



**HAL**  
open science

## Propriétés des couches de ZrO<sub>2</sub> et de HfO<sub>2</sub> obtenues par évaporation thermique réactive

F. Tcheliébou, Alexandre Boyer, J. Cheron

### ► To cite this version:

F. Tcheliébou, Alexandre Boyer, J. Cheron. Propriétés des couches de ZrO<sub>2</sub> et de HfO<sub>2</sub> obtenues par évaporation thermique réactive. Journal de Physique IV Proceedings, 1993, 03 (C7), pp.C7-1003-C7-1006. 10.1051/jp4:19937156 . jpa-00251779

**HAL Id: jpa-00251779**

**<https://hal.science/jpa-00251779>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Propriétés des couches de $ZrO_2$ et de $HfO_2$ obtenues par évaporation thermique réactive

F. TCHELIEBOU, A. BOYER and J.P. CHERON

*Centre d'Electronique de Montpellier, Laboratoire associé au CNRS, URA 391, Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France*

### Abstract

Zirconia ( $ZrO_2$ ) and hafnia ( $HfO_2$ ) were obtained by reactive thermal evaporation with a high deposition rate. Films physical properties were investigated. The layers were deposited onto nickel and also onto NiCoCrAlY-nickel substrates. It was found that this plug layer enhances both oxide adherence and its dielectrical properties, yielding interesting electrical insulation. Elsewhere, X-rays patterns displayed polycrystalline structure. These ceramics were applied in thermal sensors and could be used as corrosion-resistant layers or coating materials.

### I-Introduction

L'évolution de l'aéronautique vers des réacteurs plus performants, fonctionnant à  $1200^\circ C$  a entraîné l'apparition de capteurs permettant d'effectuer des mesures à des températures similaires. Une génération nouvelle de capteurs de température, de flux, d'usure mécanique se développe actuellement [1]. Dans leur processus d'élaboration on fait appel aux couches d'oxydes réfractaires; elles interviennent en tant que résistance thermique, isolant électrique et barrière de protection contre l'oxydation et la corrosion [2]. Ces dépôts céramiques sont efficaces si d'une part les matériaux qui les constituent ont une température de fusion  $T_f$  élevée et si d'autre part leur épaisseur est de plusieurs dizaines de microns.

On a retenu comme matériaux  $ZrO_2$  ( $T_f=2680^\circ C$ ) et  $HfO_2$  ( $T_f=2812^\circ C$ ) et comme méthode de dépôt l'évaporation thermique réactive assisté ion qui permet d'atteindre des vitesses  $V_d$  de plusieurs  $\mu m/mn$ .

Les propriétés structurelles de ces oxydes en fonction de la température de substrat  $T_s$  et de leur épaisseur e seront reportées. Leur adhérence sur nickel sera analysée en fonction de ces deux paramètres.

L'incidence d'une couche intermédiaire de NiCoCrAlY oxydée à  $1000^\circ C$  sur la conductivité électrique sera étudiée.

Ces dépôts ont été appliqués à la protection de buses en Ir-40% Rh de thermocouples opérant à température élevée.

### II-Partie expérimentale

Un procédé d'évaporation thermique réactive activée ion par canon à électron a été développé [3]. On atteint des vitesses de plusieurs  $\mu m/mn$  en positionnant le substrat près de la cible: 5 à 10 cm.

L'oxygène est introduit au niveau de la cible par un injecteur, la pression en cours de dépôt est maintenue à  $5.10^{-5}$  Torr, par une vanne de régulation asservie.

Le rôle du canon à électron est double: il sert non seulement à évaporer l'oxyde mais également à ioniser les molécules d'oxygène. Les ions  $O_2^+$  sont attirés par le substrat polarisé à une tension  $V_p$  variable de 0 à 1000 V.

La température de substrat  $T_s$  varie de  $25^\circ C$  à  $1200^\circ C$ , elle est contrôlée simultanément par un pyromètre et un thermocouple.

