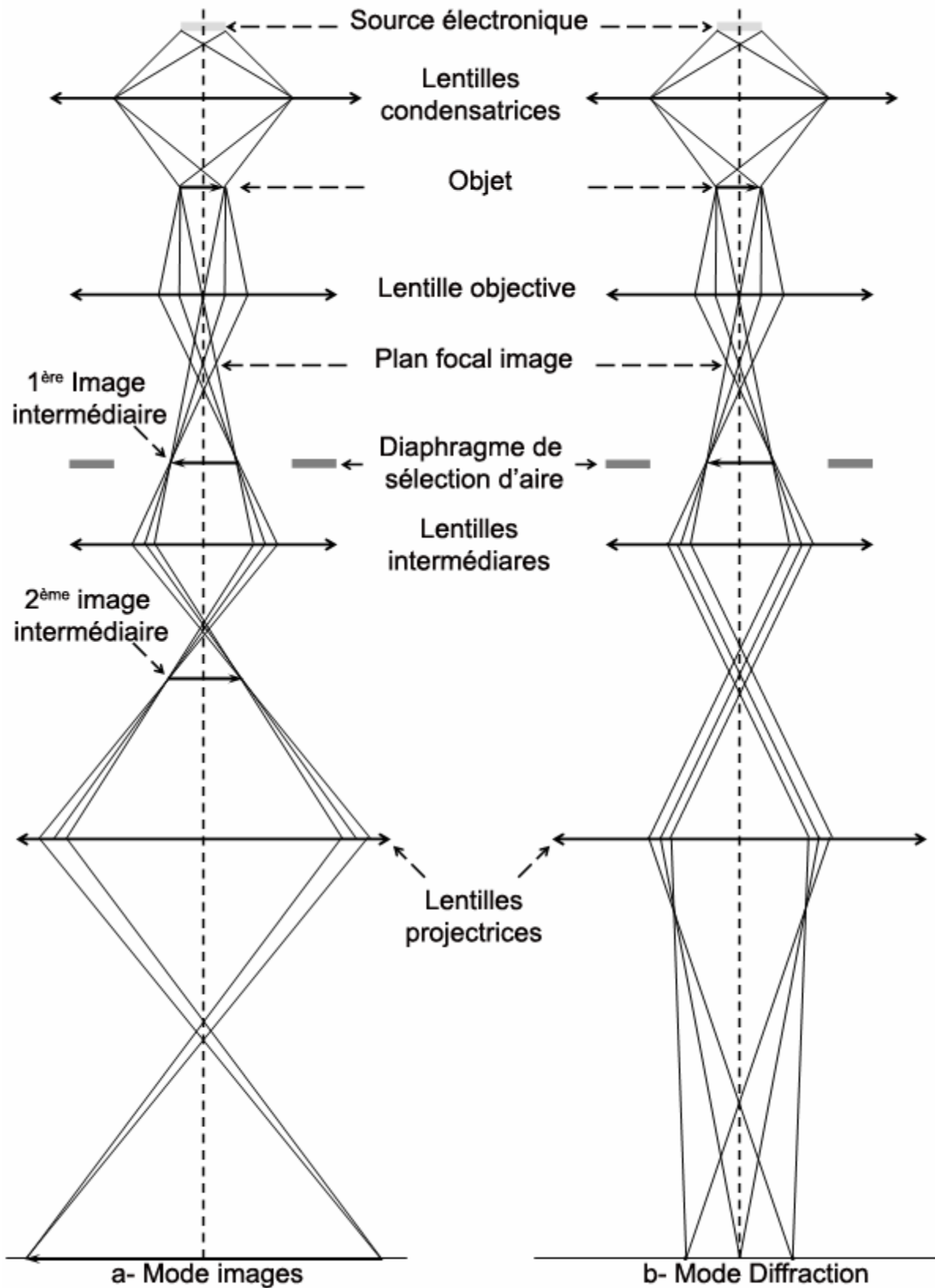


Figure II-4. Trajet des électrons dans un microscope électronique à transmission en mode image (a) et en mode diffraction (b).

II.4.2 DIFFRACTION ELECTRONIQUE

Afin de déterminer les relations d'hétéroépitaxie entre la zircone (couche mince) et l'alumine (substrat) nous avons utilisé principalement la technique de diffraction électronique en aire sélectionnée « *SAED: Selected Area Electron Diffraction* ». La zone diffractante est virtuellement limitée par le diaphragme de sélection d'aire et diffractée par un faisceau d'électrons le plus parallèle possible (Figure II-5.a). Le cliché provient d'une large région de l'échantillon et les variations d'épaisseur et d'orientation locales sont moyennées. Ce type de clichés nous permet une lecture plus ou moins directe des relations existant entre les différents plans cristallins (hkl) et/ou les directions cristallines $[uvw]$ associés à la couche minces et au substrat.

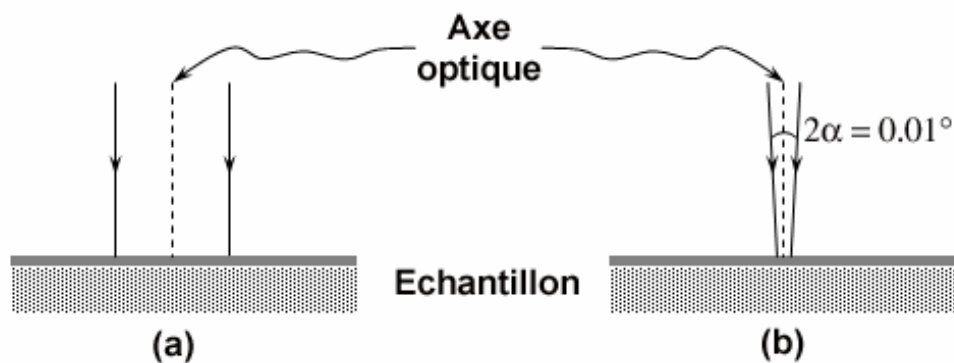


Figure II-5 . Schéma représentant la technique de diffraction électronique en faisceau parallèle (a) et en microdiffraction (b).

La très forte interaction électrons/matière engendre la présence d'artéfacts dans les diagrammes de diffraction, ce qui complique notablement l'identification des relations structurales entre substrat et dépôt. Nous reviendrons ultérieurement sur cet aspect pour en décrire les différents effets. Par ailleurs, dans le cas particuliers du système zircone/alumine, les cristaux de zircone monoclinique sont fortement maclés. Même lorsqu'on limite au maximum la zone diffractante de nombreux individus de macle contribuent simultanément au diagramme de diffraction. Pour limiter voire s'affranchir de ces limitations, nous avons choisi de travailler en mode de microdiffraction (Figure II-5.b). Dans ce mode de diffraction, l'échantillon est illuminé par un faisceau incident très faiblement convergent où la taille de la zone diffractante est de l'ordre de quelques nanomètres.

II.4.2.1 SPECIFICITES DE LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE

Dans le réseau réciproque, la condition de diffraction (exacte) de la famille de plans (hkl) est vérifiée lorsque le vecteur de diffusion est un vecteur du réseau réciproque, c'est-à-dire lorsque les extrémités des vecteurs \vec{k}_0 et \vec{k} sont des nœuds du réseau réciproque. Les vecteurs \vec{k}_0 et \vec{k} étant respectivement le vecteur d'onde du faisceau d'électrons incident et le vecteur d'onde du faisceau d'électrons diffracté.

Cependant, pour un cristal de dimensions finies, l'intensité diffractée ne s'annule pas immédiatement lorsqu'on s'écarte de la condition de diffraction exacte correspondante de la famille de plans (hkl). On dit qu'il y a relâchement des conditions de diffraction qui est d'autant plus marqué que le cristal est petit. Le relâchement peut être représenté par une tolérance angulaire $\Delta\theta$, de part et d'autre de la réflexion exacte.

Ce relâchement est une caractéristique de la diffraction en microscopie électronique en transmission. En effet, les échantillons employés sont très minces pour qu'ils soient transparents aux électrons. Ils sont donc d'épaisseur finie selon la direction parallèle au faisceau d'électrons. Le relâchement des conditions de diffraction est alors important suivant la normale à l'échantillon ainsi les domaines diffractants apparaissent dans l'espace réciproque sous forme de bâtonnets allongés suivant cette direction (Figure II-6).

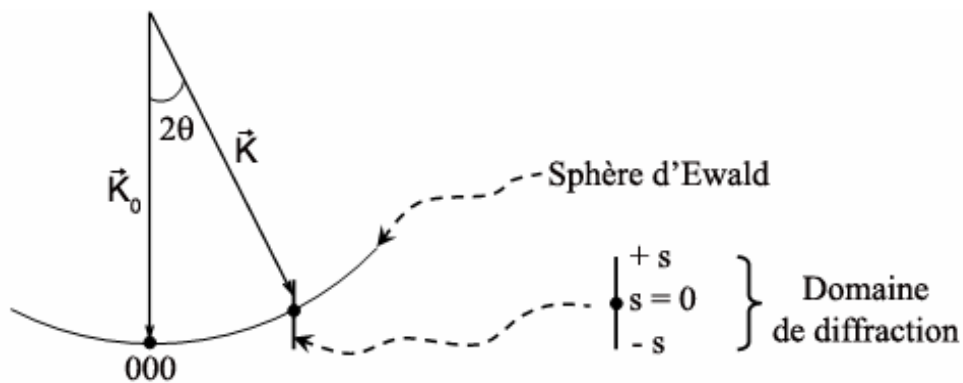


Figure II-6. Domaine de diffraction.

Un faible éloignement des conditions exactes de Bragg induit une diminution de l'intensité diffractée mais la réflexion reste excitée tant que l'extrémité du vecteur de diffusion se trouve à l'intérieur d'un domaine de diffraction entourant le nœud hkl (Figure II-16). Généralement, l'excitation en dehors des conditions de diffraction exacte est représentée par l'écart à la diffraction, définie par le vecteur s de l'espace réciproque.

II.4.2.2 ANALYSE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION

La Figure II-7 représente un schéma de la diffraction des électrons. Elle nous permet aisément d'obtenir une relation entre la distance interréticulaire d_{hkl} et la distance D_{hkl} . Cette dernière, représente l'espacement mesuré entre deux taches de type hkl symétriques par rapport à la tache centrale O correspondant respectivement aux faisceaux diffractés par la famille de plan hkl et au faisceau transmis.

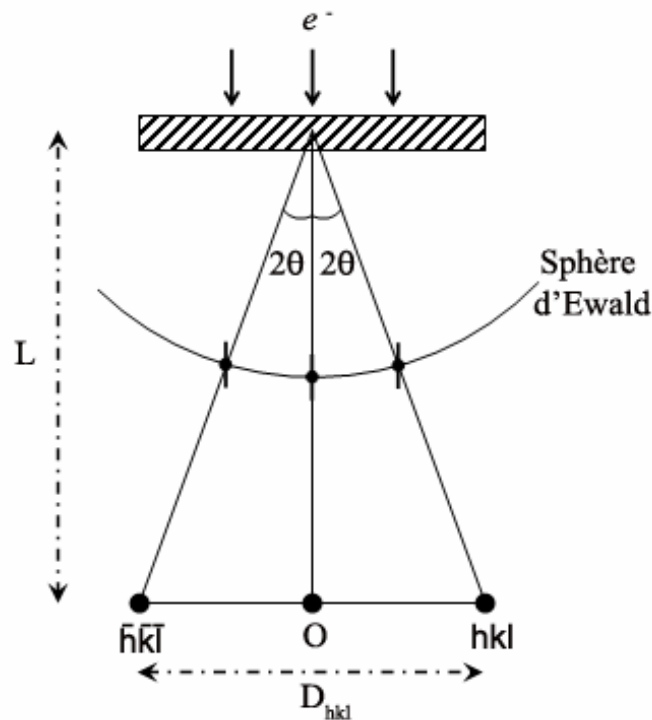


Figure II-7. Relation entre le diagramme de diffraction et la sphère d'Ewald.

Lorsqu'une famille de plans (hkl) est en position de diffraction, le rapport entre la longueur d'onde des électrons et la distance interréticulaire est donnée par la loi de Bragg décrite par la relation suivante :

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2 d_{hkl}} \quad (9)$$

La longueur d'onde des électrons utilisés en microscopie électronique en transmission est très petite par rapport aux paramètres cristallins usuels : $\lambda \ll d_{hkl}$. Nous pouvons donc assimiler $\sin \theta_{hkl}$ à l'angle θ_{hkl} d'où l'approximation :

$$\theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2 d_{hkl}} \quad (10)$$

La Figure II-7 permet d'obtenir la relation :

$$D_{hkl} = L \cdot \operatorname{tg}(2\theta_{hkl}) = 2 \cdot L \cdot \theta_{hkl} \quad (11)$$

La combinaison de ces deux dernières égalités nous permet d'obtenir la formule fondamentale pour indexer les diagrammes de diffraction donnée par :

$$D_{hkl} \cdot d_{hkl} = 2 \cdot L \cdot \lambda \quad (12)$$

L [mm] représente la longueur de chambre du microscope. Elle est égale au produit du grandissement dû aux lentilles (après la lentille objective) par la focale de l'objectif. Le terme $\lambda \cdot L$ dépend uniquement des données expérimentales c'est-à-dire la longueur de chambre du microscope et de la tension d'accélération E . En effet, la longueur d'onde λ est donnée par la formule suivante :

$$\lambda = \frac{12,26}{E^{1/2} (1 + 0,9788 \times 10^{-6} E)^{1/2}} \quad (\lambda [\text{Å}] \text{ et } E [\text{V}]) \quad (13)$$

Pour une tension d'accélération $V = 200 \text{ kV}$ et une longueur de chambre $L = 1000 \text{ mm}$, la longueur d'onde $\lambda = 0,0251 \text{ Å}$ et le produit $D_{hkl} \cdot d_{hkl} = 50,1399 \text{ mm} \cdot \text{Å}$.

Une fois la constante $2 \cdot \lambda \cdot L$ déterminée, l'indexation du cliché de diffraction (Figure II-8.c) se fait en plusieurs étapes consécutives :

- a- Mesurer les distances D_{hkl} entre deux réflexions symétriques par rapport à la tache centrale et on les classe par valeurs croissantes $\{D_1, D_2, D_3, \dots, D_n\}$ (Figure II-8.a).
- b- Dédire à partir de la suite $\{D_1, D_2, D_3, \dots, D_n\}$ une suite de distances interréticulaires $\{d_1, d_2, d_3, \dots, d_n\}$ vérifiant l'équation (12). Notons que : $D_1 \leq D_2 \leq D_3 \leq \dots \leq D_n$ et $d_1 \geq d_2 \geq d_3 \geq \dots \geq d_n$.
- c- A partir d'une fiche JCPDS indexée attribuer à chaque distance interréticulaire les indices de Miller h, k, l en s'assurant que l'équation :

$$\vec{g}_3 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 \text{ est vérifiée (cf. Figure II-8.b).} \quad (14)$$

Ce qui peut être exprimé par l'égalité

$$\begin{bmatrix} h_3 \\ k_3 \\ l_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_1 + h_2 \\ k_1 + k_2 \\ l_1 + l_2 \end{bmatrix} \quad (15)$$

L'indexation est faite sans tenir compte des conditions d'extinction liées au facteur de structure F_{hkl} . En effet, les réflexions interdites peuvent apparaître par diffraction multiple.

- d- mesurer les angles θ_{i-j} entre les vecteurs \vec{g}_i et \vec{g}_j du réseau réciproque (Figure II-8.b) et vérifier qu'ils correspondent bien aux angles calculés entre les plans $h_i k_i l_i$ et $h_j k_j l_j$ de la structure étudiée, $i = 1-3$ et $j = 1-3$.
- e- Déterminer les indices $u \ v \ w$ du vecteur $\vec{N} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}$ sachant que \vec{N} est perpendiculaire aux vecteurs $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$. Les composantes du vecteur sont donc données par le produit vectoriel.

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \vec{g}_1 \wedge \vec{g}_2 = \begin{bmatrix} l_2 k_1 - l_1 k_2 \\ h_2 l_1 - h_1 l_2 \\ k_2 h_1 - k_1 h_2 \end{bmatrix} \quad (16)$$

La direction $[uvw]$ du réseau direct représente l'axe de zone.

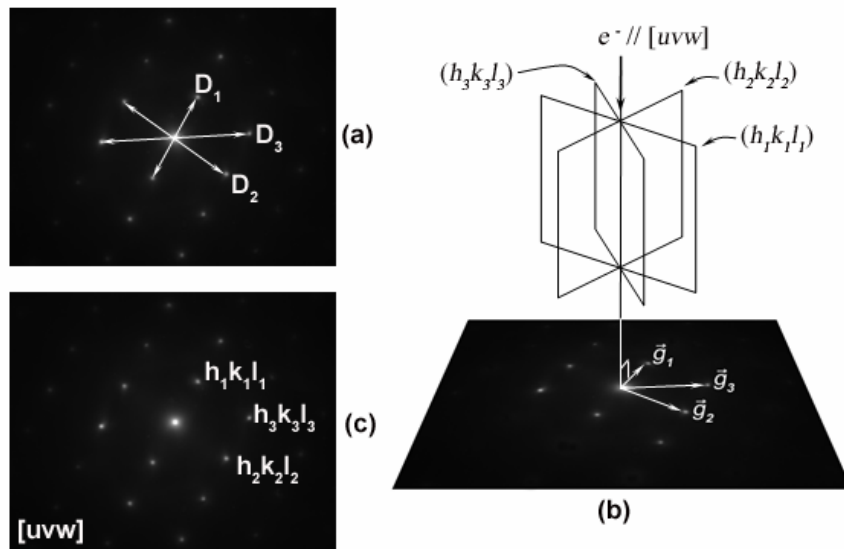


Figure II-8. Relation de zone entre les plans (hkl) et indexation d'un diagramme de diffraction.

Remarque : Le substrat d'alumine étant décrit dans un réseau hexagonal, les rangées et les plans cristallins sont notés en quatre indices. Le passage de la notation à trois indices $[UVW]$, pour les rangées, et (hkl) , pour les plans cristallins, vers une notation à quatre indices notée respectivement $[uvtw]$ et $(hkil)$ est donné par les relations suivantes :

$$\begin{cases} u = 1/3 (2U - V) \\ v = 1/3 (2V - U) \\ t = -(u + v) \\ w = W \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} h = h \\ k = k \\ i = -(h + k) \\ l = l \end{cases} \quad (17)$$

II.4.2.3 DIFFRACTION MULTIPLE ET DOUBLE DIFFRACTION

Les réflexions autorisées et interdites découlent des facteurs de structure F_{hkl} . Néanmoins, suite à une forte interaction électrons/matière et au relâchement des conditions de diffraction qui en résulte, les faisceaux diffractés peuvent jouer le rôle de faisceaux transmis secondaires et faire apparaître des réflexions interdites sur le diagramme de diffraction. Ce phénomène s'appelle diffraction multiple s'il se produit au sein d'une seule phase cristalline. Le même phénomène peut se produire entre deux phases distinctes et dans ce cas un phénomène de diffraction double apparaît.

II.4.2.3.1 DIFFRACTION MULTIPLE

Soit un cristal orienté de telle façon que les plans $(h_1k_1l_1)$ et $(h_2k_2l_2)$ soient simultanément en position de Bragg. Si le faisceau diffracté par le plan $(h_1k_1l_1)$ est suffisamment intense, il peut servir de faisceau incident secondaire pour le plan $(h_2k_2l_2)$ et être rediffracté pour donner lieu à une nouvelle tache $(h', k', l') \equiv (h_1 + h_2, k_1 + k_2, l_1 + l_2)$ bien que la tache $(h' k' l')$ soit interdite ($F_{h'k'l'} = 0$).

En se limitant à la diffraction multiple l'interprétation géométrique est relativement simple. La Figure II-9 représente la diffraction d'un cristal de zircon monoclinique orienté selon l'axe de zone $[100]$. Les réflexions de type $0k0$ et $00l$ sont interdites pour toutes valeurs de k et h impaire à cause de l'axe hélicoïdal du groupe d'espace $P2_1/c$. Nous remarquons que ces taches subsistent sur le cliché de diffraction malgré leurs interdictions. Cette anomalie est produite par le phénomène de diffraction multiple. En effet, nous avons par exemple la possibilité de générer la tache $00l$ par le biais de la somme de deux vecteurs tel que : $[001]^* = [022]^* + [0\bar{2}\bar{1}]^*$.

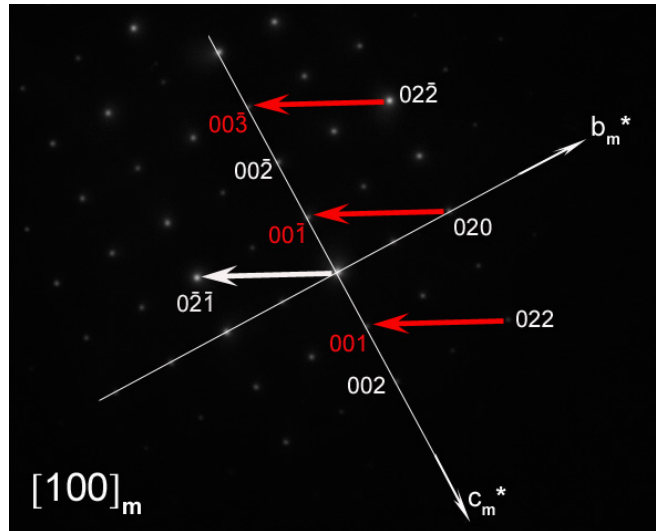


Figure II-9. Diffraction électronique d'un cristal de zircon monoclinique orienté selon l'axe $[100]_m$: illustration de la double diffraction pour les nœuds $00l$ pour l impair.

La diffraction multiple peut se produire pour les réflexions intenses (autorisées) et engendrer une perturbation des intensités de toutes les réflexions.

Lorsqu'une réflexion hkl d'une diffraction multiple est suspectée dans un diagramme de diffraction, nous effectuons une rotation autour de la rangée réciproque $[hkl]^*$ de telle manière que le vecteur \vec{g}_{hkl} correspondant à cette réflexion ne puisse pas être considéré comme la somme de deux vecteurs associés à deux réflexions autorisées. Lorsque c'est possible nous conserverons uniquement la rangée $(n \cdot \vec{g}_{hkl})$ liée à l'onde suspectée \vec{g}_{hkl} ; il s'agit de se mettre en condition *n-ondes*. La disparition de cette réflexion atteste de la présence du phénomène de double diffraction.

Cette technique est difficile à réaliser voir non réalisable dans le cadre des couches minces épitaxiées, à cause des fortes relations d'orientation entre les vecteurs réciproques du substrat et de la couche. Il faut alors rechercher un autre axe de zone adéquat.

II.4.2.3.2 DOUBLE DIFFRACTION

Lors de l'étude des couches minces hétéroépitaxiées nous sommes généralement amenés à obtenir un cliché de diffraction contenant simultanément le diagramme de deux phases (la couche et le substrat). La Figure II-10 représente un échantillon formé d'une couche et d'un substrat. Le faisceau incident (I) traverse la couche puis le substrat, il est donc diffracté simultanément par le plan $(hkl)_{\text{couche}}$ et le plan $(hkl)_{\text{sub}}$ caractérisé respectivement par

la distance interréticulaire d_{couche} et d_{sub} . Le faisceau transmis donne lieu à trois taches O, D_{couche} et D_{sub} qui correspondent respectivement au faisceau transmis, au faisceau diffracté par le plan $(hkl)_{\text{couche}}$ et au faisceau diffracté par le plan $(hkl)_{\text{sub}}$. De plus, le faisceau diffracté par les plans $(hkl)_{\text{couche}}$ peut servir comme faisceau incident secondaire pour exciter des réflexions $(h'k'l')_{\text{sub}}$ du substrat. Nous observons ainsi une nouvelle tache D'_{sub} de double diffraction.

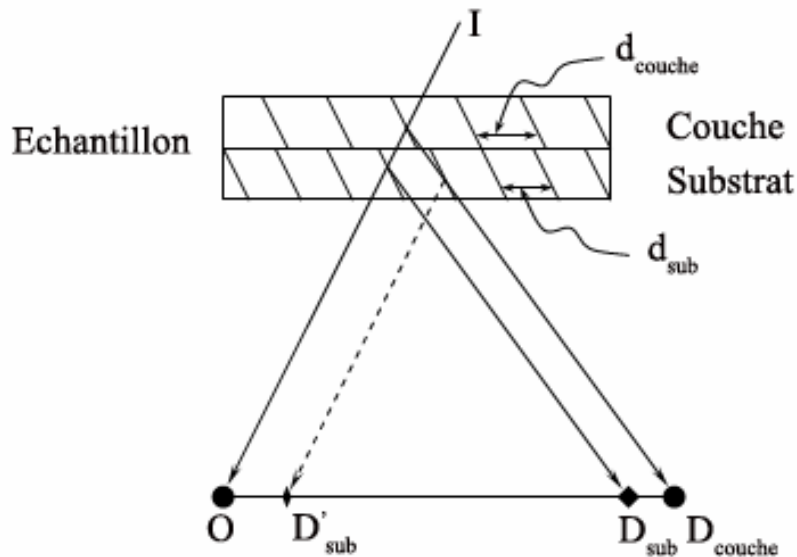


Figure II-10. Double diffraction par deux phases (couche et substrat).

Dans le cadre du système alumine/zircone la contribution concomitante de la diffraction multiple et la double diffraction produit des clichés de diffraction relativement complexe, comme c'est illustré dans la Figure II-11.

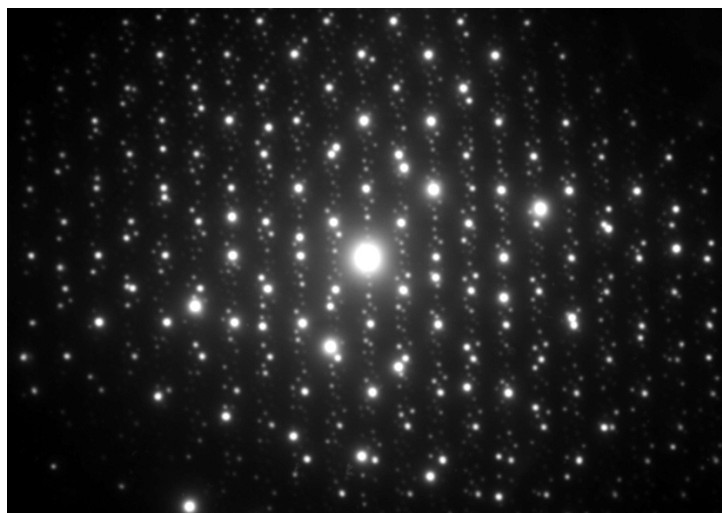


Figure II-11: Diagramme de diffraction des électrons en aire sélectionnée obtenue sur une vue plane d'un échantillon alumine/zircone.

II.4.2.4 SIMULATION DES CLICHES DE DIFFRACTION

Afin de simplifier la lecture et l'interprétation des clichés de diffraction (type Figure II-11) nous avons souvent été amenés à simuler séparément le diagramme de l'alumine puis celui de la zirconie avant de les superposer pour déduire les relations d'hétéroépitaxie (relations entre les plans de la couche et du substrat). Pour ce faire, nous avons opté pour le logiciel ELECTRON DIFFRACTION¹⁵¹. Notons que par souci de simplicité, les simulations ne tiennent pas compte des intensités des réflexions liées au facteur de structure. Il s'agit de représentations géométriques des clichés de diffraction expérimentaux.

II.4.3 NOTIONS THEORIQUES SUR LES CONTRASTES DES IMAGES

L'étude des défauts par microscopie électronique en faisceau parallèle impose de choisir des conditions d'illumination de l'échantillon adéquates pour atteindre certaines caractéristiques physiques des défauts. Pour améliorer la qualité de l'image, il est conseillé d'utiliser un diaphragme de contraste qui permet de conserver soit le faisceau transmis soit un faisceau diffracté.

Dans le premier cas, seul le faisceau transmis contribue à la formation de l'image. Les parties cristallisées de l'échantillon apparaissent donc sombres sur un fond clair. Il s'agit d'une image en champ clair « *Bright Field* ».

Lorsque le diaphragme de contraste est centré sur une tache de diffraction produite par une famille de plans (hkl), l'image obtenue est formée à partir de la seule contribution de ce faisceau diffracté. Les parties en position de diffraction dans l'échantillon apparaissent donc claires sur un fond sombre. Il s'agit d'une image en champ sombre « *Dark Field* ».

L'interprétation des contrastes d'image est basée sur la théorie cinématique permettant d'obtenir des informations qualitatives et la théorie dynamique pour aboutir à une interprétation quantitative.

Nous avons vu précédemment que l'existence de volumes diffractants associés aux nœuds du réseau réciproque traduit une possibilité de diffraction avec un écart aux conditions de Bragg (s). La longueur des bâtonnets (Figure II-6) est définie par rapport à l'épaisseur de la lame (t), si le phénomène de diffraction est considéré comme cinématique, ou par la distance d'extinction ξ_g , si ce phénomène est traité par la théorie dynamique.

Considérons une lame mince observée avec vecteur de réflexion \vec{g} . D'après la théorie

cinématique appliquée aux systèmes à deux ondes, l'amplitude et l'intensité d'un point P de l'image sont fonctions de deux variables : l'épaisseur t de la lame et la valeur absolue de l'écart à la diffraction s . Elles sont exprimées par les formules^{152, 153} :

$$G_g = \frac{i\pi \sin(\pi t s)}{\xi_g \pi s} \exp(-\pi i t s) \quad (18)$$

$$I_g = \frac{\pi^2 \sin^2(\pi t s)}{\xi_g^2 (\pi s)^2} \quad (19)$$

Cependant cette théorie cinématique n'est applicable que pour des épaisseurs inférieures à ξ_g/π . Pour une épaisseur $t > \xi_g/\pi$ et pour une interaction dynamique, s est remplacé avec la grandeur s' tel que :

$$s' = \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}} \quad (20)$$

et l'expression de l'intensité (19) devient :

$$I_g = \frac{\pi^2 \sin^2(\pi t s')}{\xi_g^2 (\pi s')^2} \quad (21)$$

Notons que la distance d'extinction ξ_g est calculée pour chaque nœud réciproque, à $s = 0$, par la relation :

$$\xi_g = \frac{\pi \Omega \cos \theta}{\lambda |F_g|} = \frac{\pi \Omega}{\lambda |F_g|} \quad (22)$$

où Ω est le volume de la maille, $|F_g|$ le module du facteur de structure et $\cos \theta \approx 1$ car les angles de Bragg sont très faibles en diffraction des électrons.

II.4.3.1 FRANGES D'EGALE EPAISSEUR

Considérons un échantillon de surface parfaitement plane (s constant) et d'épaisseur t variable (Figure II-12). On parle alors de franges d'égale épaisseur. A partir de l'équation (21), nous pouvons déduire que l'intensité diffractée en un point P est une fonction sinusoïdale de t avec une périodicité de $\xi_g/2$.

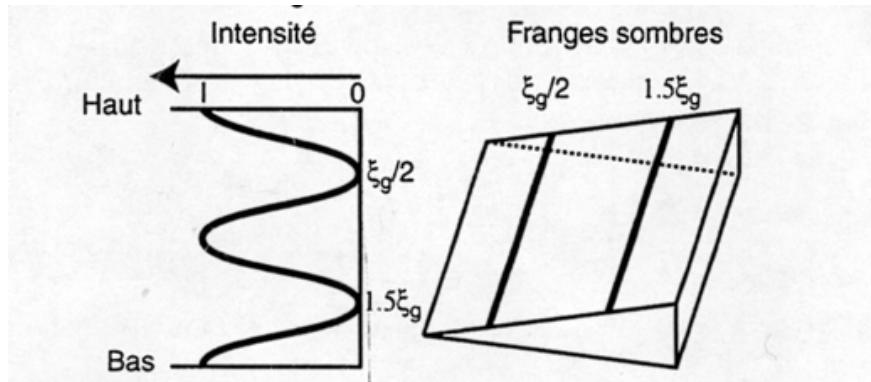


Figure II-12. Représentation schématique de l'intensité diffractée et l'écart entre les franges pour un échantillon en forme de coin.

II.4.3.2 FRANGES D'EGALES INCLINAISON

Considérons maintenant une lame d'épaisseur t constante, dont l'inclinaison par rapport au faisceau varie (s variable). Il s'agit maintenant de franges d'égale inclinaison ou contours d'extinctions. Ces contours nous renseignent sur la courbure de la lame. Ces franges nous permettent d'orienter l'image sans passer en mode diffraction. Un exemple est donné dans la Figure II-13 qui représente un champ clair et un champ sombre d'une couche mince de zirconie déposée sur un substrat monocristallin d'alumine, l'épaisseur initiale de la couche est de l'ordre de 40 nm. Après un recuit pendant 1h / 1500 °C, nous obtiendrons des îlots de zirconie dispersés sur le substrat. Les images nous révèlent des franges d'égale inclinaison qui paraissent noires, en champ clair, et blanches, en champ sombre. Ces franges sont liées aux déformations du substrat.

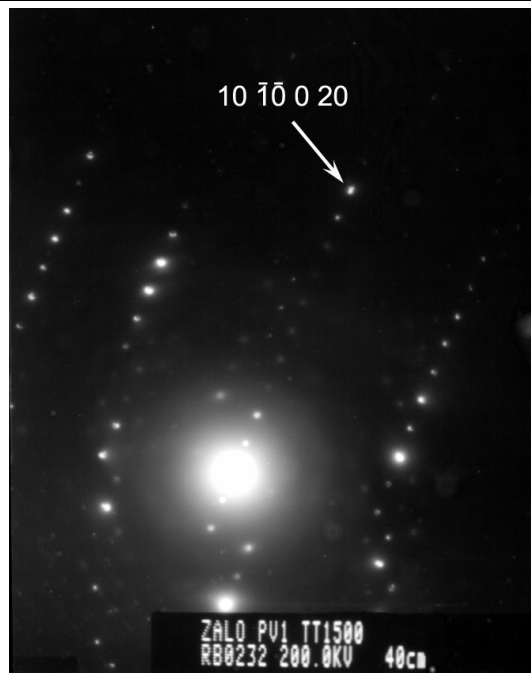
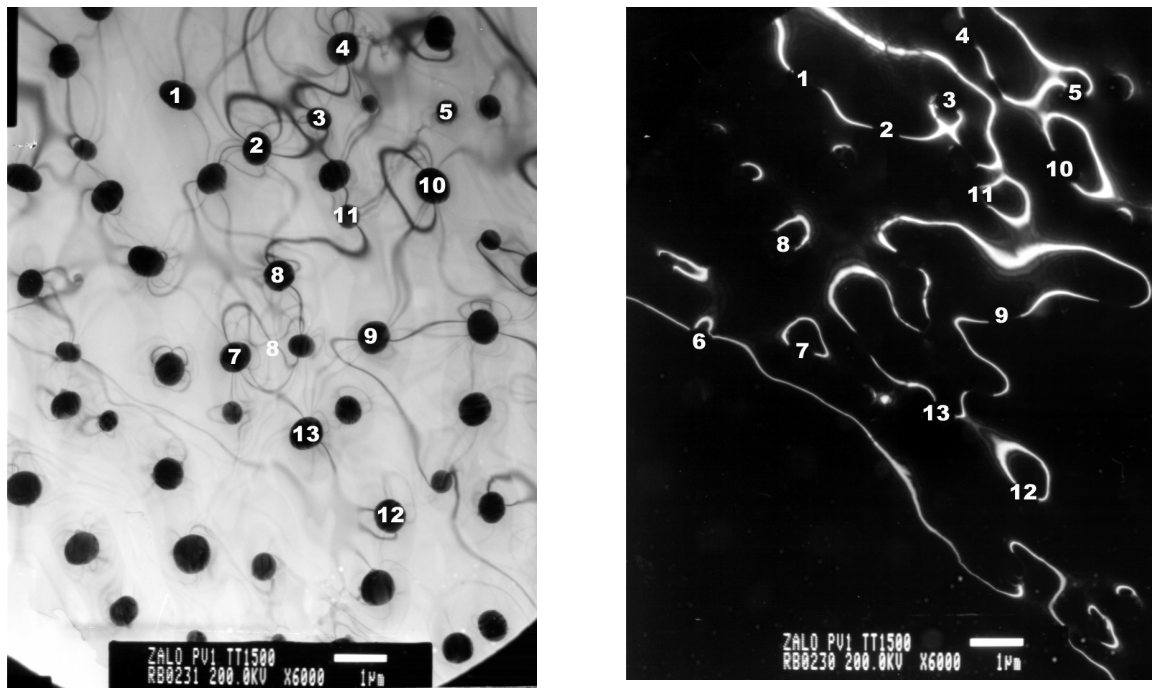


Figure II-13. Champ de déformation au sein de l'alumine :

(a), (b)- image en champ clair et son champ sombre en deux ondes avec $10 \times \vec{g}(1\bar{1}02)$;

(c)- le diagramme de diffraction associée aux 2 ondes.

II.4.3.3 MOIRE

Considérons deux cristaux A et B (couches mince/substrat, par exemple) où leurs familles de plans respectives $(h_1k_1l_1)_A$ et $(h_2k_2l_2)_B$ sont subparallèles avec une désorientation d'un angle α . La relation d'orientation est notée comme suit :

$$(h_1k_1l_1)_A \sim // (h_2k_2l_2)_B \quad (\sim \alpha^\circ)$$

Les franges de moiré sont observées lorsque le diagramme de diffraction des deux cristaux présente deux taches $h_1k_1l_1$ et $h_2k_2l_2$ suffisamment proches pour entrer ensemble dans le diaphragme objectif. La formation des moirés est directement liée au phénomène de double diffraction (voir II.4.2.3.2).

Lorsque les deux familles de plan $(h_1k_1l_1)_A$ et $(h_2k_2l_2)_B$ sont strictement parallèles ($\alpha = 0^\circ$), la série de franges résultantes est dite *moiré parallèle* (Figure II-14.a). La périodicité D du moiré peut être déterminée par la formule suivante :

$$D = \frac{d_1 d_2}{|d_1 - d_2|} \quad (23)$$

où d_1 et d_2 représentent respectivement la distance interréticulaire du plan $(h_1k_1l_1)_A$ et du plan $(h_2k_2l_2)_B$.

Cependant pour deux familles de plan $(h_1k_1l_1)_A$ et $(h_2k_2l_2)_B$ strictement équidistantes ($d_1 = d_2 = d$) mais désorientées avec un angle α , l'interférence entre ces franges est dite *moiré de rotation* (Figure II-14.b). La périodicité de ce moiré est donnée par la formule suivante :

$$D = \frac{d}{(2 \sin \frac{\alpha}{2})} \quad (24)$$

Dans le cas où les deux familles de plan $(h_1k_1l_1)_A$ et $(h_2k_2l_2)_B$ ne sont pas équidistantes et désorientées d'un angle α , le moiré est dit mixte. La distance D est donnée par l'expression suivante :

$$D = \frac{d_1 d_2}{(d_1^2 + d_2^2 - 2 d_1 d_2 \cos \alpha)^{1/2}} \quad (25)$$

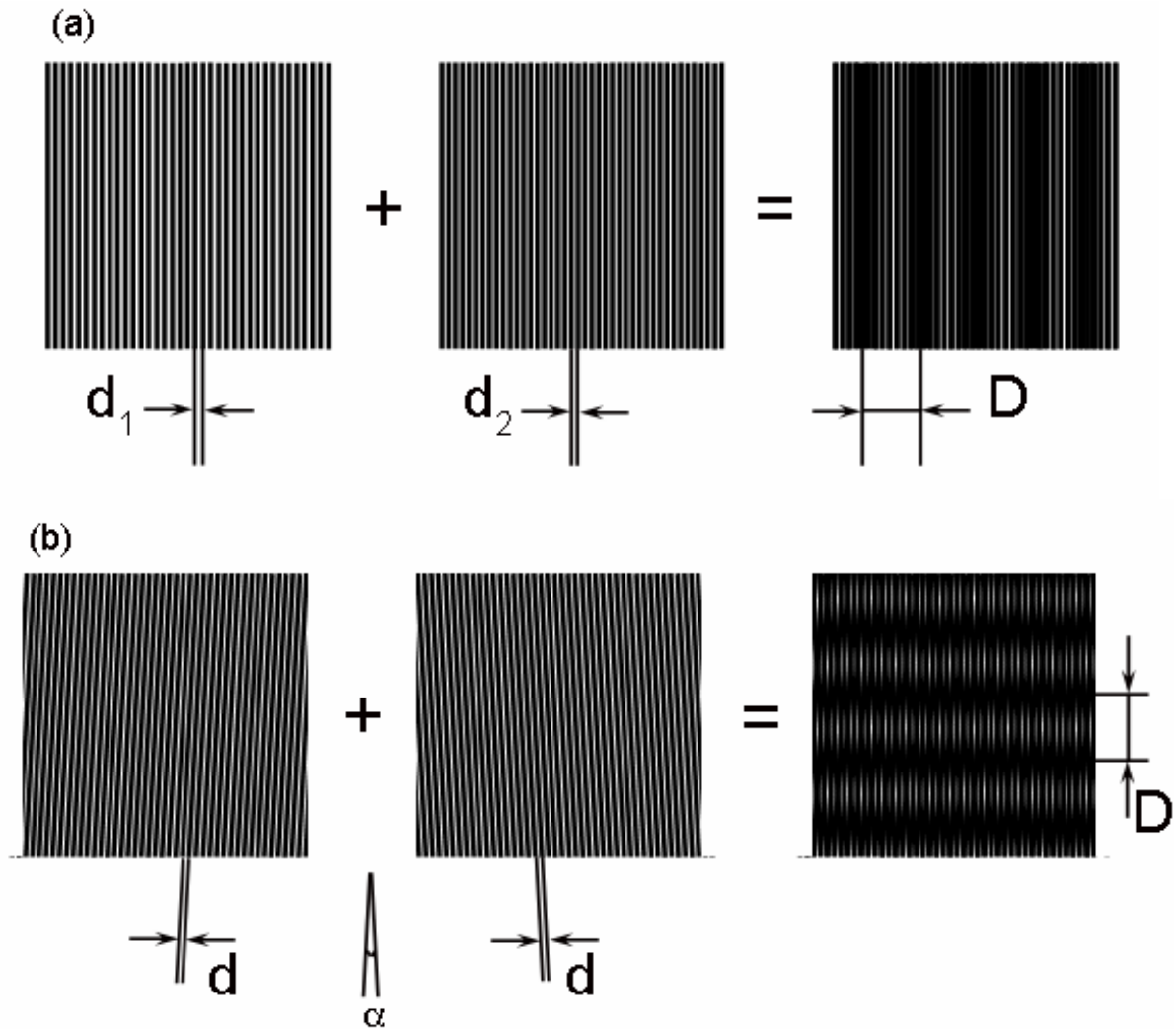


Figure II-14. Formation de moiré par superposition de réseaux unidimensionnels : moiré parallèle (a) et moiré de rotation (b).

II.5 PREPARATION DES LAMES MINCES

La microscopie électronique ne peut être mise en œuvre que sur des échantillons suffisamment minces pour permettre la transmission du faisceau électronique. Le prélèvement des échantillons et la réalisation des lames minces nécessite une parfaite maîtrise des étapes de la préparation afin d'éviter d'introduire des artefacts physiques et/ou chimiques.

Lors de notre étude nous avons eu recours à deux types d'échantillons : les vues planes (*Plane View*), dédiées principalement à l'étude de l'hétéroépitaxie et les sections transverses (*Cross Section*) dédiées à l'étude des interfaces et des défauts observés dans la couche mince.

Comme nous l'avons évoqué dans le début de ce chapitre, les échantillons sont

composés d'un substrat d'alumine monocristallin de dimension $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ sur lequel nous avons déposé une ou plusieurs couches de zircone de quelques dizaines de nanomètres. Avant chaque préparation de lames minces, les échantillons sont observés par microscopie optique afin de vérifier l'homogénéité des dépôts.

II.5.1 COUPES PLANES

La préparation d'une vue plane passe par plusieurs étapes décrites ci-dessous :

1. **Découpage** : le prélèvement des échantillons est la première étape. Il faut amener les échantillons à la taille du porte objet du microscope électronique en transmission ($\approx 3 \text{ mm}$ de diamètre). Le substrat recouvert de la couche de zircone est découpé avec une scie à fil diamanté afin d'obtenir une lamelle de dimension $2 \times 2 \text{ mm}^2$. Il faut travailler avec toutes précautions possibles pour ne pas introduire d'emblée des défauts sur la couche telles que les rayures.
2. **Polissage** : la face externe de la lamelle est collée (coté zircone) sur un support avec une colle à chaud. Puis nous procédons au polissage de la face interne (coté substrat d'alumine) pour ramener l'épaisseur de la lamelle vers environ $70 \mu\text{m}$. Le polissage est réalisé à l'aide d'un plateau tournant recouvert de papier abrasif dont la taille des grains varie de $30 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$. Durant l'opération de polissage un filet d'eau coule sur le disque pour éviter l'échauffement de la lamelle et d'éliminer les grains et les particules arrachés.
3. **Préamincissement (réalisation d'une cuvette)** : avant de passer à l'amincissement final il est judicieux de faire un préamincissement par cuvette (Figure II-15.a) afin d'amener le centre de la lame à une épaisseur encore plus faible de l'ordre de 30 à $3 \mu\text{m}$. Cette étape a pour but de gagner du temps dans la phase finale de décapage ionique et donc de réduire le temps d'irradiation et le risque de contamination. Pour réaliser cette cuvette, centrée sur la lamelle, nous avons utilisé la technique « *dimpling* » à l'aide d'un «dimple grinder» modèle 656 GATAN. L'usinage est donc effectué par abrasion mécanique à l'aide d'une poudre diamantée de $3, 1$ puis $0.25 \mu\text{m}$ de diamètre.

Nous avons essayé d'effectuer cette étape à l'aide de la méthode Tripode car elle permet un préamincissement mécanique avec une très grande précision. Les lamelles obtenues sont très fragiles à cause des grandes déformations du substrat engendrées par les contraintes mécaniques.

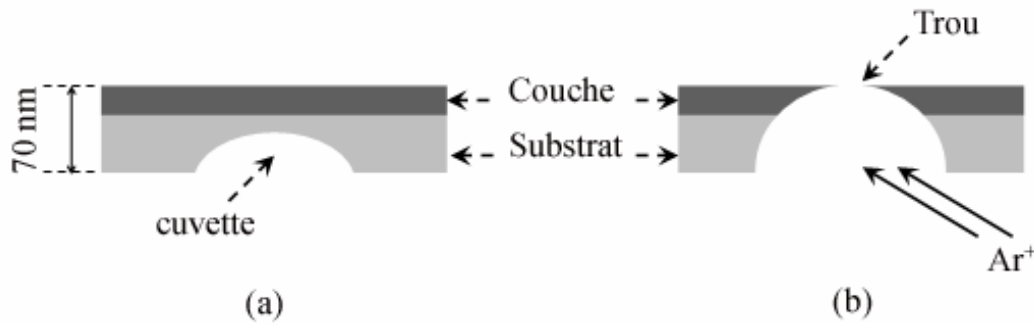


Figure II-15. Amincissement mécanique (a) et amincissement ionique (b) de la vue plane.

4. **Amincissement ionique** : l'aminçissement ionique permet de réaliser des échantillons suffisamment minces (de quelques Angströms à quelques centaines de nanomètres). En outre, cette technique permet également de rafraîchir des échantillons préalablement observés et de les nettoyer. Le système d'aminçissement ionique disponible dans le laboratoire est de type « PIPS 692 GATAN ». Il se compose d'une enceinte sous vide, d'un porte-échantillon rotatif et de deux canons à ions d'argon situés de part et d'autre de l'échantillon et montés sur un support permettant de régler l'angle d'incidence. Le bombardement ionique est donc réalisé par projection d'ions d'argon sur la zone la plus mince de l'échantillon (le centre de la cuvette). L'angle entre le faisceau d'ions et la surface de l'échantillon est de l'ordre de 10° . A la fin de l'aminçissement nous avons l'apparition d'un trou (Figure II-15.b). Il est alors possible d'observer au microscope optique des franges d'égalité d'épaisseurs (Figure II-16).

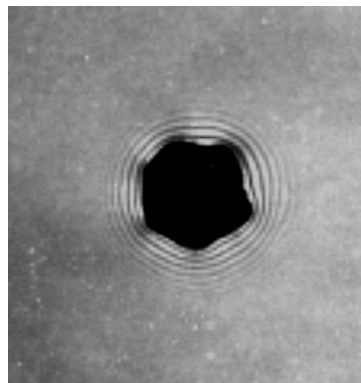


Figure II-16. Vue par microscopie optique de la zone d'observation montrant les franges d'égalité d'épaisseurs.

II.5.2 SECTIONS TRANSVERSES

Après avoir établi les relations d'hétéroépitaxie entre la zircone et l'alumine (Chapitre

IV), nous avons réalisé des sections transverses adéquates pour visualiser ces interfaces alumine/zircone.

Une relation d'épitaxie entre deux cristaux peut être définie par deux plans communs ou par un plan commun et une direction commune appartenant au plan. La Figure II-17 schématise ces deux cas pour une hétéroépitaxie entre une couche de zircone et un substrat monocristallin d'alumine (Figure II-17.a).

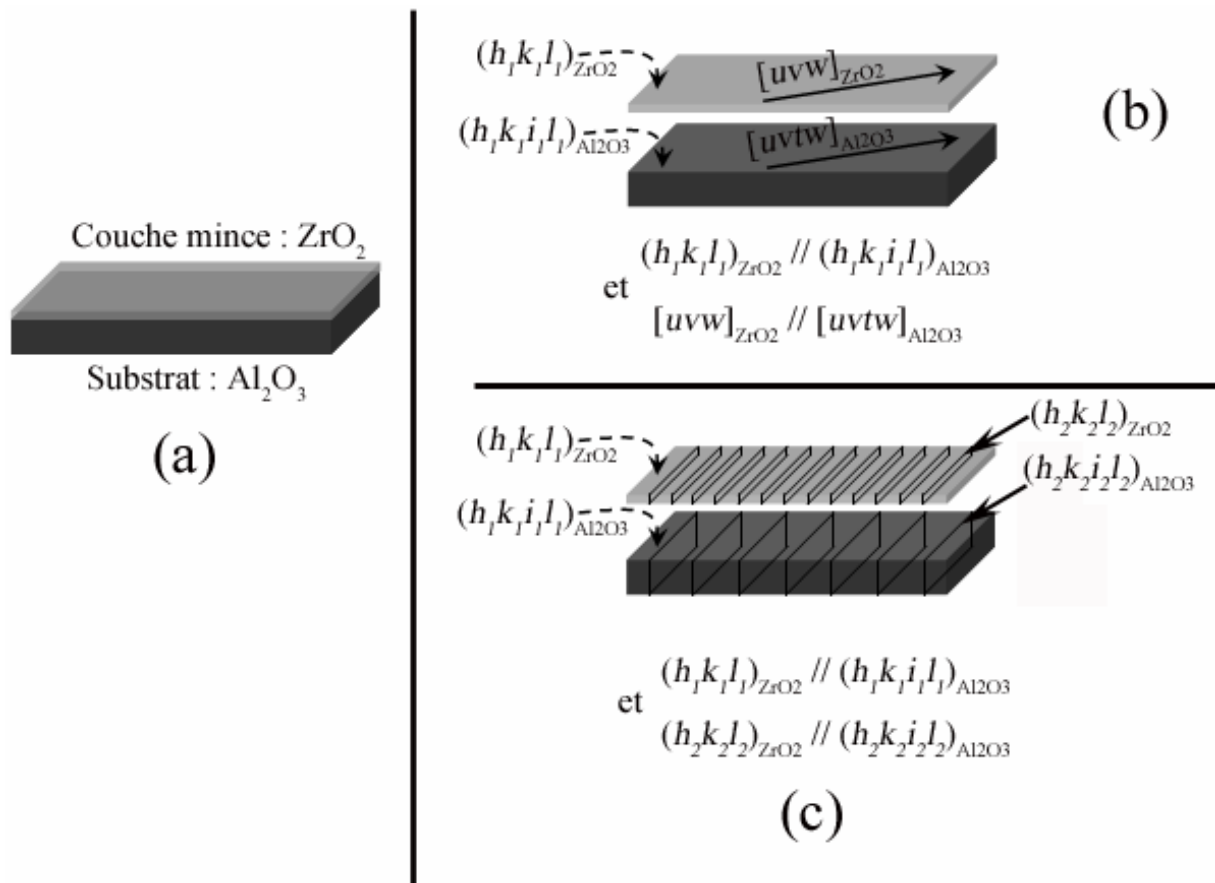


Figure II-17. L'hétéroépitaxie entre le substrat est la couche (a) :

- représentation avec un plan et une direction commune (b) ;
- représentation avec deux plans communs (c).

Dans le premier cas, Figure II-17.b, la relation d'hétéroépitaxie est exprimée par les relations suivantes :

$$(h_1k_1l_1)_{ZrO_2} // (h_1k_1i_1l_1)_{Al_2O_3} \quad (26.a)$$

$$[uvw]_{ZrO_2} // [uvtw]_{Al_2O_3} \quad (26.b)$$

La relation (26.a) exprime l'hétéroépitaxie entre la couche de zircone et le plan de

base $(h_1k_1i_1l_1)$ du substrat d'alumine. Elle est dite la « *relation normale* » au plan $(h_1k_1i_1l_1)$. Tandis que la relation (26.b) représente l'hétéroépitaxie dans le plan de base de l'alumine et appelé donc « *relation dans le plan* » $(h_1k_1i_1l_1)$.

Dans un second cas, l'hétéroépitaxie est représenté par deux plans communs (Figure II-17.c). Les relations d'hétéroépitaxie, normale et dans le plan $(h_1k_1i_1l_1)$, sont données respectivement par l'expression (27.a) et (27.b).

$$(h_1k_1l_1)_{ZrO_2} // (h_1k_1i_1l_1)_{Al_2O_3} \quad (27.a)$$

$$(h_2k_2l_2)_{ZrO_2} // (h_2k_2i_2l_2)_{Al_2O_3} \quad (27.b)$$

Le passage de l'expression (27.b) vers (26.b) peut être établi à l'aide du produit vectoriel des vecteurs réciproques associés aux deux plans de l'alumine et aux deux plans de la zirconite définis dans l'expression (27.a) et (27.b). Nous obtiendrons ainsi :

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_{ZrO_2} = \begin{bmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{bmatrix}_{ZrO_2} \wedge \begin{bmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{bmatrix}_{ZrO_2} \quad \text{et} \quad \begin{bmatrix} u \\ v \\ t \\ w \end{bmatrix}_{Al_2O_3} = \begin{bmatrix} h_1 \\ k_1 \\ i_1 \\ l_1 \end{bmatrix}_{Al_2O_3} \wedge \begin{bmatrix} h_2 \\ k_2 \\ i_2 \\ l_2 \end{bmatrix}_{Al_2O_3} \quad (28)$$

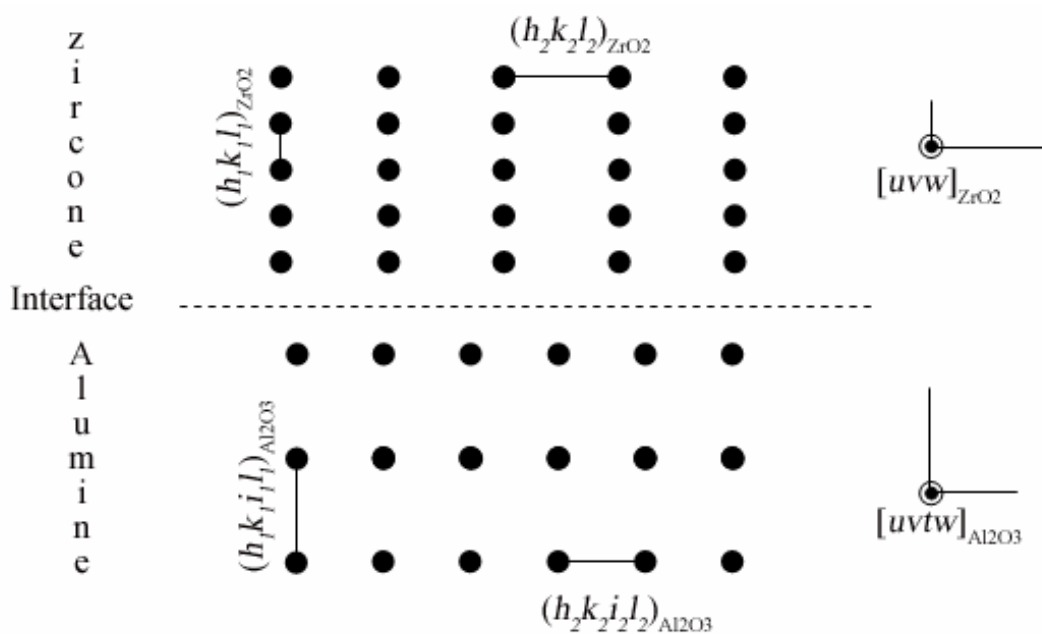


Figure II-18. Représentation schématique d'une interface ZrO_2/Al_2O_3 .

La visualisation de l'interface alumine/zirconite permet d'imager les plans $(h_1k_1i_1l_1)_{Al_2O_3}$, $(h_2k_2i_2l_2)_{Al_2O_3}$, $(h_1k_1l_1)_{ZrO_2}$ et $(h_2k_2l_2)_{ZrO_2}$ (Figure II-18). Cela est réalisable si et

seulement si les directions $[uvw]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ et $[uvw]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ sont parallèles aux faisceaux d'électrons.

Compte tenu de la relation (26.b), nous nous sommes focalisés uniquement pour que la direction $[uvw]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ soit parallèle au faisceau d'électrons. Le Chapitre IV nous a permis de dégager un certain nombre de directions représentatives des relations d'hétéroépitaxie dans le plan $(11\bar{2}0)$ du saphir. Ce sont principalement : $[\bar{1}101]$, $[1\bar{1}01]$, $[\bar{2}201]$ et $[2\bar{2}01]$.

La Figure II-19 est une projection stéréographique selon le plan $(11\bar{2}0)$, elle révèle que les directions $[\bar{1}101]$, $[1\bar{1}01]$ sont à $\pm 32,39^\circ$ par rapport la direction $[0001]$ de même les directions $[\bar{2}201]$ et $[2\bar{2}01]$ sont à $\pm 51,76^\circ$ par rapport à la direction $[0001]$. Pour localiser l'une de ces quatre directions il suffit de localiser la direction $[0001]$ sur le substrat. Pour ce faire, nous avons utilisé la diffraction des rayons X.

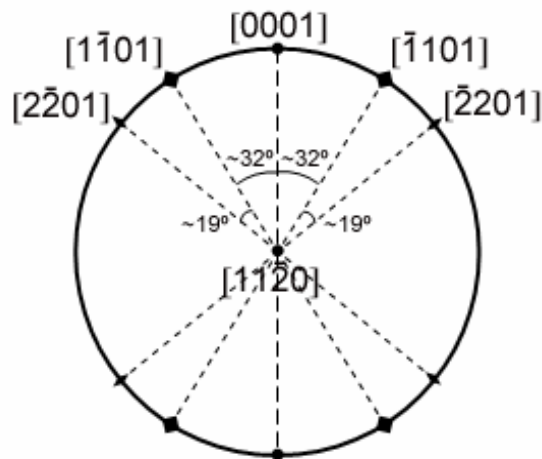


Figure II-19. Projection stéréographique de l'alumine selon la direction $[11\bar{2}0]$.

II.5.2.1 LOCALISATION DES DIRECTIONS DE COUPE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

II.5.2.1.1 DESCRIPTION DU MONTAGE

Le diffractomètre utilisé a été conçu et réalisé au sein de notre laboratoire, sa description donc a largement été abordée lors de travaux antérieurs^{4, 154}. Nous nous contenterons de donner une description sommaire. La Figure II-20.a : est une représentation schématique du diffractomètre.

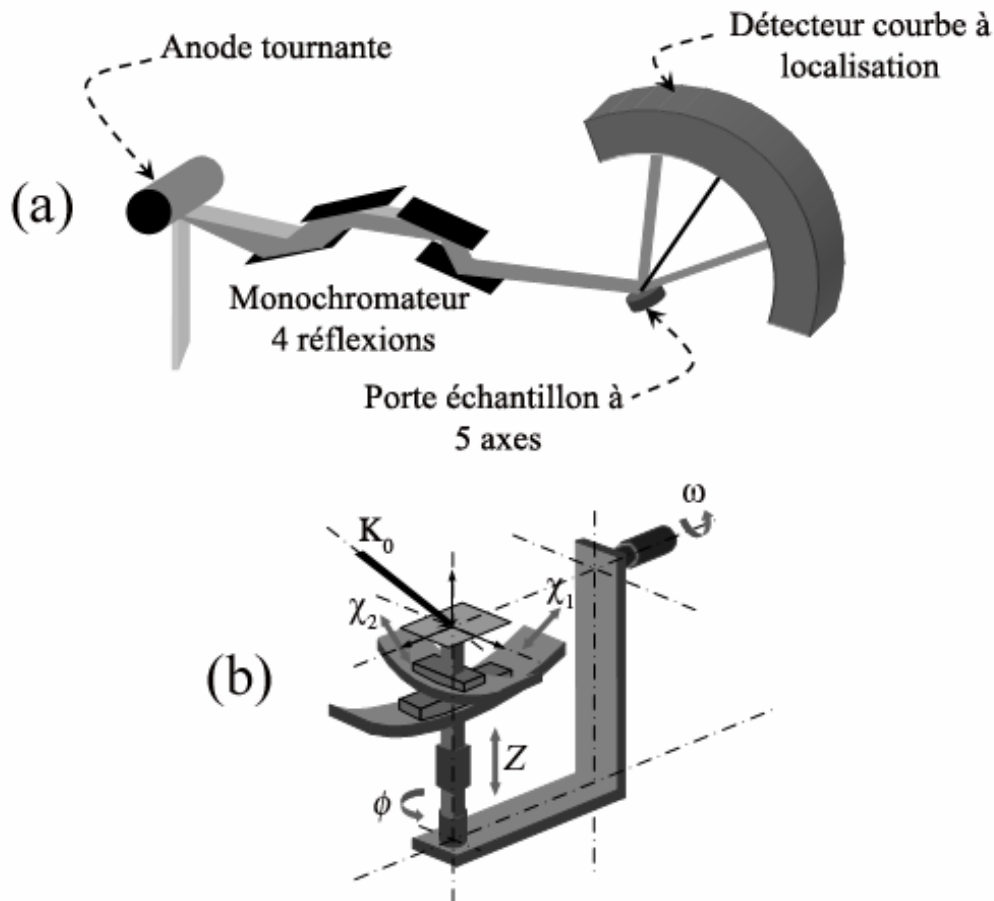


Figure II-20. Représentation schématique du diffractomètre (a) et du porte échantillon (b)¹⁵⁵.

Le faisceau de rayons X produit par une source à anode tournante, utilisant une anticathode de cuivre, traverse un monochromateur à quatre réflexions réglé de façon à sélectionner la composante $K\alpha_1$ du doublé $K\alpha$ du cuivre. Nous obtiendrons ainsi un faisceau monochromatique parallèle avec une divergence équatoriale $\Delta\theta = 12''$ et une dispersion spectrale, $\Delta\lambda/\lambda$, de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-4}$.

Par la suite, il traverse un échantillon positionné sur un porte échantillon à cinq mouvements avec une précision¹⁵⁴ au millième du degré, pour les rotations et au millimètre pour la translation Z . La rotation w qui permet de définir l'angle d'incidence et associée à une translation verticale permettant d'amener l'échantillon sur l'axe du montage. Une seconde rotation, ϕ , est montée sur l'axe de translation pour pouvoir tourner le plan de l'échantillon horizontalement. Enfin, les deux berceaux χ_1, χ_2 , permettent d'amener toute famille de plans perpendiculaire à l'axe ϕ .

Les faisceaux diffractés sont récupérés à l'aide d'un détecteur courbe à gaz et à localisation spatiale (CPS 120 INEL)¹⁵⁶.

II.5.2.1.2 INVESTIGATIONS

La détermination de la direction [0001] dans un substrat d'alumine ($11\bar{2}0$) où nous avons déposé une couche de zircone se fait en deux étapes. La première étant d'amener le plan ($11\bar{2}0$) en condition de diffraction, la seconde étant de faire diffracter en plus une famille de plan ($h'k'i'l'$) de l'alumine pour laquelle l'intersection avec le plan ($11\bar{2}0$) est la direction [0001]. La famille de plans ($30\bar{3}0$) qui a la direction [0001] commune avec le plan ($11\bar{2}0$) se prête bien à cette étude (Figure II-21). Le mode opératoire consiste à :

1. Placer l'échantillon dans le diffractomètre et se positionner avec un angle d'incidence permettant d'irradier le plan ($11\bar{2}0$) sous l'angle de Bragg (Tableau II-4), sachant que $\chi_1^0 = \chi_2^0 = \phi = 0^\circ$.
2. Grâce à la méthode de réglage employée par Masson et al.¹⁵⁶, déterminer les nouvelles valeurs de χ_1 , χ_2 et Z pour que la famille de plan ($11\bar{2}0$) soit en position de Bragg pour tout azimut ϕ .
3. La famille de plans ($30\bar{3}0$) dont l'angle de Bragg est de $34,1^\circ$ peut être observée pour un angle d'incidence de $4,1^\circ$ (Tableau II-4). Pour l'amener en position de diffraction il faut réaliser un « ϕ -scan » c'est-à-dire faire varier l'azimut ϕ « ϕ -scan ». Une fois l'angle ϕ est obtenu, il suffit de repérer la direction perpendiculaire aux faisceaux incidents qui correspond à [0001] ; intersection entre les deux familles de plans ($30\bar{3}0$) et ($11\bar{2}0$).

Famille de plans (hkil)	Angle (en °) entre les plans (hkil) et les plans ($11\bar{2}0$)	Angle (en °) d'incidence permettant d'irradier les plans (hkil) sous l'angle de Bragg
($11\bar{2}0$)	0,00	18,89
($30\bar{3}0$)	30,00	4,1

Tableau II-4. Angles d'incidence sous lesquels les différentes familles de plans du substrat d'alumine α ($11\bar{2}0$) pourront être en position de Bragg⁶.

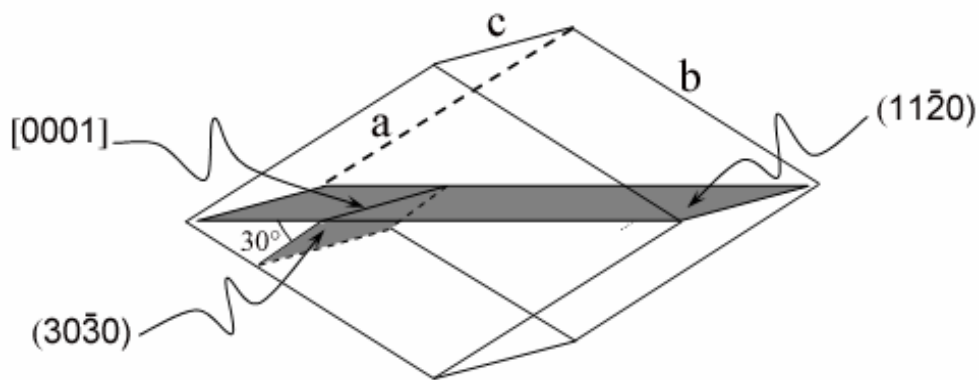


Figure II-21. Représentation schématique de l'intersection entre le plan $(30\bar{3}0)$ et $(11\bar{2}0)$ dans la maille hexagonale de l'alumine- α .

