

# UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Science – Technologie – Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

## THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée publiquement et soutenue par

**Romain BACHELET**

le 4 décembre 2006

## **Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt**

Thèse dirigée par René Guinebretière et Alexandre Boulle

### **Jury :**

#### *Rapporteurs :*

Thierry Cabioc'h  
Yves Garreau

Professeur à l'Université de Poitiers, LMP  
Professeur à l'Université Paris 7, SOLEIL

#### *Examineurs :*

David Babonneau  
Alexandre Boulle  
Alain Dauger  
René Guinebretière

Chargé de Recherche, CNRS, LMP, Poitiers  
Chargé de Recherche, CNRS, SPCTS, Limoges  
Professeur, ENSCI, SPCTS, Limoges  
Professeur, ENSCI, SPCTS, Limoges

#### *Invité :*

Fabrice Rossignol

Chargé de Recherche, CNRS, SPCTS, Limoges

# Remerciements

Le travail exposé dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS – CNRS UMR 6638) de l'Université de Limoges, au sein de l'équipe "Organisation Structurale Multi-échelle des Matériaux", grâce au support financier de la région Limousin. Je tiens à remercier Monsieur Jean-François Baumard, Professeur à l'ENSCI et Directeur du SPCTS, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je tiens à remercier également Monsieur Alain Dager, Professeur à l'ENSCI, de m'avoir accueilli au sein de son équipe en 2003 et d'avoir accepté la présidence du jury de thèse.

Je remercie tout particulièrement Messieurs René Guinebretière, Professeur à l'ENSCI, et Alexandre Boule, Chargé de Recherche au CNRS, pour avoir co-encadré ma thèse avec *brio*. J'ai pu bénéficier de leur aide scientifique valeureuse, de leurs nombreux conseils, de leur confiance et de leur disponibilité. J'en suis très reconnaissant.

Je remercie vivement Messieurs Thierry Cabioc'h, Professeur à l'Université de Poitiers, et Yves Garreau, Professeur à l'Université Paris 7, qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Messieurs David Babonneau et Fabrice Rossignol, Chargés de Recherche au CNRS, d'avoir apprécié ce travail avec pertinence. Mes remerciements sont adressés à l'ensemble des membres du Jury pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour les critiques qu'ils ont apportés.

Je tiens à remercier Fabrice Rossignol et Valérie Coudert pour les nombreuses observations en microscopie à force atomique. Je remercie également André Lecomte pour les mesures effectuées en réflectométrie des rayons X et pour les nombreuses discussions plus ou moins scientifiques que nous avons pu avoir durant ces trois années.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel technique et administratif de l'ENSCI et du laboratoire qui a contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à remercier les stagiaires de Master Recherche, que j'ai eu le plaisir de co-encadrer durant ma thèse, pour leur coopération fructueuse. Je remercie également mes anciens collègues thésards avec qui j'ai partagé des moments agréables autour d'un bon café ou autre, notamment Grégory Etchegoyen pour sa cafetière et Alexandre Gaudon pour le Saint Pourçain.

Je ne saurais oublier de remercier l'équipe du "bocal" pour son ambiance toute particulière. Je pense notamment aux *coups de mou* de Nanard, aux galéjades de DD et aux apéros du vendredi soir.

Merci à ma famille, mes amis, la musique et la salade de Nanard pour le soutien.

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale .....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre I - Contexte et bibliographie .....</b>	<b>11</b>
1. Les couches minces nanostructurées .....	11
1.1. Bref historique sur l'application des couches minces .....	11
1.2. Les enjeux technologiques actuels .....	12
1.2.1. La miniaturisation .....	13
1.2.2. La mise en ordre .....	14
1.3. La nanostructuration des films minces .....	15
1.3.1. L'auto-organisation .....	16
1.3.2. L'utilisation de substrats gabarits .....	17
1.3.3. Les techniques de dépôts les plus usitées .....	18
2. La voie sol-gel .....	20
2.1. Généralités .....	20
2.2. Les mécanismes réactifs et non réactifs .....	21
2.3. Réalisation de films minces cristallisés .....	23
2.4. Les films minces oxydes élaborés par voie sol gel .....	25
3. La zircone .....	25
3.1. Polymorphisme de la zircone pure ( $ZrO_2$ ) .....	25
3.2. La zircone dopée à l'yttrine ( $Y_2O_3$ ) .....	27
3.2.1. Zircone quadratique .....	28
3.2.2. zircone cubique .....	29
3.3. YSZ élaborée par voie sol-gel .....	29
4. Croissance cristalline en couche mince .....	30
4.1. Mise en garde .....	30
4.2. Nucléation - Croissance .....	31
4.2.1. Nucléation et croissance isotrope (3D) .....	31
4.2.2. La coalescence ou mûrissement d'Ostwald .....	33
4.3. Les effets du substrat .....	35
4.3.1. Croissance anormale (2D) .....	35
4.3.2. Orientation cristalline .....	36
4.4. Instabilités morphologiques .....	36
4.4.1. Instabilités morphologiques aux joints de grains .....	37
4.4.2. Formation d'îlots .....	38
4.4.3. Formation de facettes .....	40
5. Conclusion .....	41

## **Chapitre II - Instrumentation ..... 43**

1. La microscopie à force atomique (AFM) .....	43
1.1. Généralités .....	43
1.2. Principe de fonctionnement .....	44
1.2.1. Principe général .....	44
1.2.2. Les modes de fonctionnement les plus courants .....	45
1.2.3. Dispositif utilisé .....	48
1.3. Interprétation des images obtenues .....	49
1.3.1. Dimensions moyennes des objets .....	49
1.3.2. Ordre spatial .....	50
2. La diffraction des rayons X .....	51
2.1. La cartographie du réseau réciproque .....	51
2.1.1. Principe d'acquisition .....	52
2.1.2. Extraction de paramètres microstructuraux .....	52
2.2. Montages utilisés .....	53
2.2.1. Diffraction à haute résolution .....	53
2.2.2. Diffractomètre pour poudres et massifs .....	56
3. La réflectométrie des rayons X .....	57
3.1. Principe physique .....	57
3.2. Montage expérimental .....	60
3.3. Traitement des données expérimentales .....	61

## **Chapitre III – Evolution microstructurale des couches minces par traitements thermiques post-dépôt ..... 63**

1. Choix du système .....	63
1.1. Les substrats utilisés .....	63
1.1.1. Description de la surface (0001) de l'alumine $\alpha$ .....	63
1.1.2. Description de la surface (11 $\bar{2}$ 0) de l'alumine $\alpha$ .....	65
1.1.3. Description de la surface (001) de la magnésie .....	65
1.2. Stabilité de la zircone cubique dopée à l'yttrine (YSZ) .....	66
1.2.1. Etude sur des xérogels en poudre .....	66
1.2.2. Etude sur des couches minces .....	71
2. Croissance cristalline compétitive .....	74
2.1. Exemple 1 : YSZ / (0001) <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> .....	75
2.2. Exemple 2 : ZrO <sub>2</sub> / (001) <sub>MgO</sub> .....	80
2.3. Conclusion .....	84
3. Influence de la rugosité du substrat .....	84
3.1. Influence de la rugosité du substrat sur la morphologie .....	86
3.2. Influence sur l'orientation selon la normale au plan .....	88
3.3. Orientation dans le plan .....	89

3.4. Analyse quantitative de la microstructure.....	93
4. Conclusion.....	95

**Chapitre IV – Couches déposées sur des surfaces vicinales**  
..... **97**

1. Surfaces vicinales .....	97
1.1. Quelques instabilités morphologiques .....	97
1.2. Formation des paquets de marches d'une surface vicinale .....	99
1.3. Surfaces vicinales nanostructurées utilisées.....	102
2. Influence des marches ordonnées : le cas $D \geq L$ .....	105
2.1. Morphologie des îlots .....	105
2.2. Orientation selon la normale au plan.....	107
2.3. Orientations dans le plan et désorientations angulaires .....	111
2.3.1. Orientations dans le plan .....	111
2.3.2. Effet des marches sur chaque orientation dans le plan.....	113
3. Influence des marches ordonnées : le cas $D \leq L$ .....	115
3.1. Influence de la température du traitement.....	116
3.2. Nanostructures auto-organisées.....	120
4. Conclusion.....	125

**Conclusion générale** ..... **127**

**Références** ..... **129**



# Introduction générale

Cette thèse fait suite à plusieurs études précédentes et notamment 3 thèses réalisées au sein du groupe « Nanostructure et précurseurs céramiques » de l'axe 3 appelé « Organisation structurale multiéchelle des matériaux » du laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces (SPCTS).

Les travaux concernent d'une part, la compréhension des mécanismes de croissance cristalline et d'orientation cristallographique au sein de couches minces d'oxydes élaborés à partir du procédé sol-gel et d'autre part, la réalisation de couches nanostructurées d'oxydes ordonnées à longue distance.

Le procédé sol-gel est mis en œuvre au laboratoire depuis environ 20 ans. Il permet d'élaborer un grand nombre de matériaux oxydes avec un bon contrôle de la composition chimique et un faible coût. Les traitements thermiques post-dépôt à relativement basse température ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ) présentent les avantages d'être simple à mettre en œuvre et de conduire à la réalisation de matériaux comportant des cristaux de diamètre nanométrique ( $\sim 5$  nm). Des traitements thermiques ultérieurs à plus haute température induisent des instabilités morphologiques au sein des couches minces polycristallines et simultanément une orientation cristalline préférentielle. Des cavités naissantes aux joints de grains puis grossissantes, fragmentent la couche en îlots isolés orientés de taille nanométrique. A partir de ce phénomène, des nanostructures ordonnées peuvent être réalisées à l'aide de surfaces particulières de substrats monocristallins, en particulier des surfaces vicinales.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'étude de la nanostructuration de couches minces de zircon stabilisée à l'oxyde d'yttrium sur des surfaces d'alumine  $\alpha$  taillées selon les plans (0006). Ces matériaux ont l'avantage d'être très bien connus du laboratoire mais aussi de la communauté scientifique internationale. Nous considérons que ces travaux sur ce système "modèle" peuvent être étendus à des matériaux oxydes plus fonctionnels.



Dans une première partie, nous rappellerons le contexte général de l'étude ainsi que différentes bases bibliographiques nécessaires à la compréhension des travaux qui vont suivre. Dans une deuxième partie, nous présenterons les différents instruments utilisés pour la caractérisation des couches minces. Ensuite, dans une troisième partie, nous aborderons les mécanismes de croissance et d'orientations préférentielles lors de traitements thermiques post-dépôt amenant à différentes microstructures par modification de surface du substrat, et enfin dans une quatrième partie, nous présenterons comment réaliser expérimentalement des nanostructures ordonnées d'oxydes épitaxiés sur des surfaces vicinales.

## *Avant propos*

La langue des communications internationales étant l'anglais, certains mots clés ou termes souvent employés, seront utilisés dans cette langue. De même, certains sigles clés usuels relatifs à l'étude des couches minces épitaxiées et ses dérivés, seront laissés en notation anglo-saxonne par souci de ne pas troubler le lecteur dans ses réflexes visuels propres à la littérature internationale de langue anglaise. Ainsi la Microscopie à Force Atomique par exemple restera nommé AFM (Atomic Force Microscopy) et non pas MFA.



# Chapitre I - Contexte et bibliographie

Ce chapitre rappelle le contexte général ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude. Nous verrons dans une première partie, après un bref historique sur le développement des matériaux en couches minces, quels sont les enjeux technologiques actuels ainsi que les techniques de fabrication de couches minces nanostructurées. Nous décrirons ensuite la voie sol-gel comme technique de synthèse chimique des couches minces oxydes et plus particulièrement des couches minces de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ, pour « Ytria Stabilized Zirconia »). Enfin dans une dernière partie, nous montrerons quels sont les mécanismes de croissance cristalline en couche mince, quelles sont les différences avec les couches les plus étudiées telles que les métaux et les semi-conducteurs du groupe III-V, IV-IV ou encore II-VI, et dans quelle mesure l'interface joue un rôle important sur la croissance, l'épitaxie et la nanostructure finale des couches minces.

## 1. Les couches minces nanostructurées

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.

### 1.1. Bref historique sur l'application des couches minces

Les couches au sens de dépôts sont utilisées depuis des centaines d'année. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réflectrices (miroirs) [1] et anti-reflets [2], le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure (*e.g.* nitruration) et la chimie avec les couches protectrices (*e.g.* fluorures). Les couches minces ont connu un essor industriel

important au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques.

Dans nos travaux, nous comprendrons par le terme *couche mince*, une couche d'épaisseur nanométrique, c'est à dire inférieure à la centaine de nanomètres [3, 4]. Le développement de la microélectronique a pour point de départ l'invention des premiers transistors à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés sont apparus quelques années plus tard (1958) utilisant grandement les matériaux en couches minces tels que des couches métalliques, des couches semi-conductrices, des couches d'oxydes diélectriques... L'industrie microélectronique a largement exploité le silicium. Ce matériau a la particularité d'être semiconducteur, d'être abondant dans la nature et d'avoir une liaison tétravalente. On peut citer l'alliage dérivé SiGe, semiconducteur du groupe IV-IV [5, 6], et les alliages InAs et GaAs du groupe III-V [7] comme étant grandement étudiés. En ce qui concerne les oxydes, les recherches sont moindres et surtout plus récentes. Cependant, on peut citer les avancées dans l'élaboration, la caractérisation microstructurale et la compréhension des propriétés des couches d'oxydes épitaxiées semiconductrices, supraconductrices, ferroélectriques, ferromagnétiques,... [8, 9, 10, 11].

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité) [12], pour ne citer que ceux-là.

## 1.2. Les enjeux technologiques actuels

A l'ère des *nanotechnologies* [13, 14], les objectifs technologiques actuels convergent vers une structuration des couches minces à une échelle nanométrique de plus en plus petite. Aujourd'hui le contrôle des procédés d'élaboration est tel que l'on peut structurer les films à l'échelle atomique [15]. Parallèlement, la volonté de réaliser des structures ordonnées à longue distance est grande [16].

### 1.2.1. La miniaturisation

On peut distinguer deux raisons à la course à la miniaturisation. La première est de diminuer l'encombrement des appareils et la seconde est d'atteindre de nouvelles propriétés, donc de nouveaux champs d'application, à travers les dimensions finies et nanométriques des objets.

#### ✓ Diminution de la taille des dispositifs existants

Tous les dispositifs existants, qu'ils soient optiques ou électroniques, sont intégrés dans des espaces de plus en plus petits ; donc les composants et les matériaux doivent être fabriqués dans des dimensions de plus en plus faibles. Un exemple significatif peut être pris dans l'industrie microélectronique avec la taille des transistors à effets de champ et les problèmes liés à cette diminution en taille, pour les couches d'oxydes de grille (MOSFET : « metal oxide semiconductor on field-effect transistor ») [17, 18]. Gordon Moore avait prédit en 1965 que le nombre de transistors sur une puce doublerait tous les 18 mois. L'intuition était bonne puisque cette loi baptisée « loi de Moore » est toujours vérifiée actuellement. L'oxyde employé (la silice,  $\text{SiO}_2$ ) laisse apparaître des courants de fuite par effet tunnel en deçà d'une certaine épaisseur (quelques couches atomiques). De nombreux articles traitent de l'étude de nouveaux oxydes à grande constante diélectrique (les « high- $k$  ») épitaxiés sur du silicium en vue de remplacer la silice actuelle [17, 19]. La zircone pourrait être un bon candidat [20].

#### ✓ Atteindre de nouvelles propriétés physiques

Les dimensions nanométriques de la matière donnent naissance à des phénomènes quantiques conférant aux matériaux de nouvelles propriétés différentes de celles du matériau massif. Les phénomènes quantiques sont connus depuis maintenant près d'un siècle. On peut citer un ouvrage sur la physique quantiques des structures semiconductrices [21]. Des cristaux de taille nanométrique ont un rapport surface sur volume très grand ce qui implique un changement des propriétés liées leur structure. Les effets de surface et d'interface sont ainsi privilégiés, ce qui explique le nombre croissant d'études relatives à ce domaine de recherche [22, 23]. La taille nanométrique des cristaux fait apparaître un confinement électronique qui confère des propriétés quantiques aux nano-matériaux. Grâce au développement de nouvelles techniques de dépôts, de nombreuses nanostructures bidimensionnelles (2D) multicouches d'épaisseur nanométrique (« Quantum Wells », QWs), sont réalisées dans ce but par exemple [24]. Ainsi les propriétés de transport des porteurs de charges sont modifiées et le transport

électronique ne se fait plus de façon tridimensionnelle (3D), mais plutôt bidimensionnelle (2D) ou unidimensionnelle (1D). Le transport des porteur de charges peut être aussi quasi-nul dans le cas d'un confinement selon un point (0D) [3, 25]. La volonté d'organiser la matière dans des dimensions réduites est très forte [26]. On peut donner l'exemple des matériaux semiconducteurs [6], diélectriques [27] ou magnétiques [28, 29, 30]. Il est évident que la découverte de nouvelles propriétés ouvre un large champ sur de nouvelles applications possibles.

### 1.2.2. La mise en ordre

La mise en ordre des objets sur une surface est un aspect important autant pour les prouesses technologiques que pour les propriétés que cela confère aux couches minces. Un contrôle maximum de l'ordonnement est évidemment souhaité à un moindre coût. On peut distinguer plusieurs critères d'ordre au sein de la couche nanostructurée : une organisation spatiale, une homogénéité en taille et en forme.

Ces dernières années, la volonté de réaliser des structures spatialement organisées est très forte. Certaines propriétés peuvent s'accroître lors de cette mise en ordre [16]. On peut citer en exemple des études sur l'arrangement spatial ordonné de plots quantiques semiconducteurs [31, 32, 33] ou de fils d'oxydes [34]. Plusieurs applications nécessitent un ordonnancement spatial très rigoureux telles que les adresses mémoires dans le domaine magnétique ou des dispositifs dans le domaine de l'optique. Le contrôle de la taille des cristaux est également fortement souhaitable [35]. De plus, une distribution en taille la plus resserrée possible est vivement recherchée afin d'augmenter la cohérence des effets au sein du matériau actif. Le contrôle de la morphologie des objets est aussi largement recherché. On peut citer quelques exemples récents de nanostructures surprenantes réalisées avec l'oxyde de zinc [36, 37]. De surcroît, une uniformité des objets sera également recherchée pour une plus grande homogénéité des effets sur les propriétés. Par exemple, une différence de morphologie d'îlots de germanium déposés sur du silicium affecte sensiblement les propriétés optiques du matériau [38]. Ou encore, la formation de fils quantiques épitaxiés de fer peut conduire à un alignement du moment magnétique [39]. De même, une corrélation peut être trouvée entre la forme des cristaux constituant une couche épitaxiée de fer et l'orientation du moment magnétique [40].

Pour clore ce paragraphe, les différentes nanostructures ordonnées recherchées peuvent être classées schématiquement en 3 catégories distinctes en fonction de la dimension du confinement: 2D, 1D et 0D comme le montre la figure I.1. A titre d'illustration on peut se référer aux nanostructures réalisées par B. Heidari et ses collaborateurs il y a quelques années [41].

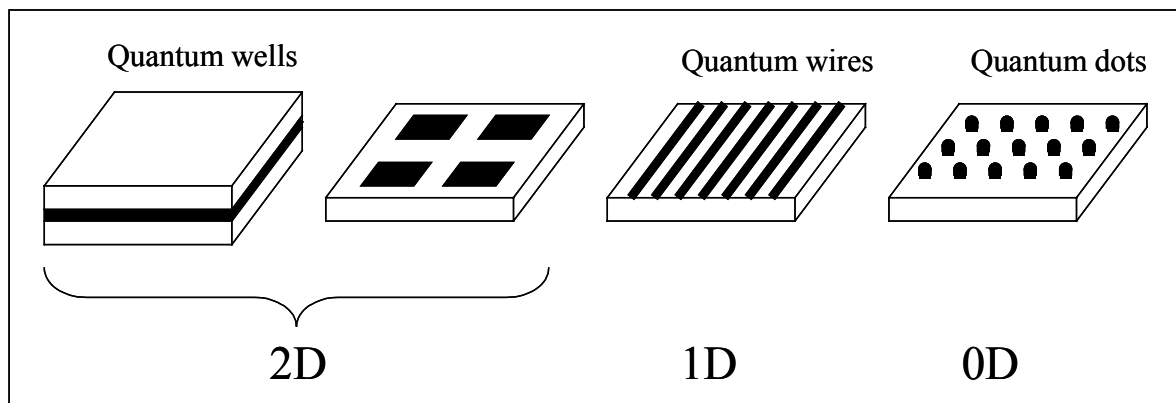


Figure I.1 : Représentation schématique des principales nanostructures recherchées. On peut les classer selon la dimension du confinement qu'elles induisent (2D, 1D et 0D). Des efforts importants sont faits pour que les parties actives de ses structures (parties noires) aient des dimensions inférieures à la dizaine de nanomètres dans les directions du confinement.

### 1.3. La nanostructuration des films minces

Diverses techniques permettent de réaliser des nanostructures avec différents degrés de qualité, d'ordre, de coût et de rapidité. On peut regrouper ces techniques en deux approches distinctes, dites « top-down » et « bottom-up » [14, 15, 42]. Les résolutions en taille respectives obtenues avec l'une et l'autre de ces démarches se rejoignant actuellement [14] et il est possible de combiner ces deux approches [31, 43].

#### ✓ L'approche dite « top-down »

Cette approche, issue de la microélectronique, consiste à enlever de la matière pour structurer. C'est le cas principalement de la lithographie et de la nanolithographie [44], mais aussi du polissage chimique ou du micro-usinage. La technique de lithographie par faisceaux d'électrons est utilisée dans l'industrie microélectronique pour graver les masques des circuits imprimés. Les récentes avancées dans cette technologie permettent de produire des nanostructures en laboratoire avec une résolution inférieure à la dizaine de nanomètres [31]. D'autres types de lithographie sont utilisés comme la lithographie par faisceaux de photons ou



d'ions. Cependant, le coût de ces techniques atteignant une résolution inférieure à la centaine de nanomètres reste encore très important à cause de l'appareillage spécifique (lentilles et miroirs spéciaux par exemple).

✓ L'approche dite « bottom-up »

Le physicien Richard Feynman a introduit ce terme pour la première fois en 1959 lors d'un discours devant l'American Physical Society [45]. Pour lui, la structuration pouvait se faire non plus par enlèvement de matière mais par apport de matière sur une surface, atome par atome. Vingt-trois années plus tard, en 1982, le premier microscope à effet tunnel voit le jour [46], servant sept ans plus tard à Don Eigler pour positionner 35 atomes de xénon un à un sur une surface de nickel, écrivant ainsi les initiales de la compagnie pour laquelle il travaille, IBM [47]. Aujourd'hui, cette technique utilisant la microscopie en champ proche à effet tunnel (STM, pour « Scanning Tunnel Microscopy ») reste très coûteuse. Une autre approche de cette démarche est basée sur l'auto-organisation.

### 1.3.1. L'auto-organisation

L'auto-organisation est l'aptitude d'un système à s'ordonner sans l'aide de forces extérieures. L'ordre semble être régi principalement par des forces d'interaction élastiques à longue distance [48], ou encore par des modifications locales de la chimie de surface [49, 50]. Il est convenu implicitement par la communauté scientifique que le terme "auto-organisation" est utilisé lorsqu'il y a un ordre spatial. Sinon, le terme "auto-assemblage" est employé [6]. L'auto-organisation de la matière permet la fabrication de nanostructures spécifiques. Les phénomènes d'auto-organisation des couches minces induits par les contraintes d'interface ont été par exemple largement étudiés autant théoriquement qu'expérimentalement depuis plus d'une décennie [51, 52, 53]. Cependant, ces travaux concernent essentiellement les couches semiconductrices hétéroépitaxiées comme les plots quantiques de SiGe ou GaAs, et beaucoup moins les couches d'oxydes. Néanmoins, il a été montré que des mécanismes d'auto-assemblage au sein d'une couche oxyde peuvent procurer un ordre à courte distance [54, 55]. Le problème essentiel de cette technique est de contrôler les processus d'auto-organisation pour obtenir un ordre en taille et spatial. L'auto-organisation peut être induite par des substrats gabarits (« *templates* » en anglais) [56].

### 1.3.2. L'utilisation de substrats gabarits

Une couche peut être ordonnée par la nanostructure du substrat sur lequel elle est déposée. Plusieurs types de substrats gabarits sont utilisés. On peut par exemple structurer un substrat par nanolithographie pour ordonner une croissance privilégiée localement [31, 43]. De même, il a été montré il y a quelques années qu'il est possible de disposer des îlots, avec une distribution en taille réduite, en hexagone par auto-organisation sur une surface nanoporeuse d'alumine (AAO, pour « Anodic Aluminium Oxyde ») [57, 58]. Par ailleurs des *surfaces vicinales* sont de plus en plus employées pour faire croître des nanostructures ordonnées.

#### ✓ Les surfaces vicinales

Une surface vicinale est une surface moyenne créée par la découpe d'un monocristal selon un plan légèrement désorienté par rapport à des plans cristallographiques denses. L'une des caractéristiques d'une surface vicinale est l'angle de désorientation (angle de « miscut » en anglais). En fait, la surface réelle résultante d'une surface vicinale comporte des marches élémentaires de hauteur atomique ( $h$ ) et des terrasses parallèles aux plans cristallographiques de longueur ( $L$ ), comme le montre la figure I.2.

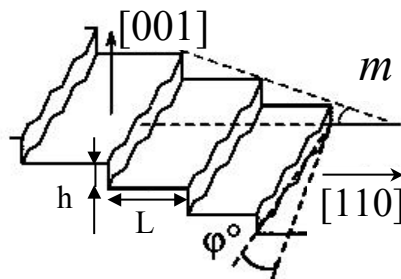


Figure I.2 : Schéma d'une surface à marches. L'angle  $m$  représente l'angle entre le plan cristallographique dense le plus proche et la surface vicinale. Il est appelé angle de « miscut » en anglais.  $\varphi$  est l'angle d'azimut (angle entre le bord des marches et la direction cristallographique dense la plus proche).

Ces surfaces sont par exemple utilisées pour faire croître des nanostructures à une dimension telles que les fils quantiques (« Quantum Wires ») [59], ou pour faire apparaître un alignement d'îlots le long des marches du substrat [60, 61, 62, 63, 64]. Les surfaces vicinales peuvent être utilisées également pour éliminer des défauts au sein d'une couche épitaxiée comme des dislocations d'interface et des fautes d'empilement [65, 66], des parois d'antiphase [67, 68], ou encore sélectionner une orientation préférentielle dans le plan [69].

✓ Instabilités morphologiques des surfaces vicinales

Les surfaces vicinales peuvent changer d'aspect morphologique dans certains cas au delà de la température de transition rugueuse ( $T_r$ ). Plusieurs microstructures de surface peuvent être observées. La plus connue est un rassemblement de marches élémentaires (*i.e.* de hauteur atomique) gouverné par la minimisation de l'énergie de surface. En effet, ce rassemblement ou cette mise en paquets de marches (« step-bunching ») fait apparaître de plus larges terrasses qui correspondent à des plans cristallographiques denses, donc de moindre énergie. Ces terrasses ainsi créées peuvent être comparées à des facettes (*cf.* section 4.4.3). Les microstructures obtenues peuvent être auto-similaires puisqu'un simple changement d'échelle peut être réalisé comme le montre la figure I.3. De nombreux articles traitent de ce phénomène autant théoriquement qu'expérimentalement pour des cas divers et variés [48, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78].

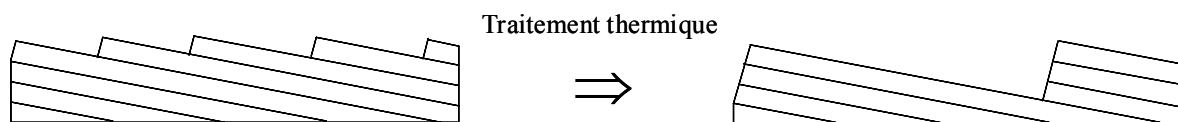


Figure I.3 : Représentation schématique du phénomène de formation de paquets des marches (« step-bunching ») pour des surfaces vicinales.

Il peut être observé parfois une microstructure des marches en "zigzag", où le bord des marches suit une direction cristallographique dense (*i.e.* de bas indices  $[uvw]$ ) [79, 80, 81]. L'angle défini entre le bord droit des marches et la direction cristallographique principale voisine est appelé angle d'azimut ( $\varphi$ ) [81], comme est indiqué sur la figure I.2.

### 1.3.3. Les techniques de dépôts les plus usitées

Là encore, diverses techniques existent pour apporter de la matière sur une surface. Nous décrivons les principales utilisées. On peut les classer de différentes manières (*e.g.* physiques ou chimiques), mais nous préférons les classer selon la phase par laquelle le matériau transite lors du dépôt : soit par un gaz ionisé (plasma), soit en phase vapeur, soit en phase liquide.

✓ Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (« sputtering » en anglais) est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement  $Ar^+$ , sont accélérés sous une forte

tension jusqu'à la cathode constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. Il est aisé de produire des dépôts métalliques par cette technique. Cependant, dans le cas de matériaux diélectriques, donc non conducteurs comme la plupart des oxydes, il y a une difficulté car les ions ne peuvent pas se décharger sur la cathode. Dans ce cas, une parade a été trouvée en interposant une grille soumise à un potentiel modulé à haute fréquence, ce qui augmente sensiblement la complexité et le coût du dispositif. Cette technique, appelée « RF-sputtering », est toujours d'actualité [26].

#### ✓ Les dépôts en phase vapeur

La plupart des dépôts sont réalisés en faisant intervenir une étape d'évaporation au matériau à déposer. Dans certains cas, l'évaporation conduit à faire transiter les atomes dans une enceinte à vide poussé, ce qui augmente rapidement le coût du procédé. La technique probablement la plus connue est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, pour « Chemical Vapor Deposition ») [82]. Les atomes du matériau source à déposer sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat où il y a réaction entre le gaz et la surface. Cette technique utilise plusieurs sortes de précurseurs tels que des organo-métalliques (MOCVD, pour « Metal-Organic CVD ») ou encore un plasma (PECVD, pour « Plasma-Enhanced CVD »). Ces dépôts restent assez peu coûteux puisqu'ils peuvent se faire à différents niveaux de vide et même jusqu'à pression atmosphérique (APCVD, pour « Atmosphere-Plasma CVD »).

Une variante plus moderne est l'épitaxie par jets moléculaires (« MBE, pour Molecular Beam Epitaxy ») qui a été développée en particulier pour la microélectronique et la filière silicium [83]. S'apparentant à la CVD, elle nécessite des conditions de vide très poussées. Mais cette technique peut être utilisée pour des matériaux oxydes [84]. Il s'agit de chauffer à la fois une source d'atomes dont la pression de vapeur restera très faible (vitesse de dépôt extrêmement réduite) et le substrat quasiment à la même température. Les atomes qui s'y déposent ont alors une très grande mobilité et vont se positionner non plus statistiquement mais de manière préférentielle par rapport au réseau cristallin de surface du substrat, d'où le terme « epitaxy » (*cf.* section 4.3.2).

On peut citer également l'ablation laser (PLD, pour « Pulsed Laser Deposition »), où la surface du matériau à déposer est chauffée par un faisceau laser pulsé et focalisé. Le matériau sous forme vapeur transitera dans certains cas par un plasma avant d'atteindre le

substrat. Cette technique de dépôts est largement utilisée pour déposer des matériaux oxydes [85].

#### ✓ Dépôts en phase liquide

Les dépôts en phase liquide (LPD, pour « Liquid Phase Deposition », ou CSD, pour « Chemical Solution Deposition ») bien souvent moins coûteuses du fait de leur dispositifs moindres. On trouvera des synthèses hydrothermales [86], les "spray-pyrolyses" [87] et les précipitations [88]. Le procédé sol-gel que nous allons détailler ci-après fait partie de ces techniques générales de synthèse de chimie douce.

## 2. La voie sol-gel

### 2.1. Généralités

Le procédé sol-gel est apparu un peu avant le 20<sup>ème</sup> siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux [89]. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes [90]. Au sein du SPCTS, le procédé sol-gel a été largement étudié et utilisé pour la réalisation de divers types de matériaux depuis plus de quinze années [91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98]. Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé ainsi qu'une grande homogénéité dans le sol précurseur à une échelle moléculaire, voire atomique. D'autre part, il est possible de générer des matériaux composites massifs nanostructurés par séparation de phase, par exemple dans le système silice - zircone [99, 100]. Aujourd'hui, la méthode sol-gel est très employée pour réaliser des matériaux mésostructurés de type hybride [49, 50].

La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (*i.e.* le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (*i.e.* le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial [101]. On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : des sels métalliques ou

des alcoxydes [101]. L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel. La voie minérale consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ses derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie conduit principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel [102]. La voie organométallique, dont le principe est détaillé ci-après, est celle que nous avons utilisée.

## 2.2. Les mécanismes réactifs et non réactifs

Par la voie organométallique, la synthèse est effectuée à partir d'alcoxydes, qui sont des précurseurs organométalliques, de formule  $M(OR)_n$  où  $M$  est un métal et  $R$  un groupement organique alkyle de formule  $C_nH_{2n+1}$ . Un des intérêts de cette voie est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides, soit solides. Dans ce dernier cas les précurseurs sont pour la plupart solubles dans des solvants courants. Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau. En premier lieu intervient l'hydrolyse des groupements alkyles, puis vient la condensation (polymérisation) des produits hydrolysés conduisant à la gélification du système.

### ✓ L'hydrolyse

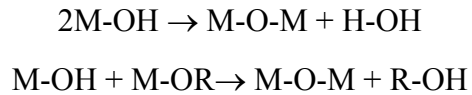
L'hydrolyse du précurseur organométallique fait apparaître un groupement alcool  $R-OH$ . La réaction se répète sur chaque groupement  $OR$  lié à l'atome métallique et peut s'écrire comme suit :



On note généralement le rapport d'hydrolyse  $W = [H_2O] / [M(OR)_n]$ . On le fixe au moins égal à  $n$  pour que l'hydrolyse soit la plus complète possible.

### ✓ La condensation

La réaction de condensation peut avoir lieu entre les différents groupements. La condensation des groupes  $M-OH$  entre eux a pour conséquence l'expulsion d'eau  $H-OH$ , tandis que la condensation de groupes  $M-OH$  avec des groupes non-hydrolysés restants  $M-OR$  libère des groupements alcools  $R-OH$ . Les réactions peuvent s'écrire de la façon suivante :



Ces réactions de polymérisation sont généralement arrêtées rapidement à cause de l'encombrement stérique des groupes alkyles, conduisant à des chaînes polymériques relativement petites. La vitesse de gélification est très variable et dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en alcoxyde, la température, le pH, la coordinence de l'ion métallique utilisé, la concentration en agent complexant, la nature du solvant [92]... Tous ces paramètres auront une forte influence sur la microstructure finale des gels.

Un agent chélatant est utilisé dans le cas de sols contenant des ions métalliques à grande coordinence qui sont la plupart du temps très réactifs vis à vis des réactions d'hydrolyse. C'est le cas pour le *n*-propoxyde de zirconium pour lequel peuvent être choisis comme agents chélatants, l'acide acétique ou l'acétylacétone [92]. C'est pourquoi la réalisation des sols se fait en atmosphère sèche. L'agent chélatant a pour but d'encombrer les groupes hydrolysables et donc de ralentir les réactions d'hydrolyse-condensation. A l'inverse, un catalyseur ou une modification du pH peut accélérer les réactions d'hydrolyse-condensation dans le cas d'une gélification particulièrement lente (cas des alcoxydes de silicium comme le tétraéthyl-orthosilicate, TEOS).

#### ✓ Croissance et structure des gels

La microstructure d'un gel est relativement difficile à appréhender. Elle est décrite à une échelle nanométrique et est définie comme ayant une géométrie fractale [103]. Les mécanismes d'agrégation peuvent être interprétés par diffusion centrale des rayons X [91] ou encore par des moyens numériques tels que les modèles d'agrégation particule-amas type DLA (« Diffusion Limited Aggregation ») [104, 105].

Ces modèles permettent de comprendre comment le gel final se structure en trois dimensions de manière fractale (en occupant finalement une petite partie seulement du volume global) tout en emprisonnant le solvant. Une fois les agrégats suffisamment interconnectés, la structure se rigidifie et forme un gel. On dit que le sol, qui avait les propriétés d'un liquide, a passé la transition sol-gel.

### 2.3. Réalisation de films minces cristallisés

La méthode sol-gel permet de réaliser un grand nombre de matériaux sous diverses formes comme le montre la figure I.4. A partir de gels polymériques, il est possible d'obtenir des aérogels ou des xérogels en fonction de la vitesse du séchage. Dans le premier cas (aérogels), la structure du gel est conservée après un séchage supercritique. Dans le second cas (xérogels), la structure du gel s'effondre pendant l'étape du séchage, le gradient de pression développé pendant le séchage induisant des contraintes capillaires importantes dans le gel. A partir d'un xérogel, il est possible de réaliser un échantillon pulvérulent par broyage, puis un massif polycristallin dense par pression et traitement thermique (frittage). Des xérogels massifs d'assez grande taille peuvent aussi être réalisés par séchage lent sous une atmosphère humide [99]. A partir de sols, il est possible de réaliser des fibres par coulage dans une gaine et des couches minces par dépôt sur une surface. Les échantillons polycristallins denses correspondants sont également obtenus par traitement thermique.

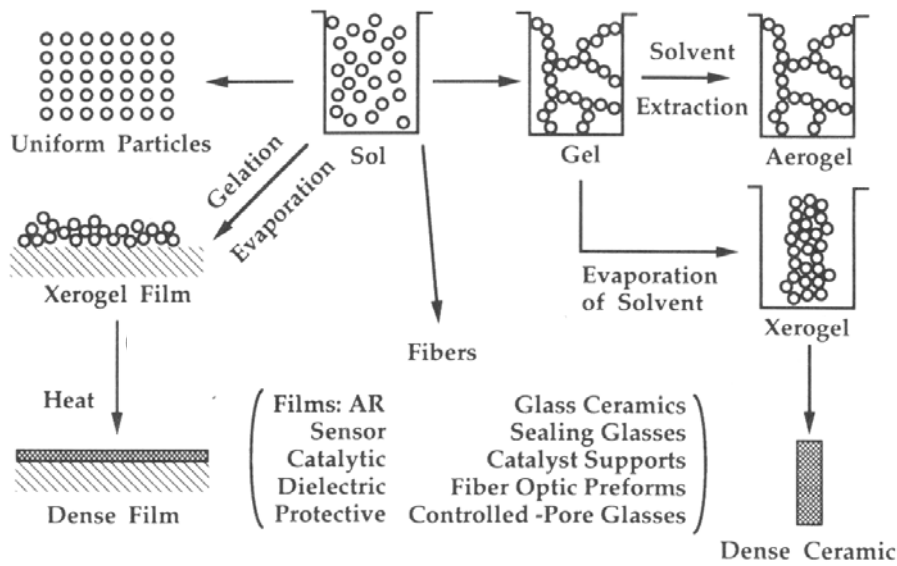


Figure I.4 : les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel. Schéma issu de [101].

Les couches minces peuvent être réalisées à partir de la méthode sol-gel soit par pulvérisation (« spraying »), soit par centrifugation (« spin-coating »), qui consiste à déposer des gouttes de sol précurseur sur un substrat tournant, soit par trempé (« dip-coating »). La méthode du trempé est celle que nous avons utilisée. Elle consiste à plonger un substrat dans le sol précurseur et à le retirer à vitesse constante. Ainsi un film mince, d'épaisseur



dépendante de la concentration en alcoxyde dans le sol, se dépose sur le substrat par capillarité (cf. figure I.5).

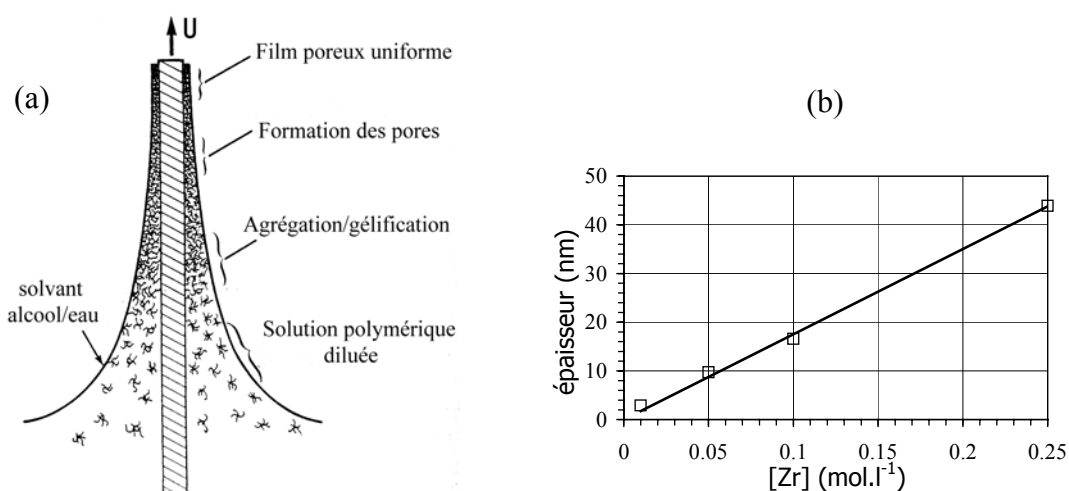


Figure I.5 : (a) méthode du trempé et (b) l'épaisseur de la couche en fonction de la concentration en alcoxyde dans le sol précurseur pour le cas du *n*-propoxyde de Zirconium (issu de [97]).

Cette technique a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et d'être peu onéreuse. Elle permet de réaliser des couches d'épaisseur variable et contrôlable en fonction de la concentration en alcoxyde dans le sol précurseur. Il a été montré que l'évolution de l'épaisseur de la couche suivait une loi linéaire en fonction de la concentration (cf. figure I.5(b)) [97]. Néanmoins, la couche déposée n'a pas une épaisseur constante sur toute la surface du substrat, ce qui peut être gênant pour certaines caractérisations. L'épaisseur est variable aux extrémités de la couche, mais constante sur une large surface au centre. C'est pour ces raisons que toutes les couches ont été "observées" au centre des échantillons.

Dans le cas des couches minces, on considère que les réactions d'hydrolyse-condensation sont initiées par la vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante et les radicaux hydroxyyles fixés à la surface du substrat. Ainsi le sol préparé dans lequel on trempe le substrat ne contient pas d'eau ( $W = 0$ ). Une étape de séchage à des températures voisines de 60°C permet de libérer le solvant résiduel et de gélifier la couche. Enfin, un traitement thermique permet de libérer les radicaux organiques. Durant ce traitement, l'épaisseur de la couche est diminuée d'un facteur 3 environ.

## 2.4. Les films minces oxydes élaborés par voie sol gel

La plupart des oxydes peuvent être réalisés par des méthodes sol-gel. Nous avons choisi de travailler sur un oxyde "modèle", la zircone stabilisée à l'yttrine (YSZ), pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'élaboration de la zircone par voie sol-gel est bien connu du laboratoire depuis plus de quinze années. De plus, les caractéristiques structurales de cet oxyde sont elles aussi bien connues du laboratoire. L'alcoxyde précurseur de zircone est peu coûteux, et enfin la structure fluorine de symétrie cubique de YSZ facilite l'interprétation des diagrammes de diffraction des rayons X dans le but de caractériser la microstructure de la couche.

Cependant, les études menées sur YSZ élaboré par voie sol-gel peuvent être étendues à des matériaux oxydes plus "fonctionnels" élaborés également par des méthodes de dépôt en phase liquide. On pense en particulier à des oxydes à propriétés remarquables de structure pérovskite  $ABO_3$ , comme les ferroélectriques par exemple :  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $SrRuO_3$ ,  $LaMnO_3$ ,  $Pb(Zr,Ti)O_3$ ,... [10, 106, 107].

## 3. La zircone

La zircone est un matériau bien connu de la communauté scientifique travaillant sur les matériaux oxydes, du fait de ses nombreuses propriétés remarquables (haute constante diélectrique, grande conductivité ionique, fort indice de réfraction, grandes propriétés réfractaires, de grandes propriétés mécaniques...) qui lui offrent de larges applications dans des domaines très divers. La zircone est étudiée au sein du SPCTS depuis plus de quinze années et en particulier la zircone élaborée par voie sol-gel [108].

### 3.1. Polymorphisme de la zircone pure ( $ZrO_2$ )

A pression atmosphérique, la zircone existe sous trois variétés cristallines en fonction de la température:

- la phase monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$ , stable de la température ambiante jusqu'à  $1170^\circ C$ ,
- la phase quadratique de groupe d'espace  $P4_2/nmc$ , stable de  $1170^\circ C$  à  $2370^\circ C$  et enfin

- la phase cubique de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  qui est stable au delà de  $2370^{\circ}\text{C}$  jusqu'à sa température de fusion qui est de  $2680^{\circ}\text{C}$ .

Ces trois structures sont représentées schématiquement dans la figure I.6. Il est important de noter que d'autres variétés cristallines existent à des pressions plus importantes, comme les phases orthorhombique ou hexagonale qui ne seront pas détaillées ici [108, 109, 110].

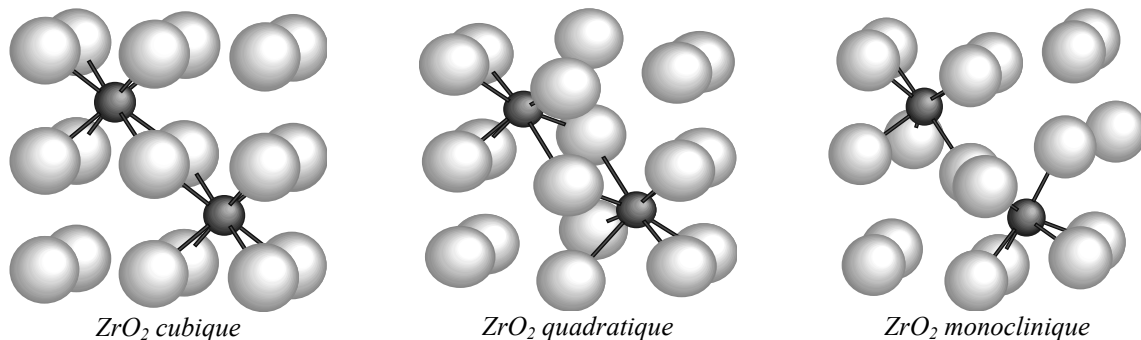


Figure I.6 : Représentation de l'environnement de l'ion zirconium en fonction des phases de la zircone.

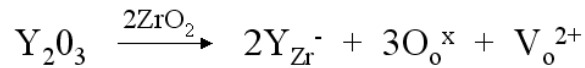
La phase cubique est de structure fluorine et présente un ion  $\text{Zr}^{4+}$  en coordinence 8 (*i.e.* au centre d'un cube dont chaque sommet est un anion oxygène). La structure de la variété quadratique dérive de la structure fluorine et est obtenue par une distorsion du réseau selon l'axe  $c$ . Le cation  $\text{Zr}^{4+}$  est toujours en coordinence 8, mais le cube anionique est déformé. Enfin la structure de la variété monoclinique dérive également de la structure fluorine, mais cette fois le cation  $\text{Zr}^{4+}$  est en coordinence 7.

Les changements de phases sont différents dans chacun des deux cas. La transition cubique  $\rightarrow$  quadratique est displacive avec un déplacement des atomes d'oxygène le long de l'axe  $c$  [111]. La transition quadratique  $\rightarrow$  monoclinique est dite martensitique avec une augmentation importante du volume de la maille cristalline ( $\sim 5\%$ ). Cette originalité a été exploitée il y a quelques années pour le renforcement mécanique des matériaux [112], mais elle constitue un inconvénient majeur quant à l'utilisation de la zircone pure dans des applications à haute température.

Cependant l'ajout de cations métalliques de différentes valences en solution solide dans la zircone peut induire une stabilisation de la phase quadratique ou cubique à basse température. Généralement, les dopants utilisés sont les oxydes de calcium, de magnésium, d'yttrium ou encore de cérium.

### 3.2. La zircone dopée à l'yttrine (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

La nature et la structure des phases de la zircone dopée sont fortement dépendantes de la nature des oxydes dopants, de leur concentration ainsi que de la valence du cation métallique venant en substitution du zirconium. Dans le cas de la zircone dopée à l'yttrine (*i.e.* oxyde d'yttrium, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), le cation trivalent Y<sup>3+</sup> vient en substitution du cation tétravalent Zr<sup>4+</sup> en coordinence 8 [113]. Cela induit l'introduction de lacunes d'oxygène dans le réseau anionique, ce qui a été largement exploité dans le cadre des conducteurs ioniques. L'équation d'incorporation de l'yttrine dans le réseau cristallin de la zircone, en respectant l'électroneutralité, peut s'écrire avec le symbolisme de Kröger comme suit :



Les lacunes anioniques créées (V<sub>o</sub><sup>2+</sup>), dont le nombre est proportionnel au taux de dopage, s'accompagnent d'une distorsion du réseau. Ceci induit un environnement 7 du zirconium voisin, comme dans le cas de la zircone monoclinique. Schématiquement, on peut dire que le nombre relatif d'environnement 7 du zirconium déterminera la structure du cristal. La figure I.7 montre le diagramme de phase ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1,5</sub> jusqu'à 20% molaire d'yttrium. La limite entre la variété quadratique et cubique en fonction du taux de d'Y<sup>3+</sup> incorporé reste assez floue [114].