Les mesures électriques dans le domaine de température:  $25^\circ C$  -  $800^\circ C$  sont effectuées à l'aide du pont d'impédance HP-LCR : 4275 A, qui couvre la gamme de fréquence: 10KHz - 10MHz, celles d'adhérence par la méthode du "Scratchtest".

### III - Résultats expérimentaux

#### - Propriétés structurelles.

On observe que les couches de ZrO<sub>2</sub> sont polycristallines et constituées de plusieurs phases, quelles que soient les conditions de dépôt (pour 415 °C < T<sub>S</sub> < 1200 °C et 0,3 µm/mn < V<sub>d</sub> < 3,2 µm/mn) et de recuit (10 h à 900 °C dans l'air ou 2 h à 1200 °C sous vide). Cependant la phase monoclinique est prépondérante et elle présente avant comme après le recuit une orientation préférentielle suivant les plans cristallins de haute densité (-1,1,1) et (1,1,1). L'optimum de cristallisation est atteint pour

T<sub>S</sub>=700 °C et e=8 µm [4].

HfO<sub>2</sub> présente des propriétés structurelles similaires à ZrO<sub>2</sub>, la phase orthorhombique est prépondérante pour l'oxyde d'hafnium.

#### - Propriétés mécaniques.

Nous avons déterminé la charge critique de la zircone et de l'oxyde d'hafnium en fonction de T<sub>S</sub> : 0 °C < T<sub>S</sub> < 1000 °C (voir Fig.1) et de l'épaisseur : 0 < e < 20 µm (voir Fig.2).

Ces céramiques déposées à V<sub>d</sub>=3 µm/mn présentent une adhérence maximale pour e=8 µm et T<sub>S</sub>= 700°C [5]. Ce maximum correspond à la couche la mieux structurée selon les plans de grande densité.

#### - Propriétés électriques.

La variation de la conductivité électrique alternative de HfO<sub>2</sub> σ<sub>alt.</sub>, est représentée en fonction de la fréquence sur la Fig.3 à différentes températures T( 25 °C < T < 500 °C).

Après prise en compte de la composante de conductivité continue σ<sub>cont.</sub>, on constate que le facteur s= dln(σ<sub>alt.</sub>) / dln(ω) est peu différent de 1 et qu'il augmente légèrement en fonction de la fréquence à température constante. Ce comportement est caractéristique du mode de conduction par saut [6]. On observe une variation similaire de s en fonction de ω pour la zircone.

La résistivité continue ρ<sub>cont.</sub> de ZrO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub> déposés sur nickel obéit en fonction de la température à une relation du type : ρ<sub>0</sub>e<sup>E<sub>a</sub>/kT</sup> avec E<sub>a</sub> énergie d'activation et k constante de Boltzmann, il s'agit donc d'un processus de conduction activé thermiquement.

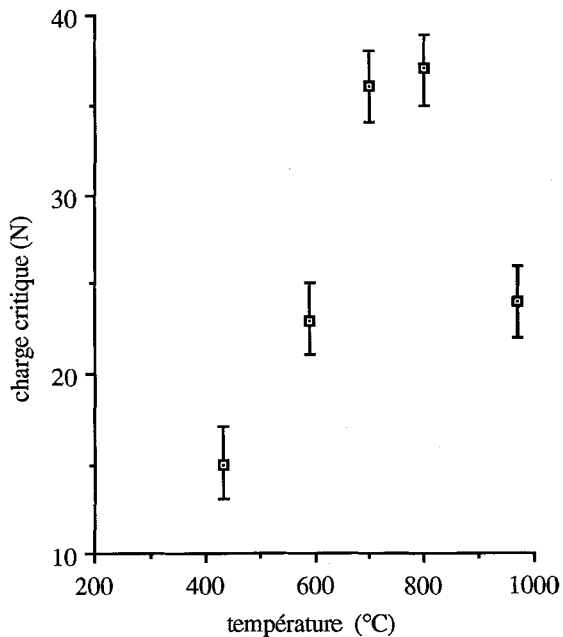
On a mis en évidence des gains de résistivité très importants, dans le domaine: 25 °C - 800 °C, en intercalant une couche de NiCoCrAlY oxydée entre le substrat de Ni et le dépôt de céramique (voir Fig.4). Cette amélioration est attribuée à la croissance d'un film d'alumine que l'on observe par diffraction aux R.X.[7] à la surface de la couche de NiCoCrAlY lors de l'oxydation sous flux d'argon et d'oxygène dans les proportions [80/20] pendant une durée de 1h 30 à 900 °C.