II.5.2.2 PREPARATION DE LA SECTION TRANSVERSE

La direction $[0001]$ du substrat étant localisée, nous réalisons des prélèvements de 2 mm^2 soit à 32° soit à $32+19 = 51^\circ$, comme indiqué sur la Figure II-22, afin d'obtenir ultérieurement des observations selon l'azimut $[\bar{1}101]$ ou $[1\bar{1}01]$ d'une part et $[\bar{2}201]$ et $[2\bar{2}01]$ d'autre part (Figure II-19). Notons que pour chaque orientation deux échantillons sont découpés à la scie à fil (Figure II-22) et par la suite, ces deux sections sont collées l'une sur l'autre afin de réaliser des sandwiches en mettant les couches minces de zircone face à face. L'ensemble est mis sous pression, pour minimiser l'épaisseur du joint de colle, puis recuit 6 heures à 110°C pour polymériser la résine.

Cette étape est particulièrement délicate car les orientations cristallographiques des deux sections doivent être scrupuleusement repérées (Figure II-22, Figure II-23) tout au long des manipulations.

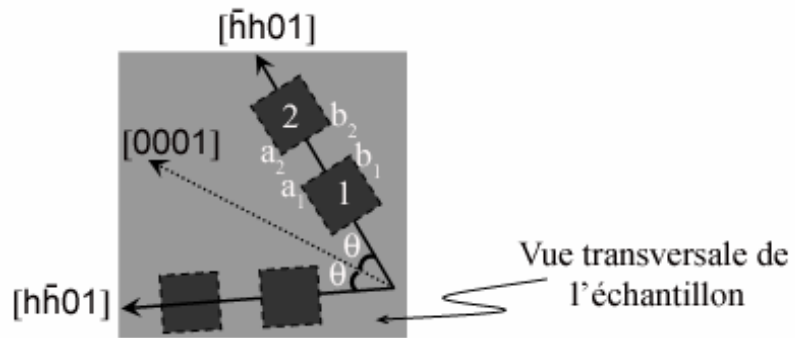


Figure II-22. Représentation schématique du prélèvement des lamelles destinées à la réalisation de sections transverses avec un axe de zone type $[\bar{h}h01]$ et $[\bar{h}\bar{h}01]$, $h = 1$ pour $\theta \approx 32^\circ$ et $h = 2$ pour $\theta \approx 51^\circ$. Choix de deux repère arbitraire : l'arête a_1b_1 et l'arête a_2b_2 .

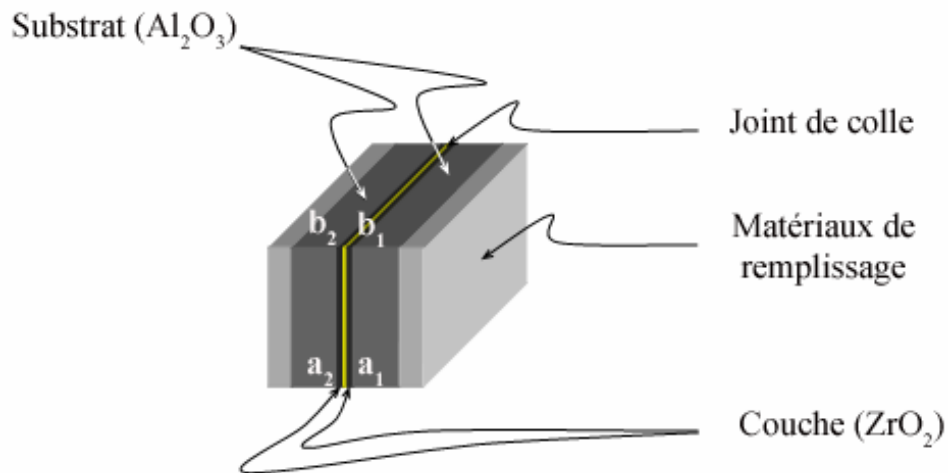


Figure II-23. Empilement des deux échantillons $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La phase suivante consiste à obtenir des lamelles très fines. Pour ce faire, l'objet obtenu (Figure II-23) est collé à l'intérieur d'un tube en cuivre cylindrique, de diamètre intérieur de 2,3 mm, à l'aide de la résine. Puis à l'aide d'une scie à fil diamanté nous prélevons une lamelle d'environ $250\mu\text{m}$ d'épaisseur.

Les étapes qui suivent ont pour but de rendre une partie de la lamelle transparente aux faisceaux d'électrons. La technique d'amincissement finale (dimpler + amincissement ionique) est en tout point semblable à celle décrite pour la préparation des vues planes.

La section transverse obtenue est en forme de lèvres dont les quatre bords (1, 2, 3, et 4 : Figure II-24) sont très minces et susceptibles d'être transparents aux électrons.

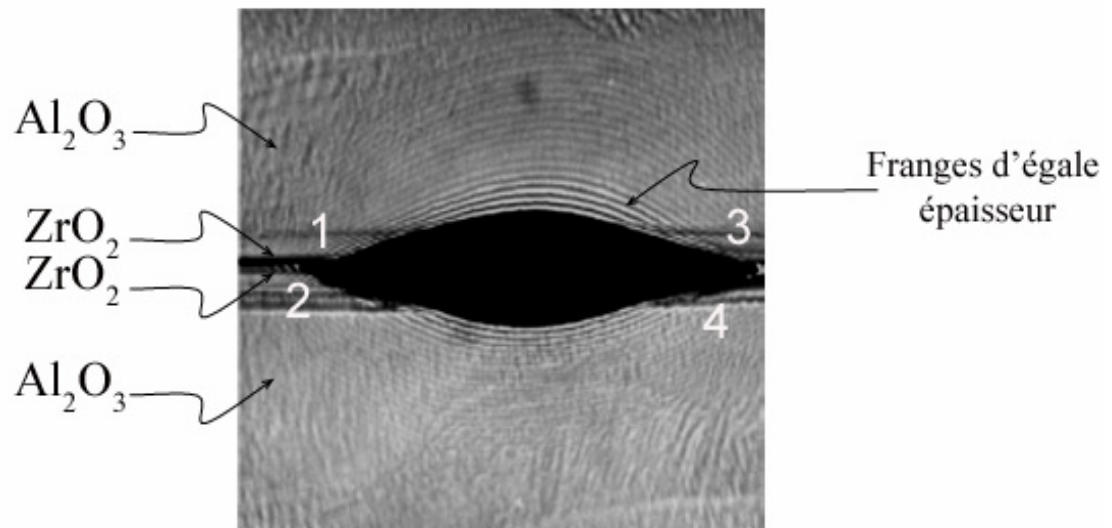


Figure II-24. Observation au microscope optique de la zone observable au MET de la section transverse.

CHAPITRE III :

COUCHES MINCES DE ZIRCONE DEPOSEES
PAR VOIE SOL-GEL : MICROSTRUCTURE ET
DEFAUTS

Chapitre III. COUCHES MINCES DE ZIRCON DEPOSEES PAR VOIE SOL GEL : MICROSTRUCTURE ET DEFANTS

III.1 INTRODUCTION

La plupart des couches minces sont synthétisées par des techniques de dépôts chimiques en phase vapeur sous atmosphère contrôlée. La croissance du film obtenu se fait alors sous un apport permanent de matière¹⁵⁷. Dans les premiers stades du dépôt, la matière déposée germe de façon ponctuelle à la surface du substrat et donne une microstructure de cristaux isolés. Par la suite, si la densité de germes est suffisamment élevée, la croissance des cristaux isolés aboutit à l'étape dite de coalescence où un film continu se forme en recouvrant la surface du substrat. La densité initiale des germes peut être augmentée si le substrat subit un pré-traitement adéquat visant à créer des sites privilégiés de germination.

Les mécanismes de croissance des dépôts en couches minces par voie sol-gel¹⁵⁸ différent de ceux rencontrés dans les dépôts en phase vapeur¹⁵⁹. Le substrat est recouvert, par trempage ou par centrifugation, d'un film de précurseur en solution (Figure III-1.a) qui se décompose par pyrolyse pour former la phase cristalline attendue. L'évolution microstructurale du film résulte d'une croissance cristalline activée par des traitements thermiques à haute température. Ainsi contrairement aux techniques de dépôts en phase vapeur, dans le procédé sol-gel il n'y a pas d'apport de matière lors de l'étape de nucléation et de croissance.

Des travaux antérieurs⁵⁻⁷ ont montré qu'un film précurseur de zircone déposé par voie sol-gel sur un substrat monocristallin d'alumine passe par plusieurs étapes que nous avons schématisées dans la Figure III-1. Après dépôt d'un précurseur amorphe (Figure III-1.a) par trempage (cf. Chapitre I-Chapitre II), un recuit d'une heure à 600°C permet d'obtenir un film dense polycristallin (Figure III-1.b). Des traitements thermiques à plus haute température (1000°C) induisent la formation de grains de zircone (Figure III-1.c). Lorsque ce traitement thermique est prolongé ou lorsque la température de traitement thermique est supérieure (1500°C) le film découvre le substrat et s'organise en îlots monocristallins interconnectés ou totalement isolés (Figure III-1.d). Ce phénomène de mise en îlots des couches minces réalisées à partir d'un film précurseur a déjà été observé dans divers systèmes, entre autres sur

des films de ZrO_2 pure^{4, 160} ou stabilisée¹³⁹, $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ (PZT)¹⁶¹, $SrZrO_3$ ¹⁶², $PbTiO_3$ ¹⁴⁰, $LiNbO_3$ ¹⁰⁰. Un tel comportement n'est par ailleurs pas propre aux couches minces d'oxydes ni à la technique sol-gel car il a déjà été observé pour des films métalliques de nickel¹⁶³, d'or¹⁶³⁻¹⁶⁷, d'argent¹⁶⁸⁻¹⁷⁰, d'étain¹⁷¹, de cuivre¹⁷² et de platine¹⁷³ déposés sur divers substrats.

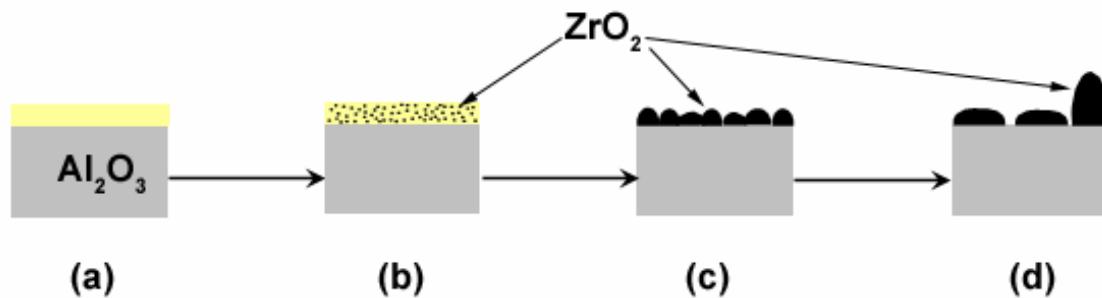


Figure III-1. Evolution d'un film de précurseur de zircone lors d'un traitement thermique :

- précurseur amorphe (température ambiante);
- formation de cristaux nanométriques (1h/600°C);
- taille des grains égale à l'épaisseur du film (\approx 1h/1000°C);
- mise en îlots de la couche (1h/1500°C).

L'objectif de ce troisième chapitre est de mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent la croissance cristalline dans les films de zircone déposés par voie sol-gel.

Dans la première partie, nous aborderons l'étude microstructurale des films minces réalisés sur des substrats monocristallins d'alumine α taillés suivant la famille de plans (11 $\bar{2}$ 0). Dans une seconde partie, nous nous intéresserons à l'effet de traitements thermiques prolongés à 1500°C sur l'évolution morphologique des îlots (qui réagissent alors comme des systèmes isolés). Enfin, nous étudierons les défauts cristallins présents au sein des îlots.

Ces trois parties permettront de discuter respectivement le rôle des énergies d'interface et de surface sur la croissance granulaire puis la relaxation élastique dans les îlots de zircone.

III.2 EVOLUTION MICROSTRUCTURALE D'UN FILM DE ZIRCONÉ : CRISTALLISATION ET CROISSANCE

III.2.1 CRISTALLISATION

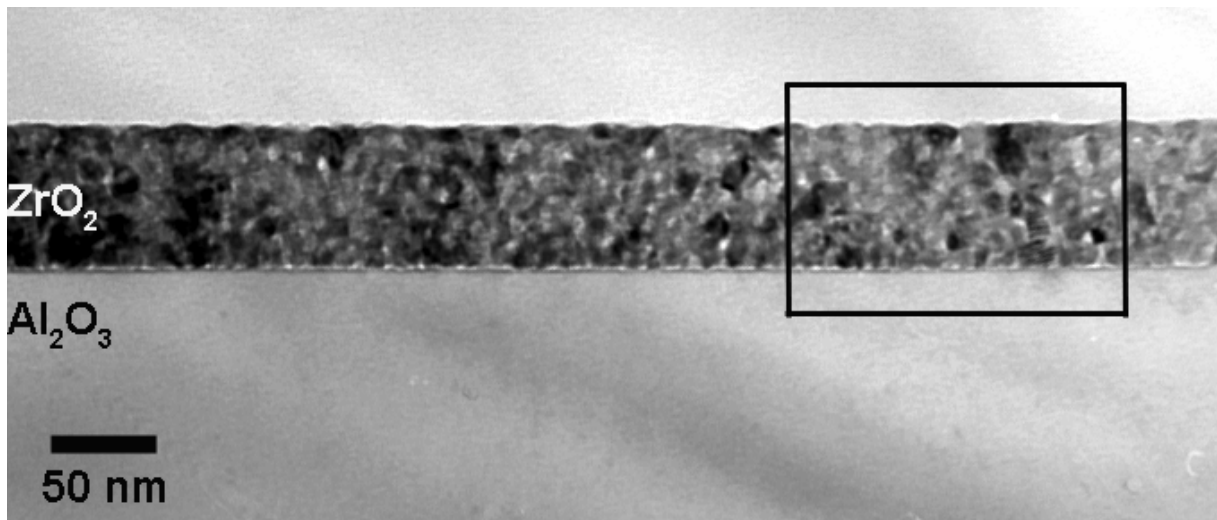
Le dépôt de film précurseur de zircone sur un substrat monocristallin d'alumine a été réalisé par trempage. La phase de dépôt est accompagnée par une hydrolyse du précurseur par les groupements hydroxyles présents à la surface du substrat. Lors du séchage de la couche mince à l'étuve ($T = 60^\circ$), le dégazage des espèces organiques induit une forte diminution de volume du dépôt et généralement l'apparition de fissuration du film, notamment lorsque celui-ci est épais. Lors des premiers traitements thermiques, le comportement du film est analogue à celui d'un xérogel¹⁷⁴.

La Figure III-2.a représente une observation par microscopie électronique en transmission d'une section transverse d'une couche mince de zircone réalisée à partir du sol n°3 (Tableau II-1) et déposée sur un substrat d'alumine. Après un recuit d'une heure à 600°C , le film mince est continu et constitué de grains nanométriques dont la taille avoisine 5 à 10 nm (Figure III-2.b). Le cliché de diffraction électronique en sélection d'aire du substrat et du film mince (Figure III-2.c) est composé d'une part d'un réseau de taches discrètes associées à la diffraction du monocristal d'alumine ($11\bar{2}0$) observé selon l'orientation $[0001]$ et d'autre part, d'anneaux quasi-continus qui attestent du caractère polycristallin de la couche de zircone. La zircone est alors quadratique et les cristallites nanométriques présentent une orientation aléatoire par rapport au substrat.

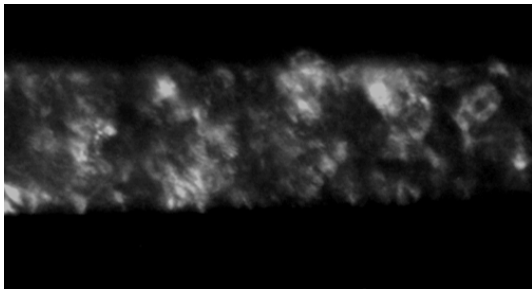
La nucléation au sein du film précurseur est homogène dans la couche et hétérogène au voisinage de l'interface¹⁷⁵. Le processus de nucléation hétérogène a lieu sur des sites privilégiés (défauts de surface). Les germes qui développent une orientation particulière avec le substrat sont alors plus stables que ceux aléatoirement orientés. Cette stabilité relative des germes favorise la croissance sélective des cristallites qui sont bien orientées. La nucléation hétérogène sera prépondérante lorsque le film est très minces¹²⁸.

La cristallisation de la phase quadratique à cette température est fréquemment décrite aussi bien lors de la préparation de poudres nanométriques^{130, 176, 177} que dans le cas des couches minces⁵⁻⁷. De nombreux travaux mentionnés dans le Chapitre I attribuent la présence de cette phase métastable à température ambiante soit à un effet de taille⁴¹ soit à

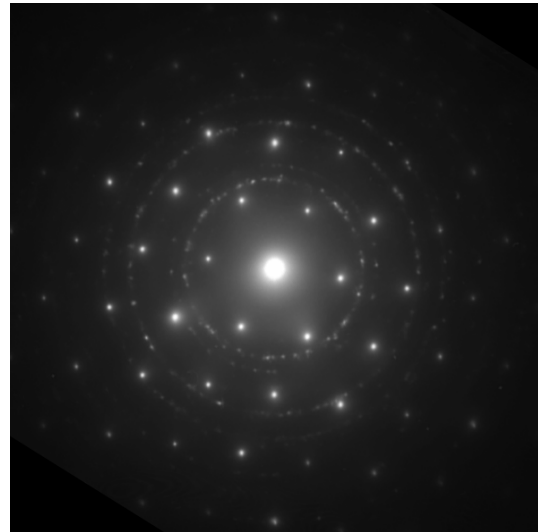
l'incorporation d'impuretés¹⁷⁸ au sein des particules de la zircone.



(a)



(b)



(c)

Figure III-2. Analyse par microscopie électronique en transmission d'une couche mince de zircone déposée sur un substrat d'alumine ($11\bar{2}0$) et calcinée 1h / 600°C.

a) image en champ clair ;

b) image en champ sombre issue de la région encadrée en (a) ;

c) cliché de diffraction électronique obtenu par sélection d'aire du substrat et de la couche mince.

III.2.2 CROISSANCE GRANULAIRE DU FILM

La poursuite du traitement thermique à haute température provoque le processus de croissance des grains.

A partir d'un film polycristallin, deux mécanismes de croissance cristalline sont généralement évoqués selon que l'interface avec le substrat est réactive ou non.

Le premier mécanisme implique une réaction du film polycristallin avec le substrat (interface réactive) pour produire des grains orientés d'une troisième phase de composition et de structure intermédiaire. Ce processus a été observé lors de la croissance des terres-rares d'hexa-aluminates sur un substrat monocristallin de saphir¹⁷⁹. La très grande majorité des dépôts réalisés rentrent dans cette catégorie. C'est notamment le cas lorsque le substrat et la couche mince déposée possèdent de fortes analogies structurales. A titre d'exemple, citons les dépôts de composés diélectriques ou ferroélectriques dont la structure dérive de celle de la pérovskite (phase d'Aurivillius, perovskite hexagonale...etc.) déposé sur des substrats de pérovskite de type SrTiO_3 ou BaTiO_3 ¹⁸⁰. Dans ce cas, les légers désaccords entre substrat et dépôts sont généralement accommodés chimiquement par un phénomène d'inter diffusion cationique au voisinage de l'interface engendrant des phénomènes de solutions solides complexes au sein de ces phases intermédiaires. L'analogie structurale entre phases déposées et substrat et la possibilité de relaxer chimiquement les déformations élastiques au sein du film permet d'obtenir des films minces parfaitement continus et bien souvent monocristallins.

Lorsque l'interface est non réactive, un second mécanisme intervient. Il s'agit de la croissance granulaire. Comme l'a déjà signalé Thompson^{181, 182}, la croissance granulaire d'un film mince polycristallin passe par plusieurs étapes. Lorsque la taille des grains est inférieure à l'épaisseur du film, la croissance est tridimensionnelle. Les petits grains, moins stables en raison de leurs fortes surfaces spécifiques disparaissent au profit des plus gros. Le processus de croissance est modifié lorsque les grains atteignent l'épaisseur du film¹⁸¹. Concurrentiellement à ce mode de croissance normale, il se produit une croissance anormale où seuls les grains de plus faible énergie se développent au détriment des autres. Les grains qui possèdent alors des orientations cristallographiques particulières avec le substrat minimisent leurs énergies interfaciales et se développent ainsi au profit des grains non orientés. Comme le montrent des travaux antérieurs, la croissance de couches minces de zircon, pure⁶ ou stabilisée¹⁸³, déposée par voie sol-gel sur des substrats monocristallins

d'alumine se décrit par ce mécanisme.

La Figure III-3 représente une courbe de réflectométrie des rayons X d'une couche de zirconone réalisée à partir du sol n° 2 (Tableau II-1) déposée sur un substrat d'alumine (11 $\bar{2}$ 0) après un traitement thermique d'une heure à 600°C. L'épaisseur mesurée est de l'ordre de 40 nm.

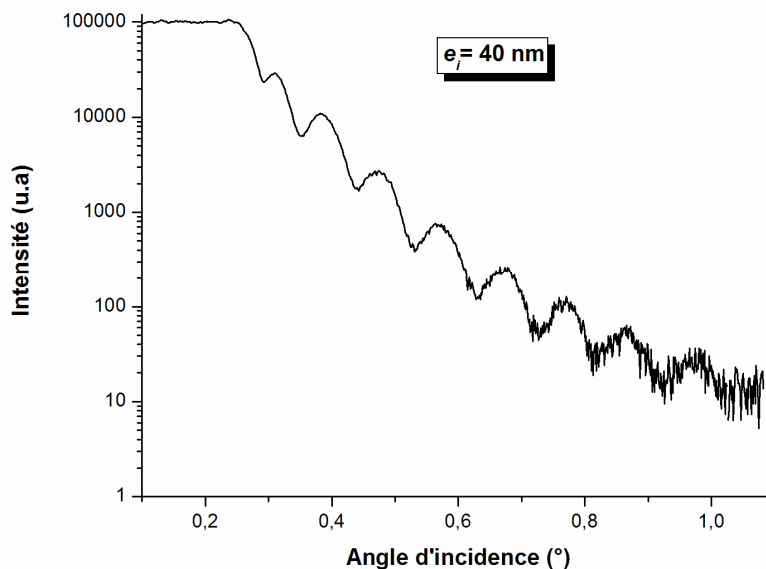


Figure III-3. Courbe de réflectométrie d'un film obtenu à partir du sol n° 2 (cf. Tableau II-1) après un recuit de 1h à 600°C : $e_i \approx 40 \text{ nm}$.

Le film, recuit par la suite pendant 1h à 1500°C, est observé au microscope électronique en transmission (Figure III-4). Parallèlement à la croissance granulaire, ce traitement thermique à haute température induit une mise en îlots du film et engendre le découvrement du substrat.

Deux types d'îlots se distinguent du point de vue de leur morphologie :

- des îlots sombres qui sont épais au regard du faisceau d'électrons et qui montrent une forme arrondie. Les franges d'égale épaisseur (Figure III-5.a) attestent d'une forme quasi-hémisphérique;

- des îlots clairs plus transparents aux électrons (plus minces) et dont la forme est plus irrégulière (Figure III-5.b). Ils sont généralement beaucoup plus étalés que les précédents.

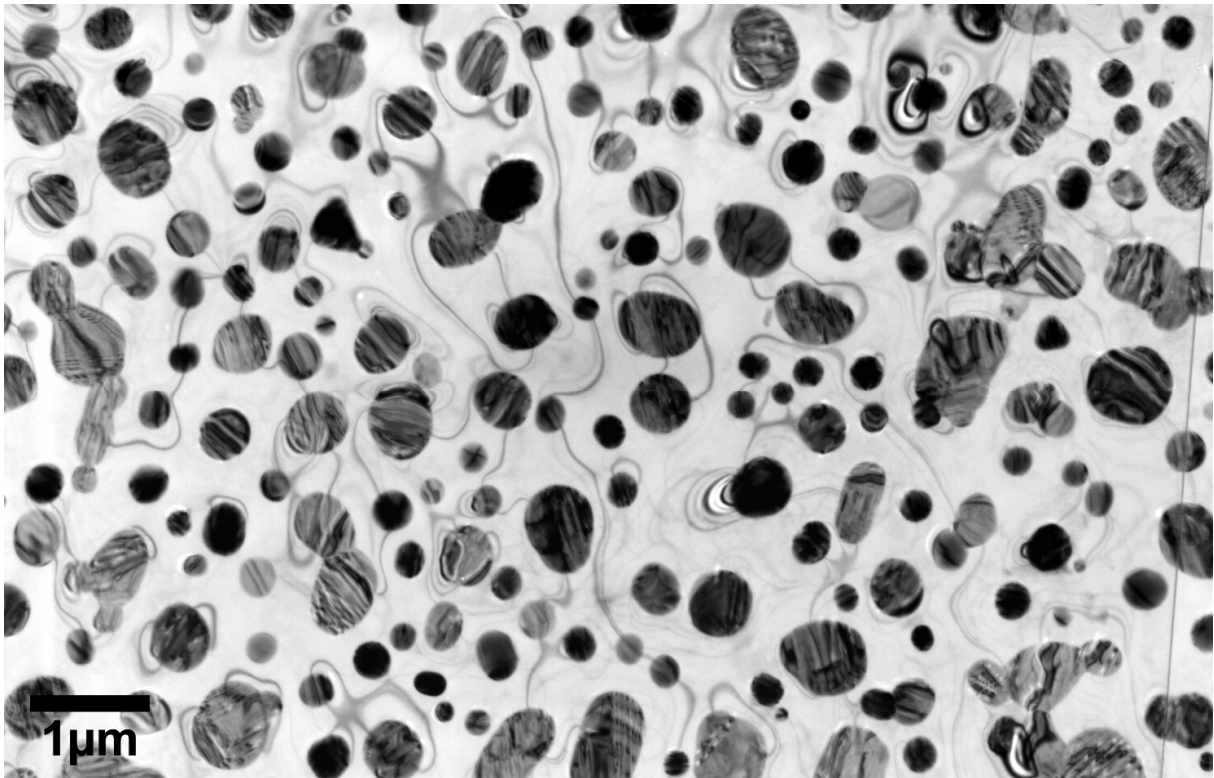


Figure III-4. Vue générale par microscopie électronique en transmission d'une couche mince de zircon ($e_i \approx 40$ nm) après un recuit d'1h à 1500°C.

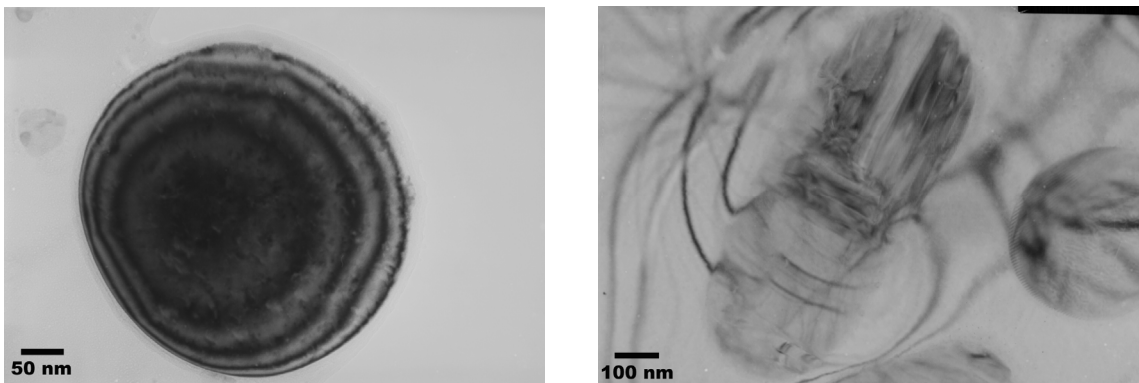


Figure III-5. Observation par microscopie électronique en transmission des deux types d'îlots : bombé (a) et plat (b).

L'observation d'une section transverse (Figure III-6), confirme la présence de ces deux types d'îlots. Les premiers forment une calotte sphérique (îlots bombés) et les seconds possèdent une surface plane (îlots plats).

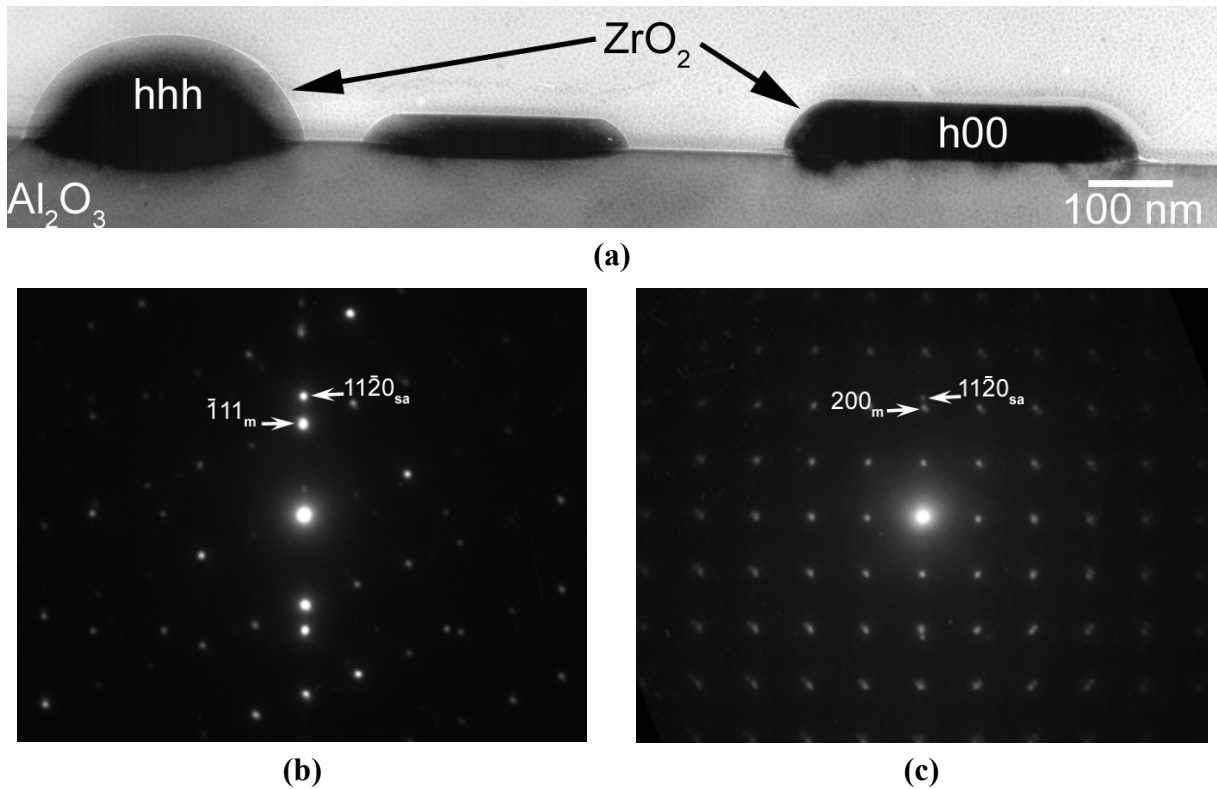


Figure III-6. Observation par MET d'une section transverse d'un dépôt de zircone ($e_i \approx 40$ nm) après un traitement thermique de 1h à 1500°C :

- a) présence d'îlots bombés et plats ;
- b) diagramme de diffraction électronique de l'îlot bombé : $(\bar{1}11)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$;
- c) diagramme de diffraction électronique de l'îlot plat : $(100)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$.

Les diagrammes de diffraction électronique obtenus en sélection d'aire sur chacun des îlots montrent que les îlots bombés possèdent le plan $(\bar{1}11)_m$ de la zircone monoclinique parallèle au plan $(11\bar{2}0)_{sa}$ de l'alumine (Figure III-6.b) tandis que l'îlot plat possède le plan $(100)_m$ parallèle au plans $(11\bar{2}0)_{sa}$ (Figure III-6.c).

Sur le très grand nombre d'îlots étudiés au cours de ce travail de thèse, rares sont les îlots à ne pas présenter l'une des deux orientations normales décrites ci-dessus. Nous pouvons estimer qu'au moins 95 % des îlots présentent une orientation normale ce qui signifie que c'est une condition sine qua none de la croissance cristalline.

A l'opposé, les 5 % d'îlots qui ne présentent pas d'orientation sont de très petite taille (10 à 20 nm) et ne se sont en conséquence pas développés.

Après refroidissement, les îlots sont généralement de symétrie monoclinique, parfois

quadratique et mettent en jeu les interfaces suivantes :

- interface 1 : $(100)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$, $(010)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$, $(001)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$;
- interface 2 : $(\bar{1}11)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$, $(1\bar{1}1)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$, $(11\bar{1})_m // (11\bar{2}0)_{sa}$
 et $(111)_Q // (11\bar{2}0)_{sa}$.

Par la suite nous parlerons des îlots h00 et hhh pour désigner respectivement les îlots présentant une orientation normale selon l'interface 1 ou l'interface 2 (Figure III-6).

Les différentes orientations normales citées ci-dessus sont en accord avec les études antérieures menées par diffraction des électrons rétrodiffusés⁵ (EBSP : *Electrons Back Scattering Pattern*) et diffraction des rayons X⁶ sur des couches minces de zircone pure déposée sur un substrat monocristallin d'alumine (11 $\bar{2}$ 0).

Ces deux familles d'îlots, hhh et h00, qui se distinguent par leur orientation normale au plan (11 $\bar{2}$ 0)_{sa}, vont probablement avoir un comportement différent lors des recuits à haute température. Plusieurs termes énergétiques peuvent intervenir sur la croissance de ces îlots : énergie de surface, d'interface et éventuellement les énergies de contraintes d'accommodation liées au désaccord paramétrique entre le réseau de la zircone et de l'alumine.

Au vu de la morphologie des îlots, il semble que l'énergie d'interface entre les îlots h00 et le substrat soit particulièrement favorable du fait de leur propension à se développer dans le plan. A l'opposé les îlots hhh, toujours plus épais, ont tendance à limiter leur surface de contact avec le substrat et croissent en hauteur. La forme courbe des joints de grains entre îlots hhh et îlot h00 montre que les îlots h00 se forment au détriment des îlots hhh (Figure III-7) puisque le déplacement d'un joint courbe se fait toujours en direction de son centre de courbure (voir flèche). Cela signifie que les îlots h00 sont plus stables que les îlots hhh. Ce résultat suppose que l'énergie interfaciale entre l'îlot h00 et le substrat de saphir ($\gamma_{h00/sa}$) soit plus faible que celle de l'îlot bombé hhh ($\gamma_{hhh/sa}$). En effet, si l'énergie d'interface entre ces deux îlots est donnée par $\gamma_{h00/hhh}$ et si les surfaces $A_{h00/sa}$, $A_{hhh/sa}$ et $A_{h00/hhh}$ représentent les aires des trois interfaces (Figure III-8), les énergies libres associées à la croissance de l'îlot h00 au profit de hhh (ou vice versa) sont établies comme suit¹⁸⁴ :

$$\Delta G_{h00} = A_{hhh/sa} \cdot (\gamma_{h00/sa} - \gamma_{hhh/sa}) - A_{h00/hhh} \cdot \gamma_{h00/hhh} \quad (29)$$

$$\Delta G_{hhh} = A_{h00/sa} \cdot (\gamma_{hhh/sa} - \gamma_{h00/sa}) - A_{h00/hhh} \cdot \gamma_{h00/hhh} \quad (30)$$

Ce qui démontre bien que si l'îlot h00 est plus stable que l'îlot hhh ($\Delta G_{h00} < \Delta G_{hhh}$) alors $\gamma_{h00/sa} < \gamma_{hhh/sa}$.

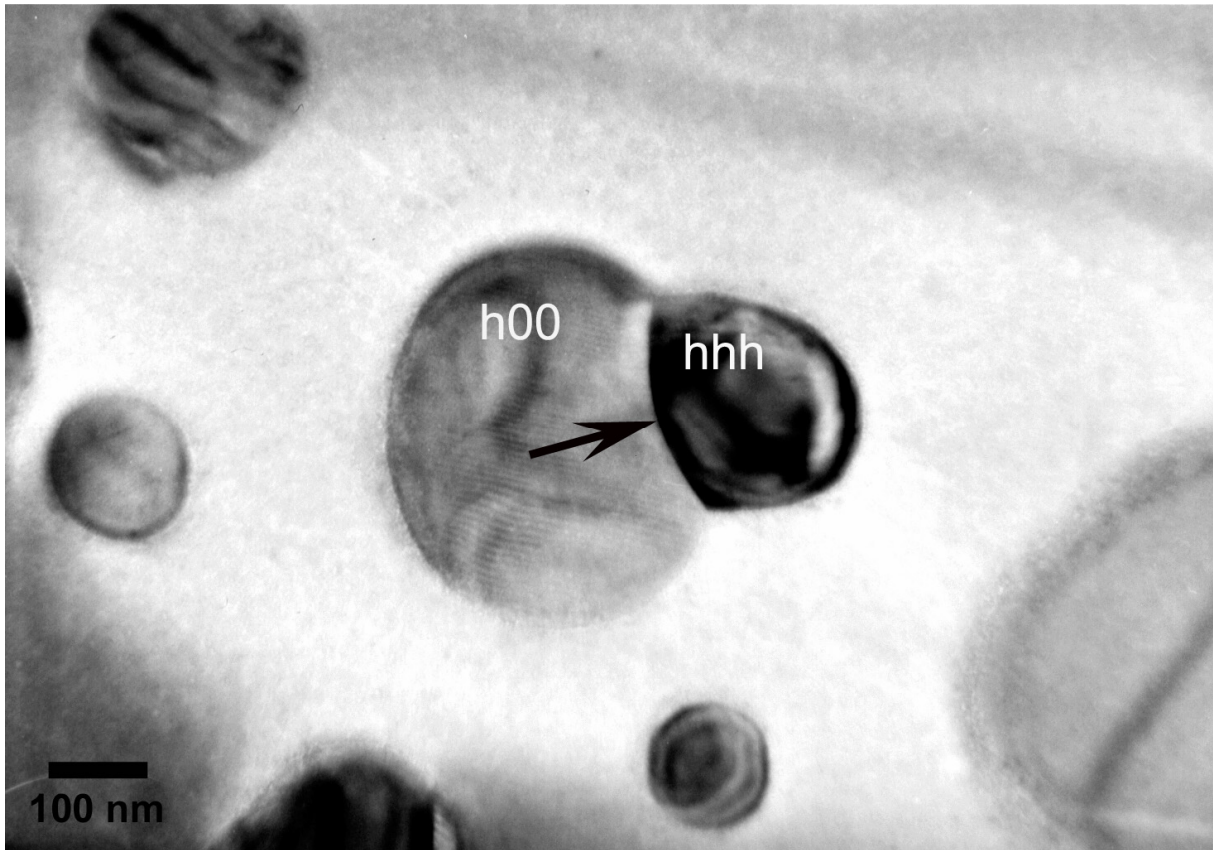


Figure III-7. Observation d'un joint de grain entre un îlot hhh et h00. La flèche montre le sens de déplacement du joint de grains courbe.

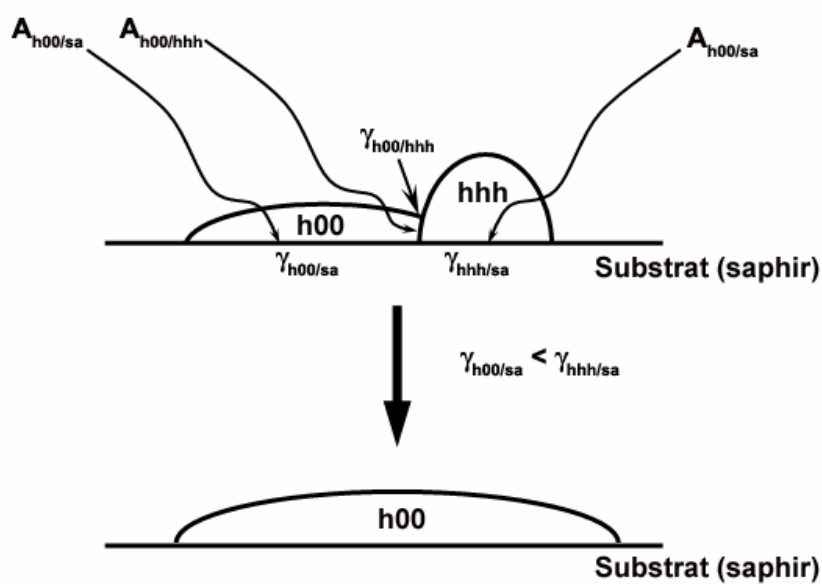


Figure III-8. Illustration de la croissance compétitive entre un îlot h00 et hhh.

Les îlots hhh sont pourtant fréquemment observés lorsque qu'il y a découverture du substrat (cf. Figure III-4). Dans ce cas, le processus de croissance est alors limité par la diffusion de surface des espèces. Les îlots sont alors maintenus dans un état plus ou moins stable et se comportent comme des systèmes quasi isolés. Nous avons alors examiné un échantillon d'épaisseur initiale plus grande ($e_i \approx 90$ nm) recuit 1h à 1500°C et pour lequel on pouvait espérer un découverture moins important et voir l'influence des interfaces entre îlots h00 et hhh sur la persistance des îlots hhh.

L'observation de ces échantillons par microscopie à force atomique (Figure III-9) nous a permis d'établir que le découverture du substrat est dans ce cas inférieure à 6 %. Les îlots étant en contact, le mécanisme de transport des espèces est alors assuré par diffusion intergranulaire et la croissance anormale n'est alors plus limitée par les phénomènes de diffusion surfaciques sur le substrat d'alumine.

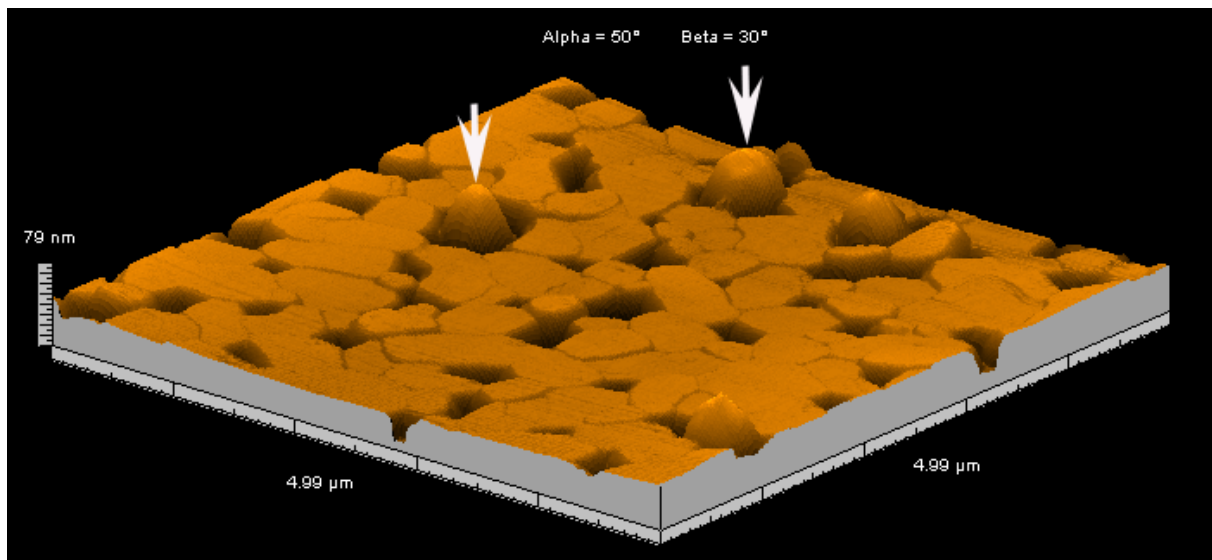


Figure III-9. Vue tridimensionnelle par microscopie électronique à force atomique (AFM) d'une couche mince de zircone ($e_i \approx 90$ nm) après un recuit de 1h à 1500°C.

Les grains h00, plus stables, se sont développés préférentiellement au profit des grains hhh. Nous relevons néanmoins la présence occasionnelle d'îlots bombés hhh (Figure III-9: voir flèches) qui émergent au dessus de la surface de l'échantillon alors constituée par les îlots h00. Ces îlots hhh qui persistent sont systématiquement isolés des h00 par un vide. Compte tenu de leur tendance à croître en hauteur, il est possible que ces îlots aient puisé autour d'eux la matière nécessaire à leur croissance. L'absence de contact avec les îlots h00 expliquerait

alors leur persistance.

La Figure III-9 semble également indiquer que tous les îlots plats possèdent approximativement la même épaisseur. Cette information a été confirmée par l'analyse des données obtenues par AFM en réalisant au moyen du logiciel Mountains SPM¹⁵⁰ un tracé de profil de la surface de l'échantillon (Figure III-10). L'origine selon oz, direction perpendiculaire au substrat, a été choisie au contact du substrat au sein des porosités intergranulaires. Ce profil met en évidence une épaisseur moyenne de 75 nm pour tous les îlots plats, les îlots bombés atteignant plusieurs centaines de nanomètres. Cette épaisseur moyenne des îlots h00 semble être une épaisseur thermodynamiquement stable pour ces conditions de synthèse à savoir une épaisseur initiale du film polycristallin de l'ordre de 90 nm et un traitement thermique d'une heure à 1500°C. Cette notion d'épaisseur d'équilibre (épaisseur limite ou épaisseur critique) a déjà été proposée par Mary et al.¹⁸⁵.

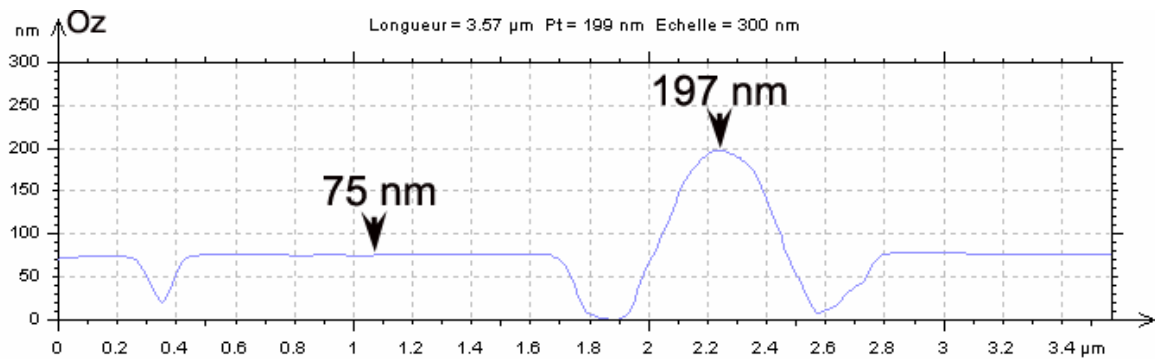


Figure III-10. Profil AFM réalisé sur un film ($e_i \approx 90$ nm) après un recuit de 1h à 1500°C.

III.2.3 DISCUSSION

La méthode de dépôt du précurseur de zircon par trempage conduit, après cristallisation, à 600°C, à la formation de couches minces continues d'épaisseur contrôlée ($20 \leq e_i \leq 100$ nm) au sein desquelles les cristallites nanométriques de zircon quadratique sont orientées de façon aléatoire. Les recuits ultérieurs à haute température (1500°C) conduisent à la croissance granulaire. Les différentes observations sur des vues planes et des sections transverses montrent que la croissance d'une couche de zircon conduit à la présence de deux types d'îlots :

- des îlots plats qui montrent une orientation normale $(h00)_{ZrO_2} // (11\bar{2}0)_{sa}$;
- des îlots bombés (hémisphériques) et dont l'orientation normale est $(hhh)_{ZrO_2} //$

$(11\bar{2}0)_{sa}$.

Le terme d'énergie d'interface entre zircone et alumine est donc minimum pour ces deux orientations. L'orientation normale est le critère structural qui gouverne la croissance cristalline. Dans la zircone, les plans $h00$ et hhh montrent une séquence de plans anioniques et cationiques alternant le long de la direction perpendiculaire à l'interface. Par ailleurs les distances entre les plans de cations et d'anions sont voisines dans la zircone (Zr-O-Zr) et l'alumine (Al-O-Al). Cette situation est particulièrement favorable à l'établissement de polyèdres de coordination au voisinage de l'interface. Notons cependant que la construction de modèles structuraux suppose de considérer également l'orientation dans le plan (cf. Chapitre IV) et ne pourra être abordée qu'ultérieurement (cf. Chapitre V).

Les résultats acquis montrent également une stabilité relative des interfaces $h00$ /substrat et hhh /substrat, les îlots bombés disparaissant au profit des îlots plats lorsque les mécanismes de diffusion intergranulaires opèrent (îlots en contact). Dans le cas contraire, lorsque les îlots sont isolés les uns des autres, le processus de croissance sélective est stoppé, la diffusion de surface n'étant pas un mécanisme suffisamment efficace pour réaliser le transport de matière. Les îlots sont alors de petite taille (<100 nm, si $e_i = 20$ nm) et nous relevons la présence d'une proportion élevée d'îlots hhh . Le processus de découvrément du substrat permet donc de figer des états métastables de la croissance cristalline et les échantillons de faible épaisseur initiale ($20 < e_i < 40$ nm) expriment en conséquence les premières étapes de la croissance granulaire anormale. La forte proportion d'îlots hhh alors observée s'explique aisément car la probabilité de trouver une face de type (111) orientée parallèlement au substrat (4 équivalents dans un cristal de zircone quadratique) est a priori supérieure à celle de trouver une face (100) bien orientée (3 "équivalents" par maille).

Nos résultats sont en accord avec les investigations menées dans d'autres systèmes chimiques où l'on montre également la stabilité de l'interface $(h00)_{ZrO_2} // (11\bar{2}0)_{sa}$. Ainsi Miller et Lange¹³⁴ montrent une croissance normale selon les plans $\{100\}$ de la zircone stabilisée en phase cubique par l'oxyde d'yttrium et déposé par voie sol-gel sur des substrat de saphir (0001) et $(11\bar{2}0)$. De même Scott¹⁸⁶ observe que des films de zircone cubique déposés par évaporation de zirconium métallique sous atmosphère oxydant expriment une orientation de même type. Ainsi, quel que soit le système chimique ou le procédé de dépôt, la nature cristallographique du substrat impose l'orientation normale dans le but de minimiser l'énergie

d'interface.

Comme il a été évoqué lors de l'introduction, une des originalités de la croissance granulaire réside dans le fait qu'aucun apport de matière n'intervient au cours de la croissance. Les évolutions microstructurales s'effectuent donc à volume constant et dans ce cas l'origine du découvrement du substrat correspond à une minimisation de l'énergie d'interface, les îlots se développant préférentiellement en hauteur plutôt que dans le plan. Parmi les deux familles d'îlots, les îlots hhh tendent tout particulièrement à limiter leur surface de contact avec le saphir et apparaissent alors comme l'un des moteurs privilégiés du processus de découvrement. Le phénomène de découvrement est d'autant plus poussé que l'épaisseur initiale du film est faible ou que le traitement thermique est prolongé. Les îlots plats contribuent également, mais dans une moindre mesure, au découvrement du substrat. Il semble acquis qu'une épaisseur moyenne soit atteinte pour un traitement thermique et une épaisseur initiale (e_i) donnée. Les îlots h00 qui possèdent une énergie interfaciale particulièrement faible se développent dans le plan de l'interface afin de limiter leur épaisseur et corrélativement, les déformations élastiques stockées dans les cristaux de zircone. Dans un dépôt épitaxié sur substrat monocristallin, l'énergie de déformation élastique est non seulement liée à l'épaisseur du dépôt, mais aussi aux désaccords paramétriques et de façon plus générale aux désaccords structuraux. Il apparaît donc important de mieux comprendre la/les relations d'hétéroépitaxie pour analyser plus en détail la stabilité des îlots h00. Ce sera l'objet du chapitre suivant.

Nous venons de voir que les couches minces dont les épaisseurs initiales sont très faibles ($e_i = 20$ nm) permettent de figer les premiers stades de la croissance granulaire et notamment des îlots hhh. Il apparaît dès lors intéressant de tester l'influence de traitements thermiques longs (50h) à haute température (1500°C) afin de vérifier que les mécanismes de diffusion de surface constituent le facteur limitant de la croissance compétitive entre les îlots hhh et h00. Par ailleurs, si les îlots constituent effectivement des systèmes isolés, il apparaît intéressant d'étudier les mécanismes utilisés pour minimiser l'énergie du système "îlot-substrat".

III.3 EFFET DE LA DIMINUTION DE L'ENERGIE DE SURFACE SUR LA STABILISATION DES ILOTS : CROISSANCE HOMOTHETIQUE PAR RECUIT PROLONGES

III.3.1 CAS DES ILOTS hhh

Nous avons choisi un échantillon d'épaisseur initiale de l'ordre de 20 nm (Figure III-11) recuit 50h à 1500°C. Ce type d'échantillon présente un taux de découverture relativement élevée (Figure III-12) de l'ordre de 36 %.

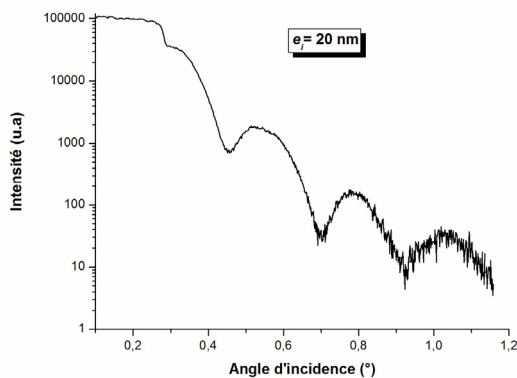


Figure III-11. Courbe de réflectométrie d'un film obtenu à partir du sol n°1 (Tableau II-1) après un recuit de 1h à 600°C : $e_i \approx 20$ nm.

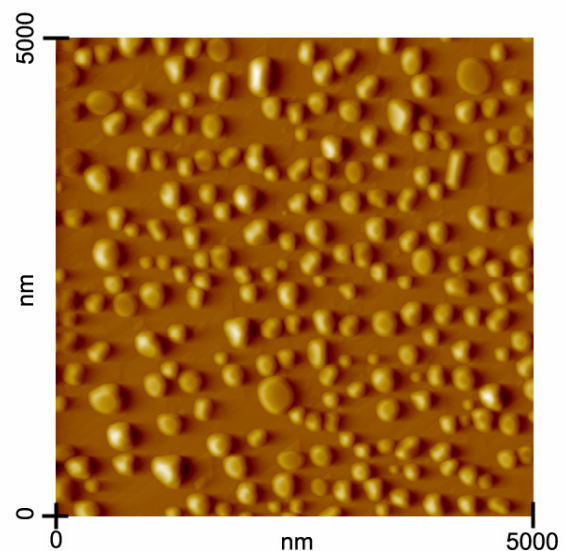


Figure III-12. Observation par AFM de la couche ($e_i \approx 20$ nm) après un recuit de 50h à 1500°C.

La Figure III-13 représente une vue générale de cet échantillon. Nous observons une microstructure assez particulière à savoir la présence d'îlots à bases triangulaires (voir flèches). Des analyses par diffraction électronique montrent qu'il s'agit d'îlots de type hhh de structure quadratique (Figure III-14.a2, Figure III-14.b2, Figure III-14.c2).

Ces îlots qui étaient à l'origine sous une forme hémisphérique évoluent vers une morphologie automorphe. Ils possèdent une base triangulaire dont les trois arêtes sont parallèles aux plans $(\bar{2}11)_Q$, $(1\bar{2}1)_Q$, $(11\bar{2})_Q$ (Figure III-14).

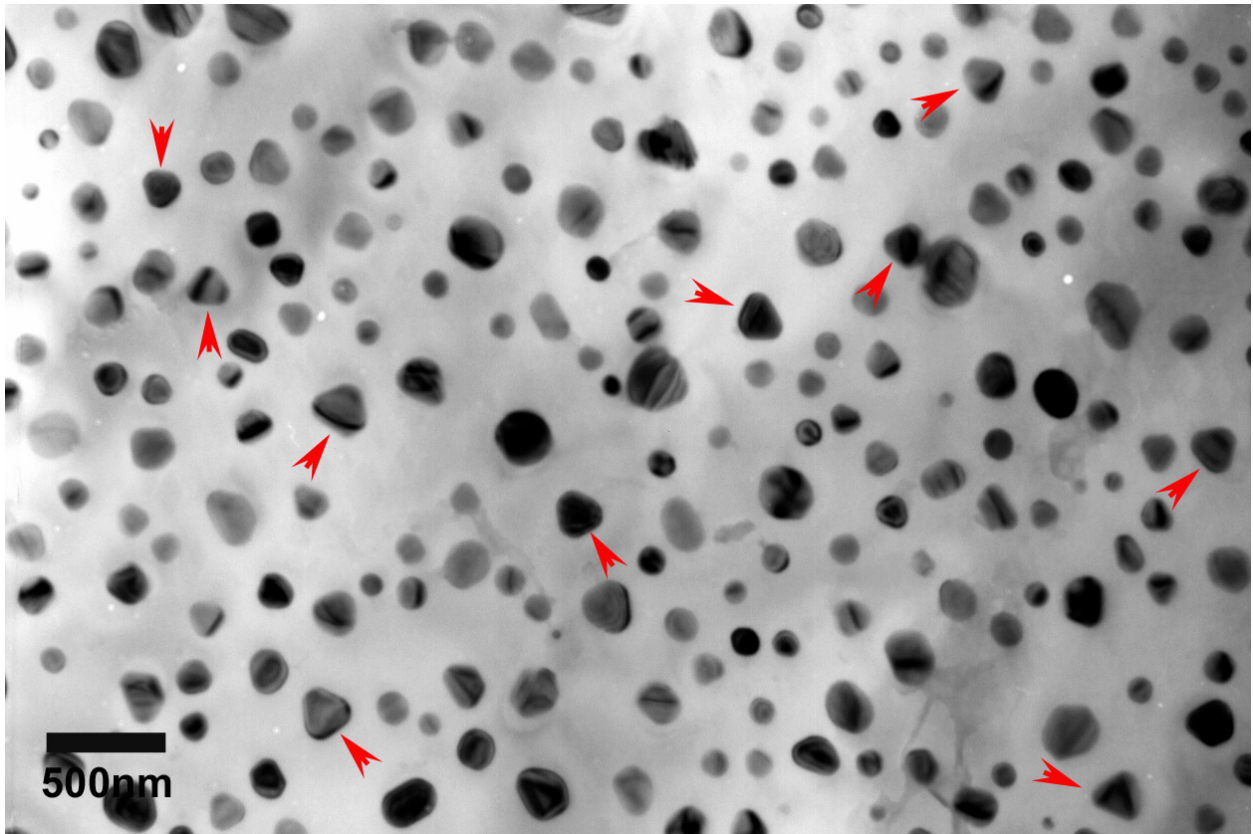


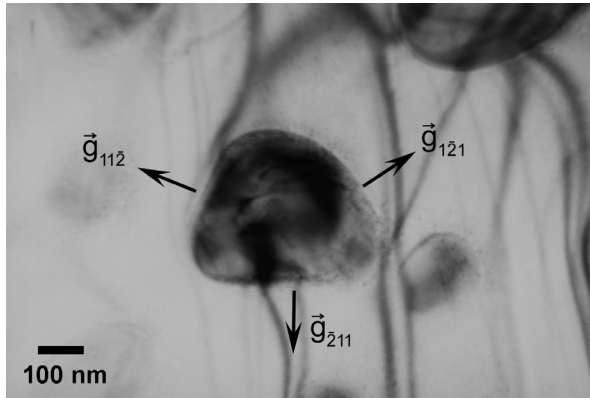
Figure III-13. Vue générale en microscopie électronique en transmission d'une couche mince de zircone ($e_f = 20$ nm) après un recuit de 50h à 1500°C.

La Figure III-15.a représente un champ clair d'un îlot hhh dont la base est triangulaire. Nous constatons la présence de deux types de franges. Les franges de moiré parallèles (voir flèches, Figure III-15.a) attestent d'une orientation particulière dans le plan entre substrat et îlot. Ce moiré est en effet produit par deux familles de plans parallèles, l'une dans la zircone l'autre dans l'alumine. Comme en atteste le diagramme de diffraction réalisé conjointement sur l'îlot et le substrat (voir flèches : Figure III-15.b), ce moiré est obtenu par interférence entre les vecteurs d'onde $3 \times \vec{g}(1\bar{1}0)_Q$ d'une part et $3 \times \vec{g}(1\bar{1}02)_{sa}$ d'autre part. Nous en déduisons la relation d'hétéroépitaxie suivante :

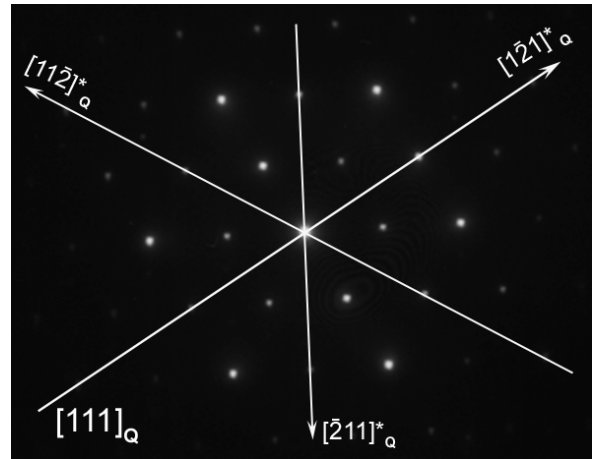
$$\text{orientation normale : } (111)_Q // (11\bar{2}0)_{sa};$$

$$\text{orientation dans le plan : } (110)_Q // (1\bar{1}02)_{sa}.$$

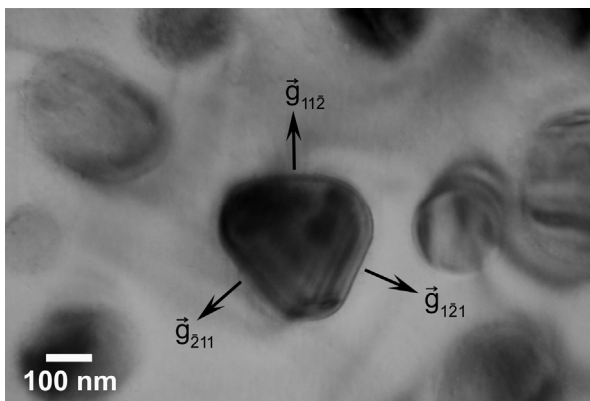
Dans le spectre de transformée de Fourier ce moiré produit deux taches intenses (voir flèches : Figure III-15.c). La périodicité mesurée ($\approx 26,66 \pm 3$ Å) est en accord avec la périodicité calculée à partir de la formule (23) : $D = 27,23$ Å.



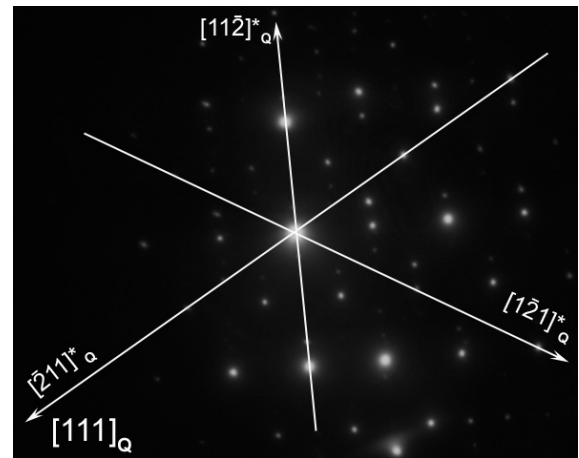
(a.1)



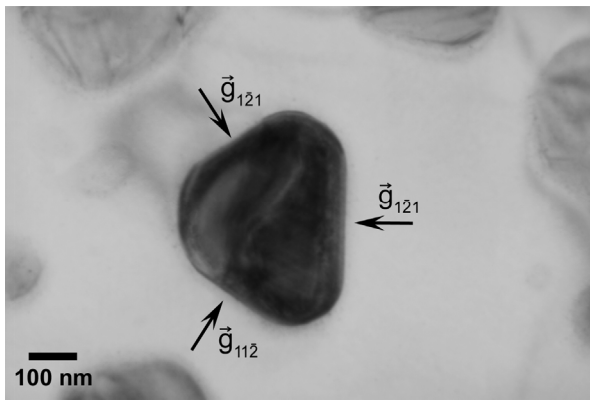
(a.2)



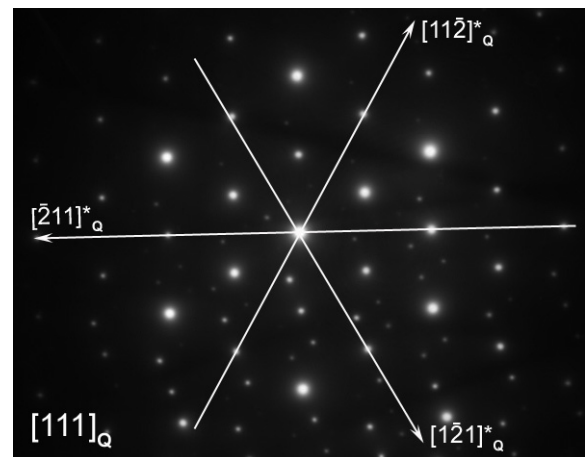
(b.1)



(b.2)



(c.1)



(c.2)

Figure III-14. Microstructure et structure des îlots hhh triangulaires.