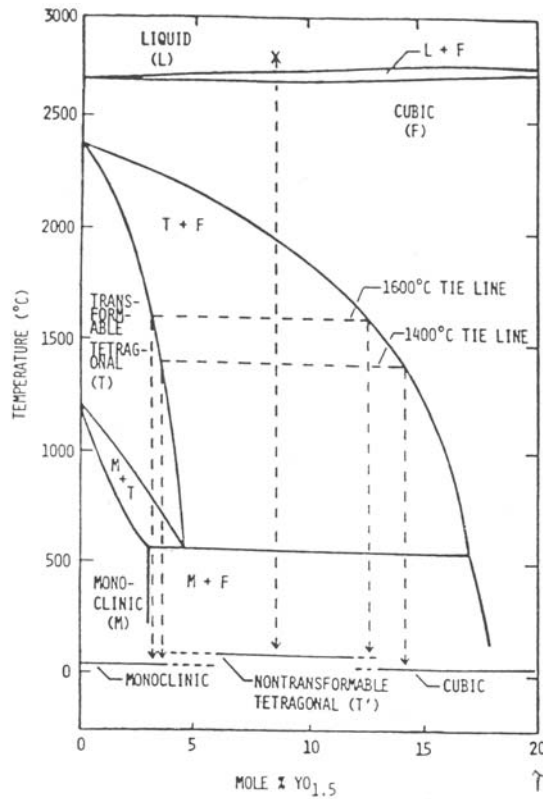


Figure I.7 : Diagramme de phase  $ZrO_2$ - $YO_{1,5}$  jusqu'à 20% molaire d'Y.

### 3.2.1. Zircone quadratique

Pour des taux de dopage compris entre 4% et 12,5% d'yttrium, la zircone cristallise dans sa phase quadratique et tend vers une symétrie cubique quand le taux de dopage augmente [111]. L'évolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  dans un repère pseudo-quadratique face centré dérivé du repère cubique (*cf.* figure I.8) peut différer légèrement selon les auteurs et peut s'écrire comme suit:

$$\begin{cases} a=5,0801+0,3582x \\ c=5,1944-0,3045x \end{cases} \text{ selon [111],}$$

pour  $x$  (fraction molaire de  $YO_{1,5}$ ) compris entre 4 à 13% molaire d'yttrium, et

$$\begin{cases} a=5,0859+0,321x \\ c=5,1892-0,256x \end{cases} \text{ selon [115],}$$

pour  $x$  compris entre 0 et 11% molaire d'yttrium.

### 3.2.2. zircone cubique

Au delà d'un certain taux de dopage, la zircone se stabilise dans une symétrie cubique. Cependant, le paramètre de maille de la zircone cubique augmente avec le taux de dopants. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'introduction de lacunes anioniques induit un repoussement des charges positives des cations métalliques qui se retrouvent « face à face ». E.H. Kisi et C.J. Howard [111] ont montré que l'évolution du paramètre de maille suit une loi de Vegard pour des taux de dopage ( $x$ ) allant de 12 à 25% molaire d' $\text{YO}_{1,5}$  et peut s'écrire comme suit :

$$a=5,1159+0,1547x$$

D'autres auteurs [116] ont montré qu'elle pouvait s'écrire de la manière suivante :

$$a=5,1063+0,2x$$

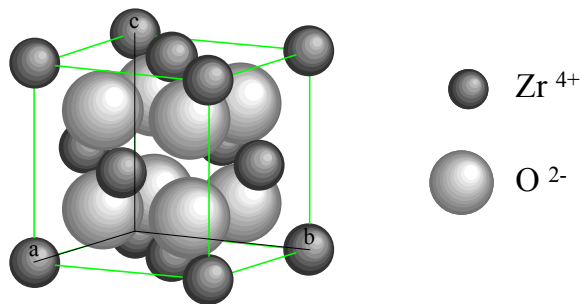


Figure I.8 : maille cubique de YSZ de structure fluorine, montrée sans lacunes d'oxygène

### 3.3. YSZ élaborée par voie sol-gel

Les méthodes sol-gel permettent de réaliser facilement de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium [117, 118, 119]. Le type de précurseur choisi pour la zircone est le *n*-propoxyde de zirconium ( $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) et le nitrate d'yttrium pentahydraté de formule  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5$  est utilisé comme précurseur d'oxyde d'yttrium. L'élaboration des sols se fait comme le montre l'organigramme de la figure I.9(a).

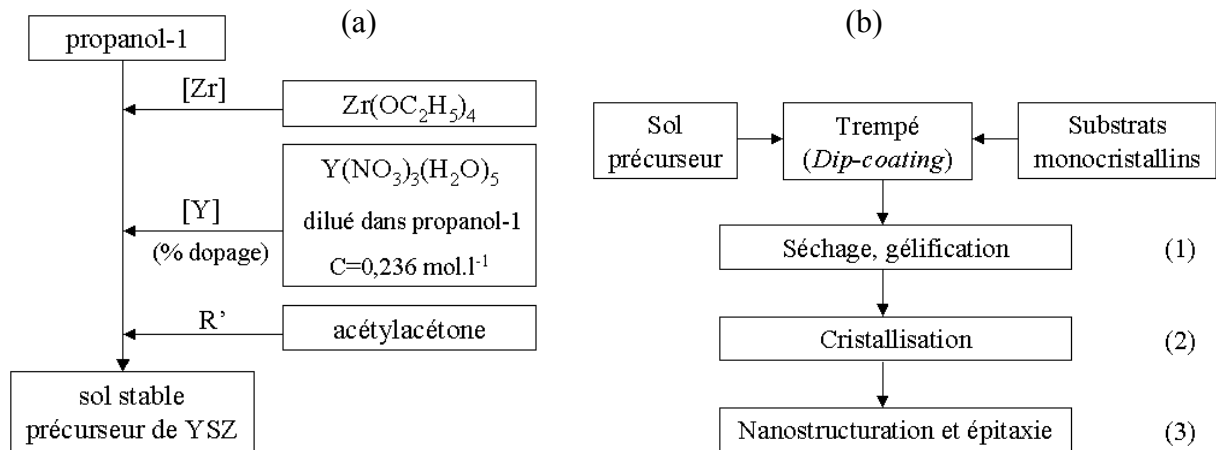


Figure I.9 : (a) Organigramme d'élaboration des sols précurseurs de YSZ et (b) organigramme de préparation des couches minces épitaxiées nanostructurées.

Les différents paramètres chimiques d'élaboration des sols sont les suivants :

$$C = [\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] = [\text{Zr}]$$

$$Y = [\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5] = [\text{Y}]$$

$$R = [\text{acétylacétone}] / [\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$$

$$R' = [\text{acétylacétone}] / ([\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] + [\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5])$$

$$W = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$$

La couche ainsi réalisée est amorphe. Plusieurs traitements thermiques successifs sont nécessaires pour provoquer la cristallisation, puis pour obtenir l'épitaxie et une nanostructuration (*cf.* figure I.9(b)). Dans ce cas, l'épitaxie est induite par croissance granulaire préférentielle dirigée par l'interface et la nanostructuration par des instabilités morphologiques. Ces phénomènes sont détaillés dans les paragraphes qui suivent.

## 4. Croissance cristalline en couche mince

### 4.1. Mise en garde

Il existe différents modes de croissance inhérents aux méthodes de dépôts, comme nous l'avons vu dans les sections 1.3.3 et 2. Une abondante littérature existe au sujet des films hétéroépitaxiés mais plus particulièrement pour ceux qui sont épitaxiés par apport de matière en phase vapeur (MBE, PLD, MOCVD...). Dans ces cas, la cristallisation se fait directement

après dépôt sur le substrat par condensation. La cristallisation des couches minces élaborées par voie sol-gel est tout autre, puisque la couche déposée initialement est amorphe. Par conséquent, la nucléation ainsi que les mécanismes de croissance sont *a priori* différents. A titre de comparaison, nous citerons quelques exemples connus dans le domaine des couches semiconductrices hétéroépitaxiées élaborées en phase vapeur, qui ont des modes de croissance différents mais des microstructures finales qui peuvent être comparables à notre cas.

## 4.2. Nucléation - Croissance

Les phénomènes de *nucléation–croissance* font appel à l'étude de la stabilité thermodynamique des phases ainsi que les cinétiques de leur transition, qui peuvent se décomposer en trois étapes. La première est la nucléation proprement dite où une nouvelle phase apparaît au sein d'une ancienne métastable. La nucléation produit généralement un grand nombre de petits cristallites (les *nucléi*) avec une distribution en taille resserrée. Dans la seconde étape, les nucléi créés de taille suffisante croissent rapidement au détriment de l'ancienne phase jusqu'à ne plus faire qu'une seule phase. Enfin dans le dernier stade, connu sous le nom de *coalescence*, les grains de la nouvelle phase grossissent en s'assemblant afin de minimiser leur enthalpie libre de surface. Les plus gros grains (les plus stables) grossissent aux dépens des plus petits (*mûrissement d'Ostwald*). Ainsi le nombre de grains est réduit fortement durant cette étape.

### 4.2.1. Nucléation et croissance isotrope (3D)

#### ✓ Cas général

Les études académiques de la nucléation concerne l'apparition d'une nouvelle phase solide dans une ancienne liquide, et fait référence à la cristallisation post-fusion où l'état cristallin était déjà présent avant la fusion, comme c'est le cas des métaux. On parle alors de *recristallisation* [120, 121]. Dans le cas de couches élaborées par voie sol-gel, la cristallisation a lieu non pas par abaissement de la température, mais par augmentation de celle-ci (*i.e.* par traitement thermique). La diffusion atomique activée thermiquement au sein d'une matrice amorphe facilitera l'arrangement atomique dans un réseau périodique tridimensionnel.



La nucléation est engendrée par des variations locales de concentration faisant apparaître des entités au sein desquelles les atomes s'arrangent périodiquement dans l'espace de manière stable, formant ainsi une nouvelle phase. Les lecteurs intéressés par les aspects thermodynamiques de la nucléation à l'échelle nanométrique peuvent se référer à un article de revue récemment publié [122].

La nucléation a largement été décrite dans des systèmes fermés. Les auteurs Johnson, Mehl, Avrami et Kolmogorov sont les premiers à avoir fait de lourds travaux sur les aspects cinétiques des changements de phase. On peut citer notamment les travaux d'Avrami publiés en 1939 [123]. Des actualisations régulières de ces lois générales sont effectuées sous différentes conditions (taux de nucléation constant, corrélation des sites de nucléation dans l'espace...) [124, 125, 126]. Ces travaux servent toujours de base pour l'élaboration de nouveaux modèles [127]. La fraction  $f$  de la phase transformée aux dépens de la phase amorphe en fonction du temps, peut se mettre sous la forme de la loi d'Avrami [128], pour un système homogène, comme suit :

$$f = 1 - \exp(-kt^n)$$

où  $k$  est une constante à une température donnée et  $n$  l'exposant de croissance qui est égal à 3 ou 2 pour des croissances bidimensionnelles (cas des couches très minces), avec un taux de nucléation constant ou nul, respectivement.

Les travaux de Lifshitz, Slyozov [129] et Wagner [130] (théorie LSW) montrent également une naissance d'embryons d'une deuxième phase dans des solutions solides sursaturées qui peuvent expliquer le cas de la naissance d'un embryon oxyde dans un gel amorphe où la concentration augmente par le départ des radicaux organiques.

Cependant, les calculs sont toujours basés sur un volume global constant (normalisé à un pour le cas général exposé ci-dessus) et une concentration globale constante. Hors, tel n'est pas le cas pour les couches minces élaborées par voie sol-gel. Le système pour ce dernier est à masse, volume et composition chimique variables, puisqu'il y a départ de matière (*i.e.* les radicaux organiques) lors du traitement thermique de cristallisation. C'est la fluctuation locale de composition chimique qui fait naître un germe dans un gel dans une plage de température donnée [131, 132].

✓ Cas de la cristallisation de la zircone élaborée par voie sol-gel

Des études antérieures réalisées par diffusion centrale des rayons X au sein du groupe ont permis de montrer que les agrégats fractals dans les gels polymériques de zircone sont constitués de particules élémentaires riches en zirconium de 2 nm de diamètre [91, 94, 133]. Ces entités de très petite taille cristallisent sous forme de cristaux de quelques nanomètres de diamètre (~5 nm) à de faibles températures de calcination (400 - 600°C) [134, 135]. Ces cristaux de zircone sont sous forme métastable, quadratique ou cubique, même lorsque la zircone est pure [136]. D'autre part, il a été montré que la cristallisation en couche mince survient aléatoirement dans l'épaisseur de la couche, c'est-à-dire par nucléation homogène [96, 137, 138].

#### 4.2.2. La coalescence ou mûrissement d'Ostwald

La coalescence a lieu lorsque la phase préexistante métastable a complètement disparu. Le système est alors constitué exclusivement de la nouvelle phase sous forme de cristaux d'orientation aléatoire qu'on appelle *grains*. L'interface entre deux grains dans cette environnement polycristallin est appelé un *joint de grains*. Cette zone est en partie définie par une absence d'ordre cristallin et donc par son énergie élevée. Le système tendra à abaisser son énergie globale en éliminant les joints de grains, d'où une influence majeure sur les mécanismes de *croissance granulaire*. Le mécanisme de *croissance normale* est gouverné essentiellement par l'énergie des joints de grains et la diffusion qu'elle entraîne. Cette énergie dépend à la fois de l'orientation relative des domaines cristallographiques et de la courbure du joint. Elle influence ainsi sa stabilité et sa mobilité ; par conséquent, elle influence la croissance des grains voisins. La courbure d'un joint de grain déterminera sa vitesse de déplacement, ainsi que la vitesse de croissance granulaire qui en résulte [139]. On peut citer un article de revue traitant de ces sujets et des mécanismes de croissance qui peuvent en découler [140]. De même, la stabilité d'un grain dépendra directement de sa taille. Un petit grain sera instable du fait de sa grande surface spécifique. Autrement dit, un grain tendra à grossir au détriment des plus petits, de manière à augmenter sa stabilité [141].

Par ailleurs, il a été montré que la stabilité d'un grain dépendait directement de ses critères géométriques (le nombre de côtés par exemple). Ainsi, la relation de Mullins-Von Neumann indique que les grains les plus stables sont ceux qui ont une géométrie hexagonale en coupe (2D). Cette relation peut s'écrire de la manière suivante [142, 143, 144] :

$$\frac{dA_n}{dt} = \frac{\pi M \gamma_{jg}}{3} (n-6)$$

où  $A_n$  est l'aire d'un grain à  $n$  cotés,  $M$  et  $\gamma_{jg}$  sont respectivement la mobilité et l'énergie des joints de grain. Ces travaux sont toujours en discussion à l'heure actuelle [145].

✓ Croissance normale (3D)

Hillert a repris les travaux de Lifshitz, Slyozov et Wagner afin de décrire la croissance granulaire normale dans un solide monophasé [146] et Atkinson est l'un des premiers à avoir développé des modèles décrivant la *croissance normale* [147]. Hillert postule en 1965 que le taux de croissance moyen peut s'écrire comme suit :

$$\frac{dr}{dt} = M \gamma_{jg} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right)$$

où  $M$  et  $\gamma_{jg}$  sont respectivement la mobilité et l'énergie des joints de grains,  $r_c$  est le rayon critique des grains pris au moment où la phase qui a nucléé a atteint les 100% volumiques. La croissance normale est une croissance statistique provoquant un simple changement d'échelle. Elle est décrite généralement sous la forme classique suivante :

$$\langle r \rangle^n - \langle r_0 \rangle^n = kt$$

où  $\langle r \rangle$  est le rayon moyen d'une particule sphérique croissant en fonction du temps,  $\langle r_0 \rangle$  est le rayon moyen des particules après nucléation,  $k$  est une constante cinétique et  $n$  est l'exposant de croissance dépendant des modes de diffusion, mais qui est souvent égal à 2 quand la croissance est limitée par la diffusion de surface [148]. Cependant, un changement de comportement des lois de croissance peut apparaître en fonction de la taille des particules [149].

Dans le cas des couches minces d'épaisseur inférieure à 20 nm élaborées par voie sol-gel, l'étape de croissance isotrope est courte, puisque la taille des grains atteint rapidement l'épaisseur initiale de la couche. Ainsi les interfaces, et plus particulièrement l'interface substrat-couche, auront un rôle prépondérant sur le comportement de la croissance granulaire.

### 4.3. Les effets du substrat

#### 4.3.1. Croissance anormale (2D)

C.V. Thompson et ses collaborateurs ont largement publié leurs travaux concernant la croissance cristalline en couche mince par des modèles numériques [121, 125, 148, 150, 151, 152, 153, 154]. D'autres auteurs ont contribué également à l'avancement de la compréhension des mécanismes de croissance anormale en couche mince [155, 156, 157, 158]. Ils ont montré qu'au-delà d'une taille critique des grains (ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche), la croissance devenait *anormale*. On emploie aussi les termes croissance *exagérée* ou *secondaire*. La croissance anormale est un phénomène durant lequel une fraction des grains croît plus rapidement que d'autres. Durant cette croissance, la distribution en taille des grains s'élargit et varie avec le temps en passant éventuellement par une étape intermédiaire où la distribution en taille est bimodale. Le groupe de Thompson a repris la relation d'Hillert en y incluant les énergies d'interfaces [148]. Il a été montré que la croissance pouvait être accélérée par la modification de ces énergies. Comme il a déjà été mentionné auparavant pour les énergies des joints de grain, l'énergie des interfaces entre monocristaux sont fonction de leur orientation cristallographique relative. La relation peut donc être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{dr}{dt} = M \left[ \frac{2(\langle \gamma_s \rangle - \gamma_s)}{h} + \frac{\langle \gamma_i \rangle - \gamma_i}{h} + \gamma_{jg} \left( \frac{1}{\langle r \rangle} - \frac{1}{r} \right) \right]$$

où  $\langle r \rangle$  est le rayon moyen des grains de taille "normale",  $h$  est l'épaisseur de la couche,  $\gamma_{jg}$  est l'énergie moyenne des joints de grains,  $\langle \gamma_s \rangle$  est l'énergie moyenne de surface qui est fonction de l'orientation cristalline des grains par rapport à la surface,  $\gamma_s$  et  $\gamma_i$  représentent respectivement l'énergie de surface et d'interface et  $M$  la mobilité moyenne des joints de grains. Cette relation montre que les grains orientés favorablement par rapport au substrat monocristallin (*i.e.* de manière à minimiser l'énergie d'interface) seront plus stables et grossiront plus rapidement au détriment de ceux non orientés. Cette croissance préférentielle a non seulement un effet important sur la microstructure (larges grains croissant en 2D dans le plan de l'interface), mais aussi sur l'orientation cristalline finale de la couche. Elle peut ainsi amener à une couche d'orientation unique (*i.e.* la plus favorable énergétiquement). On dit alors que la couche est texturée s'il existe des orientations préférentielles et épitaxiée si la couche est orientée à la fois selon la normale au plan et dans le plan.

#### 4.3.2. Orientation cristalline

##### ✓ Orientation selon la normale au plan

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'épithaxie de couches déposées par voie sol-gel pouvait survenir par croissance anormale dirigée par l'énergie d'interface couche-substrat. Le terme *épithaxie* vient du grec "*épi*" qui signifie dessus et "*taxi*" de manière similaire et il est utilisé lorsqu'il existe des relations d'orientation fortes avec le substrat. On peut distinguer deux cas principaux : l'*homoépithaxie* pour lequel la couche est de même nature chimique que le substrat monocristallin et l'*hétéroépithaxie* pour lequel la couche est de nature chimique différente du substrat monocristallin. Dans le premier cas, la couche adopte le même paramètre que celui du substrat : on parle alors de *pseudomorphie*. Dans le second cas, l'interface peut être *cohérente* si la différence de paramètre de maille entre les deux réseaux monocristallins est faible ou *semi-cohérente* si elle est importante. Si il réside un écart à la coïncidence parfaite, les contraintes induites d'interface devront être relaxées, par exemple par déformation élastique [51] ou encore par mise en îlots [53, 159]. Le terme *semi-cohérent* signifie que l'introduction de défauts au sein du réseau cristallin de la couche (*e.g.* dislocations [160, 161]) est nécessaire pour accommoder celui du substrat.

##### ✓ Orientation dans le plan

Cette continuation du réseau plus ou moins parfaite peut amener à différentes orientations dans le plan selon la structure de l'interface. A la surface du substrat, les cristaux s'orienteront dans le plan de manière à minimiser le désaccord de paramètre de maille. Les réseaux de coïncidences (CSL : « Coincident Site Lattice ») sont utilisés pour décrire les meilleurs accords paramétriques entre le substrat et la couche dans le plan [162, 163]. Cette méthode, issue des travaux sur les énergies des joints de grain qui est fonction de l'orientation des grains entre eux [164], consiste à superposer les deux réseaux monocristallins (couche et substrat) et faire coïncider le maximum de points entre les deux réseaux, en faisant tourner l'un par rapport à l'autre. Ainsi, les orientations cristallographiques de la couche dans le plan de l'interface peuvent être appréhendées.

#### 4.4. Instabilités morphologiques

Lors de croissances épithaxiales, des instabilités morphologiques sont largement observées dans de nombreux systèmes. Cependant les mécanismes menant à la formation d'îlots ont été le plus largement étudiés pour des couches réalisées par apport de matière en

phase vapeur et particulièrement pour les couches minces hétéroépitaxiées semiconductrices contraintes par l'interface où la relaxation se fait par transition morphologique [50-52, 159, 165]. La formation d'îlots peut avoir lieu pour des couches très minces donnant ainsi des îlots de taille proche de la dizaine de nanomètres [166]. Il est bien connu que trois modes de croissance existent dans le cas de couche croissant à partir de la phase vapeur. Deux de ces modes donnent lieu à la formation d'îlots : le mode Volmer-Weber (V-W) et le mode Stranski-Krastanov (S-K) (*cf.* figure I.10). Le troisième mode Frank-van der Merwe (F-vdM) correspond à un mouillage parfait couche par couche.

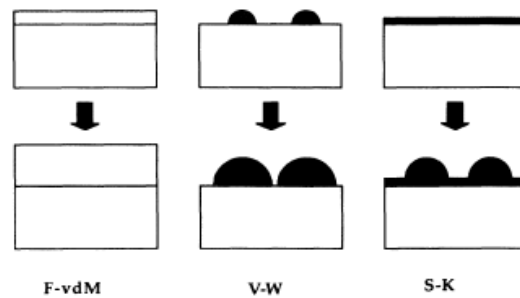


Figure I.10 : les 3 modes de croissance observés pour des couches croissant en phase vapeur : couche par couche (F-vdM), démouillage complet (V-W) et mise en îlots après quelques premières couches mouillantes (S-K). Issu de [51].

Le cas des couches minces élaborées par voie sol-gel est légèrement différent du fait du caractère polycristallin de la couche déposée. Pour de telles couches, parallèlement à l'orientation progressive des cristaux constituant la couche mince, il est fréquemment observé plusieurs instabilités morphologiques successives, comme un creusement progressif aux joints de grain et jonctions triples des grains débouchant en surface de la couche, conduisant au découverture du substrat, puis à la formation d'îlots parfois facettés.

#### 4.4.1. Instabilités morphologiques aux joints de grains

Herring est l'un des premiers auteurs à avoir travaillé sur les rugosités apparaissant aux joints de grains émergeant à la surface de la couche. Le creusement aux joints de grain débouchant en surface sera appelé *sillon*. La relation suivante peut être établie [167] :

$$\gamma_{jg} = 2\gamma_s \cos\frac{\psi}{2}$$

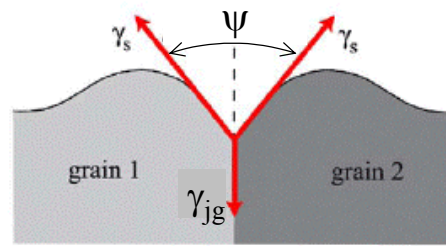


Figure I.11 : représentation schématique d'un sillón (coupe d'une surface d'une couche après traitement thermique au voisinage d'un joint de grains), en considérant ici que l'énergie de surface des grains est isotrope.

Mullins a ensuite élaboré une théorie sur ce phénomène thermiquement activé [168]. Cet auteur a également présenté une théorie sur la formation d'un sillón attaché à un joint de grain en mouvement [169]. Le transfert de matière est contrôlé soit par diffusion de surface soit par évaporation-condensation [169, 170]. Depuis, plusieurs études se réfèrent à ces travaux et montrent que le sillón croît et que sa forme est auto-similaire en fonction du temps [171, 172, 173].

Ces forces capillaires des joints de grains débouchant à la surface du film conduisent à la formation de cavités locales jusqu'au substrat, puis à un démouillage plus général de ce dernier [174, 175]. Ces cavités grossissantes se rejoignent et forcent les joints de grain à disparaître. La couche mince se fragmente ainsi en grains isolés les uns des autres, qu'on appellera *îlots* par la suite. Ces phénomènes thermiquement activés ont été largement observés au sein du groupe dans le cas des couches minces de zircone [118, 137, 138, 176,].

#### 4.4.2. Formation d'îlots

De nombreux modèles ont été publiés dans le but d'expliquer les origines de la formation d'îlots dans des couches contraintes [177] et non contraintes [178]. La formation d'îlots plus ou moins interconnectés peut être comparée au phénomène de décomposition spinodale [179, 180] où l'une des deux phases serait l'air ambiant. Des modèles à ce sujet [181, 182] peuvent être comparés à des nanostructures obtenues avec des couches minces d'oxydes déposées par voie sol-gel [54, 96, 162] ou non [55, 183], avec des couches métalliques [184], ou des couches de polymères [185]. Les similitudes entre ces résultats sont assez frappantes (*cf.* figure I.12).

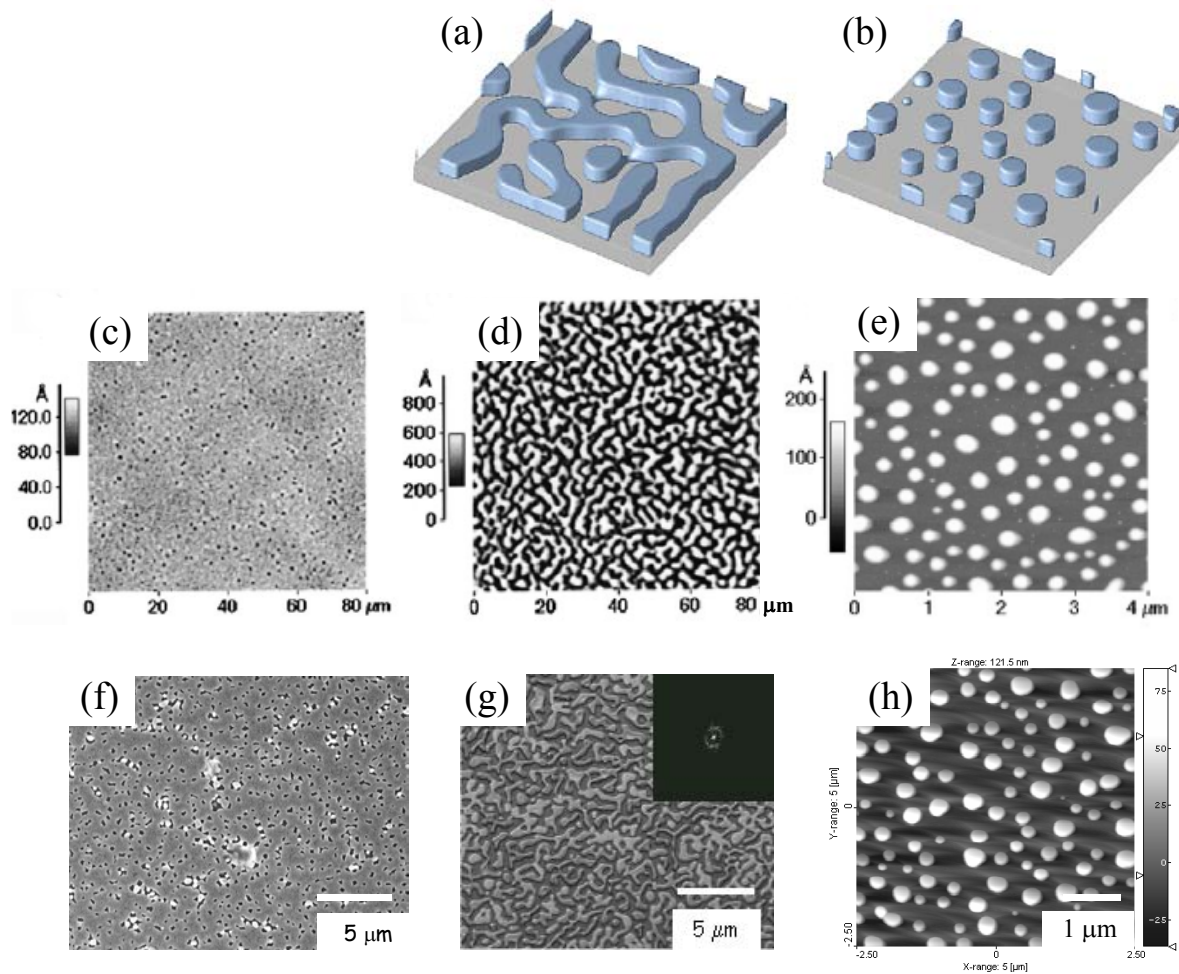


Figure I.12 : Illustration du phénomène de démouillage et de mise en îlots pour différents systèmes. (a-b) images issues de simulations numériques [181]. (c-e) cas de couches polymères [185] et (f-h) cas de la zircone [54, 96].

Dans le cas de couches oxydes élaborées par voie sol-gel, l'épaisseur initiale déposée détermine en partie les cinétiques de transition morphologique ainsi que la nanostructure finale de la couche. Ainsi des îlots de diamètre nanométrique peuvent apparaître à partir d'une épaisseur initiale faible (pour des concentrations en précurseur faibles dans le sol) [118]. Ces résultats peuvent être aussi comparés aux couches métalliques [60, 186, 187], aux couches de polymères à concentration faible [186] ou encore à des couches oxydes élaborées par d'autres méthodes que la voie sol-gel (*e.g.* PLD [26], MOCVD [188]). Les conditions de traitement thermique post-dépôt (température et durée) ont également un effet primordial sur la densité et la taille des îlots [96, 107].

Le groupe de F.F. Lange a largement étudié les instabilités morphologiques pour des couches oxydes d'épaisseur faible élaborées par voie sol-gel conduisant à la formation d'îlots [189, 190, 191, 192]. Ils en déduisent l'importance du rapport de la taille de grain sur l'épaisseur de la couche ( $D/t$ ). Les cinétiques de mise en îlots sont plus rapides pour une



grande valeur du rapport  $D/t$ . La densité ainsi que la taille des îlots seront ainsi rendus faibles par une faible épaisseur initiale de la couche. Supposant que la relation énergétique générale conduisant à la formation d'îlots s'écrit comme suit :

$$E = A_s \gamma_s + A_b \gamma_b + A_i \gamma_i + A_{\text{sub}} \gamma_{\text{sub}}$$

où  $A_s$  est l'aire de l'interface film-vapeur,  $A_b$  l'aire du joint de grain,  $A_i$  l'aire d'interface film-substrat,  $A_{\text{sub}}$  l'aire de l'interface substrat-vapeur, et  $\gamma$  les énergies d'interface respectives, ils indiquent ainsi que les énergies des joints de grains et de l'interface film-substrat sont certainement plus grandes que celles de l'interface film-vapeur et substrat-vapeur.

L'énergie d'interface film-substrat est liée sans aucun doute à l'orientation cristallographique de la couche et au désaccord du paramètre de maille dans le plan, favorisant ainsi le démouillage du substrat comme nous l'avons déjà indiqué. Cependant, des résultats similaires ont été observés pour des couches amorphes (polymères) [185] ou pour des couches polycristallines sur des substrats amorphes [193, 194, 195]. Par conséquent, on peut se demander quelle est l'importance de la contribution du désaccord de paramètre de maille à l'interface dans les couches contraintes sur l'énergie d'interface film-substrat et donc sur le phénomène de démouillage qui en découle.

#### 4.4.3. Formation de facettes

Le phénomène de transport de matière par diffusion de surface lors des recuits fait souvent apparaître des surfaces facettées, définies par une surface plane qui est parallèle à un plan cristallographique dense (*i.e.* une facette). La formation de facettes, connue depuis plus d'un siècle par les travaux de Wulff [196], est conduite par la minimisation de l'énergie de l'interface cristal-vapeur. Il présume que la forme d'équilibre d'un cristal est telle que  $\gamma_{hkl} = kh_{hkl}$ , où  $\gamma_{hkl}$  est l'énergie de surface de la facette,  $k$  un entier naturel et  $h_{hkl}$  est la distance prise perpendiculairement à la facette entre cette dernière et le centre de l'objet considéré. Winterbottom a repris ses travaux dans le cas d'un cristal déposé sur une surface [197]. Cette théorie est aujourd'hui réactualisée à l'échelle nanométrique [198]. Également récemment, des simulations numériques prennent en compte les orientations cristallographiques des différents domaines d'une couche polycristalline en croissance, sur la formation de facettes à la surface de la couche [199]. Plusieurs approches numériques ont été développées afin de

déterminer les formes d'équilibre des cristaux en fonction de leur orientation cristallographique [200].

Les facettes sont couramment observées sur de nombreux matériaux déposés en couche mince tels que des îlots métalliques [201, 202, 203], semiconducteurs [204] ou oxydes [205].

## 5. Conclusion

Dans l'étude que nous allons présenter dans la suite de ce mémoire, des couches minces d'oxydes épitaxiées ont été élaborées par le procédé sol-gel. Dans ce cas, la cristallisation et la croissance granulaire sont induites par des traitements thermiques post-dépôt. Ce processus de croissance est inhérent au procédé d'élaboration, peu courant et très différent de ceux rencontrés pour les semiconducteurs déposés principalement en phase vapeur. L'épitaxie s'effectue ici par croissance anormale au sein de la couche de grains orientés préférentiellement par rapport aux plans du substrat. La nanostructuration survient par des instabilités morphologiques, générées par des traitements thermiques à relativement haute température ( $\geq 1000^\circ\text{C}$ ). Les nanostructures oxydes sont réalisées avec de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ), déposée principalement sur des surfaces de saphir orientées (0001). Ces études peuvent être transférées à des matériaux oxydes fonctionnels déposés en couche mince par des méthodes issues de la chimie douce telle que la voie sol-gel. L'élaboration des sols a été effectuée avec de faibles concentrations pour permettre la formation d'une couche d'épaisseur initiale de quelques nanomètres. Des couches nanostructurées sont réalisées à l'aide de substrats gabarits préalablement traités et présentant des surfaces vicinales. Elles sont observées au microscope à force atomique (AFM) et caractérisées cristallographiquement et microstructuralement par diffraction des rayons X haute résolution en utilisant la cartographie de l'espace réciproque.



## Chapitre II - Instrumentation

De nombreux outils de caractérisation sont développés dans le but de mieux comprendre les structures, les microstructures ainsi que les propriétés des matériaux avancés. En ce qui concerne l'étude des couches minces épitaxiées, un effort a été porté sur les techniques d'imagerie comme la microscopie en champ proche [206] et des techniques utilisant la diffraction, diffusion ou réflexion des rayons X [6, 207, 208, 209, 210]. Je décrirai dans ce chapitre les principales techniques de caractérisations utilisées, en l'occurrence, la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction des rayons X employant la cartographie de l'espace réciproque et la réflectométrie des rayons X pour mesurer l'épaisseur des couches minces continues.

### 1. La microscopie à force atomique (AFM)

#### 1.1. Généralités

La microscopie en champ proche est apparue au début des années 1980 avec le développement par Binnig et Rohrer du microscope à effet tunnel (STM : « Scanning Tunneling Microscopy ») [211]. Pour cette conception et l'ouverture de nouvelles possibilités qu'elle a engendrée, ces auteurs du groupe IBM ont été récompensés par le prix Nobel de physique en 1986. Depuis, de nombreuses autres microscopies dérivées sont apparues. La microscopie en champ proche regroupe trois techniques principales qui sont la microscopie à effet tunnel (STM), la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie optique en champ proche (NSOM) [212].

Ces microscopies ont pris une importance de plus en plus grande dans le domaine des nanotechnologies. Cet essor est notamment dû à la capacité de ces techniques à imager la morphologie et la microstructure des surfaces depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle moléculaire ou atomique. Mais leur succès est aussi lié à la capacité de mesurer et d'imager à l'échelle submicronique des propriétés qui ne peuvent pas l'être par d'autres techniques. Dans des domaines aussi variés que la physique, la chimie ou la biologie, l'AFM par exemple, permet de mesurer de nombreuses propriétés physico-chimiques locales telles

que les modules élastiques et viscoélastiques, les propriétés d'adhésion, les charges électrostatiques, magnétiques, etc....

L'AFM dérive du STM et a été développé pour des matériaux non conducteurs [213]. Ce type de microscope permet de rendre compte de la topographie de surface d'un échantillon avec une résolution idéalement atomique. On peut en principe associer à chaque force d'interaction une microscopie différente. Ainsi plusieurs approches de ce type sont aujourd'hui utilisées pour caractériser les matériaux : MFM (« Magnetic Force Microscopy ») [214], LFM (« Lateral Force Microscopy ») [215], FMM (« Force Modulation Microscopy ») [216], etc.... Dans cette étude, l'AFM sera utilisé à des fins topographiques. Nous en extrairons des informations telles que la morphologie des cristaux, leur taille, leur répartition spatiale, etc....

## 1.2. Principe de fonctionnement

### 1.2.1. Principe général

Le principe des microscopies à champ proche est dans son concept général très simple. Il consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe dont l'extrémité est de dimension atomique tout en mesurant les forces d'interaction entre cet atome et la surface. A force d'interaction maintenue constante par exemple (hauteur variable), il est possible de retrouver la topographie de l'échantillon.

Plus en détail, la figure II.1 montre le schéma de principe de l'AFM. L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace XYZ avec une précision de l'ordre du dixième d'angström. La sonde de l'AFM est une pointe ultra-fine, idéalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. Ces interactions peuvent être des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, des forces magnétiques ou encore des forces de répulsion ionique. Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont mesurées le plus souvent par une détection optique. Un faisceau laser est focalisé sur le micro-levier puis réfléchi dans une photodiode coupée en deux ou quatre quadrants. Le signal différentiel donne la déformation du levier et donc la force d'interaction, connaissant la constante de raideur du micro-levier. Dans le mode de fonctionnement standard (en mode contact), la force est maintenue constante durant le

balayage (XY) à l'aide d'une boucle de régulation qui ajuste la position Z de l'échantillon. La force mesurée  $F_m$  est comparée à une force de référence  $F_c$ . Un correcteur électronique permet d'annuler l'erreur  $\Delta F = F_m - F_c$ , en modifiant la position Z de l'échantillon pour maintenir la force d'interaction désirée. La mesure de la position de l'échantillon selon l'altitude Z en fonction des coordonnées XY permet de reconstituer la topographie de la surface étudiée.

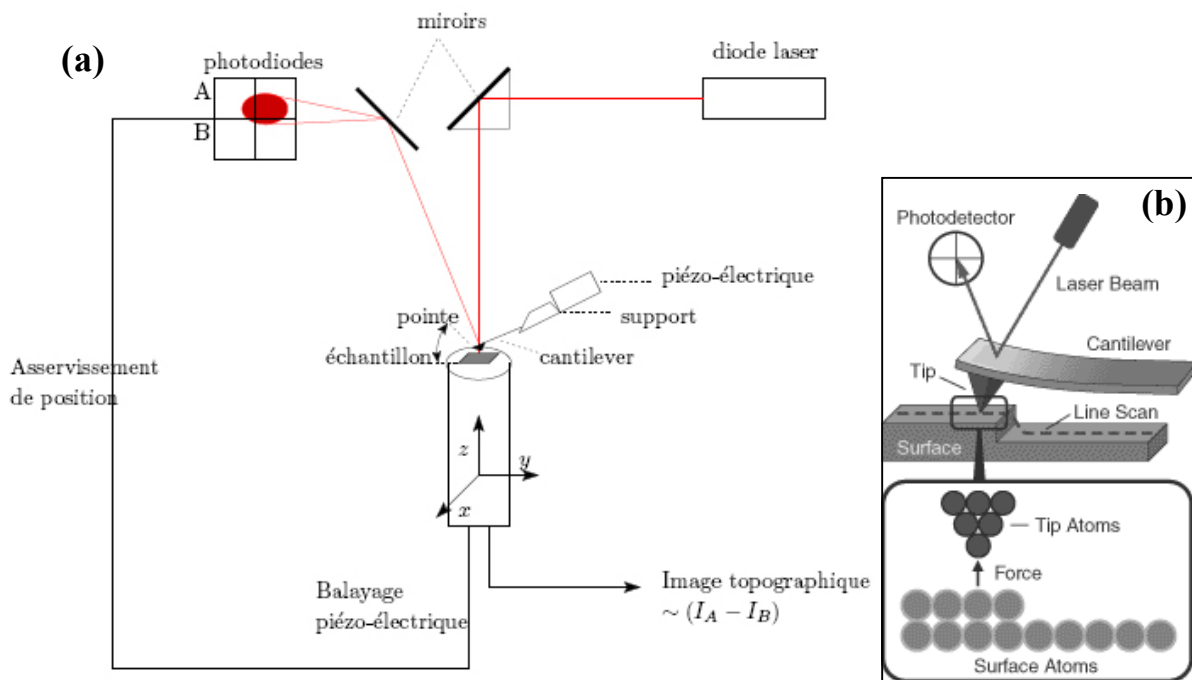


Figure II.1 : (a) schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM). (b) Détail de la zone d'interaction pointe-échantillon.

### 1.2.2. Les modes de fonctionnement les plus courants

L'AFM peut fonctionner dans plusieurs modes que l'on peut classer en deux grandes catégories : les modes statiques et les modes dynamiques.

#### ✓ Les modes statiques

Les courbes d'approche-retrait ou courbes de force permettent de mesurer en un point les interactions entre la pointe et la surface, et notamment la force d'adhésion (*cf.* figure II.2(a)). Mais on parle de mode statique, par opposition aux modes dynamiques, lorsque le micro-levier n'est pas soumis à des oscillations par un piézoélectrique. Usuellement, on opère à force constante ; la déflexion est maintenue constante par la boucle de régulation qui contrôle la position Z de l'échantillon. En principe, la force de référence peut être choisie aussi bien attractive que répulsive, ce qui va déterminer la distance de la pointe par rapport à

la surface de l'échantillon. Ainsi, le mode non-contact correspond à la plage attractive tandis que le mode contact correspond à la plage répulsive. En pratique, on choisit le plus souvent la région répulsive pour avoir une meilleure résolution verticale ; pour une même variation en distance, la variation de force est plus grande pour des forces répulsives que pour des forces attractives. En mode contact, il est possible de travailler à hauteur constante pour des surfaces très peu rugueuses. Dans ce cas, la topographie est obtenue par la déflexion du micro-levier.

Une des conséquences du maintien du contact avec l'échantillon est qu'il existe de grandes forces latérales lors du déplacement de la pointe. Cette situation peut être exploitée en mesurant ces forces de friction entre la pointe et l'échantillon par torsion du micro-levier et à l'aide d'une photodiode coupée en quatre quadrants (*cf.* figure II.2(b)). Cette technique de mesure est appelée LFM (« Lateral Force Microscopy ») [216]. Cependant, pour de nombreux échantillons, l'existence de ces forces n'est pas souhaitée pour ne pas endommager la surface de l'échantillon. Pour remédier à cet inconvénient, les modes dynamiques ont été développés [217, 218].

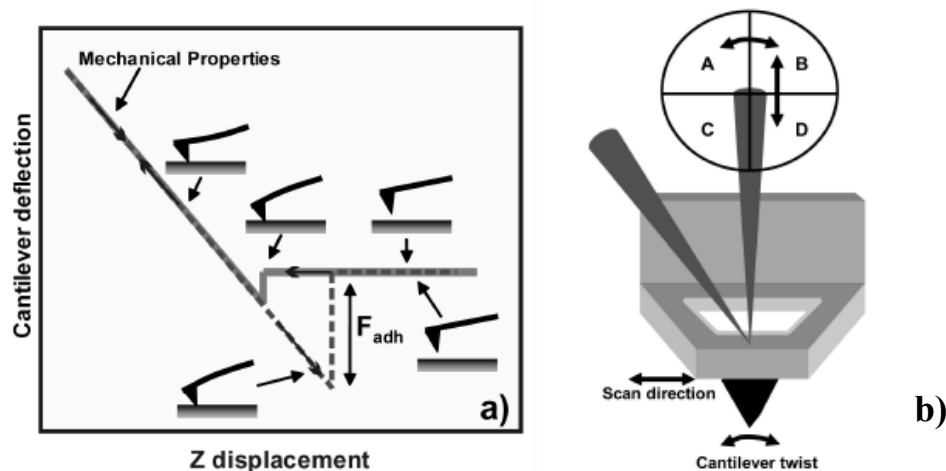


Figure II.2 : (a) courbe type d'approche-retrait ; mesure de la force d'adhésion. (b) Mode LFM ; mesure des forces latérales (forces de friction) à l'aide d'une photodiode coupée en quatre quadrants.

### ✓ Les modes dynamiques

Dans les modes dynamiques, un bimorphe piézoélectrique placé à la base du levier induit une vibration du levier à une fréquence proche de la fréquence de résonance de celui-ci. Le mode principalement utilisé est appelé contact intermittent (IC-AFM) ou « tapping » [219]. Dans ce cas, la fréquence de travail est légèrement inférieure à la fréquence de résonance et l'amplitude de vibration est assez grande (10-100nm). La pointe est approchée

de la surface de l'échantillon jusqu'à ce qu'elle frappe celle-ci à chaque cycle. Dès lors, l'amplitude de vibration du levier est limitée par l'interaction répulsive pointe-surface. Le balayage à amplitude de vibration constante permet d'obtenir une image topographique de la surface (*cf.* figure II.3). La pointe peut être placée dans la zone de forces exclusivement attractives (relativement loin de la surface). Dans ce cas, on parle également d'AFM en mode non contact (NC-AFM) pour lequel le paramètre de régulation est la variation de fréquence d'oscillation du micro-levier [219].

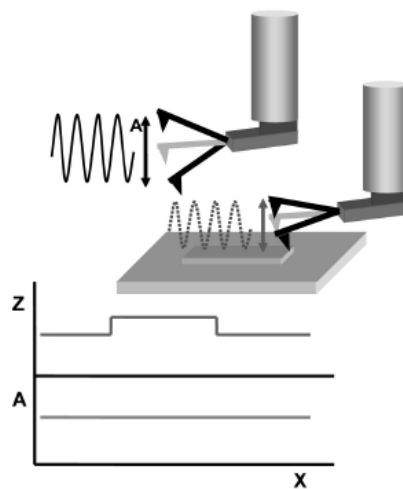


Figure II.3 : principe d'imagerie de la topographie en mode "tapping" à amplitude maintenue constante.

D'autre part, il est possible de mesurer des déphasages entre le signal d'excitation appliqué au bimorphe et le signal d'oscillation du levier, dû aux interactions entre la pointe et la surface (forces attractives, adhésion, élasticité et viscoélasticité de la surface) [220]. Ce phénomène a donné lieu à un autre mode : PDM (« Phase Detection Microscopy »). Dans ce mode, les hétérogénéités mécaniques et/ou physico-chimiques de la surface sont cartographiées en enregistrant l'angle de déphasage en fonction du déplacement de la pointe.

Enfin, il existe un mode dynamique intermédiaire pour lequel la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon : FMM (« Force Modulation Microscopy »). Dans sa version initiale [216], la position verticale de l'échantillon est modulée à une fréquence nettement inférieure à la fréquence de résonance avec une faible amplitude (1 à 2 nm). La pointe étant en contact avec la surface, l'extrémité du levier oscille à la même fréquence que l'échantillon. Ce signal oscillant est mesuré avec un amplificateur synchrone. L'amplitude de l'oscillation résultante de la pointe sera directement dépendante de l'élasticité de la surface. De plus, si la surface présente de la viscoélasticité, un déphasage sera observé entre le signal de modulation de l'échantillon et le signal de réponse du levier.



### 1.2.3. Dispositif utilisé

L'AFM utilisé est le microscope "PicoScan 2100" conçu par la société "Molecular Imaging". Une photo de cet AFM est montrée en figure II.4. Nous avons utilisé principalement ce microscope en mode contact intermittent pour obtenir des images topographiques de la surface de nos couches minces nanostructurées. Ce mode donne une bonne résolution pour des couches à faible rugosité. Le scanner utilisé comprend le laser ainsi que le tube piézoélectrique et a une étendue maximum de balayage de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .

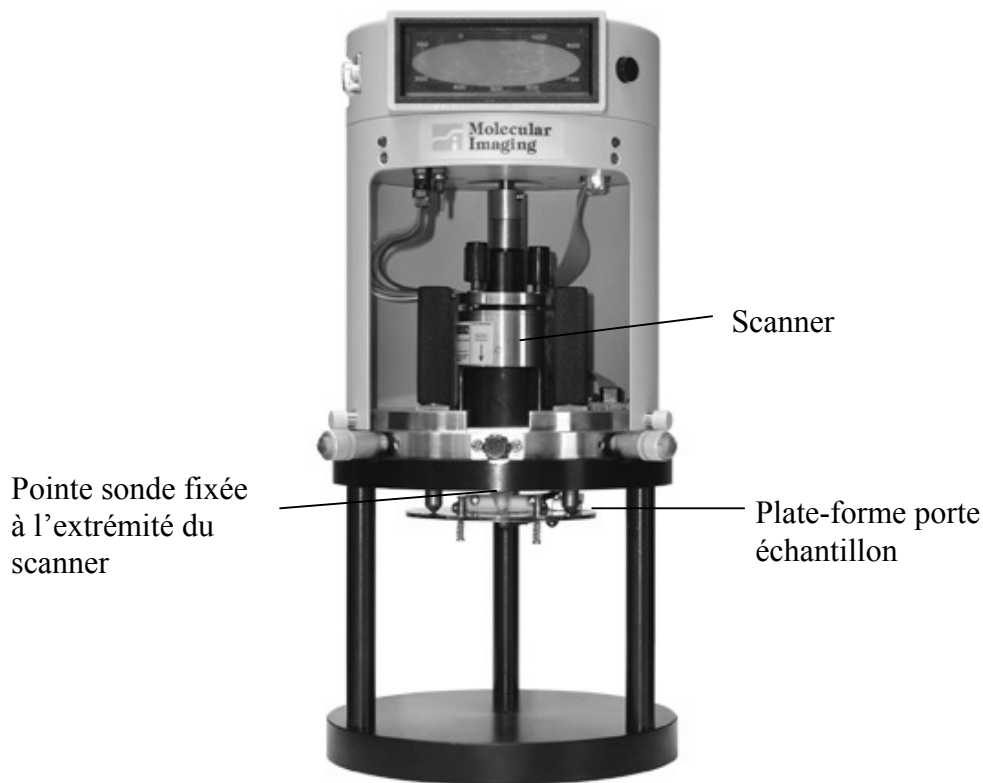


Figure II.4 : vue globale de l'AFM utilisé.