### IV - Conclusion.

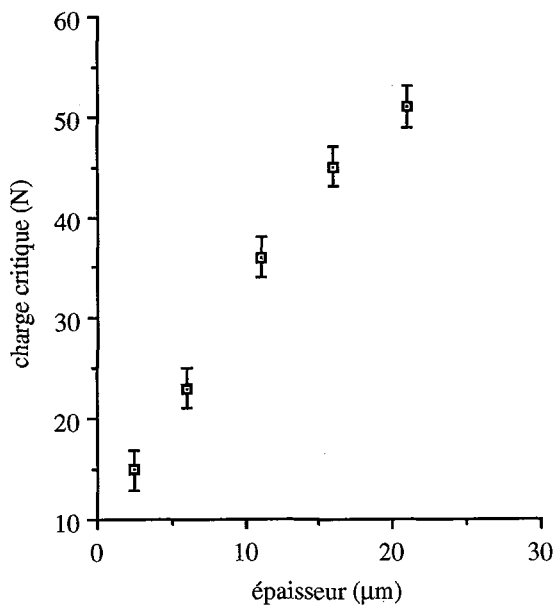
Les propriétés essentielles des dépôts céramiques obtenus par évaporation thermique réactive ont été établies de même que leur optimisation en fonction de T<sub>S</sub> et de e. La zircone a servi à protéger les surfaces externe et interne de buses de thermocouple en Ir-40% Rh. Elles constituent l'extrémité du capteur qui canalise le flux de gaz issu d'un réacteur. Au sein du jet, les conditions d'oxydation, de corrosion chimique et d'usure mécanique rendent cette protection indispensable. Ces dépôts ont supporté des chocs thermiques de 1500 °C pendant une durée de 15 mn. Ces sondes de température sont développées actuellement par la Société Nationale d'Etude et de Conception des Moteurs d'Avions (SNECMA).

### Références

- [1] GODEFROY J.C., CLERY M., GAGEANT C., FRANCOIS D. and SERVOUZE S., Thin Solid Films, **193/194**, (1990) 924.
- [2] JOHNER G. and SCHWEITZER J.K., Thin Solid Films, **119**, (1984) 301.
- [3] CHERON J.P., TCHELIEBOU F. and BOYER A., J. Vac. Sci. Technol., **A 10**, (1992) 3207.
- [4] CHERON J.P., Diplôme de Doctorat, Université Montpellier II, (1992) 11.
- [5] BOYER A., CHERON J.P., Le Vide, les Couches Minces, **258** (1991) 132.
- [6] ELLIOT S.R., Advances in Physics, **36-2**, (1987) 135.
- [7] TROTTIER, C.M., GREGORY O.J. and BURBANK K.A., Thin Solid Films, **214**, (1992) 253.