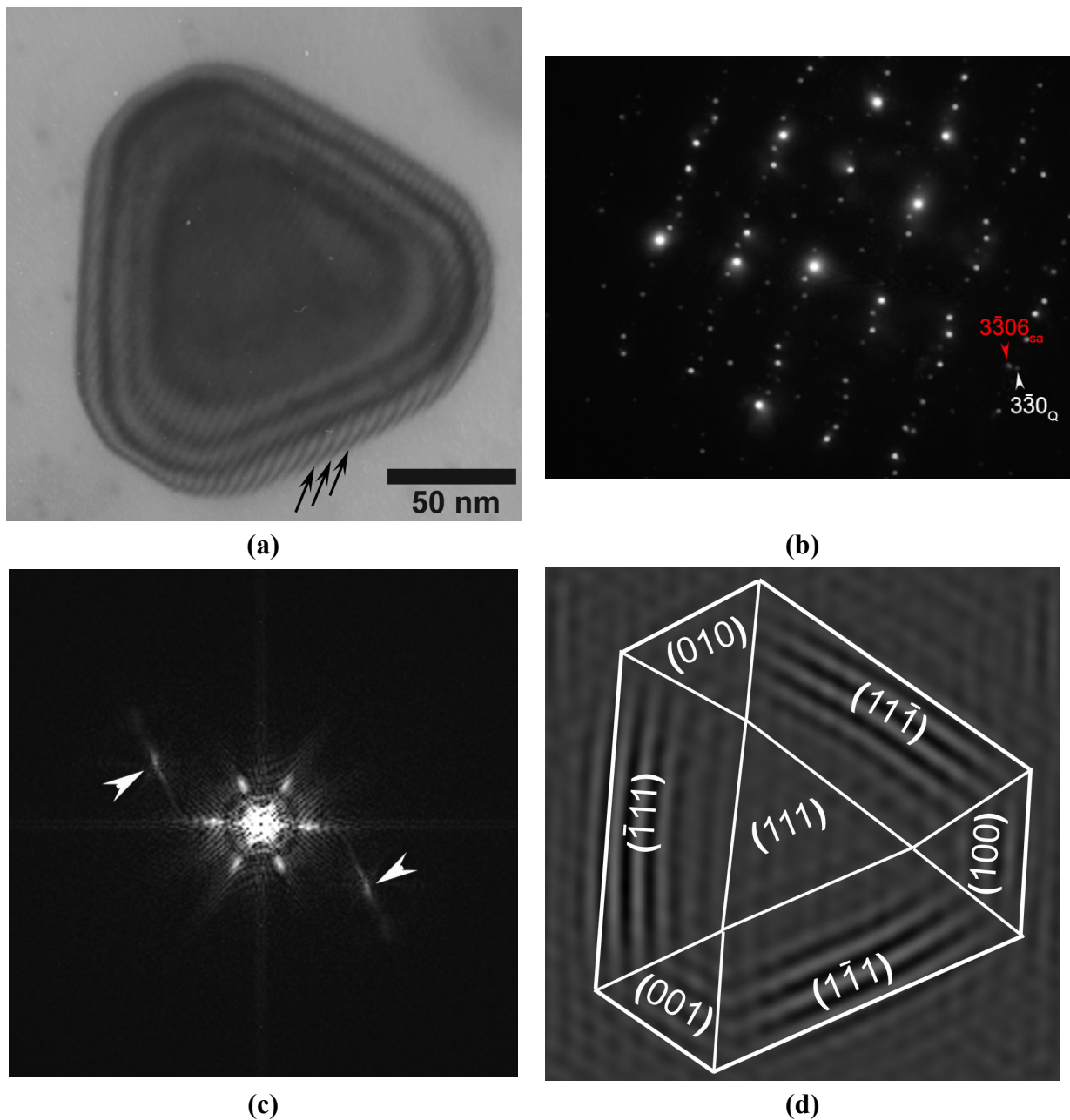


Figure III-15. Analyse par microscopie électronique en transmission d'un îlot automorphe de type hhh.

- (a)- image en champ clair ;
- (b)- diagramme de diffraction électronique en sélection d'aire simultanée sur la zircone et l'alumine ;
- (c), (d)- spectre de puissance de l'îlot et l'image filtrée (c).

L'îlot présente également un autre type de franges beaucoup plus épaisses (Figure III-15.a). Ce sont des franges d'égale épaisseur. Elles sont parallèles aux trois arêtes formant

la base de l'îlot et semblent périodiques. Le spectre de puissance relatif à cette image (Figure III-15.c) confirme cette observation. Une image de Bragg filtrée (Figure III-15.d), construite par sélection des taches $+\vec{g}$ et $-\vec{g}$ du spectre de puissance, montre la distribution des franges d'égale épaisseur. La périodicité de ces franges témoigne de la présence de figures de coins réguliers qui démontrent que l'îlot est facetté. Le caractère "automorphe" des îlots hhh est également visible dans les images obtenues par AFM (Figure III-16).

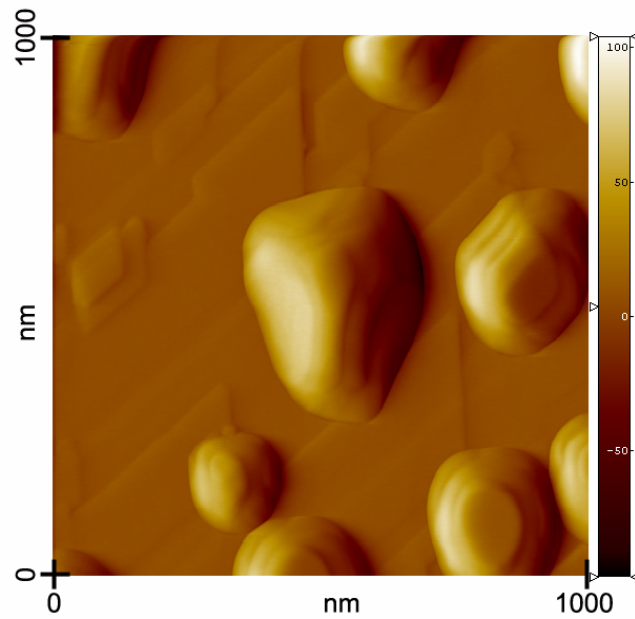


Figure III-16. Image AFM d'une couche ($e_i = 20$ nm) après un recuit de 50h à 1500 °C montrant les trois facettes de l'îlot.

III.3.2 CAS DES ILOTS h00

La Figure III-17 représente une micrographie en champ clair d'un échantillon d'épaisseur initiale de l'ordre de 40 nm recuit 50h à 1500°C. Nous observons une microstructure montrant des îlots plats à base carrée ou rectangulaire (voir flèches).

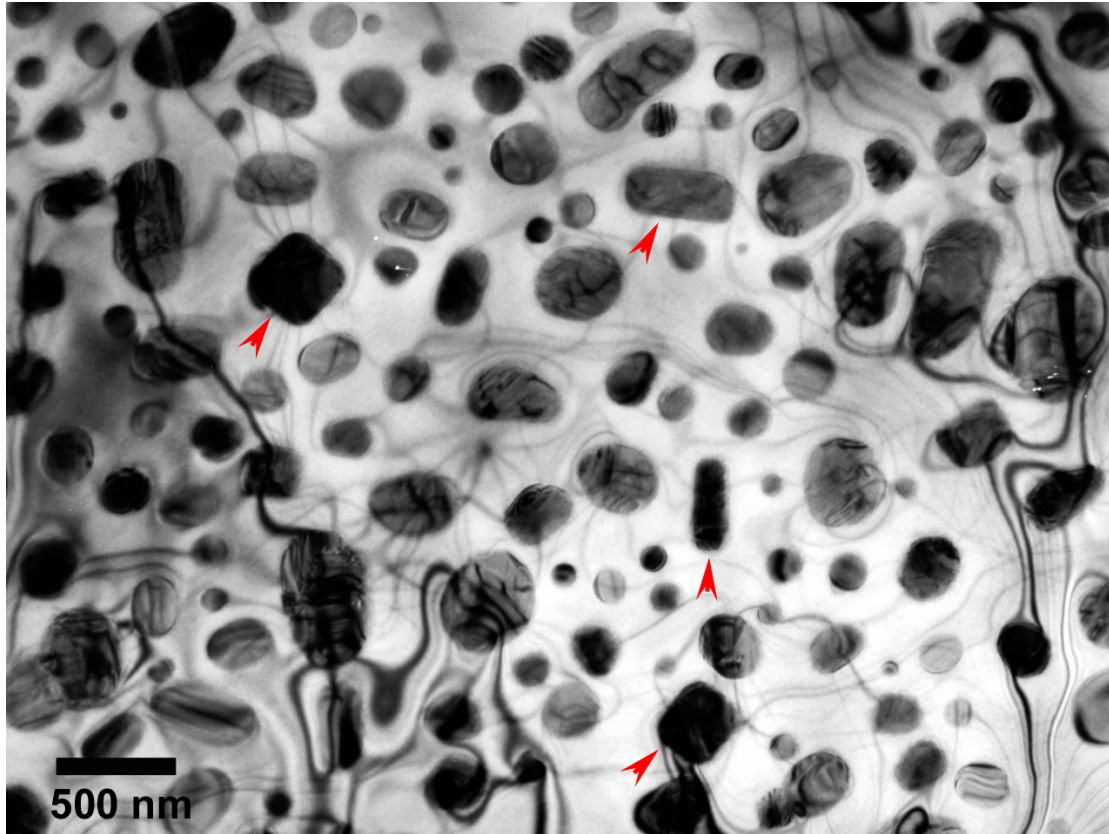
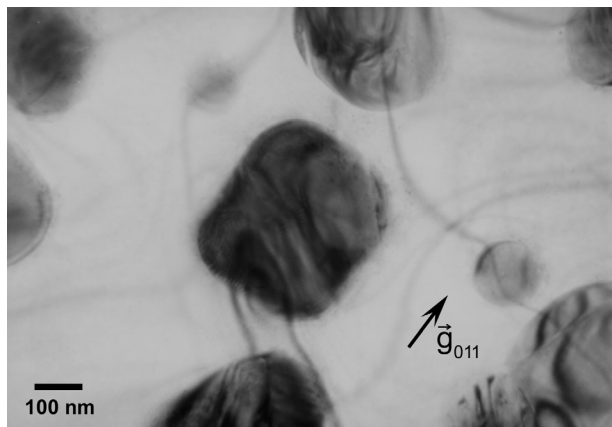
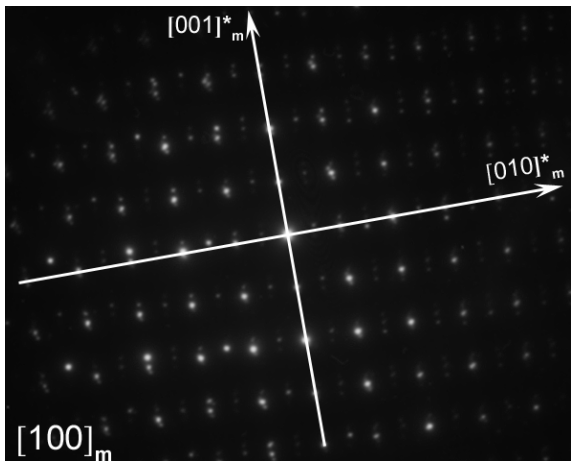


Figure III-17. Vue générale d'une couche mince de zircone ($e_i \approx 42$ nm) après un recuit de 50h à 1500°C.

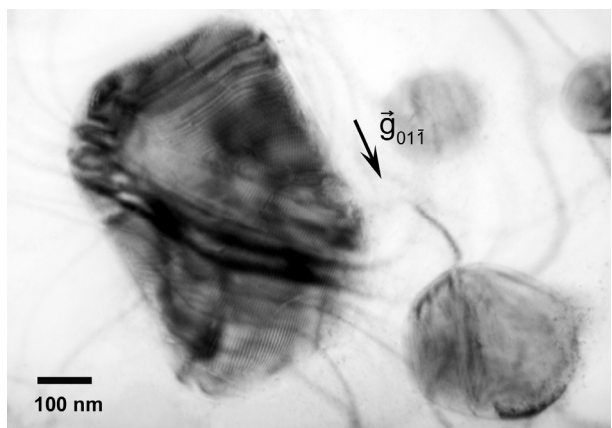
Des analyses par diffraction électronique montrent qu'il s'agit d'îlots de type h00. (Figure III-18.a2, Figure III-18.b2, Figure III-18.c2). Ces îlots qui étaient à l'origine sous une forme irrégulière évoluent vers une morphologie automorphe. Ils possèdent une base rectangulaire dont les quatre arêtes sont parallèles aux plans $\{011\}_m$ et $\{0\bar{1}1\}_m$ (Figure III-18).



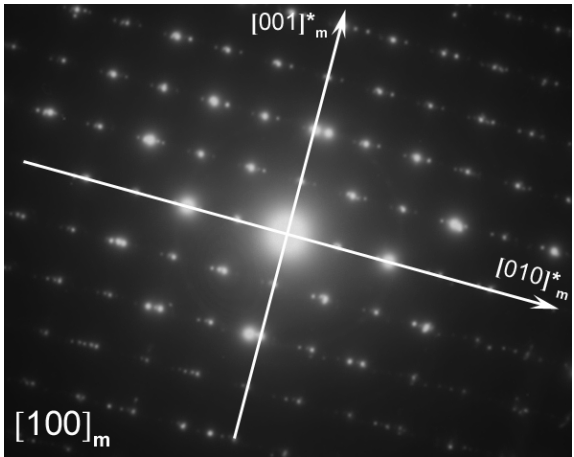
(a.1)



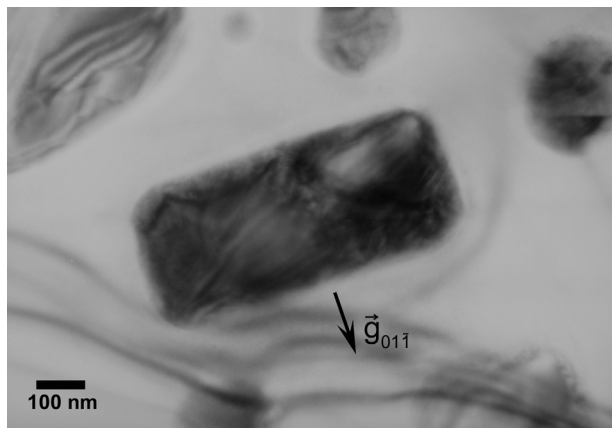
(a.2)



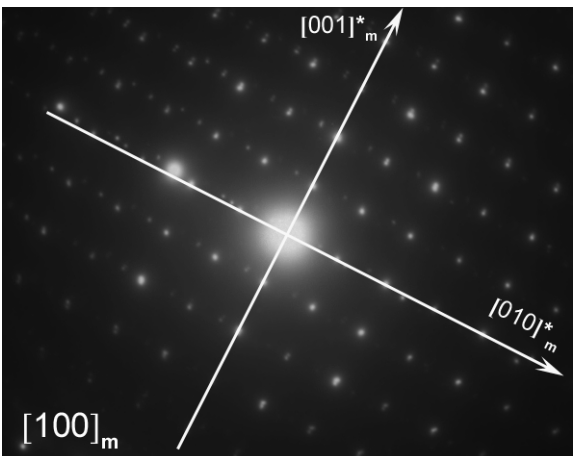
(b.1)



(b.2)



(c.1)



(c.2)

Figure III-18. Microstructure des îlots h00 à base rectangulaire ou carrée.

III.3.3 DISCUSSION

La comparaison des observations obtenues sur deux échantillons d'épaisseur initiale $e_i = 40$ nm recuits respectivement 1h (Figure III-4) et 50h (Figure III-17) à 1500°C met en évidence les points suivants :

- la taille des îlots est sensiblement identique quelle que soit la durée du traitement thermique,
- les îlots de très petite taille (< 100 nm) persistent au bout de 50h de recuit.

Nous confirmons ainsi que les îlots constituent rapidement des systèmes isolés dont la croissance est stoppée dès le début du découvrage du substrat. Cela atteste que les mécanismes de diffusion de surface présentent une efficacité restreinte et constituent le facteur limitant de la croissance cristalline. L'énergie interfaciale $\gamma_{\text{îlot/substrat}}$ atteint donc rapidement une valeur limite et ne peut être diminuée par un recuit prolongé. L'abaissement de l'énergie libre du système au cours d'un recuit prolongé résulte alors d'une diminution du terme d'énergie de surface qui s'exprime par une évolution des îlots vers une forme automorphe.

- Les îlots plats $\{h00\}$ évoluent vers une forme parallélépipédique à base rectangulaire ou carrée en exprimant des faces de type $\{011\}_m$. La forme finale dépend des vitesses de croissance relatives selon les directions $[100]_m$ et $[010]_m$. Ainsi la forme carrée correspond à des vitesses proches.
- Les îlots hhh adoptent une forme tétraédrique qui exprime préférentiellement les faces cristallines de type $\{111\}_Q$.

Les diverses expériences que nous avons menées par diffraction électronique montrent que les îlots hhh se stabilisent sous la forme quadratique. Ces cristaux de zirconie possèdent des dimensions de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. En conséquence, la mise en évidence de la variété métastable de zirconie n'est pas liée à un effet de taille, tel qu'il a été décrit par Garvie⁴¹. L'expression des faces $\{111\}_Q$ correspond à une minimisation de l'énergie surfacique comme en attestent les travaux de Christensen et Carter¹⁸⁷. Ces mêmes auteurs montrent par ailleurs que les faces $(111)_m$ sont moins stables que $\{111\}_Q$, c'est sans doute la raison pour laquelle la zirconie est maintenue sous sa forme métastable malgré les traitements thermiques prolongés à haute température.

III.4 ETUDE DES DEFAUTS DANS LA ZIRCONE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

La première partie de ce troisième chapitre a montré que les îlots h00 présentent l'orientation cristalline la plus stable sur les substrats $(11\bar{2}0)_{sa}$. Cette dernière partie se propose d'étudier les principaux défauts cristallins présents au sein de ces îlots. Il s'agit notamment d'étudier l'influence du substrat à la fois sur la microstructure et sur la nature des défauts présents dans la zircone.

III.4.1 MICROSTRUCTURE DE MACLAGE DANS LES ILOTS DE ZIRCONE MONOCLINIQUE

Les défauts de macle des îlots plats sont aisément observables sur une vue plane (Figure III-19.a et Figure III-19.d). Lorsqu'ils sont isolés sur le substrat, chaque îlot ne présente en générale qu'une seule direction de défauts de macles. Les défauts couramment observés sont alors de type (001) (Figure III-19.a-b) ou (100) (Figure III-19.d-e). Un examen attentif des diagrammes de diffraction montre cependant que la microstructure de macle est plus complexe qu'il n'y paraît de prime abord. Ainsi, le diagramme obtenu sur l'îlot montrant des macles (100) présente une rangée unique, certes de faible intensité (Figure III-19.e : voir flèches), en position médiane entre les deux rangées c^* des individus de macle m_1 et m_2 . Cette rangée ne peut être indexée à partir de ces deux individus de macle. De même, l'îlot qui possède des macles (001) montre localement (Figure III-19.a région 2) un diagramme de diffraction au sein duquel (Figure III-19.c) des taches de diffraction supplémentaire apparaissent sous la forme d'un réseau carré. Ici encore, ce réseau carré ne peut être indexé à partir des deux individus de macle m_1 et m_2 . Ces résultats suggèrent la présence d'individus de macle enterrés au sein de l'îlot. Des observations ont été réalisées en section transverses afin de reconstituer une information tridimensionnelle de la microstructure des domaines macles. Ces observations montrent que les îlots de zircone monoclinique présentent une microstructure très caractéristique (Figure III-20). Des domaines cristallins en forme de V sont séparés les uns des autres par des plans d'accolements obliques ou perpendiculaires à l'interface.

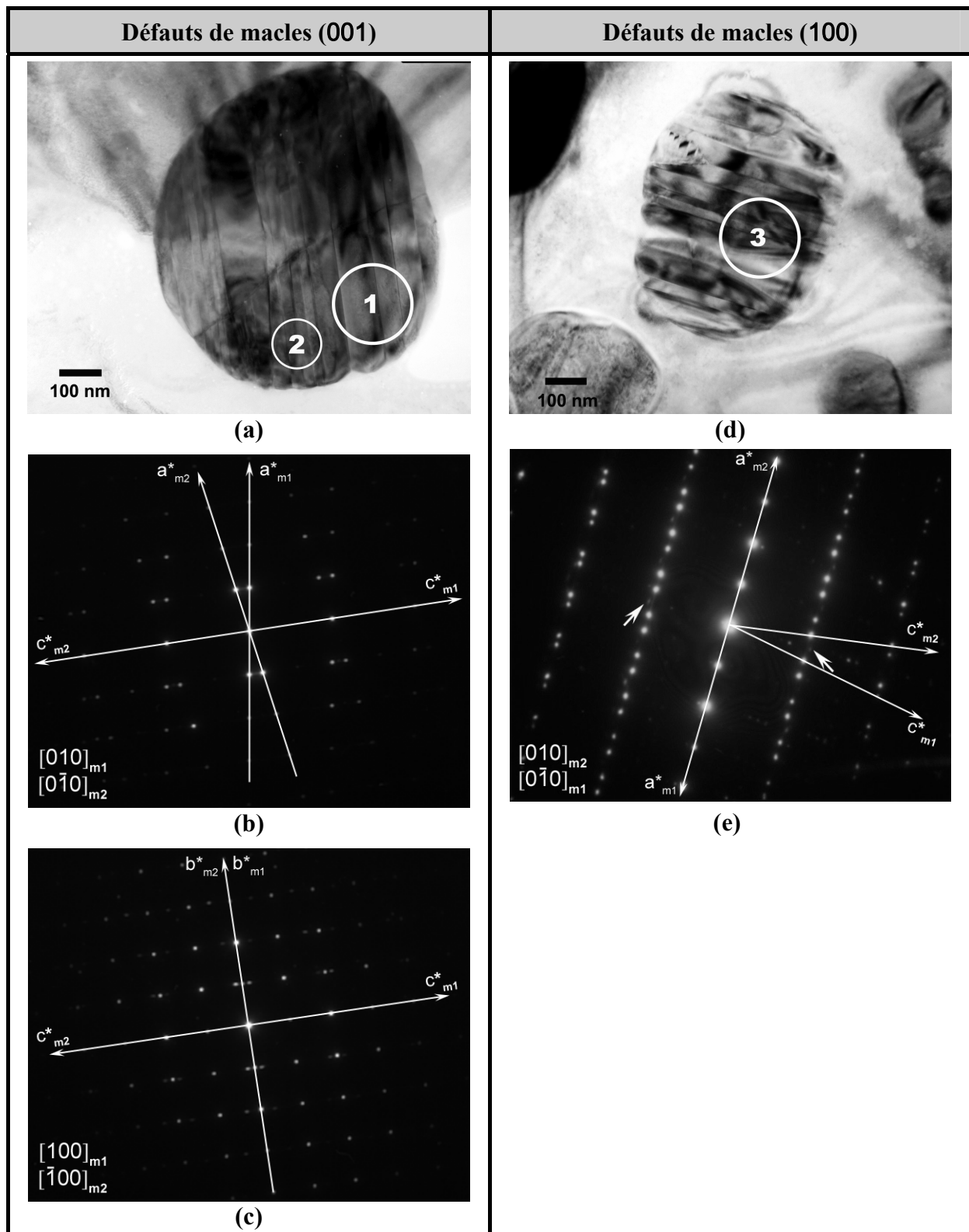


Figure III-19. Etude en vue plane d'îlots monocliniques.

(a) et (d) : vue de deux îlots de zirconie présentant des défauts de macles.

(b), (c) et (e) : diagramme de diffraction électronique réalisés respectivement sur les régions (1), (2) et (3).

Dans l'exemple illustré dans la Figure III-20, l'îlot est composé de plusieurs domaines pouvant être répertoriés en deux groupes notés A_i : $\{A_0, A_1, A_2, A_3\}$ et B_i : $\{B_1, B_2\}$. Les domaines A_i sont isolés de l'interface alumine/zircone tandis que les domaines B_i assurent la continuité structurale entre la zircone et l'alumine. Les parois de domaine entre deux individus A_i et B_i partent de l'interface ZrO_2/Al_2O_3 vers la surface de la couche avec un angle $\pm 45^\circ$ tandis que les parois entre deux mêmes individus A_i forment un angle de 90° avec l'interface ZrO_2/Al_2O_3 (cf. zoom Figure III-20.a). Le cliché de diffraction électronique obtenu par sélection d'aire de l'îlot et du substrat (Figure III-20.b) montre que la zircone présente un réseau de tache carré, ce qui signifie que chaque individu A_i ou B_i est orienté selon l'axe de zone $[100]$ ou $[001]$.

Les plans d'accolement obliques sont donc de type $\{110\}_m$ ou $\{011\}_m$ tandis que les défauts perpendiculaires à l'interface sont $(100)_m$, $(010)_m$ ou $(001)_m$. L'analyse des orientations respectives entre l'îlot et le substrat (Figure III-20.b) permet d'établir les relations suivantes :

1. L'orientation normale est donnée par les deux rangées réciproques parallèles entre elles et perpendiculaires à l'interface :

$$\begin{aligned} & \mathbf{a}_m^* \text{ ou } \mathbf{b}_m^* // [11\bar{2}0]_{sa}^* ; \\ \Rightarrow & (100)_m \text{ ou } (010)_m // (11\bar{2}0)_{sa}. \end{aligned}$$

2. L'orientation dans le plan correspond à la direction commune entre ZrO_2 et Al_2O_3 dans le plan d'accolement, à savoir les deux axes de zone colinéaires :

$$\begin{aligned} & [001]_m // [5\bar{5}02]_{sa}; \\ \Rightarrow & (010)_m \text{ ou } (100)_m // (1\bar{1}05)_{sa}. \end{aligned}$$

L'îlot étudié est donc en relation d'hétéroépitaxie avec le substrat.

Une étude exhaustive du réseau réciproque de chacun des domaines de zircone a été réalisée en nanodiffraction afin de définir les orientations cristallines de part et d'autres des défauts. Il s'agit de réaliser une série de rotations autour de la rangée réciproque normale à l'interface puis d'enregistrer, pour une orientation donnée, des clichés de nanodiffraction au sein de chaque domaine A_i et B_i .

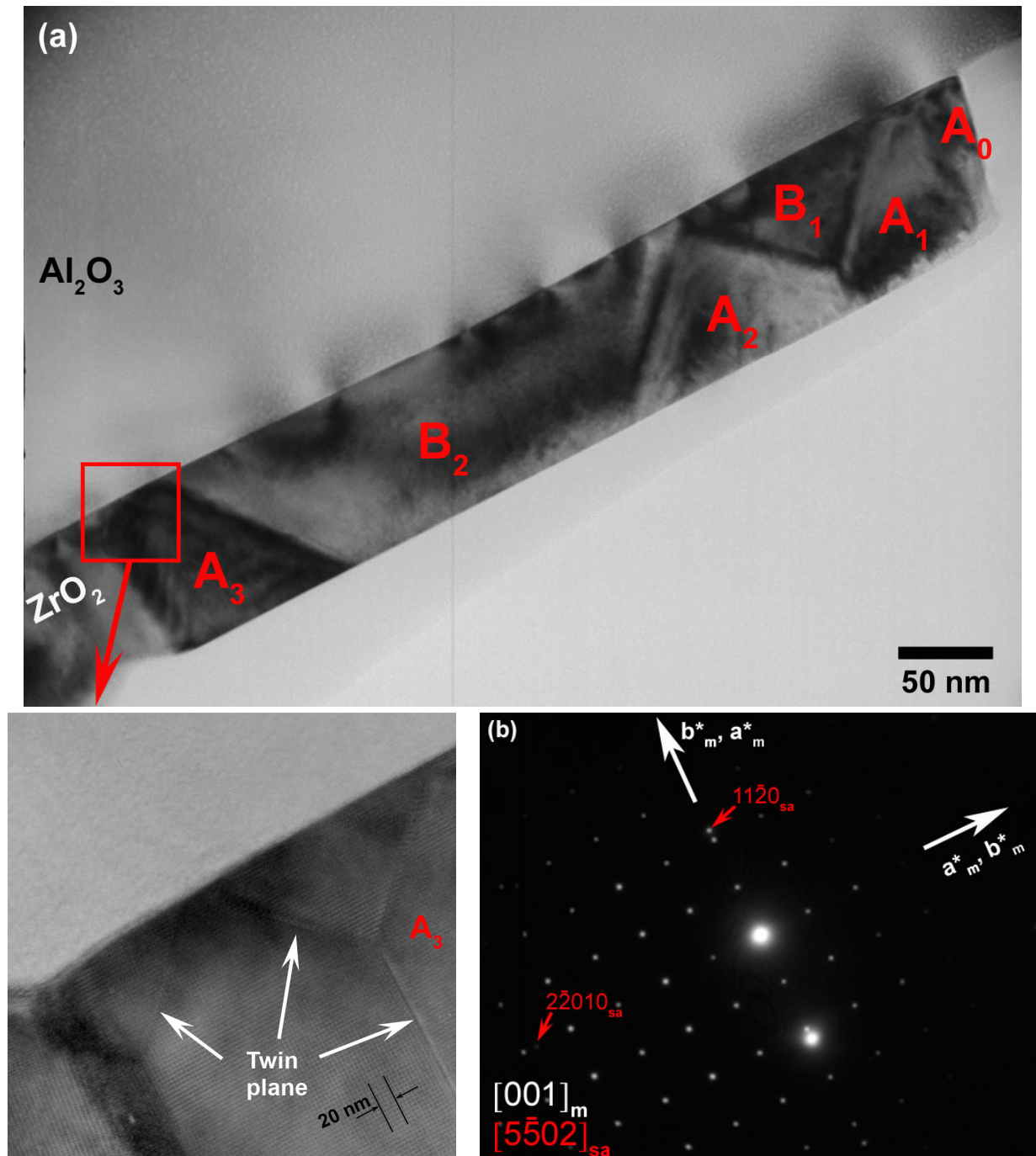


Figure III-20. Observation réalisée sur une section transverse montrant les différents défauts de macles au sein d'un îlot de zircone dans un film recuit 1h à 1500 °C.

(a)- image en champ clair d'un îlot présentant plusieurs domaines A_i et B_i séparés par des parois obliques (défaut en forme V) et des parois perpendiculaires à l'interface.

(b) – cliché de diffraction électronique en sélection d'air obtenu sur l'îlot et le substrat.

La Figure III-21 représente les résultats d'investigation du réseau réciproque des domaines B_1 et B_2 . Après une rotation d'environ $26,0^\circ$ autour de la rangée normale à l'interface (a^* sur la Figure III-21) nous avons enregistré les clichés de nanodiffraction correspondant à chacun de ces deux individus (B_1 et B_2). Deux indexations sont possibles pour ces domaines :

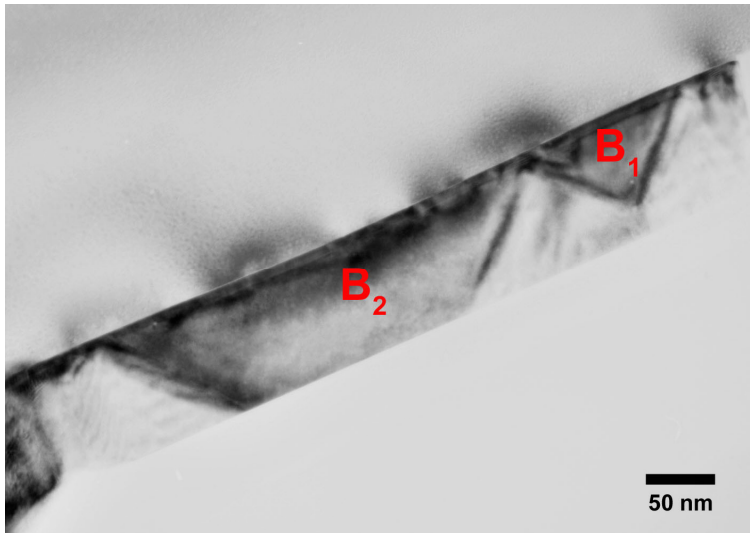
- hypothèse 1 : l'axe de zone est $\langle \bar{2}10 \rangle_m$ si l'on admet que les plans (001) de la zircone monoclinique sont parallèles au substrat ;

- hypothèse 2 : l'axe de zone est $\langle 01\bar{2} \rangle_m$ si l'on admet que les plans (100) de la zircone monoclinique sont parallèles au substrat.

Pour lever cette indétermination, nous avons réalisé des expériences de diffraction en n-ondes (Figure III-21.b, Figure III-21.c). Dans les deux cas (B_1 et B_2), l'absence des extinctions le long de la direction réciproque perpendiculaire à l'interface attestent que la rangée réciproque est a^* et non c^* , ce qui permet d'écarter sans ambiguïté la deuxième hypothèse d'indexation.

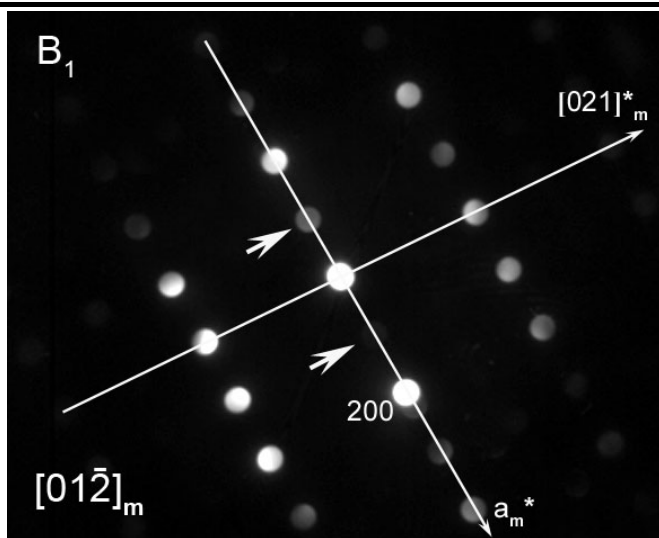
Par conséquent, si nous considérons l'orientation initiale de ce cristal (Figure III-20.b), nous pouvons conclure que les deux domaines B_1 et B_2 étaient initialement orientés respectivement selon les axes de zone $[00\bar{1}]_m$ et $[001]_m$. Chacun d'eux possède le plan $(100)_m$ parallèle à l'interface.

Après une rotation de $25,0^\circ$ (Figure III-22) et de $29,0^\circ$ (Figure III-23) autour de la direction normale à l'interface nous avons enregistré les clichés de nanodiffraction correspondant aux individus isolés de l'interface (A_0 , A_1 , A_2 , A_3). Ces diagrammes de diffraction ont pu être indexés sans ambiguïté. Il s'agit d'une orientation selon $[102]_m$ pour les individus A_0 et A_2 et de l'orientation $[\bar{1}02]_m$ pour les domaines A_1 et A_3 . Ceci signifie que pour ces quatre domaines les plans de zircone qui sont parallèles aux plans $(11\bar{2}0)$ du substrat sont de type $(010)_m$. L'orientation de ces cristaux avant basculement de la platine goniométrique (Figure III-20.b) est $[001]_m$ et $[00\bar{1}]_m$.



(a)

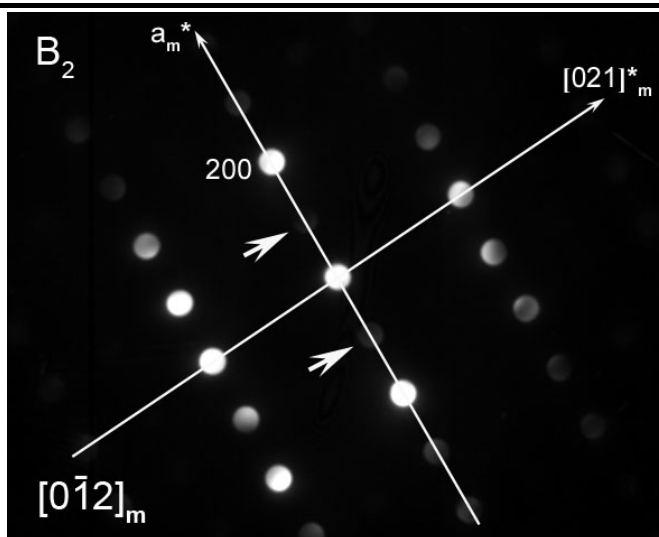
- Image montrant un fort contraste de diffraction qui atteste d'une orientation commune entre B_1 et B_2 .



(b) : Domaine B_1

- Diagramme de nanodiffraction d'axe de zone $[01\bar{2}]$ obtenu après rotation autour de a^* .

- Le diagramme en n-ondes (à droite) démontre que les réflexions observées selon l'axe de zone $[01\bar{2}]$ (à gauche, voir flèches) ne sont pas attribuées à un phénomène de diffraction multiple.

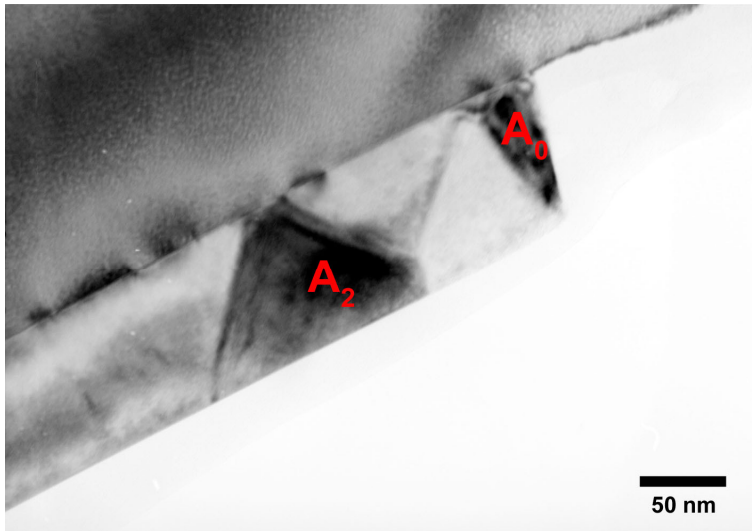


(c) : Domaine B_2

- Diagramme de nanodiffraction d'axe de zone $[0\bar{1}2]$ obtenu après rotation autour de a^* .

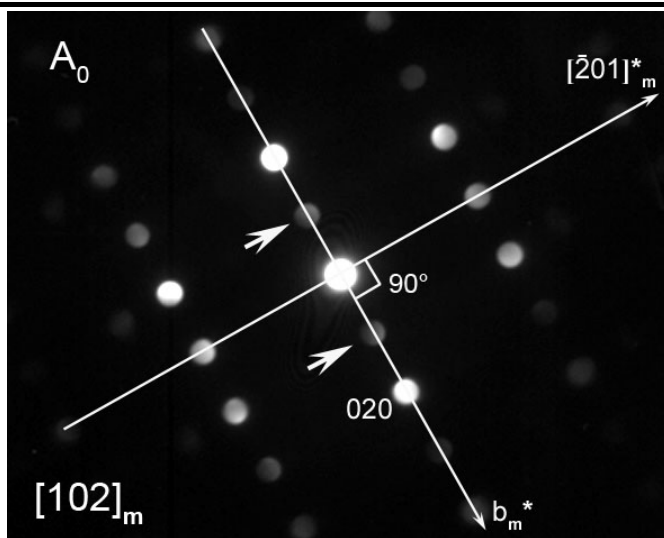
- Le diagramme en n-ondes (à droite) démontre que les réflexions observées selon l'axe de zone $[0\bar{1}2]$ (à gauche, voir flèches) ne sont pas attribuées à un phénomène de diffraction multiple.

Figure III-21. Investigation du réseau réciproque des domaines B_1 et B_2 . (a)- image en champ clair de l'îlot étudié ; (b) et (c)- clichés de nanodiffraction et clichés en n-ondes montrant que les domaines B_1 et B_2 sont respectivement orientés selon l'axe de zone $[01\bar{2}]_m$ et $[0\bar{1}2]_m$ et que dans les deux cas la famille de plans parallèle à l'interface est $(100)_m$.



(a)

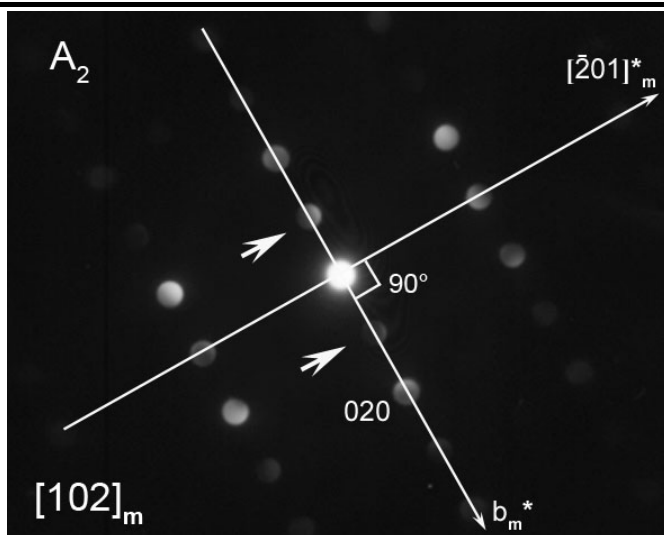
Image montrant un fort contraste de diffraction qui atteste d'une orientation commune entre A_0 et A_2 .



(b) : Domaine A_0

- Diagramme de nanodiffraction d'axe de zone $[102]$ obtenu après rotation autour de b^* .

- Le diagramme en n-ondes (à droite) démontre que les réflexions observées selon l'axe de zone $[102]$ (à gauche, voir flèches) sont attribuées à un phénomène de diffraction multiple.

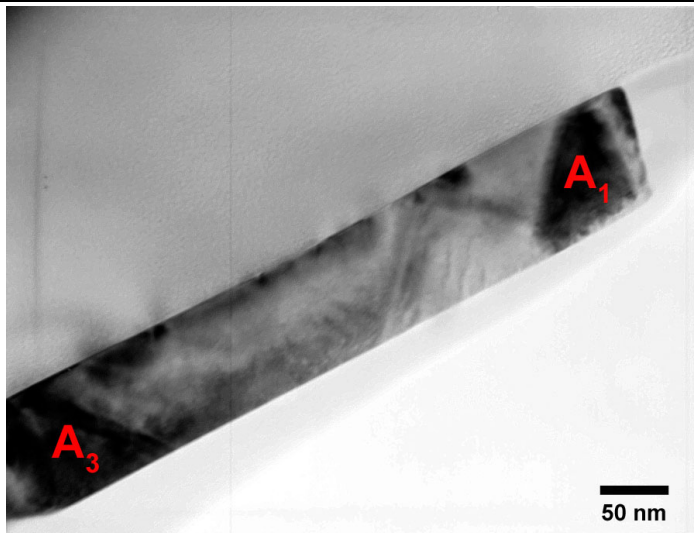


(c) : Domaine A_2

- Diagramme de nanodiffraction d'axe de zone $[102]$ obtenu après rotation autour de b^* .

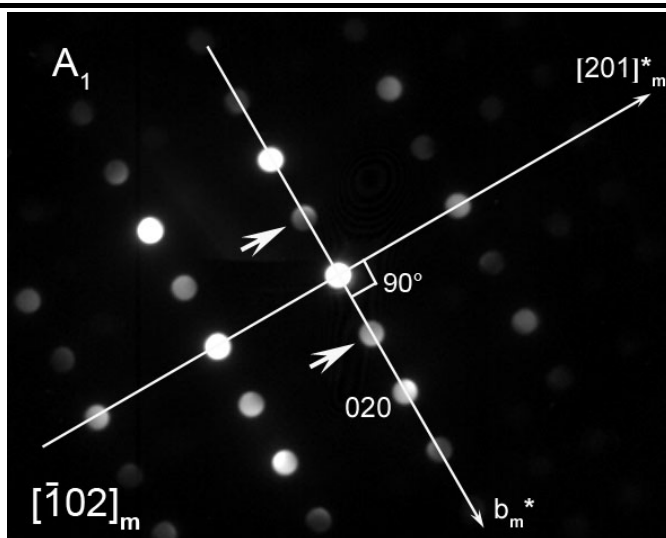
- Le diagramme en n-ondes (à droite) démontre que les réflexions observées selon l'axe de zone $[102]$ (à gauche, voir flèches) sont attribuées à un phénomène de diffraction multiple.

Figure III-22. Investigation du réseau réciproque des domaines A_0 et A_2 . (a)- image en champ clair de l'îlot étudié ; (b) et (c)- clichés de nanodiffraction et cliché en n-onde montrant que les domaines A_0 et A_2 sont orientés selon l'axe de zone $[102]_m$ et que dans les deux domaines la famille de plans parallèle à l'interface est $(010)_m$.



(a)

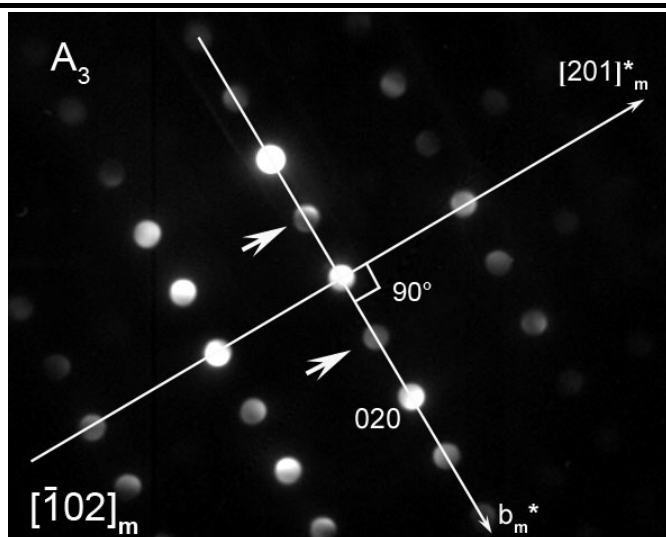
Image montrant un fort contraste de diffraction qui atteste d'une orientation commune entre A_1 et A_3 .



(b) : Domaine A_1

- Diagramme de nanodiffraction d'axe de zone $[\bar{1}02]_m$ obtenu après rotation autour de b^* .

- Le diagramme en n-ondes (à droite) démontre que les réflexions observées selon l'axe de zone $[\bar{1}02]_m$ (à gauche, voir flèches) sont attribuées à un phénomène de diffraction multiple.



(b) : Domaine A_3

- Diagramme de nanodiffraction d'axe de zone $[\bar{1}02]_m$ obtenu après rotation autour de b^* .

- Le diagramme en n-ondes (à droite) démontre que les réflexions observées selon l'axe de zone $[\bar{1}02]_m$ (à gauche, voir flèches) sont attribuées à un phénomène de diffraction multiple.

Figure III-23. Investigation du réseau réciproque des domaines A_1 et A_3 . (a)- image en champ clair de l'îlot étudié ; (b) et (c)- clichés de nanodiffraction et cliché en n-onde montrant que les domaines A_1 et A_3 sont orientés selon l'axe de zone $[\bar{1}02]_m$ et que dans les deux domaines la famille de plans parallèle à l'interface est $(010)_m$.

L'ensemble de ces investigations permet de préciser les directions cristallines a, b, c de chaque individu (Figure III-24). De plus, à partir de cette analyse et en se reportant à la diffraction électronique en sélection d'aire de la zirconone et de l'alumine (Figure III-20.b) nous pouvons préciser les relations d'orientation entre chaque individu (A_i et B_i) et le substrat comme suit :

- orientation normale :

$$(100)_{B_i} // (010)_{A_i} // (11\bar{2}0)_{s_a}$$

$$(010)_{B_i} \perp (11\bar{2}0)_{s_a} \text{ et } (100)_{A_i} \perp (11\bar{2}0)_{s_a}$$

- orientation dans le plan :

$$[001]_{B_i, A_i} // [5\bar{5}0\bar{2}]_{s_a}$$

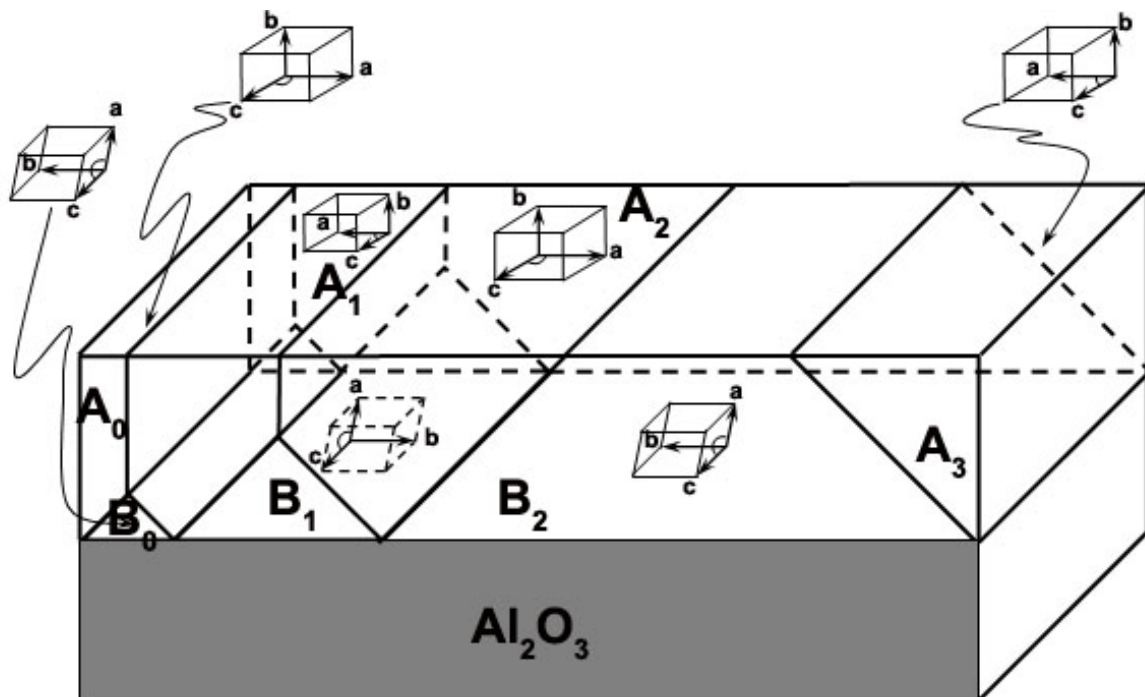


Figure III-24. Représentation schématique des orientations cristallines des différents domaines monocliniques.

De part et d'autre des défauts, deux individus adjacents présentent toujours des relations de macles par pseudo-mériédrie réticulaire. Les défauts de macle divisent la couche en plusieurs domaines dont l'orientation avec le substrat diffère. Cette microstructure de domaine en V est très caractéristique. Certains domaines sont clairement isolés de l'interface (les domaines A_i Figure III-20). Ces domaines ont en commun leur orientation normale :

$(010)_m \parallel (11\bar{2}0)_{sa}$ (Figure III-25). Ainsi le plan qui porte l'angle β de la maille monoclinique ne semble pas pouvoir assurer l'interface avec l'alumine.

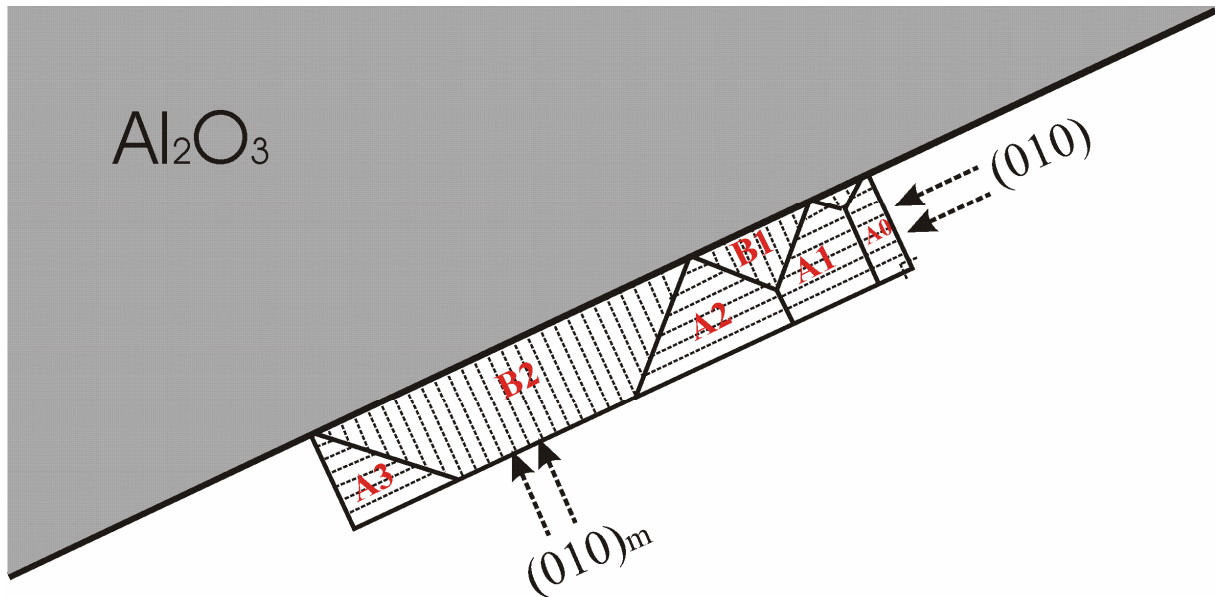


Figure III-25. Représentation schématique de l'îlot étudié visualisant l'orientation des plans (010) monoclinique de chaque domaine par rapport à l'interface.

Toutes les observations menées sur les défauts de macle obliques $\{110\}$ montrent que les parois de macle présentent certaines particularités (Figure III-26) :

- les franges de réseau de type soit $(100)_m$, soit $(010)_m$ situées de part et d'autre du défaut restent parallèles entre elles (Figure III-26.a), mais sont décalées. Le vecteur de déplacement de la faute, de l'ordre de $\frac{1}{2}$ période, n'est pas constant tout au long du défaut ;
- la zone d'accolement entre deux individus de macle a toujours une épaisseur importante de l'ordre de quelques mailles cristallines (Figure III-26.b).

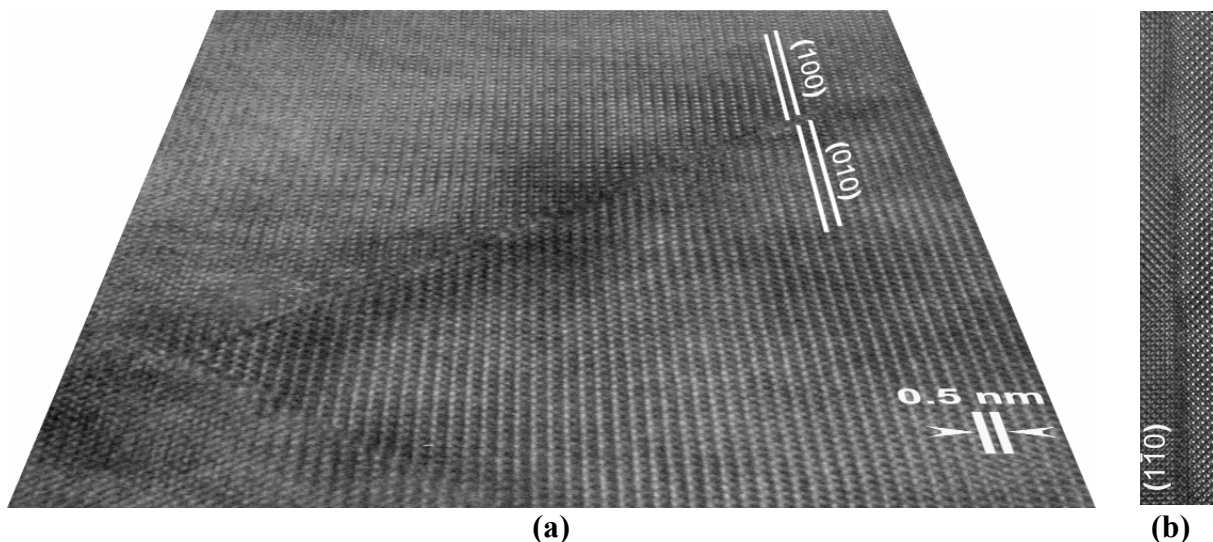


Figure III-26. Analyse des plans $(100)_m$ et $(010)_m$ de part et d'autre le défaut.

- (a)- Image en incidence rasante parallèle au plans $(100)_m$ et $(010)_m$;
- (b) et un zoom du défaut $(1\bar{1}0)_m$.

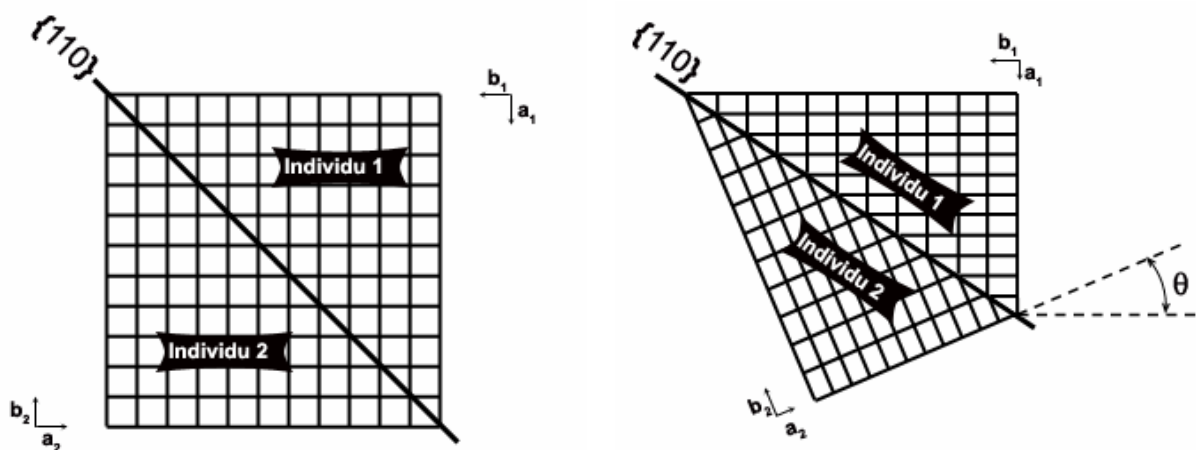
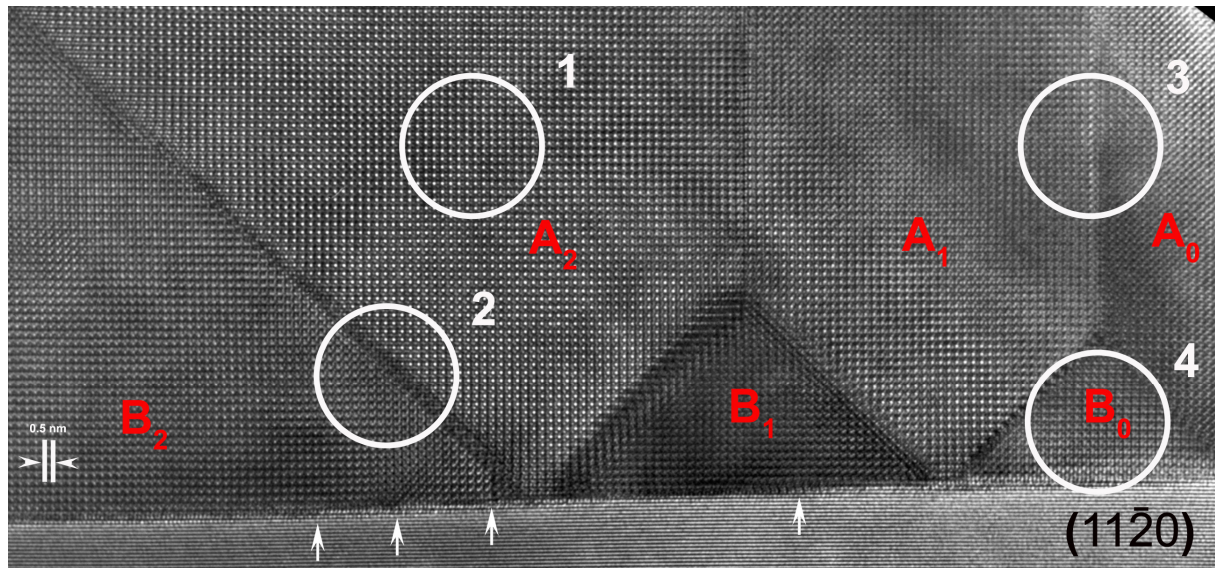


Figure III-27. Représentation schématique d'une macle $\{110\}$ pour $a \approx b$ (a) et $a \neq b$ (b).

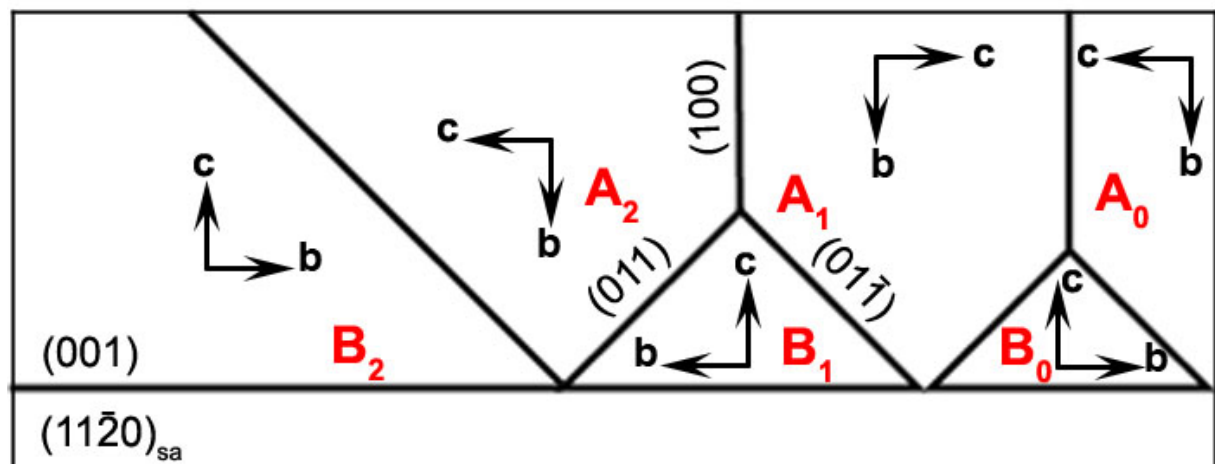
Le plan de macle est donc complexe et n'est pas un simple plan miroir (Figure III-27.a-b) entre deux individus adjacents. Cette particularité réside vraisemblablement dans le fait que l'orientation normale préexistante doit être conservée au cours de la transformation martensitique afin de préserver les liaisons fortes entre substrat et îlot. Dans ce cas, les deux individus de macle situés de part et d'autre du défaut ne peuvent pas subir le mouvement de rotation (θ : Figure III-27.b) imposé par la différence paramétrique.

Cette particularité nous a conduit à étudier plus en détail la structure fine de ces défauts en haute résolution (EM400 – EMAT). Nous avons pour cela choisi d'amincir à

nouveau l'îlot sur lequel nous avons réalisé l'analyse de l'orientation des individus de macle (Figure III-21-23). Malgré l'amincissement, les défauts $\{110\}$ montrent toujours une épaisseur importante (Figure III-28.a). La Figure III-29.b montre les directions cristallographiques établies dans chaque individu par les expériences de diffraction préalables (Figure III-21-23).



(a)



(b)

Figure III-28. Image par microscopie électronique à haute résolution d'une partie de l'îlot étudié (Figure III-20.a) (a) et une représentation schématique indiquant les relations d'orientation entre les différents domaines (b).

Les spectres de puissance obtenus par transformée de Fourier numériques au sein de chaque domaine (A_0 , A_1 , A_2 et B_1 , B_2 , B_3) se caractérisent par un réseau de taches carré similaire à celui obtenu pour l'individu A_2 (Figure III-29.a). Les spectres réalisés au voisinage

de plan de macle $(110)_m$ présentent tous des traînées de diffusion diffuse selon les rangées perpendiculaires à celles du défaut (voir flèches : Figure III-29.b). La transformée de Fourier réalisée sur la région 4 (Figure III-28.a) montre que cet allongement de taches existe à la fois pour les plans de macles $(110)_m$ et $(\bar{1}10)_m$ (voir flèches : Figure III-29.d).

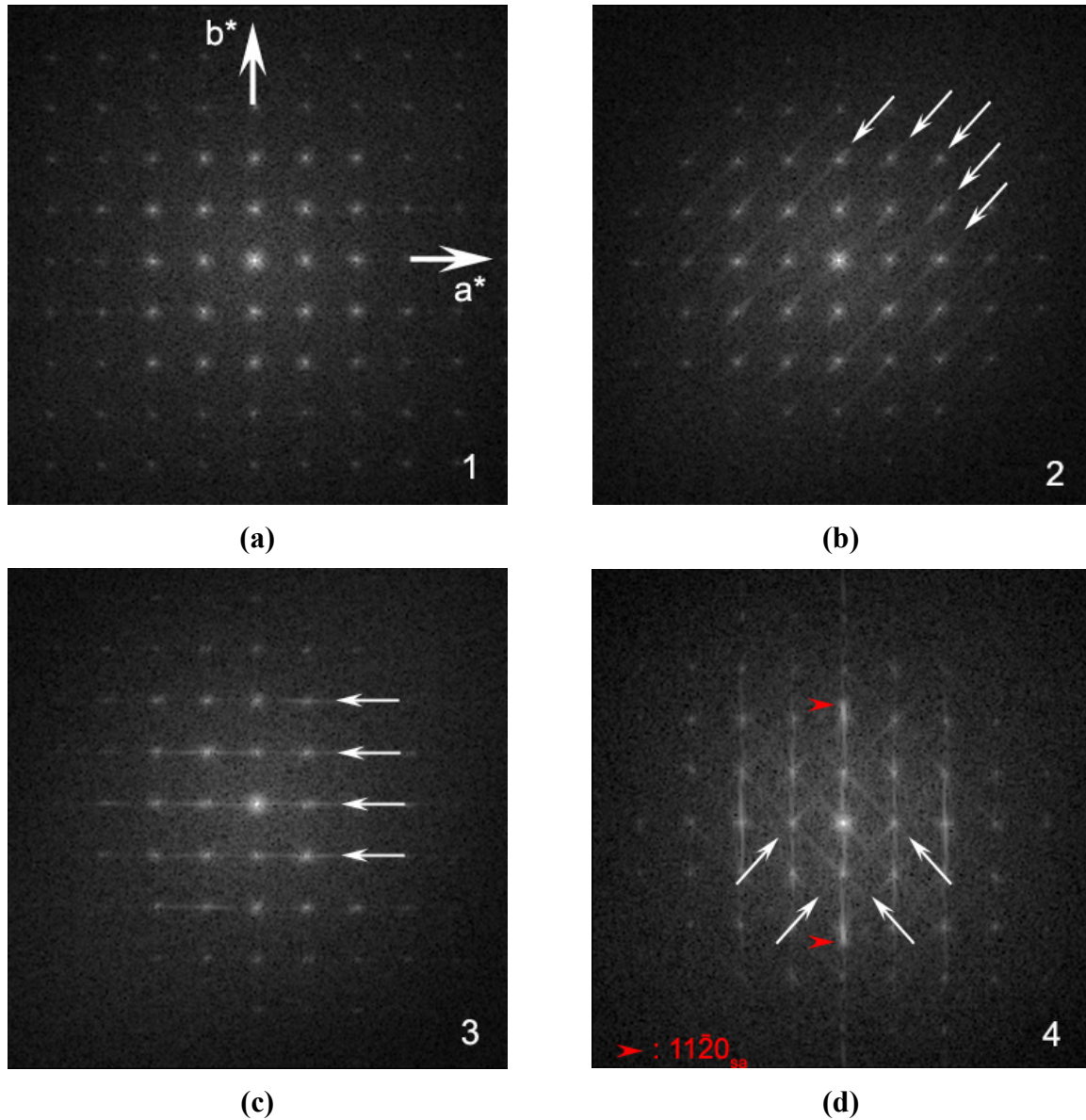


Figure III-29. Spectres de puissances obtenus par transformées de Fourier numérique des régions 1, 2, 3 et 4 (cf. cercles Figure III-28).

La Figure III-30 représente un agrandissement de la paroi de macle entre les individus A_2 et B_2 . La direction macroscopique moyenne du défaut n'est pas parallèle aux plans $(110)_{A_2}$ et $(110)_{B_2}$ des deux individus adjacents (Figure III-30 : voir contraste sombre entre les plans

(110)_{A2} et (110)_{B2}). L'interface entre A₂ et B₂ est donc irrationnelle et l'absence de rotation des cristaux de part et d'autre du défaut ($[010]_{A2} // [100]_{B2}$) se traduit par un décalage des franges des plans principaux de la zircone de part et d'autre du défaut. Ce défaut de macle peut alors se définir comme un plan de macle incohérent. Si les individus de macle situés de part et d'autre du défaut ne peuvent tourner d'un angle θ (Figure III-27.b) au cours de la transformation martensitique, la déformation élastique liée à la différence paramétrique entre b et c devra être accommodée sur quelques mailles cristallines au sein du défaut de macle. Le défaut correspond alors à une bande cisailée relativement large au sein de laquelle l'absence de rotation des individus de macle est accommodée par un micromaclage aperiodique conduisant aux traînées de diffusion diffuse observées dans les transformations de Fourier (Figure III-29.b).