Les pointes utilisées sont des pointes adaptées au mode contact intermittent distribuées par le groupe "Scientec". La caractéristique essentielle des micro-leviers, le plus souvent en silicium ou nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), est leur constante élastique  $k$ . Il est nécessaire d'avoir un  $k$  petit (par rapport à  $k_{\text{atome}} \sim 10\text{N/m}$ ), tout en ayant une fréquence de résonance grande pour minimiser la sensibilité au bruit. On utilise des micro-leviers en silicium ayant une fréquence de résonance d'environ 75 kHz et une constante élastique d'environ 2,8 N/m. Généralement, on travaille entre 25 et 30% de l'amplitude d'oscillation maximum du levier afin de modérer l'usure des pointes. Les dimensions des micro-leviers contenant la pointe

sonde sont environ de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, 225  $\mu\text{m}$  de longueur et 28  $\mu\text{m}$  de largeur. Les pointes sondes ont un rayon de courbure d'une vingtaine de nanomètres.

Une déconvolution du signal par la forme de la pointe devrait être effectuée pour obtenir des paramètres quantitatifs de grande fiabilité. Cependant, pour des objets supérieurs à une vingtaine de nanomètres, ce dispositif permet d'avoir un très bon ordre de grandeur des dimensions mesurées. De plus, il a été vérifié un très bon accord entre les tailles mesurées par AFM et celles mesurées par diffraction des rayons X. Habituellement, pour ce type d'échantillons, on se place dans des conditions d'acquisition de 512 points de mesure par ligne à raison de une ligne par seconde. Les amplitudes de déplacement du scanner dans les deux dimensions de l'espace sont calibrées à l'aide d'un échantillon étalon, les échantillons étalons utilisés étant des grilles de dimensions connues (*cf.* figure II.5).

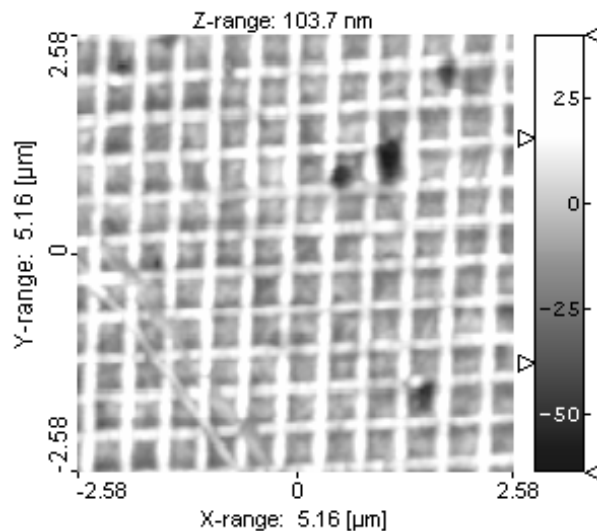


Figure II.5 : exemple d'une grille de calibration.

## 1.3. Interprétation des images obtenues

### 1.3.1. Dimensions moyennes des objets

A partir des images topographiques d'AFM traitées par le logiciel SPIP développé par le groupe "Image Metrology" [221], l'extraction des dimensions des objets est directe. Cependant, l'accès à des valeurs quantitatives moyennes reste difficile. Pour cela, des outils mathématiques tels que les fonctions d'auto-corrélation ont été employés.

✓ Selon la normale au plan

On indiquera le plus souvent l'ordre de grandeur des dimensions verticales mesurées ou la hauteur maximum observée. Cependant, il pourra être mentionnée pour certaines surfaces la rugosité moyenne calculée (déviation de la surface par rapport à une hauteur moyenne) définie comme suit :

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} (Z(x_k, y_l) - \mu)^2},$$

avec une hauteur moyenne  $\mu$  définie par

$$\mu = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} Z(x_k, y_l).$$

On parle dans ce cas de la rugosité "rms" (« Root Mean Square »).

✓ Dans le plan

Les dimensions latérales des objets peuvent être mesurées avec la fonction d'auto-corrélation ou corrélation hauteur-hauteur [6, 222]. Cette fonction d'auto-corrélation peut être écrite simplement sous la forme

$$C(r) = \langle h(r_0)h(r+r_0) \rangle$$

où  $r$  est une distance de décalage par rapport au centre de l'image,  $h(r_0)$  est la hauteur à la distance  $r_0$  relative à la hauteur moyenne. Des profils d'intensité extraits de cette fonction montre un pic principal correspondant virtuellement au déplacement d'un objet par rapport à lui même. La largeur totale à mi-hauteur du maximum principal correspond donc à la dimension latérale de l'objet considéré.

### 1.3.2. Ordre spatial

Des profils d'intensité extraits des fonctions d'auto-corrélation peuvent contenir des oscillations provenant directement de l'ordre intrinsèque aux microstructures. Le degré d'ordre spatial ainsi que les dimensions de séparation des objets peuvent donc se mesurer

proprement avec ces fonctions par la position des maxima secondaires, leur nombre (ou leur amortissement en fonction de la distance) ainsi que leur largeur à mi-hauteur [222, 223]. La largeur des pics secondaires est une mesure directe de la distribution en ordre spatial [6]. Lorsque les objets sont ordonnés spatialement à longue distance, on s'attend à observer de nombreux maxima secondaires de même intensité distant entre eux de  $nd_l$ , où  $n$  est un entier et  $d_l$  la distance entre premiers voisins.

## 2. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un outil très employé pour la caractérisation non destructive des couches minces épitaxiées. Elle permet d'avoir des informations à la fois structurales (*e.g.* déformations, gradient de déformations,...) et microstructurales (*e.g.* taille, forme des cristaux ainsi que leur distribution associée). Cependant, l'accès à ces informations nécessite souvent l'enregistrement de plusieurs harmoniques. Les paramètres microstructuraux peuvent être extraits en ayant recours à la modélisation des raies de diffraction dans certaines directions de l'espace réciproque afin de séparer différents effets [54]. Nous avons utilisé principalement un montage de laboratoire équipé d'un détecteur courbe à localisation permettant des acquisitions rapides des cartographies de l'espace réciproque.

### 2.1. La cartographie du réseau réciproque

La cartographie du réseau réciproque est désormais une technique de référence pour la caractérisation des couches minces épitaxiées qui permet de séparer différents effets agissant dans différentes directions de l'espace réciproque. La cartographie du réseau réciproque a été développée initialement pour des monocristaux [224], puis pour l'étude de couches épitaxiées semiconductrices [225, 226, 227, 228, 229, 230]. Elle a été transposée au laboratoire pour des couches épitaxiées oxydes par A. Boulle [54, 231]. Les détecteurs à localisation apportent un gain de temps d'acquisition non négligeable pour la caractérisation de cristaux imparfaits tels que les couches minces nanostructurées oxydes.

### 2.1.1. Principe d'acquisition

Le détecteur courbe à localisation sépare spatialement les intensités enregistrées sur toute l'étendue du détecteur (120°). La distribution d'intensité, correspondant à l'intersection d'un nœud du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald, est enregistrée pour chaque angle d'incidence  $\omega$ . La figure II.6 montre comment collecter l'ensemble de la distribution d'intensité diffractée sur le détecteur courbe à localisation en faisant varier  $\omega$  autour de la position de Bragg d'une réflexion donnée. Ainsi, le nœud associé traverse entièrement la sphère d'Ewald et sa cartographie complète peut être enregistrée en un seul balayage en  $\omega$ .

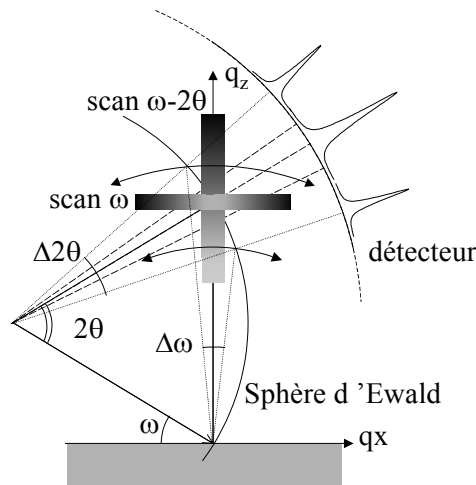


Figure II.6 : cartographie du réseau réciproque.

Les cartographies de l'espace réciproque que nous avons réalisé correspondent à la mesure de l'intensité diffractée dans le plan  $(Q_x, Q_z)$ , où  $Q_x$  et  $Q_z$  sont les composantes x et z du vecteur de diffusion  $Q$  ( $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ ). Nous utiliserons les notations usuelles où l'axe z est choisi perpendiculaire à la surface de la couche mince et l'axe x est compris dans le plan de la couche, de telle manière que le plan  $(x, z)$  coïncide avec le plan de diffraction (*i.e.* plan du détecteur). Les cartographies bidimensionnelles  $(\omega, \theta)$  réalisés sont ensuite converties dans les unités du réseau réciproque  $(Q_x, Q_z)$  par les relations

$$Q_x = (4\pi/\lambda) \sin\theta \sin(\omega - \theta) \text{ et } Q_z = (4\pi/\lambda) \sin\theta \cos(\omega - \theta).$$

### 2.1.2. Extraction de paramètres microstructuraux

Les défauts d'une couche mince épitaxiée ont des effets sur l'élargissement des nœuds du réseau réciproque, chacun agissant dans une direction particulière de l'espace réciproque.

Ces défauts peuvent être les distorsions du réseau cristallin, la rugosité de surface du substrat, les fluctuations d'épaisseur de la couche, la forme et la taille des domaines cristallins, les déformations ainsi que la distribution spatiale des déformations... Une modélisation complète de la distribution d'intensité diffractée par une couche mince épitaxiée imparfaite, intégrant les différents effets des défauts précédemment cités, permet de caractériser quantitativement la microstructure des couches minces épitaxiées. Cette activité est menée au laboratoire par A. Boule [54, 207, 232].

Nous utiliserons principalement des sections des cartes du réseau réciproque selon  $Q_x$  et  $Q_z$ . Selon  $Q_x$  (scan  $\omega$ ), il peut être extrait des informations microstructurales dans le plan de la couche telles que les dimensions latérales des domaines et la mosaïcité de la couche. Selon  $Q_z$  (scan  $\omega-2\theta$ ), il peut être extrait des informations microstructurales selon la normale au plan telles que l'épaisseur et les fluctuations d'épaisseur de la couche, les déformations, la distribution des déformations et les microdéformations dans l'épaisseur de la couche. Précisons que la direction  $Q_z$  à  $Q_x = 0$  de référence sera prise comme direction normale au plan de la couche du substrat monocristallin.

## 2.2. Montages utilisés

### 2.2.1. Diffraction à haute résolution

Le montage principalement utilisé, présenté en figure II.7, a été conçu au sein du laboratoire et a été largement décrit depuis une décennie [233, 176, 234, 235, 236]. Il utilise une source à anode tournante de 15 kW. Une sortie linéaire est utilisée et le foyer X a une taille de  $0,05 \times 8$  mm. L'utilisation de cette source beaucoup plus intense qu'un tube conventionnel permet l'utilisation d'un monochromateur à quatre réflexions de type Bartels [237], comprenant des monocristaux plans de germanium taillés selon les plans (220). La grande résolution de ce monochromateur fournit un faisceau avec une très faible dispersion relative de longueur d'onde ( $\Delta\lambda/\lambda = 1,4 \times 10^{-4}$ ) et une divergence équatoriale limitée ( $\Delta\theta = 12''$ ) [233]. Le parallélisme du faisceau issu de ce monochromateur permet de supprimer les effets d'élargissement des raies de diffraction liés à la non focalisation intrinsèque au montage ; dans lequel l'échantillon est placé au centre du cercle de détection.

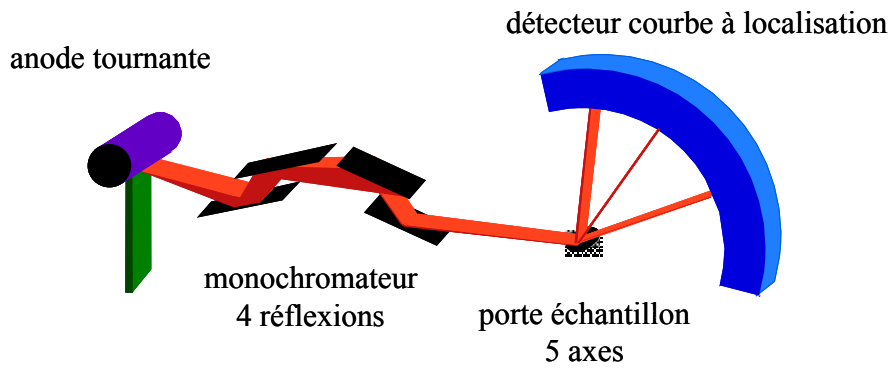


Figure II.7 : schéma de principe du diffractomètre utilisé.

Le porte échantillon est placé dans une enceinte sous vide primaire ce qui permet de limiter fortement la contribution du fond continu de la diffusion des rayons X par l'air. Il comporte cinq mouvements motorisés au millième de degré ou de millimètre (*cf.* figure II.8) permettant d'orienter les monocristaux très précisément. Dans le cas de matériaux en couches minces déposés sur des monocristaux de plan de coupe (hkl), le réglage consiste à amener la normale à ces plans dans le plan défini par le faisceau incident et le détecteur (*i.e.* plan de diffraction) quel que soit l'angle  $\phi$ .

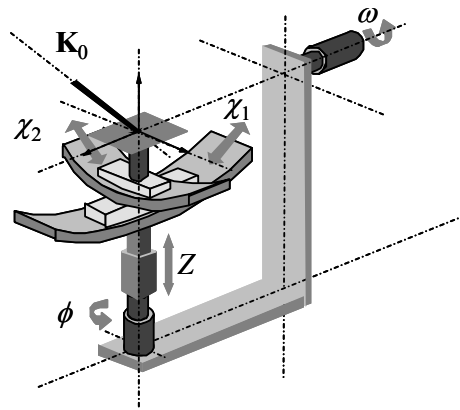


Figure II.8 : schéma du porte échantillon.

Aussi, ce porte échantillon permet de mesurer l'angle de taille des monocristaux avec une précision atteignant le millième de degré [238]. Cette mesure peut être effectuée soit par différence entre la diffraction par des plans cristallins et la réflexion de la surface vicinale (surface moyenne), soit par balayage en  $\omega$  autour du faisceau direct après repérage par diffraction des plans cristallins. Un angle de taille ( $m$ ) d'un monocristal est toujours défini selon une direction donnée dans le plan de ce dernier. Mais la valeur de cet angle est fonction

de l'orientation du monocristal dans le plan. Cet angle sera appelé angle de taille apparent ( $m_a$ ) et peut être aussi bien mesuré que vérifié par le calcul par la relation simple suivante :

$$m_a = \arctan(\cos\phi \tan m)$$

La figure II.9 présente l'angle de taille apparent en fonction de l'orientation du monocristal dans le plan.

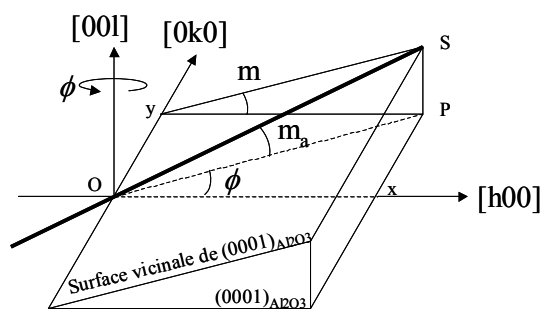


Figure II.9 : angle de taille apparent ( $m_a$ ) d'un monocristal selon une direction donnée dans le plan.

#### ✓ Calibration du détecteur

Depuis l'apparition des détecteurs courbes à localisation [239], plusieurs auteurs se sont attachés à qualifier et à accroître la précision angulaire des diffractomètres équipés d'un tel détecteur. En effet, le principe de localisation utilisé ne permet pas d'obtenir une lecture directe des angles de diffraction. Les diagrammes de diffraction bruts obtenus sont des histogrammes donnant l'intensité reçue en fonction d'un numéro de canal  $N_c$  ce qui implique la réalisation d'une calibration. Cette dernière est basée sur l'acquisition d'un diagramme obtenu à partir d'échantillons étalons dont on connaît parfaitement les distances inter-réticulaires caractéristiques. La calibration consiste alors à établir la fonction  $f$  définie par  $2\theta = f(N_c)$  reliant  $2\theta$  au numéro de canal  $N_c$ . Cette technique appliquée initialement à des échantillons capillaires [240] a été adaptée au laboratoire par O. Masson [241] sur des échantillons plans. Le matériau de calibration utilisé est un fluorure cubique de formule chimique  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  (N.A.C) dont la structure a été résolue par G. Courbion [242]. Le détecteur à localisation utilisé est un détecteur courbe INEL CPS  $120^\circ$  comprenant 8192 canaux.

#### ✓ Fonction d'appareil

Le profil instrumental est un paramètre essentiel à connaître pour décrire correctement les profils expérimentaux et ainsi donner les bonnes informations microstructurales. La



fonction de résolution bidimensionnelle (*i.e.* en fonction de  $\omega$  et  $2\theta$ , ou  $q_x$  et  $q_z$ ) peut être calculée en prenant en compte les fonctions de transfert de chaque élément optique traversé par le faisceau de rayons X. La fonction de résolution bidimensionnelle a été calculée par A. Boule en considérant la diffraction par un monocristal de silicium taillé selon les plans (111) [235]. Elle est montrée en figure II.10.

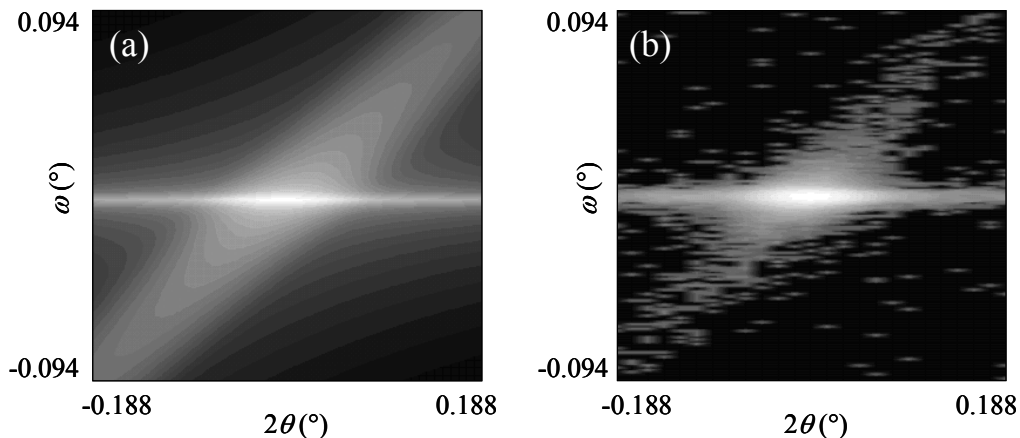


Figure II.10 : fonction de résolution bidimensionnelle (a) calculée et (b) mesurée, en utilisant un monocristal Si(111). L'intensité est représentée dans une échelle logarithmique.

Une section selon l'axe  $2\theta$  correspond à la distribution d'intensité enregistrée sur le détecteur pour un angle d'incidence donné, alors qu'une section selon l'axe  $\omega$  correspond à l'intensité enregistrée sur un canal lors de la rotation de l'échantillon. La résolution du montage est alors évaluée par des sections ou projections de la distribution d'intensité selon l'axe  $\omega$  ou  $2\theta$ . La résolution de ce montage est de l'ordre de quelques millièmes de degrés. Les profils sont quasiment gaussiens et les largeurs intégrales valent  $0,0029^\circ$  selon  $\omega$  et  $0,0058^\circ$  selon  $2\theta$  [235].

### 2.2.2. Diffractomètre pour poudres et massifs

Ce diffractomètre a également été conçu au sein du laboratoire et a été utilisé dans le cadre de mon étude pour vérifier la corrélation entre le taux de dopage et la structure d'un xérogel de composition  $Zr_{1-x}Y_xO_{2-0,5x}$ , résultats qui seront exposés dans le chapitre 3 en section 1.2.1. Ce diffractomètre est également basé sur une géométrie Debye-Scherrer et équipé d'un détecteur courbe à localisation (Inel CPS 120) au centre duquel est positionné l'échantillon. Il comprend une source de rayons X classique à tube scellé utilisant une anode en cuivre (opérant sous 37,5 kV et 28 mA) et un monochromateur dissymétrique à lame de

quartz courbe (permettant de fournir un faisceau monochromatique convergent de longueur d'onde  $\lambda_{CuK\alpha_1}=1,5405 \text{ \AA}$ ). Ce montage a été décrit et caractérisé en détail par O. Masson [241, 243]. Une discussion sur les différentes géométries utilisées concernant les montages de diffraction des rayons X de laboratoire sur échantillons polycristallins peut être trouvée dans un article récent [244]. Un schéma du montage est montré en figure II.16.

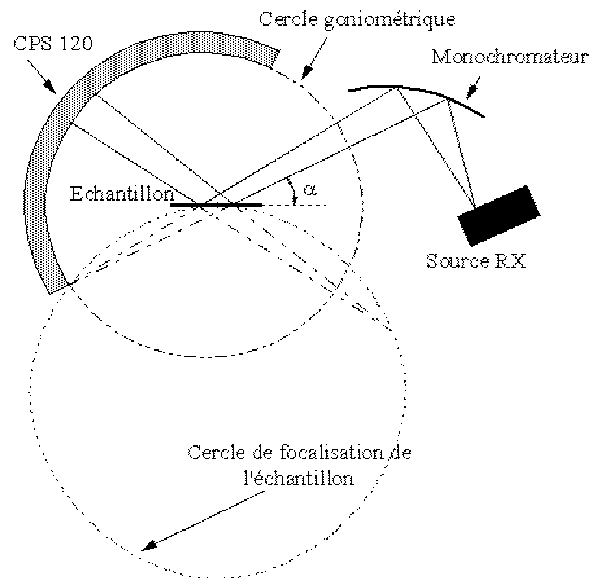


Figure II.16 : schéma du montage pour poudres et massifs.

### 3. La réflectométrie des rayons X

Comme cela a été montré pour les couches de zircone pure, la microstructure des couches minces élaborées par voie sol-gel dépend fortement de leur épaisseur initiale [96]. Il est donc important de pouvoir caractériser précisément cette épaisseur et son évolution au cours des différents traitements thermiques. C'est pourquoi un montage de réflectométrie des rayons X a été développé au sein du laboratoire. Cette technique permet de déterminer les paramètres physiques des couches tel que la densité, la rugosité d'interface ou encore l'épaisseur. Cette méthode a de plus l'avantage d'être également non destructive.

#### 3.1. Principe physique

Le principe est basé sur la réflexion d'un faisceau de rayons X à la surface d'un échantillon. Il s'agit d'un phénomène optique qui, dans le domaine des longueurs d'onde des

rayons X ( $\lambda \sim 0,1$  nm), est observé pour de faibles valeurs de l'angle d'incidence  $\alpha$ . Ce dernier étant défini comme l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon. Pour un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$ , l'indice de réfraction des matériaux est donné par la relation :

$$n = 1 - \delta - i\beta.$$

La partie réelle de cette relation rend compte des phénomènes de dispersion alors que la partie imaginaire est liée à l'absorption par le matériau. Les paramètres  $\delta$  et  $\beta$  dépendent de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement utilisé et de la composition chimique du matériau [245]:

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_i N_i (Z_i + f_i') = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} N_a \rho \frac{\sum_i n_i (Z_i + f_i')}{\sum_i n_i A_i}$$

et

$$\beta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_i N_i f_i'' = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} N_a \rho \frac{\sum_i n_i f_i''}{\sum_i n_i A_i},$$

où  $r_e$  est le rayon classique de l'électron,  $r_e = 2.818 \cdot 10^{-15}$  m,  $N_i$  le nombre d'atomes par unité de volume,  $Z_i$  le numéro atomique et  $f_i'$ ,  $f_i''$  les parties réelles et imaginaires du terme de dispersion anormale de l'espèce  $i$ .  $N_a$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  la densité du matériau,  $n_i$  la fraction atomique et  $A_i$  la masse atomique de l'espèce  $i$ . Lorsque  $f_i''$  n'est pas connue, le terme d'absorption  $\beta$  est calculable à partir du coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  du matériau :

$$\beta = \frac{\lambda \mu}{4\pi}$$

Les valeurs numériques des paramètres  $\delta$  et  $\beta$  sont très faibles devant l'unité. Par exemple, dans le cas de la zircone,  $ZrO_2$ , elles valent respectivement  $1,628 \cdot 10^{-5}$  et  $6,83 \cdot 10^{-7}$  pour une longueur d'onde  $\lambda_{Cu\ K\alpha 1} = 0,154$  nm.

Pour un angle suffisamment faible le faisceau incident est entièrement réfléchi. On définit une valeur critique  $\alpha_c$  au dessous de laquelle le phénomène de réflexion totale est

observé. Si  $\alpha > \alpha_c$  le faisceau est transmis dans le milieu défini par le matériau.  $\gamma$  étant l'angle entre les faisceaux réfractés et la surface de l'échantillon, la valeur de l'angle de réflexion totale peut être obtenue à partir de la relation de Snell – Descartes :

$$\cos \alpha = n \cos \gamma$$

Le phénomène de réflexion totale correspondant à une réfraction nulle ( $\gamma = 0$ ) et dans la mesure où l'absorption du matériau est négligeable, on peut exprimer approximativement l'angle critique selon la relation suivante :

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

Dans le cas des matériaux en couche, le système présente deux interfaces, air/couche et couche/substrat (cf. figure II.17). Lorsque l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique de réflexion totale  $\alpha_c$ , une fraction du faisceau de rayons X subit une réflexion à la surface du film. L'autre partie pénètre dans le cœur du matériau et peut subir une réflexion partielle à l'interface film/substrat.

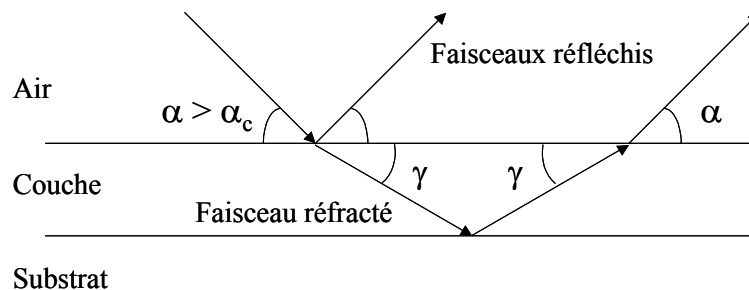


Figure II.17 : principe de la réflectométrie des rayons X sur une couche mince continue.

Des franges, appelées franges de Kiessig, issues des interférences entre les faisceaux réfléchis par les deux interfaces sont observées. La méthode d'analyse consiste à enregistrer et à analyser les variations d'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence sur la surface. Elle permet de déterminer très précisément les épaisseurs de couches minces comprises entre 2 et 200 nm.

L'amplitude des oscillations dépend de la différence de densité existant entre le film et le substrat et de la rugosité des deux interfaces. Par exemple, la rugosité de surface entraînera

une décroissance exponentielle de l'intensité moyenne  $I(\alpha)$  et une rugosité d'interface atténuera les oscillations de Kiessig ce qui rendra l'analyse plus difficile [246].

### 3.2. Montage expérimental

Les appareillages utilisés pour la mesure d'épaisseur de films minces sont basés sur la mesure des intensités réfléchies en fonction de l'angle d'incidence. Les plus courants fonctionnent en mode pas à pas. Bien que très précis, ces montages présentent l'inconvénient de nécessiter de longues durées d'acquisition et de dépendre fortement des fluctuations de la source de rayons.

Afin de pallier ce désagrément, A. Naudon [247] a développé un dispositif en mode angulaire dispersif. C'est ce type de dispositif qui a été réalisé et mis au point par A. Lecomte et P. Lenormand au laboratoire [97, 248, 249]. Le principe est basé sur la mesure simultanée des franges d'interférences sur un large domaine angulaire. Pour cela on utilise un faisceau incident divergent issu d'une source de rayons X linéaire positionnée perpendiculairement à la surface de l'échantillon comme le montre la figure II.18. Seuls les faisceaux sélectionnés par un dispositif de fentes participant à la réflexion sont représentés.

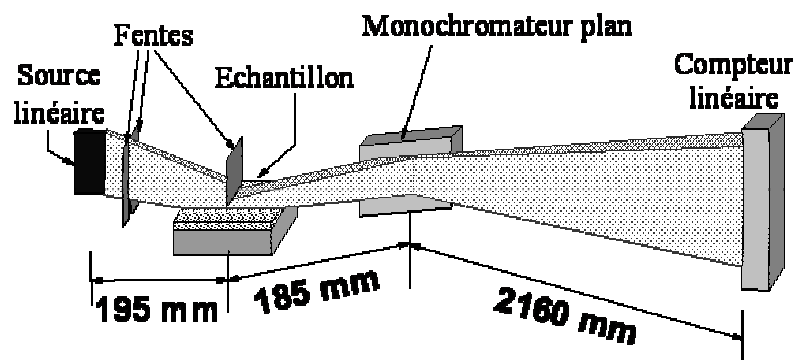


Figure II.18 : schéma du montage de réflectométrie des rayons X en mode angulaire dispersif

Un échantillon plan placé sur un support horizontal est éclairé par un faisceau de rayons X polychromatique. Un couteau en tantale positionné près de la surface de la couche permet d'intercepter une partie du faisceau direct. La position verticale de ce dernier fixe la plage angulaire de l'étude (*cf.* figure II.19). On utilise un monochromateur arrière afin de rendre les faisceaux réfléchis monochromatiques. Ces derniers sont détectés 2,1 m plus loin par un détecteur à localisation linéaire dont l'amplitude de détection angulaire est, dans cette

configuration, de l'ordre du degré. Un tel détecteur permet d'enregistrer les intensités réfléchies en fonction de l'angle d'incidence, ce qui permet de réduire les temps de pose.

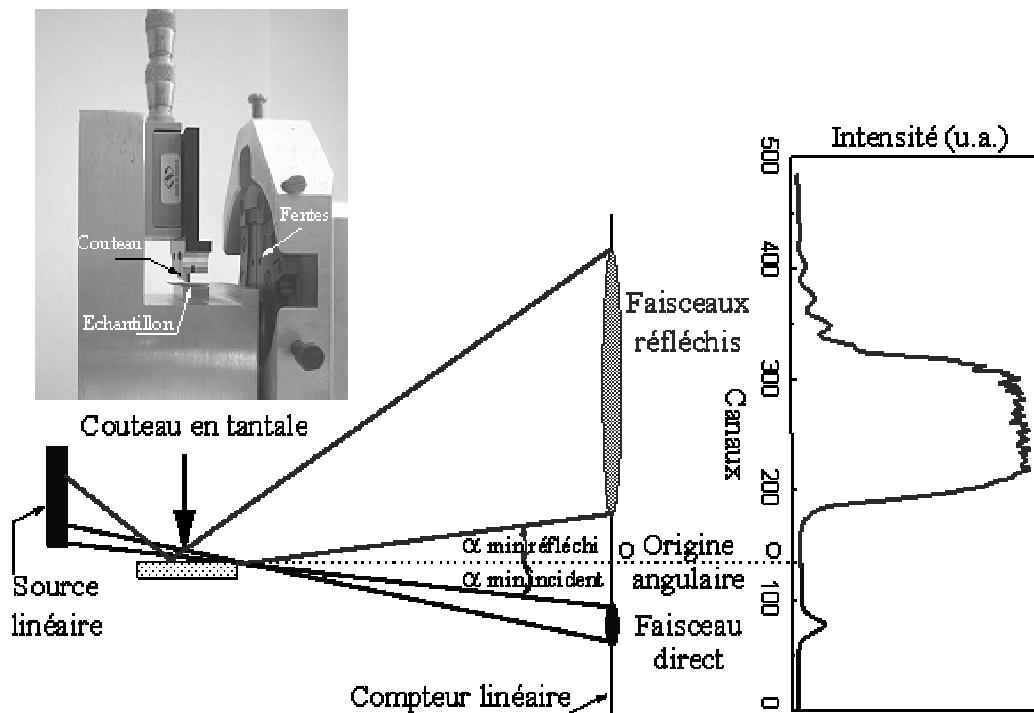


Figure II.19 : schéma de principe du montage de réflectométrie des rayons X. Détermination de l'origine angulaire.

### 3.3. Traitement des données expérimentales

Il existe plusieurs méthodes de traitement des diagrammes de réflectométrie [250]. Dans notre cas nous nous sommes basés sur le travail réalisé par P. Lenormand [97, 248]. Ce dernier a en effet élaboré un outil de simulation qui calcule les courbes théoriques de réflectométrie à partir des coefficients de réflexion, de transmission de Fresnel et du formalisme de Parratt [251]. Lors de la simulation des courbes expérimentales, les différents paramètres, nécessaires au calcul de l'intensité réfléchie spéculairement, sont affinés par la méthode des moindres carrés.

La figure II.20 représente une courbe de réflectométrie caractéristique d'une couche polycristalline de zircone calcinée pendant 1h à 600°C sur un substrat monocristallin d'alumine.

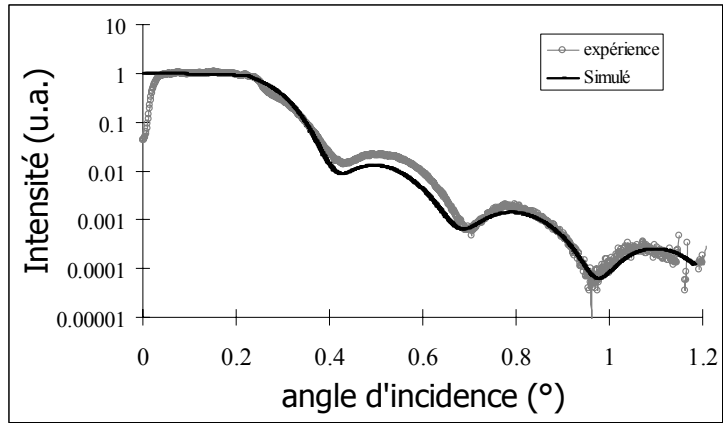


Figure II.20 : exemple de courbe de réflectométrie. L'épaisseur de la couche mesurée après simulation est de 14 nm pour cet exemple.

# Chapitre III – Evolution microstructurale des couches minces par traitements thermiques post-dépôt

Dans ce chapitre, nous présenterons dans une première partie une étude préliminaire des systèmes zircone/alumine- $\alpha$  et zircone/magnésie. Puis dans une seconde partie, nous analyserons le processus de croissance de couches polycristallines menant à l'épitaxie et à une morphologie auto-ordonnée, lors de traitements thermiques post-dépôt. Enfin, dans une troisième partie nous montrerons l'influence de la rugosité de surface du substrat sur ce processus et nous décrirons en détail les microstructures obtenues ainsi que les relations d'épitaxie.

## 1. Choix du système

### 1.1. Les substrats utilisés

Les substrats utilisés pour le dépôt des couches minces sont des monocristaux d'alumine  $\alpha$  (saphir) taillés selon les plans (0001) ou  $(1\bar{1}20)$  d'une part, et de magnésie taillés selon les plans (001) d'autre part. Ces surfaces d'oxydes ont l'avantage d'être très étudiées autant théoriquement qu'expérimentalement [252, 253, 254, 255, 256, 257]. Ces surfaces d'oxydes monocristallines sont également utilisées pour des dépôts de couches métalliques et pour l'étude des liaisons chimiques à l'interface métal-oxyde qu'ils suscitent [258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266]. La littérature assez abondante sur l'étude de la surface (0001) du saphir est en partie due à son utilisation comme substrat pour le dépôt de couches de matériaux semiconducteurs à large gap du groupe III-V, *e.g.* GaN et ses dérivés [267, 268, 269].

#### 1.1.1. Description de la surface (0001) de l'alumine $\alpha$

L'alumine  $\alpha$  admet une structure de symétrie rhomboédrique. La figure III.1 représente une maille de la structure de l'alumine  $\alpha$ . Le groupe d'espace correspondant est



$R\bar{3}c$  et les paramètres de maille sont  $a = b = 4,7588 \text{ \AA}$  et  $c = 12,992 \text{ \AA}$  [270]. Cependant, comme tous les systèmes rhomboédriques, la structure de l'alumine  $\alpha$  peut être traitée comme une structure de symétrie hexagonale, en utilisant une maille cristallographique plus large [271]. On considère usuellement que la maille de l'alumine  $\alpha$  est constituée d'un empilement hexagonal compact de plans d'oxygène intercalés de deux plans d'aluminium selon l'axe  $c$  (*cf.* figure III.1(a)). Pour une structure hexagonale, il est de coutume d'écrire les plans avec quatre indices :  $(hkil)$  avec  $i = -(h+k)$ . Nous garderons la notation à trois indices pour les directions.

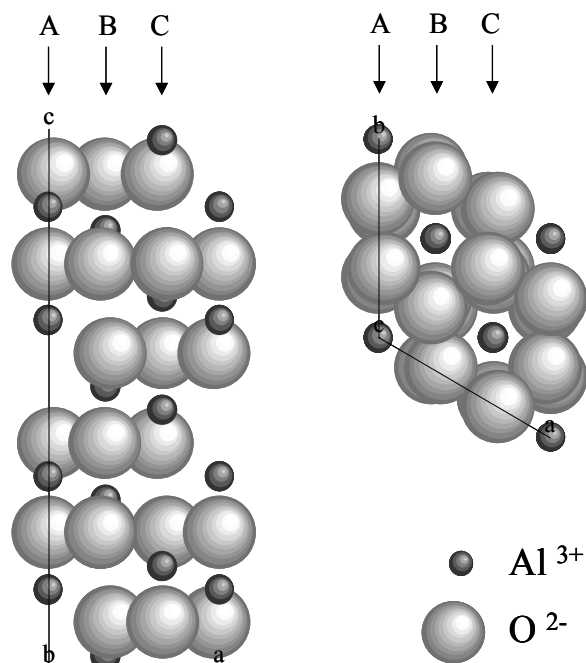


Figure III.1 : représentation de la structure de l'alumine  $\alpha$ . Visualisation des plans (0001) (a) de profil, en projection selon  $[010]$  et (b) en vue de dessus.

La nature du plan terminal (Al ou O) du saphir orienté selon les plans (0001) a été longtemps controversée, pourtant elle détermine le type de surface. En effet une troncature selon un plan d'oxygène en fait une surface polaire (type 3 selon Tasker [272]) alors qu'une coupure selon un plan d'aluminium en fait une surface chargée mais non polaire (type 2) [272]. Une terminaison selon les plans d'aluminium semble être la plus probable [253, 273, 274, 275]. Une forte relaxation de surface du plan terminal d'aluminium peut être observée selon l'axe  $c$  [274]. Des résultats issus de modèles *ab initio* (Hartree-Fock, fonctions de densité,...) ont montré que ce plan terminal pourrait être relaxé de 0,4 à 0,7  $\text{\AA}$  selon l'axe  $c$  (*i.e.* une réduction de 50 à 88% par rapport à la valeur du massif de 0.8  $\text{\AA}$ ) [274]. Il serait

donc pratiquement coplanaire au plan d'oxygène inférieur, ce qui donnerait une hybridation possible en  $sp^2$  des atomes d'aluminium [271]. Enfin, on peut noter que cette surface  $(0001)_{Al_2O_3}$  est sujette à une stabilisation par reconstruction dans le plan [252, 276].

### 1.1.2. Description de la surface $(1\bar{1}\bar{2}0)$ de l'alumine $\alpha$

La surface  $(1\bar{1}\bar{2}0)$  de l'alumine  $\alpha$  est beaucoup moins utilisée que la surface  $(0001)$ . Selon la normale à la surface, les plans terminaux sont successivement deux plans d'oxygène et un d'aluminium, comme le montre la figure III.2(a). Trois terminaisons de cette surface sont possible : une simple couche d'oxygène, une double couche d'oxygène ou une simple couche d'aluminium. La surface terminée par une seule couche d'oxygène est non chargée tandis que les deux autres configurations sont polaires. La surface terminée par une couche d'aluminium semblerait être la plus probable [261].

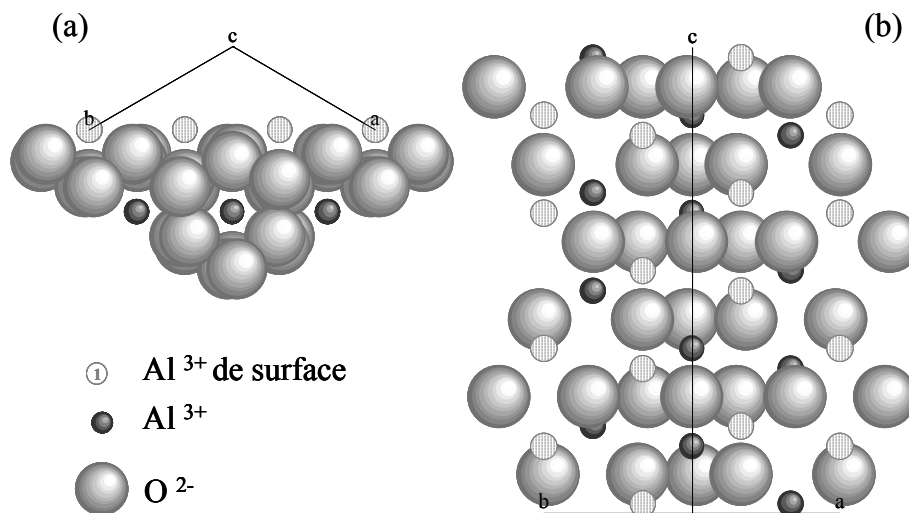


Figure III.2 : représentation de la surface  $(1\bar{1}\bar{2}0)$  de l'alumine  $\alpha$  (a) de profil, en projection selon  $[001]$  et (b) en vue de dessus.

### 1.1.3. Description de la surface $(001)$ de la magnésie

La magnésie est de structure "cubique face centrée" de type NaCl de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  et de paramètre de maille  $a = 4,2112 \text{ \AA}$  [277]. Il est possible d'obtenir une surface  $\{100\}$  par clivage de la plupart des oxydes de structure NaCl. Les faces  $\{100\}$  de la magnésie sont celles qui ont la plus basse énergie de surface [278], donc celles de plus grande stabilité [252]. Cette surface est non chargée et non polaire (*i.e.* de type 1 [272]) car les plans  $(001)_{MgO}$

contiennent autant d'anions que de cations. La plupart des mesures effectuées sur cette surface indiquent un léger effet de relaxation vers l'intérieur inférieur à 1% [252]. La figure III.3(a) représente une maille élémentaire de la structure cubique de la magnésie et la figure III.3(b) représente le plan (001) de la structure en vue de dessus.

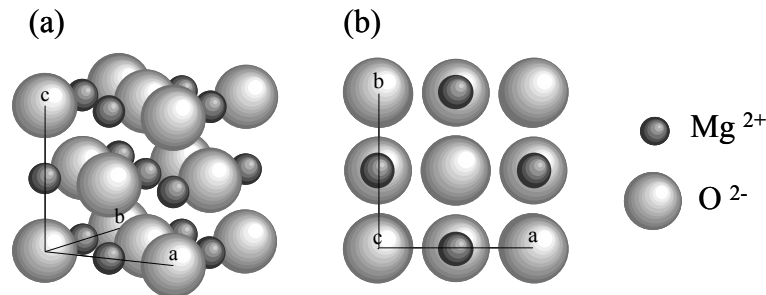


Figure III.3 : représentation de la structure de type NaCl de la magnésie. (a) vue en perspective et (b) (001) en vue de dessus.

## 1.2. Stabilité de la zircone cubique dopée à l'yttrine (YSZ)

Pour des raisons déjà mentionnées auparavant, nous avons choisi d'utiliser un oxyde modèle de symétrie cubique : la zircone stabilisée à l'yttrine (YSZ). Nous allons dans les paragraphes qui suivent déterminer la limite de transition entre la zircone quadratique et la zircone cubique, en fonction du taux d'yttrium pour des cristaux libres de contraintes extérieures d'une part (en poudre) et pour des cristaux sous contraintes d'autre part (couches hétéroépitaxiées).

### 1.2.1. Etude sur des xérogels en poudre

Le diagramme de phase  $ZrO_2-YO_{1,5}$  présenté au chapitre 1 (figure I.7) montre que la phase cubique peut survenir à partir de 14% molaire d'yttrium. En deçà de cette valeur, la structure attendue est quadratique. Comme nous l'avons déjà mentionné, la variété quadratique se distingue de la variété cubique par une distorsion du réseau selon l'axe c. Le cube anionique est alors déformé le long de cet axe. La figure III.4 représente la direction des déplacements des colonnes d'anions d'oxygène dans une maille cubique. Le déplacement relatif des anions  $O^{2-}$  dans la structure affectera le diagramme de diffraction des rayons X. Cependant, ce déplacement est difficilement détectable par diffraction des rayons X puisque la contribution des oxygènes à la diffusion des rayons X est très faible. Néanmoins, à partir de diagrammes de diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, il est possible

d'estimer la position relative des anions  $O^{2-}$  par simulation des diagrammes de manière globale à l'aide d'un affinement structural de type Rietveld [279, 280]. Dans le cas de la zircon, l'extraction de cette information est probablement facilitée par l'existence de la raie (112) dont le facteur de structure est directement lié au déplacement de ces ions par rapport à leur position dans la maille cubique.

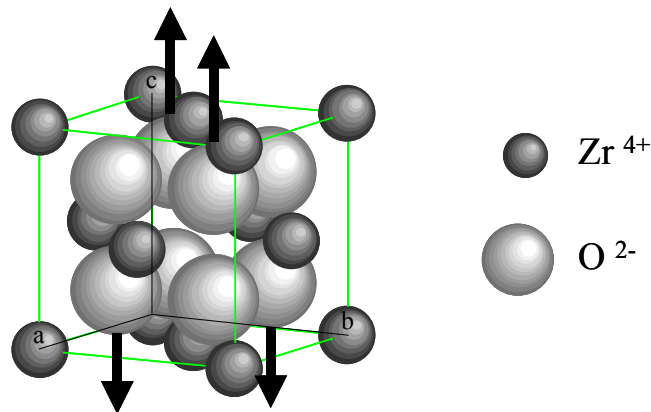


Figure III.4 : représentation de la direction de déplacement des colonnes d'anions d'oxygène le long de l'axe c dans une maille cubique de zircon.

La méthode de Rietveld consiste à ajuster aux données expérimentales un modèle représentant le diagramme dans son ensemble, en affinant de façon simultanée un modèle structural et les paramètres définissant les caractéristiques de l'instrument. L'instrument utilisé pour cette étude est le diffractomètre destiné principalement aux échantillons massifs et pulvérulents, présenté dans la section 2.2.2 du chapitre 2. Pour réaliser ces simulations globales nous avons utilisé le logiciel FullProf développé par J. Rodriguez-Carjaval [281]. Ces affinements incluent les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique, les paramètres de maille, le facteur d'échelle et les paramètres de profil. L'élargissement des raies induit par les aberrations instrumentales sont prises en compte à l'aide d'un fichier décrivant l'évolution des largeurs à mi-hauteur gaussiennes et lorentziennes en fonction de l'angle  $2\theta$ . Une fonction de Thomson-Cox-Hastings, qui est de type pseudo-Voigt, a été choisie comme profil de simulation [282].

Plusieurs xérogels précurseurs de zircon ont été réalisés pour différents taux de dopage. Les différents taux de dopage en yttrium ont été fixés à 5%, 8%, 12%, 15%, 18%, 20% et 22% molaire. L'yttrium est incorporé dans le sol précurseur à l'aide du nitrate

d'yttrium dissout dans du propanol-1 (*cf.* chapitre 1). Les conditions d'élaboration des sols ont été fixées aux valeurs suivantes :

$$C = 0,5 \text{ mol/L} \quad R = 0,65 \quad W = 5$$

Les échantillons pulvérulents obtenus après séchage et broyage des xérogels ont été calcinés durant 1h à 1000°C afin de cristalliser la zircone. Les diagrammes de diffraction ont été réalisés dans les mêmes conditions pour chaque échantillon, c'est à dire sous incidence fixe à 10° avec une rotation continue autour de la normale à leur surface pour améliorer la statistique de comptage. La durée d'acquisition a été fixée dans tous les cas à 2h.

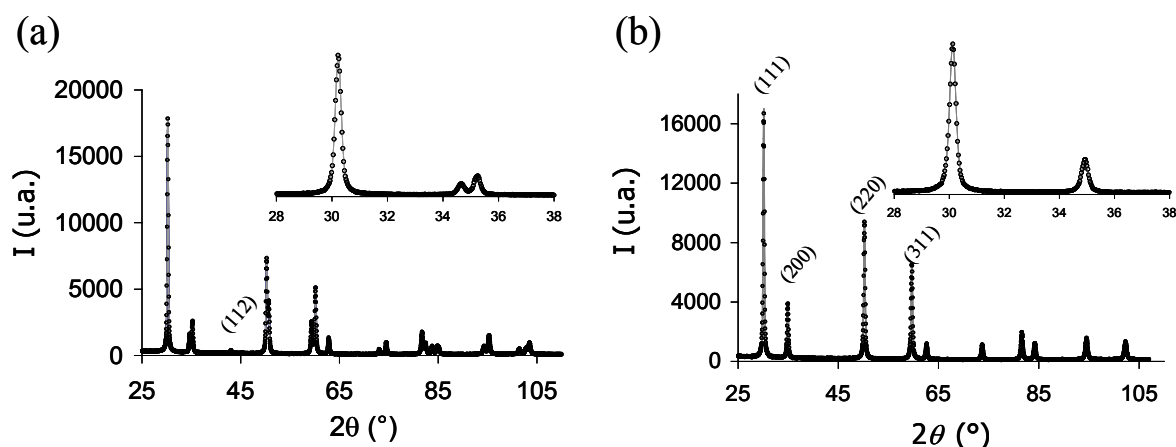


Figure III.5 : diagrammes de diffraction présentés avec le profil simulé globalement en grisé (a) de l'échantillon contenant 5% molaire d'yttrium et (b) de l'échantillon contenant 22% molaire d'yttrium. Insert : zoom sur les raies (111), (200) et (002).