**Fig.1- Variation de la charge critique en fonction de la température de dépôt  $T_s$ . ( $e=8\mu\text{m}$ ;  $V_d=1,5\mu\text{m}/\text{mn}$ )**



**Fig.2- Variation de la charge critique en fonction de l'épaisseur  $e$ . ( $T_s = 700^\circ\text{C}$ ,  $V_d = 1,5\mu\text{m}/\text{mn}$ )**

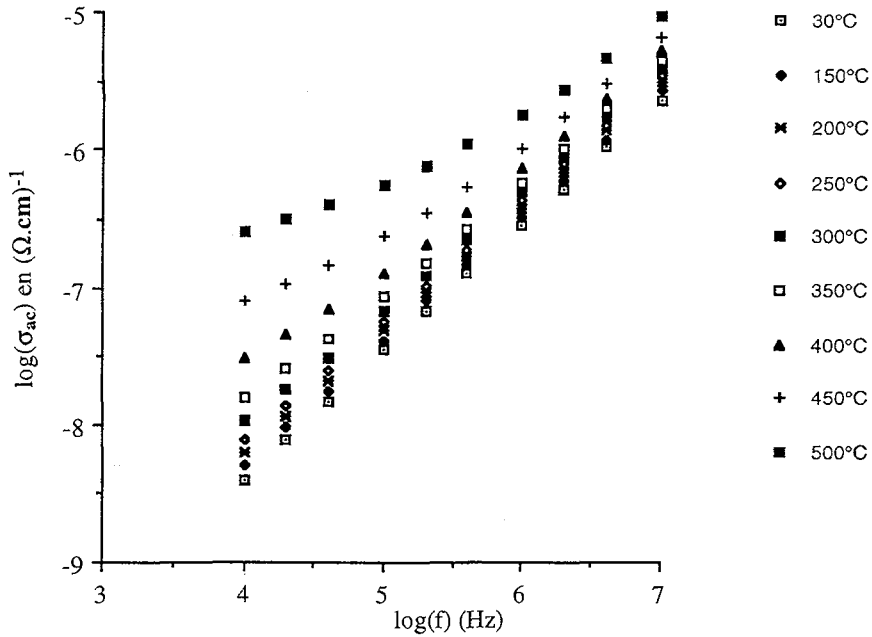


Fig.3- Variation du logarithme de la conductivité électrique alternative en fonction du logarithme de la fréquence à différentes températures.

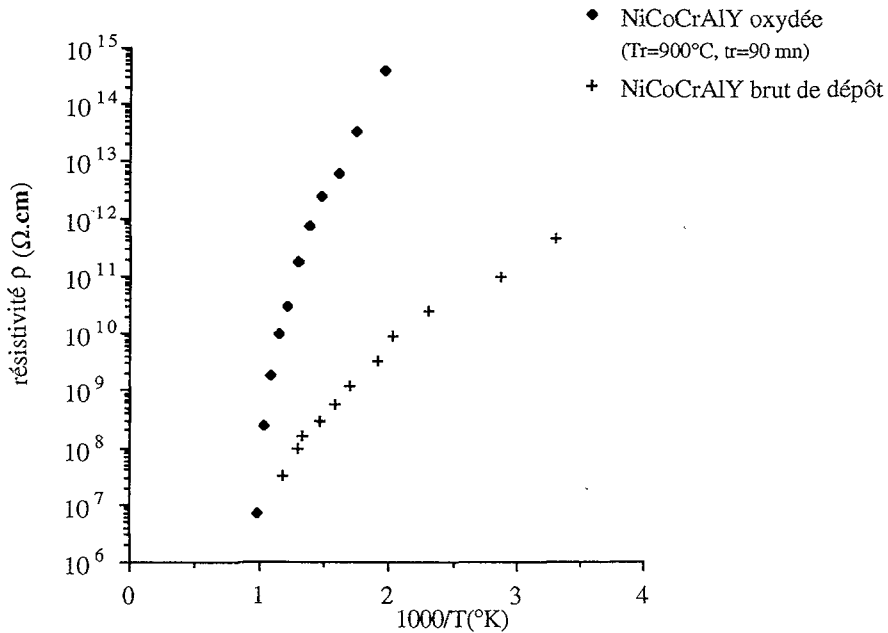


Fig.4- Variation de la résistivité électrique en fonction de l'inverse de la température absolue.