Les spectres de puissance calculés à partir de régions comportant un défaut de macle (100) (Figure III-29.c) montrent le même effet de diffusion diffuse perpendiculairement au défaut. Du fait de présence des défauts de macles (110) sous jacents, les franges de réseau situées de part et d'autre du défaut (100) ne peuvent pas être strictement parallèles. Ce déplacement doit être compensé par des séquences d'empilement complexes des plans (100) au voisinage de défaut.

Perpendiculairement à l'interface, la rangée du spectre de puissance présente à la fois les nœuds 100 de la zircone et $11\bar{2}0$ du saphir (orientation normale : Figure III-29.d). Cette rangée se caractérise également par la présence d'une traînée de diffusion diffuse, ce qui suppose la présence de fautes d'empilements dans la zircone au voisinage de l'interface. L'observation de l'interface révèle également la présence de nombreuses marches pouvant accommoder la déformation élastique liée à la relation d'hétéroépitaxie (Figure III-28.a : voir flèches).

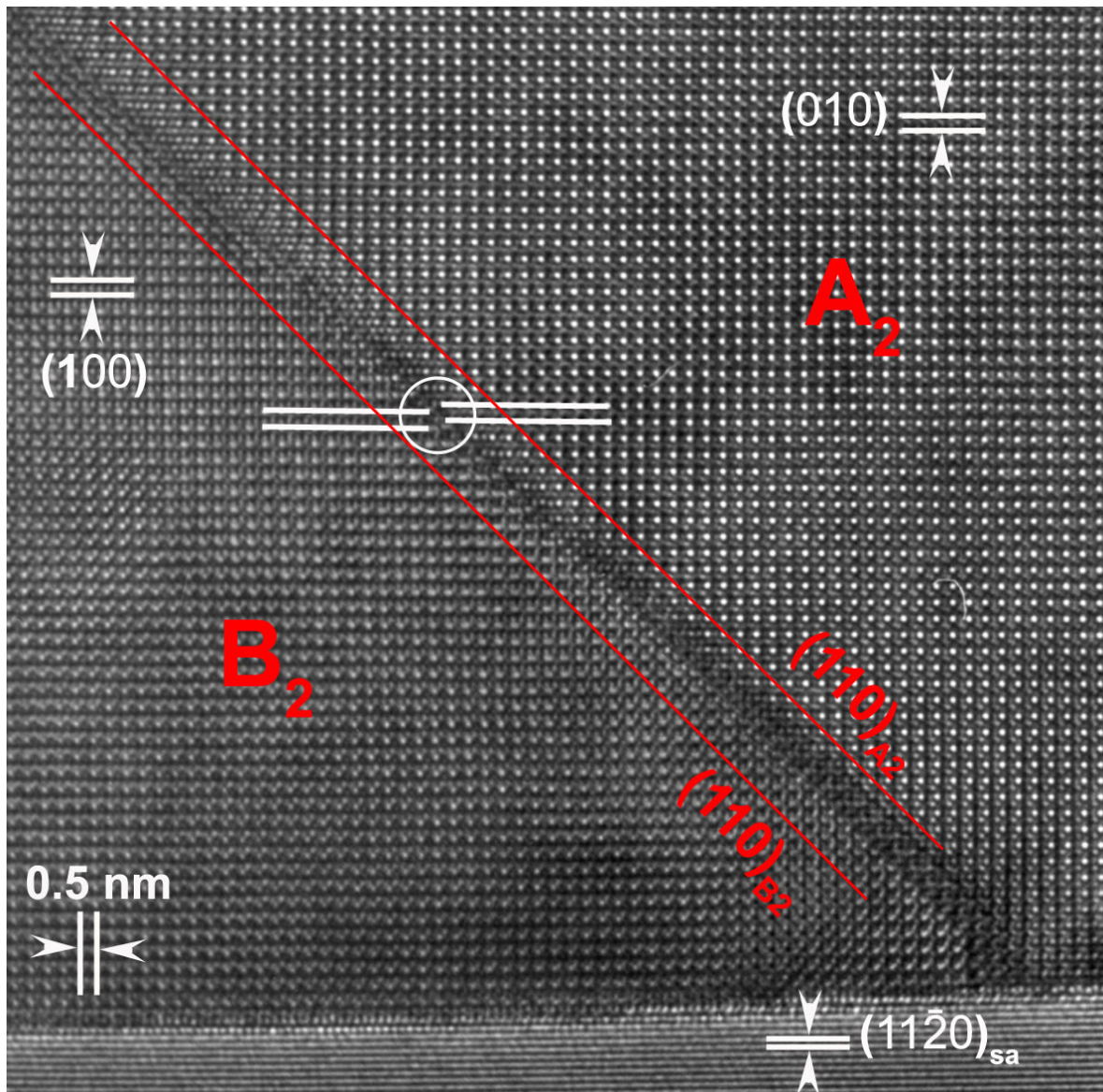


Figure III-30. Agrandissement au voisinage du plan de macle incohérent $\{011\}$. La zone encerclée montre le décalage des franges $(010)_{A2}$ et $(001)_{B2}$ de part et d'autre du défaut de macle.

III.4.2 DEFANTS DE STRUCTURE : ZIRCONO ORTHORHOMBIQUE

La présence de zircone orthorhombique a été mise en évidence sur des échantillons de faible épaisseur ($e_i = 40$ nm) ayant subi un traitement thermique d'une heure à 1500°C. Les îlots observés sont très typiques et se caractérisent par l'absence de défauts de macle en vue plane (Figure III-31). Il s'agit généralement d'îlots de faible taille présentant une orientation normale de type $\{h00\} // (11\bar{2}0)_{sa}$.

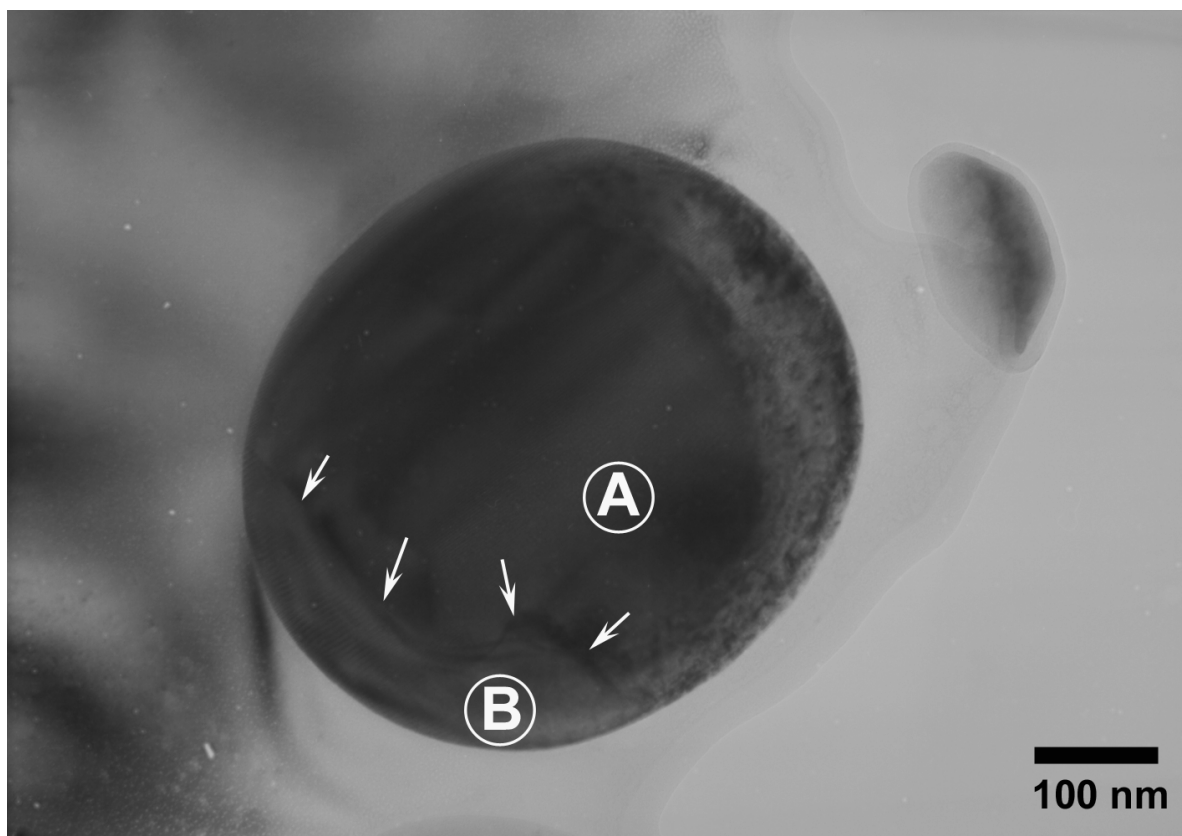


Figure III-31. Image en champ clair d'un îlot de zircone issu d'une couche mince ($e_t \approx 40$) recuite 1h à 1500 °C : mise en évidence de deux domaines (A et B) au sein d'un îlot.

La Figure III-31 présente ce type d'îlot dans lequel nous constatons la présence de deux domaines (A) et (B) séparés par une paroi courbe (voir flèches). Une étude du réseau réciproque de ces deux domaines a été menée par diffraction électronique en sélection d'aire afin de déterminer leurs symétries cristallines. Les résultats font l'objet de la Figure III-32. Partant des deux plans réciproques principaux qui diffractent simultanément (Figure III-32.a, Figure III-32.d), une série de diagrammes de diffraction a été obtenue par rotation autour de l'un des axes principaux.

Le plan de base obtenu dans le domaine A (Figure III-32.a) ne peut appartenir ni à un cristal de zircone quadratique ($P4_2/nmc$) ni à un cristal de zircone monoclinique ($P2_1/c$). En revanche, il est typique de la phase orthorhombique de la zircone de paramètre $a = 5,005 \text{ \AA}$, $b = 5,235 \text{ \AA}$ et $c = 5,051 \text{ \AA}$, noté "o" dont le Chapitre I. Si l'on fait abstraction, dans un premier temps, des taches étirées (Figure III-32.f: voir flèches) l'ensemble des taches ponctuelles des diagrammes de diffraction s'indexe parfaitement avec cette maille cristalline et le groupe d'espace est $Pbcm^{188}$ (Figure III-32).

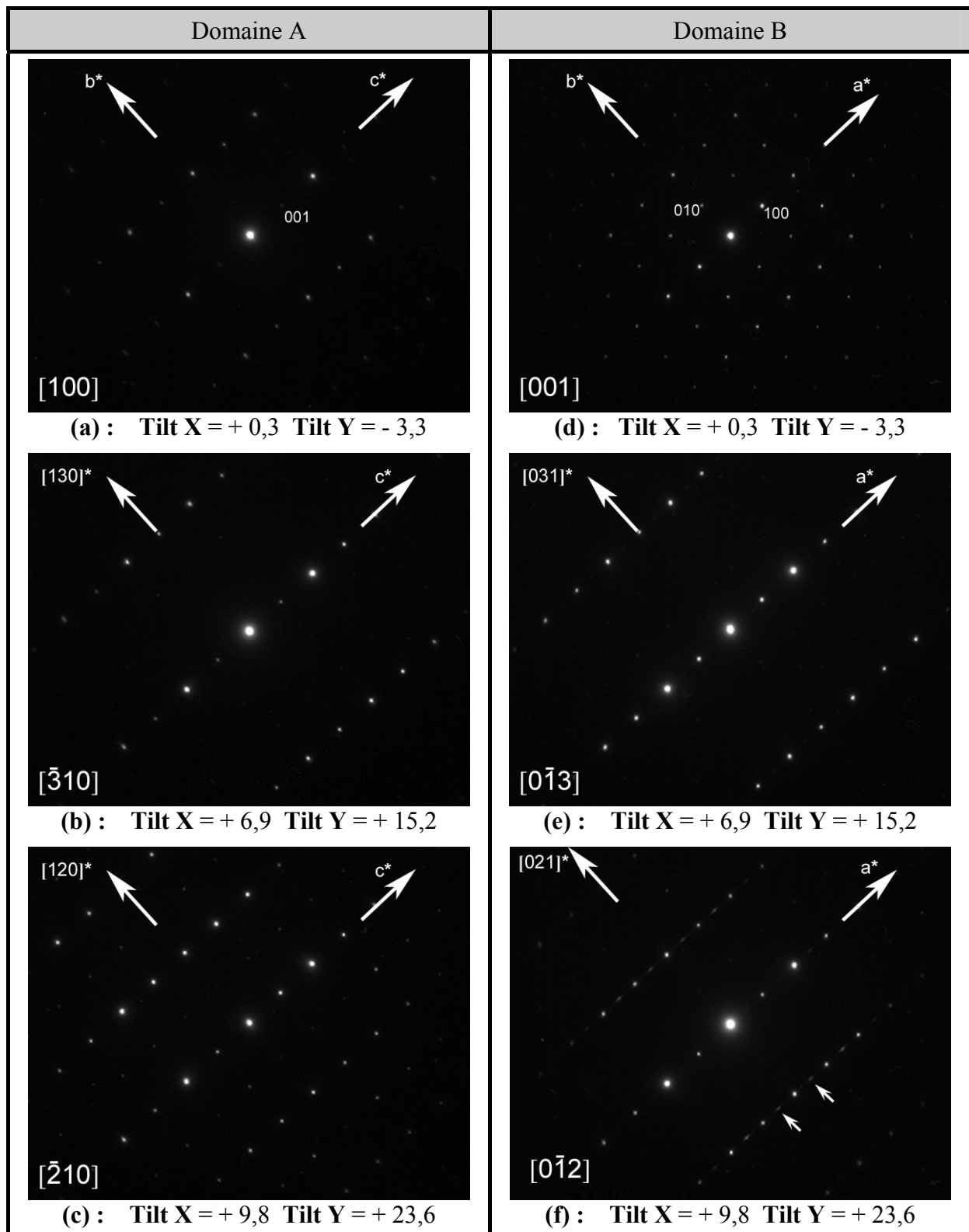


Figure III-32. Identification de la zirconne orthorhombique (Pbcm). Clichés de diffraction électronique relatifs aux domaines A et B. Cliché de diffraction des plans de base (a et d) et après un basculement de la platine goniométrique de $19,6^\circ$ {(b) et (e)} et de $28,5^\circ$ {(c), (f)}

Pour confirmer ce groupe d'espace l'analyse des conditions de réflexion sur deux des plans principaux ne suffit pas (Figure III-32 a et d) et nous avons dû rechercher un autre îlot orthorhombique présentant une orientation normale [010] manquante (Figure III-33), les deux plans principaux observés sur le premier îlot (Figure III-31) présentant un axe de zone [100] et [001].

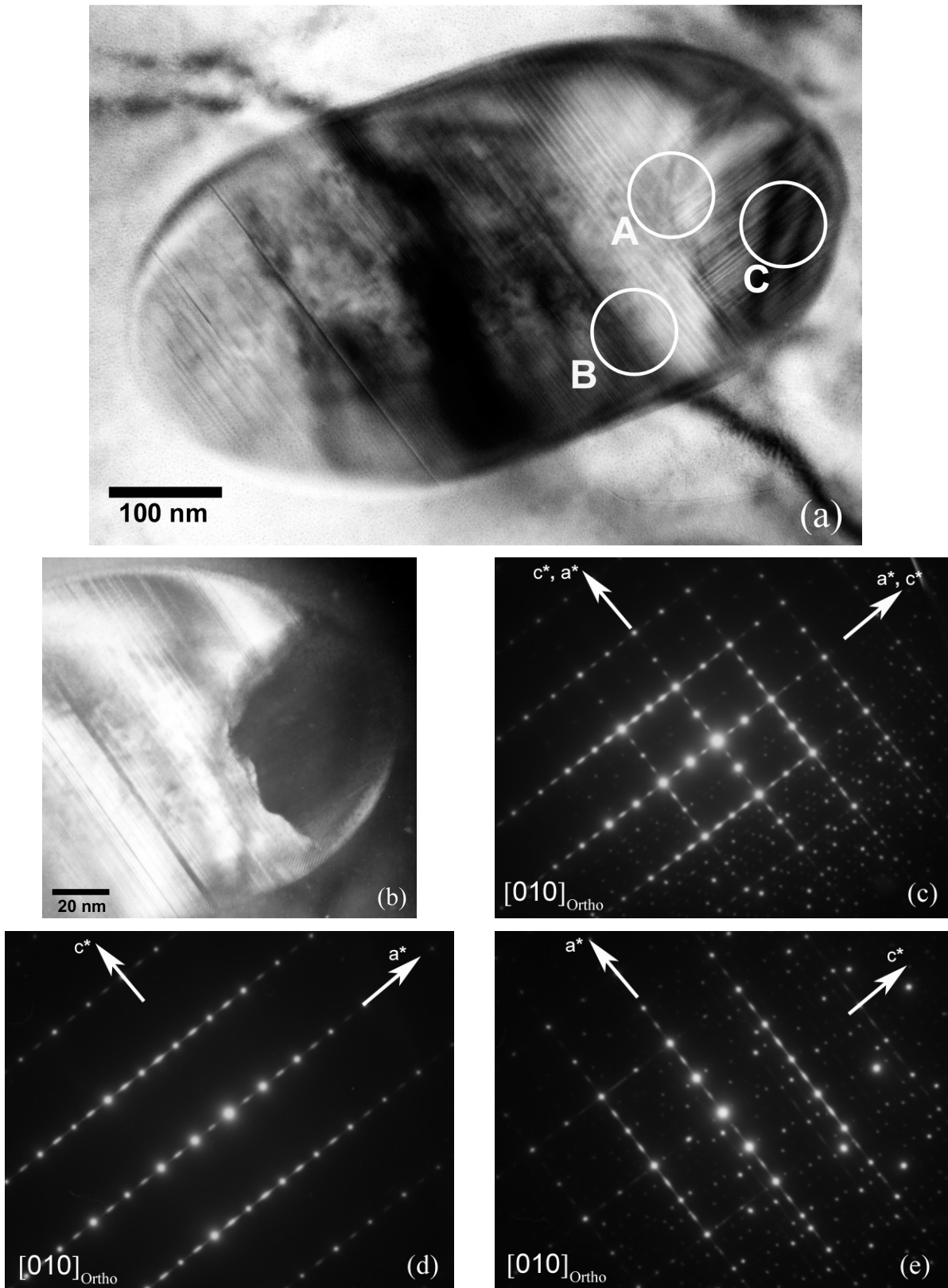
Les règles d'extinction qui se déduisent à partir des trois plans principaux (Figure III-32.a et d et Figure III-33.d-e) sont reportées dans Tableau III-1. Ce dernier permet de conclure que le seul groupe d'espace possible est Pbcm.

Extinctions systématiques	Plans concernés
$h00 \rightarrow$ pas d'extinction	$(001)^*$, $(010)^*$: Figure III-32.d, Figure III-33.d-e
$0k0 \rightarrow k = 2n+1$	$(100)^*$: Figure III-32.a
$00l \rightarrow l = 2n+1$	$(010)^*$: Figure III-33.d-e
$hk0 \rightarrow$ pas d'extinction	$(001)^*$: Figure III-32.d
$h0l \rightarrow l = 2n+1$	$(010)^*$: Figure III-33 d-e
$0kl \rightarrow k = 2n+1$	$(100)^*$: Figure III-32.a

Tableau III-1. Extinctions systématiques de la zircon orthorhombique étudiée.

Cette maille orthorhombique ne permet cependant pas d'expliquer la présence des taches étirées observées dans certains diagrammes de diffraction $\{n/2\ 3\ 1\}$ (Figure III-32.e) ; $\{n/2\ 2\ 1\}$ (Figure III-32.f) ; $\{n/2\ 0\ 0\}$ ou $\{n/2\ 0\ 2\}$ (Figure III-33.d). Leur prise en compte nécessiterait un doublement du paramètre a.

Les images de franges obtenues sur la région A de (Figure III-34) montrent la présence de fautes d'empilement selon la direction [100]. Ces fautes présentent un caractère plus ou moins périodique, de périodicité voisine de 10 Å. Dans certaines régions du cristal (Figure III-34 : 1 et 2), ces fautes sont parfaitement organisées et témoignent d'une mise en ordre progressive de ces défauts vers une phase orthorhombique de paramètre $a \approx 10\ \text{Å}$, $b \approx 5\ \text{Å}$ et $c \approx 5\ \text{Å}$.



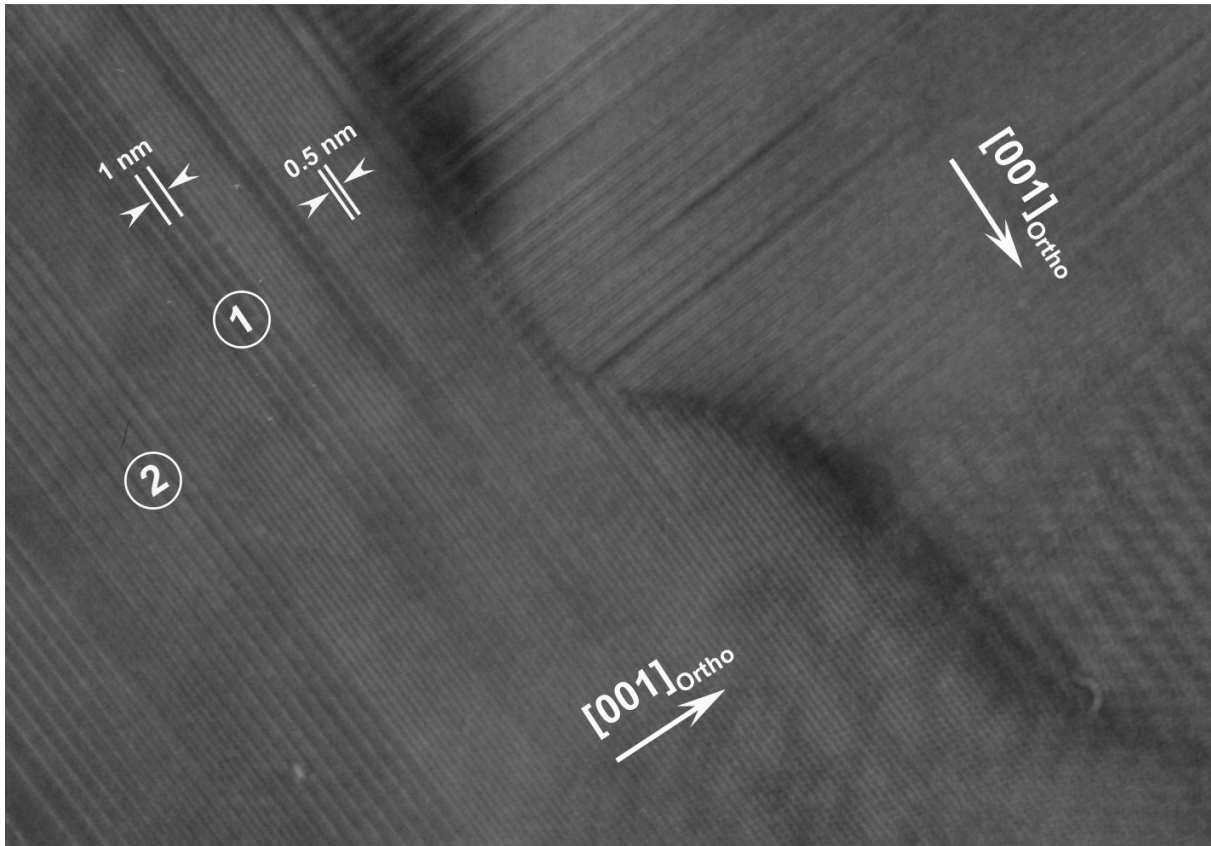


Figure III-34. Image de franges des domaines de zircone orthorhombique obtenue sur la région A de l'îlot présenté dans la Figure III-33.a.

Le groupe d'espace de la phase ordonnée présentant un doublement du paramètre "a" est établi en analysant les conditions d'extinctions dans les trois plans principaux (Tableau III-2). Cette phase orthorhombique ordonnée de paramètres $a \approx 10 \text{ \AA}$, $b \approx 5 \text{ \AA}$ et $c \approx 5 \text{ \AA}$ est possédée le groupe d'espace $Pbca$ ($n^\circ 61$)¹⁸⁸. Elle correspondrait à la phase notée Ortho I (cf. Chapitre I)

Extinctions systématiques	Plans concernés
$h00 \rightarrow$ pas d'extinction	$(001)^*$, $(010)^*$: Figure III-32.d, Figure III-33.d-e
$0k0 \rightarrow k = 2n+1$	$(100)^*$: Figure III-32.a
$00l \rightarrow l = 2n+1$	$(010)^*$: Figure III-33.d-e
$hk0 \rightarrow h = 2n+1$	$(001)^*$: Figure III-32.d
$h0l \rightarrow l = 2n+1$	$(010)^*$: Figure III-33 d-e
$0kl \rightarrow k = 2n+1$	$(100)^*$: Figure III-32.a

Tableau III-2. Extinctions systématiques de la zircone orthorhombique étudiée.

La zircone orthorhombique est toujours observée dans des îlots présentant une microstructure en domaine (Figure III-31, Figure III-33). Le deuxième îlot observé (Figure III-33) présente une taille relativement élevée de l'ordre de 600 nm. Les images en champ clair (Figure III-33.a) et en champ sombre (Figure III-33.b) démontrent qu'il est composé de deux domaines distincts. Le diagramme de diffraction électronique associé à l'ensemble de ces deux domaines (région A : Figure III-33.c) résulte de la superposition des deux diagrammes est obtenus respectivement sur les régions B et C de l'îlot (Figure III-33.d-e). Au sein de l'îlot, ces deux domaines orthorhombiques sont tournés de 90°.

A ce jour, la phase orthorhombique "Ortho I" n'a pu être stabilisée que sous haute pression ou par dopage avec magnésium (voir chapitre I). Les résultats obtenus au cours de cette étude démontrent que cette phase orthorhombique peut également être mise en évidence dans la zircone pure hétéroépitaxiée dans des échantillons synthétisés à pression atmosphérique. La stabilisation de cette variété structurale est sans doute attribuée au rôle de l'interface et par conséquent la relation d'hétéroépitaxie avec le substrat d'alumine doit jouer un rôle cardinal.

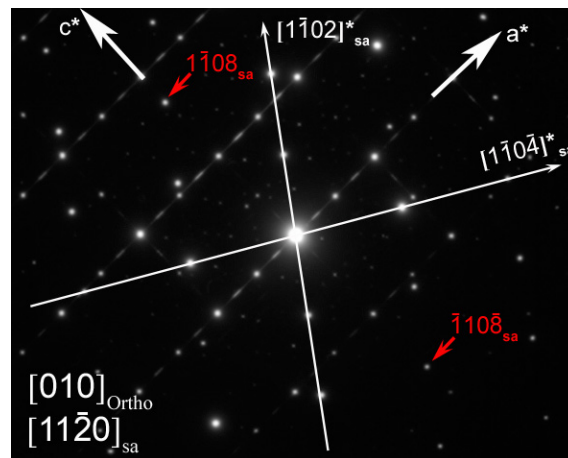


Figure III-35. Diagramme de diffraction électronique en sélection d'aire du substrat et du domaine 1 (Figure III-32).

Le cliché de diffraction en aire sélectionnée (Figure III-35) réalisé conjointement sur la région B de l'îlot (Figure III-33.a) et sur le substrat de saphir démontre l'orientation d'hétéroépitaxie suivante :

- orientation normale : $(010)_{o'-ZrO_2} // (11\bar{2}0)_{sa}$;
- orientation dans le plan : $(001)_{o'-ZrO_2} // (1\bar{1}08)_{sa}$

$$\Rightarrow [100]_{o'-ZrO_2} // [\bar{4}401]_{sa}$$

Le domaine cristallin adjacent (Région C : Figure III-33.a) étant orienté à 90° du domaine précédent, nous en déduisons son orientation par rapport au substrat :

$$\text{- orientation normale : } (010)_{o'-ZrO_2} // (11\bar{2}0)_{sa} ;$$

$$\text{- orientation dans le plan : } (100)_{o'-ZrO_2} // (1\bar{1}08)_{sa}$$

$$\Rightarrow [001]_{o'-ZrO_2} // [\bar{4}401]_{sa}$$

Une microstructure en domaine quadratique préexistait donc au sein de l'îlot avant la transformation Q→Ortho. L'orientation possible pour ces deux domaines quadratique est donc :

$$\text{- orientation normale : } \{010\}_Q // (11\bar{2}0)_{sa} ;$$

$$\text{- orientation dans le plan : } \begin{array}{l} \text{région B} \\ \text{région C} \end{array} \quad \{100\}_Q // (1\bar{1}08)_{sa} \text{ ou } (001)_Q // (1\bar{1}08)_{sa}$$

$$\text{région C} \quad (001)_Q // (1\bar{1}08)_{sa} \text{ ou } \{100\}_Q // (1\bar{1}08)_{sa}$$

III.4.3 DISCUSSION

Les îlots plats présentent à la fois une orientation normale et une orientation dans le plan de l'interface ZrO_2/Al_2O_3 ; la troisième partie de ce chapitre montre que ces relations d'hétéroépitaxie influencent non seulement les microstructures au sein des îlots, mais également la structure fine des défauts cristallins.

La plupart des îlots h00 sont de symétrie monoclinique. Ils présentent une microstructure de domaines maclés très caractéristique. En vue plane, chaque îlot ne présente qu'une seule direction de maclage. Les plans de macles émergeant de l'îlot sont alors de type (100) ou (001). Ces observations attestent que la plupart des îlots se sont transformés à partir d'un cristal monodomaine de zircon. En section transverse, la microstructure se révèle plus complexe et les individus de macle présentent une forme en V très typique. Chaque domaine est limité par des parois de macles de type {011}. Cette microstructure en V sépare des individus de macle enterrés, qui assurent l'interface îlot/substrat, d'individus émergeant en surface de l'îlot eux même totalement déconnectés de l'interface. Dans tous les cas, l'orientation normale est toujours préservée lors de la transformation martensitique. Les individus de macle situés à l'accolement avec le substrat présentent toujours une orientation

normale de type :

$$(001)_m // (11\bar{2}0)_{sa}.$$

Ainsi les deux directions de la maille cristalline de la zircone monoclinique dans le plan d'accolement font un angle de 90° entre elles (plan \vec{a} , \vec{b}), ce qui suggère que **l'orientation dans le plan qui préexistait entre la zircone quadratique et le saphir puisse être également conservée lors de la transition de phase**. Cette hypothèse sera étudiée en détail dans le chapitre suivant dédié à l'étude des relations d'hétéroépitaxie. A l'opposé, les individus de macle présentant une orientation de type $(010)_m // (1120)_{sa}$ sont isolés de l'interface et sont alors systématiquement relégués à la surface des îlots. Il semblerait donc que l'accolement direct des plans $(010)_m$ et $(11\bar{2}0)_m$ soit impossible et que le plan cristallographique qui porte l'angle β ne peut constituer une interface viable avec le substrat. L'établissement de l'angle β au cours de la transformation martensitique imposerait une énergie élevée (rupture des liaisons alumine/zircone) et c'est la raison pour laquelle les seules orientations normales possibles observées à l'interface sont :

$$(100)_m \text{ ou } (001)_m // (11\bar{2}0)_{sa}.$$

Lors d'un travail de thèse précédent portant sur l'étude des défauts dans les îlots $h00$ de zircone monoclinique, Mary⁶ a observé un autre type de défaut parallèle à l'interface ZrO_2/Al_2O_3 . Ces défauts de type $\{h00\}$ divisent la couche en deux domaines cristallins qui diffèrent par leurs orientations. Comme dans notre cas, le domaine qui assure la liaison avec le saphir ne présente jamais une orientation $(010)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$.

La spécificité de la microstructure observée dans ces îlots est donc liée à la relation d'hétéroépitaxie normale entre la zircone et l'alumine.

Dans ces îlots monocliniques, la nécessité de conserver l'orientation normale conditionne également la structure fine des parois de macle. En fait, l'absence de rotation entre les plans $(010)_{A_i}$ et $(001)_{B_i}$ relative aux deux individus de macle A_i et B_i impose une paroi de macle en escalier dont la direction moyenne est celle d'un plan vicinal proche de $\{110\}$. Le plan de macle est alors macroscopiquement incohérent et correspond à une région épaisse et cisailée au sein de laquelle un micromaillage permet d'accommoder la différence paramétrique entre les deux individus de macle adjacents.

Enfin nous avons montré l'existence de zircone orthorhombique dans les îlots $h00$. La

zircon orthorhombique est fréquemment décrite comme une phase intermédiaire de la transformation $Q \rightarrow M^{59, 72}$. Contrairement aux îlots monocliniques qui sont issus de la transformation d'îlots quadratiques monodomaines, la zircon orthorhombique provient d'îlots quadratiques bi-domaines. De nombreuses contraintes cristallographiques apparaissent alors, lors de la transformation martensitique. Ces contraintes sont liées d'une part à la relation structurale entre zircon et alumine et d'autre part à la relation cristallographique entre domaines quadratiques adjacents. Ainsi, les deux variantes de transformation martensitique adoptées pour les deux domaines cristallins doivent permettre à la fois de :

- conserver des orientations communes entre les deux domaines de façon à préserver une interface commune : chacun des deux domaines ne pouvant évoluer indépendamment de l'autre ;
- préserver l'orientation normale avec le substrat au sein de chaque domaine.

L'interdépendance cristallographique très forte entre zircon-alumine et zircon-zircon impose des contraintes cristallographiques trop fortes pour que la transformation de phase puisse être menée à son terme. En conséquence, la relation d'hétéroépitaxie entre zircon et alumine inhibe le processus de transformation de phase expliquant ainsi la présence de zircon orthorhombique.

L'étude du réseau réciproque montre qu'il s'agit de la phase de paramètres $a \approx 5 \text{ \AA}$, $b \approx 5 \text{ \AA}$ et $c \approx 5 \text{ \AA}$ et dont le groupe d'espace est Pbcm. Ce composé comporte de nombreux défauts plans de type (100). Ces défauts sont localement organisés de façon quasi-périodique définissent une périodicité double de 10 \AA selon [100]. Dans la maille de zircon orthorhombique le zirconium est en coordinence [7]. Deux types de polyèdres du zirconium alternent le long de [100]. Lorsque ces polyèdres sont distribués de façon aléatoire la zircon orthorhombique présente le groupe d'espace Pbcm. La mise en ordre de ces deux types de polyèdres tout les deux mailles cristallines conduit au doublement de la maille fluorine selon cette direction ([100]) et l'établissement d'une variété ordonnée de zircon orthorhombique de groupe d'espace Pbca et de paramètres de maille $a \approx 10 \text{ \AA}$, $b \approx 5 \text{ \AA}$ et $c \approx 5 \text{ \AA}$.

CHAPITRE IV :

ETUDE DES RELATIONS D'HETEROEPITAXIE
ENTRE LA ZIRCONNE ET L'ALUMINE

Chapitre IV. ETUDE DES RELATIONS D'HETEROEPITAXIE ENTRE LA ZIRCONNE ET L'ALUMINE

IV.1 INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence que la croissance des îlots est largement gouvernée par l'orientation normale des cristaux de zircone sur le substrat d'alumine. Certaines observations ont par ailleurs montré que, quelle que soit l'orientation normale (h00) ou (hhh), les îlots présentent également une orientation dans le plan (Figure III-15, Figure III-20). L'objet du présent chapitre est d'étudier les orientations d'hétéroépitaxie des îlots. Il s'agit notamment de déterminer si l'orientation dans le plan est aussi bien établie que l'orientation normale et si, en conséquence, ce critère joue un rôle sur la croissance cristalline. Nous préciserons également l'influence de la relation d'hétéroépitaxie sur la transformation martensitique et sur les microstructures de macles présentées précédemment. Enfin, l'établissement de la relation dans le plan permettra de mieux connaître les interfaces cristallines en définissant la nature des plans qui assurent la continuité structurale entre îlot et substrat. Ces informations sont indispensables si l'on désire observer les interfaces en haute résolution, ce qui sera l'objet du chapitre suivant.

Comme nous l'avons signalé précédemment (cf. Chapitre III), la zircone s'épitaxie à haute température sous la forme quadratique puis se transforme, lors du refroidissement, en une phase monoclinique via la transformation martensitique. Le passage d'une structure quadratique à une structure monoclinique induit la formation de nombreux domaines de macles qui compliquent notablement les diagrammes de diffraction en aire sélectionnée. Notons que cette difficulté s'ajoute aux phénomènes de diffraction double et multiple (cf. II.4.2.3) classiquement rencontrés dans ce type de diagrammes. La détermination des relations d'hétéroépitaxie apparaît donc une entreprise délicate voire ambitieuse, mais certains arguments laissent supposer qu'une telle étude reste parfaitement envisageable.

D'une part, l'épaisseur des couches minces peut être contrôlée et n'excède jamais quelques dizaines de nanomètres, ce qui constitue un critère déterminant pour l'observation de diagrammes de diffraction de qualité lors d'observations en vue plane (cf. II.1, III.2). D'autre

part, il paraît à priori très probable que les plans communs entre substrat et dépôts garants des relations d'hétéroépitaxie, soient conservés lors de la transformation martensitique. Cette dernière n'oblitérerait pas complètement les relations d'hétéroépitaxie et notre démarche a donc consisté à établir, dans un premier temps, les relations d'hétéroépitaxie entre la zircon monoclinique et le substrat en déterminant ces relations communes. Connaissant les quatre variantes de transformation martensitique (V_i , V_{ii} , V_{iii} , V_{iv} , cf. Tableau I-2) il est ensuite possible de déterminer l'orientation de la zircon quadratique.

IV.1.1 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Pour réaliser l'étude des relations d'hétéroépitaxie nous avons travaillé sur deux types de dépôts. Comme il est montré au chapitre précédent, la présence des îlots hhh est favorisée par un découvrement important lors du traitement thermique. L'étude de ces îlots a donc été réalisée principalement sur des échantillons possédant des épaisseurs initiales suffisamment faibles (entre 20 et 40nm) pour garantir un découvrement important du substrat après des recuits de 1500°C pendant 1 ou 50 heures (cf. Figure III-4, Figure III-13). Des échantillons plus épais (épaisseur initiale comprise entre 70 et 100 nm) ont par ailleurs été élaborés afin d'obtenir une croissance sélective des îlots h00. Les couches quasi-continues ainsi obtenues (cf. Figure III-9) sont formées d'îlots présentant de nombreux joints de grains.

Cette étude des relations d'hétéroépitaxie, a été menée à partir d'observations réalisées sur des échantillons en vue plane (*plane view*). Ces dernières permettent de caractériser un très grand nombre d'îlots au sein d'une seule préparation. En vue plane, l'orientation normale correspond à deux rangées [uvw] parallèles au faisceau d'électrons à la fois pour l'îlot et le substrat. Ces rangées sont les axes de zones de deux diagrammes de diffraction susceptibles de montrer l'orientation dans le plan. Il suffit pour cela d'observer deux rangées réciproques parallèles attestant d'une continuité structurale de deux familles de plans au travers de l'interface. Ce type d'investigation sur vue plane ne fournit cependant des informations pertinentes que dans le cas de relations simples entre rangées caractéristiques de plans d'indices hkl faibles. Cette limite n'est pas un obstacle car seuls les plans de faibles indices hkl correspondent à l'expression de mailles de coïncidence de tailles raisonnables (< quelques dizaines d'angströms). Ainsi, nous excluons les orientations impliquant des indices hkl élevés (h, k ou l > 10) en considérant que l'îlot est alors désorienté.

IV.1.2 ANALYSE DE LA SYMETRIE DU SUBSTRAT D'ALUMINE $(11\bar{2}0)_{SA}$

L'étude des variantes d'orientation dans le plan suppose de savoir si des directions ou des plans équivalents existent dans le plan du substrat étudié, ce qui conduirait immédiatement à envisager des possibilités de variantes d'orientation équivalente générées par la symétrie du réseau. L'examen d'une projection stéréographique des pôles (Figure IV-1) laisse supposer qu'une telle situation est à envisager pour le substrat $(11\bar{2}0)$ de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ car les familles de plan $\{\bar{h}h0l\}$ et $\{h\bar{h}0l\}$ se distribuent géométriquement de part et d'autre des plans $(000l)$. Cette pseudo-symétrie projetée de type 2 mm selon $[11\bar{2}0]$ est trompeuse car les tables internationales de cristallographie¹⁸⁹ montrent très bien que les plans $\{\bar{h}h0l\}$ et $\{h\bar{h}0l\}$ ne sont pas équivalents dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$.

Nous avons clairement confirmé la non équivalence de ces plans par des expériences de diffraction des électrons conduites sur des sections transverses du substrat où nous démontrons que les diagrammes de diffraction selon les axes de zone $[\bar{u}u01]$ et $[u\bar{u}01]$ sont différents (Figure IV-1). Ainsi, la symétrie projetée le long de $[11\bar{2}0]$ se résume à un axe d'ordre 2 et aucune variante d'orientation équivalente n'est à envisager dans le plan $(11\bar{2}0)$.

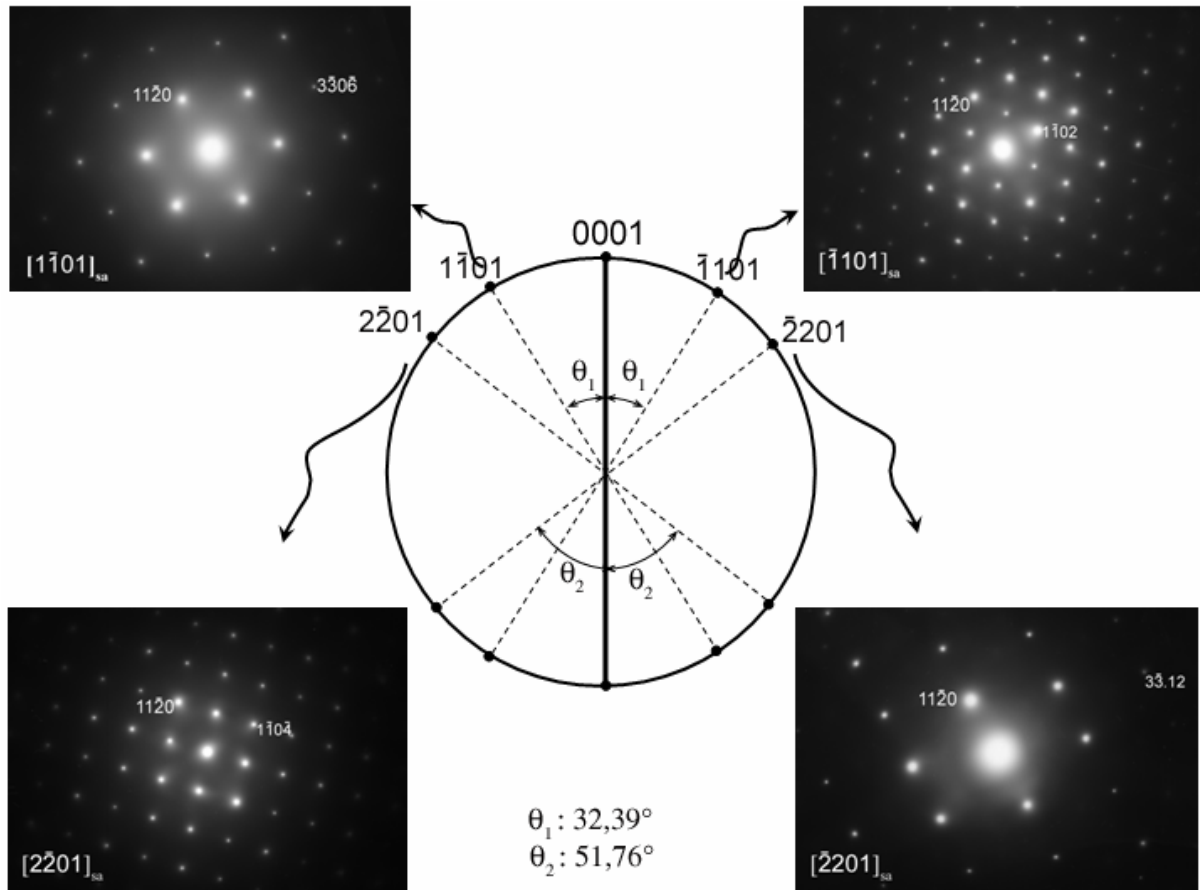


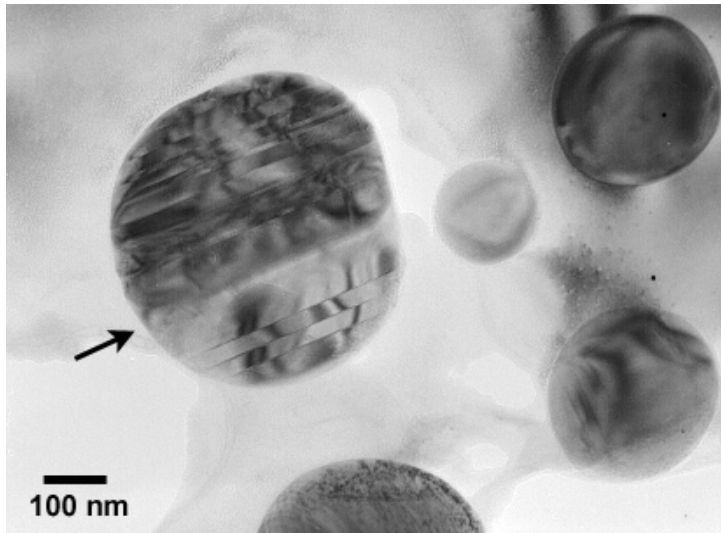
Figure IV-1. Projection stéréographique selon le plan $(11\bar{2}0)_{sa}$ des pôles des directions $\langle \bar{u}u01 \rangle$ et $\langle u\bar{u}01 \rangle$ et les diagrammes associés à ces axes de zone.

IV.2 DETERMINATION DES RELATIONS D'EPITAXIE DANS LE PLAN POUR LES ILOTS h00

Bien que la technique de microscopie électronique en transmission ne soit pas une technique d'investigation susceptible de fournir des informations statistiques, le très grand nombre d'îlots analysés au cours de cette étude nous a permis de différencier des variantes d'orientation principales et des variantes secondaires d'orientation. Les variantes principales sont majoritaires tandis que les variantes secondaires sont exceptionnellement observées.

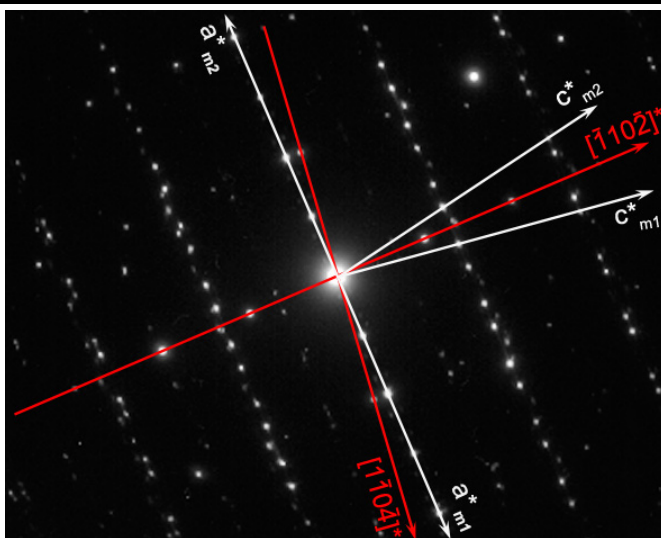
A. Première variante d'orientation principale « $ORI_{(h00)}$ »

La Figure IV-2 représente un îlot composé de domaines maclés d'épaisseur assez uniforme. Comme c'est généralement le cas pour les îlots h00 (Chapitre III), une seule direction de domaine de macle est observée.



(a)

Micrographie en champ clair de l'îlot étudié (indiqué par une flèche).



(b)

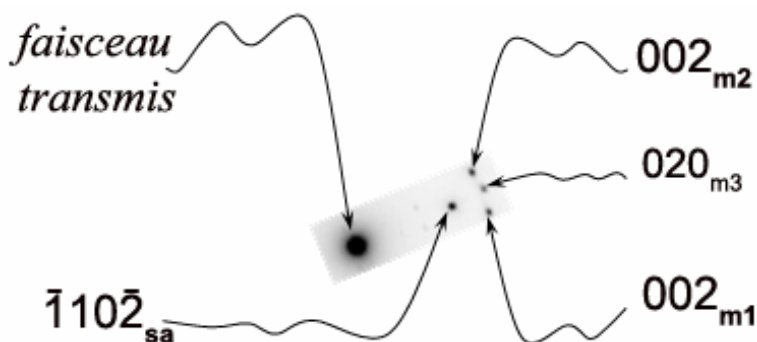
Cliché de diffraction en sélection d'aire de l'îlot.

---- : saphir

— : zircon

m1 : 1^{ère} variante de macle

m2 : 2^{ème} variante de macle



(c)

Diffraction d'une famille de plan de type 020 de la zircon monoclinique.

Figure IV-2. Etude par microscopie électronique de l'orientation d'un îlot $h00$ orienté selon la variante $OR1_{(h00)}$.

a)- Micrographie en champ clair de l'îlot étudié.

b)- Cliché de diffraction en sélection d'aire de l'îlot et du substrat.

c)- Diffraction d'une famille de plan de type 020 de la zircon monoclinique.

Le cliché de diffraction obtenu par sélection d'aire (Figure IV-2.b) résulte de la diffraction de l'îlot et du substrat. Il révèle outre le diagramme diffraction d' Al_2O_3 selon l'axe de zone $[1\bar{1}\bar{2}0]$ la présence de deux individus de macle de zircon, notés m_1 et m_2 , orientés selon les axes $[0\bar{1}0]_{m1}$ et $[010]_{m2}$. Les plans de macle sont de type (100).

L'orientation normale de ces individus de macle est donc : $[0\bar{1}0]_{m1} // [1\bar{1}\bar{2}0]$ et $[010]_{m2} // [1\bar{1}\bar{2}0]$, autrement dit le plan (11 $\bar{2}$ 0) du saphir est parallèle au plan (010) de la zircon monoclinique des deux individus de macle.

L'orientation dans le plan n'apparaît pas de prime abord dans la mesure où les rangées réciproques principales de la zircon ne sont pas strictement parallèles à une direction du saphir. Nous pouvons cependant relever la présence d'une orientation particulière entre la direction $[\bar{1}10\bar{2}]^*$ du substrat et les directions $[001]^*_{m1}$ et $[001]^*_{m2}$ relatives aux deux variantes de macle selon :

$$[001]^*_{m1} \sim // [1\bar{1}\bar{2}0]^* \quad \Rightarrow \quad (001)_{m1} \sim // (\bar{1}10\bar{2}) \quad \sim 9,2^\circ$$

$$[001]^*_{m2} \sim // [1\bar{1}\bar{2}0]^* \quad \Rightarrow \quad (001)_{m2} \sim // (\bar{1}10\bar{2}) \quad \sim 9,2^\circ$$

En conséquence, les individus m_1 et m_2 ont conservé l'orientation normale mais ont perdu l'orientation dans le plan lors de la transformation martensitique. En plus de la diffraction des deux domaines de macle présents au sein de l'îlot, nous constatons la présence d'une tache de diffraction de type 020 entre les nœuds 002_{m2} et 002_{m1} . Cette tache de diffraction appartient à une rangée réciproque perpendiculaire aux directions $[100]^*_{m1}$ et $[100]^*_{m2}$. Cette rangée est générée par un troisième domaine de zircon monoclinique dont l'axe de zone $[100]_{m3}$ ou $[001]_{m3}$ est désorienté par rapport à $[010]_{m1,m2}$ de $9,2^\circ$. Ce domaine m_3 est enterré au cœur de l'îlot par un système de macle en V décrit dans le Chapitre III (domaines de type A_i). Compte tenu de cette forte désorientation, seule la rangée $[010]^*_{m3}$ est visible sur le diagramme de diffraction (Figure IV-2). Cette rangée est strictement parallèle à $[\bar{1}10\bar{2}]^*_{sa}$, ce qui indique que l'orientation dans le plan a été conservée entre zircon monoclinique et alumine au cours de la transformation martensitique. Ces observations confortent celles du chapitre III : l'individu de macle situé à l'accolement avec le substrat et conserve donc à la fois l'orientation normale (cf. Chapitre III) et l'orientation dans le plan durant la transition de phase. L'influence de la relation d'hétéroépitaxie sur la transformation martensitique sera abordée dans la discussion ultérieurement. Les relations d'orientation entre

les différents individus de macle m_1 , m_2 et m_3 et le substrat sont représentés dans Tableau IV-1.

<i>Type d'orientation</i>	<i>Relations d'orientation</i>	
Normale	$(0\bar{1}0)_{m1} // (11\bar{2}0)$	
	$(010)_{m2} // (11\bar{2}0)$	
	$(100)_{m3}$ ou $(001)_{m3} // (11\bar{2}0)$	
Dans le plan	$(001)_{m1} \sim // (\bar{1}10\bar{2})$	$\sim 9,2^\circ$
	$(001)_{m2} \sim // (\bar{1}10\bar{2})$	$\sim 9,2^\circ$
	$(010)_{m3} // (\bar{1}10\bar{2})$	

Tableau IV-1. Relations d'hétéroépitaxie entre les individus de macle m_1 , m_2 et m_3 de l'îlot de zircone monoclinique et le substrat d'alumine.

A partir des relations cristallographiques de l'individu m_3 qui est à l'accolement avec le substrat, nous pouvons remonter à l'orientation de l'îlot quadratique avant transformation :

$$\begin{array}{l}
 O_1 \left\{ \begin{array}{l} \{100\}_Q // (11\bar{2}0)_{sa} \\ \{010\}_Q // (\bar{1}10\bar{2})_{sa} \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad O_2 \left\{ \begin{array}{l} \{100\}_Q // (11\bar{2}0)_{sa} \\ (001)_Q // (\bar{1}10\bar{2})_{sa} \end{array} \right. \\
 \\
 \text{ou} \quad O_3 \left\{ \begin{array}{l} (001)_Q // (11\bar{2}0)_{sa} \\ \{100\}_Q // (\bar{1}10\bar{2})_{sa} \end{array} \right.
 \end{array}$$

B. Deuxième variante d'orientation principale «OR2_(h00)»

La Figure IV-3 montre une couche quasi-continue de zirconium où les îlots plats sont majoritaires. Cette couche est obtenue à partir d'un échantillon d'épaisseur initiale de 90 nm. Au centre de la vue générale (Figure IV-3) on relève la présence d'un îlot de grande taille (voir flèche). Il semble formé de 3 domaines (A, B, C). Avec les îlots adjacents, il présente des joints de grains dont la concavité est tournée vers son centre. Ceci témoigne d'une très forte propension à se développer préférentiellement aux dépens de ses voisins.

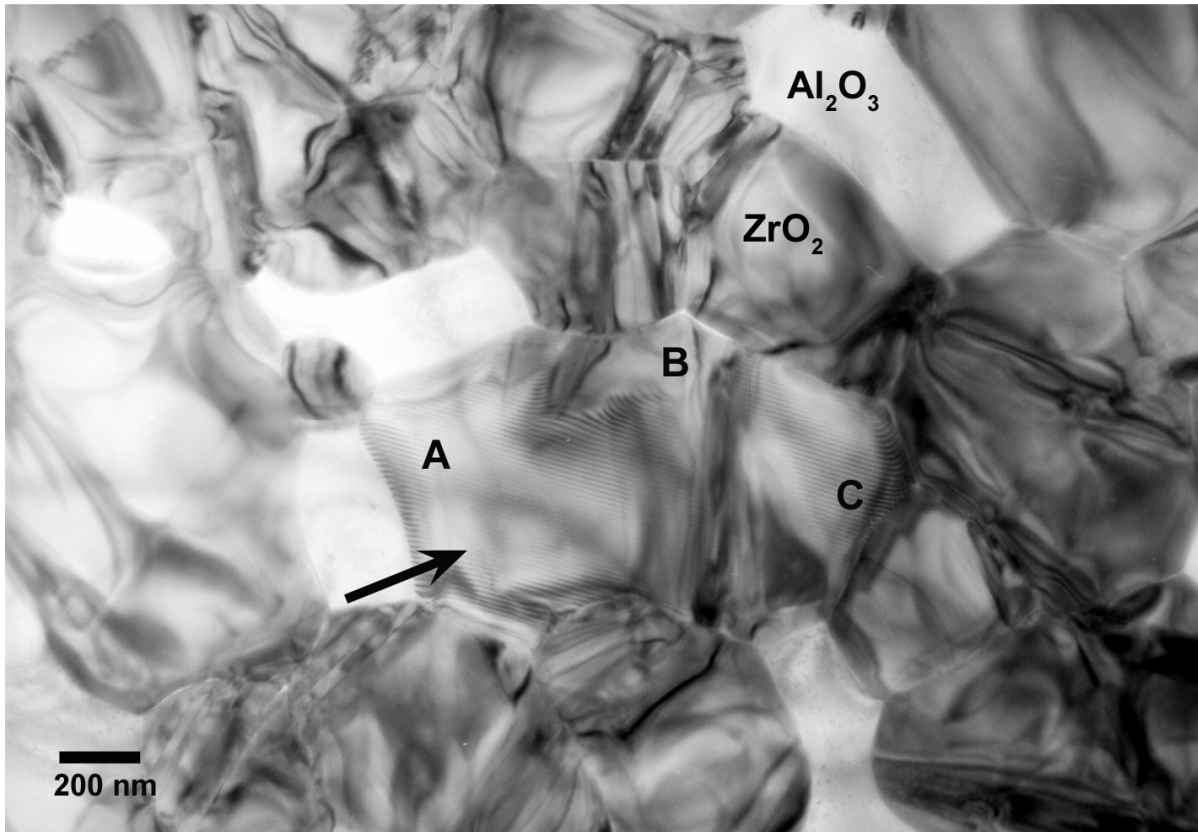
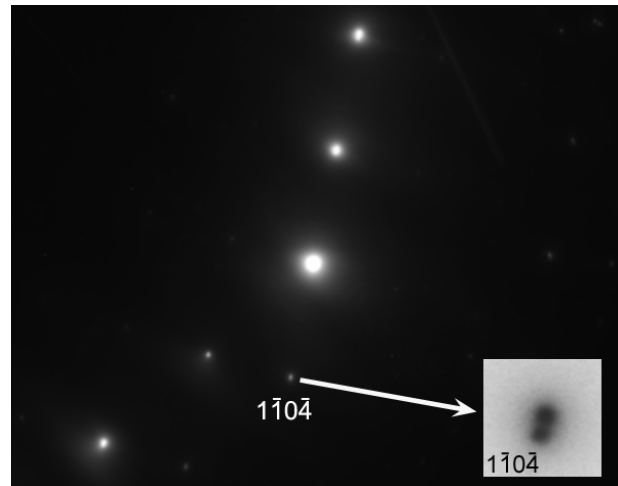


Figure IV-3. Vue générale d'une couche quasi-continue ($e_i = 70$ nm ; 1 h / 1500 °C).

Cet îlot présente des franges de moiré parallèles qui attestent d'une forte relation d'orientation avec le substrat. Le diagramme de diffraction associé à cette image (Figure IV-4.a) montre que ce moiré parallèle est obtenu par interférence entre $\vec{g}(1\bar{1}0\bar{4})_{sa}$ d'une part et $\vec{g}(200)_{ZrO_2}$, $\vec{g}(020)_{ZrO_2}$ ou $\vec{g}(002)_{ZrO_2}$ d'autre part. L'image en champ sombre obtenue après sélection de ces deux taches de diffraction (voir zone agrandie dans la Figure IV-4.a) montre la finesse de ce moiré (Figure IV-4.b) dont la périodicité peut-être mise à profit pour préciser la nature exacte des plans de zirconium impliqués dans la formation des franges d'interférence.

(a)
Cliché de diffraction en sélection d'aire du
substrat et de l'îlot.

Tilt X = 0,0 *Tilt Y = + 7,0*



(b)

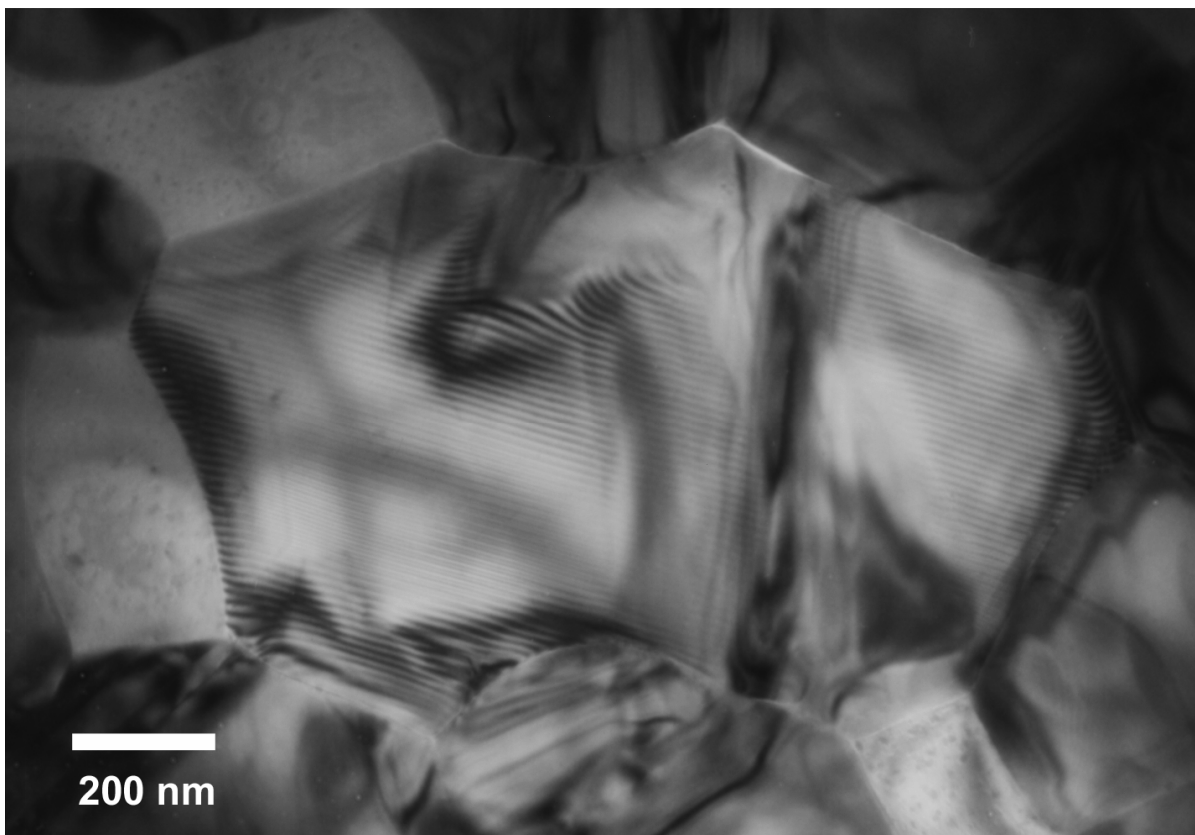


Figure IV-4. Micrographie en champ sombre de l'îlot (cf. flèche Figure IV-3) réalisé à partir du doublet de taches mis en évidence ci-dessus. Le moiré parallèle est une image d'interférence engendré par le plan $(1\bar{1}0\bar{4})_{sa}$ d'une part et $(020)_m$ d'autre part.

Après numérisation des négatifs au moyen d'une caméra CCD, la périodicité D du moiré a été mesurée, à l'aide du logiciel CRISP¹⁹⁰, en analysant la distribution des intensités dans l'image le long d'une ligne perpendiculaire aux franges d'interférence. La valeur de D mesurée est égale à $120 \pm 10 \text{ \AA}$. Les périodicités théoriques correspondant aux différentes

familles de plans de la zirconne susceptibles d'être impliquées dans la formation de ce moiré $\{\vec{g}(200)_m, \vec{g}(020)_m \text{ ou } \vec{g}(002)_m\}$ ont été calculées à partir de la relation (23) (cf. II.4.3.3). Les résultats sont reportés dans le Tableau IV-2. Ils montrent que les plans $(200)_m$ ne peuvent en aucun cas participer à la formation de ce moiré. Cependant, si les valeurs expérimentales établies à partir de l'image ($D = 120 \pm 10 \text{ \AA}$) semblent désigner $(020)_m$ comme la solution la plus probable, il n'est pas possible d'exclure totalement l'hypothèse de $(002)_m$. En effet, les valeurs portées dans le Tableau IV-2 sont calculées largement tributaire du choix de la fiches JCPDS (voir fin de ce manuscrit : fiche d_{hkl} de la zirconne monoclinique) utilisées pour l'établissement de ces valeurs théoriques.

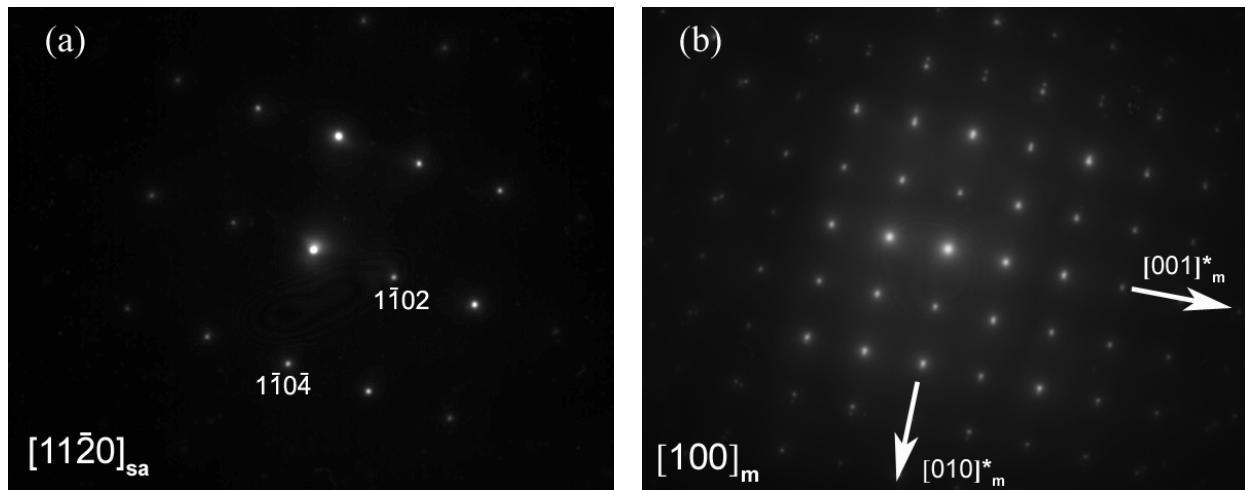
Plan $(2h_1 2k_1 2l_1)_m$	$(200)_m$	$(020)_m$	$(002)_m$
D (Å)	584,04	130,72	93,74

Tableau IV-2. Valeurs théoriques de la périodicité du moiré D généré par le plan $(1\bar{1}0\bar{4})_{sa}$ de l'alumine et l'un des plans $\{(200)_m, (020)_m \text{ ou } (002)_m\}$ de la zirconne monoclinique.