La figure III.5 présente deux diagrammes de diffraction simulés par affinement Rietveld et correspondant respectivement à un dopage à 5% (a) et à 22% (b). Les diagrammes simulés sont en très bonne adéquation avec les diagrammes expérimentaux. Les résultats issus de la simulation donnent une taille moyenne des grains et des microdéformations constantes avec le taux d'yttrium, respectivement de 50 nm et 0,2% environ.

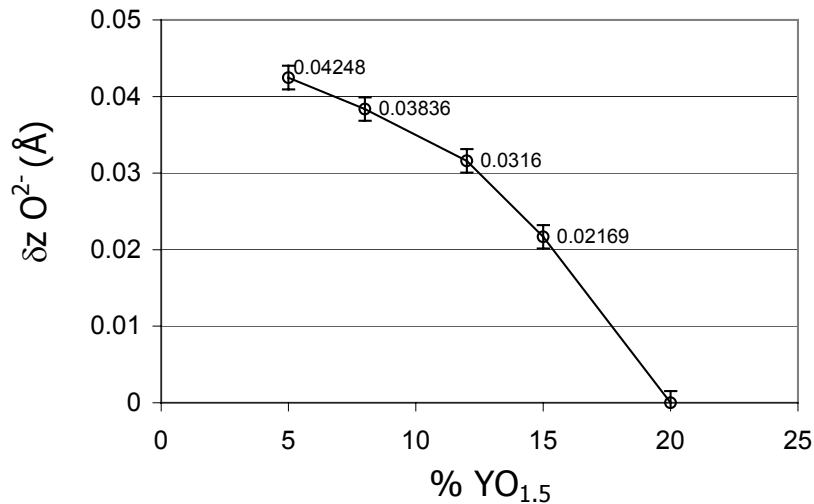


Figure III.6 : évolution de la position relative des anions O<sup>2-</sup> par rapport à leur position dans la symétrie cubique en fonction du taux de dopage en yttrium.

Les déplacements relatifs des anions O<sup>2-</sup> le long de l'axe c par rapport à leur position dans la symétrie cubique sont obtenus par l'affinement et peuvent être représentés graphiquement en fonction du taux de dopage (figure III.6). Jusqu'à 15% molaire d'yttrium les anions d'oxygène sont déplacés sans ambiguïté par rapport à leur position dans la symétrie cubique. L'écart des positions des anions, responsable de la variété quadratique, diminue lorsque le taux d'yttrium augmente. Les positions trouvées sont en très bon accord avec les travaux de Kisi et Howard [111]. A 15% d'yttrium la maille est encore quadratique. A 18% d'yttrium l'affinement concernant la position relative des O<sup>2-</sup> diverge. La position des O<sup>2-</sup> est probablement très proche de celle de la variété cubique. Ce point expérimental n'a pas pu être représenté graphiquement dans la figure III.6. A partir de 20% molaire d'yttrium la maille YSZ est de symétrie cubique.

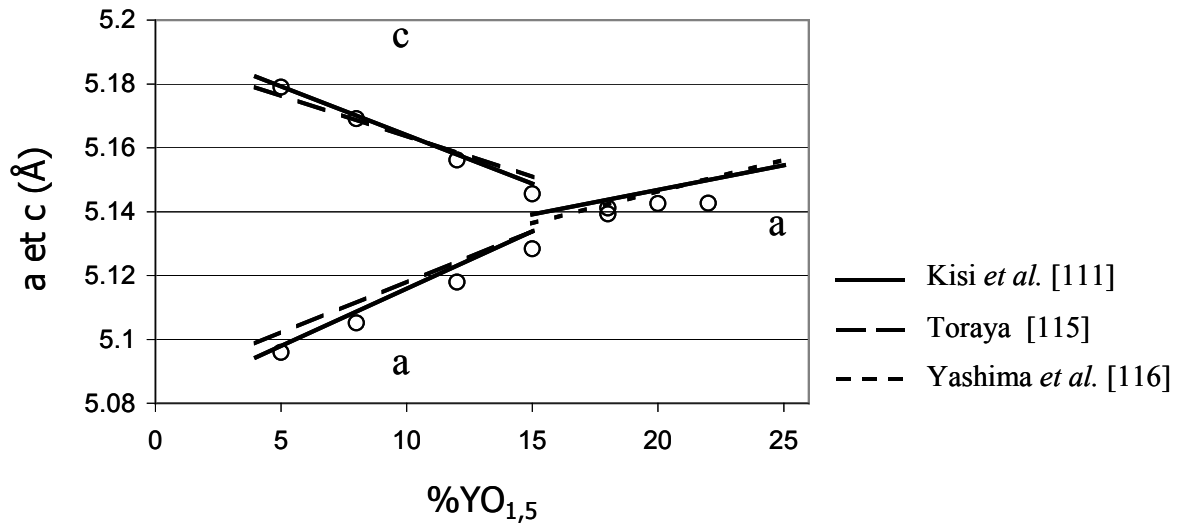


Figure III.7 : évolution des paramètres de maille a et c calculés en fonction du taux de dopage en yttrium. Les cercles représentent les points expérimentaux et les droites représentent les lois d'évolution énoncées par les différents auteurs.

La figure III.7 représente l'évolution des paramètres de maille a et c calculés en fonction du taux de dopage en yttrium. On observe que la maille de zircone est dans sa symétrie cubique seulement à partir de 18% molaire d'yttrium environ, ce qui est en bon accord avec la limite entre les phases quadratique et cubique placée par Kisi et Howard [111]. Cependant cette limite expérimentale est décalée de 4% par rapport au diagramme de phases présenté en figure I.7. Ce décalage peut provenir de plusieurs paramètres. D'une part, l'effet de la taille nanométrique des cristaux issus du procédé sol-gel peut modifier la limite de stabilité de la phase quadratique. D'autre part, le diagramme prévoit la structure à l'état d'équilibre. Peut-être que notre échantillon n'est pas à l'état d'équilibre. D'autres questions peuvent se poser telles que l'insolubilité partielle du nitrate d'yttrium dans le propanol-1 ainsi que son incorporation totale au sein du gel. Cependant, cette étude permet de montrer que des cristaux nanométriques de zircone dopée à 20% molaire en yttrium élaborés à partir de la voie sol-gel apparaissent dans leur variété cubique. On peut noter un décalage du paramètre de maille expérimental avec les lois d'évolution données par Toraya [115] et Yashima *et al.* [116] à partir de 20% molaire d'yttrium environ. En fait, ce décalage correspond à la limite de solubilité de  $Y^{3+}$  dans la structure de la zircone. Au delà de ce seuil l'yttrium n'est plus incorporé et donc le paramètre de maille de la structure cubique n'évolue plus.

### 1.2.2. Etude sur des couches minces

La relaxation des contraintes d'interface dans les couches minces hétéroépitaxiées peut se manifester de plusieurs manières différentes : par introduction de dislocations d'interface, par une mise en îlot ou en domaine, par déformation élastique, ou encore par transition de phase dans quelques couches minces d'oxyde épitaxiées [283, 284]. Nous avons pu mettre en évidence par diffraction des rayons X un mécanisme de relaxation par transition de phase dans les couches minces hétéroépitaxiées de zircon sur un substrat de saphir taillé selon les plans  $(1\bar{1}20)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Ceci a donné lieu à la rédaction d'un article [118].

Dans le but d'observer cet effet, des couches très minces ont été réalisées à partir d'un sol précurseur de zircon ayant une concentration faible en *n*-propoxyde de zirconium ( $C = 0,02 \text{ mol/L}$ ). L'épaisseur moyenne de la couche aux différents stades de l'élaboration a été mesurée précisément par réflectométrie des rayons X. Les courbes de réflectométrie sont reportées en figure III.8. Après séchage à  $60^\circ\text{C}$ , la couche est amorphe et son épaisseur moyenne est égale à 11 nm. Après recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant 1h, la couche est polycristalline et son épaisseur moyenne est de 3 nm.

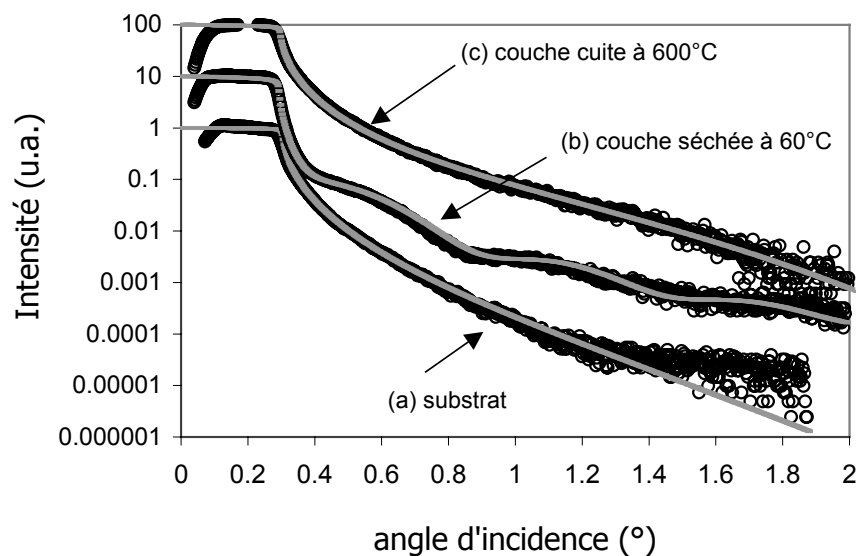


Figure III.8 : courbes de réflectométrie des rayons X obtenus sur les films continus de zircon dopée à 20% d'yttrium et déposée sur un substrat de saphir taillé selon les plans  $(1\bar{1}20)$ . La présence de franges de Kiessig atteste de la continuité et de la planéité de la couche à ce stade. Les cercles correspondent aux valeurs expérimentales et les traits continus en gris correspondent à la simulation.



La couche est ensuite recuite à plus haute température (*i.e.* 1500°C) afin d'obtenir des cristaux de zirconite épitaxiés sur le substrat de saphir. La couche est alors constituée d'îlots nanométriques de 25 nm de hauteur environ et 100 nm de diamètre. Une image AFM de la couche nanostructurée est présentée dans la figure III.9. L'orientation cristallographique a été déterminée par diffraction des rayons X. Les îlots YSZ sont orientés de telle manière que leurs plans (002) soient parallèles à l'interface. Deux cartes du réseau réciproque enregistrées autour du nœud (002) de la zirconite cubique ont été réalisées après 5 minutes et 15 minutes de traitement à 1500°C. Ces cartes sont reportées dans la figure III.10. La hauteur des domaines cristallographiques ainsi que la quantité des microdéformations ont été évaluées par simulation des sections le long de  $Q_z$ .

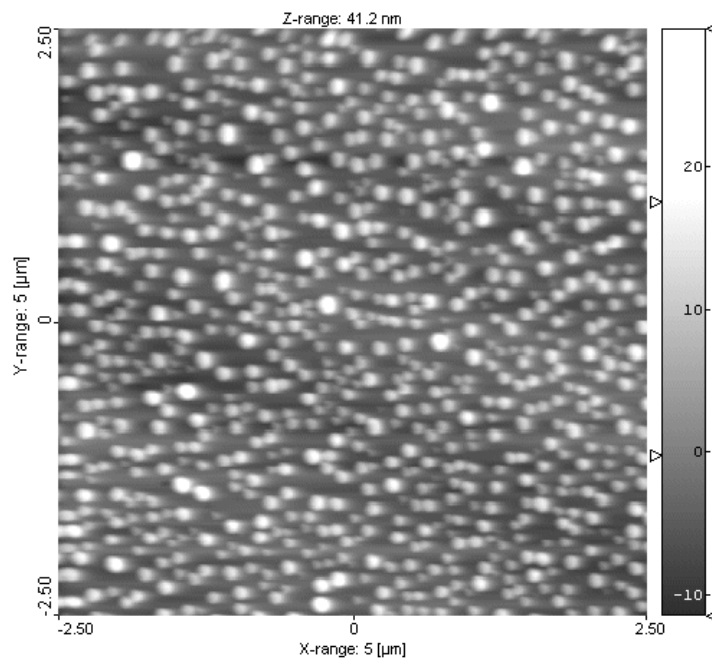


Figure III.9 : image AFM de la couche traitée durant 15 minutes à 1500°C.

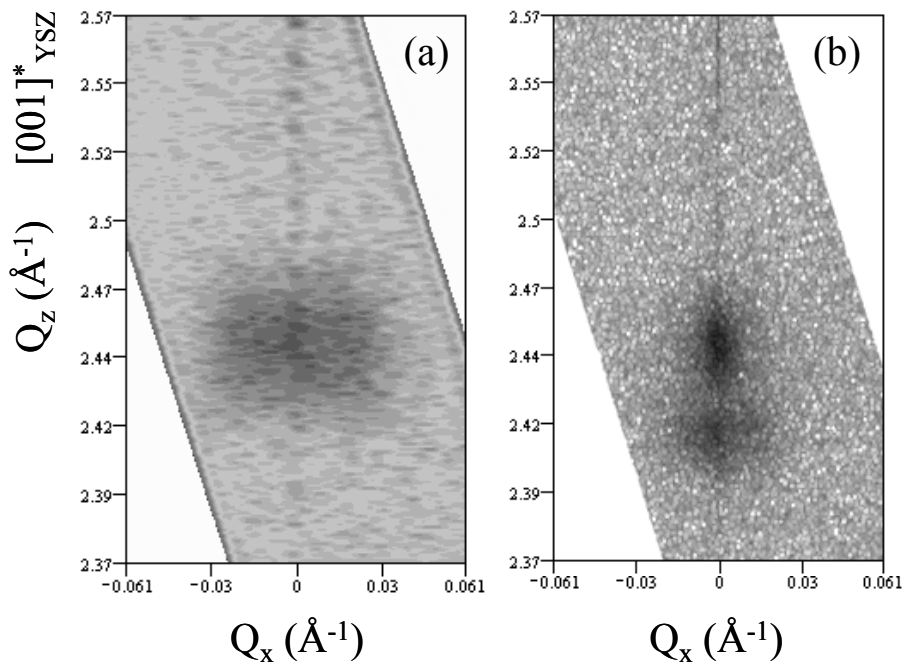


Figure III.10 : cartes du réseau réciproque enregistrées autour du nœud  $(002)_{\text{YSZ}}$  (a) après 5 minutes de recuit et (b) après 15 minutes de recuit à  $1500^{\circ}\text{C}$ . Apparition d'un second maximum d'intensité sur la seconde carte.

La première carte présentée en figure III.10(a) révèle un maximum d'intensité assez large centré autour de  $Q_z = 2,44 \text{ \AA}^{-1}$ , correspondant au nœud  $(002)$  de YSZ cubique de paramètre de maille  $5,14 \text{ \AA}$ . La mosaïcité de la couche (*i.e.* la désorientation des cristaux entre eux selon la normale à l'interface) est assez grande, proche de  $1^{\circ}$ , et on ne trouve pas de microdéformations significatives. La couche a été retraitée 10 minutes supplémentaires à  $1500^{\circ}\text{C}$ . La seconde carte correspondante, présentée en figure III.10(b), dévoile deux maxima d'intensité. Le premier maximum est centré également autour de  $Q_z = 2,44 \text{ \AA}^{-1}$ , correspondant au nœud  $(002)$  de la zircone cubique. La taille des domaines cristallins est de  $22 \text{ nm}$  en épaisseur et  $54 \text{ nm}$  dans le plan. La mosaïcité a été fortement réduite et vaut maintenant  $0,2^{\circ}$ . De plus, on trouve des microdéformations dans le réseau cristallin de la zircone à hauteur de  $0,22\%$ . Un deuxième maximum apparaît autour de  $Q_z = 2,415 \text{ \AA}^{-1}$ . Le paramètre de maille correspondant à ce second maximum est significativement supérieur au précédent, proche de  $5,21 \text{ \AA}$ . La taille des domaines cristallins est de  $25 \text{ nm}$  en épaisseur et  $23 \text{ nm}$  dans le plan et la mosaïcité est égale à  $0,4^{\circ}$ .

Pour ce système, plusieurs orientations dans le plan existent du fait du grand désaccord cristallin entre les deux réseaux. Cependant, des études antérieures ont révélé que l'orientation  $[100]_{\text{YSZ}}//[001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  est majoritaire  $[117]$ . Les désaccord paramétriques entre les

deux réseaux sont de 40,8% dans la direction  $[001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  et 6,65% dans la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  ce qui induit probablement de grandes déformations au sein de la couche épitaxiée [285]. Si la couche adoptait les paramètres de maille du saphir, les îlots épitaxiés  $(002)_{\text{YSZ}}//(\bar{1}\bar{1}\bar{2}0)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  seraient en tension dans le plan et en compression selon la normale à l'interface ( $\epsilon_{zz} = -0,22\%$ ). Le paramètre de maille selon l'axe z de la zircone contrainte devrait donc être inférieur à celui du massif. Par conséquent, ce paramètre de maille relativement grand pourrait indiquer la présence de zircone sous une autre symétrie cristalline. Ce second maximum peut être attribué à la zircone quadratique. De plus, les microdéformations trouvées sont négligeables pour ce maximum (0,03%), ce qui laisse penser que les îlots correspondant à ce maximum sont relaxés. Le mécanisme de relaxation mis en jeu ici semble être un mécanisme de relaxation des contraintes interfaciales par transition de phase.

Nous voyons ici qu'au delà des paramètres classiques de température de traitement thermique et de taux de dopant, les contraintes interfaciales, ou leur relaxation, peuvent conduire à des transitions de phase. Le rôle de ces contraintes anisotropes est complexe et il ne sera pas étudié ici en détail, on peut toutefois noter qu'il présente des analogies avec l'influence de la pression [286, 287].

## 2. Croissance cristalline compétitive

Après quelques précisions sur les limites de stabilité de la phase cubique de la zircone dopée à l'yttrine, nous allons montrer quelles sont les influences des traitements thermiques *post-dépôt* sur les couches minces polycristallines. Trois paramètres principaux (*i.e.* l'épaisseur initiale, la température et la durée de recuit) déterminent les cinétiques d'évolution microstructurale des couches minces en terme de croissance granulaire, morphologie et orientation cristallographique préférentielle. Afin de mettre en évidence le processus d'orientation préférentielle menant à l'épitaxie, nous nous sommes placé dans un cas intermédiaire où la température de traitement est relativement basse (*i.e.* 1000°C) et où l'épaisseur initiale de la couche à l'état polycristallin est moyenne, environ 25 nm (couche élaborée à partir d'un sol ayant une concentration  $C = 0,2 \text{ mol/L}$ ). Ces évolutions seront montrées en fonction de la durée du traitement thermique à température constante à travers deux exemples réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, le premier étant le cas

d'une interface non-réactive (YSZ/(0001)<sub>Al2O3</sub>) et le second étant le cas d'une interface réactive (ZrO<sub>2</sub>/(001)<sub>MgO</sub>).

### 2.1. Exemple 1 : YSZ / (0001)<sub>Al2O3</sub>

La couche mince a été préalablement calcinée pendant 1h à 600°C. La couche est alors constituée de cristaux nanométriques aléatoirement orientés. Nous considérons que cet état correspond au temps  $t = 0$ . La figure III.11 montre les images AFM de la couche YSZ d'épaisseur initiale de 25 nm recuite 30 minutes et 6 heures à 1000°C. Elle rend compte de la croissance des grains lors du recuit à 1000°C. Bien que la croissance granulaire ait lieu, elle reste modeste du fait de la température de traitement relativement faible. La diffusion n'est que peu activée. D'autre part, la rugosité augmente au cours du traitement. La rugosité moyenne (rms) est de 0,841 nm après 30 minutes de traitement, 1,07 nm après 6h et continue à croître lors de durées de traitement plus longues (1,67 nm après 12h de traitement).

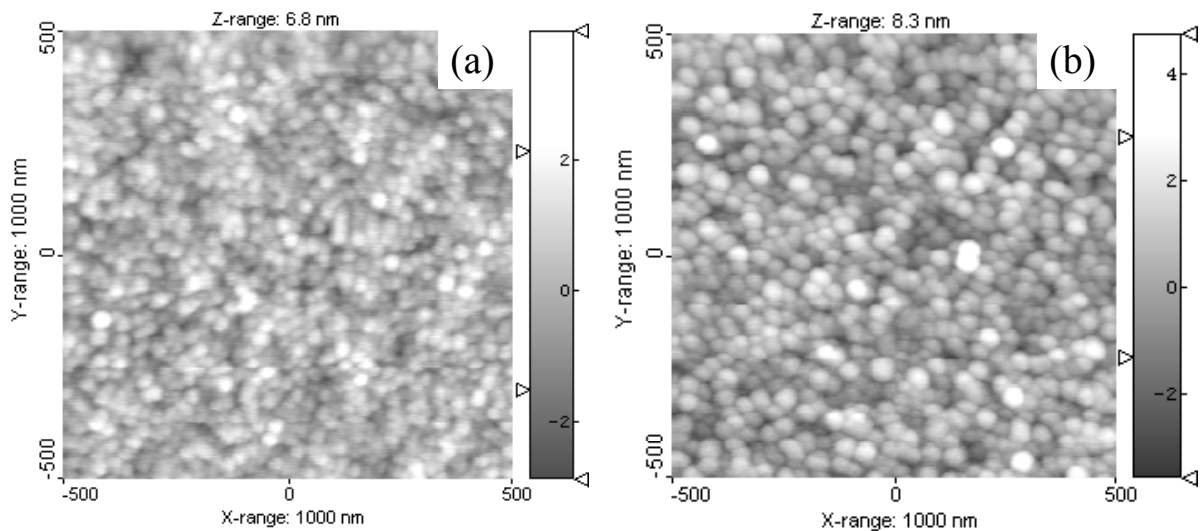


Figure III.11 : images AFM d'une couche d'YSZ de 25 nm d'épaisseur initiale après un recuit de (a) 30 minutes à 1000°C et (b) 6h à 1000°C.

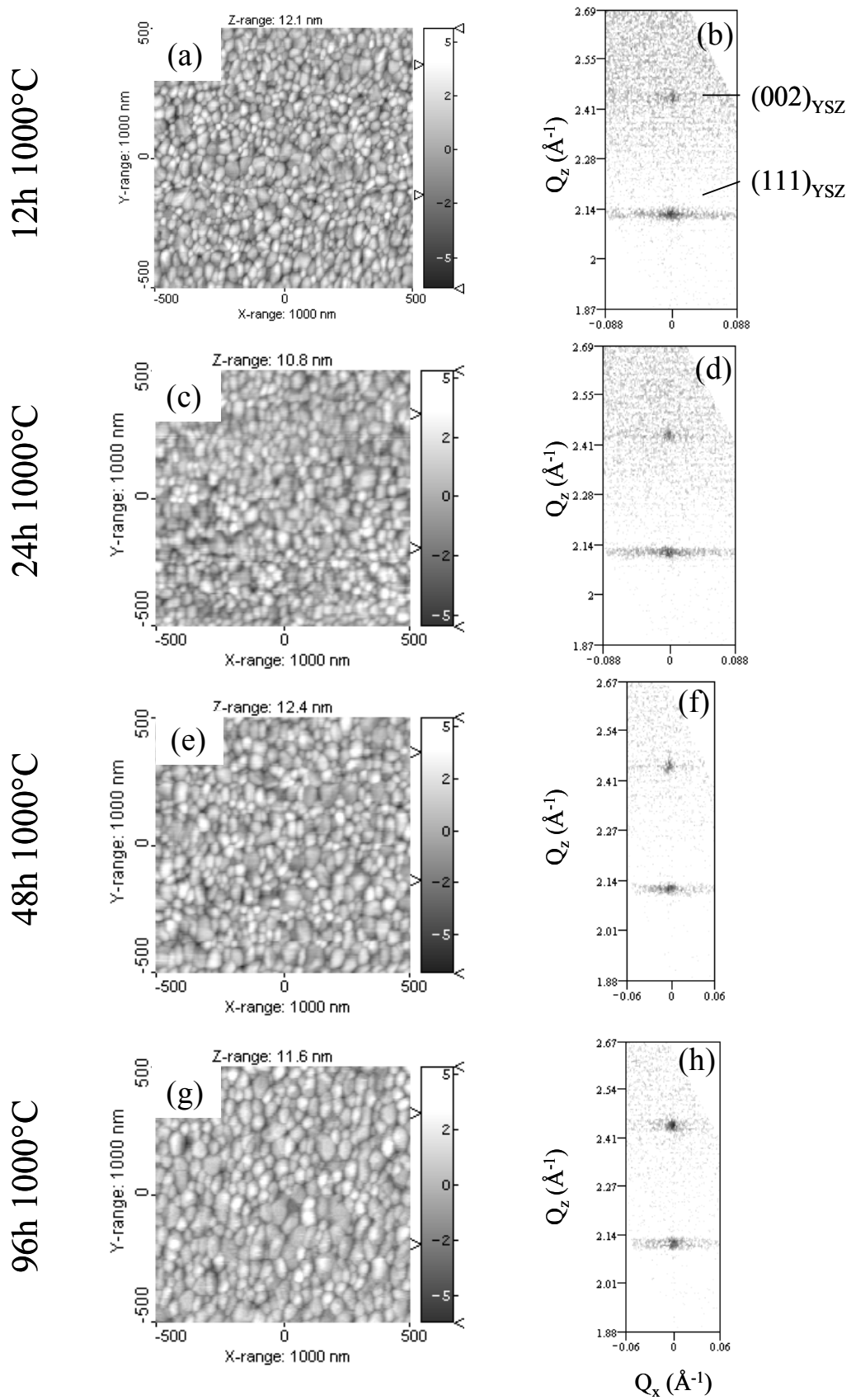


Figure III.12 : images AFM de la couche YSZ de 25 nm d'épaisseur et cartes du réseau réciproque correspondantes, enregistrées autour des nœuds  $(111)_{\text{YSZ}}$  et  $(002)_{\text{YSZ}}$  après des recuits à 1000°C de durées variables.

La figure III.12 montre les images AFM ainsi que les cartes du réseau réciproque enregistrées autour des nœuds  $(002)_{YSZ}$  et  $(111)_{YSZ}$  de la même couche recuite plus longtemps à  $1000^{\circ}\text{C}$  (*i.e.* 12h, 24h, 48h et 96h). Les images AFM confirment une croissance lente des grains. Une estimation de la taille moyenne des grains peut être effectuée approximativement à l'aide de la fonction d'auto-corrélation de chaque image si les grains sont bien distincts. La largeur à mi-hauteur du pic central est alors caractéristique de la taille des objets dans le plan (*cf.* figure III.13(a)). La figure III.13(b) montre l'évolution de la taille des grains avec la durée du traitement thermique. Cette évolution croissante est sans surprise de type logarithmique.

Les cartes du réseau réciproque montrées en figure III.12 indiquent qu'une texturation selon les plans  $(002)$  et  $(111)$  s'est établie dès 12h à  $1000^{\circ}\text{C}$ . La texturation s'effectue selon les plans les plus denses d'énergie de surface basse [288]. Une texturation légère selon les plans  $(110)$  a été observée, mais elle disparaît rapidement. Certains cristaux ont leurs plans  $(002)$  ou  $(111)$  parallèles à l'interface. Une croissance compétitive entre ces deux types de cristaux apparaît. Cette compétition se traduit en particulier par la variation avec la durée de traitement thermique des intensités relatives des nœuds  $(002)$  et  $(111)$ .

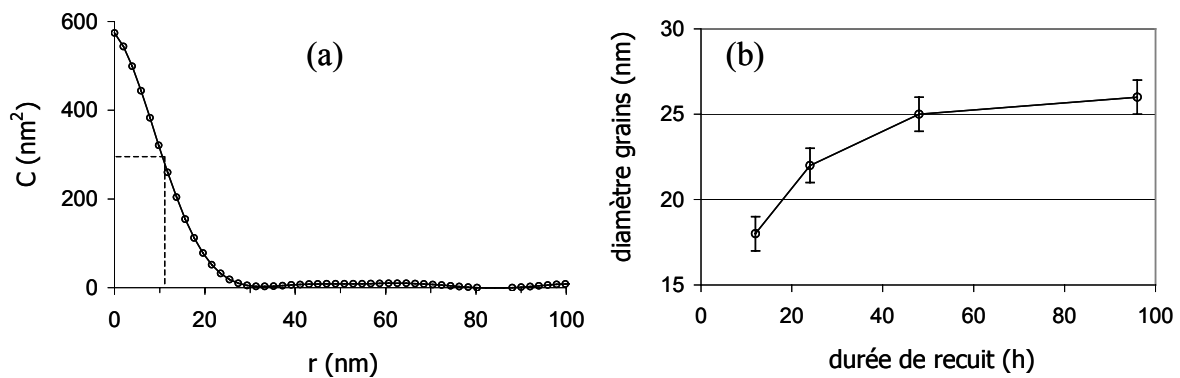


Figure III.13 : (a) fonction d'auto-corrélation de l'image AFM montrée en figure III.10(c). (b) Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la durée de recuit à  $1000^{\circ}\text{C}$ .

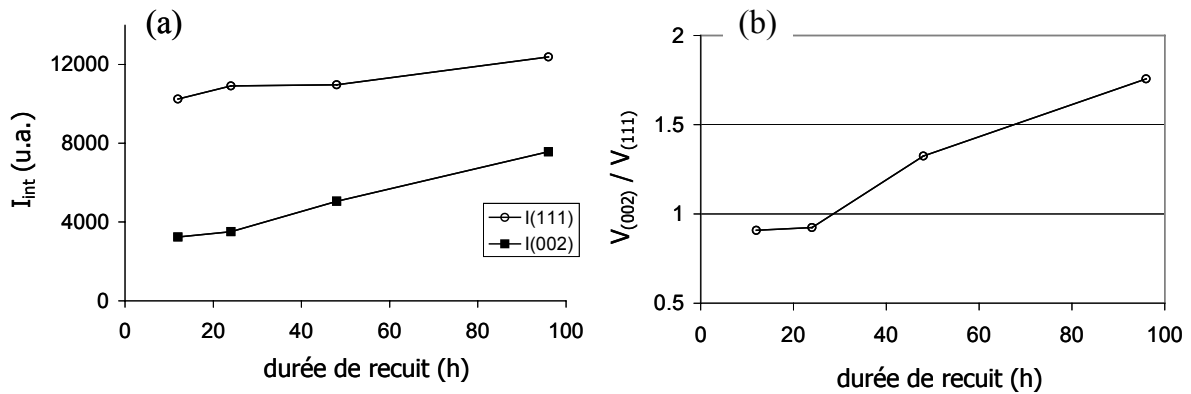


Figure III.14 : (a) évolution des intensités intégrées des raies (111) et (002) au cours du recuit à 1000°C. (b) Evolution des rapport des volumes des grains orientés  $(002)_{YSZ} // (0001)_{Al_2O_3}$  par rapport à ceux orientés  $(111)_{YSZ} // (0001)_{Al_2O_3}$ .

La figure III.14(a) montre l'évolution des intensités intégrées des nœuds (111) et (002). On appelle *intensité intégrée* l'ensemble de la distribution d'intensité intégrée pour chaque angle d'incidence autour de la position de Bragg considérée, *i.e.* la projection de l'intensité selon  $Q_z$  dans le réseau réciproque pour chaque réflexion considérée. L'intensité diffractée étant proportionnelle au volume des cristaux diffractants, ce graphique montre en fait l'évolution de la quantité de cristaux orientés selon les plans (002) ainsi que l'évolution de la quantité de cristaux orientés selon les plans (111) en fonction de la durée du traitement thermique. Dans les deux cas l'intensité croît au cours du traitement, ce qui signifie que les cristaux orientés (002) et (111) sont de plus en plus nombreux au cours du traitement. Ces cristaux grossissent donc au détriment de ceux qui sont désorientés ou orientés selon d'autres plans (*e.g.* (110)).

Il est possible de quantifier la proportion volumique de grains orientés (002) par rapport à ceux orientés (111) en mesurant l'intensité intégrée pour chacune des deux orientations. L'intensité intégrée pour une orientation donnée est proportionnelle principalement au facteur de structure et au volume diffractant. Dans le cas des couches épitaxiées, elle peut s'écrire de la manière suivante :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \times L_{hkl} \times P_{hkl} \times V_{hkl}$$

où  $F_{hkl}$  est le facteur de structure des plans (hkl),  $L_{hkl}$  le facteur de Lorentz,  $P_{hkl}$  le facteur de polarisation et  $V_{hkl}$  le volume diffractant. Le facteur de structure d'un réseau cubique faces centrées de structure fluorine et plus particulièrement celui de l'oxyde  $Zr_{(1-x)}Y_xO_{(2-0,5x)}$  s'écrit :

$$F_{hkl}=4\left\{\left[(1-x)f_{Zr^{4+}}+xf_{Y^{3+}}\right]+\frac{2-0,5x}{2}f_{O^{2-}}\left[e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)}+e^{-i\frac{3\pi}{2}(h+k+l)}\right]\right\}$$

où  $f$  est le facteur de diffusion atomique de l'ion considéré. Le facteur de Lorentz et le facteur de polarisation (avec l'utilisation d'un monochromateur de type Bartels à quatre réflexions d'angle  $\theta_m$ ) s'écrivent respectivement :

$$L_{hkl} = \frac{1}{\sin^2 \theta_{hkl}} \text{ et } P_{hkl} = (1 + \cos^8 \theta_m \cos^2 \theta_{hkl})/2.$$

L'évolution du rapport des volumes des grains orientés  $(002)_{YSZ} // (0001)_{Al_2O_3}$  par rapport à ceux orientés  $(111)_{YSZ} // (0001)_{Al_2O_3}$  est montrée en figure III.14(b). Ce graphique montre clairement une augmentation relative de l'orientation (002). Après 12h de traitement, la quantité de cristaux orientés selon les plans (002) est équivalente à la quantité de cristaux orientés selon les plans (111), tandis qu'elle est presque le double après 96h de traitement. La croissance de la zircone se fait préférentiellement selon les plans (002) orientés parallèlement à l'interface.

Ce résultat est conforté par les observations détaillées des images d'AFM. En effet, des études précédentes [93, 96, 138, 205] ont montré que les grains orientés selon les plans (002) par rapport à l'interface ont une surface supérieure plane qui est en fait une facette (002). Par contre, les grains orientés selon les plans (111) par rapport à l'interface ont une forme de dôme. La figure III.15 représente schématiquement cette observation. Les grains orientés (002) croissent de manière exagérée dans le plan tandis que les grains orientés (111) croissent en hauteur selon la normale à l'interface (*cf.* section 3 de ce chapitre). L'image AFM montrée en figure III.12(g) dévoile de larges grains plats, ce qui n'était pas aussi flagrant pour des durées de traitement moindres. Ces observations sont en bon accord avec les résultats de l'analyse quantitative menée par diffraction des rayons X.



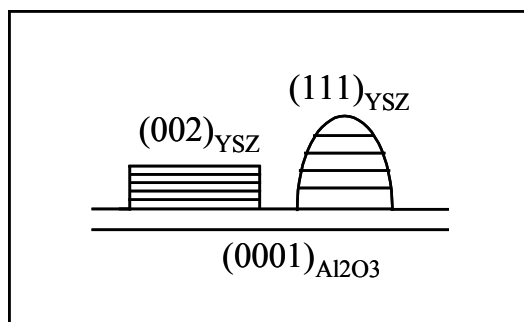
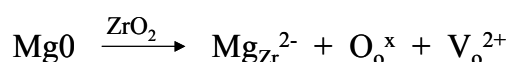


Figure III.15 : représentation schématique de la correspondance entre l'orientation cristallographique et la morphologie des îlots.

Dans le cas de traitements thermiques post-dépôt à partir de couches polycristallines, l'épitaxie est possible par croissance compétitive dirigée par l'énergie d'interface (probablement fonction du désaccord de paramètre de maille dans le plan). Avec un autre système, nous allons montrer que l'épitaxie survient par le même processus de manière similaire dans les mêmes conditions expérimentales.

## 2.2. Exemple 2 : $ZrO_2 / (001)_{MgO}$

L'exemple suivant proposé présente une couche de zircone élaborée par voie sol-gel et déposée sur un substrat de magnésie taillé selon les plans (001), dans les mêmes conditions expérimentales que l'exemple précédent. Le sol a été élaboré avec une concentration  $C = 0,2$  mol/L déterminant une épaisseur de couche de 25 nm environ après trempé et calcination à 600°C. La seule différence réside dans le dopage de la zircone. La zircone n'est pas dopée à l'yttrine dans ce cas puisqu'il existe une solution solide  $ZrO_2 - MgO$ . L'existence d'une solution solide qui se crée à l'interface entraîne l'incorporation de  $Mg^{2+}$  dans le réseau cristallin de la zircone selon l'équation d'incorporation suivante :



L'incorporation de  $Mg^{2+}$  dans le réseau cristallin de la zircone entraîne également la création de lacunes anioniques, qui sont deux fois plus importantes dans ce cas que dans le cas de l'incorporation de  $Y^{3+}$ , ce qui facilitera d'autant plus la diffusion anionique dans le réseau de la zircone.

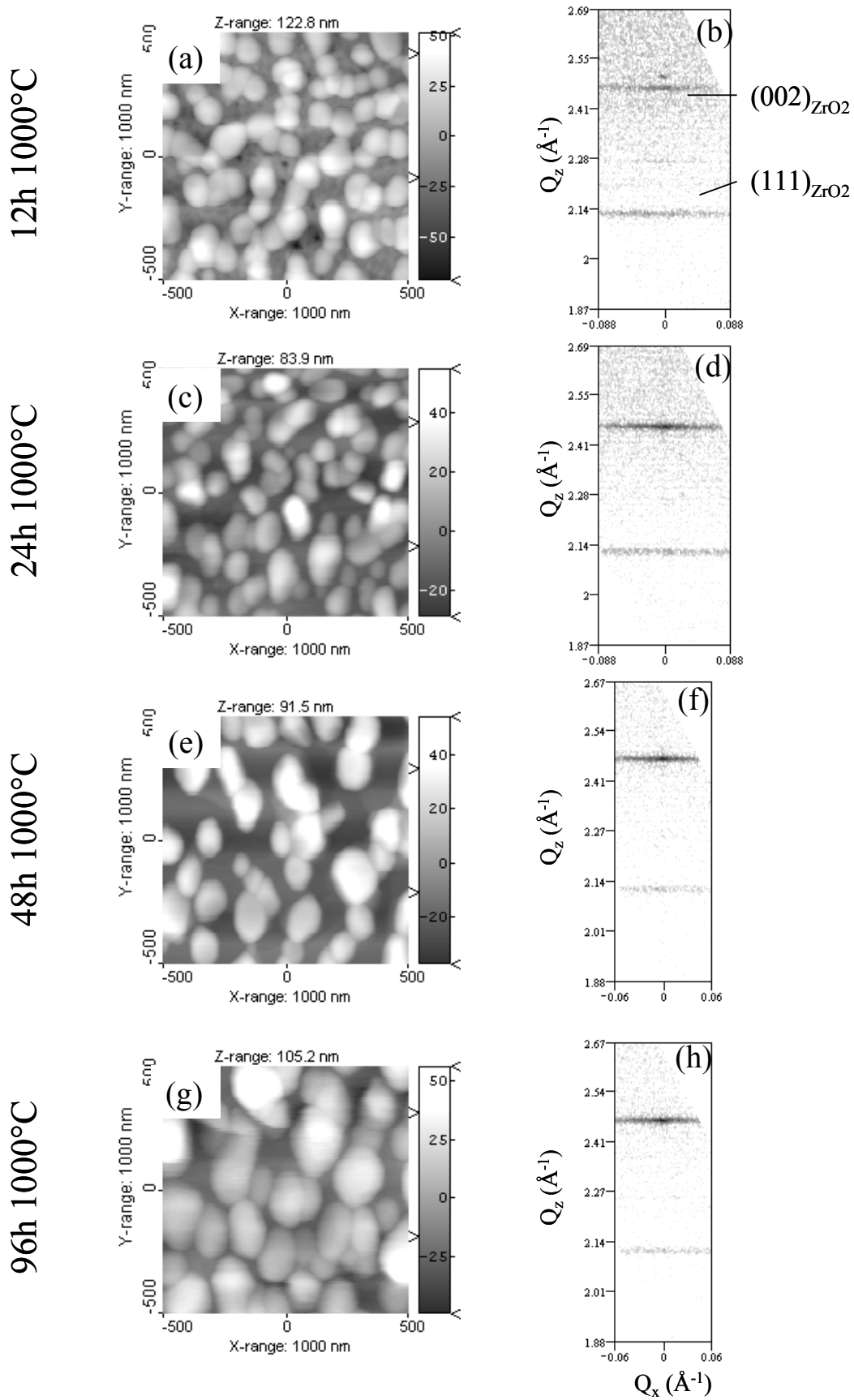


Figure III.16 : images AFM d'une couche de zircone de 25 nm d'épaisseur et cartes du réseau réciproque correspondantes enregistrées autour des nœuds  $(111)_{\text{ZrO}_2}$  et  $(002)_{\text{ZrO}_2}$  après différentes durées de recuit à 1000°C.

Nous considérons donc comme dans le cas précédent que l'état polycristallin après la calcination à 600°C correspond au temps  $t = 0$ . La couche subit les mêmes recuits successifs à 1000°C. La figure III.16 montre les images AFM de la couche recuite plusieurs fois à 1000°C. Les images AFM révèlent de larges grains ( $\sim 100$  nm de diamètre). Les grains sont plus larges que dans le cas précédent probablement à cause de l'existence d'une diffusion en volume à l'interface due à la solution solide. Des études précédentes en microscopie électronique en transmission ont montré des grains de zircone partiellement ancrés dans le volume de la magnésie mettant en évidence cette diffusion en volume [176]. Les images AFM réalisées après les différents traitements et reportées dans la figure III.16 permettent d'observer une légère augmentation de la taille des grains.

Les cartes du réseau réciproque enregistrées autour de noeuds (111) et (002) sont montrées dans la figure III.16. Après 12h de recuit à 1000°C, la couche est texturée selon les plans (002). La désorientation angulaire relative des grains orientés (002) selon la normale à l'interface (*i.e.* la mosaïcité) est supérieure à 1°. Cependant la couche se texture selon ces plans assez nettement au cours des traitements successifs. La mosaïcité de la couche après un recuit total de 96h est de 0,4°. La figure III.17(a) montre l'évolution des intensités intégrées des raies (111) et (002). L'évolution des intensités intégrées en fonction du temps de recuit dévoile clairement l'augmentation de l'orientation  $(002)_{\text{ZrO}_2} // (001)_{\text{MgO}}$ . L'orientation  $(111)_{\text{ZrO}_2} // (001)_{\text{MgO}}$  diminue légèrement. Il existe donc une quantité non négligeable de grains "orientés" selon les plans (111) qui sont consommés par les grains orientés (002). La couche s'oriente nettement selon les plans (002).

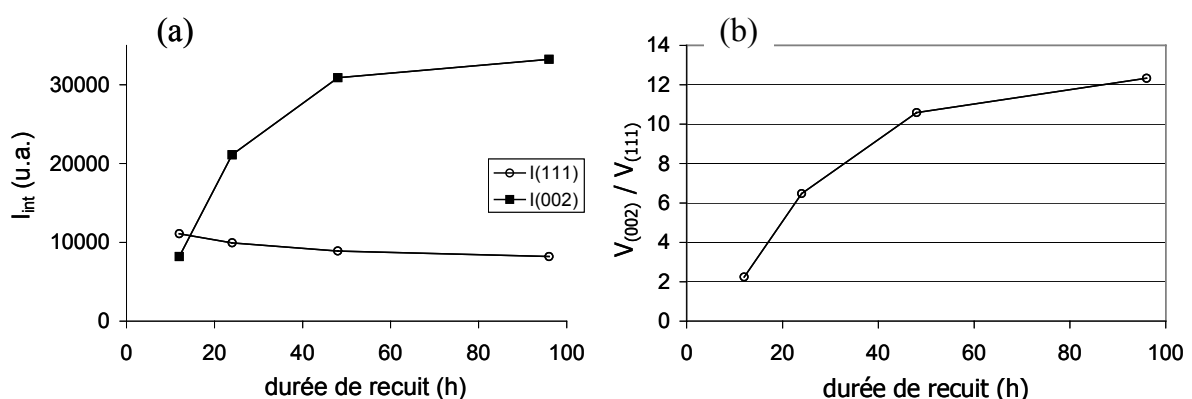


Figure III.17 : (a) évolution des intensités intégrées des raies (111) et (002) au cours du recuit à 1000°C. (b) Evolution du rapport des volumes des grains orientés  $(002)_{\text{ZrO}_2} // (001)_{\text{MgO}}$  par rapport à ceux orientés  $(111)_{\text{ZrO}_2} // (001)_{\text{MgO}}$ .

La quantité relative de grains orientés selon les plans (002) par rapport à ceux qui sont orientés selon les plans (111) peut être évaluée à partir de la valeur des intensités intégrées, comme il a été expliqué pour l'exemple précédent. L'évaluation du taux d'incorporation de cations  $Mg^{2+}$  provenant du substrat de magnésie dans la structure de la zircone est assez délicate [176, 289]. Plusieurs lois empiriques peuvent être trouvées dans la littérature en ce qui concerne la zircone cubique. Elles nécessitent la mesure précise du paramètre de maille et ne sont pas équivalentes [111, 116]. Le taux de dopant a pu être évalué pour d'autres couches de zircone cubique sur des substrats de magnésie, mais dans des conditions d'élaboration différentes [176, 289]. Le taux de magnésium incorporé est compris dans tous les cas entre 5 et 9% molaire. Compte tenu de la température de traitement thermique qui est plus faible dans notre exemple que dans les cas précédemment cités, on pense que le taux de  $Mg^{2+}$  incorporé sera minimum. On considère arbitrairement que le taux de  $Mg^{2+}$  incorporé dans la zircone est de 5% molaire pour cette étude. L'évolution du rapport des volumes des grains orientés (002) par rapport à ceux orientés (111) est montrée en figure III.17(b). La couche s'oriente très nettement selon les plans (002). Après 12h à 1000°C, il y a deux fois plus de grains orientés selon les plans (002) que de grains orientés selon les plans (111). Après 48h, les grains orientés selon les plans (002) sont dix fois plus nombreux que ceux orientés selon les plans (111). Cette croissance préférentielle selon les plans (002) peut être expliquée en partie par la concordance des réseaux cristallins à l'interface qui est plus favorable dans le cas de l'épitaxie "cube sur cube"  $(002)_{ZrO_2}/(001)_{MgO}$ , malgré le grand désaccord de paramètre de maille.

Le nombre de grains orientés (002) par rapport à l'interface augmente et ces grains tendent à avoir une facette (002). Ces facettes sont repérables en microscopie à force atomique et sont de plus en plus nombreuses au cours du recuit. La figure III.18 montre que des îlots plats apparaissent au cours du recuit, ce qui est en bon accord avec les résultats de diffraction des rayons X.

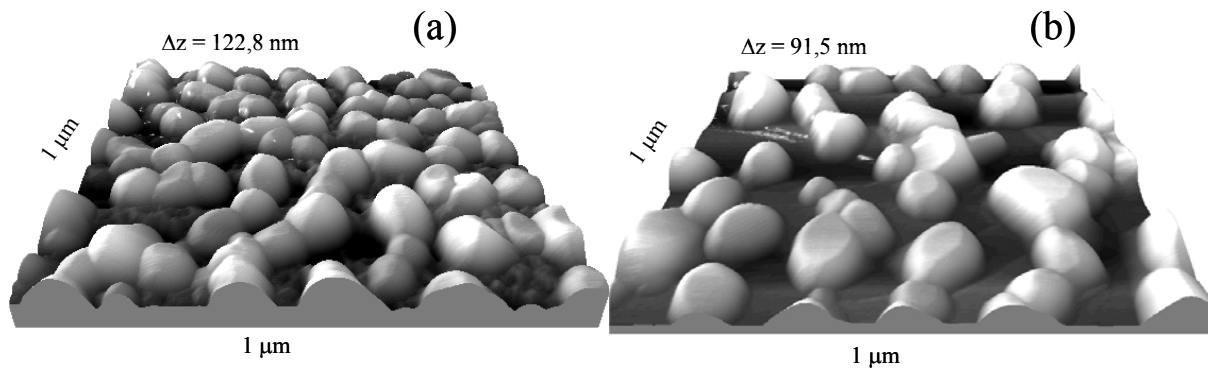


Figure III.18 : (a) figure III.14(a) et (b) figure III.14(e) en vue 3D révélant la morphologie des îlots. Des grains plats apparaissent plus nombreux après 48h à 1000°C.

### 2.3. Conclusion

Un traitement thermique post-dépôt permet de transformer une couche polycristalline en une couche épitaxiée. L'orientation cristallographique selon les plans denses d'abord, et l'épitaxie ensuite sont le fruit d'une croissance granulaire compétitive gouvernée par l'énergie d'interface. Les couches de zircone cubique déposées sur des substrats de saphir et de magnésite orientés selon leur axe *c* prennent deux orientations principales : (111) et (002). La compétition entre ces différentes orientations est probablement dirigée en partie par la concordance des réseaux cristallins à l'interface (*cf.* paragraphe 3 de ce chapitre). Cependant, il a été observé par ailleurs une texturation selon ces mêmes plans sur des substrats amorphes [194]. Des études effectuées sur d'autres oxydes [195] conforte le fait que les oxydes déposés sur une surface et traités thermiquement semblent se texturer toujours selon les plans denses. D'autre part, l'orientation cristalline des grains semble diriger leur morphologie. Les grains orientés (002) apparaissent plats tandis que ceux orientés (111) apparaissent bombés. Les premiers maximisent l'interface avec le substrat, tandis que les seconds la minimisent.