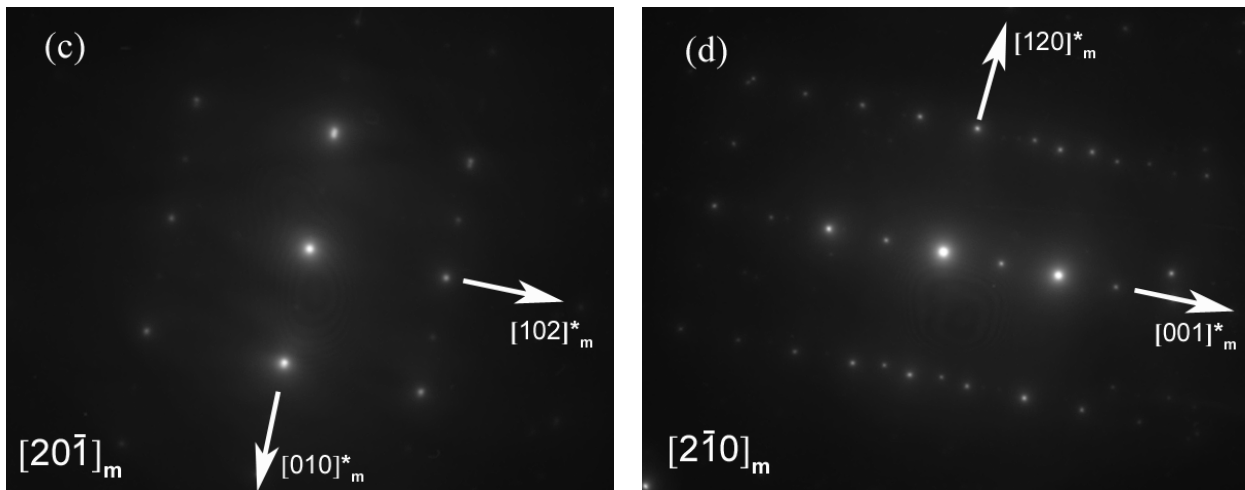
Une expérience de diffraction complémentaire a donc été réalisée afin de lever cette indétermination. Partant du substrat orienté selon l'axe de zone $[11\bar{2}0]$ (Figure IV-5.a), une rotation de $9,2^\circ$ autour de la rangée commune $[1\bar{1}0\bar{4}]^*$ permet d'obtenir un diagramme de diffraction carré du cristal de zirconne (Figure IV-5.b). Les rangées principales de ce diagramme de diffraction ont été identifiées par des rotations (R_1 et R_2 : c et d). Cette exploration du réseau réciproque permet de définir la relation d'hétéroépitaxie normale et dans le plan de cet îlot de zirconne sur le substrat (cf. Tableau IV-3).

<i>Type d'orientation</i>	<i>Relations d'orientation</i>
Normale	$(100)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$
Dans le plan	$(020)_m // (1\bar{1}0\bar{4})_{sa}$

Tableau IV-3. Relations d'hétéroépitaxie entre l'îlot de zirconne monoclinique et le substrat d'alumine.



$Tilt X = - 0,8$ $Tilt Y = + 4,2$ $\leftarrow \Delta Tilt = 9,2^\circ \rightarrow$ $Tilt X = - 8,9$ $Tilt Y = - 0,2$



R_1 : Rotation autour de la direction $[010]^*_m$. R_2 : Rotation autour de la direction $[001]^*_m$.

$Tilt X = - 28,2$ $Tilt Y = - 16,8$

$Tilt X = - 23,6$ $Tilt Y = + 22,9$

Figure IV-5. Diagrammes de diffraction des électrons obtenus par sélection d'aire sur : le substrat seul selon $[11\bar{2}0]_{sa}$ (a) et l'îlot de zirconie selon $[010]_m$ (b), $[20\bar{1}]_m$ (c) et $[2\bar{1}0]_m$ (d).

La régularité du moiré parallèle au sein des domaines A et C du cristal (Figure IV-4) atteste d'une parfaite continuité structurale au sein de l'interface entre les deux familles de plan $(020)_m$ et $(1\bar{1}0\bar{4})_{sa}$. Cette continuité structurale qui prévalait lors de l'orientation de la phase quadratique a été parfaitement préservée lors de la transition de phase. A partir de la relation d'hétéroépitaxie que nous venons d'établir nous pouvons déduire l'orientation originelle de l'îlot quadratique :

$$\begin{array}{l}
O_1 \left\{ \begin{array}{l} \{100\}_Q // (11\bar{2}0)_{sa} \\ \{010\}_Q // (1\bar{1}0\bar{4})_{sa} \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad O_2 \left\{ \begin{array}{l} \{100\}_Q // (11\bar{2}0)_{sa} \\ (001)_Q // (1\bar{1}0\bar{4})_{sa} \end{array} \right. \\
\text{Ou} \quad O_3 \left\{ \begin{array}{l} (001)_Q // (11\bar{2}0)_{sa} \\ \{100\}_Q // (1\bar{1}0\bar{4})_{sa} \end{array} \right.
\end{array}$$

Les deux variantes que nous venons de présenter constituent les variantes principales observées sur un certain nombre d'îlots étudiés. Elles ne concernent cependant qu'un pourcentage restreint d'îlots et la plupart du temps, les îlots de zircon ne sont pas orientés dans le plan ou présentent des orientations complexes mettant en jeu des plans d'indice hkl élevés dans l'établissement de la maille de coïncidence. Par ailleurs, bien que l'inventaire présenté ne soit pas exhaustif, d'autres orientations minoritaires dénommées variantes secondaires ont également été mises en évidence. Elles font l'objet de l'annexe 1.

IV.3 DETERMINATION DES RELATIONS D'EPITAXIE DANS LE PLAN POUR LES ILOTS hhh

La détermination de l'orientation dans le plan à partir des vues planes pouvait poser un problème compte tenu de l'épaisseur assez importante de ces îlots. Pour limiter la taille des îlots hhh nous avons réalisé des échantillons pour lesquels l'épaisseur initiale de la couche mince était comprise entre 20 et 70 nm.

A. Etude des relations d'orientation de la phase monoclinique

1. Variante $ORI_{(hhh)-m}$

La Figure IV-6 montre un îlot de type hhh présentant de nombreux domaines de macles dont l'épaisseur diffère (m_1 et m_2). Comme les îlots h00, les îlots hhh ne présentent en général qu'une seule direction de plans de macle. Le cliché de diffraction en sélection d'aire de l'îlot (Figure IV-7.c) révèle qu'il s'agit de macles de type $(0\bar{1}1)_m$.

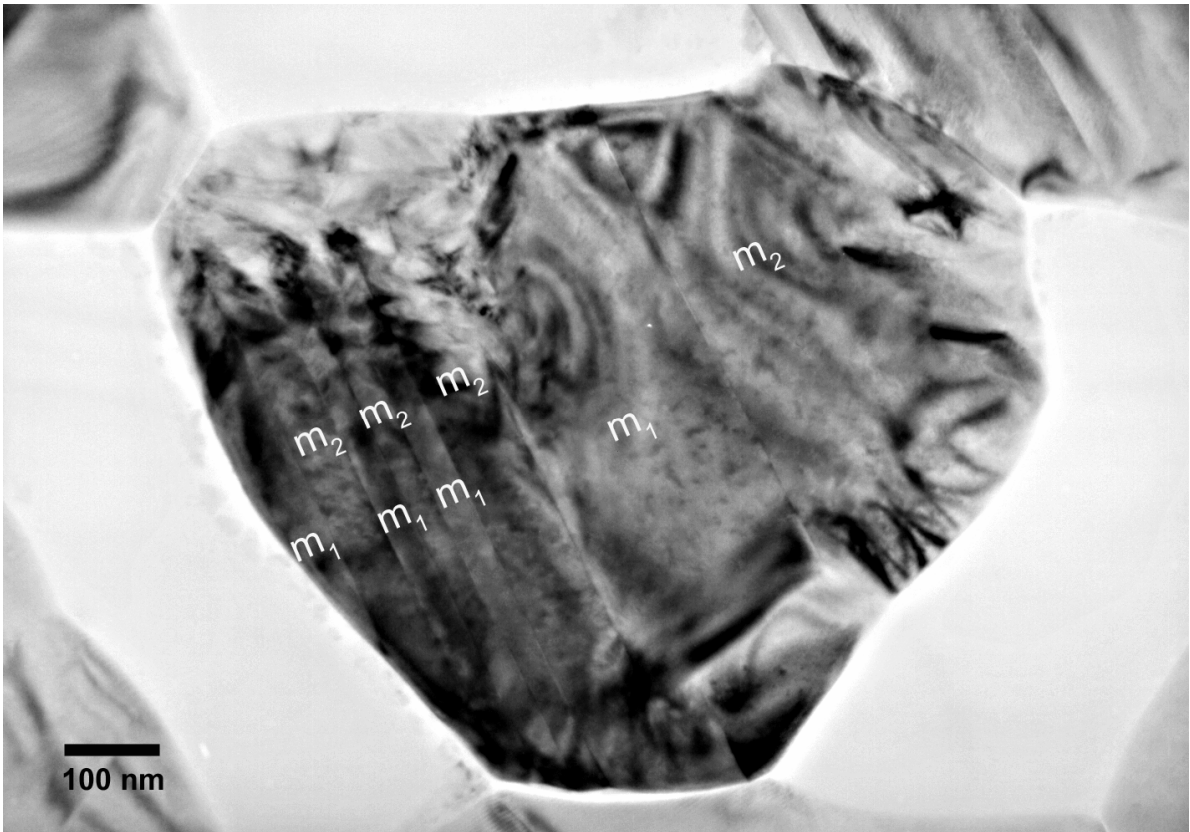
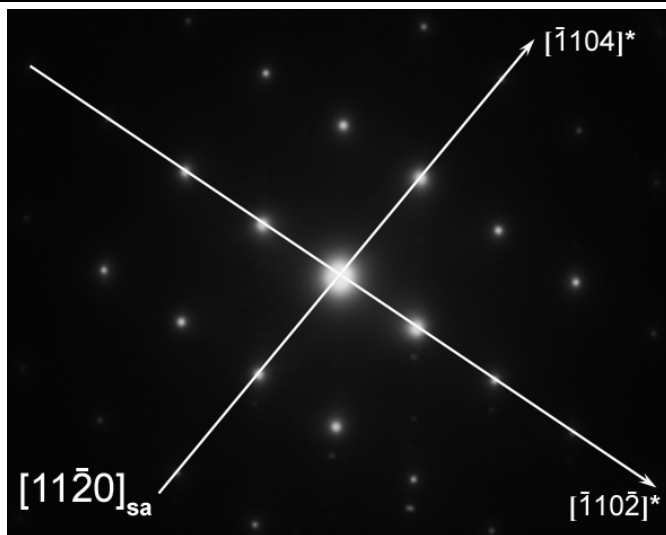


Figure IV-6. Micrographie en champ clair d'un îlot hhh de la variante OR1_(hhh) présentant des domaines de macles.

Afin d'étudier l'orientation de cet îlot par rapport au substrat d'alumine nous avons tout d'abord orienté ce dernier selon son axe de zone $[11\bar{2}0]_{sa}$ (Figure IV-7.a). Pour cette même orientation (Tilt X = - 5,8 et Tilt Y = + 6,5) nous avons enregistré conjointement le cliché de diffraction de l'îlot et du substrat (Figure IV-7.b). La zircone ne paraît pas orientée selon un axe de zone d'indices u, v, w simples. Nous avons alors recherché l'orientation de l'îlot de zircone selon les axes de zone $[\bar{1}11]_{m1}$ et $[1\bar{1}\bar{1}]_{m2}$ (Figure IV-7.b) relatifs aux deux variantes de macle m_1 et m_2 (Figure IV-6). La désorientation mesurée au moyen de la platine goniométrique entre ces deux directions et la direction $[11\bar{2}0]_{sa}$ est de $4,6^\circ$. Cet écart angulaire correspond à l'angle théorique ($\theta = 4,29^\circ$) entre la normale au plan $(\bar{1}11)_m$ et la direction $[\bar{1}11]_m$ (Tableau IV-4). Nous avons déduit la relation normale suivante :

$$[\bar{1}11]_{m1} // [1\bar{1}\bar{1}]_{m2} \sim // [11\bar{2}0]_{sa} \quad \sim 4,29^\circ$$

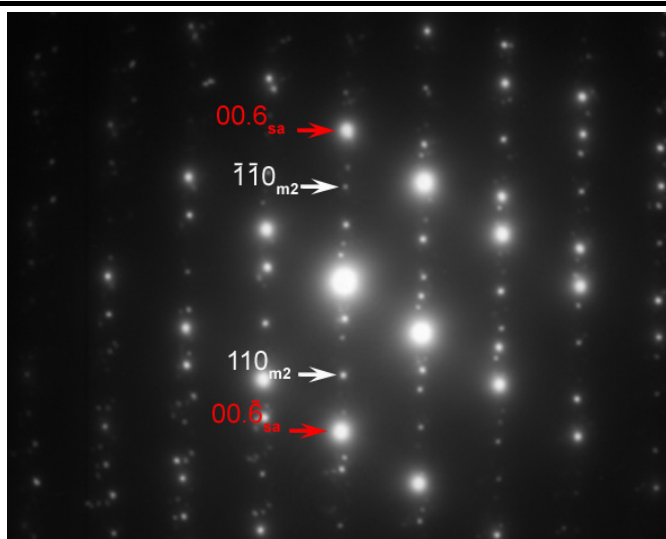
Soit $(\bar{1}11)_{m1} // (1\bar{1}\bar{1})_{m2} // (11\bar{2}0)_{sa}$



(a)

Cliché de diffraction en sélection d'aire du substrat seul.

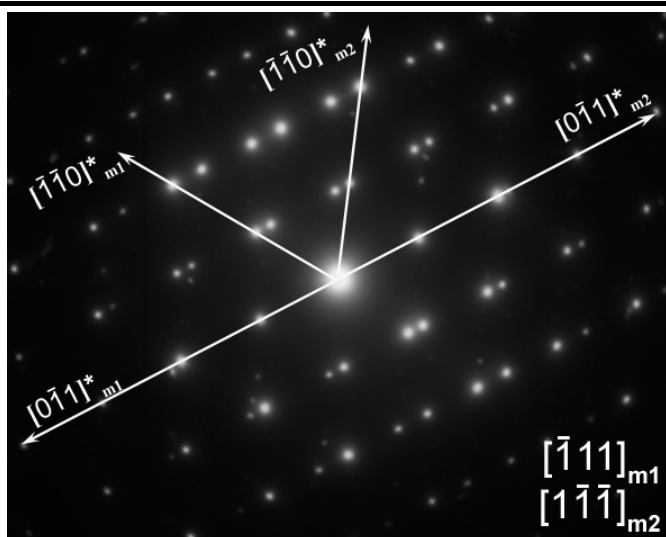
Tilt X = - 5,8 *Tilt Y* = + 6,5



(b)

Cliché de diffraction en sélection d'aire de l'îlot montrant une diffraction multiple alignée selon la direction $[0001]^*$.

Tilt X = - 5,8 *Tilt Y* = + 6,5



(c)

Cliché de diffraction en sélection d'aire de l'îlot mettant en évidence la présence de macles de type $(0\bar{1}1)$.

Tilt X = - 4,3 *Tilt Y* = +10,9

Figure IV-7. Etude par diffraction électronique en aire sélectionnée de l'orientation d'un îlot monoclinique de type hhh.

	Direction 1	Direction 2	θ (°)
ZrO _{2-m}	[111] _m	N _{(111)_m}	4,92
	$\bar{1}\bar{1}1$ _m	N _{($\bar{1}\bar{1}1$)_m}	4,29
	$1\bar{1}\bar{1}$ _m	N _{($1\bar{1}\bar{1}$)_m}	4,33
	$11\bar{1}$ _m	N _{($11\bar{1}$)_m}	5,60
ZrO _{2-Q}	[111] _Q	N _{(111)_Q}	1,46
	$\bar{1}\bar{1}1$ _Q	N _{($\bar{1}\bar{1}1$)_Q}	1,46
Al ₂ O ₃	$[11\bar{2}0]$ _Q	N _($11\bar{2}0$)	0

Tableau IV-4. Etablissement des angles de basculement entre la normale au plan (hkl), N_{hkl}, et la direction [hkl] pour la zircone et l'alumine.

La relation dans le plan a ensuite été établie à partir de la Figure IV-7.b. Le diagramme de diffraction obtenu conjointement sur l'îlot et le substrat montre un alignement de taches de diffraction selon la direction [0001]_{sa}*. Les plans ($\bar{1}\bar{1}0$)_{m2} de l'îlot de zircone sont parallèles aux plans (0001)_{sa} du substrat de saphir. La plupart des autres taches présentes sont produites par un phénomène de double diffraction entre la zircone et l'alumine mettant en jeu $\bar{g}(\bar{1}\bar{1}0)$ _{m2} et $\bar{g}(0001)$ _{sa}. En conséquence l'orientation dans le plan pour l'individu m₂ peut être établie selon :

$$(\bar{1}\bar{1}0)_{m2} // (0001)_{sa}$$

En revanche à partir du diagramme de diffraction en aire sélectionnée (Figure IV-7.b) aucune orientation simple n'a pu être mise en évidence entre le substrat et l'individu de macle m₁. Nous avons donc entrepris de chercher une possible orientation au moyen de la projection stéréographique (Figure IV-8).

La Figure IV-8.a représente les pôles des plans de l'alumine vus sous la direction [11 $\bar{2}$ 0]. La projection est orientée dans le plan conformément aux diagrammes de diffraction faisant l'objet de la Figure IV-7.a et b. La projection stéréographique de l'individu m₂ est ensuite orientée de façon à exprimer la relation mise en évidence dans le diagramme de diffraction de la Figure IV-8.b à savoir ($\bar{1}\bar{1}0$)_{m2} // (0001)_{sa}. Enfin, la projection stéréographique de l'individu m₁ est orientée dans le plan en respectant l'orientation cristallographique mise en évidence par la Figure IV-7.c, à savoir :

$$[\bar{1}11]_{m1} // [1\bar{1}\bar{1}]_{m2} \text{ et } (01\bar{1})_{m1} // (0\bar{1}1)_{m2}$$

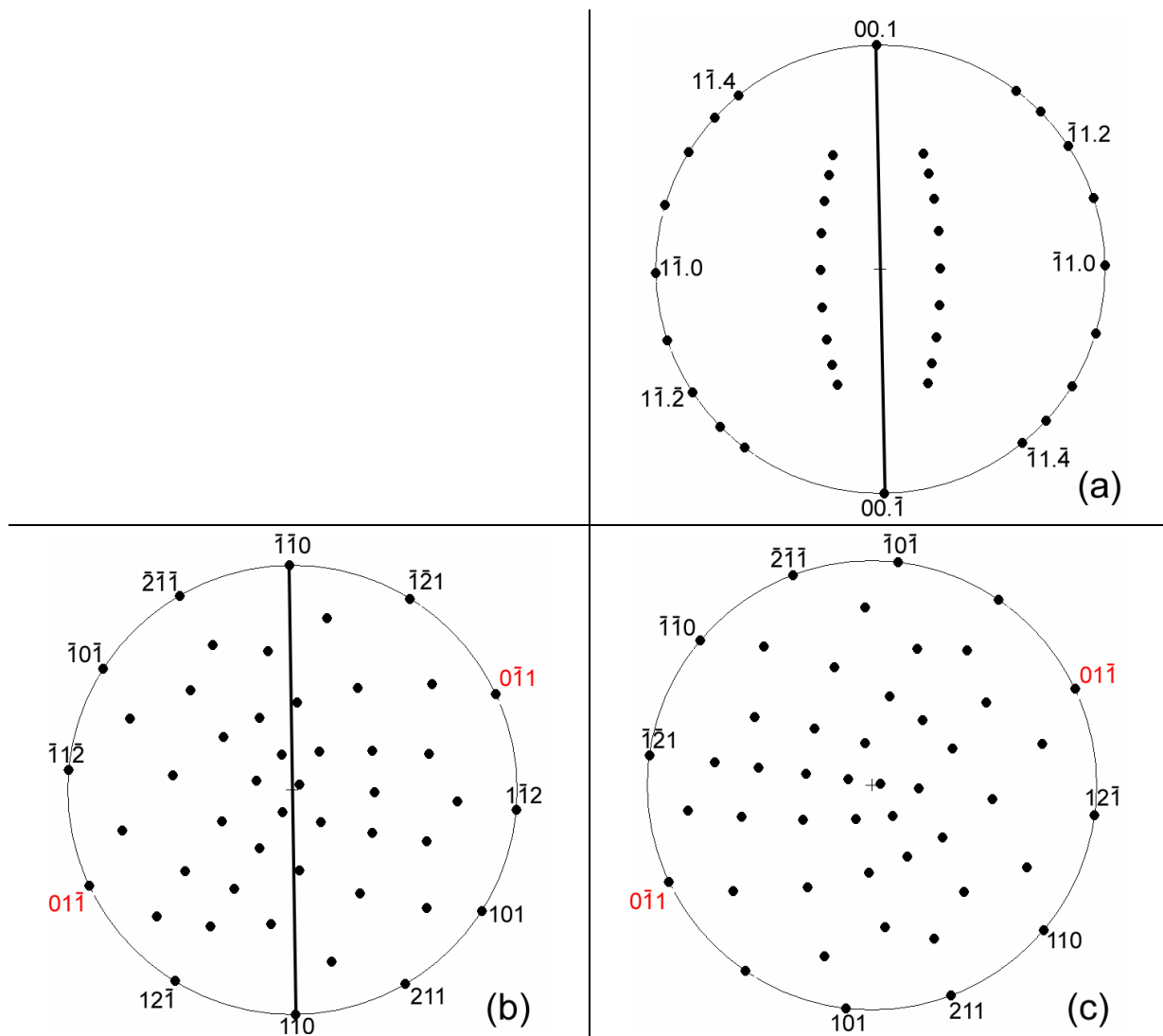


Figure IV-8. Projection stéréographique du substrat (a) et des deux domaines de macles de la zirconne m_2 (b) et m_1 (c) selon l'orientation $OR1_{-(hh)}$.

En comparant la projection stéréographique de l'individu m_1 et celle du substrat sur un canevas de Wulf, aucune relation d'orientation simple ne peut être mise en évidence entre ces deux cristaux. Cet îlot $\{111\}$ présente donc deux individus de macle à l'accolement avec le substrat et seul l'un d'eux parvient à conserver l'orientation dans le plan héritée de la zirconne quadratique. On notera également que cet individu m_2 est celui qui présente les domaines de plus grande taille. Pour l'autre individu l'orientation dans le plan est perdue. L'orientation $OR1_{-(hh)}$ peut donc être établie comme suit :

$$\text{Orientation normale : } [\bar{1}11]_{m1} // [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{m2} \sim // [11\bar{2}0]_{sa} \quad \sim 4,29^\circ$$

$$\text{Soit } (\bar{1}11)_{m1} // (1\bar{1}\bar{1})_{m2} // (11\bar{2}0)_{sa}$$

orientation dans le plan : $(\bar{1}\bar{1}0)_{m2} // (0001)_{sa}$

La conservation de l'orientation normale dans les îlots monocliniques pose cependant question. En effet, contrairement aux îlots $h00$ pour lesquels les plans communs étaient invariants au cours de la transformation martensitique, les plans $\{111\}$ devraient subir une désorientation lors du changement de symétrie cristalline (Figure IV-9). Même si la valeur exacte de cette désorientation dépend de la variante de transformation martensitique (V_i , V_{ii} , V_{iii} ou V_{iv}), elle est dans tous les cas peu différente de $3,8^\circ$. Une telle désorientation n'a cependant pas été mise en évidence pour l'îlot étudié, car elle aurait eu pour effet de minorer ou de majorer de façon significative la désorientation attendue de $4,9^\circ$ entre $[\bar{1}11]$ et $[11\bar{2}0]_{sa}$ (cf. Figure IV-4).

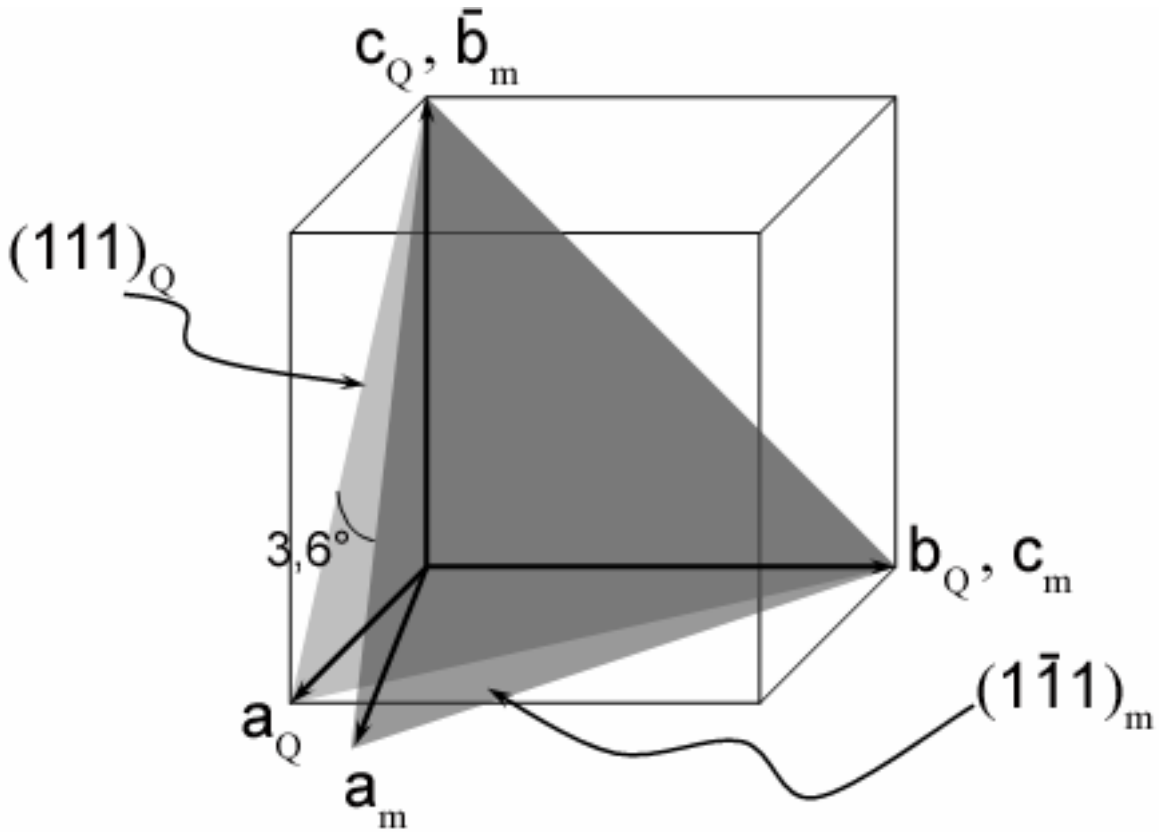


Figure IV-9. Représentation schématique des plans $(111)_Q$ et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_m$ d'après une transformation martensitique de type V_{iv} dans la zircon.

Notons cependant qu'une telle affirmation ne repose que sur la mesure de désorientation entre les axes de zone des diagrammes de diffraction de l'alumine et de la zircon. La précision avec laquelle ces mesures peuvent être effectuées ne peut garantir un tel résultat pour les raisons suivantes :

- la précision mécanique de la platine goniométrique de l'ordre de quelques dixièmes de degrés n'est pas suffisante ;
- les phénomènes de relaxation de contraintes entre îlot et substrat qui se produisent au cours de l'amincissement peuvent entacher le résultat ;
- les diagrammes de diffraction de la zirconne sont obtenus sur des cristaux épais et sont en conséquence difficiles à centrer.

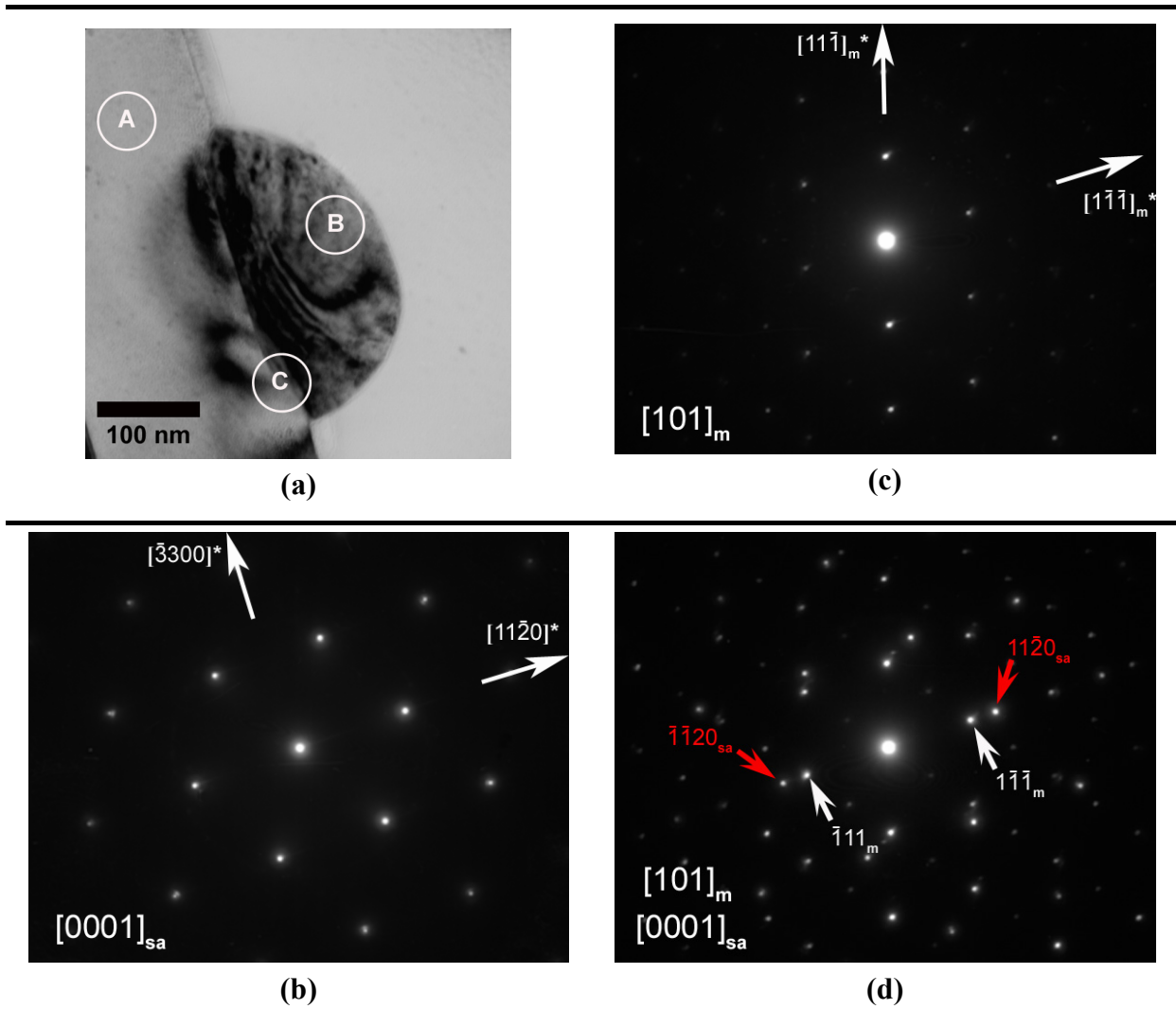


Figure IV-10. Mise en évidence de la relation d'hétéroépitaxie d'un îlot hhh en section transverse :

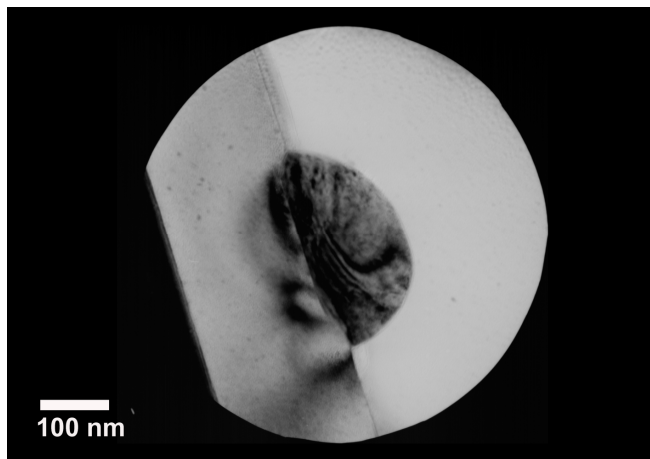
- a- vue générale de l'îlot ;
- b- diagramme de diffraction obtenu en aire sélectionnée sur le substrat (région A) ;
- c- diagramme de diffraction obtenu en aire sélectionnée sur l'îlot (région B) ;
- d- diagramme de diffraction obtenu en aire sélectionnée sur l'interface îlot/substrat (région C).

Pour toutes ces raisons, nous avons décidé d'analyser finement la relation normale à partir d'échantillons en section transverse. La Figure IV-10.a représente un îlot hhh orienté selon $OR1_{(hhh)}$. Le diagramme de diffraction obtenu par sélection d'aire au niveau de l'interface (Figure IV-11.c) démontre que les plans $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ de la zircone monoclinique sont bien strictement parallèles aux plans $(11\bar{2}0)$ du saphir. Ici encore l'orientation est du même type que celle de $OR1_{hhh}$ à savoir :

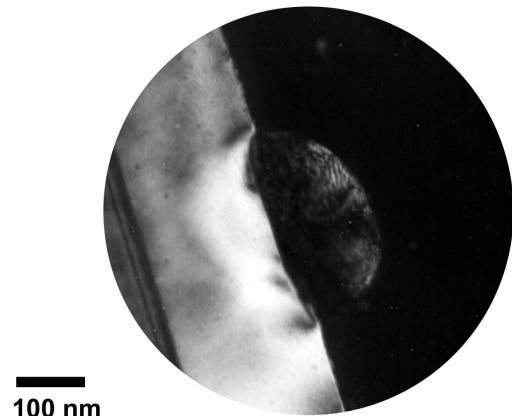
orientation normale $(\bar{1}11)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$;

orientation dans le plan $[101]_m // [0001]_{sa}$.

Le champ sombre réalisé par la sélection du doublet $\vec{g}(\bar{1}11)_m$ et $\vec{g}(\bar{1}\bar{1}20)_{sa}$ illustre la déformation élastique au sein du substrat inhérente à la relation d'épitaxie.

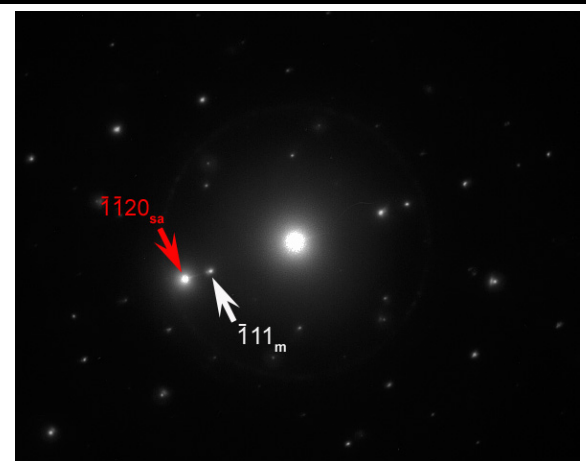


(a)



(b)

Figure IV-11. Etude de l'orientation normale et dans le plan d'un îlot de type hhh. **a-** champ clair ; **b-** champ sombre ; **c-** cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée sur l'interface îlot substrat indiquant les deux réflexions utilisées pour la réalisation du champ sombre.



(c)

2. Variante $OR2_{(hhh)-m}$

La Figure IV-12 montre un îlot de type hhh au sein duquel nous relevons la présence de macles de type (110). Un moiré parallèle atteste d'une relation d'orientation dans le plan avec le substrat.

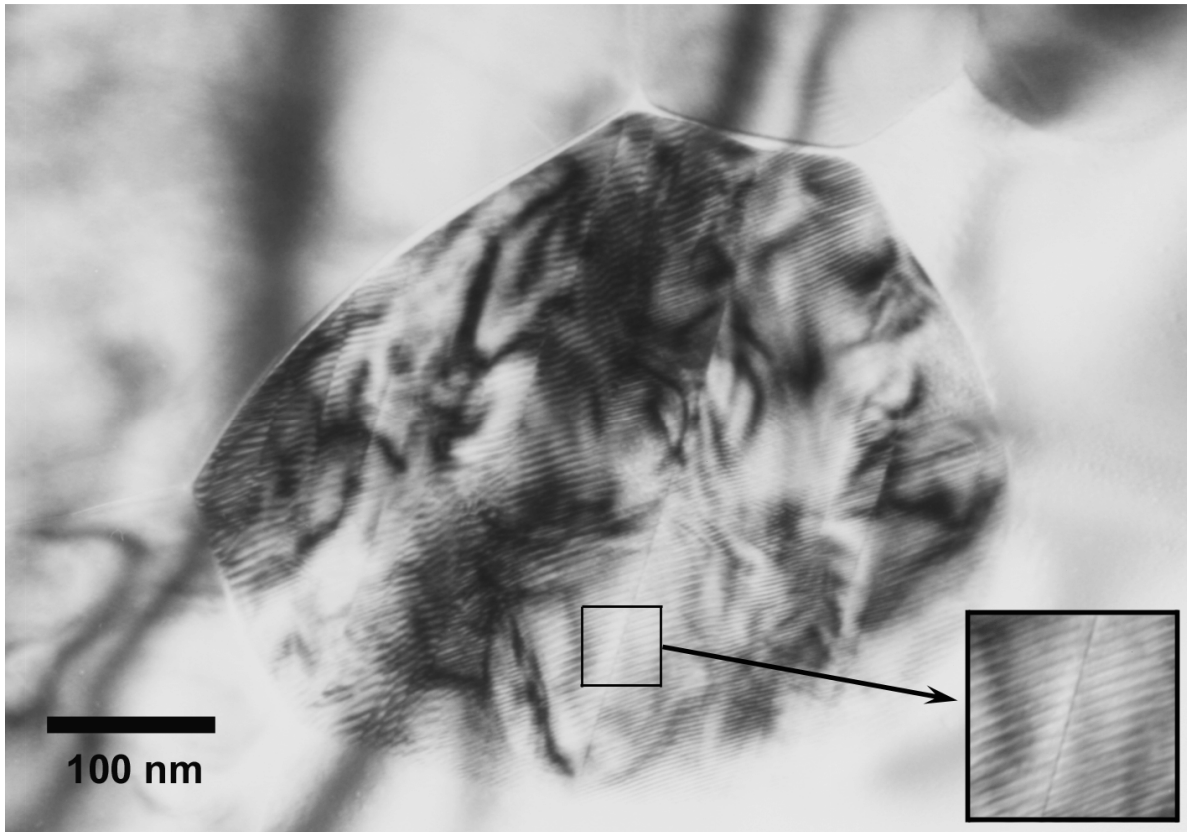
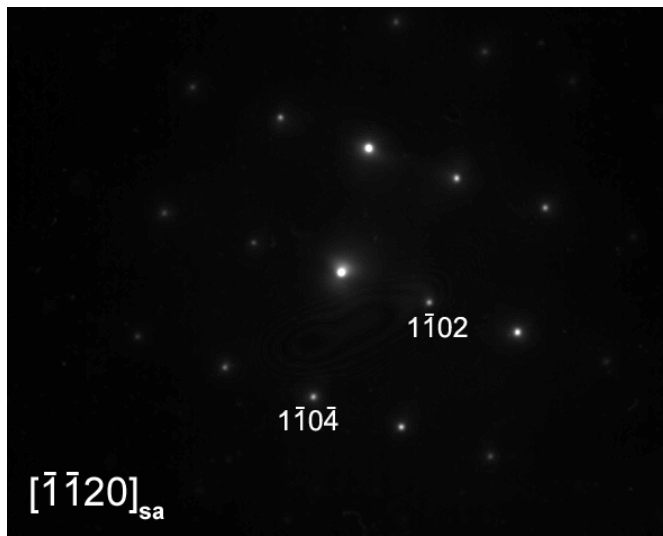


Figure IV-12. Champ clair montrant la présence d'un moiré parallèle au sein d'un îlot hhh.

L'orientation normale de l'îlot a été obtenue en basculant la platine goniométrique de façon à obtenir les axes de zone $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{m1}$ et $[1\bar{1}\bar{1}]_{m2}$ de la zircone. Comme précédemment, l'écart angulaire expérimental d'environ $4,2^\circ$ entre l'orientation $[1\bar{1}\bar{1}]_{m1}$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{m2}$ d'une part et $[11\bar{2}0]_{sa}$ d'autre part représente l'angle théorique ($4,33^\circ$) entre la normale au plan $(1\bar{1}\bar{1})_m$ et la direction $[1\bar{1}\bar{1}]_m$ (Tableau IV-4). L'orientation normale peut être donc établie comme suit :

$$(1\bar{1}\bar{1})_{m1} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{m2} // (11\bar{2}0)_{sa}$$

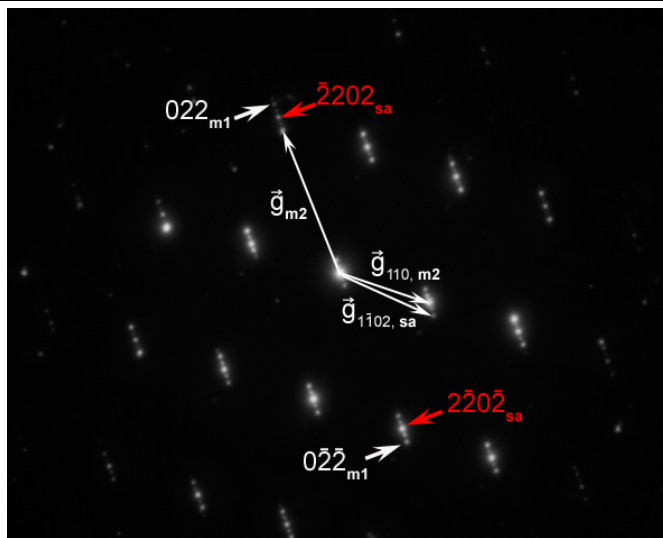
Comme nous venons de le signaler pour la variante $OR1_{(hhh)}$, les incertitudes portant sur l'établissement de la désorientation nous portent à considérer ce résultat avec circonspection car aucun îlot de la variante $OR2_{(hhh)}$ n'a été observé en section transverse.



(a)

Cliché de diffraction en sélection d'aire du substrat seul.

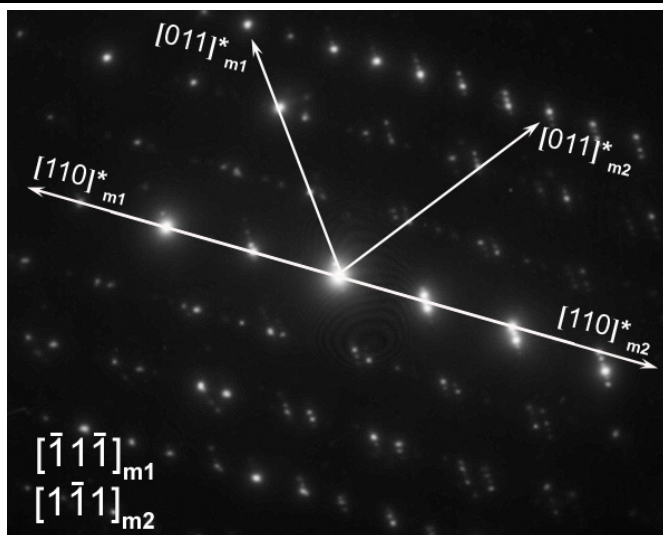
Tilt X = - 3,5 Tilt Y = + 8,3



(b)

Cliché de diffraction en sélection d'aire de l'îlot.

Tilt X = - 3,5 Tilt Y = + 8,3



(c)

Cliché de diffraction en sélection d'aire de l'îlot et du substrat.

Tilt X = - 1,5 Tilt Y = + 4,8

Figure IV-13. Etude par diffraction électronique en aire sélectionnée de l'orientation d'un îlot monoclinique hhh.

La relation dans le plan a été déterminée grâce au moiré parallèle. Les expériences de diffraction montrent qu'il est produit par interférence entre $\vec{g}(022)_{m1}$ et $\vec{g}(\bar{2}202)_{sa}$ (Figure IV-13.b). La longueur d'onde du moiré mesurée dans l'image ($D_{exp} = 35 \pm 4 \text{ \AA}$) coïncide avec celle calculée par la relation (23) : ($D = 31,12 \text{ \AA}$). L'orientation dans le plan est donc :

$$(011)_{m1} // (\bar{1}101)_{sa}$$

Ce résultat montre que l'individu m_1 conserve sa relation d'orientation dans le plan avec le substrat d'alumine au cours de la transformation martensitique et comme pour la variante OR1_(hhh), il serait aisé de montrer par projection stéréographique que l'individu m_2 la perd. La présence d'un moiré parallèle au sein de l'individu m_2 (cf. zoom dans la Figure IV-12) est alors inexplicée. En fait, le moiré présent dans l'individus m_2 résulte d'un effet combiné de diffraction double entre alumine et zircone et de diffraction multiple car il est produit par interférence entre :

$$\vec{g}(\bar{2}202)_{sa} \text{ et } \vec{g}_{m2} = \vec{g}(\bar{2}202)_{sa} + \vec{g}(1\bar{1}02)_{sa} - \vec{g}(110)_{m2} \text{ (cf. la Figure IV-13).}$$

Donc contrairement au premier moiré, il s'agit ici d'un moiré "dynamique" qui ne résulte pas d'un simple parallélisme entre deux familles de plan du substrat et de l'individu m_2 .

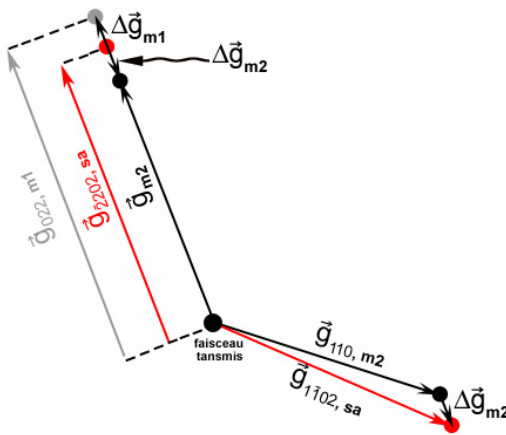


Figure IV-14. Représentation schématique de l'origine des deux moirés parallèles relative au deux domaine de macles.

De plus, les deux vecteurs d'onde à l'origine des moirés dans les individus m_1 et m_2 présentent des signes opposés ($\Delta\vec{g}_{m1} \approx -\Delta\vec{g}_{m2}$) : voir Figure IV-14) et c'est la raison pour laquelle les franges de moiré sont en opposition de phase de part et d'autre du défaut de macle (cf. zoom dans la Figure IV-12).

B. Etude des relations d'orientation de la phase quadratique

1. Variante $OR1_{(hhh)-Q}$ et $OR2_{(hhh)-Q}$

Des cristaux de symétrie quadratique sont fréquemment observés dans les échantillons de très faible épaisseur initiale ($e_i \approx 20 \text{ nm}$) recuits 50 h à 1500 °C. La Figure IV-15, montre trois îlots adjacents appartenant à ce type d'échantillon. Parmi eux, seul l'îlot C présente un défaut. L'étude de ce cristal par diffraction électronique montre qu'il s'agit d'un défaut plan ($\bar{1}01$) de type faute d'empilement et non d'un plan de macle. Les îlots nommés B et C possèdent rigoureusement la même orientation d'hétéroépitaxie avec le substrat et sont décrits par la variante d'orientation $OR1_{(hhh)-Q}$ à partir des résultats obtenus sur l'îlot B tandis que l'îlot A concerne la variante d'orientation $OR2_{(hhh)-Q}$. Après avoir orienté le substrat selon l'axe de zone $[11\bar{2}0]_{sa}$ (Figure IV-16.a) un léger basculement de la platine goniométrique d'environ 2° permet d'obtenir les axes de zone $[111]_Q$ des îlots (A) (Figure IV-16.b) et (B) (Figure IV-16.c). Cette désorientation est en parfaite adéquation avec l'angle théorique entre la normale au plan $(111)_Q$ et la direction $[111]_Q$, c'est-à-dire $1,4^\circ$ (Tableau IV-4). La relation normale pour ces deux variantes $OR2_{(hhh)-Q}$ et $OR3_{(hhh)-Q}$ est donc :

$$(111)_Q // (11\bar{2}0)_{sa}$$

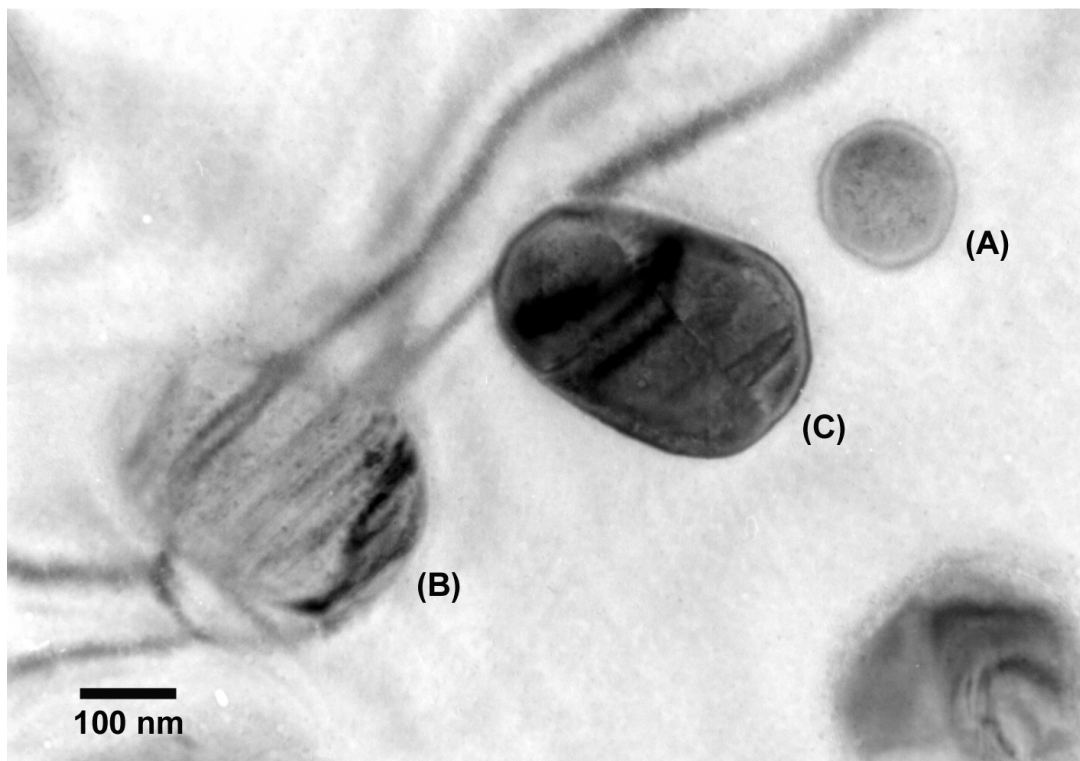


Figure IV-15. Vue générale en champ clair des îlots étudiés.

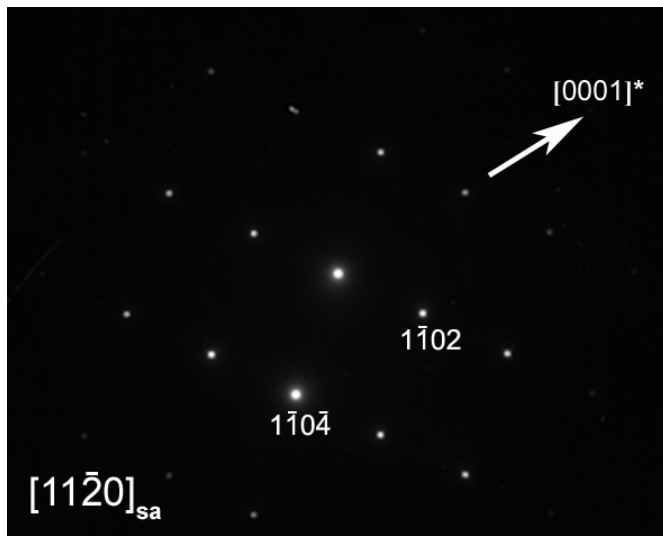
Les orientations dans le plan sont caractérisées à partir des diagrammes de diffraction en sélection d'aire qui permettent d'établir :

- que la rangée $[0001]_{sa}^* // [1\bar{1}0]_Q^*$ pour l'îlot A (variante $OR1_{(hhh)-Q}$: Figure IV-16.b) et qu'en conséquence $(0001)_{sa} // (1\bar{1}0)_Q$.
- que la rangée $[\bar{1}\bar{1}2]_Q^* // [\bar{1}104]_{sa}^*$ pour l'îlot B (variante $OR2_{(hhh)-Q}$: Figure IV-16.c) et en conséquence $(\bar{1}104)_{sa} // (\bar{1}\bar{1}2)_Q$;

Le Tableau IV-5 résume l'orientation de l'îlot (A), (B), (C).

<i>Ilots</i>		<i>Relations d'orientation</i>
(A)	Normale	$(111)_Q \sim // (11\bar{2}0)_{sa}$
	Dans le plan	$(1\bar{1}0)_Q // (0001)_{sa}$ soit $[11\bar{2}]_Q // [\bar{1}100]_{sa}$
(B) et (C)	Normale	$(111)_Q \sim // (11\bar{2}0)_{sa}$
	Dans le plan	$(\bar{1}\bar{1}2)_Q // (\bar{1}104)_{sa}$ soit $[1\bar{1}0]_Q // [2\bar{2}01]_{sa}$

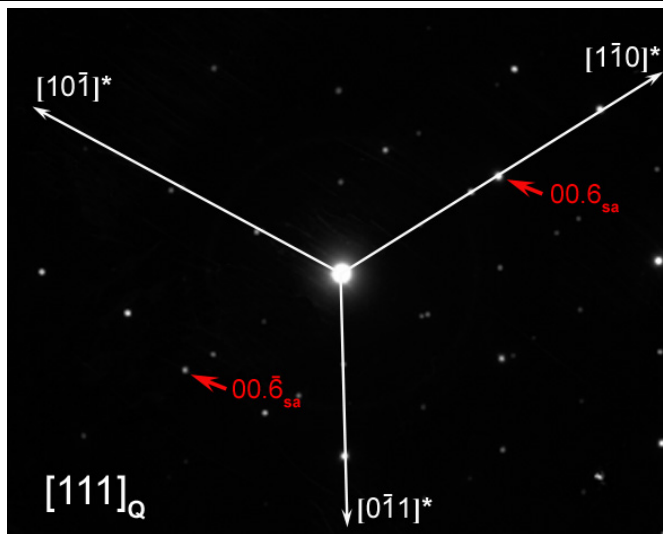
Tableau IV-5. Relations d'hétéroépitaxie entre l'îlot (A), (B) et (C) et le substrat. La relation entre plans et rangées est obtenue par l'équation (28).



(a)

Cliché de diffraction en sélection d'aire du substrat seul.

Tilt X = + 2,7 *Tilt Y* = + 0,3

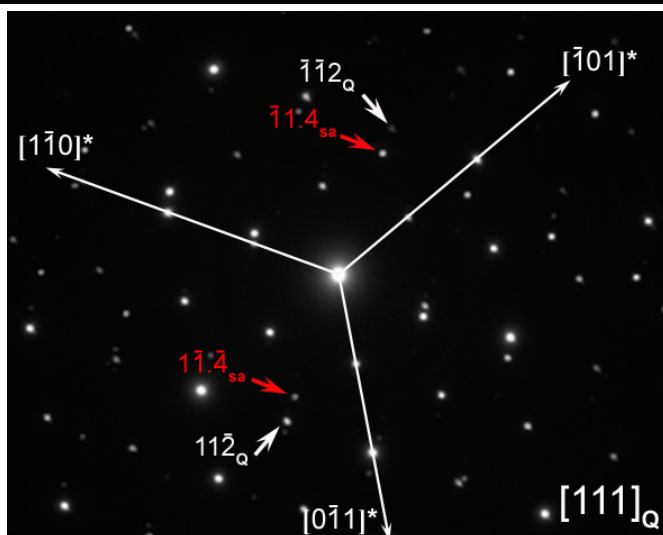


(b)

Cliché de diffraction en sélection d'aire de l'îlot (A).

Tilt X = - 4,1 *Tilt Y* = - 3,1

OR1_{(hhh)-Q}



(c)

Cliché de diffraction en sélection d'aire de l'îlot (B).

Tilt X = - 1,4 *Tilt Y* = - 3,3

OR1_{(hhh)-Q}

Figure IV-16. Etude par diffraction électronique en aire sélectionnée de l'orientation de l'îlot (A) et (B).

2. Variante $OR3_{(hhh)-Q}$

La Figure IV-17 représente un îlot quadratique issu d'un échantillon d'épaisseur $e_i = 20$ nm recuit 50h à 1500°C. La platine goniométrique a tout d'abord été orientée afin de centrer l'axe de zone $[11\bar{2}0]$ (Figure IV-18.a). Pour cette orientation, le cristal de zircon ne présente pas d'orientation simple, mais un alignement de taches de diffraction est observable dans la direction $[\bar{1}104]^*$ de l'alumine (Figure IV-18.b). Un léger basculement autour de cette direction permet de ramener l'axe de zone $[\bar{1}11]_Q$ (Figure IV-18.c).

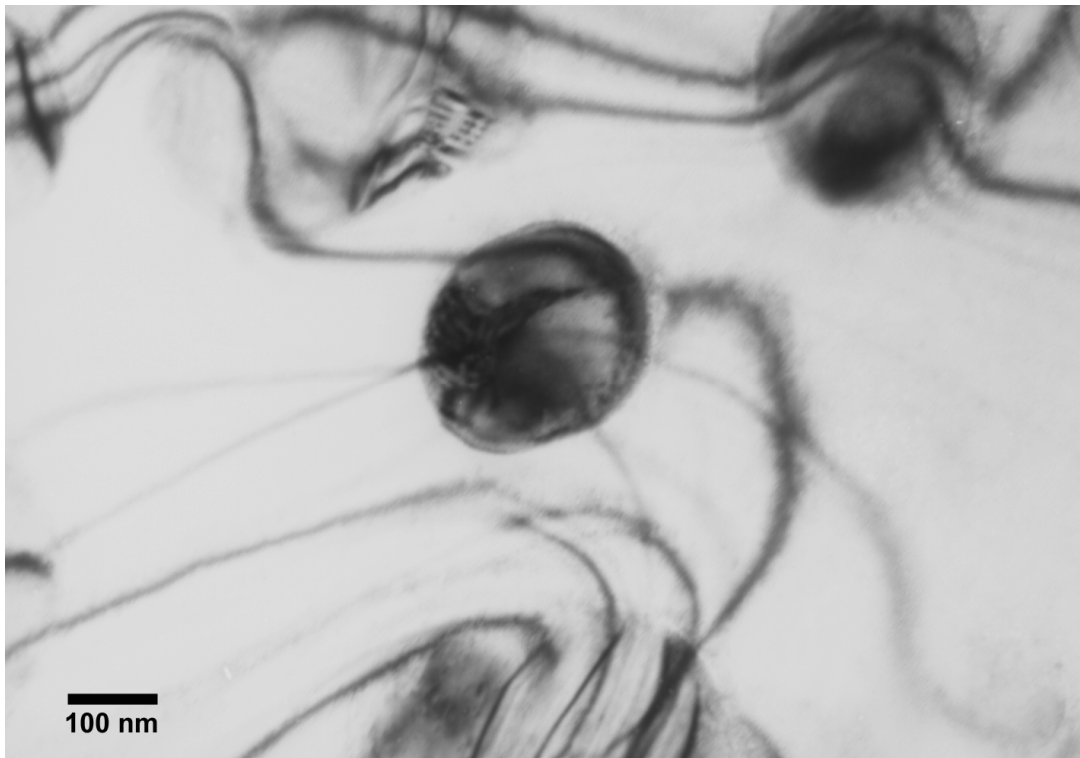


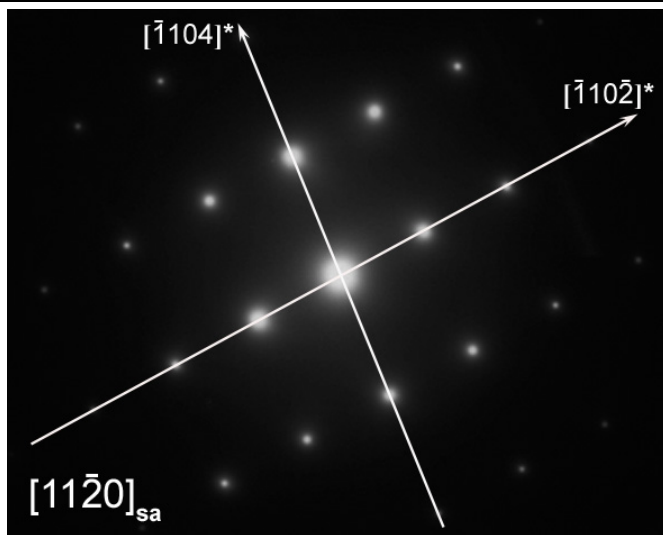
Figure IV-17. Micrographie en champ clair d'un îlot de type 111.

L'orientation dans le plan est obtenue à partir du diagramme de diffraction faisant l'objet de la Figure IV-18.c ou l'on relève que la rangée $[\bar{1}21]^*_Q$ est strictement parallèle à la direction $[1\bar{1}0\bar{4}]_{sa}$ du saphir, ce qui implique : $(\bar{1}21)_Q // (1\bar{1}0\bar{4})_{sa}$.

Les relations d'hétéroépitaxie pour $OR3_{(hhh)-Q}$ sont consignées dans le Tableau IV-4

<i>Ilots</i>	<i>Relations d'orientation</i>	
(A)	Normale	$(111)_Q \sim // (11\bar{2}0)_{sa}$
	Dans le plan	$(\bar{1}21)_Q // (1\bar{1}0\bar{4})_{sa}$

Tableau IV-6. Relations d'hétéroépitaxie pour la variante $OR3_{(hhh)-Q}$.



(a)

Cliché de diffraction en sélection d'aire du substrat seul.

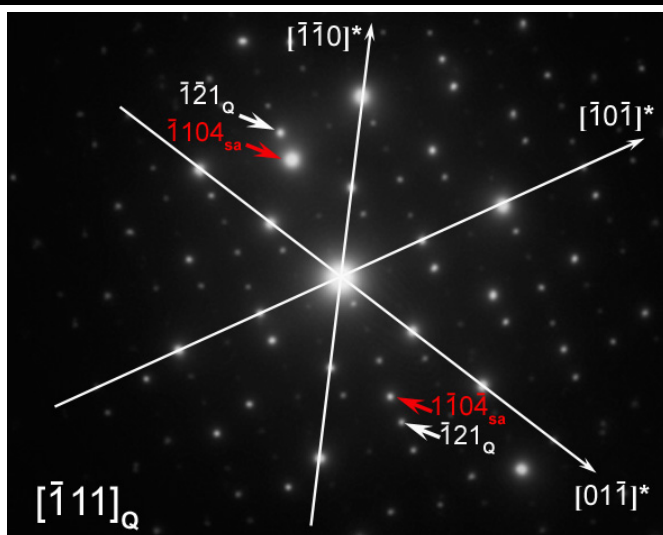
Tilt X = - 3,5 Tilt Y = + 8,3



(b)

Cliché de diffraction en sélection d'aire de l'îlot.

Tilt X = - 3,5 Tilt Y = + 8,3



(c)

Cliché de diffraction en sélection d'aire de l'îlot.

Tilt X = - 1,5 Tilt Y = + 4,8

Figure IV-18. Etude des relations d'hétéroépitaxie pour l'îlot de zircon (Figure IV-17).

Pour les îlots hhh, nous voyons donc qu'une grande variété d'orientation peut-être mise en évidence et comme pour les îlots h00, l'orientation dans le plan semble un critère moins bien établi que l'orientation normale. L'origine de la diversité de l'orientation dans le plan pour ces îlots sera abordé dans la seconde partie de la discussion.

IV.4 INTERPRETATIONS DES RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'étude des relations d'hétéroépitaxie réalisée à la fois au chapitre III et au chapitre IV montre que si l'orientation normale est un critère de croissance bien établi (orientations principales h00 et hhh), en revanche, l'orientation dans le plan montre des résultats beaucoup plus nuancés et variés, particulièrement lorsque le substrat est fortement découvert.

IV.4.1 Analyse des plans denses mis en jeu dans les relations d'hétéroépitaxie

Le Tableau IV-7 recense les différentes orientations principales d'hétéroépitaxie identifiées dans ce chapitre. Les Tableau IV-8 et Tableau IV-9 focalisent l'attention sur les orientations dans le plan et présentent les résultats obtenus pour chacune de ces variantes ainsi que pour les variantes secondaires faisant l'objet de l'annexe I.

Les plans de l'alumine intervenant dans l'orientation dans le plan sont de type $(\bar{h}h0l)_{sa}$ avec $h = 0, 1$ et $l = 1, 2, 4, 5, 8$. Tous ces plans sont bien entendu perpendiculaires à l'interface. En outre, les plans $(1\bar{1}02)_{sa}$ et $(\bar{1}10\bar{4})_{sa}$ de l'alumine sont mis en jeu pour les deux familles d'îlots. Les plans de la zircone qui leurs sont parallèles dans la relation d'hétéroépitaxie sont :

- principalement de type $\{100\}$ dans le cas des îlots plats h00 : (100), (010) et (001) ;
- principalement de type $\{110\}$ dans le cas des îlots plats hh0 : (110), (011) et (101).

On constate donc une assez forte diversité des relations dans le plan.

Ilots h00 monoclinique	OR1- (h00)-m	$\begin{array}{c} (010)_{m3} \\ \hline (100)_{m3} \\ (11\bar{2}0)_{sa} \end{array} \left \begin{array}{c} (\bar{1}10\bar{2})_{sa} \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} (001)_{m1} \\ \hline (010)_{m1} \\ (11\bar{2}0)_{sa} \end{array} \left \begin{array}{c} (\bar{1}10\bar{2})_{sa} \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} (001)_{m2} \\ \hline (010)_{m2} \\ (11\bar{2}0)_{sa} \end{array} \left \begin{array}{c} (\bar{1}10\bar{2})_{sa} \end{array} \right.$	Interface
	OR1- (h00)-m	$\begin{array}{c} (010)_m \\ \hline (100)_m \\ (11\bar{2}0)_{sa} \end{array} \left \begin{array}{c} (\bar{1}104)_{sa} \end{array} \right.$			
Ilots hhh monoclinique	OR1- (hhh)-m	$\begin{array}{c} (\bar{1}\bar{1}0)_{m2} \\ \hline (1\bar{1}\bar{1})_{m2} \\ (11\bar{2}0)_{sa} \end{array} \left \begin{array}{c} (0001)_{sa} \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} (\bar{1}11)_{m1} \text{ non orienté} \\ \hline (11\bar{2}0)_{sa} \text{ dans le plan} \end{array}$		
	OR1- (hhh)-m	$\begin{array}{c} (011)_{m1} \\ \hline (1\bar{1}\bar{1})_{m1} \\ (11\bar{2}0)_{sa} \end{array} \left \begin{array}{c} (\bar{1}101)_{sa} \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{m2} \text{ non orienté} \\ \hline (11\bar{2}0)_{sa} \text{ dans le plan} \end{array}$		
Ilots hhh quadratique	OR1- (hhh)-Q	$\begin{array}{c} (1\bar{1}0)_Q \\ \hline (111)_Q \\ (11\bar{2}0)_{sa} \end{array} \left \begin{array}{c} (0001)_{sa} \end{array} \right.$			
	OR1- (hhh)-Q	$\begin{array}{c} (\bar{1}21)_Q \\ \hline (111)_Q \\ (11\bar{2}0)_{sa} \end{array} \left \begin{array}{c} (1\bar{1}04)_{sa} \end{array} \right.$			
	OR1- (hhh)-Q	$\begin{array}{c} (\bar{1}\bar{1}2)_Q \\ \hline (111)_Q \\ (11\bar{2}0)_{sa} \end{array} \left \begin{array}{c} (1\bar{1}04)_{sa} \end{array} \right.$			

Tableau IV-7. Représentations schématiques des différentes orientations d'hétéroépitaxie (OR principale) identifiées dans ce chapitre.

<i>Orientations h00</i>	<i>Plans mis en jeu pour l'orientation dans le plan</i>	
	<i>Zircone</i>	<i>Alumine</i>
OR1 _{-(h00)}	{100} _m	(1 $\bar{1}$ 02) _{sa}
OR2 _{-(h00)}	{010} _m	($\bar{1}$ 10 $\bar{4}$) _{sa}
Secondaire	(012) _m	(1 $\bar{1}$ 0 $\bar{4}$) _{sa}
Secondaire	(021) _m	(1 $\bar{1}$ 0 $\bar{4}$) _{sa}
Secondaire	{100} _m	($\bar{1}$ 1010) _{sa}
Secondaire*	{010} _m	(1 $\bar{1}$ 05) _{sa}
Secondaire*	{100} _Q	(1 $\bar{1}$ 08) _{sa}
Secondaire**	(10 $\bar{1}$) _m	(1 $\bar{1}$ 08) _{sa}

* : résultats obtenus dans des études du chapitre III.

** : résultats obtenus dans des études du chapitre V.

Tableau IV-8. Plans mis en jeu pour l'orientation dans le plan entre la zircone et l'alumine dans le cas des îlots h00.

<i>Orientations hhh</i>	<i>Plans mis en jeu pour l'orientation dans le plan</i>	
	<i>Zircone</i>	<i>Alumine</i>
OR1 _{(hhh)-m}	(110) _m ou (101) _m	(0001) _{sa}
OR2 _{(hhh)-m}	(011) _m	($\bar{1}$ 101) _{sa}
Secondaire	(0 $\bar{1}$ 1) _m	(1 $\bar{1}$ 02) _{sa}
OR1 _{(hhh)-Q}	(1 $\bar{1}$ 0) _Q	(0001) _{sa}
OR2 _{(hhh)-Q}	(11 $\bar{2}$) _Q	(1 $\bar{1}$ 0 $\bar{4}$) _{sa}
OR3 _{(hhh)-Q}	($\bar{1}$ 21) _Q	(1 $\bar{1}$ 0 $\bar{4}$) _{sa}

Tableau IV-9. Plans mis en jeu pour l'orientation dans le plan entre la zircone et l'alumine dans le cas des îlots hhh.

Si l'on s'intéresse plus particulièrement aux variantes principales rencontrées pour les îlots plats, leur nombre est limité à deux : OR1_{-(h00)} et OR2_{-(h00)}. Ces variantes d'orientation concernent un grand nombre de cristaux. La variante OR1_{-(h00)} avait déjà été caractérisé lors des travaux effectués précédemment au laboratoire par Ruin⁵ et Mary⁶. Cette variante avait aussi été observée par croissance de la zircone selon la variante d'orientation OR1_{-(h00)} a été observée par Cain et Lange¹³⁴ lors d'une étude portant sur la détermination des relations

d'hétéroépitaxie entre des films minces de zircone dopés à l'oxyde de l'yttrium et un substrat d'alumine $(11\bar{2}0)_{sa}$. Parallèlement, des études de films de zircone déposés par MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) ont été réalisées par Asaoka et al.¹⁹¹ sur des substrats d'alumine orienté non pas $(11\bar{2}0)_{sa}$ mais $(1\bar{1}02)_{sa}$ (nommé R-plan). La relation d'hétéroépitaxie trouvée est la suivante :

normale : $(001)_m // (1\bar{1}02)_{sa}$;

dans le plan : $(001)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$.

Cette orientation correspond en fait à la variante $OR1_{-(h00)}$ si l'on permute l'orientation normale et dans le plan. Une affinité structurale doit alors exister entre ces deux séries de plans de la zircone et de l'alumine. Elle sera révélée lors de l'étude cristallographique de cette variante OR1 au chapitre V.

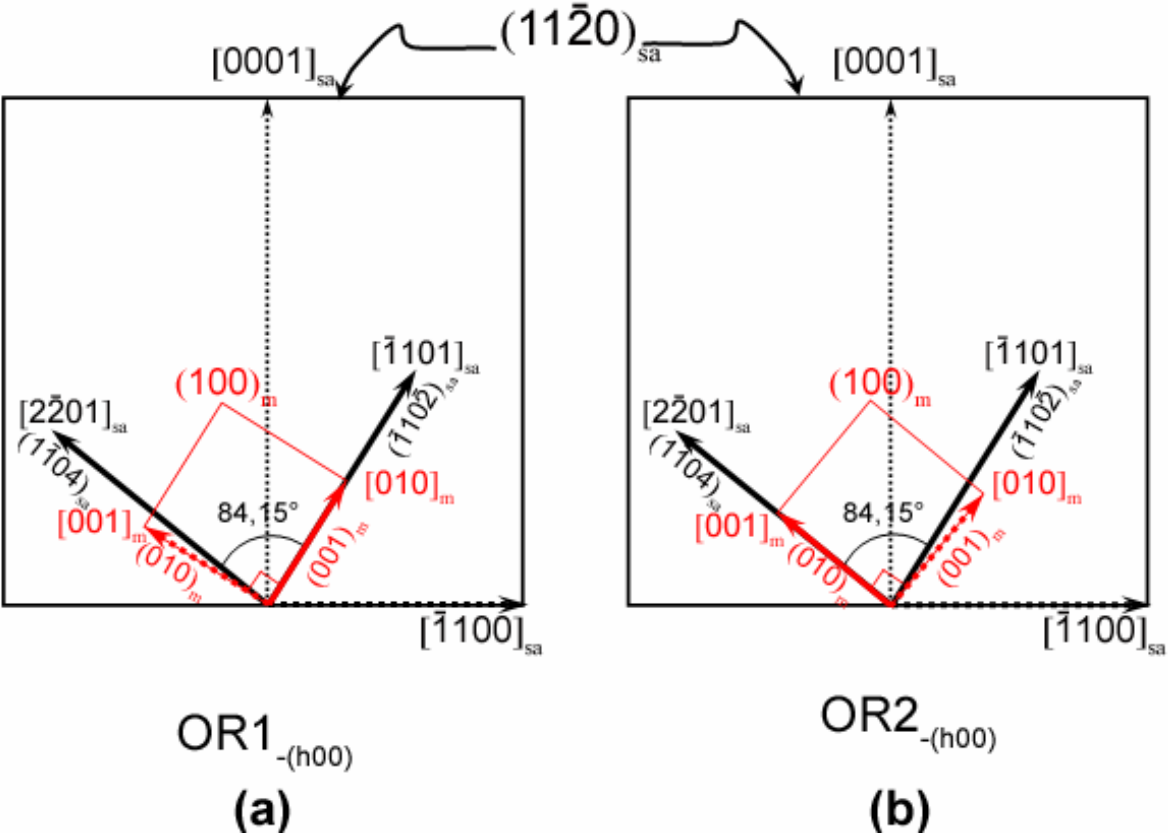


Figure IV-19. Schéma représentant les directions et les plans de l'alumine et de la zircone dans le plan $(11\bar{2}0)_{sa}$. a)- cas de l'orientation $OR1_{-(h00)}$; b)- cas de l'orientation $OR2_{-(h00)}$.

En revanche, la variante OR2_{-(h00)} n'avait jusqu'alors jamais été identifiée. La Figure IV-19 montre les relations d'hétéroépitaxie pour ces deux orientations. Il est remarquable de constater que moyennant une rotation de 5,85° autour de (11 $\bar{2}$ 0)_{sa} ces deux variantes d'orientation sont identiques. Une telle configuration suggère une déformation anisotropique de la zircone selon les directions [$\bar{1}$ 101] et [2 $\bar{2}$ 01] de l'alumine.

IV.4.2 Analyse de la diversité des orientations

Outre les relations d'orientation présentées dans ce chapitre (Tableau IV-8-9), les deux familles d'îlots h00 et hhh montrent de nombreuses autres orientations beaucoup plus complexes sur le substrat monocristallin. En conséquence l'inventaire qui en est fait n'est pas exhaustif car lorsque les relations sont beaucoup plus complexes il y a lieu de s'interroger sur la réalité d'une éventuelle relation d'hétéroépitaxie. De plus, certains îlots sont clairement non orientés.

L'absence d'orientation simple de nombreux îlots s'explique aisément si l'on se souvient que les grains de zircone sont issus d'une couche polycristalline (cristaux aléatoirement orientés). La croissance préférentielle des grains présentant une orientation normale (c.f. chapitre III) et le découvrément du substrat observé corrélativement pendant la croissance granulaire ne peut conduire qu'à une multitude d'orientations possibles dans le plan.

En revanche, dans le cas de couches minces continues ($e_i \geq 100$ nm) les grains appartenant aux variantes d'orientation principale (OR1_{-(h00)} et OR2_{-(h00)}) se développent aux dépens des îlots adjacents ce qui atteste de la stabilité thermodynamique de ces deux variantes dont l'énergie de l'interface alumine/zircone est faible. *L'orientation dans le plan ne joue donc un rôle sur le processus de croissance granulaire que tardivement, c'est-à-dire lorsqu'un phénomène de croissance compétitive s'installe entre îlots adjacents présentant une énergie d'interface différente.* A terme, si l'une des variantes d'orientation prédomine nettement, la réalisation de films monocristallins continus devient envisageable. Malheureusement, il est à craindre que les recuits nécessaires pour permettre la croissance compétitive conduisent avant tout à une croissance normale des îlots et non pas parallèle au substrat. Cette situation impliquerait alors un découvrément du substrat incompatible avec le but recherché.

IV.4.3 Influence des relations d'hétéroépitaxie sur la transformation martensitique

Les observations par microscopie électronique en transmission montrent que la transformation martensitique de la zirconne est fortement influencée par les relations d'hétéroépitaxie (normale et dans le plan) développées lors de la croissance granulaire à haute température.

A) cas des îlots plats h00

Tous les îlots plats ne présentent généralement qu'une seule direction de maillage et corrélativement un nombre d'individus de macles limité. La simplicité de la microstructure peut paraître surprenante au regard des multiples variantes de transformation martensitiques théoriquement envisageables (Chapitre I : Tableau I-2).

Les observations réalisées sur ces îlots plats montrent que l'orientation dans le plan ainsi que l'orientation normale de la zirconne quadratique (donc avant transformation) sur le substrat d'alumine sont conservées – au contact de l'interface – pour tous les individus de macles. Cette particularité impose des conditions sévères sur les mécanismes mis en jeu lors de la transformation martensitique. La transformation d'un cristal de zirconne isolé de symétrie quadratique vers une forme monoclinique peut se faire théoriquement selon l'une des quatre variantes de transformation répertoriées par Simha⁷⁷ (voir Chapitre I : V_i , V_{ii} , V_{iii} et V_{iv}). À l'inverse, un des individus de macles observés au sein de ce cristal isolé peut avoir été produit par l'une des quatre variantes de transformation.

En fait, les contraintes structurales imposées par la relation d'hétéroépitaxie limitent drastiquement le nombre de variantes de transformation pouvant opérer lors de la transition de phase. À titre d'exemple, considérons la variante d'orientation principale des îlots plats (OR1 : Figure IV-2). L'individu de macles m_3 , qui est le seul à l'accolement avec le substrat (Figure IV-2), conserve intégralement sa relation d'hétéroépitaxie. Les deux plans invariants de la transformation martensitique doivent alors correspondre aux plans communs entre zirconne et saphir (Tableau IV-10). La nature structurale des plans invariants est donc définie par la relation d'hétéroépitaxie. Une seule variante de transformation sur les quatre initialement possibles permet alors de respecter cette contrainte cristallographique. Ainsi, si l'îlot était orienté selon la variante d'orientation O1 (c.f. Figure IV-2.a et Tableau IV-10) si les deux plans de type $\{100\}_Q$ doivent être conservés lors de la transition de phase, la seule variante de

transformation possible est V_{ii} (c.f. Tableau I-2). Ce raisonnement est valable quelle que soit la variante d'orientation de la zircone quadratique sur le substrat (O_1 , O_2 , O_3). **En conséquence, dans un îlot h00 la relation d'hétéroépitaxie impose la variante de transformation martensitique de l'individu à l'interface.**

Variante d'orientation quadratique Individu de macle	(O_1) $\{100\}_Q // (11\bar{2}0)_{sa}$ $\{010\}_Q // (\bar{1}10\bar{2})_{sa}$	(O_2) $\{100\}_Q // (11\bar{2}0)_{sa}$ $(001)_Q // (\bar{1}10\bar{2})_{sa}$	(O_3) $(001)_Q // (11\bar{2}0)_{sa}$ $\{100\}_Q // (\bar{1}10\bar{2})_{sa}$
m_1	V_{ii}	V_{iii}	V_{iii}
m_2	V_{ii}	V_{iii}	V_{iii}
m_3	V_i	V_{ii}	V_{ii}

Tableau IV-10. Tableau montrant les différentes variantes de transformations martensitique (V_i , V_{ii} , V_{iii} , V_{iv}) possibles pour chacune des variantes d'orientation de la zircone quadratique (O_1 , O_2 , O_3) afin de justifier la présence des individus de macle m_1 , m_2 , m_3 au sein d'un îlot $OR1_{-(h00)}$.

Les individus de macle situés dans la partie supérieure de l'îlot perdent l'orientation dans le plan (Tableau IV-3), ce qui offre à priori un degré de liberté supplémentaire à la transformation martensitique et deux variantes de transformation semblent envisageables. Cependant, la présence de l'îlot sous jacent impose l'une d'elle. En conséquence, dans un îlot h00 la relation d'hétéroépitaxie impose la variante de transformation martensitique de l'individu à l'interface et corrélativement celle des individus sus-jacents. **Ainsi le processus de transformation de phase est assujéti à la relation d'hétéroépitaxie.**

Le fait qu'une seule variante de transformation ne puisse opérer est la raison pour laquelle une seule famille de plans de macles est généralement observée dans les îlots plats.

B) cas des îlots bombés hhh

Comme les îlots h00, les îlots hhh ne présentent généralement qu'une seule direction de maillage et corrélativement un nombre limité d'individus de macle. En fait, la raison est en tout point similaire à celle décrite ci-dessus pour les îlots h00. Nous avons montré que seul un des deux individus de macle conserve son orientation dans le plan. Le plan qui conserve son orientation est de type $\{110\}_m$. La nature cristallographique exacte de ce plan ((110), (011))

ou (101)) est en fait déterminée par la relation d'hétéroépitaxie qui, par voie de conséquence, détermine également la nature cristallographique des deux plans invariants $\{100\}_m$ qui permettront à ce plan $\{110\}_m$ de demeurer invariant au cours de la transformation. Nous venons de voir que si les deux plans de base invariants sont déterminés par la relation d'hétéroépitaxie, une seule variante de transformation martensitique est possible. Ici encore, le fait de conserver une orientation commune avec le substrat pour l'un des individus de macle impose le choix de la variante de transformation et limite par conséquent le nombre d'individus de macle et ainsi une seule direction de défaut de macle est observée.

Signalons que dans le cas des îlots hhh, un des deux individus de macle perd nécessairement sa relation d'orientation dans le plan. En effet, les plans de zircon qui assurent les relations d'orientation dans le plan des îlots hhh ne sont pas communs entre les différents individus de macle m_i , tandis que pour les îlots h00 les plans communs avec le substrat l'étaient aussi entre les individus de macle.

Pour finir, les résultats obtenus dans ce chapitre sur les îlots hhh montrent que ces derniers demeurent parfois sous la forme quadratique. Tous ces îlots présentent de fortes relations d'hétéroépitaxie avec le substrat et des dimensions inférieures à 200 nm. La raison structurale pour laquelle cette transformation est empêchée s'analyse en considérant les relations d'hétéroépitaxie alors mises en jeu. La continuité structurale entre les îlots de zircon et l'alumine, pour les orientations $OR2_{(hhh)-Q}$ et $OR3_{(hhh)-Q}$, est assurée par plans de type $\{\bar{2}11\}_Q$ ou $\{11\bar{2}\}_Q$. Quelle que soit la variante de transformation concernée, toute transformation conduirait alors à une perte totale de l'orientation dans le plan, les plans qui assurent la continuité structurale n'étant pas invariants au cours de la transformation. La stabilité particulière de ces îlots qui était attribuée à une minimisation de l'énergie interfaciale entre ZrO_{2-Q}/Al_2O_3 serait alors remise en cause car la transformation martensitique engendrerait une augmentation de l'énergie d'interface (rupture de liaisons chimiques) entre la zircon et le substrat.

CHAPITRE V :

ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A
HAUTE RESOLUTION DES INTERFACES $h00$

Chapitre V. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A HAUTE RESOLUTION DES INTERFACES h00

V.1 INTRODUCTION

Le but de ce dernier chapitre est d'élaborer un modèle cristallographique permettant de décrire la structure de l'interface zircone-alumine dans le cas de variantes d'orientation principales et secondaires. Les études présentées dans les deux chapitres précédents nous ont permis de déterminer les relations d'hétéroépitaxie pour les deux familles d'îlots h00 et hhh. Nous avons par ailleurs démontré dans le chapitre III la très grande stabilité thermodynamique des îlots h00 au regard des îlots hhh et par conséquent, nous avons choisi d'étudier plus particulièrement l'interface h00/Al₂O₃.

Dans cette optique, nous avons réalisé des échantillons possédant des épaisseurs initiales suffisamment élevées (entre 70 et 100 nm) pour garantir la quasi-continuité du film après le recuit d'une heure à 1500°C et donc de favoriser la présence d'îlots plats h00 (Figure V-1). Les modèles cristallographiques d'interface que nous proposerons ont été établis à partir d'informations recueillies par imagerie haute résolution. Ce travail a fait l'objet d'une collaboration avec G. Van Tendeloo et O. Lebedev du groupe de microscopie EMAT à Anvers (Belgique). L'interface ZrO₂/Al₂O₃ a été observée avec un microscope électronique haute résolution de 400kV (EM4000) après préparation des sections transverses à Limoges selon le protocole décrit dans le chapitre II.

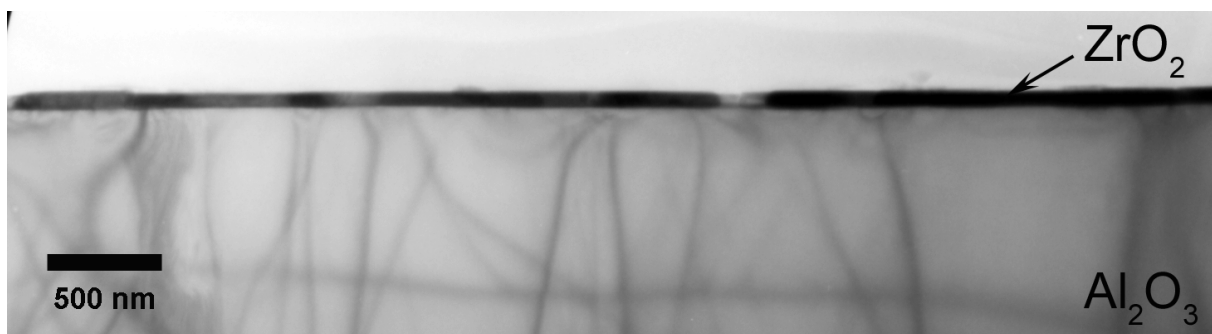


Figure V-1. Vue générale par microscopie électronique en transmission d'une section transverse d'un film mince ($e_i = 70$ nm) après un recuit d'1h à 1500°C.

La continuité structurale entre deux réseaux formés de cations et d'anions n'a de sens que si des polyèdres de coordination particuliers permettent de réunir les deux structures à l'interface.

Cette étude vise donc à établir ces polyèdres de coordination qui décrivent les environnements anioniques du zirconium et de l'aluminium au voisinage de l'interface. Lorsque deux oxydes présentent de fortes relations structurales – c'est le cas de composés dont la structure dérive de celle de la perovskite ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, phases d'Aurivillius, perovskites hexagonales...) hétéroépitaxiés sur des substrats monocristallins de perovskite (SrTiO_3 , BaTiO_3 ..) – les continuités structurales sont évidentes (files d'octaèdres liés par sommets) et l'établissement de modèles structuraux d'interface est aisé. Ceci est d'autant plus vrai que ces structures cristallines permettent des phénomènes d'interdiffusion couplés entre substrat et dépôt au voisinage de l'interface, interdiffusion dont le principal effet est d'accommoder chimiquement toute déformation élastique liée aux désaccords paramétriques entre les deux composés. Dans le cas du système alumine-zircone, les interfaces cristallines mettent en jeu deux composés dont la structure diffère fortement et entre lesquels la possibilité d'interdiffusion est très limitée voire inexistante^{192, 193}.

A notre connaissance, aucun modèle d'interface n'a été jusqu'ici proposé pour ce type d'oxyde. Les études consacrées à la modélisation des interfaces oxyde-oxyde reposent uniquement sur des données cristallographiques assorties de considérations structurales¹⁹⁴. Les études les plus poussées font appel à la microscopie électronique à haute résolution et de multiples tentatives ont été menées la plupart du temps sur la base de simulation d'image, notamment dans les interfaces d'eutectiques orientés, pour construire la réalité physique de l'interface¹⁹⁵. Cependant, l'interface est un milieu perturbé accumulant une déformation élastique importante et les images de microscopie ne peuvent fournir des informations suffisamment précises pour construire un modèle d'interface. Ce dernier se résume alors à une juxtaposition de deux blocs rigides représentant les structures cristallines des deux phases en présence.

Les interfaces ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études sont de type métal - métal¹⁹⁶⁻²⁰¹. La compréhension de l'interface vise alors dans un premier temps à l'établissement des relations d'orientation entre les deux phases puis, dans un second temps, à la détermination d'un réseau de coïncidence strict (CSL : *Coincidence Site Lattice*) ou approchée (NCSL : *Near Coincidence Site Lattice*) qui constitue alors une supermaille

bidimensionnelle caractéristique de l'interface²⁰². L'approche est donc purement structurale, voire numérique, et s'appuie sur la détermination des variantes d'orientation possibles¹³⁴ à partir de la théorie des joints de grains et des calculs des réseaux de coïncidence^{199, 203, 204}. Le caractère chimique n'est jamais abordé car chacun des composés se décrit, selon le modèle de la liaison métallique, par un empilement plus ou moins compact d'atomes assimilables à des sphères rigides et il en va de même pour l'interface au sein de laquelle l'établissement de liaisons fortes ne semble pas devoir poser problème puisqu'il se résout également à un empilement de sphères^{196, 205}. A l'instar des interfaces métal – métal, l'étude des interfaces oxyde – oxyde suppose de connaître au préalable les relations d'hétéroépitaxie (c.f. chap. IV) et de trouver la maille de coïncidence mais le caractère iono-covalent des liaisons ainsi que la nature des environnements cationiques qui en découle ne peuvent plus être ignorés lors de l'établissement de modèles structuraux d'interfaces.

V.2 VARIANTE D'ORIENTATION PRINCIPALE (OR1)

V.2.1 DETERMINATION DE LA MAILLE DE COÏNCIDENCE

Pour cette variante, les relations d'hétéroépitaxie (voir chapitre I et Figure IV-2) sont les suivantes :

- orientation normale : $(100)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$;

- orientation dans le plan : $(010)_m // (1\bar{1}02)_{sa}$

$\Rightarrow [001]_m // [\bar{1}101]_{sa}$.

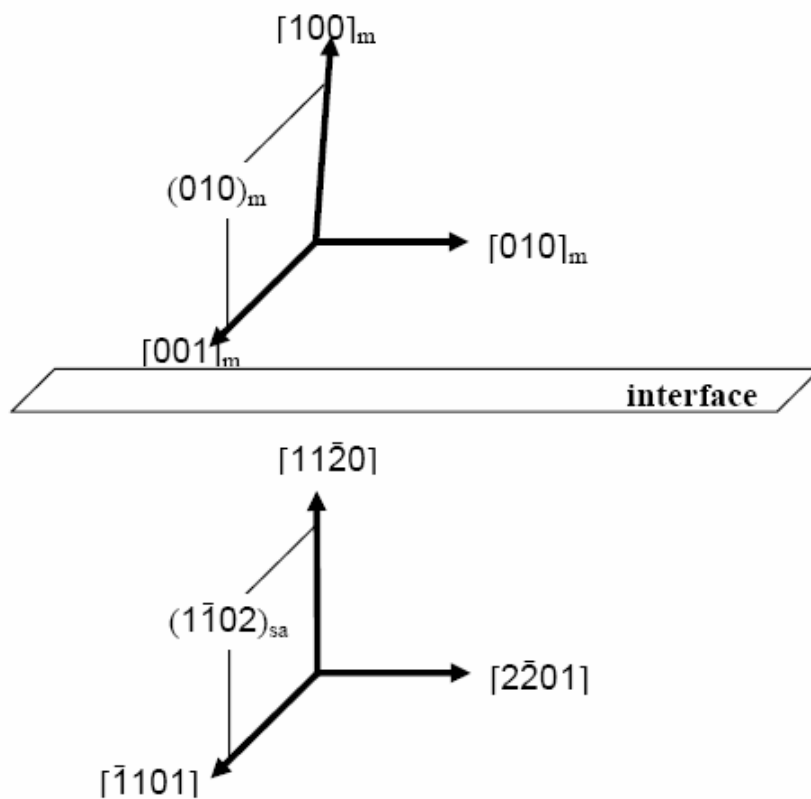
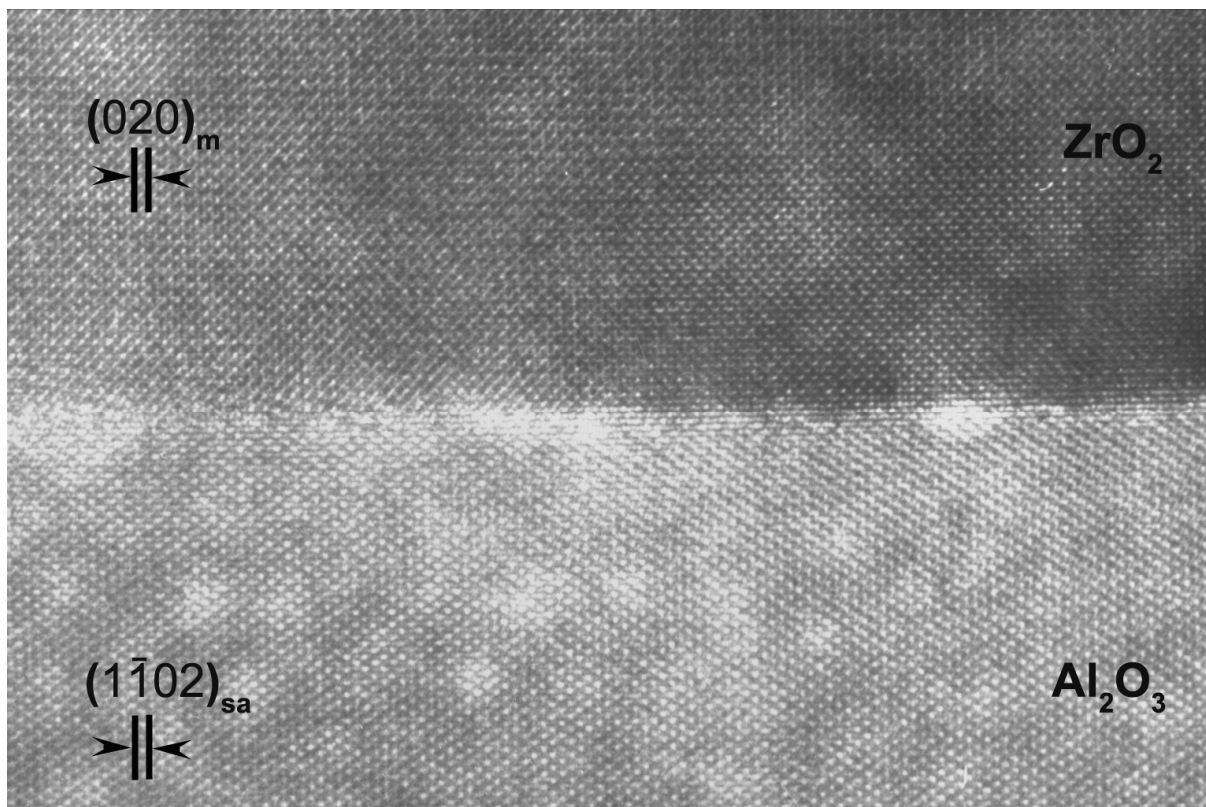
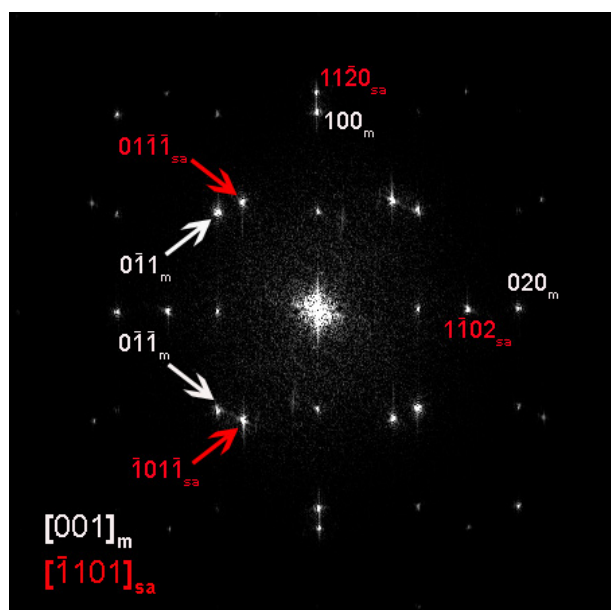


Figure V-2. Schéma représentant la relation d'hétéroépitaxie de la variante OR1.

Afin d'analyser les relations structurales pouvant exister entre les plans communs au travers de l'interface nous avons réalisé des échantillons en section transverse à l'interface dont le plan de coupe est perpendiculaire aux directions communes $[001]_m$ et $[\bar{1}\bar{1}01]_{sa}$, donc perpendiculaire à ces deux familles de plans $(010)_m$ et $(1\bar{1}02)_{sa}$. Le plan de coupe est repéré avec précision par des expériences de diffraction des rayons X sur le monocristal d'alumine (c.f. Chapitre II).



(a)



(b)

Figure V-3. Observation de l'interface d'un îlot présentant une relation d'hétéroépitaxie selon la variante d'orientation principale OR1.

(a) : image en METHR (JEM-4000EX).

(b) : spectre de puissance obtenu sur ZrO_2 et Al_2O_3 .

L'interface de la variante $OR1_{(h00)}$ est observée sur la Figure V-3. Après numérisation les images sont analysées au moyen du logiciel CRISP¹⁹⁰. Le spectre de puissance (Figure V-3.b), obtenu par transformée de Fourier numérique, montre les orientations d'hétéroépitaxie attendues. Afin de mettre en exergue les deux familles de plan parallèles, une image filtrée a été construite par sélection annulaire symétrique des taches de Bragg 020_m et $1\bar{1}02_{sa}$ (Figure IV-4) puis calcul de la transformée de Fourier inverse. L'image de franges qui en résulte montre une parfaite continuité structurale au travers de l'interface entre les plans $(010)_m$ de la zirconne et les plans $(1\bar{1}02)_{sa}$ de l'alumine. Cette continuité se retrouve périodiquement tous les 3 plans $(1\bar{1}02)_{sa}$ de l'alumine et tous les 4 plans $(020)_m$ de la zirconne (Figure V-4.b).

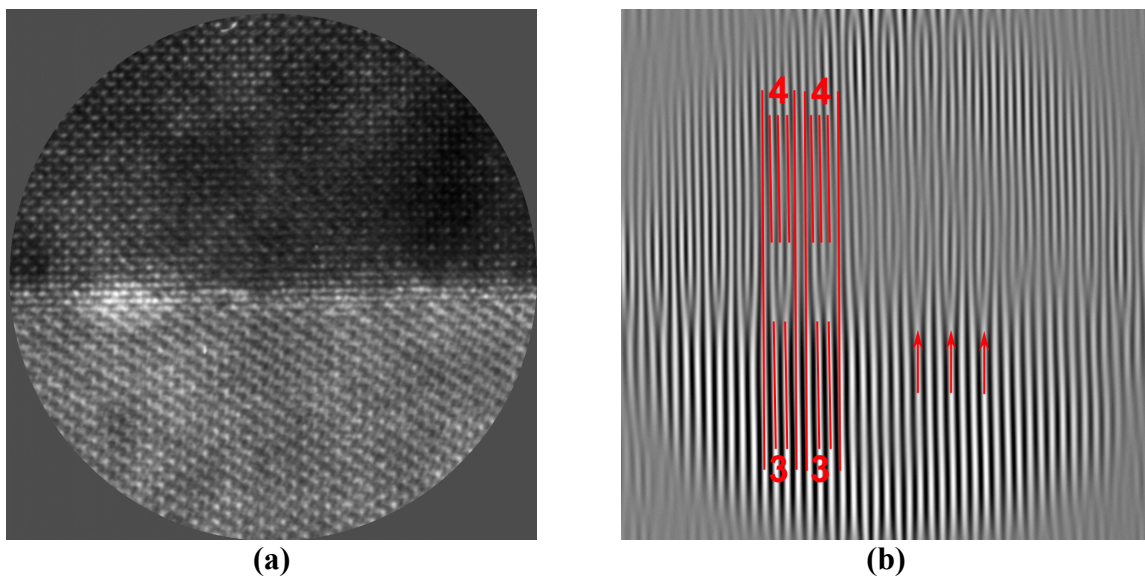


Figure V-4. Mise en évidence du réseau de coïncidence.

(a) : image en METHR d'une région de l'image (Figure V-3.a).

(b) : image de frange filtrée, construite par sélection des taches 020_m et $1\bar{1}02_{sa}$ du spectre de puissance (Figure V-3.a).

Entre ces plans continus, tout se passe comme s'il y avait insertion périodique d'un demi-plan $(020)_m$ de la zirconne (Figure V-4). On relève alors la présence d'un contraste typique d'une dislocation géométrique d'interface dont la distribution est également périodique (voir flèche : Figure V-4). Comme nous pouvons le voir sur la Figure V-5, l'observation de l'interface permet de mettre en évidence une périodicité commune entre les deux phases : $3 d(1\bar{1}02)_{sa} \approx 4 d(1\bar{1}02)_{sa} \approx 10,4 \text{ \AA}$. Le désaccord paramétrique F_0 calculé à partir des données cristallographiques de la zirconne monoclinique³⁰ ($a_m = 5,146(7) \text{ \AA}$, $b_m = 5,205(1) \text{ \AA}$, $c_m = 5,313(6) \text{ \AA}$, $\beta = 99,1(8)$) et de l'alumine²⁰⁶ ($a_{sa} = 4,7607(9) \text{ \AA}$, $b_{sa} =$

4,7607(9) Å, $c_{sa} = 12,9947(17)$ Å) est :

$$F_0 = \frac{(3d_{1\bar{1}02} - 4d_{020})}{3d_{1\bar{1}02}} = 0,0032 = 0,32 \%$$

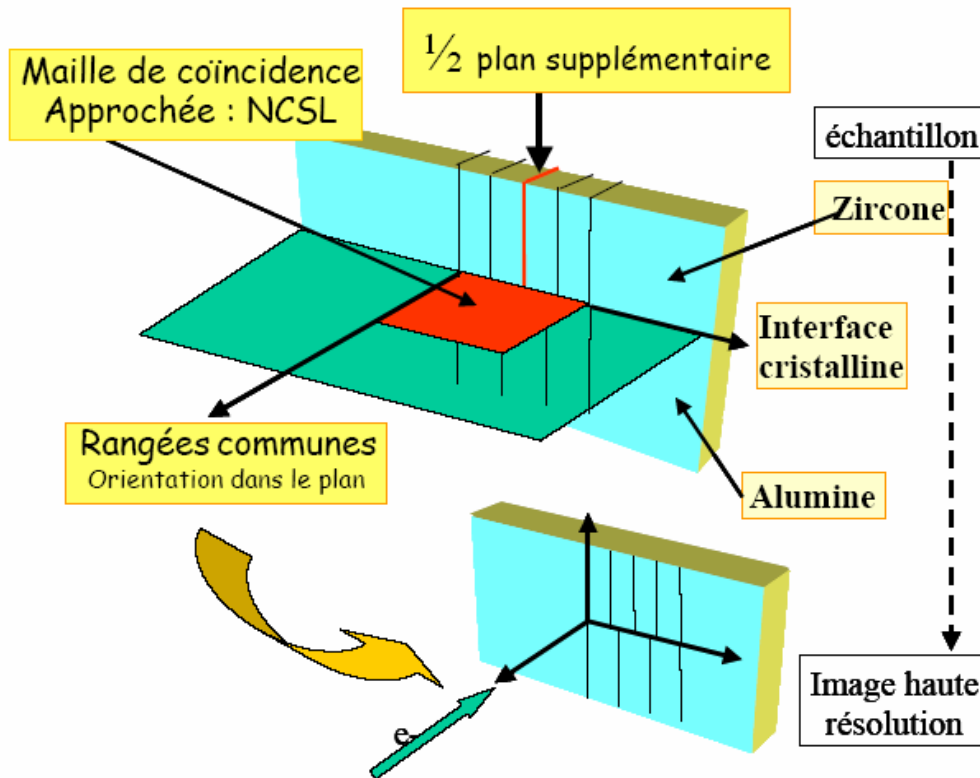


Figure V-5. Représentation schématique d'un échantillon vu en coupe transverse montrant qu'une image de METHR obtenue selon un axe de zone correspondant aux rangées communes dans le plan entre alumine et zircone permet d'établir une des deux dimensions de la maille de coïncidence.

L'origine structurale de cette périodicité de 10,4 Å est obtenue en superposant un plan cationique de ZrO_2 parallèle à l'interface avec son homologue du saphir de telle sorte que les rangées communes $[\bar{1}101]$ et $[001]$ soient confondues. La Figure V-6 correspondante montre que les cations des deux phases s'alignent périodiquement le long des rangées communes et que cette périodicité $P_1 = 10,4$ Å correspond bien à celle mise en évidence dans les images haute résolution. Cette observation semble indiquer que la continuité structurale au travers de l'interface se fait par le biais d'un réseau cationique bidimensionnel associant les atomes d'aluminium et de zirconium des plans $(1\bar{1}02)_{sa}$ et $(010)_m$. La Figure V-7.a montre la

remarquable analogie de configuration entre ces deux plans permettant l'établissement d'un réseau cationique cohérent et continu au travers de l'interface. La Figure V-8.b montre ces mêmes réseaux de cations avec leurs polyèdres anioniques respectifs (octaèdres $[AlO_6]$ dans le saphir et cubes $[ZrO_8]$ distordus dans ZrO_2 -Q(ou $[ZrO_7]$ dans ZrO_2 monoclinique). Leur parfaite adéquation structurale permet, comme le montre la Figure V-7.b, d'assurer la liaison Al_2O_3 - ZrO_2 au travers de polyèdres $[ZrO_7]$ comme celui représenté à la Figure V-7.b. Ils sont construits par mutualisation du réseau plan anionique de Al_2O_3 proche de l'interface et parallèle à celle-ci avec les couches cationiques et anioniques de la zirconne proches voisines et également parallèles à l'interface (séquence de plans O_{sa} -Zr- O_Q). Cette association des deux réseaux polyédriques assure un lien fort entre le substrat et l'îlot, sorte de « mur structural » périodique qui traverse l'interface. Ce modèle de continuité structurale établi sur la base de la zirconne quadratique est également valide avec la zirconne monoclinique.

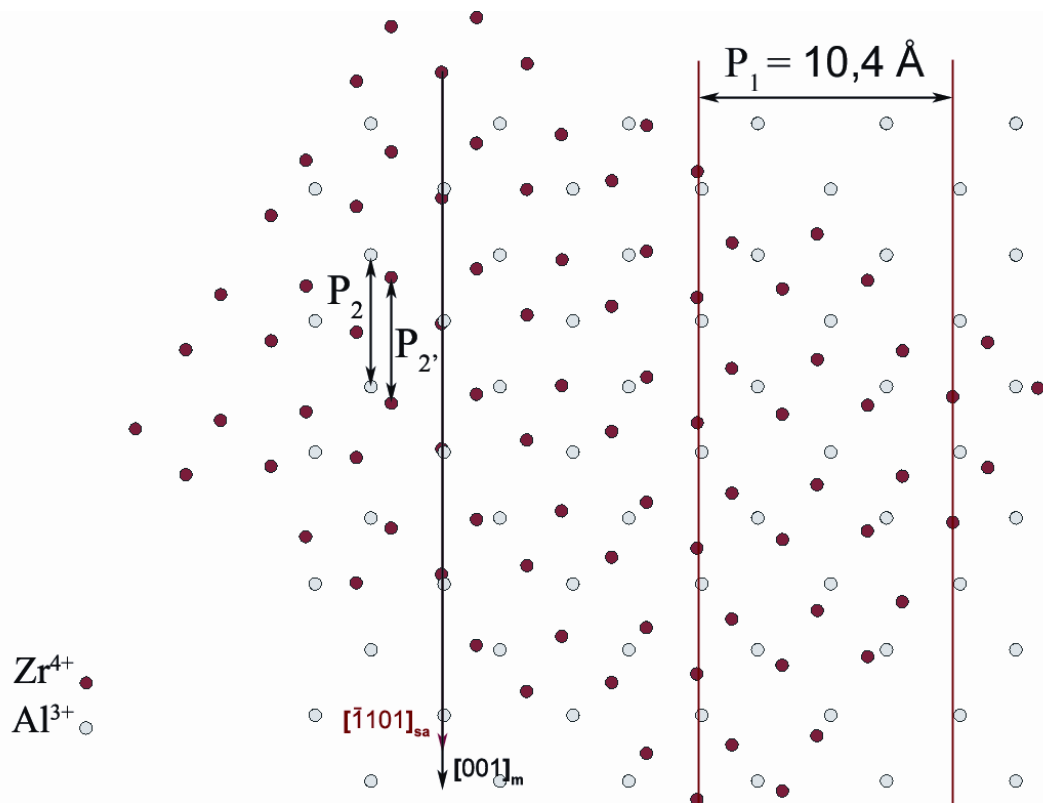


Figure V-6. Projection des plans cationiques $(11\bar{2}0)$ de l'alumine et (100) de la zirconne correspondant à l'orientation normale définie pour la variante OR1 des îlots h00. Les deux réseaux sont orientés afin de vérifier l'orientation dans le plan pour cette variante à savoir :

$$[001]_m \text{ et } [\bar{1}101]_{sa}.$$

La Figure V-6 montre également que les deux réseaux de cations présentent une périodicité très proche (P_2 et P_2') selon les deux directions communes dans le plan : $[001]_m$ et $[\bar{1}101]_{sa}$. Cette deuxième périodicité permet alors de déterminer, dans le plan de l'interface, une maille de coïncidence entre les deux phases. La Figure V-8 représente le tracé de cette maille de coïncidence pour chacun des deux sous réseaux cationiques.

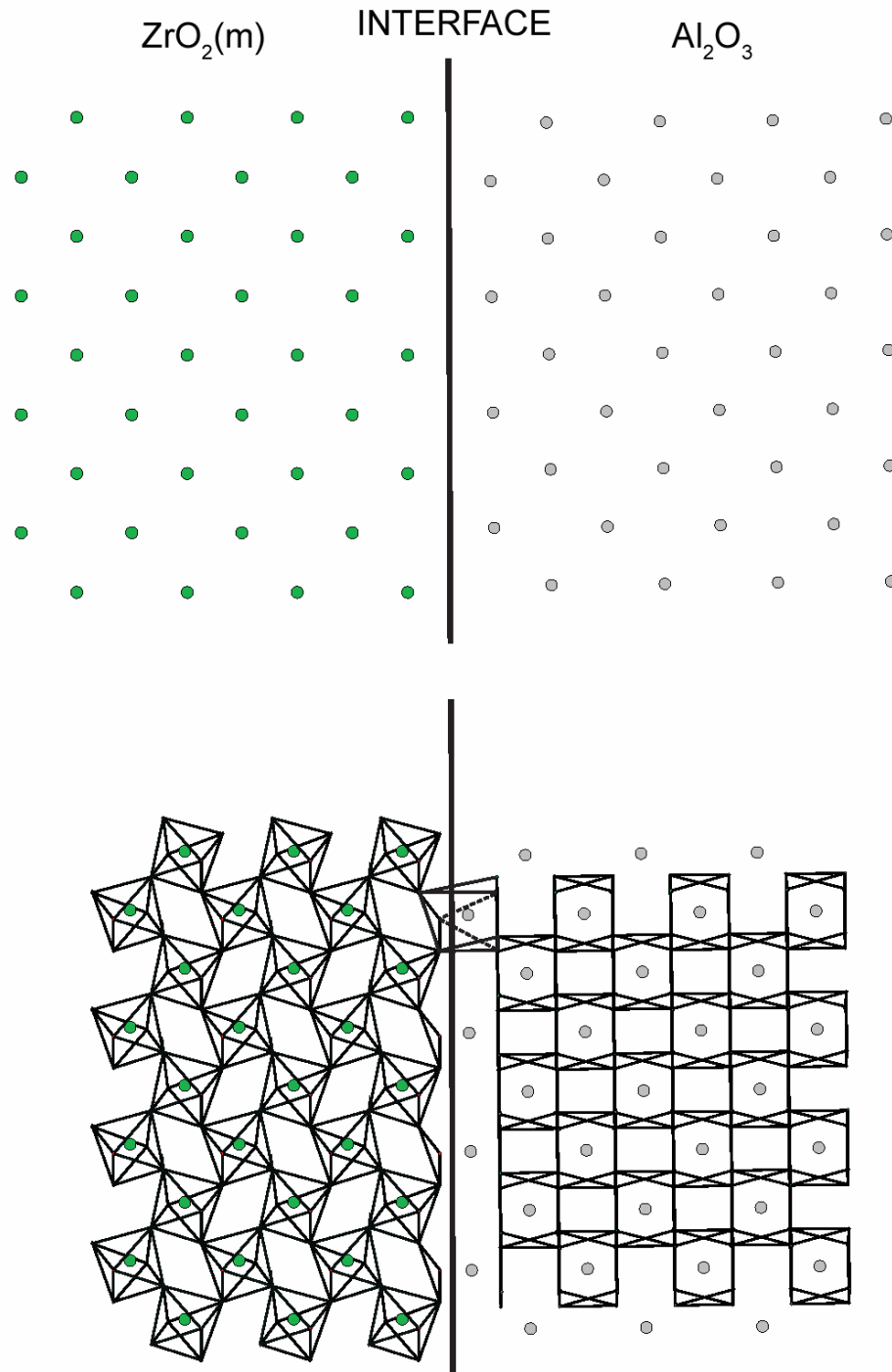


Figure V-7. Projection des plans $(11\bar{2}0)_{sa}$ de l'alumine et $(100)_m$ de la zirconie mis en communs au travers de l'interface a) réseaux cationique b) cations équipés de leurs polyèdres de coordination d'oxygène.

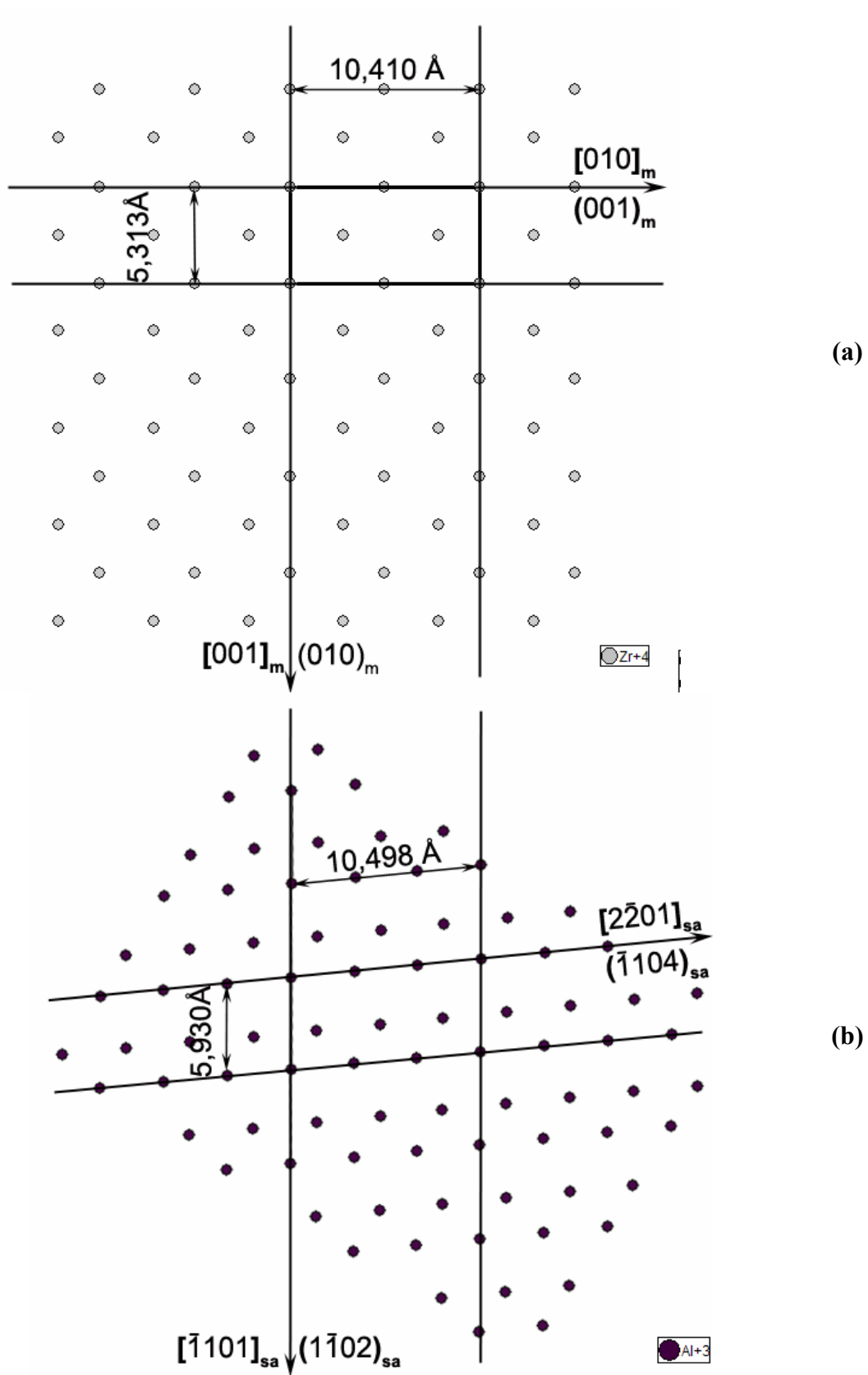


Figure V-8. Réseau de coïncidence cationique de ZrO_{2-m} et Al_2O_3 .

(a)- réseau de Zr^{4+} , (b)- réseau d' Al^{3+} .

V.2.2 CONSTRUCTION D'UN MODELE D'INTERFACE CRISTALLINE

Compte tenu de l'orientation normale des îlots avec les plans $(11\bar{2}0)$ du saphir parallèles aux plans (100) de la zirconite monoclinique l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ peut se décrire simplement par une alternance régulière de plans anioniques et cationiques, les distances inter-plans étant comparables dans les deux phases. Il apparaît donc naturel de construire l'interface en envisageant que celle-ci se fait selon une séquence de plan de type Al-O-Zr . La séquence complète des plans décrivant l'interface depuis l'alumine étant $\text{Al-O}_1\text{-Zr-O}_2$. O_1 définit le plan d'anions communs entre les deux structures et O_2 le plan anionique propre à la structure de ZrO_{2-m} . La Figure V-11 représente la superposition des réseaux cationiques de chacune des deux phases cristallines avec un plan anionique choisi, O_2 pour la zirconite (Figure V-11.a) et O_1 pour l'alumine (Figure V-11.b). La Figure V-11.c représente la superposition des deux projections précédentes auxquelles le réseau d'aluminium est enlevé pour plus de lisibilité (séquence $\text{O}_1\text{-Zr-O}_2$). Cette projection permet de mettre en cohérence les réseaux anioniques et cationiques de manière à identifier et représenter les polyèdres de coordination autour des atomes de zirconium dans l'interface (Figure V-11.c). Chaque cation Zr^{4+} se trouve en coordinence [7] avec les anions O^{2-} des plans O_1 et O_2 . Cette coordinence résulte de la géométrie spécifique des deux sous réseaux anioniques O_1 et O_2 (réseau 3^6 pour O_1 dans Al_2O_3 , réseau 4^4 pour O_2 dans la zirconite). Chaque atome de zirconium de la maille de coïncidence se trouve lié à l'alumine au travers de son polyèdre anionique propre. Bien évidemment, la géométrie exacte des polyèdres n'est pas connue. Ces polyèdres de coordination présentent des géométries irrégulières dans la mesure où le modèle présenté est construit sur la base de deux réseaux cristallins rigides. On peut penser qu'une relaxation de la déformation élastique entre les deux phases cristallines doit se produire, symétrisant ainsi les polyèdres au sein de l'interface (homogénéisation des distances interatomiques). La relaxation des contraintes au sein de l'interface fera l'objet d'une discussion en fin de chapitre.

Ce modèle proposé rend compte de la relation d'hétéroépitaxie entre la zirconite monoclinique et le saphir. Hors, lors de la formation des îlots, c'est-à-dire lors du traitement thermique à 1500°C , la phase stable de la zirconite était la phase quadratique et donc la croissance épitaxiale a dû s'opérer avec cette symétrie

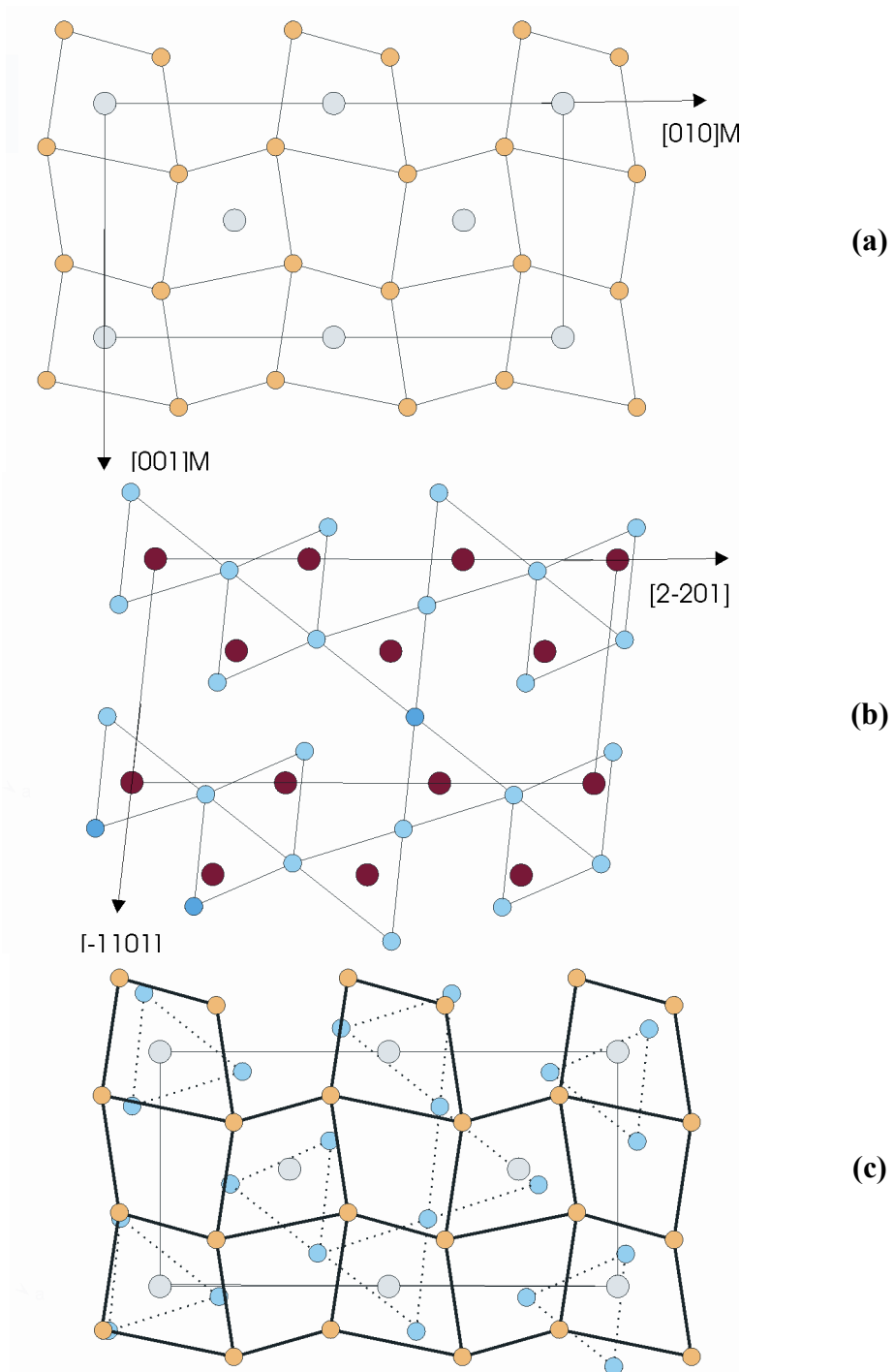


Figure V-9. Construction de l'interface hétérophase entre ZrO_{2-m}/Al_2O_3 : variante OR1.

(a)- Réseau de Zr^{4+} et $O^{2-}_{(ZrO_{2-m})}$ (plan O_2) de la maille de coïncidence de ZrO_{2-m} à l'interface.

(b)- Réseau de Al^{3+} et $O^{2-}_{(Al_2O_3)}$ (plan O_1) de la maille de coïncidence de Al_2O_3 à l'interface.

(c)- Réseau de Zr^{4+} et $O^{2-}_{(ZrO_{2-m})}$ (plan O_2) et $O^{2-}_{(Al_2O_3)}$ (plan O_1) à l'interface.

Les études menées au chapitre IV ayant montré que la transformation martensitique n'oblitére pas les relations d'orientation, nous avons établi le même modèle structural avec la zirconite quadratique. Les Figure V-10 et Figure V-11 montrent respectivement les deux réseaux de cations avec le tracé de la maille de coïncidence et ces mêmes réseaux de cations entourés de leur propre environnement d'oxygène. Le modèle de l'interface cristalline proposé dans la Figure V-11.c a été construit en suivant le même protocole que celui décrit précédemment pour la maille monoclinique. En première approximation, les polyèdres de coordination semblent plus réguliers, conséquence d'un meilleur accord entre les deux structures. Partant de ces données et connaissant les distances cations-anions dans l'alumine et la zirconite ainsi que les angles entre les différentes liaisons, nous avons construit un modèle tridimensionnel de l'interface (Figure V-12). Les coordonnées atomiques réduites ont tout d'abord été calculées pour la maille de coïncidence. Une maille cristalline triclinique P_1 a ensuite été créée pour constituer une base de données. La structure de l'interface a enfin été dessinée avec le logiciel DIAMOND²⁰⁷.

Cette représentation de l'interface illustre également que si certains polyèdres présentent une coordinence [8] (voir flèches : Figure V-11 et Figure V-12), la plupart d'entre eux présentent toujours une coordinence [7] caractéristique de l'environnement du zirconium dans la zirconite monoclinique. *Cela suggère qu'à l'interface alumine/zirconite le zirconium de la zirconite quadratique puisse présenter une coordinence [7].*

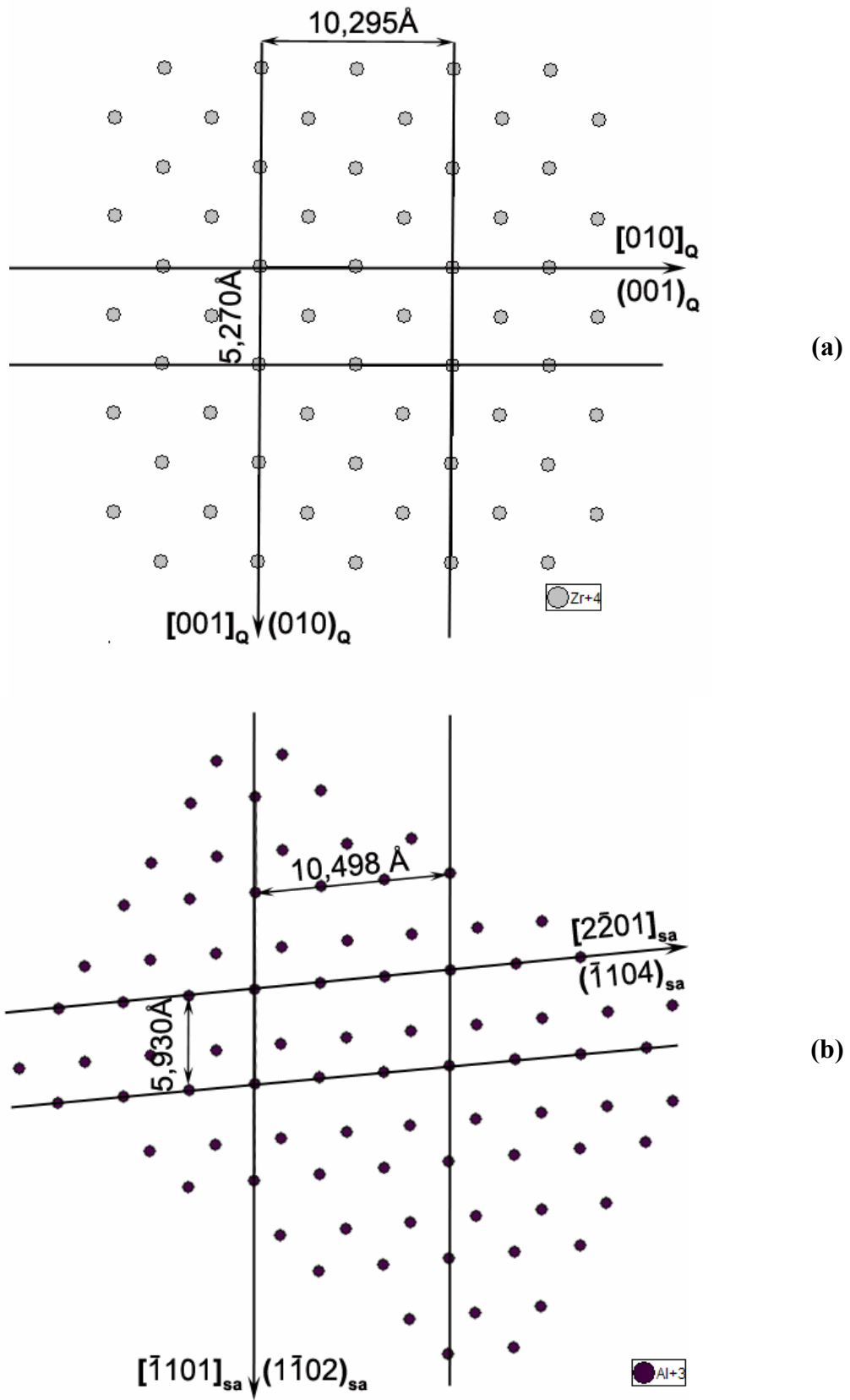


Figure V-10. Réseau de coïncidence cationique de ZrO_{2-Q} et Al_2O_3 .

(a)- réseau de Zr^{4+} , (b)- réseau d' Al^{3+} .

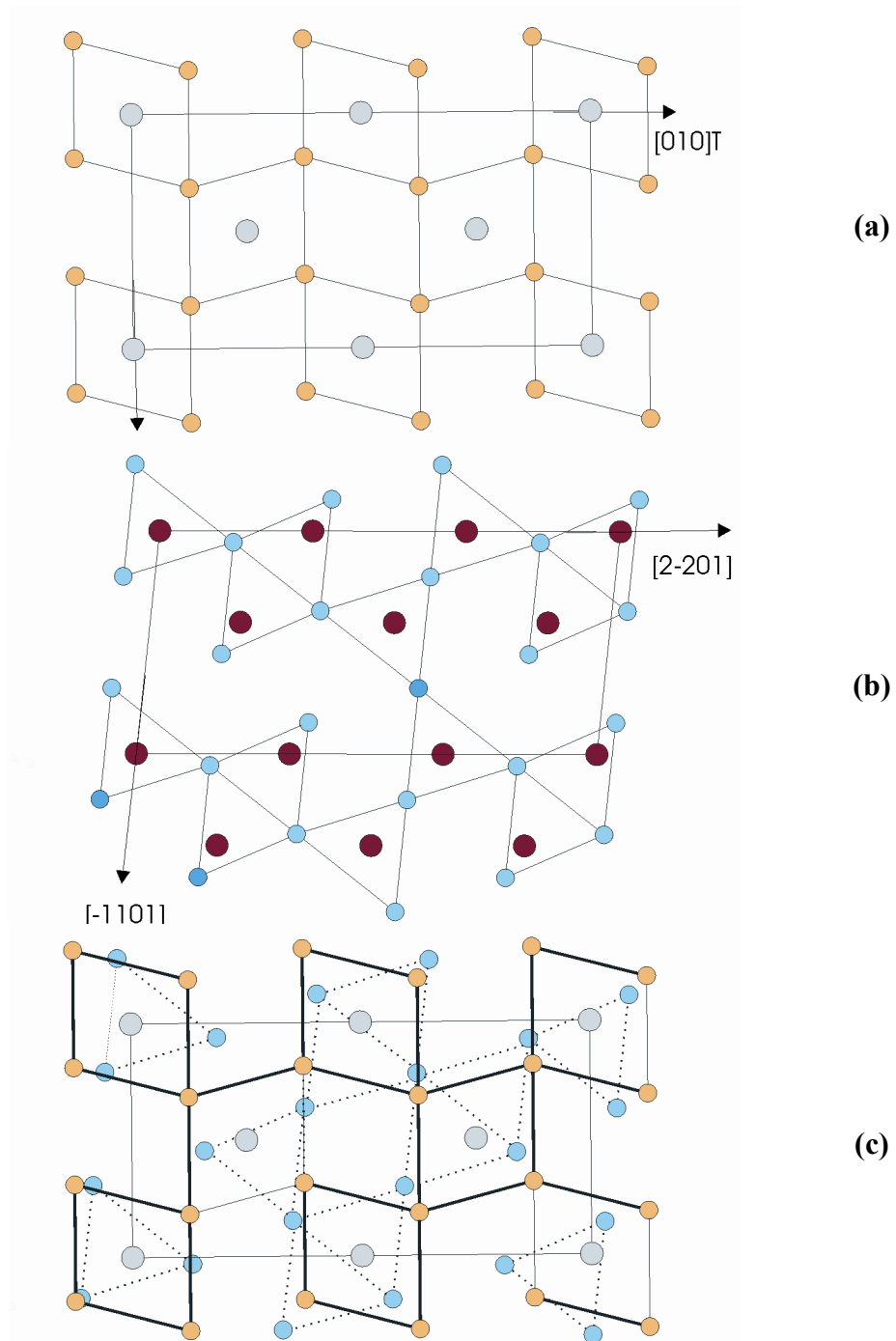


Figure V-11. Construction du modèle cationique et anionique de l'interface $\text{ZrO}_{2-Q}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

(a)- Réseau de Zr^{4+} et $\text{O}^{2-}_{(\text{ZrO}_{2-Q})}$ de la maille de coïncidence de ZrO_{2-Q} à l'interface.