## 3. Influence de la rugosité du substrat [290]

Dans cette étude, deux substrats de saphir taillés parallèlement aux plans (0001) et "polis miroir" ont été employés. Le premier a été recuit 1h à 1700°C afin de relaxer les microdéformations résiduelles dues à la taille du monocristal. Le second a été délibérément poli grossièrement en vue de détruire l'état de surface du monocristal. Il a été recuit brièvement pendant 15 minutes à 1500°C afin de relaxer les microdéformations. Ce recuit est

volontairement court afin de conserver une grande rugosité de surface. La figure III.19 montre une image AFM de la surface de ce substrat.

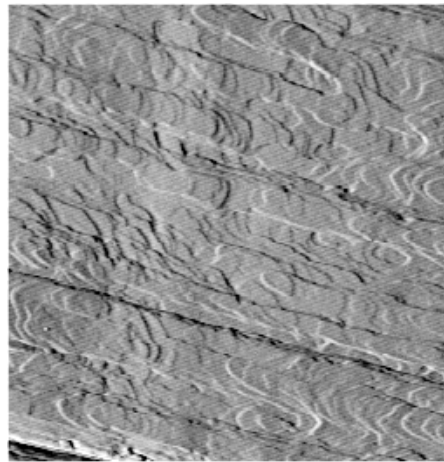


Figure III.19 : image AFM de 2,5  $\mu\text{m}$  de côté montrant le substrat rugueux après recuit.

Un film précurseur de YSZ a été déposé par trempé avec un sol de concentration  $C = 0,05$  mol/L sur chaque substrat. L'épaisseur du film a été mesurée par réflectométrie des rayons X après calcination de 1h à  $600^\circ\text{C}$ . Les courbes de réflectométrie correspondantes sont montrées en figure III.20. Les couches polycristallines ont une épaisseur moyenne d'environ 5 nm, ce qui est en très bon accord avec les études précédentes menées par P. Lenormand (*cf.* chap. 1). Enfin, les couches subissent toutes les deux un recuit de  $1500^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes. Dans la suite de ce paragraphe, nous noterons *échantillon 1* celui correspondant au substrat lisse et *échantillon 2* celui obtenu avec le substrat rugueux.

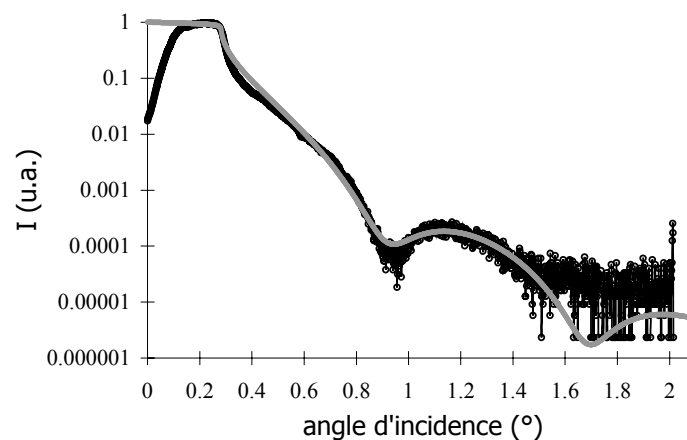


Figure III.20 : courbe de réflectométrie des rayons X de la couche YSZ calcinée 1h à  $600^\circ\text{C}$  déposée sur le substrat lisse. Les cercles noirs représentent les points expérimentaux et le tracé gris représente la simulation. Le résultat de la simulation donne une épaisseur moyenne de 5,3 nm.

### 3.1. Influence de la rugosité du substrat sur la morphologie

La figure III.21 montre les images AFM des couches après recuit à 1500°C durant une heure. Les couches sont nanostructurées, constituées d'îlots de dimensions nanométriques. Deux microstructures drastiquement différentes sont observées.

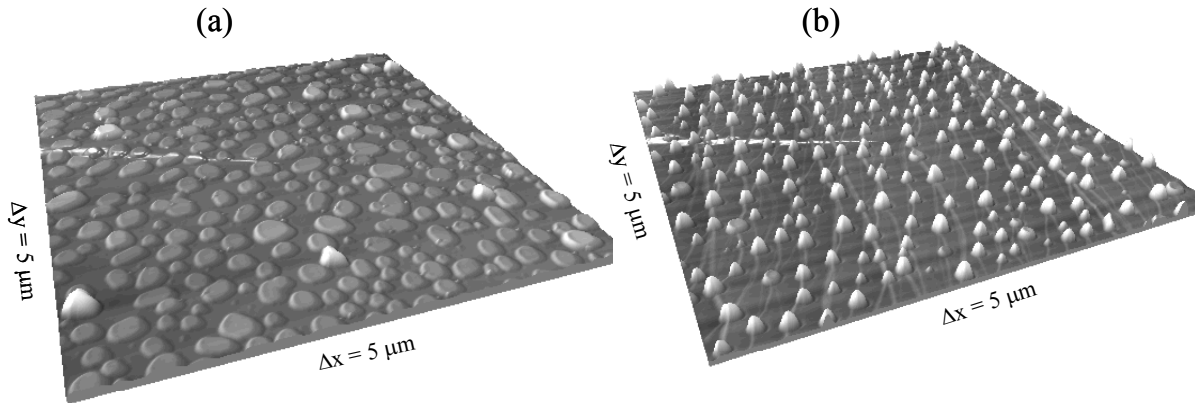


Figure III.21 : images AFM en vue 3D de la couche YSZ nanostructurée (a) déposée sur le substrat de surface lisse ( $\Delta z = 93,7$  nm) et (b) sur le substrat rugueux ( $\Delta z = 118,2$  nm). Pour plus de clarté, l'échelle en z est exagérée d'un facteur 2 par rapport aux deux autres dimensions pour les deux images.

Sur le substrat lisse, la couche est composée d'îlots plats de 150 nm de diamètre environ et de 15 nm de hauteur environ (figure III.21(a)). Sur le substrat rugueux, la couche est constituée essentiellement d'îlots en forme de dôme de diamètre inférieur à 100 nm à la base et de hauteur de 80 nm environ (figure III.21(a)). Notons qu'il reste cependant quelques îlots plats. Les îlots plats apparaissent dix fois plus larges que haut tandis que les îlots en forme de dôme ont une hauteur presque égale à leur diamètre. Les îlots qui ont crû sur le substrat lisse semblent maximiser l'interface substrat – couche (croissance dans le plan) tandis que les îlots qui ont crû sur le substrat rugueux semblent minimiser cette interface. L'augmentation de la rugosité de surface d'un substrat monocristallin peut être considérée comme une augmentation de l'énergie de surface du monocristal. En effet, le polissage grossier a entraîné l'introduction de défauts cristallins de surface comme de nombreuses marches de hauteur atomique (*cf.* figure III.19). Une surface contenant de nombreuses marches atomiques a une énergie plus importante qu'une surface qui n'en contient pas [291]. Ici, la rugosité du substrat semble gêner la croissance dans le plan. D'autre part, ces résultats sont en accord avec des simulations numériques récentes basées sur un modèle énergétique qui tendent à démontrer que les îlots grossissent plus en hauteur sur un substrat contenant des défauts que sur un substrat monocristallin "parfait" [292].

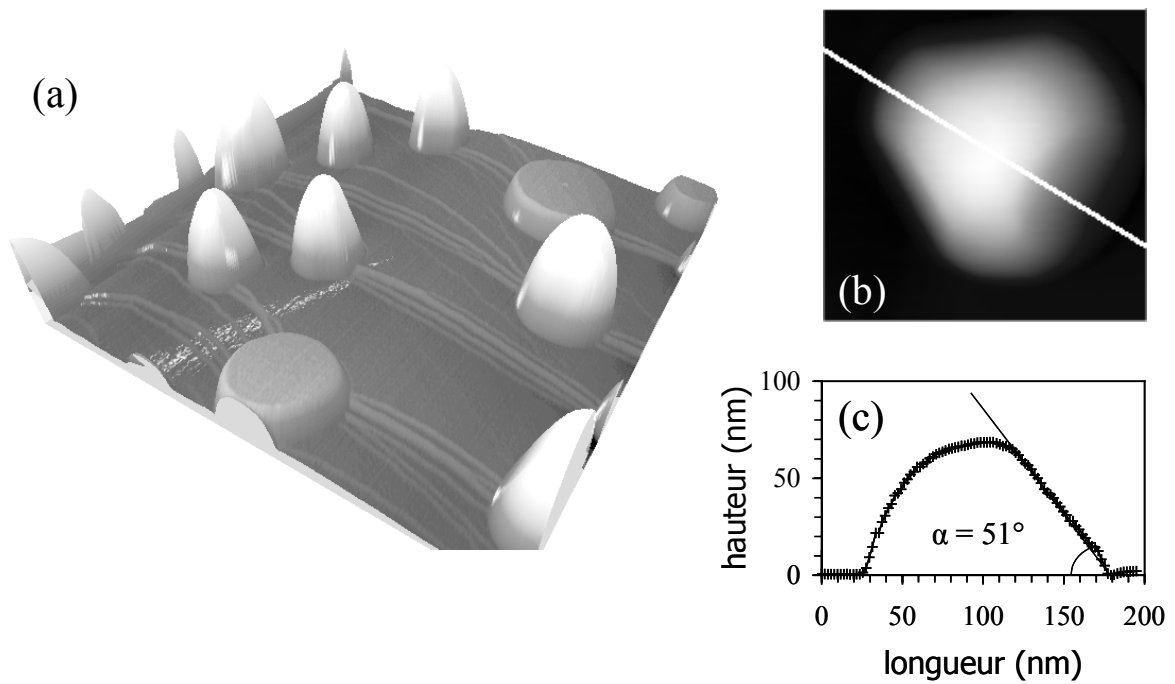


Figure III.22 : (a) image AFM de haute résolution en vue 3D de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  de la couche déposée sur le substrat rugueux ( $\Delta z = 91,1 \text{ nm}$ ). L'échelle en z est exagérée d'un facteur 3 pour accentuer la différence de morphologie entre les 2 types d'îlots. (b) Image AFM de 200 nm de côté montrant un îlot bombé et (c) profil correspondant à la droite sur l'image. L'îlot dévoile une facette inclinée à  $51^\circ$  de l'interface. Cette facette est certainement une facette (001).

Une image AFM de la couche nanostructurée sur le substrat rugueux est montrée en figure III.22(a). Elle rend compte des deux morphologies d'îlots de manière plus précise. Notons que les quelques îlots plats visibles sur ce substrat ont un diamètre plus petit que les îlots plats observés sur le substrat lisse. Leur croissance a certainement été modérée par la grande rugosité de surface.

D'autre part, nous avons vu dans le paragraphe précédent et à l'aide des études antérieures que les grains de zirconie qui grossissent dans le plan de l'interface et qui présentent finalement une surface supérieure plane sont orientés selon les plans (002). Et les grains qui grossissent selon la normale à l'interface et qui présentent finalement une forme de dôme sont orientés selon les plans (111) [96, 138]. L'image AFM de la figure III.22(b) montre un îlot en forme de dôme. Cet îlot exhibe trois facettes sur ses côtés, ce qui est rencontré chez plusieurs îlots de ce type. Un profil effectué à travers cette facette indique que cette dernière est inclinée à  $51^\circ$  de l'interface (figure III.22(c)). Ces trois surfaces planes



correspondent certainement à des facettes (001), ce qui est en accord avec le fait que ces îlots sont orientés selon les plans (111) [293].

### 3.2. Influence sur l'orientation selon la normale au plan

Chaque échantillon a été étudié en diffraction des rayons X par cartographie du réseau réciproque autour des nœuds (111) et (002) de la zirconne. Les cartes sont montrées en figure III.23. Sur la première carte qui correspond à l'échantillon 1 seul le nœud (002) de la zirconne cubique apparaît. Il est centré sur l'axe  $Q_x = 0$  (cf. figure III.23(a)). La couche est orientée selon les plans (002). Les îlots plats sont orientés  $(002)_{\text{YSZ}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Sur la seconde carte qui correspond à l'échantillon 2 on observe les nœuds  $(111)_{\text{YSZ}}$  et  $(002)_{\text{YSZ}}$  (cf. figure III.23(b)). Les îlots en forme de dôme orientés selon les plans (111) sont à l'origine de cette seconde tache de diffraction. Le nœud (002) est dû aux îlots plats résiduels. En effet, comme nous l'avons mentionné au dessus, l'échantillon 2 n'est pas constitué à 100% d'îlots en forme de dôme. De nombreuses zones de l'échantillon 2 ont été explorées et la figure III.24 montre une des zones observées les plus riches en îlots plats.

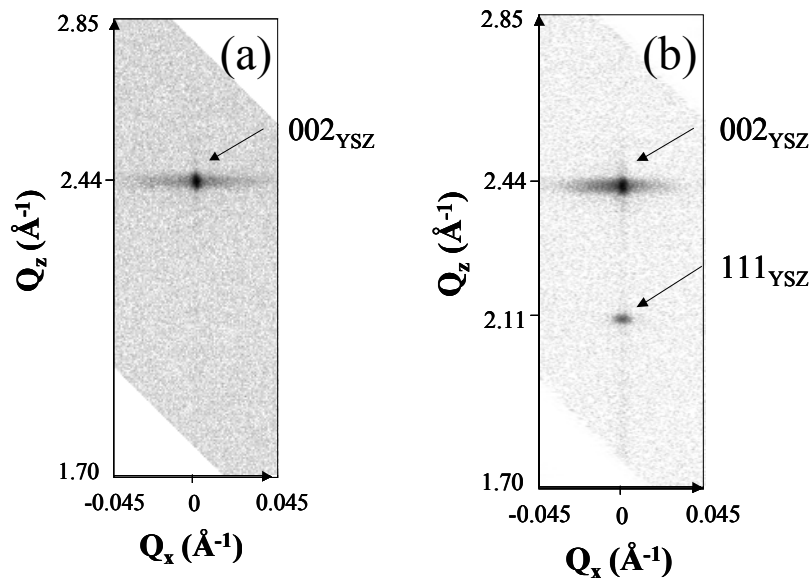


Figure III.23 : cartes du réseau réciproque enregistrées autour des nœuds (111) et (002) (a) sur l'échantillon 1 et (b) sur l'échantillon 2.

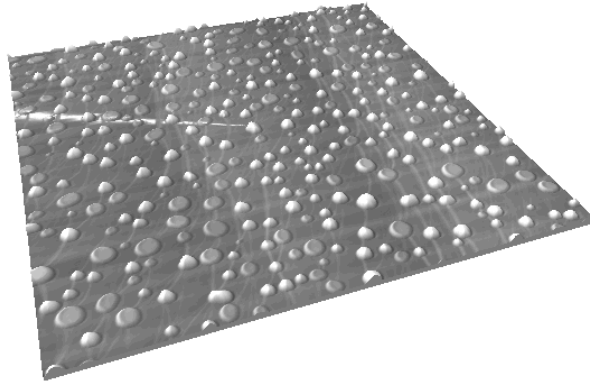


Figure III.24 : image AFM de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  en vue 3D de l'échantillon 2 montrant une zone riche en îlots plats. L'échelle en z n'a pas été exagérée par rapport aux deux autres dimensions.

La quantité relative d'îlots orientés selon les plans (111) a pu être estimée par diffraction en comparant les intensités intégrées des raies (002) sur les deux échantillons. Les intensités intégrées des raies (002) pour l'échantillon 1 et 2 sont dans un rapport 100/35. La quantité d'îlots orientés selon les plans (111) sur l'échantillon 2 a pu être estimée à 65% en volume. Le volume moyen d'un îlot en forme de dôme étant estimé à environ la moitié de celui d'un îlot plat, la quantité d'îlots orientés selon les plans (111) serait de 79% en nombre, ce qui est en bon accord avec l'ensemble des observations AFM.

### 3.3. Orientation dans le plan

Les relations d'épitaxie sont complétées ici par l'étude des orientations dans le plan pour chaque type d'îlots. Les orientations dans le plan des îlots plats, orientés  $(002)_{\text{YSZ}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , sont mesurées à l'aide de la diffraction des plans asymétriques  $\{204\}_{\text{YSZ}}$ . Les plans équivalents  $(204)$ ,  $(024)$ ,  $(\bar{2}04)$  et  $(0\bar{2}4)$  ont été amenés en conditions de diffraction par rotation autour de la direction  $[001]_{\text{YSZ}}$  avec une périodicité de  $90^\circ$ . La figure III.25(a) montre l'intensité diffractée par ces plans  $\{204\}$  qui est tracée en fonction de l'angle d'azimut  $\phi$ . Ce type de mesure est appelé un  $\phi$ -scan. L'angle  $\phi = 0$  correspond à la direction normale à  $[100]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . La périodicité apparente mesurée est de  $30^\circ$ , ce qui peut être expliqué par un accord cristallin à travers l'interface selon les directions  $[100]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $[110]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $[010]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  et leur direction normale dans le plan. La symétrie d'ordre 3 de cette surface (périodicité de  $120^\circ$ ), combinée avec la périodicité de  $90^\circ$  des plans asymétriques  $\{204\}$  de la zircone donne lieu à une périodicité apparente de  $30^\circ$ .

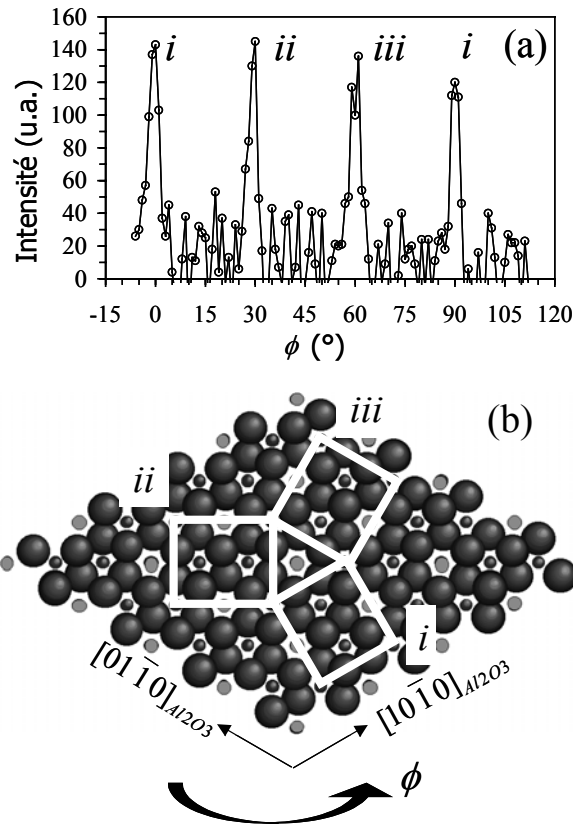


Figure III.25 : (a)  $\phi$ -scan et (b) représentation schématisée des orientations dans le plan des îlots plats orientés selon les plans (002) par rapport à l'interface. Les carrés blancs représentent la projection d'une maille cristallographique du plan (002) de la zircone cubique, à l'échelle par rapport à la structure de surface (0001) du saphir. Le coin de chaque carré blanc correspond à un cation  $Zr^{4+}$  positionné sur le site le plus probable de la surface (0001)<sub>Al2O3</sub> [294].

Les relations d'épitaxie sont schématisées dans la figure III.25(b) en prenant en compte le site le plus probable de la surface (0001)<sub>Al2O3</sub> pour la position d'un cation métallique, qui semble être le centre des triangles d'oxygène [294]. Les relations d'épitaxie complètes peuvent être notées comme suit :

$$i \left\{ \begin{array}{l} (002)_{YSZ} // (0001)_{Al_2O_3} \\ [100]_{YSZ} // [\bar{1}\bar{1}0]_{Al_2O_3} \end{array} \right. , ii \left\{ \begin{array}{l} (002)_{YSZ} // (0001)_{Al_2O_3} \\ [100]_{YSZ} // [100]_{Al_2O_3} \end{array} \right. , iii \left\{ \begin{array}{l} (002)_{YSZ} // (0001)_{Al_2O_3} \\ [100]_{YSZ} // [010]_{Al_2O_3} \end{array} \right.$$

Ce résultat est en accord parfait avec les travaux de Lange effectués sur ce même système hétéroépitaxié [295]. Ces trois relations (*i*, *ii* et *iii*) sont équivalentes cristallographiquement et donc équivalentes en terme de désaccord paramétrique. En prenant en compte ces relations d'épitaxie, les îlots plats sont sujets à de grandes déformations d'interface, calculées par le

désaccord de paramètres de maille entre les deux réseaux cristallins de la manière suivante :  $\varepsilon = (a_s - a_c)/a_c$ , où  $a_s$  et  $a_c$  sont respectivement les paramètres de maille du substrat et de la couche.  $\varepsilon_a = -7,5\%$  dans la direction a de la zircone (compression) et  $\varepsilon_b = 6,8\%$  dans la direction b (tension). En prenant en compte la divergence axiale du faisceau incident ( $\sim 1^\circ$ ), la désorientation dans le plan autour de chaque position est égale à environ  $2^\circ$ .

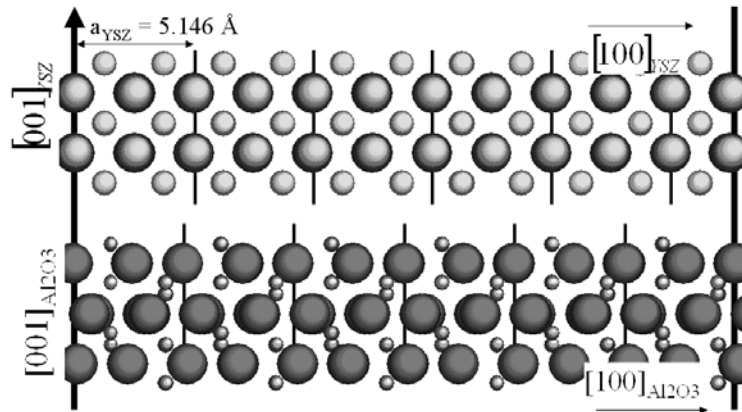


Figure III.26 : épitaxie par accommodation de domaines. Représentation structurale d'un demi domaine de coïncidence dans la direction  $[100]_{Al_2O_3}$ .

Dans les systèmes à grands désaccords de paramètres de maille, l'épitaxie des couches minces est possible par accommodation de domaines, où il y a coïncidence de réseau pour des multiples de paramètre de maille [296, 297]. Le désaccord de réseau peut alors s'écrire  $\varepsilon_r = (ma_s - na_c)/ma_s$ , où  $m$  et  $n$  sont des entiers naturels. La figure III.26 montre un domaine de coïncidence entre  $(002)_{YSZ}$  et  $(0001)_{Al_2O_3}$  dans la direction  $[100]_{Al_2O_3}$  où le film est normalement en compression. La périodicité du réseau cristallin dans la direction considérée est  $a/2 = 2,573 \text{ \AA}$  pour YSZ et  $a = 4,76 \text{ \AA}$  pour l'alumine. Une bonne coïncidence apparaît lorsque la longueur atteint les valeurs suivantes :  $11a_{YSZ}/2$  et  $6a_{Al_2O_3}$ . Dans la plupart des cas, il existe un écart à la coïncidence parfaite qui est considéré comme étant une déformation résiduelle. Dans le cas présenté ci-dessus, la déformation résiduelle est proche de 0,9%. Une meilleure accommodation peut aussi se manifester par l'insertion périodique d'un domaine de longueur légèrement différente de ces voisins dans le réseau [297].

L'orientation dans le plan des îlots en forme de dôme orientés selon les plans (111) par rapport à l'interface est observée avec les plans asymétriques  $\{331\}_{YSZ}$ . La diffraction de ces plans  $\{331\}$  apparaît avec une périodicité de  $120^\circ$  autour de la direction  $[111]_{YSZ}$ . L'intensité diffractée des plans  $\{331\}$  en fonction de  $\phi$  est reportée sur la figure III.27(a). Un seul pic est

observé, situé à  $\phi = 90^\circ$  correspondant à la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]_{Al_2O_3}$ . Donc une seule orientation dans le plan existe pour ce type d'îlots. Une représentation schématique de l'orientation de ces îlots dans le plan est reportée en figure III.27(b), toujours en tenant compte du site le plus probable pour le cation  $Zr^{4+}$ . Les relations d'épitaxie pour ces îlots peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$\begin{cases} (111)_{YSZ} // (0001)_{Al_2O_3} \\ [\bar{1}\bar{1}0]_{YSZ} // [100]_{Al_2O_3} \end{cases}$$

Ces résultats sont en accord avec la symétrie cristalline à l'interface. Les plans (0001) du saphir ainsi que les plans (111) de la zircone cubique admettent un axe de symétrie R3 (rotation d'ordre 3). Cependant il n'apparaît pas d'accord paramétrique évident entre les deux réseaux cristallins, ce qui peut expliquer la large désorientation dans le plan autour de la position observée ( $\sim 20^\circ$ ).

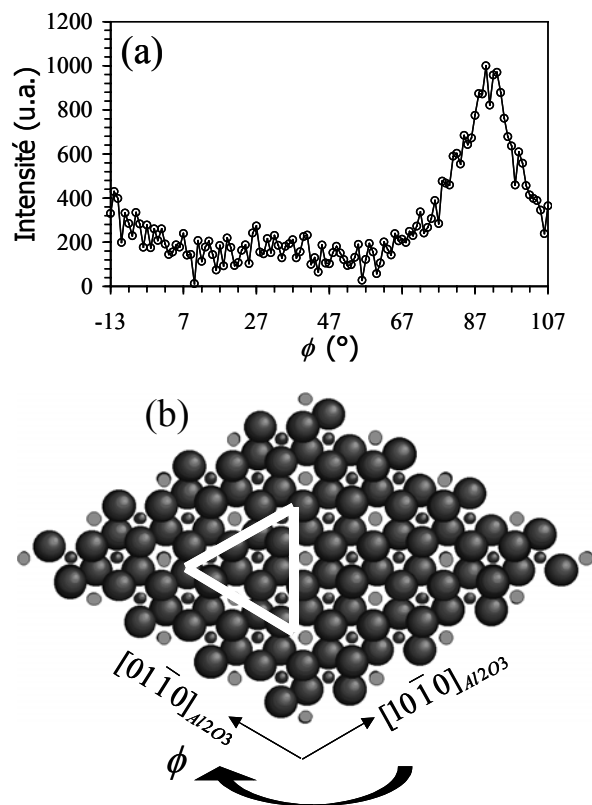


Figure III.27 : (a)  $\phi$ -scan et (b) représentation schématique de l'orientation dans le plan des îlots en forme de dôme orientés selon les plans (111) par rapport à l'interface. Le triangle blanc représente la projection d'une maille cristallographique selon les plans (111) de la zircone cubique, à l'échelle par rapport à la structure de surface (0001) du saphir.

### 3.4. Analyse quantitative de la microstructure

Rappelons que des informations microstructurales quantitatives telles que la forme, la taille, les distributions en taille ainsi que les déformations et la distribution des déformations peuvent être extraites à partir de l'analyse de la forme des distributions d'intensité diffractée. La modélisation de ces distributions d'intensité diffractée est développée au laboratoire par A. Boule et elle tient compte des effets de désordre cristallin induits par des défauts [207, 232, 298]. Les îlots épitaxiés en forme de dôme n'étant que rarement observés, les modèles développés concernent seulement la diffraction par des îlots plats.

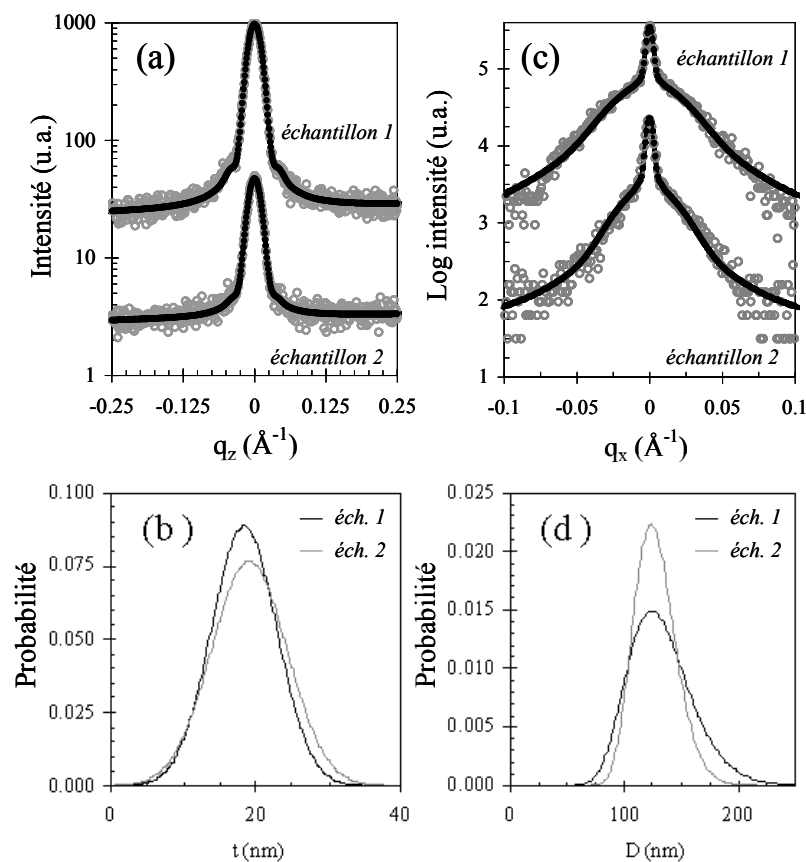


Figure III.28 : sections du réseau réciproque à travers le nœud (002) pour chaque échantillon et extraction des paramètres microstructuraux issus de la simulation des profils. (a) Sections  $Q_z$  et (b) distribution d'épaisseur des îlots plats. (c) Sections  $Q_x$  et (d) distribution de diamètre. Les distributions d'intensité diffractée sont représentées dans une échelle logarithmique et décalées l'une de l'autre verticalement pour plus de clarté.

Des sections des nœuds  $(002)_{\text{YSZ}}$  dans l'espace réciproque ont été extraites des cartes présentées en figure III.23 pour chaque échantillon. Les sections selon la normale à l'interface (*i.e.* le long de  $Q_z$  à  $Q_x = 0$ ) sont reportées dans la figure III.28(a). Les profils expérimentaux

ont été décrits par le modèle intégrant une hauteur moyenne d'îlots de 18 et 19 nm pour l'échantillon 1 et 2 respectivement, avec une distribution de hauteur de  $\pm 5$  nm dans les deux cas. La distribution d'épaisseur des îlots est présentée en figure III.28(b). Il est curieux de remarquer que la hauteur de îlots plats est constante quelque soit le substrat. Ces résultats quantitatifs sont en bon accord avec les mesures effectuées en microscopie à force atomique et pourrait confirmer qu'il puisse exister une épaisseur critique lors de la croissance des îlots [138].

Les sections dans le plan de l'interface (*i.e.* selon  $Q_x$  à  $Q_z = 2,44 \text{ \AA}^{-1}$ ) sont montrées en figure III.28(c) avec le profil calculé. Ces profils montrent une distribution d'intensité particulière avec un pic de Bragg fin (partie cohérente) et un pic large (partie diffuse). La partie cohérente résulte de l'ordre cristallin à longue distance et atteste de la bonne qualité de la couche épitaxiée tandis que la partie diffuse provient de champs de déformation confinés [299]. Les résultats de la simulation des profils donnent un diamètre moyen des îlots plats de l'échantillon 1 et 2 de 127 nm et 125 nm respectivement. La distribution des diamètres pour chaque échantillon est montrée dans la figure III.28(d). Bien que les dimensions moyennes dans le plan soient quasiment égales, la distribution du diamètre est plus resserrée dans le cas de l'échantillon 2 que dans le 1. Autrement dit, la probabilité de trouver un îlot large dans l'échantillon 2 est plus faible que dans le 1, ce qui est en bon accord avec les observations AFM.

Les champs de déformation sont confinés latéralement dans des régions de dimension comparable à l'épaisseur moyenne des îlots plats. Dans ce cas, ces champs de déformation pourraient être induits par les dislocations d'accommodation des réseaux cristallins [300]. La quantité de désordre cristallin, correspondant à un déplacement atomique moyen autour du défaut, est plus faible dans l'échantillon 2 (0,16 Å) que dans le 1 (0,83 Å). La faible qualité cristalline du substrat rugueux semblerait gêner la nucléation de dislocations d'accommodation de l'interface. Nous pensons que la grande énergie d'interface est diminuée ici par un autre mécanisme, qui est celui de la croissance d'îlots ayant une interface réduite avec le substrat, *i.e.* les îlots en forme de dôme orientés selon les plans (111).

## 4. Conclusion

Des couches minces d'oxydes sont élaborées à partir de la voie sol-gel. Des traitements thermiques post-dépôt à haute température induisent concomitamment la mise en îlots de la couche avec une morphologie spécifique en fonction de l'orientation cristalline et l'épitaxie sur des substrats monocristallins par croissance sélective. Quel que soit le substrat utilisé, une couche de zircone s'oriente toujours selon les plans denses de bas indices. La compétition entre ces orientations menant à l'épitaxie est gouvernée par l'énergie d'interface.

L'énergie d'interface est complexe, fonction probablement de la concordance des structures et du désaccord de paramètre de maille. Les cristaux orientés selon les plans (002) qui croissent dans le plan sont favorisés dans chacun des cas. La structure de surface de saphir taillée parallèlement aux plans (0001) est celle qui se rapproche le plus de celle de l'orientation (111) de la zircone, de par leur symétrie  $R3$ . Malgré cela, le désaccord de paramètre de maille est plus favorable dans le cas de l'orientation (002) et c'est cette orientation qui est privilégiée. Cependant, l'énergie d'interface est probablement fonction également de l'énergie de chacune des deux faces. Dans des conditions d'élaboration favorables (*i.e.* pour une épaisseur initiale inférieure à l'épaisseur critique [138]), une modification de l'énergie de surface du même substrat par un polissage rugueux permet de favoriser les cristaux en forme de dôme orientés selon les plans (111) qui croissent en hauteur.

Par ailleurs, un traitement thermique post-dépôt conduit dans tous les cas à la formation d'îlots nanométriques épitaxiés. Ce processus thermiquement activé peut être exploité de manière à élaborer des nanostructures organisées sur des substrats pré-structurées, en particulier sur des surfaces vicinales.





## Chapitre IV – Couches déposées sur des surfaces vicinales

Dans ce dernier chapitre, nous verrons en premier lieu que des instabilités morphologiques dans le cas de surfaces vicinales d'un substrat monocristallin peuvent mener à des surfaces nanostructurées ordonnées à "longue distance". Nous présenterons deux nanostructures différentes en fonction de la taille moyenne ( $D$ ) des îlots créés par rapport à la largeur des terrasses ( $L$ ) :  $D \geq L$  dans un premier temps et  $D \leq L$  dans un second temps.

### 1. Surfaces vicinales

Comme nous l'avons déjà dit dans le premier chapitre, les surfaces vicinales sont de plus en plus employées pour la croissance ordonnée de couches nanométriques fonctionnelles. Elles présentent l'avantage d'être instables morphologiquement, ce qui peut conduire à des surfaces nanostructurées périodiquement. Nous allons définir les meilleures conditions (directions de taille, température de traitement) pour obtenir des surfaces ordonnées à longue distance dans le but de diriger ultérieurement la croissance des couches nanostructurées.

#### 1.1. Quelques instabilités morphologiques

La morphologie d'une surface monocristalline, est le résultat d'une compétition entre plusieurs énergies (élastiques et thermodynamiques). Elle est dépendante de la température de traitement. Au dessus d'une certaine température dite de transition rugueuse, il apparaît des modifications de morphologie par diffusion atomique (*e.g.* facettes, création de marches atomiques,...) [301]. Dans les paragraphes qui vont suivre, nous allons supposer que les surfaces observées ont été figées dans l'état où elles résidaient à plus haute température.

Nous avons observé des rugosités apparentes exagérées pour différentes surfaces monocristallines sans désorientation *a priori*, lors de traitements à des températures intermédiaires d'environ 1000°C. La figure IV.1 présente deux exemples pour lesquels une rugosité exagérée a été observée. Les amplitudes mesurées selon l'axe  $z$  sur ces surfaces monocristallines après dépôt sont de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. On observe

un creux d'une profondeur de 200 nm sur un substrat monocristallin de magnésie taillé parallèlement aux plans (001), recouvert d'une couche d'épaisseur initiale de 25 nm et ayant subi un traitement thermique à 1000°C pendant 12h (cf. figure IV.1(a)). L'autre exemple concerne un substrat d'alumine  $\alpha$  taillé selon les plans (0001) qui a été traité 1h à 1000°C après le dépôt d'une couche très mince de 3 nm d'épaisseur initiale. Une image AFM obtenue sur une grande zone de balayage (90×90  $\mu\text{m}$ ) révèle de profondes cavités (cf. figure IV.1(b)), qui peuvent atteindre un micromètre. Des observations plus fines montrent une surface rugueuse constituée de terrasses, probablement orientées selon les plans (0001) encastrées les unes dans les autres. De nombreuses marches sont observées, elles semblent suivre les directions cristallographiques de bas indices, puisque le bord des marches révèle la géométrie hexagonale de la structure des plans (0001) de l'alumine  $\alpha$ .

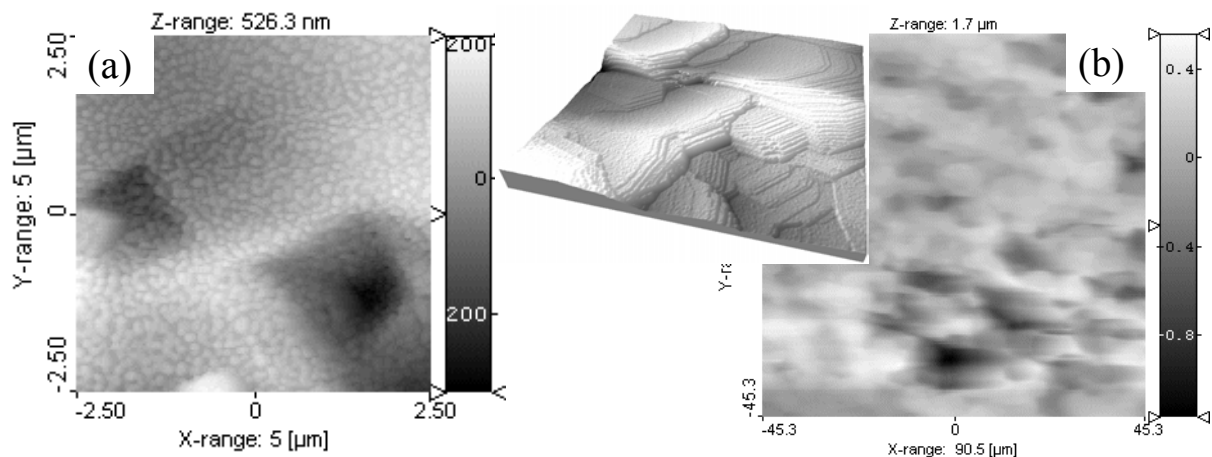


Figure IV.1 : Images AFM montrant deux exemples de rugosités de surface "exagérées". (a) Image de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  montrant l'exemple d'une surface  $(001)_{\text{MgO}}$  traitée durant 12h à 1000°C après le dépôt d'une couche de zircone d'épaisseur initiale 25 nm environ. (b) Image d'une large zone de  $90 \times 90 \mu\text{m}^2$  montrant l'exemple d'une surface  $(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  *a priori* sans désorientation et traitée 1h à 1000°C après le dépôt d'une couche mince de zircone d'épaisseur initiale de 3 nm environ. Insert : vue en 3D d'une zone de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  ( $z_{\text{max}} = 201 \text{ nm}$ ).

De telles rugosités n'ont été observées que très rarement et seulement sur des surfaces monocristallines n'ayant pas, *a priori*, de désorientation selon le plan de taille. Une diffusion atomique se manifeste au dessus d'une certaine température pouvant mener à des morphologies de surface insolites. Nous allons voir que dans le cas de surfaces vicinales, la diffusion peut conduire à un réseau de marches ordonnées dans certaines conditions.

Pour des surfaces vicinales d'oxydes (*cf.* définition au chapitre 1), il a été montré que la microstructure de surface après traitement dépend fortement de la direction cristallographique dans le plan selon laquelle est taillé le monocristal [79]. Pour des surfaces vicinales d'alumine  $\alpha$ , lorsque la taille n'est pas définie selon une direction cristallographique dense dans le plan, nous avons observé qu'il pouvait apparaître un réseau de marches désordonnées et ondulées. La figure IV.2(a) montre une surface d'alumine taillée selon les plans (0001) avec un angle de taille non nul, mais mal défini par rapport à une direction cristallographique de bas indices. L'image AFM dévoile de nombreuses marches ondulées. Ce type de microstructure a été observé pour plusieurs matériaux, *e.g.* MgO(001) [302]. La figure IV.2(b) montre quant à elle une surface d'alumine taillée selon les plans (0001) avec un angle de taille non nul et défini selon la direction [110]. Des marches quasi-rectilignes sont visibles. Le bord des marches suit la direction  $[\bar{1}10]$ . La surface (0001)<sub>Al2O3</sub> peut présenter un réseau de marches droites si la surface moyenne est taillée selon une direction simple.

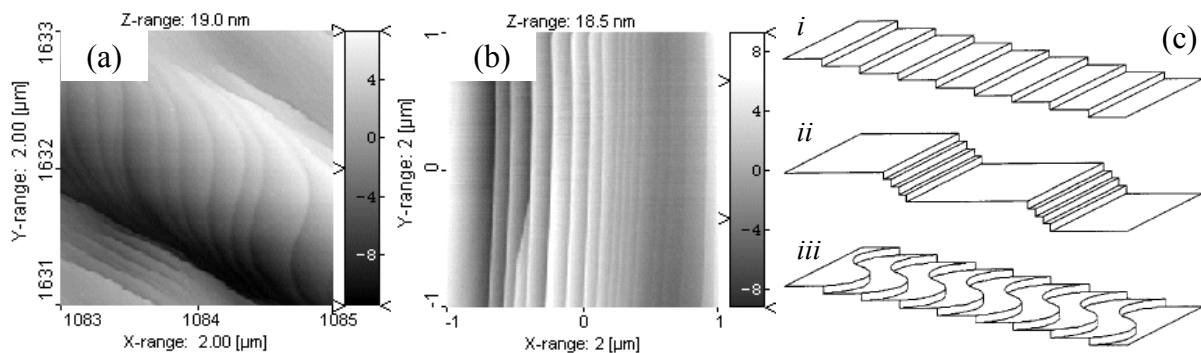


Figure IV.2 : Différentes configurations de marches d'une surface vicinale. (a) Surface d'alumine  $\alpha$  (0001) "mal" taillée par rapport à une direction dense. (b) Surface (0001) de l'alumine  $\alpha$  taillée le long de [110]. (c) Récapitulation schématique des différentes surfaces vicinales observées. *i* : surface contenant des marches de hauteur mono-atomique (élémentaires) régulièrement espacées, considérée comme une surface vicinale obtenue directement après la taille ; *ii* : surface vicinale comportant des paquets de marches élémentaires ; *iii* : surface vicinale comportant des marches élémentaires ondulées. Les schémas sont repris de l'article de Minoda suivant [70].

## 1.2. Formation des paquets de marches d'une surface vicinale

Une surface vicinale a plutôt tendance à augmenter la largeur de ses terrasses de basse énergie de surface. Par conséquent, les marches monoatomiques d'une telle surface peuvent se regrouper en paquets. Il est courant d'observer des marches élémentaires qui se regroupent pour former une marche de hauteur double énergétiquement plus favorable. Ce processus

mène à des surfaces dites auto-similaires, où un simple changement d'échelle se produit (*cf.* chapitre 1, section 1.3.2). Le mécanisme de la formation de marches de hauteur multiple est présenté dans la figure IV.3 avec l'exemple de la surface (0001) de saphir. Deux marches de hauteur  $c$  se rejoignent pour en former une seule de hauteur  $2c$ . La minimisation de l'énergie de surface due à la suppression d'une marche entraîne le déplacement de la jonction dans le sens favorable, comme le montre l'insert de la figure IV.3 [80]. Ce phénomène (décrit comme un effet "fermeture éclair") est également visible sur la figure IV.2(b).

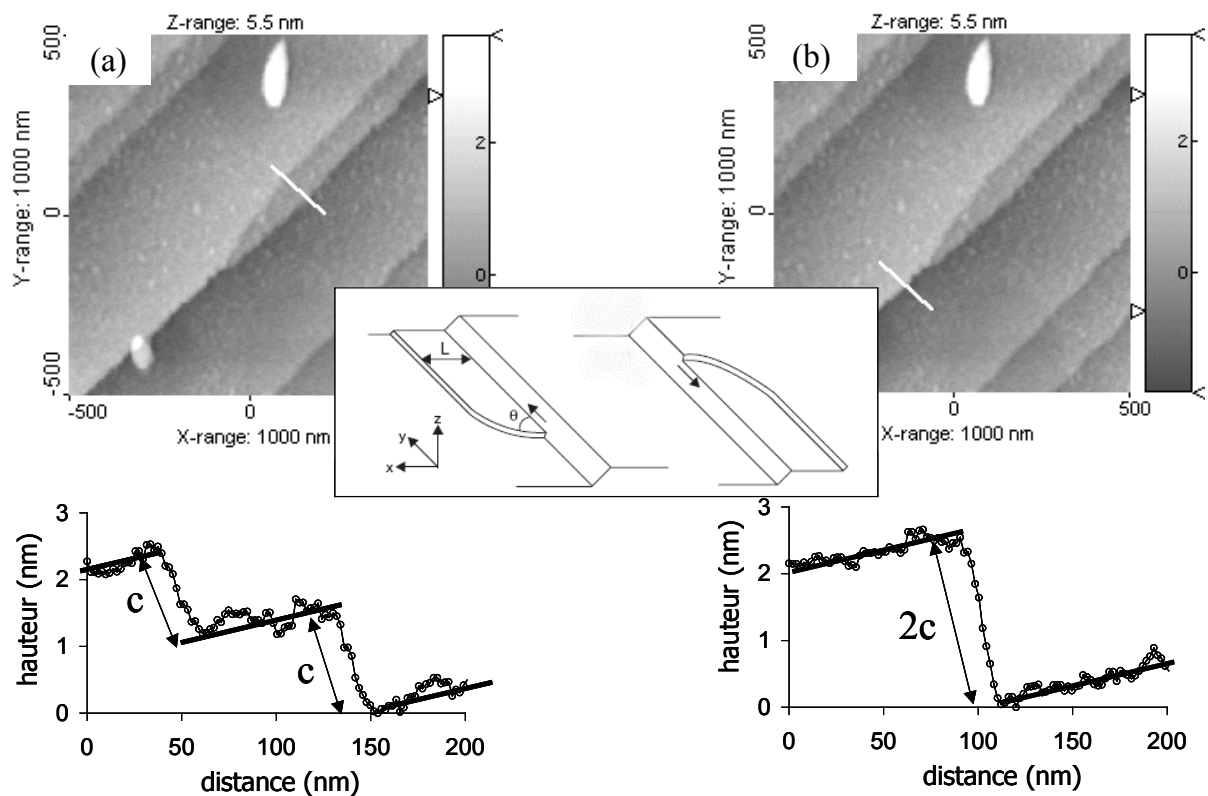


Figure IV.3 : Formation de marches de hauteur multiple. Images AFM d'une surface (0001)<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> traitée 1h à 1500°C montrant la formation d'une marche de hauteur  $2c$  avec les profils correspondants : (a) avant la jonction des deux marches de hauteur  $c$  et (b) après la jonction. Insert : représentation schématique de la formation de marches de hauteur multiple par déplacement de la jonction. Ce schéma est pris de l'article de Sudoh [80].

Principalement deux groupes ont étudié le phénomène de rassemblement des marches d'une surface vicinale de saphir taillée selon les plans (0001) en fonction de la température et de l'angle de taille : le groupe de Carter [303, 304] et le groupe de Pham Van [81, 305]. Ils indiquent que les marches élémentaires dans ce cas sont de hauteur  $c/6$  ( $\sim 0,22$  nm) correspondant à un plan anionique. La hauteur des paquets de marches formés par diffusion de surface grandit avec la température au-delà de  $\sim 1100^\circ\text{C}$  jusqu'à  $\sim 5$  nm. A partir d'une

certaine durée de traitement à haute température, Pham Van observe que le bord des marches s'aligne le long de la direction cristallographique dense la plus proche [81].

Par ailleurs, ce regroupement de marches peut apparaître périodiquement en partie à cause des interactions élastiques à longue distance [48]. Le passage de la microstructure (i) de la figure IV.2(c) à la microstructure (ii) de la même figure montre ce processus. Ainsi, quelques surfaces vicinales peuvent se facetter selon les conditions. Par exemple, une surface vicinale  $(111)_{Si}$  se facettera principalement par l'effet de reconstruction  $(7 \times 7)$  ou encore en présence d'un dépôt d'or [306]. Le cas des surfaces vicinales d'oxydes est beaucoup moins détaillé.

Dans le cas des surfaces vicinales de saphir taillées avec de grands angles par rapport aux plans  $(0001)$ , nous avons montré que le rassemblement des marches peut être périodique, ordonné à "longue distance" selon une direction. La figure IV.4(a) présente une image AFM d'une surface d'alumine  $\alpha$  taillée à  $5^\circ$  des plans  $(0001)$  et traitée durant 1h à  $1500^\circ\text{C}$ . La surface est composée de marches rectilignes de hauteur nanométrique ( $\sim 5$  nm), alignées le long de la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . La période moyenne mesurée de la structure de surface est de 160 nm environ dans ce cas, comme l'indique la première harmonique de la fonction d'auto-corrélation. Quatre harmoniques sont visibles à  $\sim n \times 160$  nm, où  $n$  est un entier naturel, démontrant que la surface est ordonnée à "longue distance" selon une dimension. Un amortissement du maximum de ces harmoniques ainsi qu'une augmentation de leur largeur montrent cependant qu'il existe une distribution en largeur du motif. Une vue détaillée de la surface présentée en figure IV.4(b) révèle la morphologie du motif en "monts et vallées". Des mesures de l'angle des facettes par rapport à la surface moyenne dévoilent que la surface est constituée de larges terrasses  $(0001)$  inclinées à  $5^\circ$  de la surface moyenne et des facettes plus fortement inclinées. Ces dernières facettes sont nécessairement constituées de marches atomiques avec des "micro-terrasses"  $(0001)$  comme le montre le schéma de la figure IV.4(c).

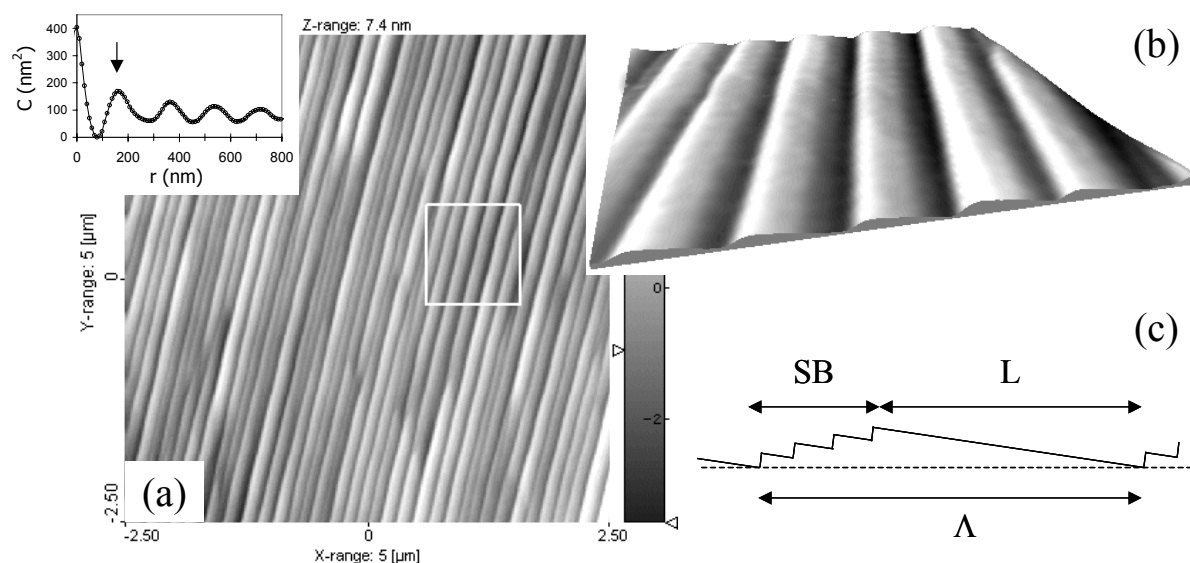


Figure IV.4 : (a) image AFM d'une surface d'alumine  $\alpha$  taillée à  $5^\circ$  des plans (0001) et traitée durant 1h à  $1500^\circ\text{C}$ . La surface comporte des marches rectilignes périodiquement espacées les unes des autres. Insert : fonction d'auto-corrélation mesurée perpendiculairement aux marches. La flèche indique la position de la première harmonique révélant la période du motif de surface. (b) Détail de la surface de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  en vue 3D correspondant au cadre blanc. L'échelle en z est exagérée d'un facteur 5 pour plus de clarté. (c) Représentation schématique de la surface observée avec ses grandeurs caractéristiques. L est la largeur des terrasses, SB la largeur des paquets de marches et  $\Lambda$  la période du motif.

### 1.3. Surfaces vicinales nanostructurées utilisées

Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons trois substrats différents que nous allons décrire en détail dans ce paragraphe. Le premier est un substrat d'alumine  $\alpha$  taillé selon les plans (0001) sans désorientation, utilisé comme substrat de "référence" (substrat A). Le second et le troisième sont respectivement des substrats d'alumine  $\alpha$  taillés à  $5^\circ$  et  $10^\circ$  des plans (0001) le long de la direction  $[110]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (substrats B et C, respectivement). Les substrats ont été traités durant 1h à  $1500^\circ\text{C}$  dans le but de nettoyer la surface et de provoquer la nanostructuration des surfaces vicinales par la formation de paquets de marches.

Le traitement thermique à haute température apporté à un oxyde monocristallin permet en outre de libérer les microdéformations et ainsi d'améliorer l'arrangement atomique au sein du monocristal. Afin de montrer l'effet d'un tel traitement sur la densité de défauts au sein d'un monocristal d'alumine  $\alpha$  taillé selon les plans (0001), nous avons fait diffracter les plans symétriques (0006) en faisant varier légèrement l'angle d'incidence autour de leur position de

Bragg avant et après traitement thermique à 1500°C. On peut sommer pour chaque angle d'incidence toute l'intensité diffractée. Une telle mesure est appelée usuellement une « rocking curve ». La distribution de l'intensité diffractée par les plans (0006)<sub>Al2O3</sub> est représentée dans la figure IV.5 en fonction de l'angle d'incidence, avant et après traitement thermique à 1500°C. La largeur à mi-hauteur de la distribution a été divisée par 3 après traitement thermique (Fwhm = 0,009° avant et 0,003° après). Le traitement thermique a donc permis de réduire la mosaïcité du monocristal.

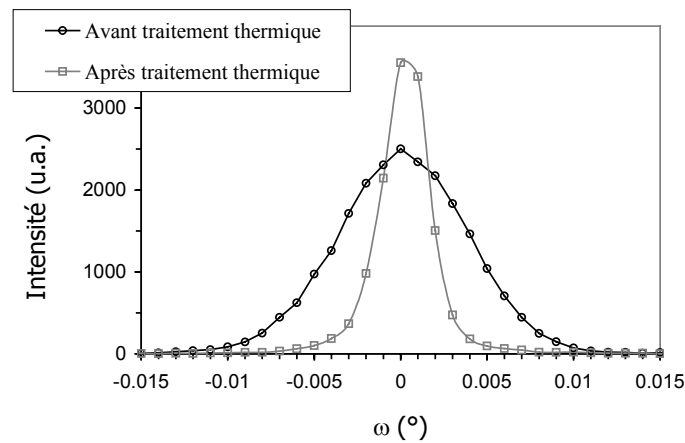


Figure IV.5 : distribution d'intensité diffractée par les plans (0006)<sub>Al2O3</sub> en fonction de l'angle d'incidence, avant et après traitement thermique à 1500°C.

Les surfaces des substrats B et C sont présentées en figure IV.6(a-b). Elles montrent des rangées de marches droites régulièrement espacées les unes des autres. Les nanostructures de surface obtenues sont similaires à celle exposée en figure IV.4. Les surfaces sont ordonnées selon une dimension. Les fonctions d'auto-corrélation révèlent un ordre à "longue distance" (3 harmoniques quasi sans amortissement) avec une période de 60 nm pour le substrat B et 75 nm pour le substrat C environ. Les profils topographiques montrent une morphologie en "monts et vallées" comme ce qui a été décrit au paragraphe précédent. L'angle moyen des facettes est environ 12° et 5° pour B, et 13° et 10° pour C, par rapport à la surface moyenne. A partir de ces angles mesurés, il est possible de décrire ces surfaces. Les facettes à ~5° et ~10° de la surface moyenne respectivement sur le substrat B et C correspondent aux terrasses (0006). Les facettes à ~12° et ~13° de la surface moyenne respectivement pour B et C correspondent à une surface formée par les paquets de marches atomiques. Les marches sont probablement monoatomiques et régulièrement espacées les unes des autres puisque la surface locale apparaît plane. Les zones constituées de paquets de



marches monoatomiques (SB) décrivent donc en moyenne une facette (1,1,18) pour le substrat B et (1,1,13) pour le substrat C. Une représentation de la structure du motif de surface du substrat est montrée pour chaque cas dans la figure IV.6(c-d) en prenant en compte ces facettes.

Notons que la périodicité du motif, qui est régie en partie par les interactions élastiques à longue distance [48], est approximativement équivalente dans ces deux cas. Cette constatation a été reportée également pour d'autres substrats avec différents angles de taille, *e.g.* Si(111) [75]. Notons également que le rapport  $SB/\Lambda$  vaut environ 30% dans le cas du substrat B et 50% dans le cas du substrat C, ce qui aura une importance par la suite.

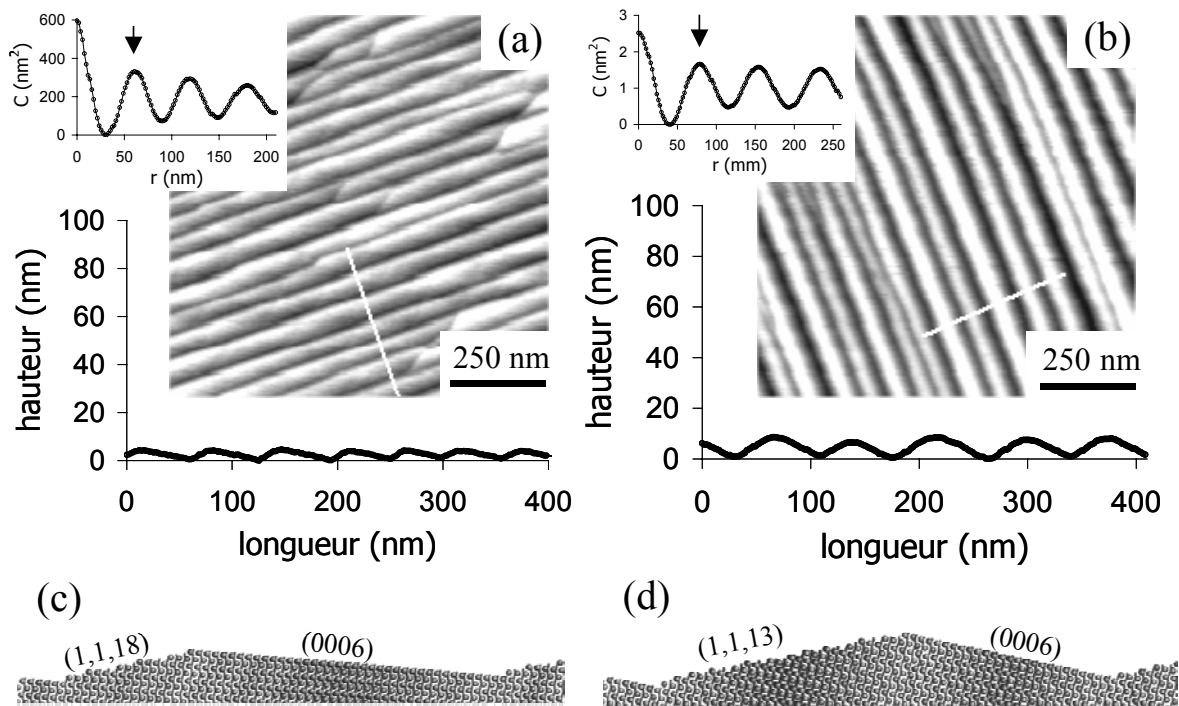


Figure IV.6 : morphologie et structure de surface des substrats B et C après traitement thermique à 1500°C. Images AFM de la surface (a) du substrat B taillé à 5° des plans (0001) et (b) du substrat C taillé à 10° des plans (0001), montrées avec le profil topographique en dessous de chaque image correspondant au trait blanc. Inserts : fonctions d'auto-corrélation mesurées dans la direction perpendiculaire aux marches. (c-d) Représentations de la structure de surface évaluée à partir des mesures d'angle des facettes sur les profils topographiques.

Les instabilités morphologiques des surfaces vicinales peuvent conduire à des nanostructures de surface ordonnées selon une dimension. Ces substrats "gabarits" sont intéressants et très employés pour ordonner la croissance de nanocristaux [64]. Nous présenterons deux cas différents en fonction de la taille relative des îlots ( $D$ ) par rapport à celle des terrasses ( $L$ ) :  $D \geq L$  (section 2) et  $D \leq L$  (section 3).

## 2. Influence des marches ordonnées : le cas $D \geq L$ [205, 307]

Afin d'obtenir des tailles d'îlots assez larges, nous élaborons des couches relativement épaisses à partir d'un sol ayant une assez forte concentration en précurseur (*i.e.*  $C = 0,15$  mol/L). Les couches sont déposées par trempé dans le sol précurseur sur les substrats A, B et C et sont traitées 1h à  $600^\circ\text{C}$  afin de cristalliser la zircone. L'épaisseur moyenne de telles couches après cette calcination est de 15 nm environ. Les couches sont enfin traitées thermiquement à plus haute température ( $1500^\circ\text{C}$  durant une heure) dans le but de favoriser une croissance importante menant à des îlots assez larges et d'atteindre l'épitaxie de ces îlots. Nous commencerons par examiner la morphologie de tels îlots avant de déterminer finement les orientations cristallographiques selon la normale aux plans  $(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Nous terminerons ce paragraphe par l'étude des orientations dans le plan et l'effet des marches sur la désorientation angulaire des cristaux pour chaque orientation dans le plan.

### 2.1. Morphologie des îlots

La microstructure typique d'une couche élaborée sous les conditions décrites précédemment est montrée dans la figure IV.7(a). La couche est constituée d'îlots larges dont la taille moyenne dans le plan est évaluée à  $\sim 250$  nm à partir de la fonction d'auto-corrélation de l'image AFM (figure IV.7(b)). Une forte distribution en taille peut être observée.

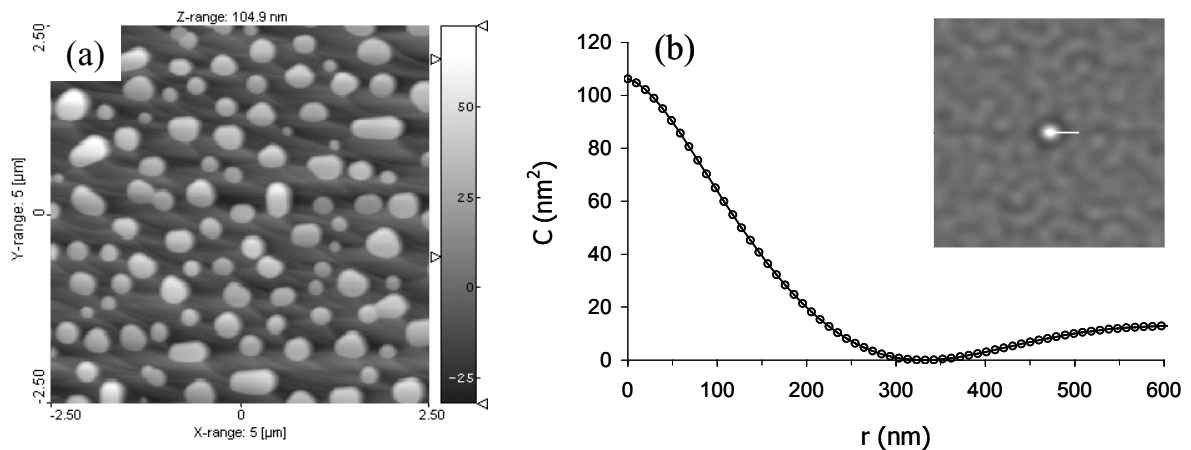


Figure IV.7 : (a) image AFM d'une couche élaborée à partir d'un sol de concentration  $C=0,15$  mol/L (déposée sur un substrat B) et traitée durant 1h à  $1500^\circ\text{C}$ . (b) Fonction d'auto-corrélation selon x issue de la fonction d'auto-corrélation bidimensionnelle (insert).

Les images AFM des trois couches nanostructurées déposées sur les trois substrats différents sont montrées dans la figure IV.8. Dans tous cas, les couches sont constituées d'îlots de  $\sim 40$  nm d'épaisseur. Les îlots sont plats et leur facette supérieure est inclinée d'un angle  $\alpha$  par rapport à la surface moyenne. La valeur de cet angle  $\alpha$  est approximativement égale à l'angle de taille du substrat monocristallin (*i.e.*  $\sim 5^\circ$  pour B et  $\sim 10^\circ$  pour C). Leur facette supérieure est donc approximativement parallèle aux plans (0001) du saphir. Les îlots ayant une face supérieure plane et parallèle aux plans de surface d'un substrat monocristallin sont orientés selon leurs plans (002) (*cf.* chapitre précédent). Les îlots semblent être orientés  $(002)_{\text{YSZ}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Cependant pour les substrats B et C, la valeur mesurée de l'angle des facettes supérieures des îlots est voisine de la valeur de l'angle de taille des substrats, mais en moyenne légèrement supérieure à cette dernière (*i.e.*  $\sim 5,9^\circ$  au lieu de  $5^\circ$  pour B et  $\sim 11,5^\circ$  au lieu de  $10^\circ$  pour C). Des mesures en diffraction des rayons X vont permettre d'établir les orientations précises de ces cristaux de zirconie orientés (002) par rapport aux plans  $(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Des cartes du réseau réciproque autour du nœud  $(002)_{\text{YSZ}}$  ont été réalisées dans ce but.

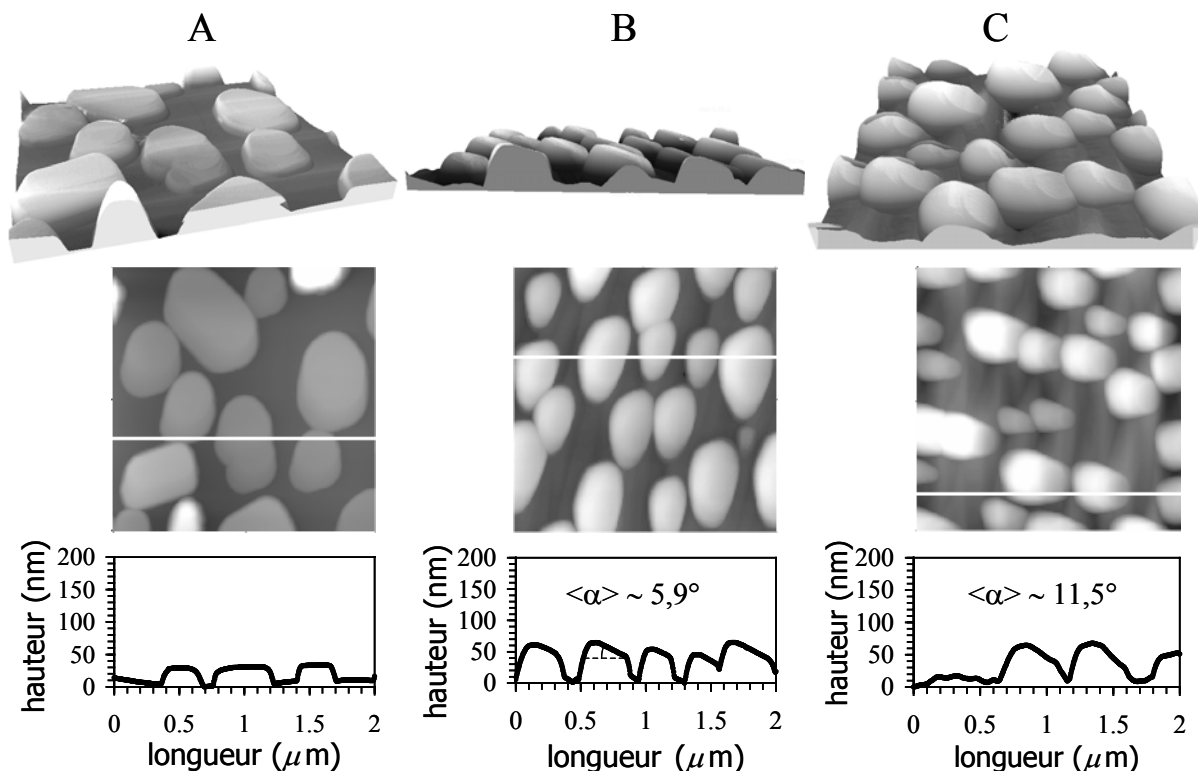


Figure IV.8 : Images AFM de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  des couches nanostructurées déposées sur chaque substrat (A, B et C) en vue 3D et en vue de dessus avec les profils topographiques correspondants. Les représentations en 3D sont exagérées d'un facteur 3 selon l'axe z. Les îlots sont plats et inclinés par rapport à la surface moyenne des substrats.

## 2.2. Orientation selon la normale au plan

Pour plus de clarté, on étendra le nom du substrat au nom de l'échantillon (A, B et C). Les expériences menées par diffraction des rayons X ne révèlent qu'une seule orientation des filots :  $(002)_{\text{YSZ}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . La carte du nœud  $(002)_{\text{YSZ}}$  de l'espace réciproque est reportée dans la figure IV.9 pour chaque échantillon.

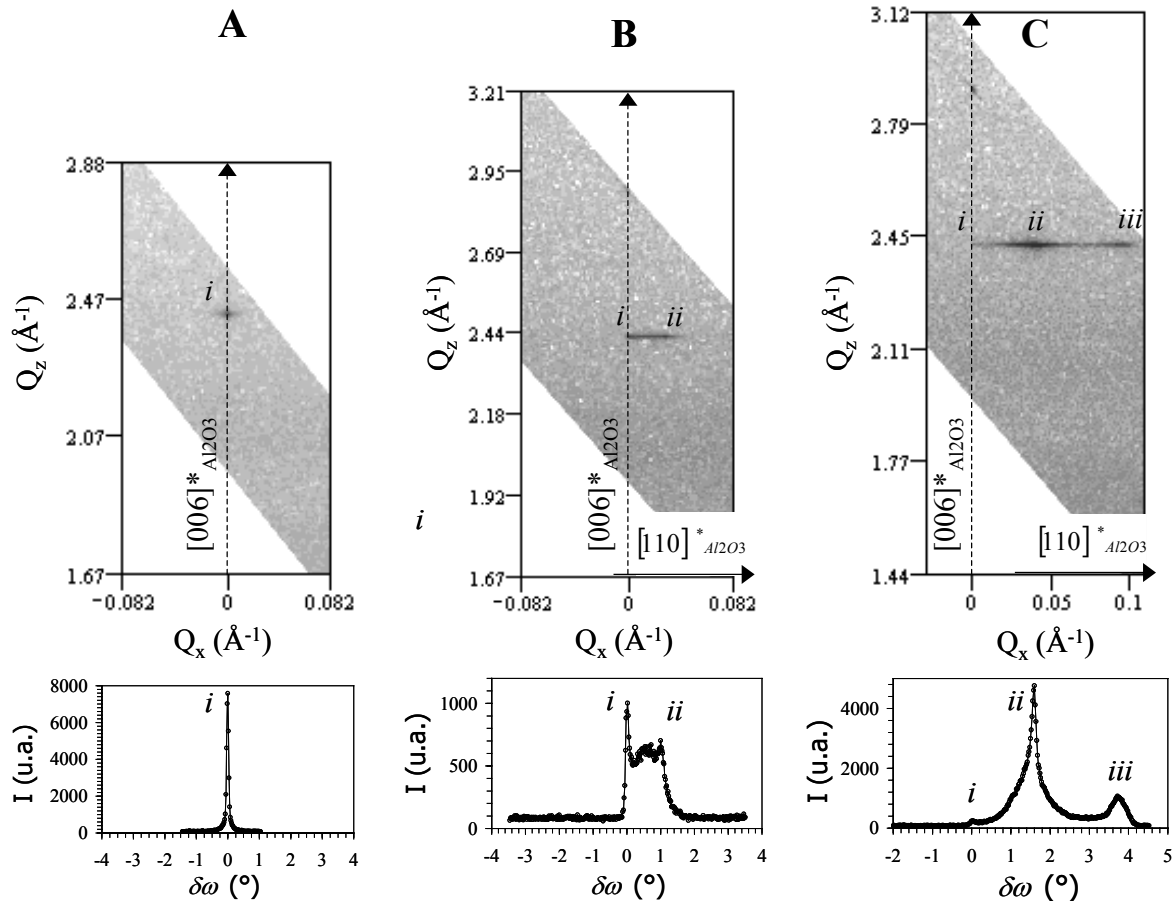


Figure IV.9 : cartes du nœud  $(002)_{\text{YSZ}}$  du réseau réciproque pour chaque échantillon (A, B et C). Pour les échantillons B et C,  $Q_x$  correspond à la direction de la taille du monocristal ( $[110]^*_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ), direction perpendiculaire aux marches. Les flèches verticales en pointillés indiquent la direction normale aux plans  $(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Pour plus de clarté, l'échelle  $Q_x$  est exagérée d'un facteur 4 par rapport à  $Q_z$ . Les sections à travers le nœud  $(002)$  selon  $Q_x$  à  $Q_z = 2,44 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\omega$ -scans) sont montrées en dessous de chaque carte correspondante.  $\delta\omega = 0$  correspond à l'orientation exacte  $(002)_{\text{YSZ}} // (0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ .

Sur la première carte correspondant à l'échantillon A, le nœud  $(002)$  est aligné selon  $Q_z$  et centré autour de  $Q_x = 0$ . Le nœud  $(002)$  est aligné dans la direction  $[001]^*_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Les plans  $(002)_{\text{YSZ}}$  sont donc parallèles aux plans  $(0006)$  du saphir. Le nœud  $(002)$  de cet échantillon a une extension limitée selon  $Q_x$ , comme le montre la section selon  $Q_x$  à  $Q_z = 2,44 \text{ \AA}^{-1}$ ,

usuellement appelé " $\omega$ -scan". La mosaïcité de la couche (*i.e.* la désorientation relative des cristaux entre eux) est directement liée à cette extension, elle est donc très faible. Elle est mesurée inférieure à  $0,12^\circ$ , en considérant que les cristaux sont assez larges dans le plan et donc que les effets de taille dans cette direction sont négligeables. Sur la seconde et troisième carte, correspondant respectivement aux échantillons B et C, le nœud (002) apparaît anormalement allongé le long de  $Q_x$  et asymétrique par rapport à  $Q_x = 0$ . Nous rappelons que l'échantillon a été orienté autour de l'axe  $\phi$  de telle sorte que la direction selon  $Q_x$  soit perpendiculaire aux marches. La distribution d'intensité du nœud semble présenter plusieurs maxima distincts, ce qui implique l'existence de plusieurs inclinaisons préférentielles des plans  $(002)_{\text{YSZ}}$  par rapport à la normale aux plans  $(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Des mesures précises des inclinaisons cristallographiques selon la normale aux plans  $(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  peuvent être effectuées à partir de sections à travers le nœud selon  $Q_x$  à  $Q_z = 2,44 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\omega$ -scans). Ces profils sont reportés dans chacun des cas en dessous de chaque carte de la figure IV.9.  $\delta\omega = 0$  correspond à l'orientation exacte  $(002)_{\text{YSZ}} // (0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Les maxima principaux observés dans chaque cas sont situés à  $\delta\omega = 0$  pour l'échantillon A (*i*) (pas d'inclinaison), à  $0$  (*i*) et  $0,96^\circ$  (*ii*) pour l'échantillon B, et à  $1,6^\circ$  (*ii*) et  $3,8^\circ$  (*iii*) pour l'échantillon C. Pour l'échantillon B, le premier maximum correspond à l'orientation exacte  $(002)_{\text{YSZ}} // (0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  tandis que le second signifie que les plans (002) de la zircone sont inclinés à  $0,96^\circ$  des plans  $(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , ce qui est en bon accord avec les mesures effectuées sur les facettes par microscopie à force atomique ( $\sim 0,9^\circ$ ) (*cf.* section précédente). De même pour l'échantillon C, le maximum principal situé à  $\delta\omega = 1,6^\circ$  est en bon accord avec les mesures réalisées par AFM ( $\sim 1,5^\circ$ ). Au vu de ces profils d'intensité, il est clair que les îlots orientés selon les plans (002) adoptent des inclinaisons cristallographiques préférentielles par rapport aux plans (0006).

L'effet des surfaces vicinales sur l'inclinaison cristallographique des couches hétéroépitaxiées par rapport à la normale au plan a été remarqué initialement par Nagai en 1974 sur des couches hétéroépitaxiées semiconductrices de (Ga,In)As [308]. Depuis, d'autres articles traitent de ce sujet, et on peut noter plusieurs études sur différents systèmes, *e.g.* Ag/Cu(211) [65], YBCO et NBCO/STO(001) [68], GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) [309] et GaN/AlN/6H-SiC(0001) [66]. A travers les interfaces des films hétéroépitaxiés, un désaccord de paramètre de maille existe selon la normale aux plans de surface du substrat monocristallin, ce qui cause des déformations à l'interface dans le film et une orientation inclinée des plans cristallographiques du film afin d'accorder les deux réseaux cristallins. Le schéma de la figure

IV.10 montre les effets du désaccord de paramètre de maille entre les plans  $(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  et les plans  $(002)_{\text{YSZ}}$ . La hauteur d'une marche monoatomique peut s'écrire  $h_f = c_{\text{YSZ}}/2$  pour la zircone cubique orientée  $(002)$  et  $h_s = c_{\text{Al}_2\text{O}_3}/6$  pour un saphir orienté  $(0006)$  [306]. Le nombre de marches élémentaires par maille cristallographique est égal au nombre de plans oxygènes selon la direction  $z$ . Le désaccord de paramètre de maille dans la direction  $[001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  ( $\delta h/h_s$ ) vaut 18,8%. Les plans  $(002)$  de la zircone sont supposés déformés à l'interface de manière à accommoder le réseau cristallin et relaxés loin de l'interface, ce qui provoque une inclinaison globale de ces plans. L'inclinaison peut s'écrire simplement en fonction du désaccord de paramètre de maille et de l'angle de taille du substrat monocristallin ( $m$ ) comme suit :

$$\delta\omega = \arctan\left(\frac{\delta h}{h_s} \tan m\right).$$

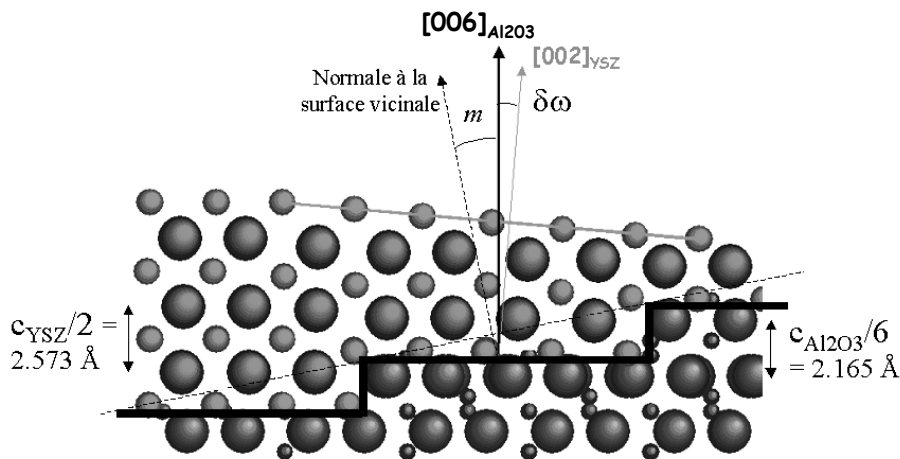


Figure IV.10 : représentation l'effet du désaccord du paramètre de maille entre  $(002)_{\text{YSZ}}$  et  $(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  selon la direction  $[001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . L'accommodation du réseau s'accompagne d'une déformation des plans  $(002)_{\text{YSZ}}$  selon  $[001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  à l'interface et d'une inclinaison d'une valeur de  $\delta\omega$  des plans  $(002)_{\text{YSZ}}$  par rapport aux plans  $(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ .

Dans notre cas, l'inclinaison des plans  $(002)_{\text{YSZ}}$  par rapport aux plans  $(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  sera essentiellement fonction de  $m$ . Les substrats B et C sont nanostructurés périodiquement et comportent deux zones distinctes : les terrasses de largeur  $L$  et les paquets de marches élémentaires de largeur  $SB$ . L'angle de taille  $m$  est défini globalement et devient obsolète à l'échelle du motif de surface du substrat. Nous définissons un angle de taille local  $m_l$  égal à l'angle entre une surface moyenne locale considérée et les plans  $(0001)$ . Par exemple les paquets de marches du substrat B forment une facette  $(1,1,18)$  qui est inclinée de  $17^\circ$  par rapport aux plans  $(0006)$ . L'angle de taille local  $m_l$  est donc considéré comme étant égal à  $17^\circ$

dans ce cas. De la même manière, la surface moyenne correspondant à la facette (1,1,13) formée par les paquets de marches du substrat C a un angle de taille apparent  $m_l$  de  $23^\circ$ . Une terrasse (0006) aura un angle de taille apparent nul, et il est évident que si la surface considérée est très grande devant la largeur du motif,  $m_l = m$ .

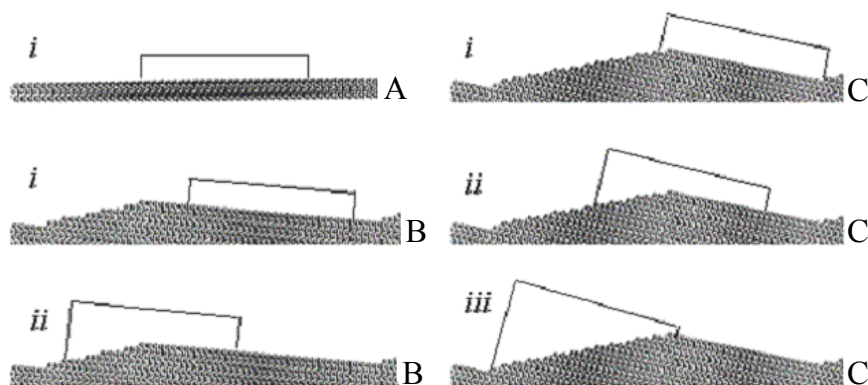


Figure IV.11 : représentation schématique des différentes configurations en fonction de la position des îlots sur le substrat nanostructuré, en accord avec les inclinaisons préférentielles mesurées.

La figure IV.11 présente les différentes configurations possibles pour chaque inclinaison préférentielle mesurée à l'aide des  $\omega$ -scans sur chaque échantillon (montrés dans la figure IV.9). Evidemment sur le substrat A, les îlots ne présentent pas d'inclinaisons à cause de l'absence de marches de surface du substrat. Pour l'échantillon B, le premier maximum situé à  $\delta\omega = 0$  (*i*) implique que les îlots correspondants ont exactement une orientation  $(002)_{\text{YSZ}} // (0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Ces îlots sont donc situés sur de larges terrasses (0006). L'inclinaison de  $0,96^\circ$  observée (*ii*) de ces plans sur le même substrat est en très bon accord (à  $0,02^\circ$  près) avec des îlots qui seraient positionnés sur une surface du saphir taillée en moyenne à  $5^\circ$  des plans (0006), ce qui correspond à l'angle de taille global  $m$ . Ce cas pourrait correspondre à des îlots chevauchant un paquet de marches et une terrasse ou à des îlots plus larges que la périodicité du motif de surface du substrat. Pour l'échantillon C, l'orientation minoritaire (*i*) située à  $\delta\omega = 0$  correspond à des îlots positionnés sur des terrasses (0006). La faible probabilité de ce cas est expliquée par la petite largeur relative des terrasses sur ce substrat. Les îlots semblent chevaucher dans tous les cas quelques marches, ce qui induit une inclinaison des plans (002). Plus le nombre de marches chevauchées par les îlots sera important, plus grande sera leur inclinaison. L'inclinaison préférentielle (*ii*) mesurée sur cet échantillon correspondrait à des îlots positionnés sur une surface taillée à  $10^\circ$  en moyenne des plans (0006) en prenant en compte une compression à l'interface de 2,5% dans le réseau de la

zircones selon la direction  $[001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Ce cas correspondrait également à des îlots chevauchant un paquet de marches et une terrasse ou à des îlots plus larges que la périodicité du motif du substrat. Le dernier cas (*iii*) pour lequel l'inclinaison mesurée est assez importante de  $3,8^\circ$  correspondrait à des îlots entièrement positionnés sur les paquets de marches d'angle de taille local égal à  $23^\circ$  en prenant en compte une compression à l'interface de 2,7% dans le réseau de la zircones selon la direction  $[001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ .

La réalité est certainement plus nuancée. Il est évident qu'il existe une distribution en taille d'îlots, en angle de taille local, en largeur de terrasses, ce qui explique les différents cas observés ainsi que la largeur des maxima d'intensité et le fond diffus important entre les maxima. Cependant, la description détaillée de la morphologie de surface des substrats permet d'expliquer les différentes inclinaisons observées avec un bon accord avec les valeurs de l'équation simple décrite plus haut.

## 2.3. Orientations dans le plan et désorientations angulaires

### 2.3.1. Orientations dans le plan

L'orientation dans le plan a été déterminée sur l'échantillon A. La méthode utilisée pour discerner les orientations dans le plan des îlots de zircones orientés  $(002)//(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  a été détaillée auparavant (*cf.* chapitre 3 section 3.3). Le  $\phi$ -scan correspondant à l'orientation des îlots de l'échantillon A est reporté dans la figure IV.12. On retrouve les orientations majoritaires (*i-iii*) déjà décrites précédemment pour ces îlots orientés  $(002)//(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (*cf.* chapitre 3 section 3.3) :

$$(i) [100]_{\text{YSZ}}//[100]_{\text{Al}_2\text{O}_3} ; \quad (ii) [100]_{\text{YSZ}}//[010]_{\text{Al}_2\text{O}_3} ; \quad (iii) [100]_{\text{YSZ}}//[1\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}.$$



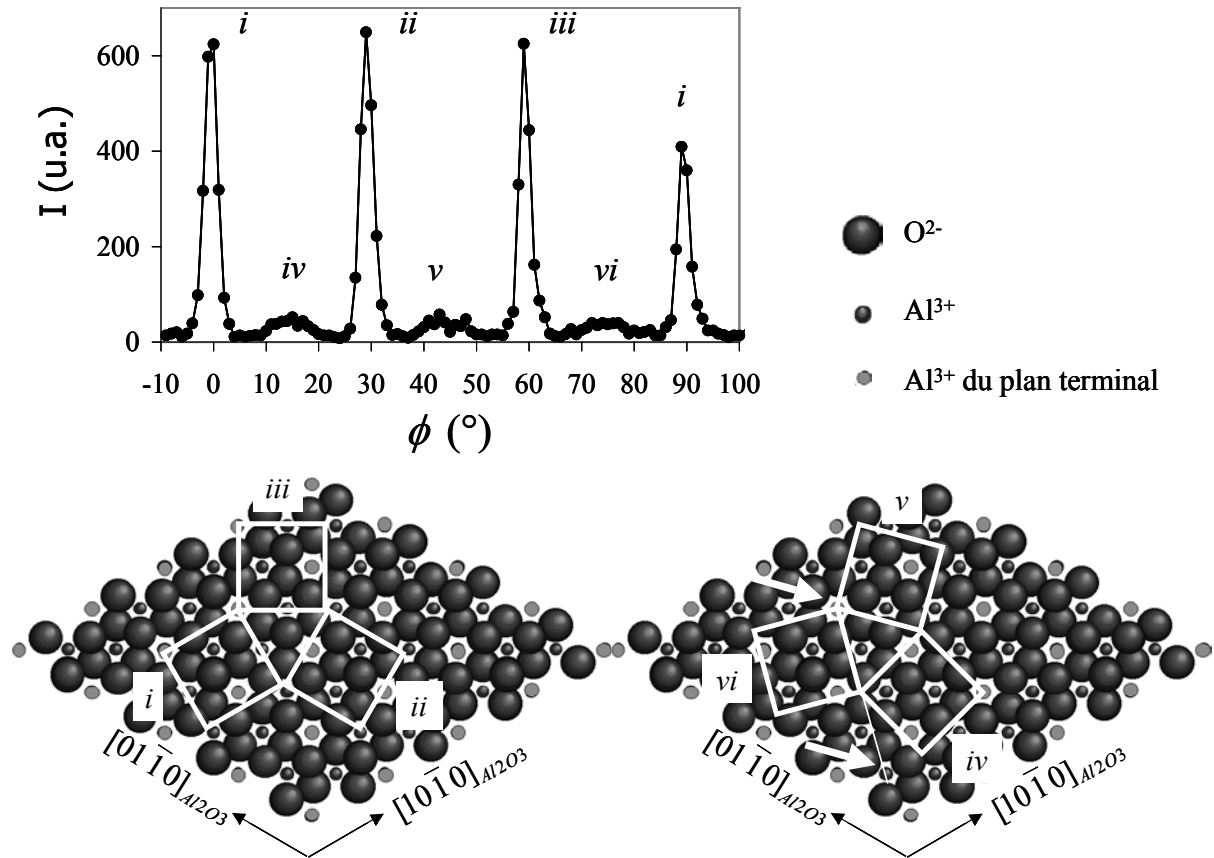


Figure IV.12 :  $\phi$ -scan des îlots de l'échantillon A (orientés  $(002)/(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) et représentation schématique des orientations dans le plan correspondantes au signal observé. (*i-iii*) Orientations majoritaires et (*iv-vi*) orientations minoritaires. Les carrés blancs sont les projections des plans  $(002)$  sur la surface  $(0006)$  et sont montrés sans déformations par rapport à la structure de surface  $(0006)$ .

Cependant il apparaît de larges maxima secondaires à  $\phi = 15^\circ \pm 30^\circ$ . Ces maxima correspondent aux orientations (*iv-vi*) représentées dans la figure IV.12. L'accord entre les réseaux dans le cas de ces orientations n'est pas évident. De plus, les directions simples de la zirconne ( $[100]$  et  $[010]$ ) ne suivent pas des directions simples de l'alumine, elles sont désorientées de  $15^\circ$  par rapport à ces dernières. Il peut être noté toutefois une coïncidence probable le long d'un axe principal  $[100]$  de la zirconne toutes les deux mailles ( $2a$ ), comme l'indiquent les flèches blanches pour l'orientation (*vi*). Dans tous les cas, la coïncidence est bien moindre. Les îlots positionnés sur la surface  $(0006)$  selon ces orientations sont sujets *a priori* à de grandes déformations d'interface. Ces constatations expliquent la grande largeur observée de ces seconds maxima du  $\phi$ -scan ainsi que leur faible intensité. Ces orientations sont minoritaires et probablement instables. Les grains ayant ces orientations n'ont probablement pas encore été consommés par les grains d'énergie d'interface plus favorable d'orientations (*i-iii*) ayant un plus grand nombre de sites de coïncidence avec le substrat.

Cette différence observée avec l'échantillon étudié dans le chapitre 3 en section 3.3 peut être expliquée par la différence d'épaisseur initiale de la couche ( $\sim 5$  nm pour l'échantillon précédent et  $\sim 15$  nm pour le présent échantillon), les conditions de traitement thermique étant égales par ailleurs (*i.e.* 1h 1500°C). Il paraît évident que moins la quantité de matière à organiser est importante, plus le processus menant à l'épitaxie est rapide pour une température donnée [310]. Le processus menant à l'épitaxie par croissance compétitive ne serait peut être pas totalement terminé dans le cas présent. Par la suite nous ne considérerons que les orientations majoritaires (*i-iii*).

### 2.3.2. Effet des marches sur chaque orientation dans le plan

Les cartes du nœud (002) des couches épitaxiées de zircone déposées sur des surfaces vicinales (échantillons B et C) montrées dans la figure IV.9 ont été réalisées dans la direction perpendiculaire aux marches et ont permis d'établir avec précisions les inclinaisons préférentielles selon la normale aux plans  $(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Cependant, ce signal de diffraction provenait de l'ensemble des îlots orientés (002) quelle que soit leur orientation dans le plan (puisque les plans diffractants étaient des plans symétriques). On se propose dans ce paragraphe d'analyser l'effet des marches d'une surface vicinale sur les orientations dans le plan en sélectionnant chaque orientation dans le plan par diffraction d'un plan asymétrique.

Dans ce but, des cartes des nœuds asymétriques  $\{204\}$  ont été réalisées sur l'échantillon B pour chacune des trois orientations dans le plan définies plus haut. Les cartes de ces nœuds sont représentées dans la figure IV.13 pour chaque orientation. Elles ont été réalisées dans les directions  $[110]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $[210]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $[010]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , respectivement à  $\phi = 0$  (figure IV.13(a)),  $30^\circ$  (b),  $60^\circ$  (c) et  $90^\circ$  (d). Si nous nous référons aux trois orientations (*i-iii*) de la figure IV.12, la direction à  $\phi = 0$  permet de sélectionner les îlots (*iii*), à  $\phi = 30^\circ$  les îlots (*i*), à  $\phi = 60^\circ$  les îlots (*ii*) et de nouveau les îlots (*iii*) à  $\phi = 90^\circ$ . Toutes les cartes de la figure IV.13 dévoilent un signal de diffraction, ce qui implique que chaque orientation est représentée sur ce substrat. Les marches du substrat ne semblent pas défavoriser une orientation dans le plan en particulier.

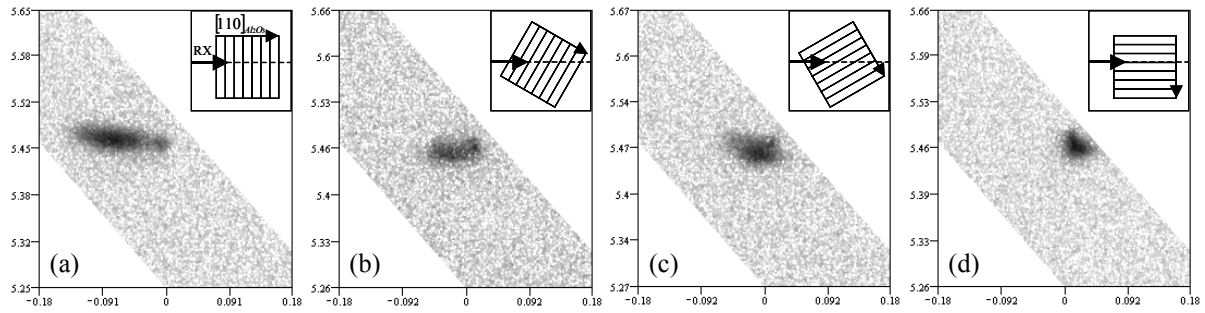


Figure IV.13 : cartes du réseau réciproque enregistrées autour du nœud  $\{204\}_{\text{YSZ}}$  pour chaque orientation dans le plan. (a) selon la direction  $[110]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (perpendiculaire aux marches), (b) selon  $[210]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , (c) selon  $[010]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  et (d) selon  $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (parallèle aux marches). Insert : représentation schématique de la position de l'échantillon par rapport à la direction du faisceau de rayons X. Les rayures indiquent la direction des marches.

Comme précédemment, l'échantillon a été orienté dans le diffractomètre de telle sorte que l'axe de la rotation  $\phi$  soit parallèle à la direction  $[001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Ainsi sur une telle surface vicinale,  $\phi$  peut être pris comme un paramètre simple pour faire varier l'angle de taille global apparent. Comme il a été montré dans le chapitre 2 en section 2.2.1, l'angle de taille apparent  $m_a$  est défini en fonction de  $\phi$  et de l'angle de taille global principal  $m$  :  $m_a = \arctan(\cos\phi \cdot \tan m)$ . L'angle de taille  $m_a$  est maximum pour  $\phi = 0$  (*i.e.*  $5^\circ$ ) et minimum pour  $\phi = 90^\circ$  (*i.e.*  $0$ ) et a des valeurs intermédiaires de  $4,3^\circ$  pour  $\phi = 30^\circ$  et  $2,5^\circ$  pour  $\phi = 60^\circ$ . Les cartes des nœuds  $\{204\}_{\text{YSZ}}$  présentées dans la figure IV.13 montre l'effet de la grandeur de l'angle de taille sur la mosaïcité de la couche épitaxiée. Lorsque l'angle de taille augmente une élongation de la tache  $\{204\}_{\text{YSZ}}$  est observée. La mosaïcité de la couche est maximum lorsque l'angle de taille est maximum (figure IV.13(a)) et minimum lorsque l'angle de taille est minimum (figure IV.13(d)). De plus, l'allongement de la tache survient horizontalement le long de  $Q_x$ , ce qui signifie que l'effet est d'ordre rotationnel pur. Un effet de taille induirait une inclinaison de l'allongement de la tache asymétrique  $\{204\}$  dans la direction de l'inclinaison de la carte. L'allongement de la tache  $\{204\}$  est seulement dû à un effet de désorientation angulaire des cristaux causé par les marches du substrat.

L'effet des marches sur le désordre rotationnel des îlots YSZ orientés  $(002)/(0006)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  peut être caractérisé par la mesure de la valeur de l'allongement du nœud  $\{204\}$  le long de  $Q_x$  pour chaque orientation dans le plan (*i.e.*  $0, 30^\circ, 60^\circ$  et  $90^\circ$ ). La valeur de l'allongement a été mesurée à l'aide des sections à travers le nœud le long de  $Q_x$  par estimation de la largeur totale à mi-hauteur (Fwhm) du profil d'intensité. Cette largeur est représentée sur un graphique en fonction de  $\phi$  dans la figure IV.14. La mosaïcité "naturelle"

de la couche épitaxiée peut être séparée de la désorientation angulaire due aux marches en mesurant la valeur de la largeur à  $\phi = 90^\circ$ . A  $\phi = 90^\circ$ , les bords de marches du substrat sont parallèles au plan de diffraction, donc la désorientation globale de la couche n'est pas affectée par les marches. La mosaïcité naturelle a pu être évaluée ainsi à  $0,32^\circ$ . Pour les autres angles  $\phi$ , la désorientation angulaire due aux marches est ajoutée à la mosaïcité. L'évolution de la largeur du nœud en fonction de  $\phi$  peut être très bien décrite par une fonction cosinus de type  $\beta = \beta_0 + \beta_\phi \cos(2\phi)$ , comme l'indique le tracé en grisé dans la figure IV.14. Ceci confirme que les marches induisent seulement un effet de désorientation angulaire sur la couche épitaxiée.

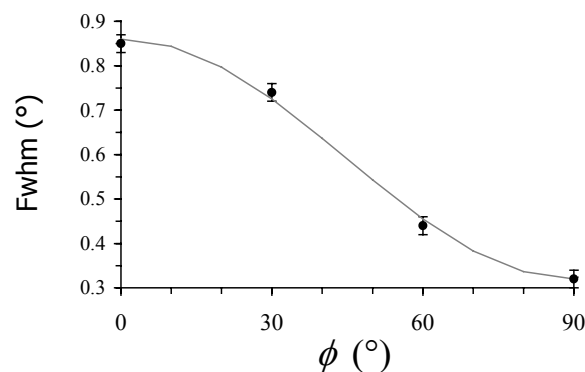


Figure IV.14 : représentation graphique de la largeur du profil d'intensité mesurée à travers le nœud {204} le long de  $Q_x$ , en fonction de  $\phi$ . L'évolution de la largeur décrit très bien une fonction du type  $\beta = \beta_0 + \beta_\phi \cos(2\phi)$  (tracé en grisé avec  $\beta_0 = 0,59^\circ$  et  $\beta_\phi = 0,27^\circ$ ).