(b)- Réseau de Al^{3+} et $\text{O}^{2-}_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ de la maille de coïncidence de Al_2O_3 à l'interface.

(c)- Réseau de Zr^{4+} et $\text{O}^{2-}_{(\text{ZrO}_{2-Q})}$ et $\text{O}^{2-}_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ à l'interface.

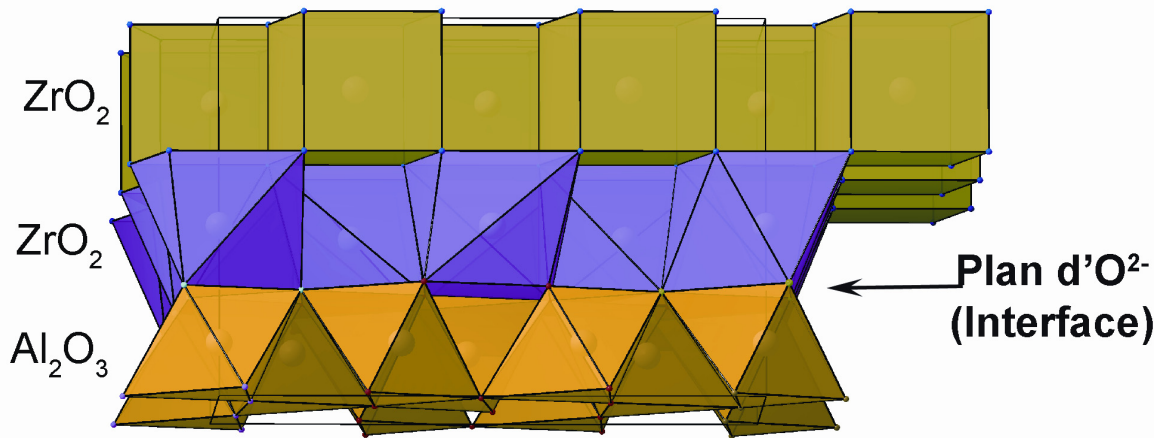


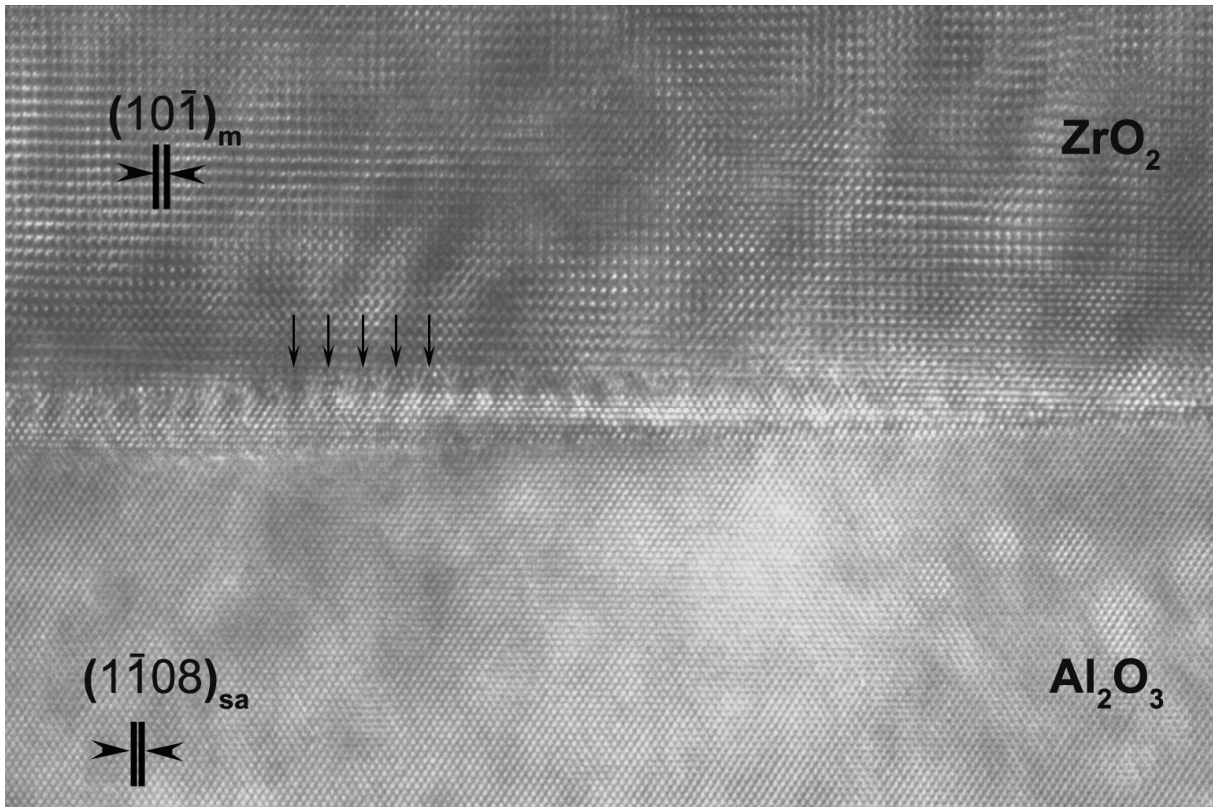
Figure V-12. Vue tridimensionnelle des polyèdres de coordination au voisinage de l'interface. Excepté le polyèdre montré par une flèche au sein duquel le zirconium est en coordination [8], les autres polyèdres montrent une coordination [7] pour cet élément.

V.3 VARIANTE D'ORIENTATION SECONDAIRE

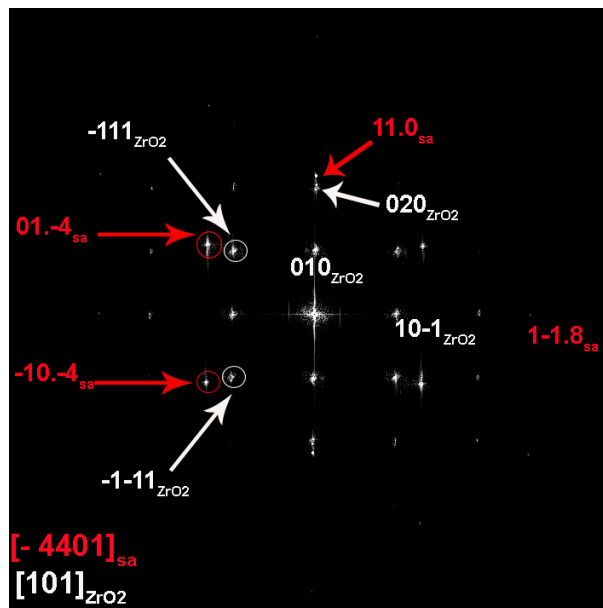
Nous venons de voir que des continuités structurales fortes (murs structuraux) structurent les relations d'hétéroépitaxie dans le cas d'une variante d'orientation principale. Nous avons voulu ensuite savoir s'il en était de même lorsque les îlots présentent des relations d'hétéroépitaxie mettant en jeu des plans plus complexes. Comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre précédent, ces orientations complexes ne sont pas anecdotiques. Elles sont en effet observées avec une fréquence qui laisse parfois douter sur le sens de ce que représente la notion de variantes principales et variantes secondaires.

V.3.1 DETERMINATION DE LA MAILLE DE COÏNCIDENCE

La Figure V-13.a représente une image METHR d'une interface ZrO_2/Al_2O_3 d'une variante secondaire. La région interfaciale montre un contraste clair. Elle semble assez épaisse et cela correspond vraisemblablement à la présence de marches sur le substrat orienté sub-parallèlement au plan d'observation. Cette interface comporte des points noirs disposés de façon périodique (Figure V-13 : voir flèches). Ce contraste est lié à des régions fortement contraintes au sein de l'interface. Comme pour la variante d'orientation principale, il apparaît probable que ces points noirs marquent la position de dislocations géométriques d'interface²⁰⁸.



(a)



(b)

Figure V-13. Etude de l'interface d'un îlot présentant une relation d'hétéroépitaxie complexe.

(a) : image en METHR (JEM-4000EX).

(b) : spectre de puissance obtenu sur ZrO_2 et Al_2O_3 . Les disques évidés entourant les taches de Bragg indiquant les réflexions choisies pour calculer les images filtrées.

La relation d'hétéroépitaxie (Figure V-14) entre la zirconne et l'alumine a été mise en 160

évidence grâce au spectre de puissance obtenu par transformée de Fourier numérique au sein de l'interface (Figure V-13.b), à savoir :

- orientation normale : $(010)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$;
 - orientation dans le plan : $(10\bar{1})_m // (1\bar{1}08)_{sa}$
- $\Rightarrow [101]_m // [\bar{4}401]_{sa}$.

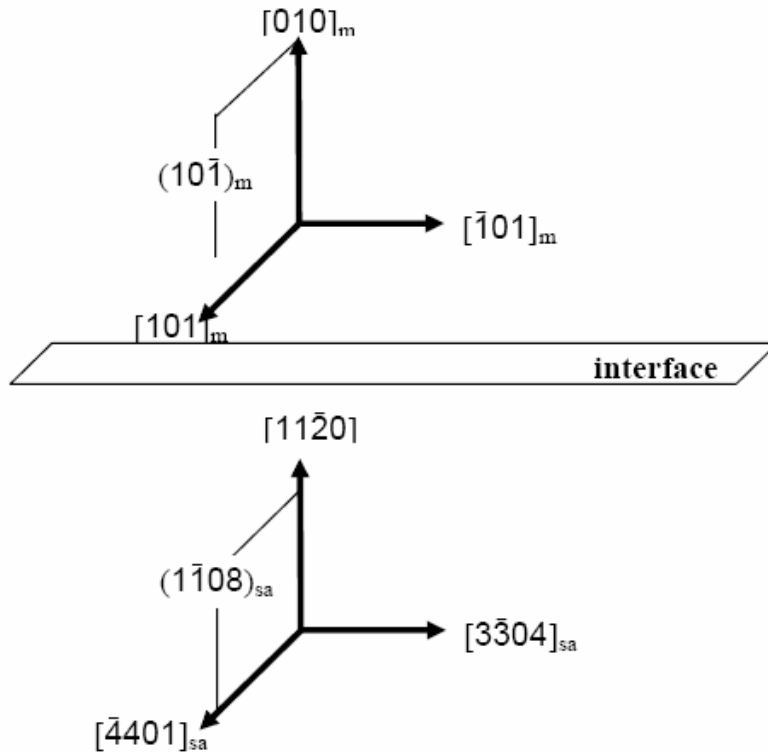


Figure V-14. Schéma représentant la relation d'hétéroépitaxie de la variante secondaire.

Cette orientation est obtenue sans ambiguïté et le résultat peut paraître surprenant au regard des résultats proposés au Chapitre III qui montrent que l'angle β ne peut être à l'accrolement entre la zircone et l'alumine. Rappelons que cette situation semble en effet un cas défavorable pour mener à bien la transformation martensitique de la zircone devant se produire lors du refroidissement (c.f. Chapitre III) de l'échantillon. Aussi, cet îlot représente-il une exception et cette particularité sera abordée dans le cadre de la discussion. En outre, nous notons que pour ce même îlot la continuité structurale au travers de l'interface est assurée par les plans $(10\bar{1})$ de la zircone monoclinique et non pas par les plans de bases $\{(100)_m, (010)_m, \text{ou } (001)_m\}$ comme c'était le cas pour la variante principale.

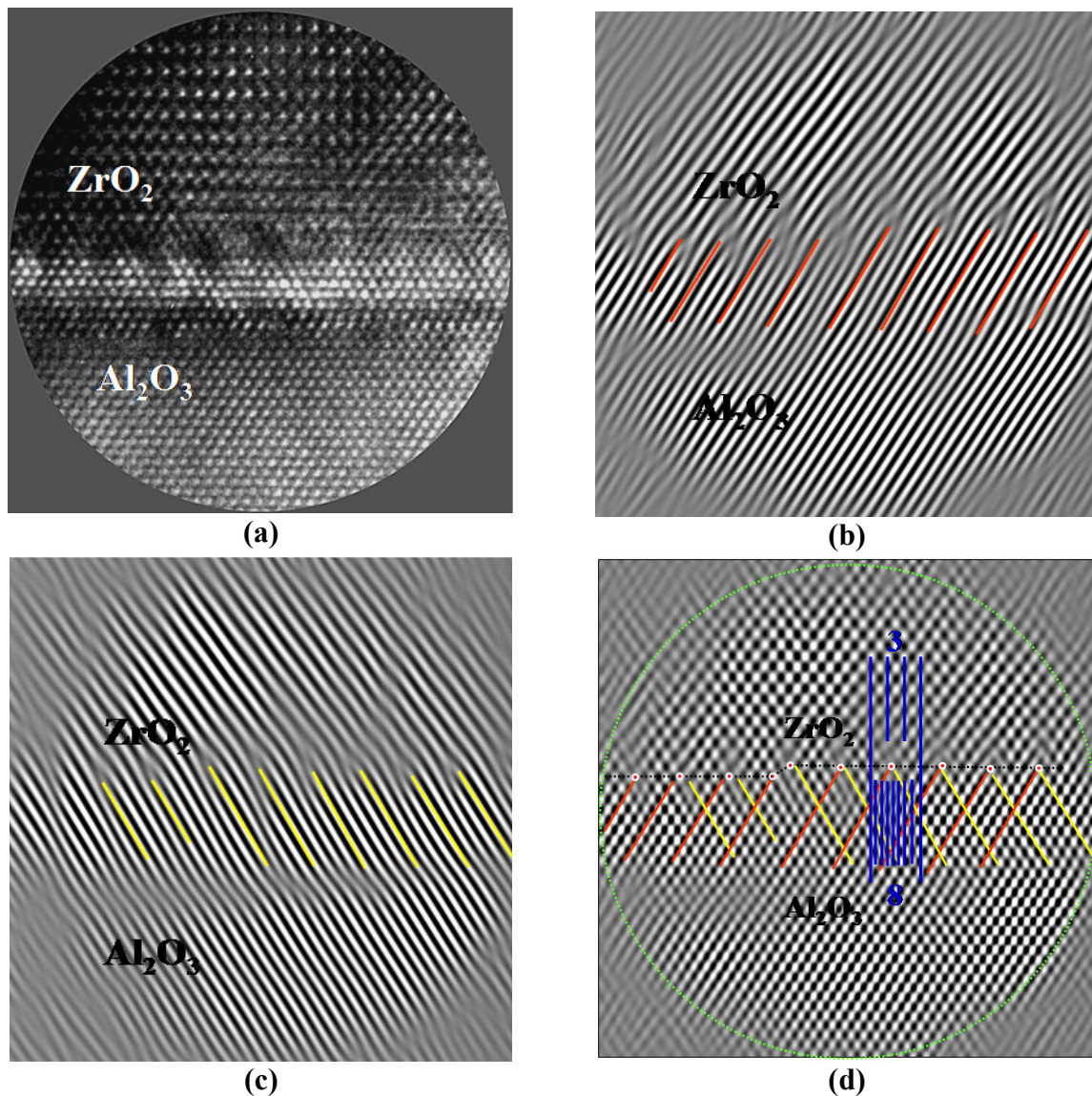


Figure V-15. Reconstruction de l'interface d'une variante secondaire par images filtrées : mise en évidence du réseau de coïncidence.

(a) : image en METHR d'une région de l'image (Figure V-13.a).

(b) : Transformée de Fourier inverse construite par sélection des taches $\vec{g}(\bar{1}11)_m$ et $\vec{g}(01\bar{1}\bar{4})_{sa}$ du spectre de puissance (Figure V-13.b).

(c) : Transformée de Fourier inverse construite par sélection des taches $\vec{g}(\bar{1}11)_m$ et $\vec{g}(\bar{1}01\bar{4})_{sa}$ du spectre de puissance (Figure V-13.b).

(d) : (b) + (c).

Afin de déterminer la périodicité des plans communs du saphir et de la zirconie au travers de l'interface, nous avons réalisé une analyse de l'image haute résolution au moyen d'images de Bragg filtrées. La Figure V-13 montre cependant que la tache de Bragg $1\bar{1}08$ est

très peu intense car la périodicité correspondante est très petite ($d(1\bar{1}08)_{sa} = 1,51 \text{ \AA}$). Cette résolution correspond en effet à l'information ultime transférée avec 4000EX (information "limite" obtenue au delà de la première coupure de la fonction de transfert située à environs $1,7\text{\AA}$). En conséquence, compte tenu de la très faible intensité de la tache de Bragg $1\bar{1}08$, nous n'avons pu réaliser des images filtrées pour cette famille de plans. Nous avons alors choisi de reconstruire l'interface à partir de plusieurs images de franges obliques à l'interface. La figure V-15a montre la région de l'interface retenue pour cette expérience. Les Figure V-15.b et c représentent des images de franges réalisées respectivement après sélection symétrique de taches de Bragg $[\bar{g}(1\bar{1}1)_m]$ et $[\bar{g}(101\bar{4})_{sa}]$ d'une part et $[\bar{g}(1\bar{1}1)_m]$ et $[\bar{g}(01\bar{1}\bar{4})_{sa}]$ d'autre part (voir Figure V-13). Ces deux images montrent la présence de franges supplémentaires relativement périodiques en insertion dans l'alumine. L'image finale (Figure V-15.d) représente la somme des deux images précédente et a donc été construite par sélection de l'ensemble des taches de Bragg afin d'obtenir une image d'interférence. Il est à noter que les demi-plans en insertion au sein de chacune des images de franges (Figure V-15 b, c) convergent en un même point sur l'image finale (Figure V-14.d). Ce lieu correspond à la position des dislocations d'interface mise en évidence dans l'image par les points noirs. Le lieu de convergence des plans insérés représente la position exacte de l'interface cristalline. Son tracé permet de monter l'existence d'une marche sur le cristal d'alumine (Figure V-15.d).

Ici encore, on relève une parfaite coïncidence des plans $(10\bar{1})_m$ de la zircone et $(1\bar{1}08)_{sa}$ de l'alumine au travers de l'interface : Cette coïncidence se répète périodiquement tous les 8 plans $(1\bar{1}08)_{sa}$ de l'alumine et tous les 3 plans $(10\bar{1})_m$ de la zircone (Figure V-14.d). Le désaccord paramétrique linéaire calculé est :

$$F_0 = \frac{|8 d_{1\bar{1}08} - 3 d_{10\bar{1}}|}{8 d_{1\bar{1}08}} = 0,0131 = 1,31 \%$$

Comme pour la variante principale, l'accord entre les deux réseaux est remarquable. Nous pouvons supposer qu'elle s'explique structurellement, ici encore, par l'existence de « murs structuraux » perpendiculaires à l'interface et régulièrement espacés. La Figure V-16.a, représente une projection des plans cationiques communs : plan $(10\bar{1})_m$ de la zircone et plan $(1\bar{1}08)_{sa}$ de l'alumine. Elle confirme cette hypothèse et souligne, là encore, la très grande analogie morphologique des deux sous réseaux cationiques. La Figure V-16.b qui intègre l'environnement anionique des cations montre comment la jonction entre les deux

structures s'opère dans l'interface alumine/zircone. Le polyèdre représenté dans l'interface est semblable à ces homologues de la zircone monoclinique (coordination [7]).

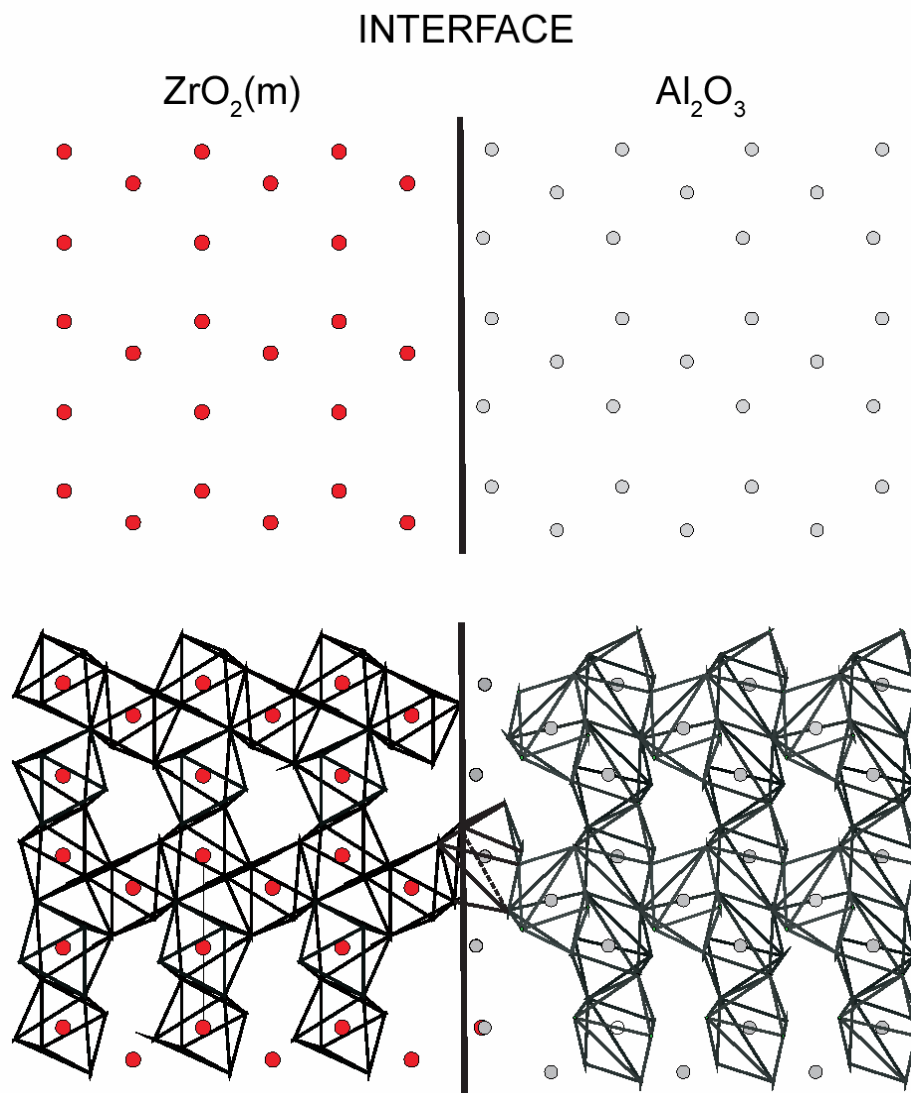


Figure V-16. Projection des plans $(10\bar{1})_m$ de la zircone et $(1\bar{1}08)_{sa}$ de l'alumine mis en commun au travers de l'interface.

(a) : sous réseau cationiques.

(b) : cation équipés de leurs polyèdres de coordinations d'oxygènes avec superposition de deux couches de polyèdre dans chacun des deux cristaux selon les directions normales au plan de coupe $[\bar{1}01]_m$ et $[3\bar{3}0\bar{4}]_{sa}$.

La Figure V-17 présente les réseaux cationiques bidimensionnels de chacune des deux phases parallèlement au plan de l'interface. La périodicité P_1 des « murs structuraux » ($3 d(10\bar{1})_m \approx 8 d(1\bar{1}08)_{sa} \approx 12,4 \text{ \AA}$) donne une première dimension de la maille de

coïncidence (Figure V-17). La seconde dimension est fournie par la périodicité voisine des deux réseaux cationiques (P_2 et P_2') parallèlement à leurs directions communes $[\bar{4}401]_{sa}$ et $[101]_m$ (Figure V-17). Ces deux périodicités définissent les mailles de coïncidence des deux sous réseaux représentées sur la Figure V-17. L'interface est alors construite en sélectionnant, pour l'alumine et de la zirconie, les plans atomiques susceptibles de fournir le meilleur accord dans la succession des couches Al-O₁-Zr-O₂ (Figure V-18). Comme pour la variante principale, les polyèdres de coordination du zirconium (séquence O₁-Zr-O₂) ont été construits à partir d'un plan anionique de l'alumine (O₁) et un plan anionique de la zirconie (O₂). Ils sont moins réguliers que ceux de la variante principale, ce qui laisse supposer un désaccord plus grand entre les deux réseaux. En fait, au prix de quelques ajustements locaux des liaisons anions-cations, on note que chaque zirconium est ici encore en coordinence [7]. Cette coordinence s'organise à partir de la base carrée déformée de la maille fluorine (l'angle β de la maille est à l'accolement) et du triangle formant la partie sommitale des l'octaèdres AlO₆.

Comme précédemment, nous avons cherché à déterminer le modèle structural pouvant s'établir avec la variété quadratique de la zirconie. Ce modèle est impossible à construire car les distorsions prennent une telle ampleur que les distances cations-anions ainsi que les distances anions-anions deviennent tout à fait irréalistes.

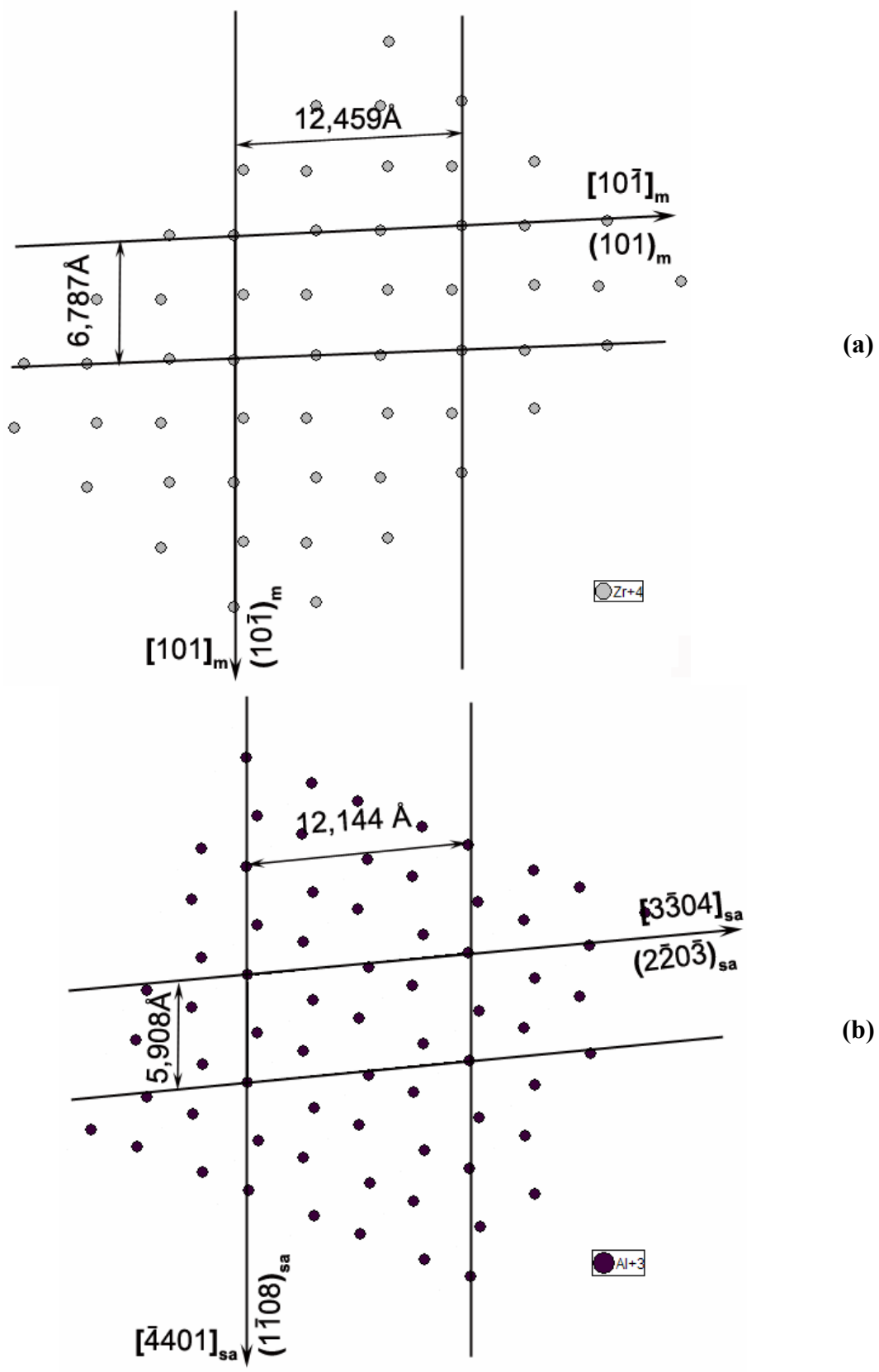


Figure V-17. Réseau de coïncidence cationique de ZrO_{2-m} et Al_2O_3 . (a)- réseau de Zr^{4+} , (b)- réseau d' Al^{3+} .

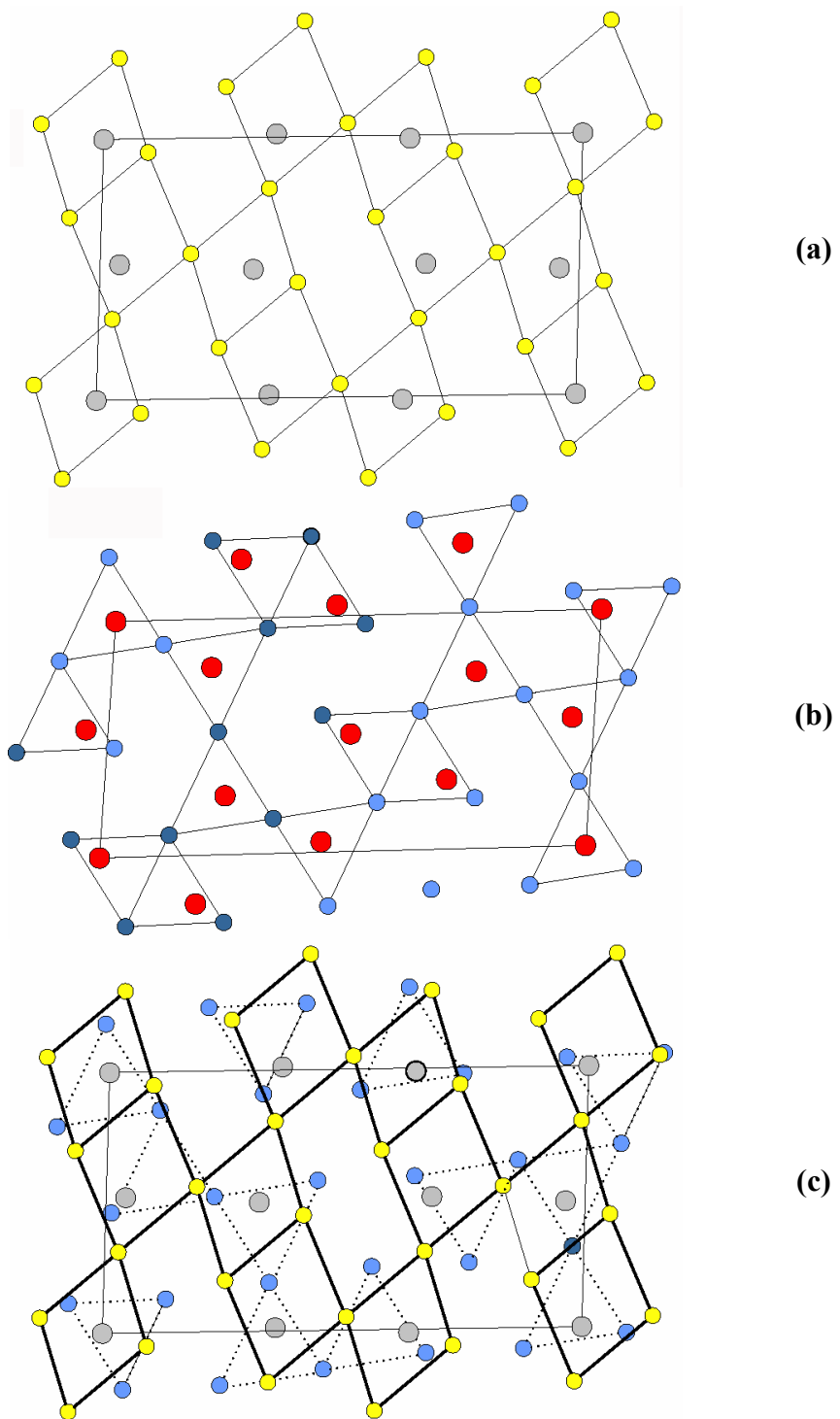


Figure V-18. Construction du modèle cationique et anionique de l'interface ZrO_{2-m}/Al_2O_3 .

(a)- Réseau de Zr^{4+} et $O^{2-}_{(ZrO_{2-m})}$ de la maille de coïncidence de ZrO_{2-m} à l'interface.

(b)- Réseau de Al^{3+} et $O^{2-}_{(Al_2O_3)}$ de la maille de coïncidence de Al_2O_3 à l'interface (O_1).

(c)- Réseau de Zr^{4+} et $O^{2-}_{(ZrO_{2-m})}$ et $O^{2-}_{(Al_2O_3)}$ à l'interface (O_1).

V.4 DISCUSSION

Les défauts d'interface

Les interfaces hétérophases que nous venons de décrire sont des systèmes à très large désaccord paramétrique. A titre d'exemple, si l'on considère la variante OR1, le misfit entre les deux familles de plans : $d(1\bar{1}02)_{sa}$ et $d(020)_m$ atteint 25%. Les variations de $d(hkl)$ entre les plans communs de l'alumine et de la zirconie sont donc généralement importantes (large misfit system). Un tel écart paramétrique suppose un mécanisme de régulation de type vernier du désaccord dimensionnel. Au plan structural, cela revient à introduire des $\frac{1}{2}$ plans cristallins supplémentaires de façon périodique dans l'un de deux composés, ce qui se traduit inévitablement par la présence de défauts périodiques de type dislocation coin dans l'interface. Ainsi, la présence de dislocations relatives à l'existence d'un réseau de coïncidence au sein de l'interface permet de ramener le désaccord paramétrique linéaire de 25% à quelques dixièmes de pourcents. Ces dislocations ne sont pas à proprement parler des défauts physiques puisque les demi-plans supplémentaires insérés dans l'interface résultent de l'accolement de deux phases structurellement différentes et en première approximation non perturbées. Certains auteurs les ont alors décrites sous la dénomination de 'dislocations géométriques d'interface'²⁰⁹. Compte tenu de la très grande qualité de la coïncidence entre les familles de plans communs, les dislocations géométriques d'interface sont généralement distribuées de façon très périodique. Le très léger désaccord paramétrique observé ($F_0 \approx$ quelques %) peut parfois conduire à l'observation d'une distribution plus ou moins apériodique des dislocations d'interface, ce qui traduit alors le caractère légèrement incommensurable des dimensions des deux structures accolées. Outre ces dislocations géométriques, aucun réseau ou mur de dislocations n'a jamais été observé. Les défauts les plus communément observés sont des marches cristallines sur le cristal d'alumine.

Relaxation et mécanismes d'accommodation de la déformation élastique

L'observation de la Figure V-6 relative à l'orientation $OR1_{(h00)_m}$ montre que les mailles de coïncidence des deux phases ne sont pas strictement équivalentes. En plus du désaccord paramétrique unidimensionnel F_0 , un désaccord angulaire de $5,85^\circ$ ($90^\circ - 84,15^\circ$) apparaît. La formation d'une interface hétérophase suppose donc d'accommoder ces écarts.

Le rattrapage du désaccord angulaire ne s'exerce alors qu'au sein des murs structuraux par un déplacement des atomes de zirconium au sein des polyèdres de liaison. Ces

déplacements permettent les régularisations du réseau cationique bidimensionnel des murs structuraux.

Néanmoins, la relaxation de la déformation élastique au sein de l'interface n'est pas seulement liée à l'établissement des murs structuraux. En effet, entre ces murs, les réseaux de cations de part et d'autre de l'interface sont propres à chacune des phases. La cohérence des réseaux de cations n'est donc réellement effective qu'au sein des murs structuraux. Entre ces murs il n'y a pas de réseaux cationiques continus, mais comme nous l'avons montré dans la Figure V-12 cela n'empêche pas la construction de l'interface par l'établissement de polyèdres de coordination autour du zirconium. Le mécanisme de relaxation de la déformation s'effectue alors de proche en proche au sein de chaque polyèdre d'interface par un ajustement coopératif des distances des liaisons cations-anions. La régularisation des polyèdres conduit alors à minimiser l'énergie d'interface. L'accommodation de la déformation élastique ne se limite certainement pas à la contribution des polyèdres d'interface et implique vraisemblablement quelques couches atomiques au voisinage de l'interface (gradient de déformation). Le mécanisme d'accommodation lié à la souplesse du sous réseau d'anions met ainsi en exergue l'importance de la nature de la liaison chimique dans la réalisation des interfaces oxyde/oxyde. Ce mécanisme explique également pourquoi si peu de défauts physiques sont observés, même si la déformation se relaxe également au voisinage des dislocations coins d'interface (Figure V-13.a). Signalons enfin que les lieux de concentration majeurs de déformations élastiques le long des interfaces (Figure III-20, Figure III-28.a) correspondent fréquemment à une accumulation de contrainte autour de marches cristallines du substrat.

Lorsqu'une relation d'hétéroépitaxie est mise en évidence, cette relation est toujours structurée par la présence de ces murs de continuité structurale, que la variante d'orientation soit principale ou secondaire. Ils sont la signature des interfaces hétérophases à large désaccord paramétrique (*large misfit system*) qui autorise des mailles de coïncidence de petite taille et donc de faibles énergies de surface. Les îlots désorientés se caractérisent par l'absence de murs structuraux. Cependant, l'interface oxyde-oxyde pourra toujours s'établir grâce au réseau 3^6 de l'alumine et 4^4 du zirconium pour réaliser de proche en proche des polyèdres de coordination [7] autour du zirconium. Cette remarque explique la fréquence avec laquelle les îlots désorientés sont observés.

Variante d'orientation versus variante de transformation

Pour la variante de transformation principale, la zirconne s'épitaixie à haute température sous la variété structurale quadratique. Conformément aux résultats obtenus au chapitre IV, les plans communs qui sont conservés lors de la transformation de phase sont ceux qui définissent les murs structuraux. La transformation martensitique n'induit alors qu'une légère distorsion des polyèdres d'interface et cette déformation mineure est accommodée par le sous réseau anionique.

A l'opposé, la variante d'orientation secondaire présente des plans communs de type $(10\bar{1})$ monocliniques parallèles aux plans $(1\bar{1}08)_{sa}$ de l'alumine. Ces plans ne sont pas invariants au cours de la transformation martensitique et toute transformation de phase conduirait à une rupture des polyèdres de coordinations au sein de l'interface. Ceci pourrait expliquer pourquoi, pour cette variante secondaire, nous n'avons pas pu construire de modèle d'interface avec la zirconne quadratique. Tous ces résultats suggèrent que la zirconne se soit épitaixiée sous sa forme monoclinique. Ainsi, les orientations exotiques que représentent ces variantes secondaires permettent elles de stabiliser des variétés structurales métastables si l'énergie d'interface est suffisamment faible, c'est à dire si des continuités structurales fortes peuvent se réaliser notamment par l'établissement à la fois de réseaux de cations continus au travers de l'interface et de polyèdres de coordination au sein de l'interface. Ainsi, il est probable que la présence de zirconne pure (non dopée) orthorhombique mise en évidence pour la première fois à pression atmosphérique ait été provoquée par une relation d'hétéroépitaixie particulière.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La réalisation de films minces de zirconium élaborés par la méthode sol-gel sur des substrats monocristallins d'alumine correspond à un processus de croissance granulaire. Après cristallisation à 600°C, le film mince est continu et formé de nanocristaux de zirconium quadratique dont l'orientation est aléatoire. Des traitements thermiques ultérieurs à haute température (1500°C) conduisent à la croissance granulaire normale et anormale des cristallites. La croissance anormale correspond à l'établissement de la croissance en épitaxie de la zirconium sur l'alumine, ce qui signifie que les grains qui se développent préférentiellement sont ceux qui présentent certaines relations structurales avec le substrat. Ce phénomène s'accompagne du démouillage du substrat et, corrélativement, à l'individualisation d'îlots, ceci d'autant plus facilement que l'épaisseur initiale du film est faible.

Nous avons montré que la minimisation de l'énergie d'interface alumine/zirconium induit la formation de deux familles de grains de zirconium qui diffèrent par leurs morphologies et leurs orientations normales avec le substrat :

- les îlots plats $h00$ présentent une orientation normale de type $(h00)_{ZrO_2} // (11\bar{2}0)_{sa}$;
- les îlots bombés (hémisphériques) présentant une orientation normale de type $(hhh)_{ZrO_2} // (11\bar{2}0)_{sa}$.

L'orientation normale des cristallites au sein du film mince est donc le critère qui contrôle la croissance cristalline lors de la mise en îlots. Les différentes expériences menées par microscopie électronique en transmission et microscopie électronique à force atomique nous ont permis de montrer que les îlots $h00$ se développent au profit des îlots hhh et qu'en conséquence l'interface ZrO_{2-h00} /substrat est plus stable que l'interface ZrO_{2-hhh} /substrat. C'est la raison pour laquelle les films épais ($e_i > 90$ nm) ne comportent que des îlots $h00$. La couche est alors continue et les cristaux orientés dans le plan se développent aux dépens de ceux qui ne le sont pas. L'orientation dans le plan ne joue donc un rôle sur la croissance cristalline que tardivement. Aussi, la présence d'îlots hhh est-elle favorisée lorsque les films sont minces ($e_i < 40$ nm). Ces grains bombés hhh , qui présentent des épaisseurs bien

supérieures à celle du film, pourraient être une des raisons qui expliquerait le découvrément du substrat, et ainsi l'origine du phénomène de mise en îlots. En conséquence, lorsque l'épaisseur de l'échantillon est faible, le démouillage du substrat s'effectue suffisamment vite pour que les îlots les moins stables hhh puissent persister. Dans ce cas, les îlots se comportent comme des systèmes isolés. Ayant déjà minimisé leurs énergies d'interface, des traitements thermiques prolongés (50h) permettent la minimisation d'énergies de surface par une évolution vers des formes automorphes. Ainsi, les îlots h00 évoluent vers des formes parallélépipédiques et expriment des faces de type $\{011\}_m$ tandis que les îlots hhh présentent des faces de type $\{111\}_Q$.

Comme nous le montrons dans le chapitre IV, l'orientation dans le plan des îlots est mal établie. Nombreux sont ceux qui demeurent non orientés et lorsqu'ils le sont, de nombreuses variantes d'orientation sont mises en évidence. **Le phénomène de découvrément du substrat explique la persistance d'îlots non orientés ainsi que la diversité des orientations dans le plan observée entre la zircone et l'alumine après un long traitement thermique.**

L'étude de la couche mince de zircone montre que les îlots présentent de nombreux défauts. La plupart d'entre eux sont de symétrie monoclinique et présentent une microstructure en domaines maclés très caractéristique. Chaque îlot ne présente qu'une seule direction de maclage et corrélativement un nombre d'individus de macle limité. La simplicité de la microstructure peut paraître surprenante au regard des multiples variantes de transformation martensitique théoriquement envisageables.

- Les observations réalisées sur les îlots plats h00 montrent que l'orientation dans le plan ainsi que l'orientation normale de la zircone quadratique (donc avant transformation) sur le substrat d'alumine sont conservées – **au contact de l'interface** – pour tous les individus de macle. Cette particularité impose des conditions sévères sur les mécanismes mis en jeu lors de la transformation martensitique, les deux plans invariants de la transformation martensitique devant alors correspondre aux plans communs entre zircone et saphir. **La variante de transformation martensitique est alors imposée par la relation d'hétéroépitaxie**, ce qui explique la simplicité de la microstructure de macle généralement observée.

- Nous montrons que ce raisonnement est également valable dans le cas des îlots hhh et qu'en conséquence **la relation d'hétéroépitaxie impose toujours la nature des plans de cisaillement activés lors de la transformation martensitique.**

La quasi-totalité des îlots, qu'ils soient de type h00 ou de type hhh ne présentent qu'une seule direction de macles, ce qui signifie que sous la forme quadratique la plupart des îlots étaient monodomaines.

Une analyse rigoureuse de la microstructure et de la structure fine des défauts de macles des îlots h00 a permis de comprendre les mécanismes spécifiques opérant lors de la transformation martensitique des îlots hétéroépitaxiés. En section transverse, la microstructure présente une forme en V très typique. Chaque domaine est limité par des parois de macles de type {110}. Cette microstructure en V révèle la coexistence d'individus de macle enterrés, qui assurent l'interface îlot/substrat et d'individus émergeant en surface de l'îlot totalement déconnectés de l'interface. Nous avons montré que l'accolement direct des plans $(010)_m$ et $(11\bar{2}0)_{sa}$ est impossible et que le plan cristallographique de la zirconite monoclinique qui porte l'angle β ne peut généralement pas constituer une interface viable avec le substrat. L'établissement de l'angle β au cours de la transformation martensitique imposerait une énergie élevée (rupture des liaisons alumine/zirconite) et c'est certainement la raison pour laquelle les seules orientations normales possibles observées à l'interface sont :

$$(100)_m \text{ ou } (001)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$$

La spécificité de cette microstructure de macle en V est ici encore une conséquence directe de la relation d'hétéroépitaxie avec le substrat. En outre, dans ces îlots monocliniques, la nécessité de conserver l'orientation normale conditionne également la structure fine des parois de macle. En fait, l'absence de rotation entre les plans de part et d'autre du défaut impose une paroi de macle en escalier dont la direction moyenne est celle d'un plan vicinal proche de {110}. Le plan de macle est alors macroscopiquement incohérent et correspond à une région épaisse et cisillée au sein de laquelle un micromaillage permet d'accommoder la différence paramétrique entre les deux individus de macle adjacents.

Au cours de cette étude, nous avons identifié des îlots h00 de symétrie orthorhombique. A notre connaissance, c'est la première fois que cette variété est obtenue pure et à pression atmosphérique. Contrairement aux îlots monocliniques qui sont issus de la

transformation d'îlots quadratiques monodomaines, la zircon orthorhombique provient d'îlots quadratiques bi-domaines. La transformation martensitique ne peut préserver à la fois l'orientation normale et l'orientation dans le plan simultanément pour les deux domaines quadratiques, ce qui provoque un blocage du processus de transformation. Nous suggérons que la relation d'hétéroépitaxie entre zircon et alumine inhibe le processus de transformation de phase expliquant ainsi la présence de zircon orthorhombique.

Pour finir, il est intéressant de constater qu'un certain nombre d'îlots hhh épitaxiés demeurent de symétrie quadratique même après de longs recuits. Tous ces îlots présentent alors des plans communs avec le substrat qui ne sont pas invariants au cours de la transformation martensitique. Quelle que soit la variante de transformation concernée, toute transformation conduirait alors à une perte totale de l'orientation (normale et dans le plan). La transformation martensitique engendrerait une augmentation de l'énergie d'interface (rupture de liaisons chimiques) entre la zircon et le substrat, et c'est sans doute la raison pour laquelle ces îlots restent sous la forme quadratique métastable.

L'analyse des relations d'hétéroépitaxie montre que, malgré les désaccords structuraux très importants qui existent entre la zircon quadratique (ou monoclinique) et l'alumine rhomboédrique, de nombreuses variantes d'orientation sont mises en évidence. Les variations de $d(hkl)$ entre les plans communs perpendiculaires à l'interface (orientation dans le plan) de l'alumine et de la zircon sont généralement très importantes (*large misfit system*). L'étude des interfaces par microscopie électronique haute résolution montre cependant que ces plans communs entre couche mince et substrat expriment toujours une relation de coïncidence simple. Ce mécanisme de régulation du désaccord dimensionnel conduit à l'insertion périodique dans l'interface de défauts de type dislocations coin dans l'un des deux composés. L'accommodation du désaccord peut également être considéré comme un mécanisme de régulation de type vernier. Les modèles structuraux d'interfaces que nous avons établis montrent que la continuité des plans réticulaires au travers de l'interface correspond structurellement à l'établissement de plans de cations réguliers et continus au travers de l'interface. **Ces réseaux de cations continus constituent donc des murs structuraux qui ancrent la relation d'hétéroépitaxie.** Ils sont la signature des interfaces hétérophases à larges désaccords paramétriques (*large misfit system*) et autorisent des mailles de coïncidence de petite taille. Les îlots désorientés se caractérisent par l'absence de murs structuraux. Cependant, l'interface oxyde-oxyde pourra toujours s'établir grâce aux réseaux anioniques 3⁶

de l'alumine et 4^4 du zirconium pour réaliser de proche en proche des polyèdres de coordinence [7] autour du zirconium. **Cette remarque explique la fréquence avec laquelle les îlots désorientés sont observés.**

Compte tenu des différences importantes entre les deux structures à l'accolement, la construction de l'interface suppose un rattrapage structural conséquent, notamment en terme de désaccord angulaire. Nous montrons que les murs structuraux jouent un rôle clé dans l'accommodation des deux réseaux cristallins, notamment grâce au déplacement des atomes de zirconium au sein des polyèdres de liaison. Ces déplacements assurent la régularisation du réseau cationique bidimensionnel des murs structuraux et stabilisent l'édifice interfacial. Néanmoins, la relaxation de la déformation élastique au sein de l'interface n'est pas seulement liée à l'établissement des murs structuraux. Entre ces murs il n'y a pas de réseaux cationiques continus, mais cela n'empêche pas la construction de l'interface par l'établissement de polyèdres de coordination autour du zirconium. Le mécanisme de relaxation de la déformation s'effectue alors de proche en proche au sein de chaque polyèdre d'interface par un ajustement coopératif des distances des liaisons cations-anions. La régularisation des polyèdres conduit alors à minimiser l'énergie d'interface. **Le mécanisme d'accommodation lié à la souplesse du sous réseau d'anions met ainsi en exergue l'importance de la nature de la liaison chimique dans la réalisation des interfaces oxyde/oxyde.** Ce mécanisme explique également pourquoi si peu de défauts physiques sont observés, même si la déformation se relaxe également au voisinage des dislocations coins d'interface et autour de marches cristallines du substrat.

La poursuite de ce travail peut être orientée sur deux axes :

- analyse des défauts : Etude par METHR des défauts de macles de type $\{110\}$ présents dans les îlots hhh afin de montrer l'influence de ces défauts dans la désorientation normale de ces îlots.
- analyse de l'interface : mesure quantitative au moyen du LACBED de la déformation anisotrope de la zircone selon les directions $[2\bar{2}01]_{sa}$ et $[\bar{1}101]_{sa}$ pour les îlots orientés selon les relations d'orientation $OR1_{-(h00)}$ et $OR2_{-(h00)}$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

- ¹. R. M. Waser, "Microstructure of ceramic thin films", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1 (5), (1996).
- ². M. C. Silva, "Influence de l'organisation nanostructurale des précurseurs de zirconium sur les processus de cristallisation et de traitement de transformation de phase", Thèse de l'Université de Limoges, (1996).
- ³. A. Addad, J. Crampon, R. Guinebretière, A. Dager, R. Duclos, "Grain boundary sliding-induced deformation in a 30 wt% zirconia-spinel composite: influence of stress", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 20 (12), 2063-2068, (2000).
- ⁴. R. Guinebretière, A. Dager, O. Masson, B. Soulestin, "Sol-gel fabrication of heteroepitaxial zirconia films on MgO(001) substrates", *Phil. Mag. A*, 79 (7), 1517-1531, (1999).
- ⁵. P. Ruin, "Matériaux d'alumine zirconium : enrobage de poudre céramiques et dépôts sur saphir par voie sol-gel", Thèse de l'Université de Limoges, (1996).
- ⁶. C. Mary, "Couches de zirconium par voie sol-gel sur substrat de saphir : croissance granulaire et orientation cristalline", Thèse de l'Université de Limoges, (2001).
- ⁷. P. Lenormand, "Etude de l'évolution microstructurale de précurseurs d'oxydes de zirconium à l'état gel, xérogel, couche mince et aérogel par diffusion de rayons X", Thèse de l'Université de Limoges, (2001).
- ⁸. J. Zhu, T. L. Li, B. Pan, L. Zhou, Z. G. Liu, "Enhanced dielectric properties of ZrO₂ thin films prepared in nitrogen ambient by pulsed laser deposition", *J. Phys. D*, 36 (4), 389-393, (2003).
- ⁹. S. J. Wang, C. K. Ong, S. Y. Xu, P. Chen, W. C. Tjiu, J. W. Chai, A. C. H. Huan, W. J. Yoo, J. S. Lim, W. Feng, W. K. Choi, "Crystalline zirconia oxide on silicon as alternative gate dielectrics", *Appl. Phys. Lett.*, 78 (11), 1604-1606, (2001).
- ¹⁰. S. Horita, T. Tajima, M. Murakawa, T. Fujiyama, T. Hata, "Improvement of the crystalline quality of an yttria-stabilized zirconia film on silicon by a new deposition process in reactive sputtering", *Thin Solid Films*, 229 (1), 17-23, (1993).
- ¹¹. C. H. Lei, G. Van Tendeloo, M. Siegert, J. Schubert, C. Buchal, "Structural investigation of the epitaxial yttria-stabilized zirconia films deposited on (001) silicon by laser ablation", *J. Cryst. Growth*, 222 (3), 558-564, (2001).
- ¹². A. N. Khodan, J. P. Contour, D. Michel, O. Durand, A. G. Akimov, L. P. Kazansky, "Heteroepitaxial growth of ZrO₂-CeO₂ thin films on Si (001) substrates", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 9 (2), 97-104, (2000).
- ¹³. A. Lubig, C. Buchal, J. Schubert, C. Copetti, D. Guggi, C. L. Jia, B. Stritzker, "Epitaxial growth of yttrium barium copper oxide (YBa₂Cu₃O_{7-x}) thin films on silicon(100) with zirconia buffers of varying crystalline quality and structure", *J. Appl. Phys.*, 71 (11), 5560-5564, (1992).
- ¹⁴. M. S. R. Rao, C. P. D'Souza, P. R. Apte, R. Pinto, L. C. Gupta, S. Srinivas, A. K. Bhatnagar, "Microstructural study of yttria stabilized zirconia buffered sapphire for YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films", *J. Appl. Phys.*, 79 (2), 940-946, (1996).
- ¹⁵. L. Mechin, A. Chabli, F. Bertin, M. Burdin, G. Rolland, C. Vannuffel, J. C. Villegier, "A combined x-ray specular reflectivity and spectroscopic ellipsometry study of CeO₂/yttria-stabilized-zirconia bilayers on Si(100) substrates", *J. Appl. Phys.*, 84 (9), 4935-4940, (1998).
- ¹⁶. N. Wakiya, T. Yamada, K. Shinozaki, N. Mizutani, "Heteroepitaxial growth of CeO₂ thin film on Si(001) with an ultra thin YSZ buffer layer", *Thin Solid Films*, 371 (1-2), 211-217, (2000).
- ¹⁷. L. F. Perdomol, P. De Lima-Neto, M. A. Aegerter, L. A. Avaca, "Sol-gel deposition of ZrO₂ films in air and

- in oxygen-free atmospheres for chemical protection of 304 stainless steel: a comparative corrosion study", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 15 (1), 87-91, (1999).
18. M. Simoes, O. B. G. Assis, L. A. Avaca, "Electrochemical characterization of sol-gel protective ZrO₂ coatings on sintered stainless steels", *Key Engineering Materials*, 358-362, (2001).
 19. M. Chatterjee, J. Ray, A. Chatterjee, D. Ganguli, S. V. Joshi, M. P. Srivastava, "Thermal barrier coatings from sol-gel-derived spray-grade yttria-zirconia microspheres", *J. Mater. Sci.*, 28 (10), 2803-2807, (1993).
 20. P. Diaz, B. Ralph, M. J. Edirisinghe, "Transmission electron microscope characterization of a plasma-sprayed ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂ thermal barrier coating", *Materials Characterization*, 41 (2-3), 55-67, (1998).
 21. O. Ohtaka, T. Yamanaka, T. Yagi, "New high-pressure and temperature phase of ZrO₂ above 1000°C at 20 GPa", *Phys. Rev. B*, 49, 9295-9298, (1994).
 22. H. Baker, "Alloy and phase diagrams", ASM International, Ohio, USA., (1992).
 23. O. Ohtaka, T. Yamanaka, S. Kume, E. Ito, A. Navrotsky, "Stability of monoclinic and orthorhombic zirconia: studies by high-pressure phase equilibria and calorimetry", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (3), 505-509, (1991).
 24. R. Suyama, T. Ashida, S. Kume, "Synthesis of the orthorhombic phase of zirconium dioxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (12), C314-C315, (1985).
 25. E. H. Kisi, C. J. Howard, R. J. Hill, "Crystal structure of orthorhombic zirconia in partially stabilized zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (9), 1757-1760, (1989).
 26. C. J. Howard, E. H. Kisi, O. Ohtaka, "Crystal structures of two orthorhombic zirconias", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (9), 2321-2323, (1991).
 27. H. Arashi, T. Yagi, S. Akimoto, Y. Kudoh, "New high-pressure phase of zirconium dioxide above 35 GPa", *Phys. Rev. B*, 41 (7), 4309-4313, (1990).
 28. S. P. Terblanche, "Thermal-expansion coefficients of yttria-stabilized cubic zirconias", *J. Appl. Cryst.*, 22 (3), 283-284, (1989).
 29. G. Teufer, "The crystal structure of tetragonal ZrO₂", *Acta Cryst.*, 15, 1187, (1962).
 30. D. N. Wang, Y. Q. Guo, K. M. Liang, K. Tao, "Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement", *Sci. China*, 42 (1), 80-86, (1999).
 31. O. Ohtaka, T. Yamanaka, S. Kume, N. Hara, H. Asano, F. Izumi, "Structural analysis of orthorhombic zirconium oxide by high resolution neutron powder diffraction", *Proc. Japan Acad. Ser. B*, 66 (10), 193-196, (1990).
 32. J. Haines, J. M. Leger, A. Atouf, "Crystal structure and equation of state of cotunnite-type zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (2), 445-448, (1995).
 33. O. Ruff, F. Elbert, "Refractory ceramics ; I : the forms of zirconium dioxide", *Z. Anorg. Chem*, 180, 19-41, (1929).
 34. A. Clearfield, "Structural aspects of zirconium chemistry", *Rev. Pure Appl. Chem.*, 14 (3), 91-108, (1964).
 35. G. L. Clark, D. H. Reynolds, "Chemistry of ZrO₂: x-ray diffraction studies", *J. Indus. Eng. Chem.*, 29, 711-715, (1937).
 36. M. Adachi, K. Okuyama, S. Moon, N. Tohge, Y. Kousaka, "Preparation of ultrafine zirconium dioxide particles by thermal decomposition of zirconium alkoxide vapor", *J. Mater. Sci.*, 24 (6), 2275-2280,

- (1989).
37. D. C. Bradley, D. G. Carter, "Metal oxide alkoxide polymers. I. Hydrolysis of some primary alkoxides of Zr", *Canadian J. Chem.*, 39, 1434-1443, (1961).
 38. J. E. Bailey, D. Lewis, Z. M. Librant, L. J. Porter, "Phase transformations in milled zirconia", *Trans. J. British Ceram. Soc.*, 71 (1), 25-30, (1972).
 39. B. Bondras, G. Heidemane, J. Grabis, K. Laschke, H. Boysen, J. Schneider, F. Frey, "Powder diffraction investigation of plasma sprayed zirconia", *J. Mater. Sci.*, 30, 1621-1625, (1995).
 40. R. C. Garvie, "The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect", *J. Phys. Chem.*, 69 (4), 1238-1243, (1965).
 41. R. C. Garvie, "Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals", *J. Phys. Chem.*, 82 (2), 218-224, (1978).
 42. T. Mitsuhashi, M. Ichihara, U. Tatsuke, "Characterization and stabilization of metastable tetragonal zirconium oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (2), 91-101, (1974).
 43. P. E. D. Morgan, "Synthesis of 6 nm ultrafine monoclinic zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (10), C204-C205, (1984).
 44. I. A. El-Shanshoury, V. A. Rudenko, I. A. Ibrahim, "Polymorphic behavior of thin evaporated films of zirconium and hafnium oxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 (5), 264-268, (1970).
 45. H. C. Wang, K. L. Lin, "Characteristics and comparison of metastability of alkoxy-derived tetragonal zirconia powders, gels and films", *Mater. Sci. Eng. A*, 136, 171-178, (1991).
 46. R. C. Garvie, M. F. Goss, "Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals", *J. Mater. Sci.*, 21 (4), 1253-1257, (1986).
 47. Y. Murase, E. Kato, "Role of water vapor in crystallite growth and tetragonal-monoclinic phase transformation of zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (3), 196-200, (1983).
 48. J. Livage, "Contribution à l'étude de l'oxyde de zirconium hydraté amorphe", *Bull. Soc. Chim. France*, 2, 1253-1257, (1968).
 49. V. G. Keramidis, W. B. White, "Raman scattering study of the crystallization and transformation of ZrO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (1), 22-24, (1974).
 50. X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, M. Portilla, T. Lopez, F. Tzompantzi, R. Gomez, "Tetragonal nanophase stabilization in nondoped sol-gel zirconia prepared with different hydrolysis catalysts", *J. Sol. Stat. Chem.*, 135 (1), 28-35, (1998).
 51. E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya, "Formation of ultrafine tetragonal zirconia powder under hydrothermal conditions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1), 11-14, (1983).
 52. K. Yardley, "The structure of baddeleyite and of prepared zirconia", *Miner. Mag. J.*, 21, 169-175, (1926).
 53. J. D. McCullough, K. N. Trueblood, "The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2)", *Acta Cryst.*, 12, 507-511, (1959).
 54. D. K. Smith, H. W. Newkirk, "The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 ", *Acta Cryst.*, 18 (6), 983-991, (1965).
 55. L.-G. Liu, "New high pressure phases of ZrO_2 and HfO_2 ", *J. Phys. Chem. Solids*, 41 (4), 331-334, (1980).

56. E. H. Kisi, C. J. Howard, "Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation", *Key Engineering Materials*, 1-35, (1998).
57. R. Guinebretière, Z. Oudjedi, A. Dauger, "Orthorhombic zirconia phase in ZrO_2 - $MgAl_2O_4$ composite material", *Script. Mater.*, 34 (7), 1039-1044, (1996).
58. B. C. Muddle, R. H. J. Hannink, "Crystallography of the tetragonal to monoclinic transformation in MgO-partially-stabilized zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (7), 547-555, (1986).
59. B. C. Muddle, R. H. J. Hannink, "Phase transformations involving an orthorhombic phase in magnesia-partially stabilized zirconia." *Science and technology of zirconia III*, Vol. 24, Ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, *Am. Ceram. Soc.*, 89-102, (1988).
60. A. H. Heuer, V. Lanteri, S. C. Farmer, R. Chaim, R. R. Lee, B. W. Kibbel, R. M. Dickerson, "On the orthorhombic phase in ZrO_2 -based alloys", *J. Mater. Sci.*, 24 (1), 124-132, (1989).
61. C. J. Howard, E. H. Kisi, R. B. Roberts, R. J. Hill, "Neutron diffraction studies of phase transformations between tetragonal and orthorhombic zirconia in magnesia-partially-stabilized zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (10), 2828-2833, (1990).
62. R. J. Hill, C. J. Howard, B. E. Reichert, "Quantitative phase abundance in Mg-PSZ by Rietveld analysis of neutron and x-ray diffraction data", *Mater. Sci. Forum*, 34-36, 159-163, (1988).
63. M. Cohen, G. B. Olson, P. C. Clapp, *Proc. Int. Conf. On Martensitic Trans.*, Cambridge - Massachussets, 1-11, (1979).
64. E. C. Subbarao, H. S. Maiti, K. K. Srivastava, "Martensitic transformation of zirconia", *Phys.Stat. Sol. A*, 21 (1), 9-40, (1974).
65. W. M. Kriven, W. L. Fraser, S. W. Kennedy, "The martensite crystallography of tetragonal zirconia", *Adv. Cer. Sci. Tech. Zirconia*, 82-97, (1981).
66. J. E. Bailey, "The monoclinic-tetragonal transformation and associated twinning in thin films of zirconia", *Proc. Roy. Soc. A*, 279 (1378), 395-412, (1964).
67. G. K. Bansal, A. H. Heuer, "Martensitic phase transformation in zirconia (ZrO_2). I. Metallographic evidence", *Acta Metall.*, 20 (11), 1281-1289, (1972).
68. G. K. Bansal, A. H. Heuer, "Martensitic phase transformation in zirconia (ZrO_2). II. Crystallographic aspects", *Acta Metall.*, 22 (4), 409-417, (1974).
69. A. G. Evans, A. H. Heuer, "Transformation toughening in ceramics: martensitic transformations in crack-tip stress fields", *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (5-6), 241-248, (1980).
70. Q. L. Ge, T. C. Lei, J. F. Mao, Y. Zhou, "In situ transmission electron microscopy observations of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of zirconia in alumina-zirconia (2 mol% yttria) composite", *J. Mater. Sci. Lett.*, 12 (11), 819-822, (1993).
71. L. Truskinovsky, G. Zanzotto, "Elastic crystals with a triple point", *J. Mech. Phys. Solids*, 50 (2), 189-215, (2002).
72. G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, M. Dutheil, "Neutron Diffraction Study of the Size-Induced Tetragonal to Monoclinic Phase Transition in Zirconia Nanocrystals", *Phys. Rev. Lett.*, 90 (21), 216103, (2003).
73. N. K. Simha, "Twin and habit plane microstructures due to the tetragonal to monoclinic transformation of zirconia", *J. Mech. Phys. Solids*, 45 (2), 261-292, (1997).

- ⁷⁴. P. M. Kelly, C. J. Wauchope, "The tetragonal to monoclinic martensitic transformation in zirconia", *Key Engineering Materials*, 97-123, (1998).
- ⁷⁵. R. J. H. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle, "Transformation toughening in zirconia-containing ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2), 461-687, (2000).
- ⁷⁶. D. B. Marshall, A. G. Evans, M. D. Drory, "Transformation toughening in ceramics", *Fracture mechanics of ceramics*, 6, AGE edited by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange, Plenum Press, New York, 289-307, (1983).
- ⁷⁷. N. K. Simha, "Crystallography of the tetragonal-monoclinic transformation in zirconia", *J. Phys. IV*, 5 (C8), 1121-1126, (1995).
- ⁷⁸. J. M. Ball, R. D. James, "Fin phase mixtures as minimizers of energy", *Arc. Rat. Mech. Anal.*, 100, 13-52, (1992).
- ⁷⁹. J. M. Ball, R. D. James, "Proposed experimental tests of the theory of fine micro-structure and the tow well problem", *Phil. Trans. R. Soc. Lond, A* 338, 389-450, (1992).
- ⁸⁰. G. M. Wolten, "Direct high-temperature single-crystal observation of orientation relation in zirconia phase transformation", *Acta Cryst.*, 17 (6), 763-765, (1964).
- ⁸¹. A. Ono, "Syntheses of monoclinic and tetragonal zirconium dioxide at high temperatures", *Mineralogical J.*, 6 (6), 442-447, (1972).
- ⁸². R. N. Patil, E. C. Subbarao, "Monoclinic-tetragonal phase transition in zirconia: mechanism, pretransformation and coexistence", *Acta Cryst. A*, 26 (5), 535-542, (1970).
- ⁸³. M. A. Choudhry, A. G. Crocker, "Theory of twinning and transformation modes in zirconia", *Adv. Cer. Sci. Tech. Zirconia*, 2, 46-53, (1984).
- ⁸⁴. C. J. Wauchope, P. M. Kelly, "High-resolution transmission electron microscopy of transformed magnesia-partially-stabilized zirconia precipitates", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (10), 2853-2856, (1995).
- ⁸⁵. S. T. Buljan, H. A. McKinstry, V. S. Stubican, "Optical and x-ray single crystal studies of the monoclinic tetragonal transition in zirconium dioxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 (7-8), 351-354, (1976).
- ⁸⁶. K. Y. Lam, J. M. Zhang, "Transformation twinning in monoclinic zirconia particles", *Acta. Metall. Mater.*, 40 (6), 1395-1401, (1992).
- ⁸⁷. J. D. Mackenzie, "Applications of the sol-gel process", *J. Non-Cryst. Sol.*, 100 (1-3), 162-168, (1988).
- ⁸⁸. L. C. Klein, "Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics, and specialty shapes", Noyes Publications, New Jersey, (1988).
- ⁸⁹. R. C. Pullar, M. D. Taylor, A. K. Bhattacharya, "The manufacture of partially-stabilised and fully-stabilised zirconia fibres blow spun from an alkoxide derived aqueous sol-gel precursor", *J. Europ. Ceram. Soc.*, 21 (1), 19-27, (2000).
- ⁹⁰. C. Guizard, C. Mouchet, R. Vacassy, A. Julbe, A. Larbot, "Sol-gel processing of inorganic membranes", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2 (1-2-3), 483-487, (1994).
- ⁹¹. J. Etienne, A. Larbot, A. Julbe, C. Guizard, L. Cot, "A microporous zirconia membrane prepared by the sol-gel process from zirconyl oxalate", *J. Memb. Sci.*, 86 (1-2), 95-102, (1994).
- ⁹². C. J. Brinker, A. J. Hurd, "Fundamentals of sol-gel dip-coating", *Ceram. Trans.*, 55 157-171, (1995).
- ⁹³. M. S. W. Vong, P. A. Sermon, "Observing the breathing of silica sol-gel-derived anti-reflection optical

- coatings", *Thin Solid Films*, 293 (1-2), 185-195, (1997).
- ⁹⁴. P. A. Sermon, M. S. W. Vong, N. Bazin, R. Badheka, D. Spriggs, "Recent developments in silica sol-gel anti-reflection (AR) coatings", *Proc. SPIE- Inter. Soc. Opt. Eng.*, 2633, 464-474, (1995).
 - ⁹⁵. A. Boulle, C. Legrand, R. Guinebretiere, J. P. Mercurio, A. Dager, "X-Ray diffraction line broadening by stacking faults in SrBi₂Nb₂O₉/SrTiO₃ epitaxial thin films", *Thin Solid Films*, 391 (1), 42-46, (2001).
 - ⁹⁶. C. Legrand, J. H. Yi, P. Thomas, R. Guinebrière, J. P. Mercurio, "Structural characterization of sol-gel SrBi₂Nb₂O₉ thin film deposited on (001) SrTiO₃ single crystal", *J. Europ. Ceram. Soc.*, 19 (6-7), 1379-1381, (1999).
 - ⁹⁷. S. D. Cheng, C. H. Kam, Y. Zhou, W. X. Que, Y. L. Lam, Y. C. Chan, W. S. Gan, "Sol-gel derived nanocrystalline thin films of PbTiO₃ on glass substrate", *Thin Solid Films*, 375 (1,2), 109-113, (2000).
 - ⁹⁸. D. S. Paik, A. V. Prasada Rao, S. Komarneni, "Sol-gel fabrication of oriented PZT thin films. Effect of buffer layer in promoting epitaxial growth", *Ferroelectrics*, 211 (1-4), 141-151, (1998).
 - ⁹⁹. K. Nashimoto, "Preparation and characterization of sol-gel derived heteroepitaxial LiNbO₃ and LiTaO₃ thin films", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 310, 293-298, (1993).
 - ¹⁰⁰. T. A. Derouin, C. D. E. Lakeman, X. H. Wu, J. S. Speck, F. F. Lange, "Effect of lattice mismatch on the epitaxy of sol-gel LiNbO₃ thin films", *J. Mater. Res.*, 12 (5), 1391-1400, (1997).
 - ¹⁰¹. V. Joshi, D. Roy, M. L. Mecartney, "Low temperature synthesis and properties of lithium niobate thin films", *App. Phys. Lett.*, 63 (10), 1331-1333, (1993).
 - ¹⁰². D. P. Partlow, J. Gregg, "Properties and microstructure of thin LiNbO₃ films prepared by a sol-gel process", *J. Mater. Res.*, 2 (5), 595-605, (1987).
 - ¹⁰³. L. Fedrizzi, F. J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio, "The use of electrochemical techniques to study the corrosion behavior of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films", *Electrochim. Acta*, 46 (24-25), 3715-3724, (2001).
 - ¹⁰⁴. M. Atik, P. de Lima Neto, L. A. Avaca, M. A. Aegerter, "Sol-gel thin films for corrosion protection", *Ceram. Inter.*, 21 (6), 403-406, (1995).
 - ¹⁰⁵. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel science : The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, Inc., (1990).
 - ¹⁰⁶. J. Livage, F. Beteille, C. Roux, M. Chatry, P. Davidson, "Sol-gel synthesis of oxide materials", *Acta Materialia*, 46 (3), 743-750, (1998).
 - ¹⁰⁷. J. Livage, D. Ganguli, "Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68 (3-4), 365-381, (2001).
 - ¹⁰⁸. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", *Prog. Solid State Chem.*, 18 (4), 259-341, (1988).
 - ¹⁰⁹. P. Belleville, C. Bonnin, J.-J. Priotton, "Room-temperature mirror preparation using sol-gel chemistry and laminar-flow coating technique", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 19, 223-226, (2000).
 - ¹¹⁰. C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Schunk, C. S. Ashley, "Sol-gel thin-film formation", *Chem. Process. Adv. Mater.*, 395-413, (1992).
 - ¹¹¹. C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, C. S. Ashley, "Review of sol-gel thin film formation", *J. Non-Cryst. Sol.*, 147-148, 424-436, (1992).

- ¹¹². X. M. Du, X. Orignac, R. M. Almeida, "Striation-free, spin-coated sol-gel optical films", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (8), 2254-2256, (1995).
- ¹¹³. H. Kozuka, S. Takenaka, S. Kimura, "Nanoscale radiative striations of sol-gel-derived spin-coating films", *Script. Mater.*, 44 (8/9), 1807-1811, (2001).
- ¹¹⁴. D. M. Avila, E. N. S. Muccillo, "Influence of some variables of the precipitation process on the structural characteristics of fine zirconia powders", *Thermochimica Acta*, 256 (2), 391-398, (1995).
- ¹¹⁵. R. Srinivasan, B. H. Davis, L. A. Rice, R. J. De Angelis, "Electron microdiffraction studies of zirconia particles", *J. Mater. Sci.*, 27 (3), 661-670, (1992).
- ¹¹⁶. P. Ardizzone, P. Lazzari, E. Sivieri, "Temperature effects on rod-like zirconia particles. Morphology, degree of crystallinity and texture", *Mater. Lett.*, 16 (1), 45-50, (1993).
- ¹¹⁷. M. I. Osendi, J. S. Moya, C. J. Serna, J. Soria, "Metastability of tetragonal zirconia powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (3), 135-139, (1985).
- ¹¹⁸. T. E. Levine, E. P. Giannelis, P. Kodali, J. Tesmer, M. Nastasi, J. W. Mayer, "Ion-irradiation-induced densification of zirconia sol-gel thin films", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 316, 99-104, (1994).
- ¹¹⁹. M. G. Blanchin, G. Nihoul, E. Bernstein, "HREM imaging and simulation with image processing for the study of phase transformations in nanometric zirconia powders", *Phil. Mag. A*, 65 (3), 683-705, (1992).
- ¹²⁰. X. Turrillas, P. Barnes, S. E. Tarling, S. L. Jones, C. J. Norman, C. Ritter, "Neutron thermodiffraction and synchrotron energy-dispersive diffraction studies of zirconium hydroxide calcination", *J. Mater. Sci. Lett.*, 12 (4), 223-226, (1993).
- ¹²¹. C. Xie, L. Zhang, "Internal friction and modulus of nano-zirconia solids", *J. Appl. Phys.*, 72 (8), 3447-3450, (1992).
- ¹²². D. C. Bradley, W. Wardlaw, "Zirconium alkoxides", *J. Chem. Soc.*, 280-285, (1951).
- ¹²³. D. C. Bradley, D. G. Carter, "Metal oxide alkoxide polymers. III. The hydrolysis of secondary and tertiary alkoxides of zirconium", *Canadian J. Chem.*, 40, 15-21, (1962).
- ¹²⁴. D. C. Bradley, F. M. A. Halim, E. A. Sadek, W. Wardlaw, "Preparation of zirconium alkoxides", *J. Chem. Soc.*, 2032-2035, (1952).
- ¹²⁵. R. Guinbretière, "Elaboration d'un matériau composite cordérite-zircone . Enrobage d'une poudre céramique par voie sol-gel", Thèse de l'Université de Limoges, (1991).
- ¹²⁶. A. Lecomte, F. Blanchard, A. Dauger, M. C. Silva, R. Guinebretière, "Synthesis and sintering of zirconium oxide aerogel", *J. Non-Cryst. Sol.*, 225 (1), 120-124, (1998).
- ¹²⁷. L. F. Francis, "Sol-gel methods for oxide coatings", *Mater. Manuf. Processes*, 12 (6), 963-1015, (1997).
- ¹²⁸. K. T. Miller, C. J. Chan, M. G. Cain, F. F. Lange, "Epitaxial zirconia thin films from aqueous precursors", *J. Mater. Res.*, 8 (1), 169-177, (1993).
- ¹²⁹. P. C. Rivas, J. A. Martinez, M. C. Caracoche, A. R. Lopez Garcia, L. C. Klein, R. S. Pavlik, Jr., "Perturbed-angular-correlation study of zirconias produced by the sol-gel method", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (5), 1329-1334, (1995).
- ¹³⁰. R. Guinebretière, A. Dauger, A. Lecomte, H. Vesteghem, "Tetragonal zirconia powders from the zirconium n-propoxide-acetylacetone-water-isopropanol system", *J. Non-Cryst. Sol.*, 147-148, 542-547, (1992).
- ¹³¹. G. T. Mamott, P. Barnes, S. E. Tarling, S. L. Jones, C. J. Norman, "Dynamic studies of zirconia

- crystallization", *J. Mater. Sci.*, 26 (15), 4054-4061, (1991).
- ¹³². C. V. Thompson, "Secondary grain growth in thin films of semiconductors: theoretical aspects", *J. Appl. Phys.*, 58 (2), 763-772, (1985).
- ¹³³. J. E. Palmer, C. V. Thompson, H. I. Smith, "Grain growth and grain size distributions in thin germanium films", *J. Appl. Phys.*, 62 (6), 2492-2497, (1987).
- ¹³⁴. M. G. Cain, F. F. Lange, "Heteroepitaxy of cubic zirconia on basal and prismatic planes of sapphire", *J. Mater. Res.*, 9 (3), 674-687, (1994).
- ¹³⁵. J. A. Floro, C. V. Thompson, R. Carel, P. D. Bristowe, "Competition between strain and interface energy during epitaxial grain growth in Ag films on Ni(001)", *J. Mater. Res.*, 9 (9), 2411-2424, (1994).
- ¹³⁶. C. V. Thompson, J. Floro, H. I. Smith, "Epitaxial grain growth in thin metal films", *J. Appl. Phys.*, 67 (9, Pt. 1), 4099-4104, (1990).
- ¹³⁷. D. J. Srolovitz, S. A. Safran, "Capillary instabilities in thin films. I. Energetics", *J. Appl. Phys.*, 60 (1), 247-254, (1986).
- ¹³⁸. D. J. Srolovitz, S. A. Safran, "Capillary instabilities in thin films. II. Kinetics", *J. Appl. Phys.*, 60 (1), 255-260, (1986).
- ¹³⁹. K. T. Miller, F. F. Lange, D. B. Marshall, "The instability of polycrystalline thin films: experiment and theory", *J. Mater. Res.*, 5 (1), 151-160, (1990).
- ¹⁴⁰. A. Seifert, A. Vojta, J. S. Speck, F. F. Lange, "Microstructural instability in single-crystal thin films", *J. Mater. Res.*, 11 (6), 1470-1482, (1996).
- ¹⁴¹. K. T. Miller, F. F. Lange, "Highly oriented thin films of cubic zirconia on sapphire through grain growth seeding", *J. Mater. Res.*, 6 (11), 2387-2392, (1991).
- ¹⁴². S. C. Jain, A. H. Harker, R. A. Cowley, "Misfit strain and misfit dislocations in lattice mismatched epitaxial layers and other systems", *Phil. Mag. A*, 75 (6), 1461-1515, (1997).
- ¹⁴³. J. A. Prins, "Über die dispersion und absorption von röntgenstrahlen", *Z. Phys.*, 47, 479-498, (1928).
- ¹⁴⁴. R. W. James, "The optical principles of the diffraction of X-rays", G. Bell & Sons, London, (1965).
- ¹⁴⁵. P. Croce, L. Nénot, "Etudes des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, des rayons X", *Rev. Phys. Appl.*, 11, 113-125, (1976).
- ¹⁴⁶. A. Lecomte, "Application de la diffusion des rayons X à l'étude de séparation de phases amorphe aux procédés sol-gel", Thèse de l'Université de Limoges, (1988).
- ¹⁴⁷. A. Naudon, J. Chihab, P. Goudeau, J. Mimault, "New apparatus for grazing x-ray reflectometry in the angle resolved dispersive mode", *J. Appl. Cryst.*, 22, 460-467, (1989).
- ¹⁴⁸. P. Lenormand, A. Lecomte, A. Dager, C. Mary, R. Guinebretiere, "Réflectométrie et diffusion centrale de rayons X sur couches minces élaborées par voie sol-gel", *J. Phys. IV*, 10 (10), 255-264, (2000).
- ¹⁴⁹. A. Segmueller, "Observation of x-ray interferences on thin films of amorphous silicon", *Thin Solid Films*, 18 (2), 287-294, (1973).
- ¹⁵⁰. Digital Surf, Mountains SPM (Version 3.1.3), France, (2001).
- ¹⁵¹. J. P. Morniroli, Electron Diffraction (version 6.8y), LMPGM, Université des Sciences et Techniques de Lille, France, (2001).

- ¹⁵². P. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, "Electron Microscopy of thin crystals", Krieger Publishing Company, Malabar - Florida, (1977).
- ¹⁵³. J. P. Eberhart, "Analyse structure et chimie des matériaux", Dunod, Paris - France, (1997).
- ¹⁵⁴. A. Boule, O. Masson, R. Guinebretiere, A. Dager, "Miscut angles measurement and precise sample positioning with a four circle diffractometer", *Appl. Surf. Sci.*, 180 (3-4), 322-327, (2001).
- ¹⁵⁵. A. Boule, "Diffraction des rayons X sur couches d'oxydes épitaxiées. Elaboration et analyse microstructurale", Thèse de l'Université de Limoges, (2002).
- ¹⁵⁶. O. Masson, "Etude des défauts de structures par diffraction des rayons X sur poudres - Utilisation d'un montage en réflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation", Thèse de l'Université de Limoges, (1998).
- ¹⁵⁷. R. Kern, G. Le Lay, J. J. Metois, "Basic mechanisms in the early stage of epitaxy", *Current topics in materials Science Vol. 3*, (1979).
- ¹⁵⁸. F. F. Lange, "Epitaxial grain growth in thin films", *Mater. Sci. Forum*, 113-115 (Recrystallization '92), 81-89, (1993).
- ¹⁵⁹. E. G. Bauer, B. W. Dodson, D. J. Ehrlich, L. C. Feldman, C. P. Flynn, M. W. Geis, J. P. Harbison, R. J. Matyi, P. S. Peercy, "Fundamental issues in heteroepitaxy-A Department of Energy, Council on Materials Science Panel Report", *J. Mater. Res.*, 5, 852-894, (1990).
- ¹⁶⁰. D. C. Agrawal, R. Raj, "Autonucleation of cavities in thin ceramic films", *Acta Metall.*, 37 (7), 2035-2038, (1988).
- ¹⁶¹. I. Szafraniak, C. Harnagea, R. Scholz, S. Bhattacharyya, D. Hesse, M. Alexe, "Ferroelectric epitaxial nanocrystals obtained by a self-patterning method", *Appl. Phys. Lett.*, 83 (11), 2211-2213, (2003).
- ¹⁶². P. A. Langjahr, T. Wagner, M. Ruhle, F. F. Lange, "Thermally induced structural changes in epitaxial SrZrO₃ films on SrTiO₃", *J. Mater. Res.*, 14 (7), 2945-2951, (1999).
- ¹⁶³. M. L. Gimpl, A. D. McMaster, N. Fuschillo, "Amorphous oxide layers on gold and nickel films observed by electron microscopy", *J. Appl. Phys.*, 35 (12), 3572-3575, (1964).
- ¹⁶⁴. W. M. Kane, J. P. Spratt, L. W. Hershinger, "Effects of annealing on thin gold films", *J. Appl. Phys.*, 37 (5), 2085-2089, (1966).
- ¹⁶⁵. R. E. Hummel, R. T. DeHoff, S. Matts-Goho, W. M. Goho, "Thermal grooving, thermotransport and electrotransport in doped and undoped thin gold films", *Thin Solid Films*, 78 (1), 1-14, (1981).
- ¹⁶⁶. S. Y. Lee, R. E. Hummel, R. T. Dehoff, "On the role of indium underlays in the prevention of thermal grooving in thin gold films", *Thin Solid Films*, 149 (1), 29-48, (1987).
- ¹⁶⁷. Y. K. Chao, S. K. Kurinec, I. Toor, H. Shillingford, P. H. Holloway, "Porosity in thin nickel/gold metallization layers", *J. Vac. Sci. Tech. A*, 5 (3), 337-342, (1987).
- ¹⁶⁸. A. E. B. Presland, G. L. Price, D. L. Trimm, "Kinetics of hillock and island formation during annealing of thin silver films", *Prog. Surf. Sci.*, 3 (1), 63-96, (1972).
- ¹⁶⁹. S. K. Sharma, J. Spitz, "Hillock formation, hole growth and agglomeration in thin silver films", *Thin Solid Films*, 65 (3), 339-350, (1980).
- ¹⁷⁰. S. K. Sharma, J. Spitz, "Agglomeration in chemically deposited silver films", *Thin Solid Films*, 66 (3), L51-L53, (1980).

- ¹⁷¹. H. L. Caswell, Y. Budo, "Influence of oxygen on the surface mobility of tin atoms in thin films", *J. Appl. Phys.*, 35 (3), 644-647, (1964).
- ¹⁷². L. Bachmann, D. L. Sawyer, B. M. Siegel, "Observations on the morphological changes in thin copper deposits during annealing and oxidation", *J. Appl. Phys.*, 36 (1), 304-386, (1965).
- ¹⁷³. N. L. Wu, J. Phillips, "Reaction-enhanced sintering of platinum thin films during ethylene oxidation", *J. Appl. Phys.*, 59 (3), 769-779, (1986).
- ¹⁷⁴. M. C. Silva, G. Trolliard, O. Masson, R. Guinebretière, A. Dager, A. Lecomte, B. Frit, "Early stages of crystallization in gel derived ZrO₂ precursors", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 8 (1/2/3), 419-424, (1997).
- ¹⁷⁵. S. Fujihara, C. Sasaki, T. Kimura, "Crystallization behavior and origin of c-axis orientation in sol-gel-derived ZnO:Li thin films on glass substrates", *App. Surf. Sci.*, 180 341-350, (2001).
- ¹⁷⁶. N. Igawa, Y. Ishii, T. Nagasaki, Y. Morii, S. Funahashi, H. Ohno, "Crystal structure of metastable tetragonal zirconia by neutron powder diffraction study", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (10), 2673-2676, (1993).
- ¹⁷⁷. R. Ravelle-Chapuis, "Etudes structurales à haute résolution de poudres de zircons élaborées à basse température en milieu de sels fondus", Thèse de l'Université de Claude Bernard - Lyon I, (1991).
- ¹⁷⁸. E. Bernstein, M. G. Blanchin, R. Ravelle-Chapuis, J. Rodriguez-Carvajal, "Structural studies of phase transformations in ultrafine zirconia powders", *J. Mater. Sci.*, 27 (23), 6519-6524, (1992).
- ¹⁷⁹. K. J. Vaidya, C. Y. Yang, M. DeGraef, F. F. Lange, "Heteroepitaxy of rare-earth hexaaluminates on sapphire", *J. Mater. Res.*, 9 (2), 410-419, (1994).
- ¹⁸⁰. C. N. L. Edvardsson, U. Helmersson, L. D. Madsen, Z. Czigany, L. Ryen, E. Olsson, "Formation of secondary phases in YBa₂Cu₃O_{3.8}/SrTiO₃ multilayers", *Physica C*, 304, 245-254, (1998).
- ¹⁸¹. C. V. Thompson, "Grain growth in thin films", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 20, 245-268, (1990).
- ¹⁸². C. V. Thompson, "Structure evolution during processing of polycrystalline films", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30 159-190, (2000).
- ¹⁸³. M. G. Cain, F. F. Lange, M. H. Lewis, S. Bjorkert, "Substrate and fiber coatings from aqueous, zirconia-based liquid precursors", *British Ceram. Proc.*, 53 (Novel Synthesis and Processing of Ceramics), 7-31, (1994).
- ¹⁸⁴. S. Fujihara, C. Sasaki, T. Kimura, "Crystallization behavior and origin of c-axis orientation in sol-gel-derived ZnO:Li thin films on glass substrates", *App. Surf. Sci.*, 180 (3-4), 341-350, (2001).
- ¹⁸⁵. C. Mary, R. Guinebretiere, G. Trolliard, B. Soulestin, P. Villechaize, A. Dager, "Epitaxial zirconia films on sapphire substrates", *Thin Solid Films*, 336 (1-2), 156-159, (1998).
- ¹⁸⁶. C. M. Scott, "Synthesis and characterization of ZrO₂ thin film with controlled microstructure", Thèse de l'université de Maine (U.S.A), (1999).
- ¹⁸⁷. A. Christensen, E. A. Carter, "First-principles study of the surfaces of zirconia", *Phys. Rev. B*, 58 (12), 8050-8064, (1998).
- ¹⁸⁸. Y. Kudoh, H. Takeda, H. Arashi, "In situ determination of crystal structure for high pressure phase of ZrO₂ using a diamond anvil and single crystal X-ray diffraction method", *Phys. Chem. Minerals*, 13 (4), 233-237, (1986).
- ¹⁸⁹. T. Hahn, "International Tables for crystallography (Vol. A : space-group and symmetry)", Kluwer academic publishers, Dordrecht \ Boston \ London, (1989).

- ¹⁹⁰. S. Hovmöller, CRISP (version 1.7k), Structural Chemistry, Stockholm University, S-106 Stockholm, Sweden, (1992-1997).
- ¹⁹¹. H. Asaoka, Y. Katano, K. Noda, "Epitaxial growth of zirconium dioxide films on sapphire substrates", *Appl. Surf. Sci.*, 113-114, 198-201, (1997).
- ¹⁹². I. M. Low, R. McPherson, "Crystallization of gel-derived alumina and alumina-zirconia ceramics", *J. Mater. Sci.*, 24 (3), 892-898, (1989).
- ¹⁹³. S. Popovic, G. Stefanic, S. Music, "A search for solid solutions in the α -Al₂O₃-m-ZrO₂ system by XRD", *Mater. Lett.*, 31 (1,2), 19-22, (1997).
- ¹⁹⁴. A. Christensen, E. A. Carter, "First-principles characterization of a heteroceramic interface: ZrO₂(001) deposited on an α -Al₂O₃(1-102) substrate", *Phys. Rev. B*, 62 (24), 16968-16983, (2000).
- ¹⁹⁵. L. Mazerolles, D. Michel, R. Portier, "Interfaces in oriented alumina-zirconia (yttria) eutectics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (3), 252-255, (1986).
- ¹⁹⁶. A. P. Sutton, R. W. Balluffi, "Interfaces in crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford, (1995).
- ¹⁹⁷. M. S. Kwon, J. Y. Lee, W. J. Song, S. H. Suh, "A high-resolution transmission electron microscopy study of defects in (001) CdTe/(001) GaAs", *Ungyong Mulli*, 7 (4), 266-271, (1994).
- ¹⁹⁸. S. Kret, P. Dluzewski, P. Dluzewski, E. Sobczak, "Measurement of dislocation core distribution by digital processing of high-resolution transmission electron microscopy micrographs: a new technique for studying defects", *J. Phys.*, 12 (49), 10313-10318, (2000).
- ¹⁹⁹. Y. X. Chen, C. Y. Cui, L. L. He, J. T. Guo, D. X. Li, "Theoretical and experimental studies of the dislocation structure at the NiAl-Cr(Mo) interfaces", *Mater. Lett.*, 44 (3-4), 186-191, (2000).
- ²⁰⁰. H. Xu, "HRTEM of interface between GaAs and Al_xGa_{1-x}As semiconductors", *Electron Microscopy 1998, Proc. International Congress on Electron Microscopy, 14th, Cancun, Mex., Aug. 31-Sept. 4, 1998*, 3 475-476, (1998).
- ²⁰¹. C. H. Luo, F. R. Chen, L. R. Chen, "Atomic structure of Si/TbSi₂(111)Si double-heterostructure interfaces", *J. Appl. Phys.*, 76 (10, Pt. 1), 5744-5747, (1994).
- ²⁰². W. Bollmann, "Crystal Lattices, Interfaces, Matrices - An extension of crystallography", Geneva, (1982).
- ²⁰³. R. W. Balluffi, A. Brokman, A. H. King, "CSL/DSC lattice model for general crystal-crystal boundaries and their line defects", *Acta Metall.*, 30 (8), 1453-1470, (1982).
- ²⁰⁴. W. Bollmann, "Crystal Defects and Crystalline Interface", Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, (1970).
- ²⁰⁵. W. Lojkowski, H.-J. Fecht, "The structure of intercrystalline interfaces", *Prog. Mater. Sci.*, 45 (5-6), 339-568, (2000).
- ²⁰⁶. L. W. Finger, R. M. Hazen, "Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar", *J. Appl. Phys.*, 49, 5823-5826, (1978).
- ²⁰⁷. K. Brandenburg, *Diamond (Version 2.1e)*, (c) 1996-2001 Crystal Impact GbR, (2001).
- ²⁰⁸. S. H. Lim, D. Shindo, "Defects and interfaces in an epitaxial ZnO/LiTaO₃ heterostructure", *J. Appl. Phys.*, 88 (9), 5107-5112, (2000).
- ²⁰⁹. A. Trampert, K. H. Ploog, "Heteroepitaxy of large-misfit systems: role of coincidence lattice", *Cryst. Res.*

Technol., 35 (6-7), 793-806, (2000).

²¹⁰. A. D. Navaco, J. P. McTague, Phys. Rev. Lett., (1977).

²¹¹. J. Bohr, F. Grey, "Epitaxial Rotations and Finite Size Effects", Condens. Matter. News, 1 (3), 12-16, (1992).

²¹². A. Zur, T. C. McGill, "Lattice match: An application to heteroepitaxy", J. Appl. Phys., 55 (2), 374-386, (1984).

ANNEXE 1

Annexe 1. VARIANTES D'ORIENTATION SECONDAIRES

De nombreux travaux portant sur l'étude de phénomènes d'hétéroépitaxie entre deux structures de symétries différentes et dont le désaccord paramétrique peut être important démontrent l'existence de nombreuses possibilités d'orientation^{100, 134, 141}. D'autres relations d'orientation dans le plan plus complexes que celles présentées dans le chapitre V peuvent exister et font l'objet de la présente annexe.

Préambule

Dans ce cas, les relations sont entre des plans d'indices hkl complexes. Le principe du CSL (*Coincident Site Lattices*) a souvent été employé pour aider à comprendre la présence d'une interface entre deux réseaux²⁰³. Il s'agit de faire une rotation d'un réseau cristallin par rapport à un autre selon une direction donnée puis de relever les orientations permettant d'obtenir une grande densité de nœuds de coïncidences. L'objectif étant de déterminer des nœuds de coïncidences ou de coïncidences approchées entre deux réseaux rigides (couche et substrat) séparés par une interface. Il est donc supposé que l'énergie libre du système est faible lorsque la densité de nœuds de coïncidences entre les deux plans est élevée. Bien que le principe du CSL soit généralement appliqué aux joints de grains²⁰² où les deux réseaux (cristaux) sont identiques, il a été également appliqué aux cas spéciaux où les deux réseaux sont différents^{210, 211}. En effet, cette technique largement employée pour les études des joints de grains dans les métaux a été par la suite adoptée pour l'étude des interfaces métal/métal²¹², métal/oxyde²¹² ou oxyde/oxyde¹³⁴.

Lorsque les deux réseaux diffèrent par leurs structures et leurs paramètres cristallins, on cherche alors des nœuds de coïncidences approchés (NCSL: *Near Coincident Site Lattices*)²⁰³. Dans cette optique, Cain et Lange¹³⁴, ont développé une technique numérique pour déterminer les NCSL entre une couche de zircone stabilisée à l'yttrium et un substrat monocristallin de saphir. Pour une orientation normale donnée, ils ont déterminé plusieurs relations dans le plan dans certaines ont été observées expérimentalement.

Les résultats que nous avons présentés au chapitre V montrent cependant que ces méthodes numériques montrent vite des limites dans le cas des oxydes. Une des conclusions principales de ce chapitre est qu'une maille de coïncidence de faible métrique peut exister, même si la coïncidence peut apparaître très approchée, et cela grâce au sous réseau anionique

qui permet d'accommoder les désorientations entre réseaux ainsi que les rattrapages paramétriques au voisinage de l'interface. En conséquence, l'approche de la détermination des réseaux de coïncidence n'a pas été mise en œuvre pour décrire les variantes secondaires car si cette théorie, qui suppose de mettre en contact deux réseaux rigides, s'applique avec succès dans le cas des liaisons métalliques voire covalentes, son applications semble limitée pour comprendre les interfaces oxyde-oxyde. Nous nous limiterons donc dans le cadre de la présente annexe à ne présenter que quelques cas d'orientations secondaires. La plupart n'ont été observées qu'une seule fois. Elles constituent cependant un des aspects caractéristiques des échantillons étudiés au cours de ce travail de thèse.

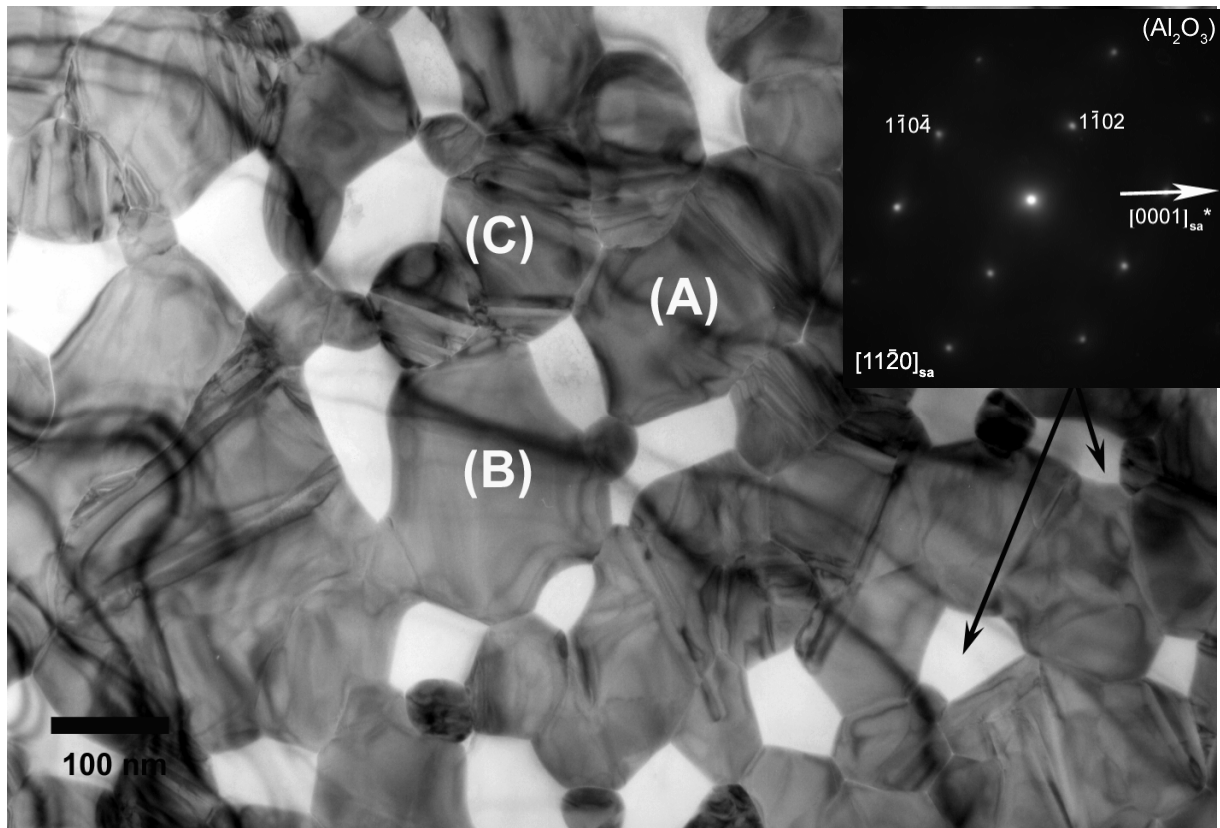
A1. 1. VARIANTES D'ORIENTATION SECONDAIRES DES ILOTS h00

La figure A.1-1 montre que si les trois grains A, B, C présentent une orientation normale identique ; telle que $[100]_m \sim // [11\bar{2}0]_{sa}$ ($\sim 9,2^\circ$) ; leurs orientations dans le plan diffèrent notablement (Tableau A.1-1). Cette figure illustre la dispersion de l'orientation dans le plan.

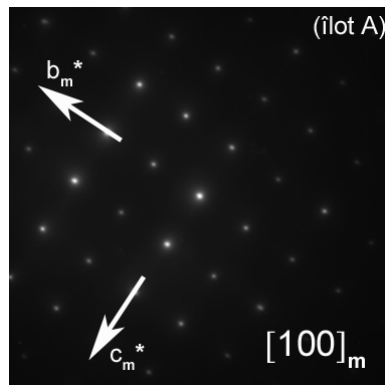
Le grain (A) possède une orientation de type OR2_(h00) (voir chapitre IV), tandis que les cristaux B et C présentent des orientations plus exotiques. Les plans communs assurant la continuité structurale au travers de l'interface sont $(1\bar{1}02)_{sa}$ et $(\bar{1}104)_{sa}$ de l'alumine et $(012)_m$ et $(021)_m$ de la zircone.

<i>Ilots</i>		<i>Relations d'orientation</i>
(A)	Normale	$(100)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$
	Dans le plan	$(010)_m // (1\bar{1}0\bar{4})_{sa}$
(B)	Normale	$(100)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$
	Dans le plan	$(012)_m // (1\bar{1}02)_{sa}$ ou $(021)_m // (1\bar{1}02)_{sa}$
(C)	Normale	$(100)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$
	Dans le plan	$(012)_m // (\bar{1}104)_{sa}$ ou $(021)_m // (\bar{1}104)_{sa}$

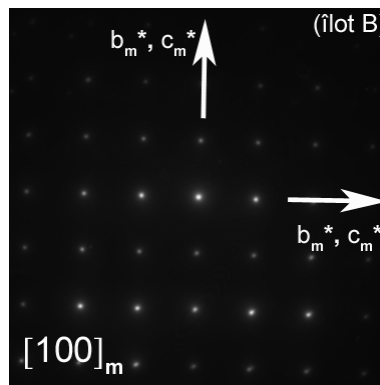
Tableau A.1-1. Relations d'hétéroépitaxie entre l'îlot (A), (B) et (C) et le substrat.



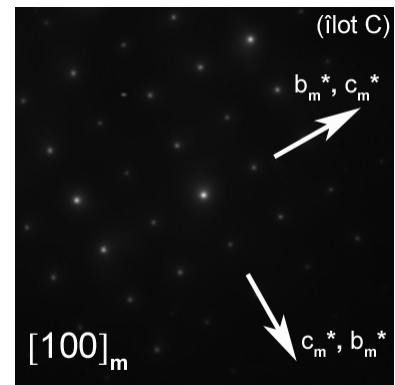
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure A.1-1. Observation d'une couche mince quasi continue ($e_i \approx 90$ nm) :
 (a) vue générale montrant les trois îlots A, B et C ainsi que le diagramme de diffraction obtenu sur le substrat;
 (b) (c) et (d) diagrammes de diffractions obtenus sur les îlots A, B et C après un basculement de $9,2^\circ$.

La figure A.1-2.a présente un îlot h00 maclé dont l'orientation normale est identique à celle de la variante d'orientation OR1(h00) à savoir $(0\bar{1}0)_{m1} // (010)_{m2} // (11\bar{2}0)_{sa}$. Cependant le diagramme de diffraction obtenu en aire sélectionnée sur l'îlot et le substrat (fig. A.1-2.b)

montre que son orientation dans le plan diffère de celle de $OR1_{(h00)}$ et $OR2_{(h00)}$ (tableau. A.1-2). La rangée a^* du cristal est parallèle à la rangée $(\bar{1}\bar{1}.10)_{sa}$ du saphir, ce qui signifie que la trace des plans de macle est parallèle aux plans communs entre ces deux phases (fig. A.1-2.b : voir flèche).

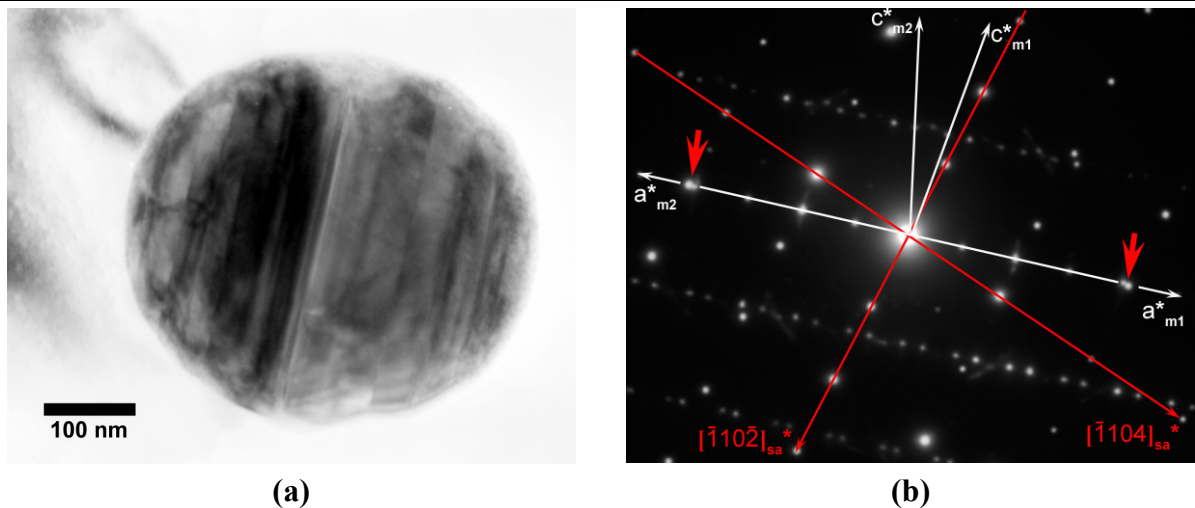


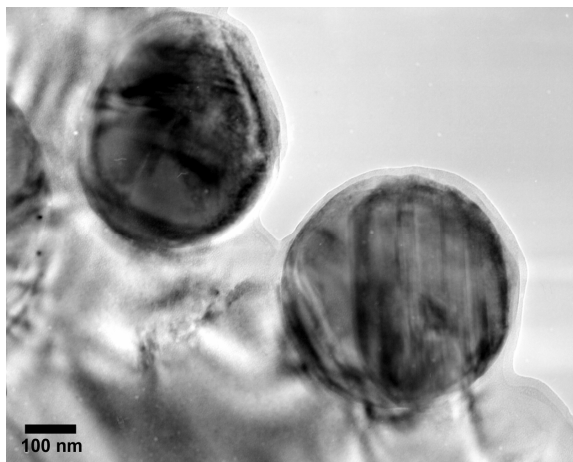
Figure A.1-2. Etude d'une orientation secondaire d'un îlot de type h00 observé dans un échantillon d'épaisseur initiale $e_i \approx 90$ nm.

- (a)- vue de l'îlot ;
- (b)- diagramme de diffraction en sélection d'aire simultanée de l'îlot et du substrat.

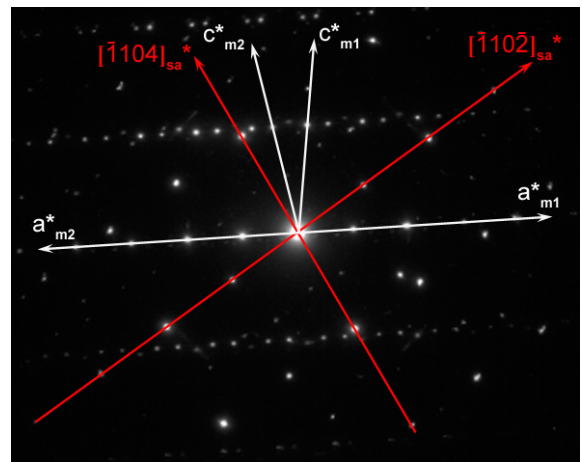
Relations d'orientation	
Normale	$(010)_{m1} // (0\bar{1}0)_{m2} // (11\bar{2}0)_{sa}$
Dans le plan	$(100)_{m1} // (\bar{1}00)_{m2} // (\bar{1}\bar{1}.10)_{sa}$

Tableau A.1-2. Relations d'hétéroépitaxie.

D'autres observations réalisées sur des couches minces ($e_i \approx 40$ nm) après un recuit d'une heure à 1500°C montrent que certains îlots h00 ne présentent aucune relation d'épitaxie pour de faibles indices h, k, l. A titre d'exemple la figure A.1-3 et la figure A.1-4 montrent que les îlots de zircon (fig.A.1-3.a et fig.A.1-4.a) ne présentent pas de relation d'épitaxie dans le plan pour des indices h, k ou l inférieurs à 10.



(a)

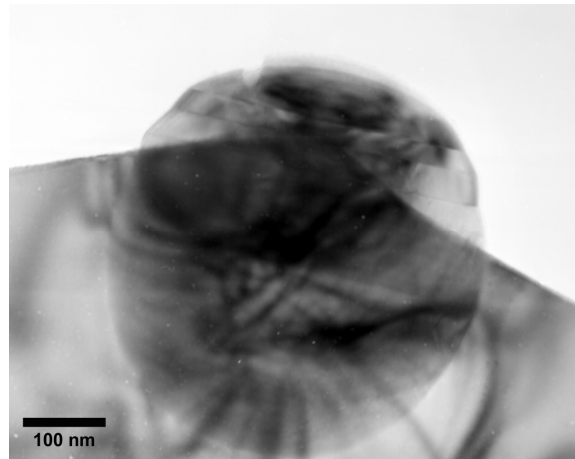


(b)

Figure A.1-3. Etude d'une orientation secondaire d'un îlot de type h00.

(a)- vue de l'îlot ;

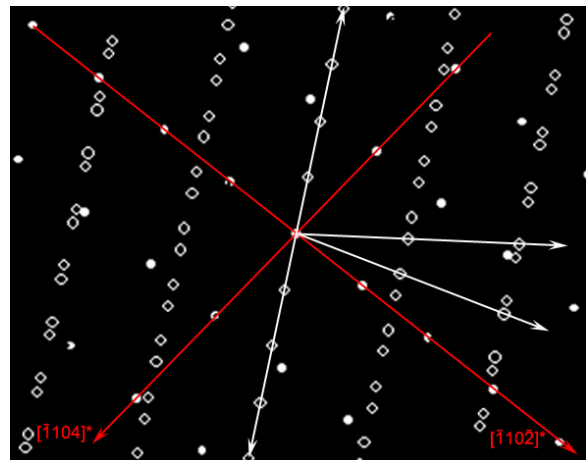
(b)- diagramme de diffraction obtenu en sélection d'aire sur les deux cristaux.



(a)



(b)



(c)

Figure A.1-4. Etude d'une orientation secondaire d'un îlot de type h00.

(a)- vue de l'îlot ;

(b) et (c)- diagramme de diffraction obtenu en sélection d'aire sur les deux cristaux.

A2. 1. VARIANTES D'ORIENTATION SECONDAIRES DES ILOTS hhh

La plupart des observations portant sur les îlots bombés hhh monoclinique démontrent que leur orientation dans le plan est très souvent celle des variantes principales $OR1_{(hhh)}$, $OR2_{(hhh)}$ et $OR3_{(hhh)}$ décrites précédemment.

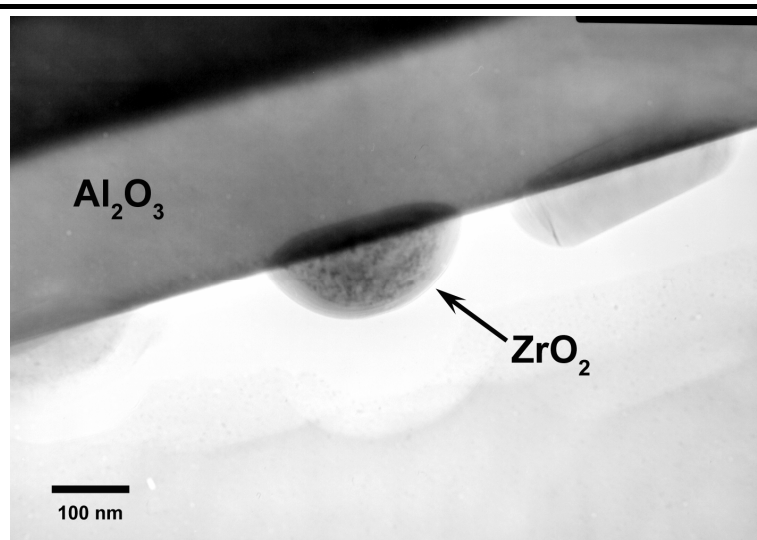
La figure A2-1 représente cet îlot orienté selon l'axe de zone $[0001]$ du cristal d'alumine. Contrairement aux variantes principales aucun diagramme d'indices u, v, w simples n'est observé pour cette orientation. Une expérience de basculement de l'échantillon a été entreprise en tournant autour de $[11\bar{2}0]^*_{sa}$, c'est-à-dire en tournant autour de la direction normale à l'interface, dans le but de trouver une direction commune entre le substrat et l'îlot. Après une rotation d'environ 32° (fig. A2-2) nous obtenons deux diagrammes parfaitement orientés à la fois pour l'alumine (fig. A2-2.a) et l'îlot (fig. A2-2.b). L'orientation dans le plan est donc représentée par ces deux directions $[uvw]$ parallèles à savoir :

$$[211]_m \sim // [\bar{1}101]_{sa}$$

Soit $(0\bar{1}1)_m // (1\bar{1}02)_{sa}$

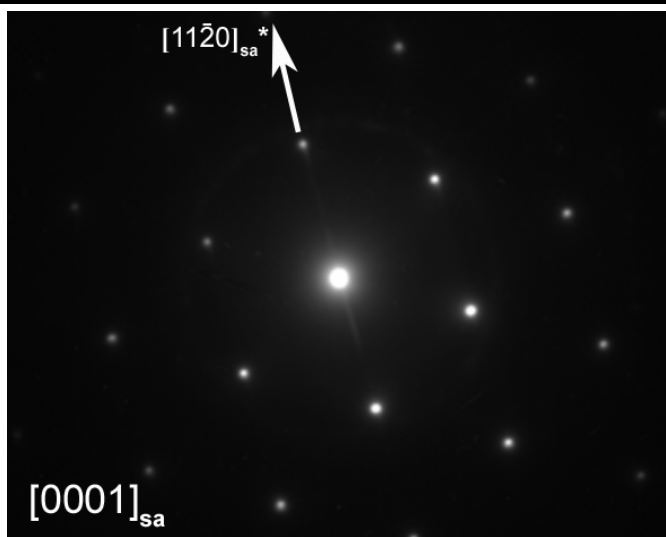
L'orientation normale se détermine directement par le diagramme de diffraction en aire sélectionnée obtenu sur l'interface (fig. A2-2.c) qui montre que les rangées $[\bar{1}11]^*_m$ et $[11\bar{2}0]^*_{sa}$ sont toutes les deux perpendiculaires à l'interface et qu'en conséquence :

$$(\bar{1}11)_m // (11\bar{2}0)_{sa}$$



(a)

Image en champ clair de l'îlot

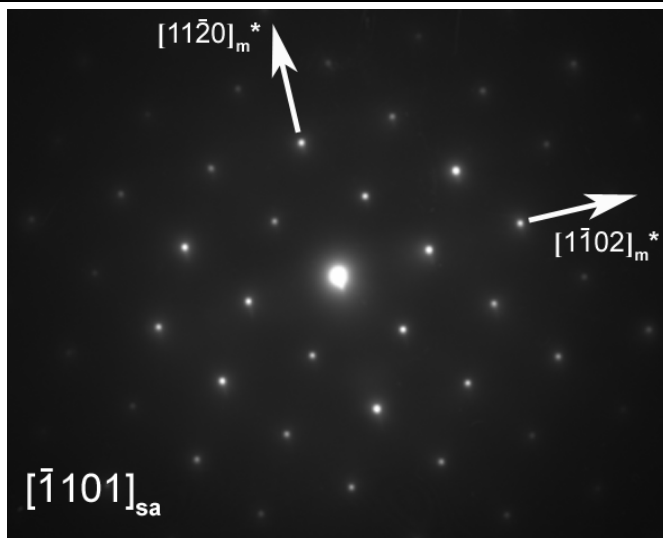


(b)

Cliché de diffraction
électronique du substrat.

Tilt X = - 3,9 Tilt Y = + 0,7

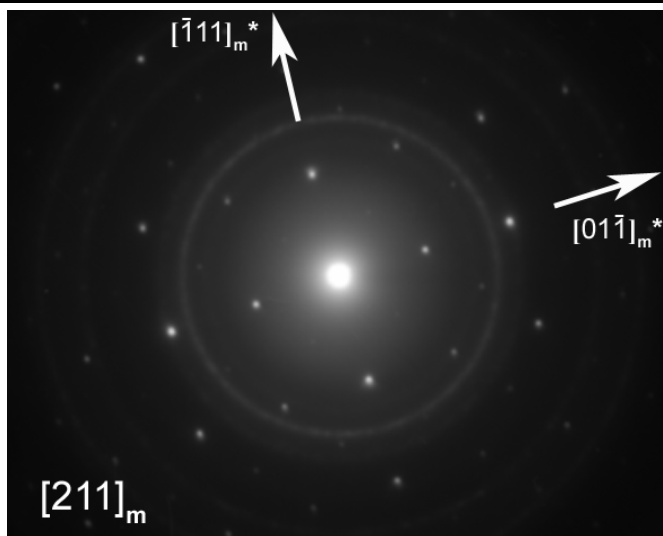
Figure IV-1. Micrographie en champ clair d'un îlot de type 111 (a) ainsi que le cliché de diffraction électronique du substrat (b).



(a)

Cliché de diffraction en
sélection d'aire du substrat seul.

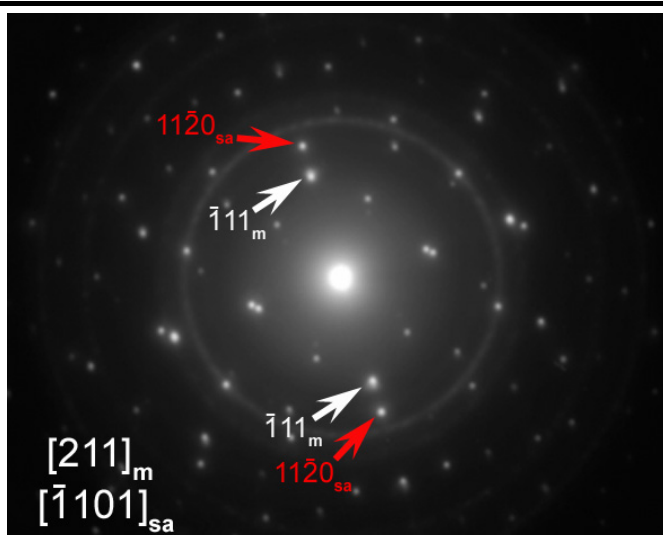
Tilt X = 27,9 *Tilt Y = + 5,6*



(b)

Cliché de diffraction en
sélection d'aire de l'îlot.

Tilt X = 27,9 *Tilt Y = + 5,6*



(c)

Cliché de diffraction en
sélection d'aire de l'îlot et du
substrat.

Tilt X = 27,9 *Tilt Y = + 5,6*

$[\bar{1}11]_m^* // [11\bar{2}0]_{sa}^*$

Figure A2-2. Etude de l'orientation normale et dans le plan d'un îlot de type 111.

Fiche d_{hkl} de la zircone quadratique

ZrO₂-t

Tetragonal crystal system : Bravais Mode P

Space group : P 42/n 21/m 2/c

a = 5,147 Angstroems

b = 5,147 Angstroems

c = 5,27 Angstroems

Alpha = 90°

Beta = 90°

Gamma = 90°

Camera Length = 2000 mm

Voltage = 200000 V

{h k l}	h^2+k^2	l^2	n	dhkl	Dhkl	Theta	Ksig	Int.
{0 0 1}	0	1	2	5,2700	19,03	0,136°	>10E5	0
{1 0 0}	1	0	4	5,1470	19,48	0,140°	>10E5	0
{1 0 1}	1	1	8	3,6822	27,23	0,195°	843	430
{1 1 0}	2	0	4	3,6395	27,55	0,197°	1545	128
{1 1 1}	2	1	8	2,9947	33,49	0,240°	>10E5	0
{0 0 2}	0	4	2	2,6350	38,06	0,273°	2409	53
{2 0 0}	4	0	4	2,5735	38,97	0,279°	761	528
{1 0 2}	1	4	8	2,3455	42,75	0,306°	>10E5	0
{2 0 1}	4	1	8	2,3125	43,36	0,311°	>10E5	0
{2 1 0}	5	0	8	2,3018	43,57	0,312°	>10E5	0
{1 1 2}	2	4	8	2,1343	46,98	0,337°	879	397
{2 1 1}	5	1	16	2,1094	47,54	0,340°	1389	159
{2 0 2}	4	4	8	1,8411	54,47	0,390°	3859	21
{2 2 0}	8	0	4	1,8197	55,11	0,395°	1023	292
{0 0 3}	0	9	2	1,7567	57,09	0,409°	>10E5	0
{2 1 2}	5	4	16	1,7335	57,85	0,414°	>10E5	0
{2 2 1}	8	1	8	1,7201	58,30	0,418°	>10E5	0
{3 0 0}	9	0	4	1,7157	58,45	0,419°	>10E5	0
{1 0 3}	1	9	8	1,6625	60,32	0,432°	1835	91
{3 0 1}	9	1	8	1,6314	61,47	0,440°	1866	88
{3 1 0}	10	0	8	1,6276	61,61	0,441°	4746	14
{1 1 3}	2	9	8	1,5820	63,39	0,454°	>10E5	0
{3 1 1}	10	1	16	1,5551	64,48	0,462°	>10E5	0
{2 2 2}	8	4	8	1,4974	66,97	0,480°	5157	12
{2 0 3}	4	9	8	1,4509	69,12	0,495°	>10E5	0
{3 0 2}	9	4	8	1,4378	69,75	0,500°	>10E5	0
{3 2 0}	13	0	8	1,4275	70,25	0,503°	>10E5	0
{2 1 3}	5	9	16	1,3965	71,81	0,514°	2195	63
{3 1 2}	10	4	16	1,3848	72,42	0,519°	1380	161
{3 2 1}	13	1	16	1,3779	72,78	0,521°	2232	61
{0 0 4}	0	16	2	1,3175	76,11	0,545°	1473	141
{4 0 0}	16	0	4	1,2867	77,93	0,558°	1524	132
{1 0 4}	1	16	8	1,2763	78,57	0,563°	>10E5	0
{2 2 3}	8	9	8	1,2639	79,34	0,568°	>10E5	0
{3 2 2}	13	4	16	1,2552	79,89	0,572°	>10E5	0
{4 0 1}	16	1	8	1,2500	80,22	0,575°	>10E5	0
{4 1 0}	17	0	8	1,2483	80,33	0,575°	>10E5	0
{1 1 4}	2	16	8	1,2388	80,95	0,580°	6615	7
{3 0 3}	9	9	8	1,2274	81,70	0,585°	2613	45
{4 1 1}	17	1	16	1,2147	82,55	0,591°	2642	44

Fiche d_{hkl} de la zircone monoclinique

ZrO₂-monoclinic

Monoclinic crystal system : Unique axis b : Bravais Mode P

Space group : P 1 21/c 1

a = 5,146 Angstroems

b = 5,205 Angstroems

c = 5,313 Angstroems

Alpha = 90°

Beta = 99,1°

Gamma = 90°

Camera Length = 2000 mm

Voltage = 200000 V

(h k l)	{h k l}	dhkl	Dhkl	Theta	Ksig	Int.
(0 0 -1)	{ 0 0 1 }	5,2461	19,12	0,137°	>10E5	0
(0 0 1)	{ 0 0 1 }	5,2461	19,12	0,137°	>10E5	0
(0 1 0)	{ 0 1 0 }	5,2050	19,27	0,138°	>10E5	0
(0 -1 0)	{ 0 1 0 }	5,2050	19,27	0,138°	>10E5	0
(1 0 0)	{ 1 0 0 }	5,0812	19,74	0,141°	2122	69
(-1 0 0)	{ 1 0 0 }	5,0812	19,74	0,141°	2122	69
(-1 0 1)	{-1 0 1 }	3,9778	25,21	0,181°	>10E5	0
(1 0 -1)	{-1 0 1 }	3,9778	25,21	0,181°	>10E5	0
(0 1 -1)	{ 0 1 1 }	3,6949	27,14	0,194°	1444	149
(0 1 1)	{ 0 1 1 }	3,6949	27,14	0,194°	1444	149
(0 -1 1)	{ 0 1 1 }	3,6949	27,14	0,194°	1444	149
(0 -1 -1)	{ 0 1 1 }	3,6949	27,14	0,194°	1444	149
(-1 1 0)	{ 1 1 0 }	3,6359	27,58	0,198°	1654	113
(1 1 0)	{ 1 1 0 }	3,6359	27,58	0,198°	1651	114
(1 -1 0)	{ 1 1 0 }	3,6359	27,58	0,198°	1654	113
(-1 -1 0)	{ 1 1 0 }	3,6359	27,58	0,198°	1651	114
(-1 0 -1)	{ 1 0 1 }	3,3916	29,57	0,212°	>10E5	0
(1 0 1)	{ 1 0 1 }	3,3916	29,57	0,212°	>10E5	0
(1 1 -1)	{-1 1 1 }	3,1605	31,73	0,227°	518	1156
(-1 1 1)	{-1 1 1 }	3,1605	31,73	0,227°	518	1156
(-1 -1 1)	{-1 1 1 }	3,1605	31,73	0,227°	518	1156
(1 -1 -1)	{-1 1 1 }	3,1605	31,73	0,227°	518	1156
(-1 1 -1)	{ 1 1 1 }	2,8416	35,29	0,253°	620	806
(1 1 1)	{ 1 1 1 }	2,8416	35,29	0,253°	620	805
(1 -1 1)	{ 1 1 1 }	2,8416	35,29	0,253°	620	806
(-1 -1 -1)	{ 1 1 1 }	2,8416	35,29	0,253°	620	805
(0 0 -2)	{ 0 0 2 }	2,6231	38,23	0,274°	798	487
(0 0 2)	{ 0 0 2 }	2,6231	38,23	0,274°	798	487
(0 2 0)	{ 0 2 0 }	2,6025	38,53	0,276°	1218	209
(0 -2 0)	{ 0 2 0 }	2,6025	38,53	0,276°	1218	209
(-2 0 0)	{ 2 0 0 }	2,5406	39,47	0,283°	1088	262
(2 0 0)	{ 2 0 0 }	2,5406	39,47	0,283°	1088	262
(-1 0 2)	{-1 0 2 }	2,4974	40,15	0,288°	4256	17
(1 0 -2)	{-1 0 2 }	2,4974	40,15	0,288°	4256	17
(-2 0 1)	{-2 0 1 }	2,4432	41,04	0,294°	>10E5	0
(2 0 -1)	{-2 0 1 }	2,4432	41,04	0,294°	>10E5	0

Fiche d_{hkl} de l'alumine

Alumina

Trigonal crystal system with Rhombohedral lattice
(Described with an OBVERSE TRIPLE HEXAGONAL LATTICE)

Space group : R 3- 2/c

a = 4,7607 Angstroems

b = 4,7607 Angstroems

c = 12,9947 Angstroems

Alpha = 90°

Beta = 90°

Gamma = 120°

Camera Length = 2000 mm

Voltage = 200000 V

{h k l}	n	dhkl	Dhkl	Theta	Ksig	Int.
{0 0 3}	2	4,3316	23,15	0,166°	>10E5	0
{0 1 1}	6	3,9298	25,52	0,183°	>10E5	0
{0 1 2}	6	3,4812	28,81	0,206°	1525	439
{0 1 4}	6	2,5517	39,30	0,281°	1100	844
{1 1 0}	6	2,3804	42,13	0,302°	1590	404
{0 1 5}	6	2,1986	45,61	0,327°	>10E5	0
{0 0 6}	2	2,1658	46,30	0,332°	4794	44
{1 1 3}	6	2,0861	48,07	0,344°	1197	713
{0 2 1}	6	2,0360	49,25	0,353°	>10E5	0
{0 2 2}	6	1,9649	51,04	0,366°	10157	10
{0 2 4}	6	1,7406	57,61	0,413°	1252	652
{0 1 7}	6	1,6927	59,24	0,424°	>10E5	0
{0 2 5}	6	1,6151	62,09	0,445°	>10E5	0
{1 1 6}	6	1,6019	62,60	0,448°	1099	846
{1 2 1}	6	1,5472	64,81	0,464°	4781	45
{1 2 2}	6	1,5153	66,18	0,474°	8024	16
{0 1 8}	6	1,5113	66,35	0,475°	3075	108
{0 0 9}	2	1,4439	69,45	0,497°	>10E5	0
{1 2 4}	6	1,4050	71,37	0,511°	1835	303
{0 2 7}	6	1,3795	72,69	0,521°	>10E5	0
{0 3 0}	6	1,3743	72,97	0,523°	853	1405
{1 2 5}	6	1,3365	75,03	0,537°	5649	32
{0 3 3}	6	1,3099	76,55	0,548°	>10E5	0
{0 2 8}	6	1,2759	78,60	0,563°	12250	7
{0 1 10}	6	1,2394	80,91	0,580°	1839	302
{1 1 9}	6	1,2345	81,23	0,582°	2065	240
{1 2 7}	6	1,1935	84,02	0,602°	6563	24
{2 2 0}	6	1,1902	84,26	0,603°	4681	47
{0 3 6}	6	1,1604	86,42	0,619°	7325	19
{2 2 3}	6	1,1476	87,38	0,626°	2528	160
{1 3 1}	6	1,1391	88,04	0,631°	10355	10
{0 1 11}	6	1,1356	88,30	0,632°	>10E5	0

Résumé

Ce travail concerne l'étude d'interfaces oxyde/oxyde à fort désaccord paramétrique. Des couches minces de zircone hétéroépitaxiées sur des substrats monocristallins $(11\bar{2}0)_{sa}$ d'alumine, sont élaborées par la méthode sol-gel. Lors de la croissance cristalline le substrat se découvre conduisant à un phénomène de mise en îlots. Les îlots plats $h00$ mettent en jeu une interface de type $\{100\}_Q // \{11\bar{2}0\}$ tandis que les îlots bombés hhh présentent une interface $\{111\}_Q // \{11\bar{2}0\}$. Les îlots $h00$ sont plus stables que les îlots hhh . Nous montrons que la croissance cristalline est principalement gouvernée par l'orientation normale des îlots, l'orientation dans le plan n'intervenant que secondairement. Les études par microscopie électronique en haute résolution des interfaces cristallines ont permis d'élaborer des modèles cristallographiques d'interfaces qui expliquent la raison pour laquelle l'orientation dans le plan est versatile. Ces modèles montrent que dans la cas d'interfaces hétérophases à fort misfit, le caractère ionocovalent des liaisons joue un rôle clé dans l'établissement de la relation d'hétéroépitaxie.

En particulier, la souplesse du sous réseau d'anions accommode les désaccords structuraux entre les deux phases. Nos observations montrent que ces relations d'hétéroépitaxie gouvernent dans tous les cas les mécanismes de la transformation martensitique de la zircone et parfois la nature structurale de la zircone (monoclinique, quadratique ou orthorhombique).

Mots clés

Couches minces, hétéroépitaxie, interface, microscopie électronique à transmission, zircone, sol-gel, croissance granulaire, transformation martensitique, macle.

Abstract

This study deals with oxide-oxide interfaces having a large misfit. Heteroepitaxial thin layers of zirconia orientated on $(11\bar{2}0)_{sa}$ monocrystalline sapphire substrate were grown by the sol-gel process. During crystal growth, the de-wetting of the substrate leads to the formation of isolated crystal islands. Flat $h00$ islands display a $\{100\}_Q // \{11\bar{2}0\}$ interface with the substrate while hhh dome-shaped islands show a $\{111\}_Q // \{11\bar{2}0\}$ interface. $h00$ islands are more stable than hhh . We show that the crystal growth is mainly controlled by the normal orientation existing between thin film and substrate. In plane orientation plays a role, but only at lesser degree. High resolution electron microscopy investigation of the interfaces allows establishing crystallographic models that explain the versatile character of the in-plane orientation. These models show that considering large misfit heterophase interfaces, the iono-covalent character of the bounding plays a key role on the establishment of heteroepitaxial relationship. In particular, the flexibility of the anionic sub lattice accommodates structural mismatches between the two phases. This study reveals that the epitaxial relationship govern the martensitic like transformation arising in zirconia and could eventually control the structural type of zirconia (tetragonal, monoclinic or orthorhombic).

Keywords

Thin films, heteroepitaxial relationships, interface, transmission electron microscopy, zirconia, sol-gel, granular growth, martensitic transformation, twin.