### 3. Influence des marches ordonnées : le cas $D \leq L$ [307]

Dans ce paragraphe, nous montrerons l'influence des marches du substrat sur l'organisation spatiale des îlots. Dans ce but des couches épitaxiées de zircone ont été élaborées par voie sol-gel avec de faibles concentrations en précurseur et déposées sur des surfaces vicinales nanostructurées et ordonnées (substrats B et C). A partir de la voie sol-gel et des traitements thermiques post-dépôt, la taille et la densité des îlots peuvent être très bien contrôlées par la quantité de matière apportée (épaisseur initiale contrôlée par la concentration en précurseur chimique) et les conditions de traitements thermiques (température et durée). Dans un premier temps, nous montrerons quelle est l'influence de la température du traitement thermique sur les microstructures. Dans un second temps, nous verrons qu'il est possible de créer des rangées auto-organisées d'îlots nanométriques de quelques nanomètres

de hauteur et dizaine de nanomètres de diamètre, en combinant une très faible concentration en alkoxyde dans le sol précurseur et une température de traitement appropriée.

### 3.1. Influence de la température du traitement

La température de traitement thermique influence évidemment la croissance granulaire des cristaux de zirconium mais aussi la diffusion des marches d'une surface vicinale d'alumine. Les microstructures seront observées en prenant en compte ces deux phénomènes à la fois, ainsi que leur éventuelle interaction. Dans ce but, des couches de zirconium de faible épaisseur (~3 nm) élaborées à partir d'un sol de concentration  $C = 0,02 \text{ mol/L}$  ont été déposées sur différentes surfaces vicinales et traitées à différentes températures croissantes par des traitements cumulatifs (e.g. 1h 600°C + 1h 800°C + etc...).

La figure IV.15 montre la microstructure d'une telle couche après le traitement de cristallisation de 1h à 600°C. La couche semble être encore continue mais il apparaît déjà une assez forte rugosité par rapport à la taille des cristaux (figure IV.15(a)). Les plus gros cristaux ont un diamètre estimé par les profils topographiques de 7 nm environ (figure IV.15(b,c)). Les cristaux ont probablement une taille similaire à l'épaisseur de la couche. Autrement dit, il semblerait qu'il n'y ait déjà qu'un seul grain dans l'épaisseur de la couche après la cristallisation de la zirconium. D'autre part, la couche est montrée au voisinage d'une marche du substrat de hauteur  $\sim c$ , comme l'indique le profil topographique de la figure IV.15(c). Il n'apparaît pas *a priori* de nucléation préférentielle des cristaux de zirconium au bord des marches. Les cristaux semblent être répartis de façon aléatoire sur la surface.

La même couche est ensuite traitée durant 1h à 800°C. La microstructure de la couche après ce nouveau traitement est présentée dans la figure IV.16. Les images AFM et les profils topographiques révèlent des grains plus larges de diamètre moyen environ égal à 10 nm. La rugosité de surface de la couche semble avoir augmenté et quelques creux de plus de 1 nm de profondeur peuvent être mesurés. Le substrat semble être démouillé par endroit comme l'indique les zones noires de l'image AFM en insert dans la figure IV.16(b). Les marches de hauteur  $c$  ne semblent pas influencer la croissance des cristaux de zirconium dans ce cas.

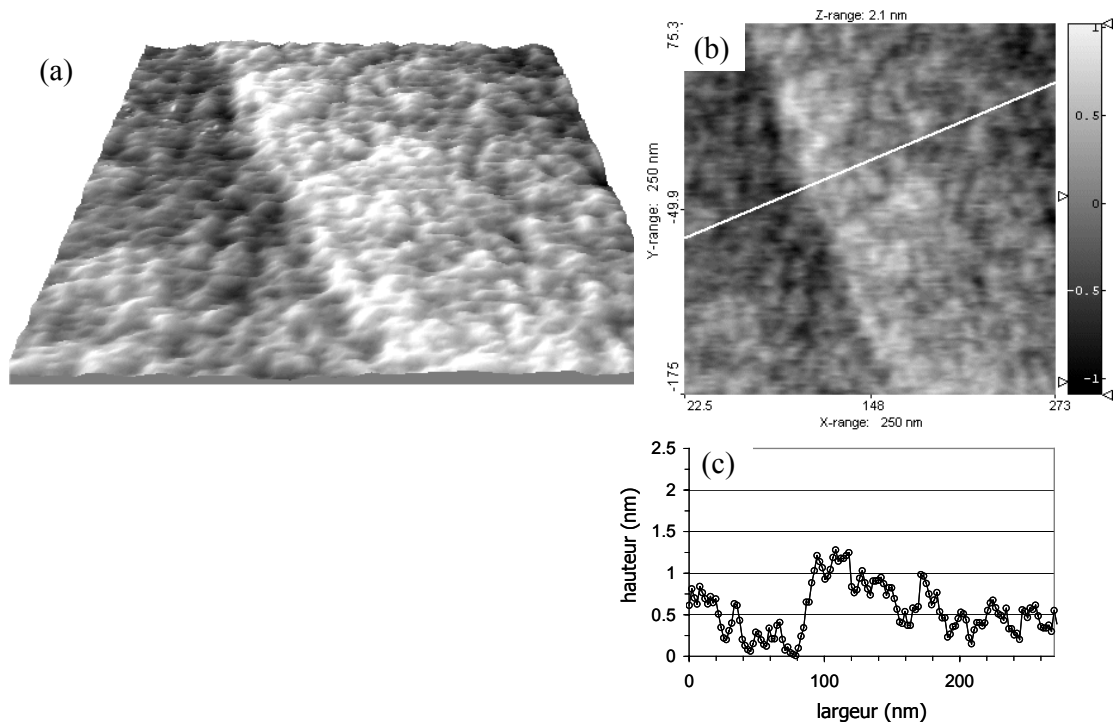


Figure IV.15 : Images AFM d'une couche de zircone élaborée à partir d'un sol de concentration  $C = 0,02$  mol/L et traitée 1h à  $600^{\circ}\text{C}$  sur une surface d'alumine légèrement désorientée par rapport aux plans (0006), au voisinage d'une marche d'alumine de hauteur  $\sim c$ . (a) vue 3D de  $250 \times 250 \text{ nm}^2$ . L'échelle en z est exagérée d'un facteur 5 pour plus de clarté. (b) Vue 2D et (c) profil topographique correspondant.

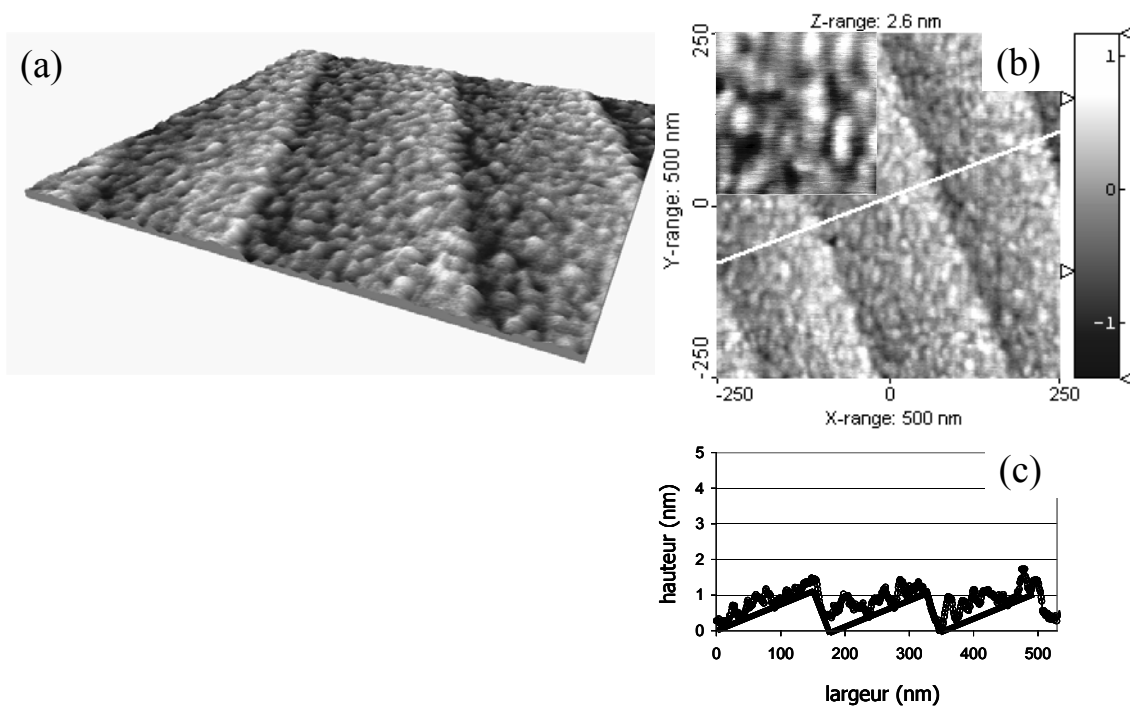


Figure IV.16 : Images AFM de la couche de zircone montrée dans la figure précédente retraitée 1h à  $800^{\circ}\text{C}$ . (a) vue 3D de  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ . L'échelle en z est exagérée d'un facteur 5 pour plus de clarté. (b) Vue 2D. Insert : détail de la couche ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ). (c) profil topographique correspondant.

Des couches de zircone, élaborées dans les mêmes conditions que précédemment, ont été déposées sur des substrats nanostructurés à fort angle de taille (substrat C). La figure IV.17(a) présente la couche après un traitement thermique de 1h à 800°C. La morphologie de surface du substrat en forme de vagues est visible sous la couche. La couche est encore continue et la taille des cristaux la constituant est inférieure à la période du motif. A ce stade, les marches de ce substrat ne semblent pas influencer la position des cristaux de zircone. Cette couche a ensuite été traitée à nouveau durant 1h à 1000°C. La microstructure obtenue après ce nouveau traitement thermique est illustrée par la figure IV.17(b). La couche est discontinue et présente des îlots alignés le long des marches du substrat. Ces îlots ont maintenant une taille similaire à la période du motif de surface du substrat. Une organisation spatiale des îlots s'est manifestée probablement par diffusion de surface lors de la croissance granulaire de la zircone. Ce résultat est en bon accord avec des travaux antérieurs [311, 312]. L'alignement peut être expliqué par une diffusion anisotrope due au motif du substrat ordonné selon une dimension.

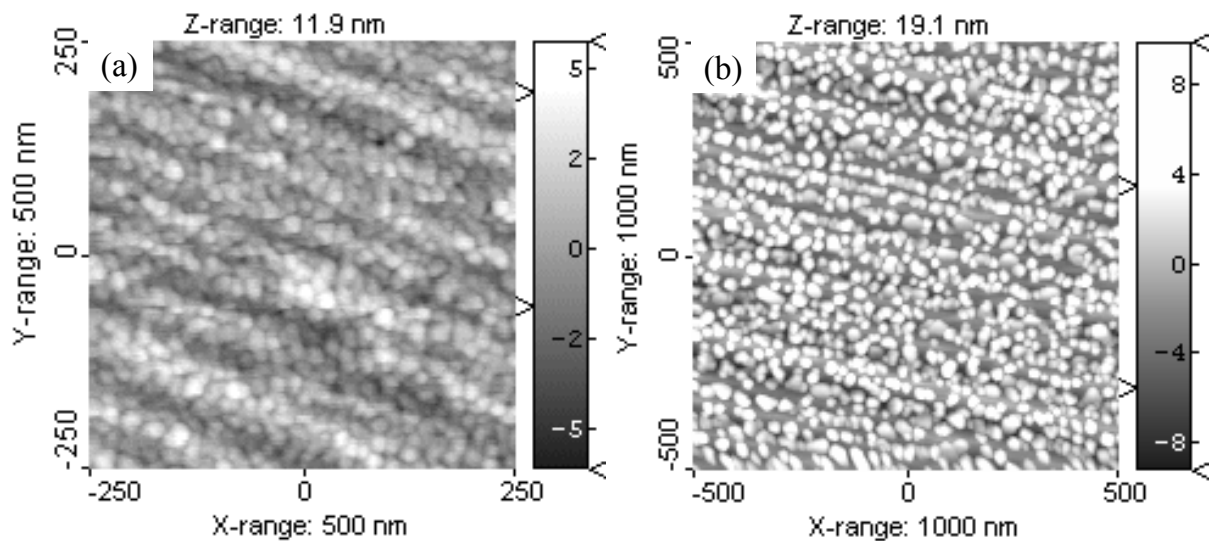


Figure IV.17 : Images AFM d'une couche de zircone élaborée à partir d'un sol de concentration  $C = 0,02 \text{ mol/L}$  déposée sur un substrat C ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  taillé à  $10^\circ$  par rapport aux plans (0006)), traitée (a) 1h à 800°C puis (b) 1h à 1000°C.

Au dessus de 1000°C, comme nous l'avons déjà mentionné, il peut apparaître une diffusion des marches dans le cas d'une surface vicinale d'alumine  $\alpha$  taillée selon les plans (0001) [81]. La figure IV.18 récapitule les différents cas précédemment observés et montre une couche élaborée dans les même conditions que les précédentes, déposée sur un substrat C et traitée durant 1h à 1200°C (figure IV.18(c)). L'image AFM de cette figure IV.18(c) montre

des marches courbes à proximité des îlots, attestant qu'une diffusion des marches du substrat a eu lieu. La croissance des îlots s'est également poursuivie. Pour un cas extrême où la température de traitement est de 1500°C, les marches de surface du saphir sont complètement courbes (figure IV.18(d)). Les îlots sont tous positionnés sur le bord des marches au point de rupture de la courbure de celles-ci. Cette fois, ce sont les îlots de zircone qui semblent être les points de blocage de la diffusion des marches. La conséquence serait la courbure des marches. De plus, l'ordonnement des îlots est annulé à la fois par le déplacement des marches et la croissance des îlots.

La nucléation des cristaux de zircone semble survenir aléatoirement sur une surface à marches. Un alignement des cristaux de zircone apparaît le long des marches du substrat à partir d'une température de traitement de 1000°C lorsque la couche est discontinue. L'auto-organisation des îlots semble survenir par diffusion de surface lors de la croissance. Elle est favorisée lorsque la hauteur des marches est maximum (*i.e.* pour des substrats nanostructurés). Jusqu'à 1000°C, la diffusion de la zircone semble être gênée par les marches où paquets de marches droites de surface du substrat, ce qui provoque un ordonnancement des îlots selon une dimension. Tandis qu'à partir de 1000°C les marches du saphir diffusent et lors de traitements à 1200°C ce sont les îlots grossissants qui semblent gêner le déplacement des marches. L'interaction entre le déplacement des marches (qui se courbent à cause de la présence des îlots) et la diffusion de la zircone (gênée par le bord des marches) a pour conséquence l'annulation de l'ordonnement des îlots. Dans le but de réaliser des nanostructures organisées spatialement, il paraît donc primordial d'éviter la diffusion des marches afin de ne pas détruire l'ordonnement du substrat gabarit.



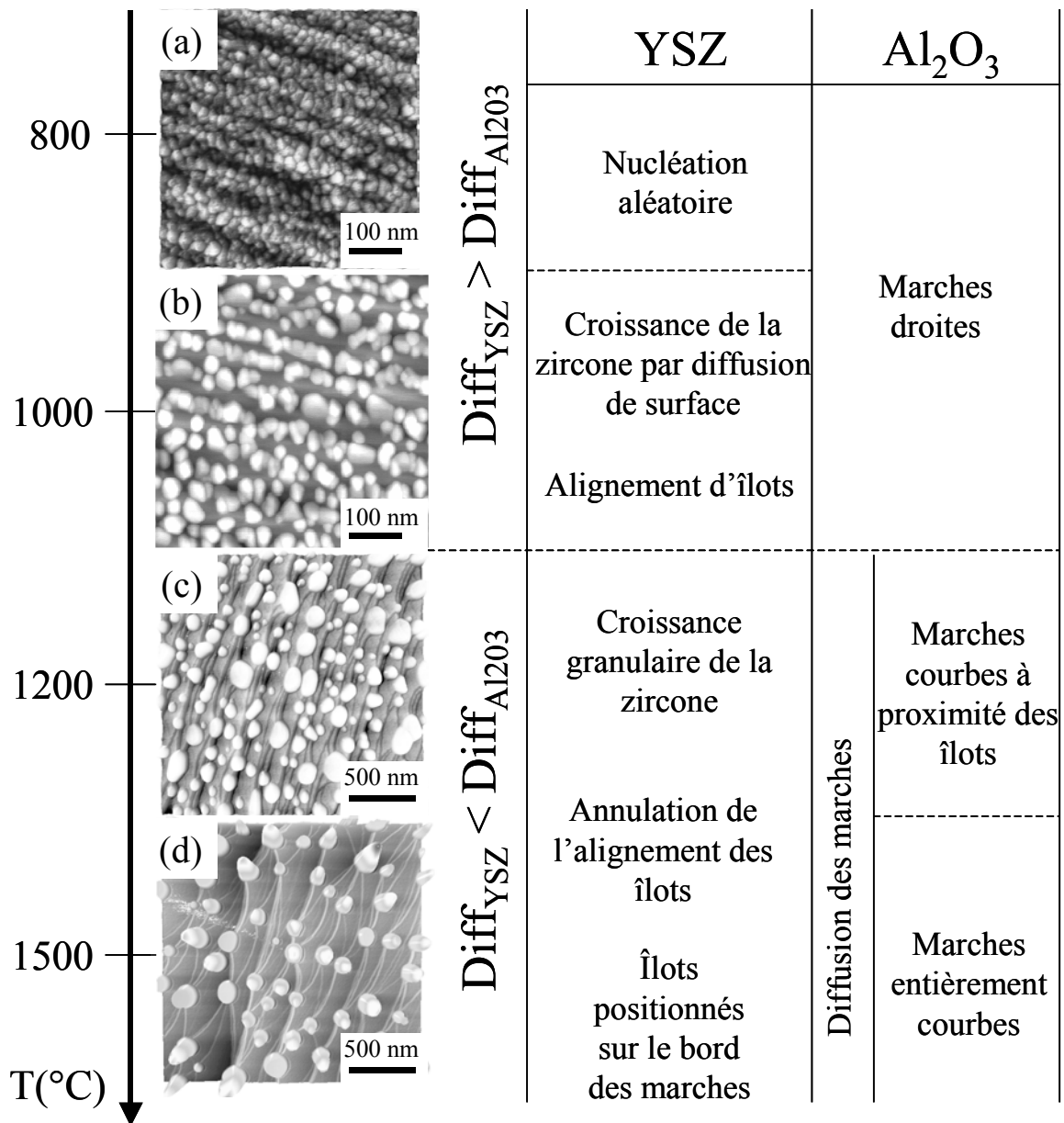


Figure IV.18 : représentation schématique de l'évolution des nanostructures en fonction de la température de traitement en prenant en compte à la fois la croissance de la zirconie et la diffusion des marches du substrat. (a-d) Images AFM montrant des couches élaborées à partir d'un sol de concentration  $C = 0,02 \text{ mol/L}$  et déposées sur des substrats C, excepté pour (d) qui représente une couche élaborée à partir d'un sol de concentration  $C = 0,05 \text{ mol/L}$  sur un substrat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  taillé à environ  $2^\circ$  des plans (0001).

### 3.2. Nanostructures auto-organisées

Afin de réaliser des nanostructures organisées spatialement, les températures de traitements devront être inférieures à  $1200^\circ\text{C}$  pour les raisons évoquées précédemment. De plus, au dessus de  $1000^\circ\text{C}$  la croissance cristalline est telle qu'une distribution en taille relativement large est souvent observée. La figure IV.19 montre une couche d'épaisseur

initiale de  $\sim 3$  nm déposée sur un substrat B et traitée durant 1h à 1000°C (a) puis 1h à 1100°C (b). Après le traitement à 1100°C, les cristaux de zircone sont plus larges et sont séparés les uns des autres. Enfin, la distribution en taille est plus étendue. D'autre part, il apparaît que les îlots doivent être bien séparés les uns des autres pour qu'un ordonnancement par rapport aux marches puisse avoir lieu par diffusion de surface sur le substrat. Pour ces raisons, la température de traitement sera limitée à 1000°C et la concentration dans le sol précurseur sera diminuée afin de déposer moins de matière et ainsi espérer avoir une séparation des cristaux à plus basse température. De cette façon, la taille des cristaux sera moindre.

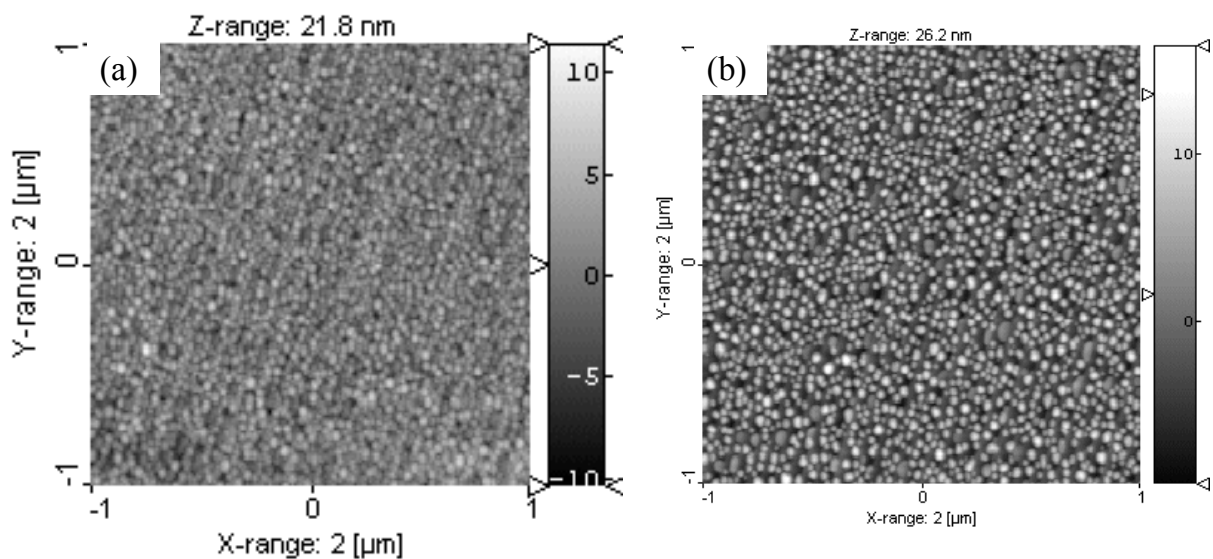


Figure IV.19 : images AFM d'une couche d'épaisseur initiale de  $\sim 3$  nm (élaborée à partir d'un sol de concentration  $C = 0,02$  mol/L), déposée sur un substrat B et traitée durant 1h à (a) 1000°C puis (b) 1100°C.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le premier chapitre, une large gamme d'applications nécessite des nanostructures aux dimensions réduites. Dans le cas de l'élaboration de couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel et nanostructurées par des traitements thermiques post-dépôts, une forte diminution de l'épaisseur initiale de la couche et une température de traitement modérée induira la diminution en taille et en densité d'îlots (par séparation "prématurée" tout en limitant la croissance). Dans ce but, des couches de zircone ont été réalisées avec des sols ayant une très faible concentration en précurseur chimique (*i.e.*  $5 \times 10^{-4}$  mol/L). Les couches ont été déposées sur des substrats nanostructurés de grand relief (*i.e.* substrats C) et nanostructurées par traitement thermique à moyenne température (*i.e.*  $\leq 1000^\circ\text{C}$ ).

Les images AFM de la figure IV.20 montrent une couche élaborée à partir d'un sol de concentration  $C = 5 \times 10^{-4}$  mol/L, déposée sur un substrat C et traitée durant 1h à 800°C. On observe des petits cristaux séparés les uns des autres, ayant un diamètre typique de 20 nm et une hauteur moyenne de  $\sim 2$  nm. Les cristaux sont tous positionnés dans les sillons du motif de surface du substrat. Les cristaux semblent être piégés dans les creux de la surface du substrat. Malgré le positionnement préférentiel des îlots, l'alignement n'est pas parfait. La durée des traitements thermiques pourrait être une variable intéressante, mais il a été montré par ailleurs qu'elle avait, à cette température peu d'influence sur l'évolution des nanostructures.

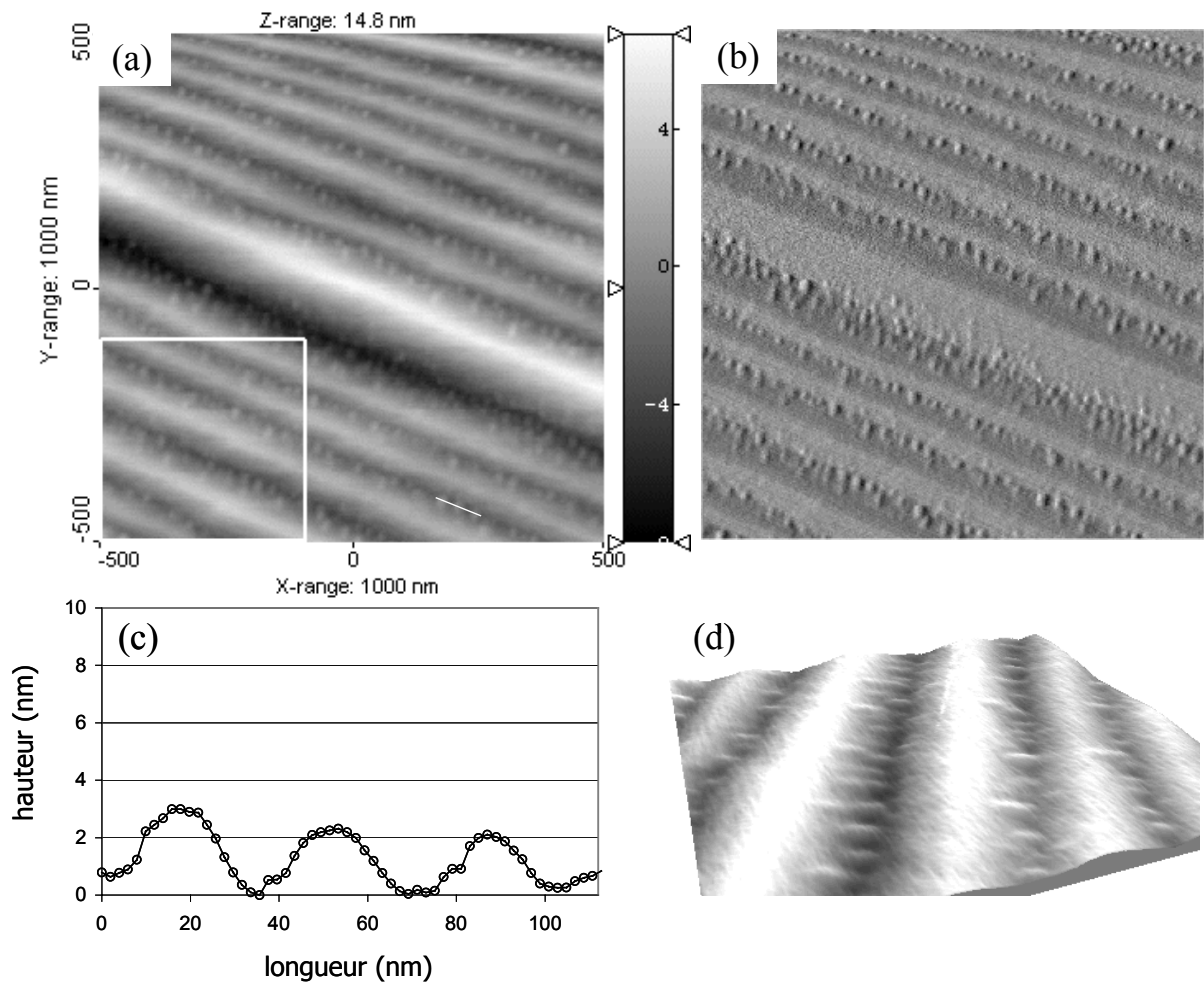


Figure IV.20 : images AFM d'une couche élaborée à partir d'un sol de concentration  $C = 5 \times 10^{-4}$  mol/L, déposée sur un substrat C et traitée durant 1h à 800°C (a) en mode topographique et (b) en mode signal d'erreur. (c) Profil topographique correspondant au trait blanc et (d) détail de la zone observée ( $400 \times 400$  nm<sup>2</sup>) en vue 3D correspondant au cadre blanc. L'échelle en z est exagérée d'un facteur 2 pour plus de clarté.

La figure IV.21 présente la nanostructure d'une couche élaborée dans les mêmes conditions que précédemment et traitée durant une heure à 1000°C. L'image AFM montre des rangées d'îlots de taille nanométrique le long des marches droites du substrat. Les îlots sont positionnés dans les sillons du motif du substrat, comme l'indique la vue 3D. La diffusion de surface a été plus importante que dans le cas précédent puisque les îlots ont des dimensions moyennes légèrement supérieures (un diamètre moyen de 35 nm et une hauteur de 8 nm environ) et sont moins nombreux. Le diamètre des îlots reste inférieur à la largeur des terrasses (0006) du substrat et la hauteur des îlots est plus faible, ou du même ordre de grandeur, que la hauteur des paquets de marches, comme le montre également l'insert de la figure IV.21. Les paquets de marches semblent bloquer la diffusion atomique de surface. La croissance des cristaux au bord de ces marches et un alignement des îlots en serait la conséquence.

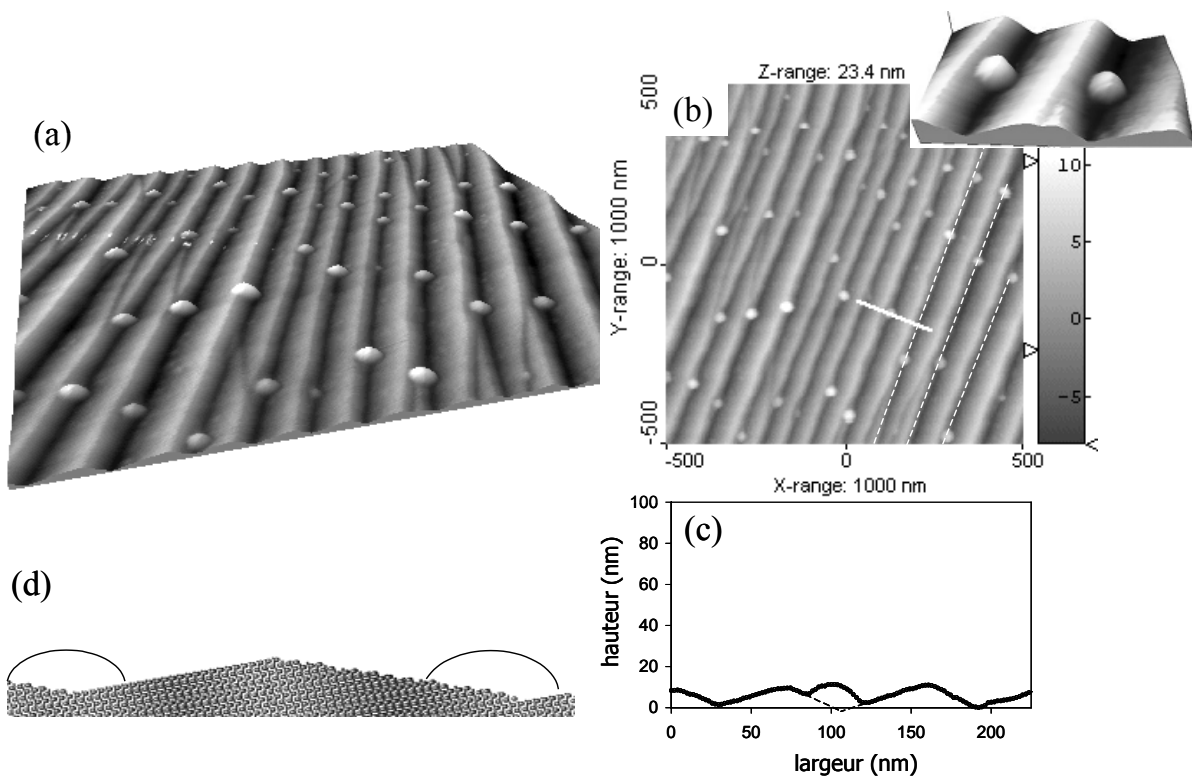


Figure IV.21 : images AFM de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  d'une couche de zircone élaborée à partir d'un sol de concentration  $C = 5 \times 10^{-4}$  mol/L, déposée sur un substrat C et traitée thermiquement durant 1h à 1000°C. (a) Vue 3D et (b) 2D. Les lignes blanches pointillées indiquent l'alignement des îlots nanométriques le long des marches du substrat. Insert : vue 3D montrant deux îlots positionnés dans les creux du motif du substrat. (c) Profil topographique correspondant au trait blanc et (d) représentation schématique de la position des îlots sur la surface du substrat C.

Nous supposons donc que la position des îlots de zircono au bord des marches du substrat s'est établie par diffusion de surface anisotrope résultant de l'ordre morphologique unidimensionnel de la surface du substrat. La diffusion serait facilitée sur les terrasses (0001) de basse énergie et limitée à travers les paquets de marches de haute énergie de surface. La croissance des îlots s'effectue certainement par mûrissement d'Ostwald. Les plus gros cristaux consomment les petits voisins, laissant un "vide" à proximité. L'espace entre les gros îlots n'est pas le même selon la direction parallèle aux marches ou perpendiculaire à ces marches. Ils apparaissent plus grand dans le premier cas. La figure IV.22 montre une autre couche nanostructurée, réalisée dans les mêmes conditions d'élaboration, pour laquelle une légère dispersion en taille des cristaux peut être observée. Une observation attentive de la microstructure montre que les plus gros îlots sont plus éloignés de leurs premiers voisins que les plus petits selon la direction parallèle aux marches. Ceci n'est pas vrai selon la direction perpendiculaire aux marches. Cette constatation confirme l'idée que la diffusion est anisotrope et qu'elle est facilitée dans la direction parallèle aux marches. Les petits grains voisins ont été consommés par les plus gros par diffusion le long des marches.

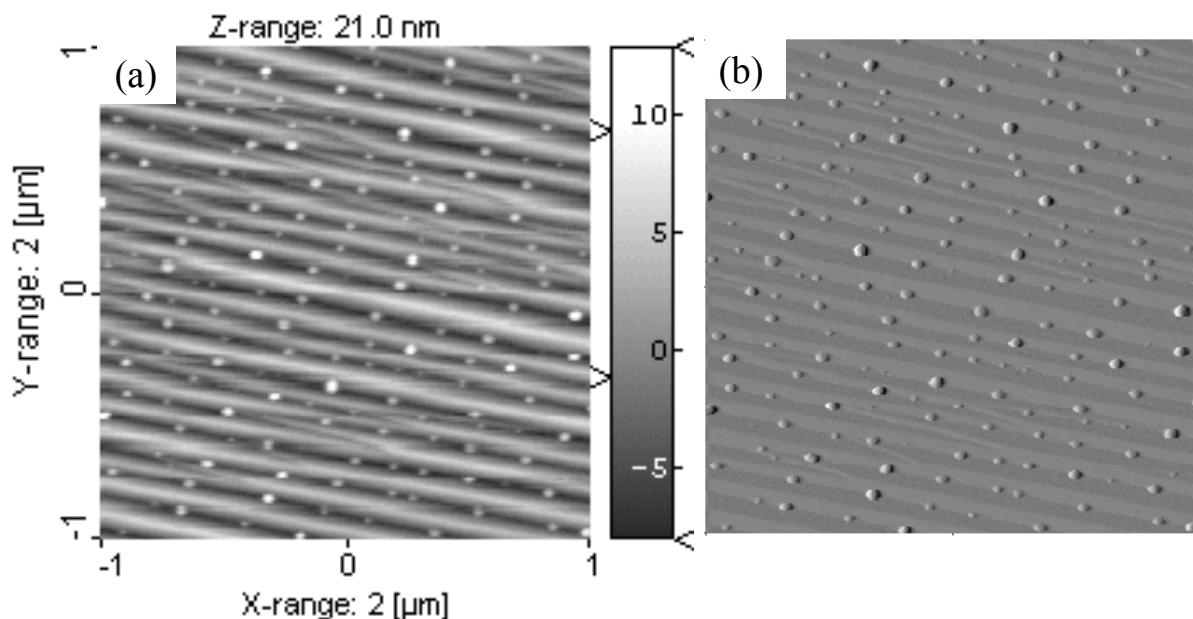


Figure IV.22 : : images AFM d'une couche élaborée dans les même conditions que la couche de la figure IV.21, (a) en mode topographique et (b) en mode signal d'erreur.

Cette étude nécessite d'autres analyses complémentaires, cependant l'utilisation de surfaces monocristallines nanostructurées et ordonnées, combinée avec des dépôts par voie sol-gel et des traitements thermiques post-dépôt à des températures modérées, permet de

réaliser des nanostructures auto-organisées. La méthode sol-gel permet en outre d'élaborer un grand nombre d'oxydes. Cette étude peut très bien être étendue à des oxydes fonctionnels tels que les oxydes semiconducteurs par exemple pour des applications de photoluminescence. Une thèse débute notamment sur ce sujet au sein du groupe.

## 4. Conclusion

Les surfaces vicinales de monocristaux peuvent être nanostructurées et ordonnées selon une dimension par traitement thermique. Elles peuvent alors servir de substrats gabarits intéressants pour diriger la croissance ultérieure d'îlots d'oxydes. La présence de marches d'une surface monocristalline peut avoir plusieurs effets notoires sur les couches minces qui y sont déposées : particulièrement sur la morphologie, causée par l'orientation cristalline, et sur l'organisation spatiale. Par voie sol-gel, il est aisé de contrôler la quantité ainsi que la taille des cristaux déposés par la concentration en précurseur chimique et les conditions de traitement thermique post-dépôt (principalement la température). Ainsi, différentes nanostructures ont pu être réalisées sur des surfaces vicinales nanostructurées en fonction de la dimension des cristaux par rapport à celle des terrasses du substrat. Des îlots hétéroépitaxiés plats inclinés résultant d'un désaccord de paramètre de maille selon la normale au plan ont été obtenus lorsque la taille des cristaux était supérieure ou égale à la largeur des terrasses. Enfin, des rangées auto-organisées de nano-îlots ont pu croître sur des substrats nanostructurés lorsque les conditions d'élaboration (faible concentration en précurseur et température de traitement modérée) ont permis de synthétiser des îlots de taille inférieure ou égale à la largeur des terrasses du substrat.



## Conclusion générale

Fort de l'engouement croissant pour les nanotechnologies, la méthode sol-gel a été utilisée pour la réalisation à faible coût de cristaux d'oxydes de dimensions nanométriques. Des couches minces peuvent être simplement réalisées par trempé d'un substrat dans un sol précurseur. L'épaisseur peut être très bien contrôlée par la concentration en précurseur chimique dans le sol, et des couches de quelques nanomètres d'épaisseur peuvent être ainsi élaborées en utilisant des sols très dilués.

Des traitements thermiques successifs post-dépôt à différentes températures transforment d'abord une couche amorphe en une couche polycristalline, puis une couche polycristalline en une couche orientée puis épitaxiée sur des substrats monocristallins, par croissance cristalline compétitive dirigée par l'énergie d'interface. Les orientations cristallines des couches minces hétéroépitaxiées peuvent être sélectionnées par la structure du substrat, le désaccord de paramètre de maille qu'il induit ainsi que son énergie de surface.

Parallèlement à l'orientation de la couche lors de la croissance cristalline, les traitements thermiques post-dépôt induisent également la formation d'îlots monocristallins nanométriques. La taille et la densité d'îlots par unité de surface peuvent être très bien contrôlées par l'épaisseur initiale de la couche mince ainsi que les conditions de traitement thermique (*i.e.* température et durée). Des îlots de quelques nanomètres de hauteur et quelques dizaines de nanomètre de diamètre ont été réalisés.

L'utilisation de surfaces monocristallines particulières (rugueuses, vicinales,...) permet de diriger la croissance ultérieure des cristaux, et de produire ainsi différentes nanostructures spécifiques. Des îlots plats ont été synthétisés sur des substrats "polis miroir" alors que des îlots en forme de dôme ont été obtenus sur des substrats rugueux. Des surfaces vicinales, dites à marches, peuvent être nanostructurées périodiquement par traitement thermique. Ainsi des substrats ordonnées à longue distance selon une dimension ont pu être utilisés. Sur ces surfaces nanostructurées, des îlots plats inclinés ont été obtenus lorsque le diamètre des îlots était supérieur ou égal à la période du motif de surface. L'inclinaison est



causée par le désaccord de paramètre de maille selon la normale aux plans cristallins de surface du substrat, et l'angle d'inclinaison est fonction de la densité de marches atomiques sur lesquelles sont épitaxiés les îlots. Enfin, des rangées auto-organisées d'îlots nanométriques ont été réalisées sur les substrats nanostructurés lorsque le diamètre des îlots était inférieur ou égal à la périodicité du motif de surface du substrat.

Ce travail a été restreint à un oxyde (*i.e.* la zircone cubique), mais la méthode présentée ici pour réaliser des nanostructures ordonnées peut être directement appliquée à d'autres types d'oxydes plus fonctionnels. On pense en particulier à des oxydes semiconducteurs comme l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) pour des applications de photoluminescence ou encore à des oxydes ferroélectriques et ferromagnétiques de structure pérovskite pour des applications de stockage d'informations (mémoires). Cependant, dans ce dernier cas, la nanostructure nécessiterait un ordonnancement selon deux dimensions.

# Références

---

- <sup>1</sup> Barnes, *Concerning the reflection power of metals in thin layers for the infrared*, Phys. Rev. 38 (1931) 338.
- <sup>2</sup> K.B. Blodgett, *Use of interference to extinguish reflection of light from glass*, Phys. Rev. 55 (1939) 391.
- <sup>3</sup> P. Moriarty, *Nanostructured materials*, Rep. Prog. Phys. 64 (2001) 297.
- <sup>4</sup> S.C. Tjong, H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*, Mat. Sci. Eng. R 45 (2004) 1.
- <sup>5</sup> I. Berbezier, A. Ronda, A. Portavoce, *SiGe nanostructures: new insights into growth processes*, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 8283.
- <sup>6</sup> C. Teichert, *Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy*, Phys. Rep. 365 (2002) 335.
- <sup>7</sup> J. Stangl, V. Holy, G. Bauer, *Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures*, Rev. Mod. Phys. 76 (2004) 725.
- <sup>8</sup> Hari Singh Nalwa (Eds), *Ferroelectric and dielectric thin films*, Handbook of Thin Film Materials, Vol. 3, 2002, San Diego: Academic Press.
- <sup>9</sup> D.P. Norton, *Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials*, Mat. Sci. Eng. R 43 (2004) 139.
- <sup>10</sup> M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott, *Physics of thin-film ferroelectric oxides*, Rev. Mod. Phys. 77 (2005) 1083.
- <sup>11</sup> R.M. Waser, *Microstructure of ceramic thin films*, Current Opinion in Solid State & Materials Science 1 (1996) 706.
- <sup>12</sup> B.D. Terris, T. Thomson, *Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media*, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) R199.
- <sup>13</sup> *Nanotechnology: shaping the world atom by atom*, National Science and Technology Council, Committee on Technology, 1999, <http://www.nano.gov/press.htm>.
- <sup>14</sup> *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004.
- <sup>15</sup> J.V. Barth, G. Constantini, K. Kern, *Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces*, Nature 437 (2005) 671.
- <sup>16</sup> P.M. Mendes, Y. Chen, R.E. Palmer, K. Nikitin, D. Fitzmaurice, J.A. Preece, *Nanostructures from nanoparticles*, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) S3047.
- <sup>17</sup> A.I. Kingon, J.P. Maria, S.K. Streiffer, *Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices*, Nature 406 (2000) 1032.
- <sup>18</sup> C.J. Forst, C.R. Ashman, K. Schwarz, P.E. Bloch, *The interface between silicon and a high-k oxide*, Nature 427 (2004) 53.
- <sup>19</sup> M. Houssa, L. Pantisano, L.-Å. Ragnarsson, R. Degraeve, T. Schram, G. Pourtois, S. De Gendt, G. Groeseneken, M.M. Heyns, *Electrical properties of high-k gate dielectrics: challenges, current issues, and possible solutions*, Mat. Sci. Eng. R 51 (2006) 37.
- <sup>20</sup> 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 (2001) 1604.
- <sup>21</sup> C. Weisbuch, B. Vinter, *Quantum semiconductor structures, fundamentals and applications*, 1991, San Diego: Academic Press.

- 
- <sup>22</sup> E.W. Plummer, Ismail, R. Matzdorf, A.V. Melechko, J.P. Pierce, J. Zhang, *Surfaces: a playground for physics with broken symmetry in reduced dimensionality*, Surf. Sci. 500 (2002) 1.
- <sup>23</sup> F. Rosei, *Nanostructured surfaces: challenges and frontiers in nanotechnology*, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S1373.
- <sup>24</sup> Hari Singh Nalwa (Eds), *Nanomaterials and magnetic thin films*, Handbook of Thin Film Materials, Vol. 5, 2002, Academic Press.
- <sup>25</sup> P.M. Petroff, A. Lorke, A. Imamoglu, *Epitaxially self-assembled quantum dots*, Phys. Today 54 (2001) 46.
- <sup>26</sup> F. Sánchez, U. Lüders, G. Herranz, I.C. Infante, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, *Self-organization in complex oxide thin films: from 2D to 0D nanostructures of SrRuO<sub>3</sub> and CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, Nanotechnology 16 (2005) S190.
- <sup>27</sup> F. Flory, L. Escoubas, *Optical properties of nanostructured thin films*, Prog. in Quantum Electr. 28 (2004) 89.
- <sup>28</sup> T. Kanki, H. Tanaka, T. Kawai, *Anomalous strain effecting La<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> epitaxial thin films: Role of the orbital degree of freedom in stabilizing ferromagnetism*, Phys. Rev. B 64 (2001) 224418.
- <sup>29</sup> T. Kanki, R.W. Li, Y. Naitoh, H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai, *Nanoscale observation of room-temperature ferromagnetism on ultrathin (La,Ba)MnO<sub>3</sub> films*, Appl. Phys. Lett. 83 (2001) 1184.
- <sup>30</sup> J. Zhang, H. Tanaka, T. Kanki, J.H. Choi, T. Kawai, *Strain effect and the phase diagram of La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> thin films*, Phys. Rev B 64 (2001) 184404.
- <sup>31</sup> O. Guise, J.T. Yates, Jr. And J. Levy, *Patterning of sub-10-nm Ge islands on Si(100) by directed self-assembly*, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 171902.
- <sup>32</sup> J.R.R. Bortoleto, H.R. Guitierrez, M.A. Cotta, J. Bettini, L.P. Cardoso, *Spatial ordering in InP/InGaP nanostructures*, Appl. Phys. Lett 82 (2003) 3523.
- <sup>33</sup> S.U. Hong, J.S. Kim, J.H. Lee, H.S. Kwack, W.S. Han, D.K. Oh, *Self-alignment of self-assembled InAs quantum dots*, J. Cryst. Growth 286 (2006) 18.
- <sup>34</sup> F. Sánchez, G. Herranz, I.C. Infante, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, *Critical effects of substrate terraces and steps morphology on the growth mode of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> films*, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 1981.
- <sup>35</sup> M. Vopsariou, G.V. Fernandez, M.J. Thwaites, J. Anguita, P.J. Grundy, K. O'Grady, *Deposition of polycrystalline thin films with controlled grain size*, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 490.
- <sup>36</sup> F. Liu, P.J. Cao, H.R. Zhang, J.Q. Li, H.J. Gao, *Controlled self-assembled nanoaeroplanes, nanocombs, and tetrapod-like networks of zinc oxide*, Nanotechnology 15 (2004) 949.
- <sup>37</sup> Z.L. Wang, *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) R829.
- <sup>38</sup> I. Berbezier, M. Descoins, B. Ismail, H. Maaref, A. Ronda, *Influence of Si(001) substrate misorientation on morphological and optical properties of Ge quantum dots*, J. Appl. Phys. 98 (2005) 063517.
- <sup>39</sup> P.O. Jubert, O. Fruchart, C. Meyer, *Magnetic properties of step-decorated Fe nanostripes and dots grown on Mo(110)*, J. Magn. Magn. Mat. 242-245 (2002) 565.
- <sup>40</sup> M. Rickart, T. Mewes, M. Scheib, S.O. Demokritov, B. Hillebrands, *Fe(001) on vicinal Au(001): correlation of topography and magnetic surface anisotropy*, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 1047.
- <sup>41</sup> B. Heidari, I. Maximov, E-L. Sarwe, L. Montelius, *Large scale nanolithography using nanoimprint lithography*, J. Vac. Sci. Technol. B 17 (1999) 2961.

- 
- <sup>42</sup> M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse, *Non-conventional micro- and nanopatterning techniques or electroceramics*, J. Electroceram. 12 (2004) 69.
- <sup>43</sup> S. Clemens, T. Schneller, A.vd. Hart, F. Peter, R. Waser, *Registered deposition of nanoscale ferroelectric grains by template-controlled growth*, Adv. Mater. 17 (2005) 1357.
- <sup>44</sup> S.Y. Chou, P.R. Krauss, L. Kong, *Nanolithographically defined magnetic structures and quantum magnetic disk (invited)*, J. Appl. Phys. 79 (1996) 6101.
- <sup>45</sup> R.P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics*, (1959) Eng. and Sci. 23 (1960) 22.
- <sup>46</sup> G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Surfaces studies by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett., 49 (1982) 57.
- <sup>47</sup> D.M. Eigler, E.K. Schweizer. *Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope*, Nature 344 (1990) 524.
- <sup>48</sup> V.A. Shchukin, D. Bimberg, *Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces*, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1125.
- <sup>49</sup> C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy*, Adv. Mater. 11 (1999) 579.
- <sup>50</sup> C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.P. Boilot, *Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites*, Adv. Mater. 15 (2003) 1969.
- <sup>51</sup> D.J. Eaglesham, M. Cerullo, *Dislocation-Free Stranski-Krastnow growth of Ge on Si(100)*, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1943.
- <sup>52</sup> C. Piester, M. Lannoo, *Origin of self-assembled quantum dots in highly mismatched heteroepitaxy*, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 93.
- <sup>53</sup> J. Tersoff, C. Teichert, M.G. Lagally, *Self-organization in growth of Quantum Dot superlattices*, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1675.
- <sup>54</sup> A. Boulle, O. Masson, R. Guinebretière, A. Dauger, *Two-dimensionnal XRD profile modelling in imperfect epitaxial layers*, in "Diffraction analysis of the microstructure of materials", E. J. Mittemeijer, P. Scardi (Eds), Springer Verlag 68 (2004) 505.
- <sup>55</sup> J.C. Nie, H. Yamasaki, Y. Mawatari, *Self-assembled growth of CeO<sub>2</sub> nanostructures on sapphire*, Phys. Rev. B 70 (2004) 195421.
- <sup>56</sup> C. Teichert, *Self-organized semiconductor surfaces as templates for nanostructured magnetic thin films*, Appl. Phys. A 76 (2003) 653.
- <sup>57</sup> H. Chik, J.M. Xu, *Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects*, Mat. Sci. Eng. R 43 (2004) 103.
- <sup>58</sup> P.L. Chen, C.T. Kuo, T.G. Tsai, B.W. Wu, C.C. Hsu, F.M. Pan, *Self-organized titanium oxide nanodot arrays by electrochemical anodization*, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2796.
- <sup>59</sup> M. Hernández-Vélez, *Nanowires and 1D arrays fabrication: An overview*, Thin Sol. Films 495 (2006) 51.
- <sup>60</sup> V. Repain, J.M. Berroir, S. Rousset, J. Lecoœur, *Growth of self-organized cobalt nanostructures on Au(111) vicinal surfaces*, Surf. Sci. 447 (2000) L152.

- 
- <sup>61</sup> H. Lichtenberger, M. Mühlberger, F. Schäffler, *Ordering of Si<sub>0.55</sub>Ge<sub>0.45</sub> islands on vicinal Si(001) substrates: Interplay between kinetic step bunching and strain-driven island growth*, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 131919.
- <sup>62</sup> Q. Cai, W. Zhou, *Fabrication of well-aligned Er nanowires on vicinal silicon(001) surfaces*, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 6835.
- <sup>63</sup> R.F. Dou, J.F. Jia, M.J. Xu, M.H. Pan, K. He, L.J. Zhang, Q.K. Xue, *Growth of single-domain monatomic In chain arrays on the vicinal Si(001) surface*, Physica E 25 (2005) 660.
- <sup>64</sup> S. Rousset, V. Repain, G. Baudot, Y. Garreau, J. Leconte, *Self-ordering of Au(111) vicinal surfaces and application to nanostructure organized growth*, J. Phys.: Cond. Matter 15 (2003) S3363.
- <sup>65</sup> Y. Garreau, A. Coati, A. Zobelli, J. Creuze, *"Magic" heteroepitaxial growth on vicinal surfaces*, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 116101.
- <sup>66</sup> X.R. Huang, J. Bai, M. Dudley, B. Wagner, R.F. Davis, Y. Zhu, *Step-controlled relaxation in the vicinal surface epitaxy of nitrides*, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 086101.
- <sup>67</sup> H. Zheng, L. Salamanca-Riba, R. Ramesh, H. Li, *Suppression of antiphase domain boundary formation in Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> films grown on vicinal MgO substrates*, Appl. Phys. Lett. 85 (14) (2004) 2905.
- <sup>68</sup> J.L. Maurice, J. Briatico, D.G. Crété, J.P. Contour, O. Durand, *Effects of surface miscuts on the epitaxy of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> and NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-γ</sub> on SrTiO<sub>3</sub>(001)*, Phys. Rev. B 68 (2003) 115429.
- <sup>69</sup> F. Shulze, A. Dadgar, J. Blasing, A. Krost, *Influence of buffer layers on metalorganic vapor phase epitaxy grown GaN on Si(001)*, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 4747.
- <sup>70</sup> T.S. Rahaman, A. Kara, S. Durukanoglu, *Structural relaxations, vibrational dynamics and thermodynamics of vicinal surfaces*, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) S3197.
- <sup>71</sup> J.A. Yancey, H.L. Richards, T.L. Einstein, *Terrace width distributions for vicinal surfaces with steps of alternating stiffness*, Surf. Sci. 598 (2005) 78.
- <sup>72</sup> V.B. Shenoy, A. Ramasubramaniam, L.B. Freund, *A variational approach to nonlinear dynamics of nanoscale surface modulations*, Surf. Sci. 529 (2003) 365.
- <sup>73</sup> A. Videcoq, A. Pimpinelli, M. Vladimirova, *Kinetic Monte Carlo study of the terrace width distribution during step bunching in homoepitaxial growth*, Appl. Surf. Sci. 177 (2001) 213.
- <sup>74</sup> F.K. Men, F. Liu, P.J. Wang, C.H. Chen, D.L. Cheng, J.L. Lin, F.J. Himpsel, *Self-organized nanoscale pattern formation on vicinal Si(111) surfaces via a two-stage faceting transition*, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 096105.
- <sup>75</sup> H. Minoda, *Direct current heating effects on Si(111) vicinal surfaces*, J. Phys.: Cond. Matter 15 (2003) S3255.
- <sup>76</sup> F. Sánchez, G. Herranz, C. Ferrater, M.V. Garcia-Cuenca, M. Varela, J. Fontcuberta, *Giant step bunching in epitaxial SrRuO<sub>3</sub> films on vicinal SrTiO<sub>3</sub>(001)*, Thin Sol. Films 495 (2006) 159.
- <sup>77</sup> D. Abriou, F. Creuzet, J. Jupille, *Characterization of cleaved MgO(100) surfaces*, Surf. Sci. 352-354 (1996) 499.
- <sup>78</sup> A.B. Joshi, M.G. Norton, *The influence of annealing on the surface morphology of single crystal MgO*, Appl. Surf. Sci. 115 (1997) 307.
- <sup>79</sup> G.B. Cho, M. Yamamoto, Y. Endo, *Surface features of self-organized SrTiO<sub>3</sub>(001) substrates inclined in [100] and [110] directions*, Thin Sol. Films 464-4655 (2004) 80.
- <sup>80</sup> K. Sudoh, H. Iwasaki, *Step dynamics in faceting on vicinal Si(113) surfaces*, J. Phys.: Cond. Matter. 15 (2003) S3241.

- 
- <sup>81</sup> O. Kurnosikov, L. Pham Van, J. Cousty, *High temperature transformation of vicinal (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-alpha surfaces: an AFM study*, Surf. Interf. Anal. 29 (2000) 608.
- <sup>82</sup> K.L. Choy, *Chemical vapour deposition of coatings*, Prog. in Mat. Sci. 48 (2003) 57.
- <sup>83</sup> J.R. Arthur, *Molecular beam epitaxy*, Surf. Sci. 500 (2002) 189.
- <sup>84</sup> S.A. Chambers, *Epitaxial growth and properties of thin film oxides*, Surf. Sci. Rep. 39 (2000) 105.
- <sup>85</sup> J.C. Miller, *Laser ablation and desorption*, Academic Press, San Diego, 1998.
- <sup>86</sup> T.P. Niesen, M.R. De Guire, *Review: deposition of ceramic thin films at low temperatures from aqueous solutions*, Sol. State Ionics 151 (2002) 61.
- <sup>87</sup> P. Peshev, I. Stambolava, S. Vassilev, P. Stefanov, V. Blaskov, K. Starbova, N. Starbov, *Spray pyrolysis deposition of nanostructured zirconia thin films*, Mat. Sci. Eng. B 97 (2003) 106.
- <sup>88</sup> H. Chen, Y. Nie, L. Wang, J. Zhang, F. Dong, Q. Dai, H. Lu, S. Gao, D. Li, S. Kan, G. Zou, *A general method for fabricating nanorods*, Nanotechnology 17 (2006) 3144.
- <sup>89</sup> J.D. Mackenzie, *Sol-gel research – achievements since 1981 and prospects for the future*, J. Sol-gel Sci. Technol. 26 (2003) 23.
- <sup>90</sup> L.F. Francis, *Sol-Gel methods for oxide coatings*, Intermet. and Ceram. Coat. 2 (1999) 31.
- <sup>91</sup> A. Lecomte, *Thèse, Application de la diffusion des rayons X à l'étude de séparations de phase amorphes et aux procédés sol-gel*. 1988 : Limoges, France.
- <sup>92</sup> R. Guinebrière, *Thèse, Elaboration d'un matériau composite cordiérite-zircone. Enrobage d'une poudre céramique par voie sol-gel*. 1991 : Limoges, France.
- <sup>93</sup> P. Ruin, *Thèse, Matériaux d'alumine zircone: enrobage de poudres céramiques et dépôts sur saphir par voie sol-gel*. 1996 : Limoges, France.
- <sup>94</sup> M.C. Silva, *Thèse, Influence de l'organisation nanostructurale des précurseurs de zircone sur les processus de cristallisation et de transformation de phase*. 1996 : Limoges, France.
- <sup>95</sup> Z. Oudjedi, *Thèse, Contribution à l'étude structurale de matériaux composites spinelle-zircone réalisés par enrobage sol-gel*. 1997 : Orléans, France.
- <sup>96</sup> C. Mary, *Thèse, Couches de zircone par voie sol-gel sur substrat de saphir: Croissance granulaire et orientation cristalline*. 2001: Limoges, France.
- <sup>97</sup> P. Lenormand, *Thèse, Etude de l'évolution microstructurale de précurseurs d'oxyde de zirconium à l'état de gel, xérogel, couche mince et aérogel par diffusion de rayons X*. 2001 : Limoges, France.
- <sup>98</sup> A. Gaudon, *Thèse, Matériaux composites nanostructurés par separation de phases dans le système silice – zircone*. 2005: Limoges, France.
- <sup>99</sup> A. Gaudon, A. Dager, A. Lecomte, B. Soulestin, R. Guinebrière, *Phase separation in sol-gel derived ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanostructured materials*, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 283.
- <sup>100</sup> A. Gaudon, F. Lallet, A. Boule, A. Lecomte, B. Soulestin, R. Guinebrière, A. Dager, *From amorphous phase separations to nanostructured materials in sol-gel derived ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>/SiO<sub>2</sub> and ZnO/SiO<sub>2</sub> composites*, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 2152.
- <sup>101</sup> J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, 1990.
- <sup>102</sup> M. Carpineti, M. Giglio, *Transition from semioorder to disorder in the aggregation of dense colloidal solutions*, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3828.

- 
- <sup>103</sup> B. Mandelbrodt, *The fractal geometry of nature*, San Francisco: Freeman, 1982.
- <sup>104</sup> T.A. Witten, L.M. Sander, *Diffusion limited aggregation, a kinetic critical phenomenon*. Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1400.
- <sup>105</sup> N. Olivi-Tran, A. Lecomte, P. Lenormand, A. Dauger, *Fragmentation by thermal relaxation of zirconium oxide aerogel*, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 7547.
- <sup>106</sup> C.K. Barlingay, S.K. Dey, *Observation of sol gel solid phase epitaxial growth of ferroelectric Pb(Nb,Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films on sapphire*, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1278.
- <sup>107</sup> 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 (2003) 2211.
- <sup>108</sup> R. Guinebretière, *Habilitation à Diriger des Recherches, Elaboration de matériaux céramiques nanostructurés. Analyse microstructurale par diffraction des rayons X*. 2002: Limoges, France.
- <sup>109</sup> O. Ohtaka, T. Yamanaka, T. Yagi, *New high pressure and temperature phase of ZrO<sub>2</sub> above 1000°C at 20 GPa*, Phys. Rev. B 49 (1994) 9295.
- <sup>110</sup> G. Fadda, L. Truskinovsky, G. Zanzotto, *Nonhydrostatic stabilization of an orthorhombic phase of zirconia*, Phys. Rev. B 68 (2003) 134106.
- <sup>111</sup> E.H. Kisi, C.J. Howard, *Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation*, 1998, Key Eng. Mater. Vols. 153-154, Zirconia Eng. Ceramics: Old challenges - new ideas, p 1, Trans. Tech. Publications Inc.
- <sup>112</sup> R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe, *Ceramic steel?*, Nature 258 (1975) 703.
- <sup>113</sup> P. Li, I.W. Chen, J.E. Penner-Hahn, *X-Ray Absorption studies of zirconia polymorphs. effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopant on ZrO<sub>2</sub> structure*, Phys. Rev. B 48 (1993) 10074.
- <sup>114</sup> J. Katamura, T. Sakuma, *Computer simulation of the microstructural evolution during the diffusionless cubic to tetragonal transition in the system ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Acta Mater. 46 (1998) 1569.
- <sup>115</sup> H. Toraya, *Effect of YO<sub>1.5</sub> dopant on unit-cell parameters of ZrO<sub>2</sub> at low contents of YO<sub>1.5</sub>*, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 662.
- <sup>116</sup> M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *Application of an ion packing model based on defect clusters to zirconia solid solutions: applicability Vegard's law*, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 1550.
- <sup>117</sup> A. Boulle, L. Pradier, O. Masson, R. Guinebretière, A. Dauger, *Microstructural analysis in epitaxial zirconia layers*, Appl. Surf. Sci. 188 (2002) 80.
- <sup>118</sup> R. Guinebretière, R. Bachelet, A. Boulle, O. Masson, A. Lecomte, A. Dauger, *Growth and relaxation of (Zr,Y)O<sub>2</sub> epitaxial layers analyzed by XRD reciprocal space mapping*, Mater. Sci. Eng. B. 109 (2004) 42.
- <sup>119</sup> J.S. Lee, T. Matsubara, T. Sei, T. Tsuchiya, *Preparation and properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> thin films by the sol-gel process*, J. Mater. Sci. 32 (1997) 5249.
- <sup>120</sup> R. Sebald, G. Gottstein, *Modeling of recrystallization textures : interaction of nucleation and growth*, Acta Mater. 50 (2002) 1587.
- <sup>121</sup> C.V. Thompson, *Secondary grain growth in thin films of semiconductors: theoretical aspects*, J. Appl. Phys. 58 (1985) 763.
- <sup>122</sup> C.X. Wang, G.W. Yang, *Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale*, Mat. Sci. Eng. R 49 (2005) 157.
- <sup>123</sup> M. Avrami, *Kinetics of phase change I: General Theory*, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103.

- 
- <sup>124</sup> M. Fanfoni, M. Tomellini, *Beyond the Kolmogorov Johnson Mehl Avrami kinetics: inclusion of the spatial correlation*, Eur. Phys. J. B 34 (2003) 331 et les références internes.
- <sup>125</sup> H.J. Frost, C.V. Thompson, *Computer simulation of microstructural evolution in thin films*, J. Elec. Mater. 17 (1988) 447.
- <sup>126</sup> G. Yu, *General equation of the kinetics of phase transformations with a nucleation and growth mechanism*, Phil. Mag. Lett. 75 (1997) 43.
- <sup>127</sup> J.W. Cahn, *The kinetics of grain boundary nucleated reactions*, Acta metall. 4 (1956) 449.
- <sup>128</sup> M. Avrami, *Kinetics of phase change II: Transformation-time relations for random distribution of nuclei*, J. Chem. Phys. 8 (1940) 212.
- <sup>129</sup> I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*, J. Phys. Chem. Sol. 19 (1961) 35.
- <sup>130</sup> C. Wagner, *Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen*, Z. Elektrochem. 65 (1965) 581.
- <sup>131</sup> J. Livage, K. Doi, C. Mazieres, *Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide*, J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 349.
- <sup>132</sup> J. Livage, *Contribution à l'étude de l'oxyde de zirconium hydrate amorphe*, Bull. Soc. Chim. 2 (1968) 507.
- <sup>133</sup> M.C. Silva, G. Trolliard, O. Masson, R. Guinebrière, A. Dager, A. Lecomte, B. Soulestin, *Early stage of crystallisation in gel derived ZrO<sub>2</sub> precursors*, J. Sol-gel Sci. Technol. 8 (1997) 419.
- <sup>134</sup> R. Guinebrière, A. Dager, A. Lecomte, H. Vesteghem, *Tetragonal zirconia powders from the zirconium n-propoxide-acetylacetone-water-isopropanol system*, J. Non-Cryst. Solids 147-148 (1992) 542.
- <sup>135</sup> I. Molodetsky, A. Navrotsky, M.J. Paskowitz, V.J. Leppert, S.H. Risbud, *Energetics of x-ray amorphous zirconia and the role of surface energy in its formation*, J. Non Cryst. Sol. 262 (2000) 106.
- <sup>136</sup> R.C. Garvie, *The occurrence of metastable tetragonal zirconia as crystalline size effect*, J. Phys. Chem. 69 (1965) 1238.
- <sup>137</sup> R. Guinebrière, B. Soulestin, A. Dager, *XRD and TEM study of heteroepitaxial growth of zirconia on magnesia single crystal*, Thin Sol. Films 319 (1998) 197.
- <sup>138</sup> C. Mary, R. Guinebrière, G. Trolliard, B. Soulestin, P. Villechaize, A. Dager, *Epitaxial zirconia films on sapphire substrates*, Thin Sol. Films 336 (1998) 156.
- <sup>139</sup> H. Zhang, M. Upmanyu, D.J. Srolovitz, *Curvature driven grain boundary migration in aluminium : molecular dynamics simulations*, Acta Mater. 53 (2005) 79.
- <sup>140</sup> W. Lojkowski, H.J. Fecht, *The structure of intercrystalline interfaces*, Prog. Mater. Sci. 45 (2000) 339.
- <sup>141</sup> A.J. Haslam, D. Moldovan, S.R. Phillpot, D. Wolf, H. Gleiter, *Combined atomistic and mesoscale simulation of grain growth in nanocrystalline thin films*, Comp. Mater. Sci. 23 (2002) 15.
- <sup>142</sup> D. Fan, L.Q. Chen, *Computer simulation of grain growth using a continuum field model*, Acta Mater. 45 (1997) 611.
- <sup>143</sup> D. Fan, C. Geng, L.Q. Chen, *Computer simulation of topological evolution in 2-D grain growth using a continuum diffuse-interface field model*, Acta Mater. 45 (1997) 1115.
- <sup>144</sup> J.M. Zhang, K.W. Xu, V. Ji, *Experiment and simulation of grain growth in a bidimensional polycrystalline film*, Appl. Surf. Sci. 218 (2003) 267.
- <sup>145</sup> G. Gottstein, A.D. Rollett, L.S. Shvindlerman, *On the validity of the von Neumann-Mullins relation*, Scripta Mat. 51 (2004) 611.



- 
- <sup>146</sup> M. Hillert, *On the theory of normal and abnormal grain growth*, Acta Met. 13 (1965) 227.
- <sup>147</sup> H.V. Atkinson, *Theories of normal grain growth in pure single phase systems*, Acta Met. 36 (1988) 469.
- <sup>148</sup> C.V. Thompson, *Grain growth in thin films*, Annu. Rev. Mater. Sci. 20 (1990) 245.
- <sup>149</sup> C.E. Krill, L. Helfen, D. Michels, H. Natter, A. Fitch, O. Masson, R. Birringer, *Size dependent grain growth kinetics observed in nanocrystalline Fe*, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 842.
- <sup>150</sup> C.V. Thompson, J. Floro, H.I. Smith, *Epitaxial grain growth in thin metal films*, J. Appl. Phys. 67 (1990) 4099.
- <sup>151</sup> 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 (1994) 2411.
- <sup>152</sup> C.V. Thompson, R. Carel, *Stress and grain growth in thin films*, J. Mech. Phys. Solids 44 (1996) 657.
- <sup>153</sup> J.E. Palmer, C.V. Thompson, H.I. Smith, *Grain growth and size distributions in thin germanium films*, J. Appl. Phys. 62 (1987) 2492.
- <sup>154</sup> C.V. Thompson, H.I. Smith, *Surface energy driven secondary grain growth in ultrathin (<100nm) films of silicon*, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 603.
- <sup>155</sup> H.J. Frost, *Microstructural evolution in thin films*, Mater. Charac. 32 (1994) 257.
- <sup>156</sup> A.D. Rollett, D.J. Srolovitz, M.P. Anderson, *Simulation and theory of abnormal grain growth-anisotropic grain boundary energies and mobilities*, Acta Met. 37 (1989) 1227.
- <sup>157</sup> J. Zhang, K. Xu, *Theoretical analysis of abnormal grain growth in HCP-polycrystalline thin films on rigid substrates*, Prog. Cryst. Growth And Charac. 40 (2000) 315.
- <sup>158</sup> K. Foster, J.J. Kramer, G.W. Wiener, *Growth rates of surface energy controlled secondary grains in pct Si-Fe sheets*, Trans. Met. Soc. aime 227 (1963) 185.
- <sup>159</sup> D. Leonard, M. Krishnamurthy, C.M. Reaves, S.P. Denbaars, P.M. Petroff, *Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces*, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 3203.
- <sup>160</sup> F. Ernst, R. Raj, M. Rühle, *Nanomechanical modeling of misfit dislocations at heterointerfaces*, Z. Metallkd. 90 (1999) 961.
- <sup>161</sup> F. Ernst, A. Recnik, P. A. Langjahr, P. D. Neelist, M. Rühle, *Atomistic structure of misfit dislocations in SrZrO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces*, Acta Mater. 47 (1999) 183.
- <sup>162</sup> P.A. Langjahr, F.F. Lange, T. Wagner, M. Rühle, *Lattice mismatch accomodation in perovskite films on perovskite substrates*, Acta Mater. 46 (1998) 773.
- <sup>163</sup> P.A. Langjahr, T. Wagner, F.F. Lange, M. Rühle, *Epitaxial growth and structure of highly mismatched oxides with rock salt structure on MgO*, J. Cryst. Growth 256 (2003) 162.
- <sup>164</sup> R.W. Balluffi, A. Brokman, A.H. King, *CSL / DSC lattice model for general crystal crystal boundaries and their line defects*, Acta Met. 30 (1982) 1453.
- <sup>165</sup> J. Tersoff, *Stress-induced roughening in epitaxial growth*, Appl. Surf. Sci. 102 (1996) 1.
- <sup>166</sup> J.M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. André, O. Vatel, *Self-organized growth of regular nanometer-scale InAs dots on GaAs*, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 196.
- <sup>167</sup> N.E. Munoz, S.R. Gilliss, C.B. Carter, *Remnant grooves on alumina surfaces*, Surf. Sci. 573 (2004) 391.
- <sup>168</sup> W.W. Mullins, *Theory of thermal grooving*, J. Appl. Phys. 28 (1957) 333.
- <sup>169</sup> W.W. Mullins, *The effect of thermal grooving on grain boundary motion*, Acta Met. 6 (1958) 414.
- <sup>170</sup> D.J. Srolovitz, *On the stability of surfaces of stressed solids*, Acta Met. 37 (1989) 621.

- 
- <sup>171</sup> H. Zhang, H. Wong, *Coupled grooving and migration of inclined grain boundaries: Regime I*, Acta Mater. 50 (2002) 1983.
- <sup>172</sup> H. Zhang, H. Wong, *Coupled grooving and migration of inclined grain boundaries: Regime II*, Acta Mater. 50 (2002) 1995.
- <sup>173</sup> A. Ramasubramaniam, V.B. Shenoy, *On the evolution of faceted grain-boundary grooves by surface diffusion*, Acta Mater. 53 (2005) 2943.
- <sup>174</sup> D.J. Srolovitz, S.A. Safran, *Capillary instabilities in thin films I. Energetics*, J. Appl. Phys. 60 (1986) 247.
- <sup>175</sup> D.J. Srolovitz, S.A. Safran, *Capillary instabilities in thin films II. Kinetics*, J. Appl. Phys. 60 (1986) 255.
- <sup>176</sup> R. Guinebretière, A. Dauger, O. Masson, B. Soulestin, *Sol-gel fabrication of heteroepitaxial zirconia films on MgO(001) substrates*, Phil. Mag. A 79 (1999) 1517.
- <sup>177</sup> Y. Saïdo, *Three-dimensionnal elastic lattice model of heteroepitaxy*, Surf. Sci. 586 (2005) 83.
- <sup>178</sup> E. Rabkin, L. Klinger, *Decay of surface modulations in polycrystalline thin films*, Acta Mat. 53 (2005) 629.
- <sup>179</sup> R. Bruinsma, A. Zangwill, *Structural transitions in epitaxial overlayers*, J. Phys. 47 (1986) 2055.
- <sup>180</sup> R. Bruinsma, A. Zangwill, *Morphological transitions in solid epitaxial overlayers*, Europhys. Lett. 4 (1987) 729.
- <sup>181</sup> D.J. Seol, S.Y. Hu, Y.L. Li, J. Shen, K.H. Oh, L.Q. Chen, *Computer simulation of spinodal decomposition in constrained films*, Acta Mater. 51 (2003) 5173.
- <sup>182</sup> A. Artemev, J. Slutsker, A.L. Roytburd, *Phase field modeling of self-assembling nanostructures in constrained films*, Acta Mater. 53 (2005) 3425.
- <sup>183</sup> J.C. Nie, H. Yamasaki, H. Yamada, Y. Nakagawa, K. Develos-Bagarinao, *Self-assembled CeO<sub>2</sub> buffer layers on R-cut sapphire for high-current-density Yba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films*, Supercond. Sci. Technol. 16 (2003) 768.
- <sup>184</sup> 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 Sol. Films 78 (1981) 1.
- <sup>185</sup> P. Müller-Buschbaum, *Dewetting and pattern formation in thin polymer films as investigated in real and reciprocal space*, J. Phys.: Cond. Matter. 15 (2003) R1549.
- <sup>186</sup> C.M. Kennefick, R. Raj, *Copper on sapphire: stability of thin films at 0.7 T<sub>m</sub>*, Acta Met. 37 (1989) 2947.
- <sup>187</sup> T.M. Parker, L.K. Wilson, N.G. Condon, F.M. Leibsle, *Epitaxy controlled by self-assembled nanometer-scale structures*, Phys. Rev. B 56 (1997) 6458.
- <sup>188</sup> N. Wakiya, K. Kuroyanagi, Y. Xuan, K. Shinozaki, N. Mizutani, *Nucleation and grain behavior of epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/MgO(100) observed by atomic force microscopy*, Thin Sol. Films 357 (1999) 166.
- <sup>189</sup> K.T. Miller, F.F. Lange, D.B. Marshall, *The instability of polycrystalline thin film: experiment and theory*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 121 (1988) 823.
- <sup>190</sup> K.T. Miller, F.F. Lange, D.B. Marshall, *The instability of polycrystalline thin films: experiment and theory*, J. Mater. Res. 5 (1990) 151.
- <sup>191</sup> A. Seifert, A. Vojta, J.S. Speck, F.F. Lange, *Microstructural instability in single-crystal thin films*, J. Mater. Res. 11 (1996) 1470.
- <sup>192</sup> P.A. Langjahr, T. Wagner, M. Rühle, F.F. Lange, *Thermally induced structural changes in epitaxial SrZrO<sub>3</sub> films on SrTiO<sub>3</sub>*, J. Mater. Res. 14 (1999) 2945.
- <sup>193</sup> S.A. Hackney, *The effects of grain size gradients on the stability of thin films*, Scripta. Met. 22 (1988) 1273.

- 
- <sup>194</sup> S.C. Moulzolf, R.J. Lad, *Diffraction studies of cubic phase stability in undoped zirconia thin films*, J. Mater. Res. 15 (2000) 369.
- <sup>195</sup> A. Lecomte, F. Bamière, S. Coste, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, *Sol-gel processing of TeO<sub>2</sub> thin films from citric acid stabilized tellurium isopropoxide precursor*, J. Eur. Ceram. Soc., sous presse.
- <sup>196</sup> G. Wulff, *Zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der kristallflächen*, Z. Kristallogr. 34 (1901) 449.
- <sup>197</sup> W.L. Winterbottom, *Equilibrium shape of a small particle in contact with a foreign substrate*, Acta Met. 15 (1967) 303.
- <sup>198</sup> M. Degawa, F. Szalma, E.D. Williams, *Nano-scale equilibrium crystal shapes*, Surf. Sci. 583 (2005) 126.
- <sup>199</sup> P. Smereka, X. Li, G. Russo, D.J. Srolovitz, *Simulation of faceted film growth in three dimensions: microstructure, morphology and texture*, Acta Mater. 53 (2005) 1191.
- <sup>200</sup> A.R. Roosen, R.P. McCormack, W.C. Carter, *Wulffman: A tool for the calculation and display of crystal shapes*, Comp. Mater. Sci. 11 (1998) 16.
- <sup>201</sup> J.C. Heyraud, J.J. Métois, *Equilibrium shape and temperature; lead on graphite*, Surf. Sci. 128 (1983) 334.
- <sup>202</sup> D. Chatain, V. Ghetta, P. Wynblatt, *Equilibrium shape of copper crystals grown on sapphire*, Interface science 12 (2004) 7.
- <sup>203</sup> F. Silly, M.R. Castell, *Selecting the shape of supported metal nanocrystals: Pd huts, hexagons, or pyramids on SrTiO<sub>3</sub>(001)*, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 046103.
- <sup>204</sup> Y.W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber, M.G. Lagally, *Kinetic pathway in stranski-krastanov growth of Ge on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1020.
- <sup>205</sup> R. Bachelet, G. Nahélou, A. Bouille, R. Guinebrière, A. Dauter, *Control of the morphology of oxide nano-islands through the substrate miscut angle*, Prog. Sol. State Chem. 33 (2005) 327.
- <sup>206</sup> I. Amato, *Atomic imaging: candid cameras for the nanoworld*, Science 276 (1997) 1937.
- <sup>207</sup> A. Bouille, R. Guinebrière, O. Masson, R. Bachelet, F. Conchon, A. Dauter, *Recent advances in high-resolution X-ray diffractometry applied to nanostructured oxide thin films: the case of yttria stabilized zirconia epitaxially grown on sapphire*, Appl. Surf. Sci. (2006) sous presse.
- <sup>208</sup> P.F. Fewster, *Advances in the structural characterisation of semiconductor crystals by X-ray scattering methods*, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 48-49 (2004) 245.
- <sup>209</sup> T. Roch, V. Holy, A. Daniel, E. Höflinger, M. Meduna, T.H. Metzger, G. Bauer, J. Zhu, K. Brunner, G. Abstreiter, *X-ray studies on self-organized wires in SiGe/Si multilayers*, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) A6.
- <sup>210</sup> J. Stangl, V. Holy, G. Bauer, *Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures*, Rev. Mod. Phys. 76 (2004) 725.
- <sup>211</sup> G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57.
- <sup>212</sup> R.J. Hamers, *Scanned probe microscopies in chemistry*, J. Phys. Chem. 100 (1996) 13103.
- <sup>213</sup> G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.
- <sup>214</sup> Y. Martin, H.K. Wickramasinghe, *Magnetic imaging, by "force microscopy" with 1000 Å resolution*, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1455.
- <sup>215</sup> C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, *Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface*, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1942.

- 
- <sup>216</sup> P. Maivald, H.J. Butt, S.A.C. Gould, C.B. Prater, B. Drake, J.A. Gurley, V.B. Elings, P.K. Hansma, *Using force modulation to image surface elasticities with the atomic force microscope*, *Nanotechnology* 2 (1991) 103.
- <sup>217</sup> Y. Martin, C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe, *Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale*, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4723.
- <sup>218</sup> Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V.B. Elings, *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*, *Surf. Sci.* 290 (1993) L688.
- <sup>219</sup> R. García, R. Pérez, *Dynamic atomic force microscopy methods*, *Surf. Sci. Rep.* 47 (2002) 197.
- <sup>220</sup> S.N. Magonov, V. Elings, M.-H. Whangbo, *Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy*, *Surf. Sci.* 375 (1997) L385.
- <sup>221</sup> <http://www.imagemet.com/>
- <sup>222</sup> M. Raible, S.J. Linz, P. Hänggi, *Amorphous thin film growth: Minimal deposition equation*, *Phys. Rev. E* 62 (2000) 1691.
- <sup>223</sup> F. Sánchez, I.C. Infante, U. Lüders, Ll. Abad, J. Fontcuberta, *Surface roughening by anisotropic adatom kinetics in epitaxial growth of  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$* , *Surf. Sci.* 600 (2006) 1231.
- <sup>224</sup> Y.I. Nesterets, V.I. Punegov, *The statistical kinematical theory of X-ray diffraction as applied to reciprocal-space mapping*, *Acta Cryst. A* 56 (2000) 540.
- <sup>225</sup> P.F. Fewster, *X-ray diffraction from low dimensionnal structures*, *Semicond. Sci. Technol.* 8 (1993) 1915.
- <sup>226</sup> P.F. Fewster, *Characterization of quantum wells by x-ray diffraction*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26 (1993) A142.
- <sup>227</sup> P.F. Fewster, *Reciprocal space mapping*, *Critical Rev. Sol. State and Mater. Sci.* 22 (1997) 69.
- <sup>228</sup> V. Holý, A.A. Darhuber, G. Bauer, P.D. Wang, Y.P. Song, C.M. Sotomayor Torres, M.C. Holland, *Elastic strains in GaAs/AlAs quantum dots studied by high resolution x-ray diffraction*, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 8348.
- <sup>229</sup> V. Holý, C. Giannini, L. Tapfer, T. Marschner, W. Stolz, *Diffuse x-ray reflection from multilayers with stepped interfaces*, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 9960.
- <sup>230</sup> V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach, *High-resolution X-ray scattering from thin films and multilayers*, Springer Tracts in Modern Physics vol. 149, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1999.
- <sup>231</sup> A. Boule, *Thèse, Diffraction des rayons X sur couches d'oxydes épitaxiées. Elaboration et analyse microstructurale*. 2002: Limoges, France.
- <sup>232</sup> A. Boule, F. Conchon, R. Bachelet, R. Guinebretière, *Etude de la microstructure de couches épitaxiées imparfaites par diffraction des rayons X*, *Rayons X et Matière – RX 2006*, chapitre 10, Hermès Sciences publishing, 2006.
- <sup>233</sup> R. Guinebretière, O. Masson, M.C. Silva, A. Fillion, J.P. Surmont, A. Dager, *Détermination des microdéformations dans des matériaux composites spinelle-zircone par diffractométrie X haute résolution en réflexion asymétrique*, *RX97*, Colloque Rayons X et Matière, Strasbourg, 14-16 octobre 1997.
- <sup>234</sup> R. Guinebretière, A. Boule, O. Masson, A. Dager, *Cartographie du réseau réciproque sur couches d'oxydes épitaxiées à l'aide d'un montage équipé d'un détecteur courbe à localisation*, *J. Phys. IV* 12 (2002) Pr6-273.
- <sup>235</sup> A. Boule, O. Masson, R. Guinebretière, A. Lecomte, A. Dager, *A high resolution X-ray diffractometer for the study of imperfect materials*, *J. Appl. Cryst.* 35 (2002) 606.

- 
- <sup>236</sup> O. Masson, A. Boule, R. Guinebrière, A. Lecomte, A. Dager, *On the use of one-dimensional position sensitive detector for x-ray diffraction reciprocal space mapping: Data quality and limitations*, Rev. Sci. Instr. 76 (2005) 063912.
- <sup>237</sup> W.J. Bartels, *Characterization of thin layers on perfect crystals with a multipurpose high resolution x-ray diffractometer*, J. Vac. Sci. Tech. B 1 (1983) 338.
- <sup>238</sup> A. Boule, O. Masson, R. Guinebrière, A. Dager, *Miscut angle measurement and precise sample positioning with a four circle diffractometer*, Appl. Surf. Sci. 180 (2001) 322.
- <sup>239</sup> J. Ballon, V. Comparat, J. Pouxé, *The blade chamber: a solution for curved gaseous detectors*, Nucl. Instr. Meth. 217 (1983) 213.
- <sup>240</sup> M. Evain, P. Deniard, A. Jouanneaux, R. Brec, *Potential of the Inel X-ray position sensitive detector: a general study of the Debye-Scherrer setting*, J. Appl. Cryst. 26 (1993) 563.
- <sup>241</sup> O. Masson, R. Guinebrière, A. Dager, *Reflection asymmetric powder diffraction with flat-plate sample using a Curved Position-Sensitive detector (INEL CPS 120)*, J. Appl. Cryst. 29 (1996) 540.
- <sup>242</sup> G. Courbion, G. Ferey, *Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>14</sub>: Example of a structure with "independant F-" – A new method of comparison between fluorides and oxides of different formula*, J. Sol. State Chem. 76 (1988) 426;
- <sup>243</sup> O. Masson, Thèse, *Etude des défauts de structure par diffraction des rayons X sur poudres. Utilisation d'un montage en réflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation*. 1998 : Limoges, France.
- <sup>244</sup> R. Guinebrière, A. Boule, O. Masson, A. Dager, *Instrumental aspects in X-ray diffraction on polycrystalline materials*, Powder Diffr. 20 (2005) 294.
- <sup>245</sup> R.W. James, *The optical principles of the diffraction of x-rays*, 1965, London: G. Bell & Sons.
- <sup>246</sup> M. Brunel, *Rayons X rasants et surfaces*, J. Phys. IV 6 (1996) 321.
- <sup>247</sup> 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 (1989) 460.
- <sup>248</sup> P. Lenormand, A. Lecomte, A. Dager, C. Mary, R. Guinebrière, *Réflexométrie et diffusion centrale de rayons X sur couches minces élaborées par voie sol-gel*, J. Phys. IV 10 (2000) 255.
- <sup>249</sup> P. Lenormand, A. Lecomte, D. Babonneau, A. Dager, *X-ray reflectivity, diffraction and grazing incidence small angle X-ray scattering as complementary methods in the microstructural study of sol-gel zirconia thin films*, Thin Sol. Films 495 (2006) 224.
- <sup>250</sup> D.T. Brower, R.E. Revay, T.C. Huang, *A study of X-ray reflectivity data analysis methods for thin films thickness determination*, Powder Diffr. 11 (1996) 114.
- <sup>251</sup> L.G. Paratt, *Surfaces studies of solids by total reflection of X-ray*, Phys. Rev. 95 (1954) 359.
- <sup>252</sup> C. Noguera, *Physique et chimie des surfaces d'oxydes*, Eyrolles, 1995.
- <sup>253</sup> P.J. Eng, T.P. Trainor, G.E. Brown Jr., G.A. Waychunas, M. Newville, S.R. Sutton, M.L. Rivers, *Structure of the hydrated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface*, Science 288 (2000) 1029.
- <sup>254</sup> J. Guo, D.E. Ellis, D.J. Lam, *Electronic structure and energetics of sapphire (0001) and ( $\bar{1}102$ ) surfaces*, Phys. Rev. B 45 (1992) 13647.
- <sup>255</sup> S. Alavi, D.C. Sorescu, D.L. Thompson, *Adsorption of HCl on single-crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface: a DFT study*, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 186.

- 
- <sup>256</sup> L.N. Kantorovich, J.M. Holander, M.J. Gillan, *The energetics and electronic structure of defective and irregular surfaces on MgO*, Surf. Sci. 343 (1995) 221.
- <sup>257</sup> J.H. Harding, D.J. Harris, S.C. Parker, *Atomistic simulation of steps on the MgO(100) surface*, Surf. Sci. 422 (1999) L183.
- <sup>258</sup> S.B. Sinnott, E.C. Dickey, *Ceramic/metal interface structures and their relationship to atomic- and meso-scale properties*, Mat. Sci. Eng. R 43 (2003) 1.
- <sup>259</sup> M.W. Finnis, *The theory of metal-ceramic interfaces*, J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) 5811.
- <sup>260</sup> D.M. Duffy, J.H. Harding, A.M. Stoneham, *A calculation of the structure and energy of the Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface*, Acta Mater 44 (1995) 3293.
- <sup>261</sup> C. Scheu, W. Stein, M. Rühle, *Electron energy-loss near-edge structure studies of a Cu/(11 $\bar{2}$ 0)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface*, Phys. Stat. Sol. B 222 (2000) 199.
- <sup>262</sup> D.J. Siegel, L.H. Hector Jr, J.B. Adams, *Adhesion, atomic structure, and bonding at the Al(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) interface: a first principles study*, Phys. Rev. B 65 (2002) 085415.
- <sup>263</sup> A.E. Mattsson, D.R. Jennison, *Computing accurate surface energies and the importance of electron self-energy in metal/metal-oxide adhesion*, Surf. Sci. 520 (2002) L611.
- <sup>264</sup> S.V. Dmitriev, N. Yoshikawa, Y. Kagawa, *Misfit accommodation at the Cu(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) interface studied by atomistic simulation*, Comput. Mater. Sci. 29 (2004) 95.
- <sup>265</sup> Q. Guo, E.G. Wang, *Geometric and electronic structure of Cu on corundum (0001) surfaces*, Sci. Technol. Adv. Mater. 6 (2005) 795.
- <sup>266</sup> N.C. Hernández, J. Graciani, A. Márquez, J.F. Sanz, *Cu, Ag and Au atoms deposited on the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface: a comparative density functional study*, Surf. Sci. 575 (2005) 189.
- <sup>267</sup> H.P. Maruska, J.J. Tietjen, *The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN*, Appl. Phys. Lett. 15 (1969) 327.
- <sup>268</sup> N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, A. Katsui, *Photoluminescence of InGaN films grown at high temperature by metalorganic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2251.
- <sup>269</sup> D. Lu, D.I. Florescu, D.S. Lee, V. Merai, J.C. Ramer, A. Parekh, E.A. Armour, *Sapphire substrate misorientation effects on GaN nucleation layer properties*, J. Cryst. Growth 272 (2004) 353.
- <sup>270</sup> Fiche JCPDS-ICDD n° 42-1468
- <sup>271</sup> T.J. Godin, J.P. LaFemina, *Atomic and electronic structure of the corundum ( $\alpha$ -alumina) (0001) surface*, Phys. Rev. B 49 (1994) 7691.
- <sup>272</sup> P.W. Tasker, *The stability of ionic crystal surfaces*, J. Phys. C: Solid State Phys. 12 (1979) 4977.
- <sup>273</sup> P. Guénard, G. Renaud, A. Barbier, M. Gautier-Soyer, *Determination of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface relaxation and termination by measurements of crystal truncation rods*, Surf. Rev. and Lett. 5 (1997) 321.
- <sup>274</sup> J. Ahn, J.W. Rabalais, *Composition and structure of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>{0001}-(1 $\times$ 1) surface*, Surf. Sci. 388 (1997) 121.
- <sup>275</sup> T. Suzuki, S. Hishita, K. Oyoshi, R. Souda, *Structure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface and Ti deposited on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrate; CAICISS and RHEED study*, Surf. Sci. 437 (1999) 289.

- 
- <sup>276</sup> G. Renaud, B. Villette, I. Vilfan, A. Bourret, *Atomic structure of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) ( $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ )R  $\pm 9^\circ$  reconstruction*, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1825.
- <sup>277</sup> Fiche JCPDS-ICDD n°45-0946.
- <sup>278</sup> W. Liu, X. Liu, W.T. Zheng, Q. Jiang, *Surface energies of several ceramics with NaCl structure*, Surf. Sci. 600 (2006) 257.
- <sup>279</sup> H. M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65.
- <sup>280</sup> R.A. Young, *The Rietveld method*, IUCr Monograph on Crystallography n°5, Oxford Science Publications, 1993.
- <sup>281</sup> J. Rodriguez-Carjaval, *Fullprof program*, 1992.
- <sup>282</sup> P. Thomson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *Rietveld refinement of Debye-Scherrer X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, J. Appl. Cryst. 20 (1987) 79.
- <sup>283</sup> F. He, B.O. Wells, Z.G. Ban, S.P. Alpay, S. Grenier, S.M. Shapiro, W. Si, A. Clark, X.X. Xi, *Structural phase transition in epitaxial perovskite films*, Phys. Rev. B 70 (2004) 235405.
- <sup>284</sup> T. Schroeder, T.L. Lee, L. Libralesso, I. Joumard, J. Zegenhagen, P. Zaumseil, C. Wenger, G. Lupina, G. Lippert, J. Dabrowski, H.J. Müssig, *Structure and strain relaxation mechanisms of ultrathin epitaxial Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Si(111)*, J. Appl. Phys. 97 (2005) 074906.
- <sup>285</sup> A. Boulle, O. Masson, R. Guinebrière, A. Dager, *Strain profiles in yttria stabilized zirconia epitaxial thin films determined by high-resolution X-ray diffraction*, Thin Sol. Films 450 (2004) 66.
- <sup>286</sup> P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau, T. Le Bihan, *High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia*, Phys. Rev. B 62 (2000) 8731.
- <sup>287</sup> M. Smirnov, A. Mirgorodsky, R. Guinebrière, *Phenomenological theory of lattice dynamics and polymorphism of ZrO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. B 68 (2003) 104106.
- <sup>288</sup> A. Christensen, E.A. Carter, *First-principles study of the surfaces of zirconia*, Phys. Rev. B 58 (1998) 8050.
- <sup>289</sup> R. Guinebrière, A. Boulle, O. Masson, A. Dager, *X-ray scattering from interface dislocations in highly mismatched oxide epitaxial films*, Z. Kristallogr. Suppl. 23 (2006) 263.
- <sup>290</sup> R. Bachelet, A. Boulle, B. Soulestin, F. Rossignol, R. Guinebrière, A. Dager, *Two dimensional versus three dimensional post deposition grain growth in epitaxial oxide thin films. Influence of the substrate surface roughness*, accepté dans Thin Sol. Films.
- <sup>291</sup> H.-C. Jeong, E.D. Williams, *Steps on surfaces: experiment and theory*, Surf. Sci. Rep. 34 (1999) 171.
- <sup>292</sup> F. Lallet, R. Bachelet, A. Dager, N. Olivi-Tran, *Monte Carlo approach to island formation during thermal treatment of thin films*, Phys. Rev. B 74 (2006) 075411.
- <sup>293</sup> R. Benmechta, *Thèse, Etude par microscopie électronique à transmission d'interfaces oxyde-oxyde à fort désaccord paramétrique : cas de couches minces de zircone sur substrat monocristallin d'alumine*. 2005 : Limoges, France.
- <sup>294</sup> Q. Ma, K. Klier, H. Cheng, J.W. Mitchell, K.S. Hayes, *Interaction between catalyst and support. 2. low coverage of Co and Ni at the alumina surface*, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 2212.
- <sup>295</sup> M.G. Cain, F.F. Lange, *Heteroepitaxy of cubic zirconia on basal and prismatic planes of sapphire*, J. Mater. Res. 9 (1994) 674.

- 
- <sup>296</sup> J. Narayan, B.C. Larson, *Domain epitaxy: a unified paradigm for thin film growth*, J. Appl. Phys. 93 (2003) 278.
- <sup>297</sup> A. Trampert, K.H. Ploog, *Heteroepitaxy of large-misfit systems: role of coincidence lattice*, Cryst. Res. Technol. 35 (2000) 793.
- <sup>298</sup> A. Boulle, F. Conchon, R. Guinebretière, *Reciprocal-space mapping of epitaxial thin films with crystallite size and shape polydispersity*, Acta Cryst. A 62 (2006) 11.
- <sup>299</sup> A. Boulle, R. Guinebretière, A. Daurer, *Phenomenological analysis of heterogeneous strain fields in epitaxial thin films using x-ray scattering*, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 3907 et références internes.
- <sup>300</sup> P.F. Miceli, J. Weatherwax, T. Krentsel, C.J. Palmstrøm, *Specular and diffuse reflectivity from thin films containing misfit dislocations*, Physica B 221 (1996) 230.
- <sup>301</sup> J. Villain, A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Collection Aléa-Saclay, Edition Eyrolles, 1994.
- <sup>302</sup> K. Sangwal, P. Gorostiza, F. Sanz, J. Borc, *Study of the nature and distribution of elementary steps on the (100) cleavage faces of MgO single crystals by atomic force microscopy*, Cryst. Res. Technol. 35 (2000) 959.
- <sup>303</sup> J.R. Heffelfinger, M.W. Bench, C.B. Carter, *Steps and the structure of the (0001)  $\alpha$ -alumina surface*, Surf. Sci. 370 (1997) L168.
- <sup>304</sup> J.R. Heffelfinger, C.B. Carter, *Mechanisms of surface faceting and coarsening*, Surf. Sci. 389 (1997) 188.
- <sup>305</sup> L. Pham Van, O. Kurnosikov, J.Cousty, *Evolution of steps on vicinal (0001) surfaces of  $\alpha$ -alumina*, Surf. Sci. 411 (1998) 263.
- <sup>306</sup> F-J. Meyer zu Heringdorf, *Analysis of mesoscopic patterns formed by the Au-induced faceting of vicinal Si(111)*, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) S1.
- <sup>307</sup> R. Bachelet, S. Cottrino, G. Nahérou, V. Coudert, A. Boulle, B. Soulestin, F. Rossignol, R. Guinebretière, A. Daurer, *Self-patterned oxide nanostructures grown by post-deposition thermal annealing on stepped surfaces*, Nanotechnology 18 (2007) 015301.
- <sup>308</sup> H. Nagai, *Structure of vapor-deposited  $Ga_xIn_{1-x}As$  crystals*, J. Appl. Phys. 45 (1974) 3789.
- <sup>309</sup> X.R. Huang, J. Bai, M. Dudley, R.D. Dupuis, U. Chowdhury, *Epitaxial tilting of GaN grown on vicinal surfaces of sapphire*, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 211916.
- <sup>310</sup> F.F. Lange, *Chemical solution routes to single-crystal thin films*, Science 273 (1996) 903.
- <sup>311</sup> S. Karthäuser, E. Vasco, R. Dittmann, R. Waser, *Fabrication of arrays of  $SrZrO_3$  nanowires by pulsed laser deposition*, Nanotechnology 15 (2004) S122.
- <sup>312</sup> R-W. Li, T. Kanki, H-A. Tohyama, J. Zhang, H. Tanaka, T. Kawaia, *Ordered nano-islands on (La,Ba)MnO<sub>3</sub> thin film surface by self-organization*, J. Nanosci. Nanotechnol. 4 (2004) 982.