CONCORD - 10 OCTOBRE 2025

Développement et optimisation de couches minces de YSZ par pulvérisation cathodique magnétron réactive : influence des paramètres de dépôt sur la structure cristalline

Imene Toumi[1,2], Sofiane Achache [1,2], Akram Alhussein[1,2], Benoit Panicaud [3]

[1] UTT LASMIS, Antenne de Nogent, Pôle Technologique Sud Champagne, 52800 Nogent, France
[2] LRC CEA-LASMIS, Nogent International Centre for Coating Innovation (NICCI), Pôle Technologique Sud Champagne, 52800 Nogent, France
[3] UR LASMIS, Université de Technologie de Troyes (UTT), 12 Rue Marie Curie, 10010 Troyes, France

Plan de la présentation

- **Contexte, enjeux et objectifs**
- **Approche expérimentale**
- **Principe de la technique de dépôt (Pulvérisation cathodique Magnétron)**

- **Résultats**
  - **Etude de l'influence du débit d'O_2**
  - **Effet de la position du substrat sur le porte échantillon**
  - **Effet du dopage par yttrium**
  - **Etude de la stabilité thermique**

- **Conclusions et perspectives**

Contexte, enjeux et objectifs

Les barrières thermiques (**TBC**: Thermal Barrier Coatings) sont des revêtements **multicouches** conçus pour **protéger** efficacement les pièces fonctionnant en environnement **haute température**.



Turbines à gaz des moteurs d'avion.



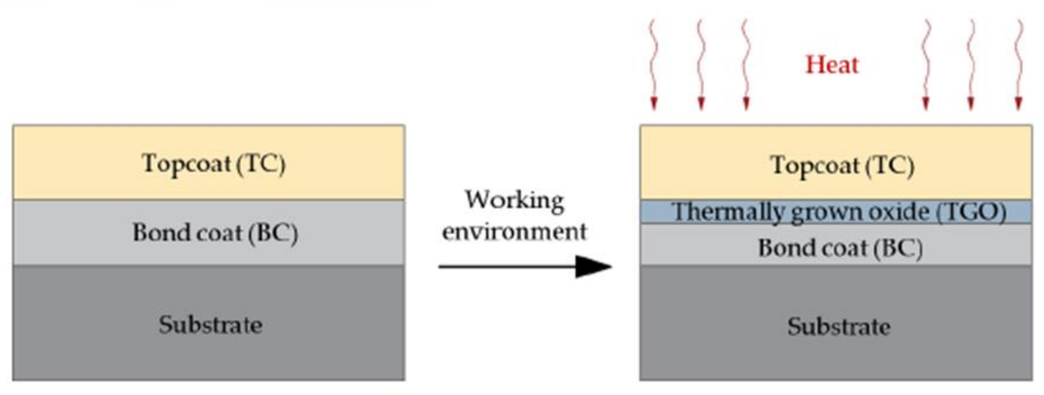
Composants de moteur à combustion interne : soupapes



Aubes de Stator

Contexte, enjeux et objectifs

Les TBCs : Généralement constitués de trois couches principales, appliqués sur des surfaces métalliques.



Structure general des TBC [1]

Le rôle de chaque couche

La couche de finition (Top Coat : TC)

- Offre une **protection thermique.**
- **Agit comme une barrière physique** contre les gaz chauds issus de la combustion, empêchant ces gaz riches en oxygène de réagir directement avec le substrat.

La couche de liaison (Bond Coat : BC)

- Améliore **l'adhérence** entre le substrat et la couche supérieure
- **Agit** comme une barrière de diffusion pour limiter l'oxydation du métal et la migration d'éléments nocifs du substrat vers la couche supérieure.

La couche d'oxyde formée par croissance thermique (Thermally Grown Oxide : TGO)

- A cause de sa **croissance continue** et **sa différence** de dilatation thermique avec les couches voisines **peuvent entraîner des contraintes résiduelles** et provoquer **le décollement** du revêtement.

[1] Maria Bogdan Comprehensive Understanding of Thermal Barrier Coatings (TBCs) : Applications, Materials, Coating Design and Failure Mechanisms, 3 April 2024]

Contexte, enjeux et objectifs

Intérêt des revêtements à barrière thermique (TBCs)

- Les turbines et moteurs aéronautiques modernes fonctionnent à des **températures de plus en plus élevées (>1200 °C)** pour **améliorer le rendement énergétique** et **réduire la consommation de carburant.**[1]
- Les superalliages seuls **ne peuvent pas résister durablement** à ces températures → nécessité de revêtements protecteurs thermiques. [1, 2]

Les TBC permettent :

- Une réduction de la température du substrat (gain de 100–200 °C).[1]
- Une protection contre l'oxydation et la corrosion. [1,2]
- Une durée de vie accrue des pièces critiques (aubes, chambres de combustion).

[1] Maria Bogdan et al. (2024) : Comprehensive Understanding of Thermal Barrier Coatings (TBCs) : Applications, Materials, Coating Design and Failure Mechanisms.

[2] Sun et al. (2024) : Étude sur la zircone stabilisée à l'yttria avec une analyse approfondie des phases cubique et tétragonale.

Contexte, enjeux et objectifs

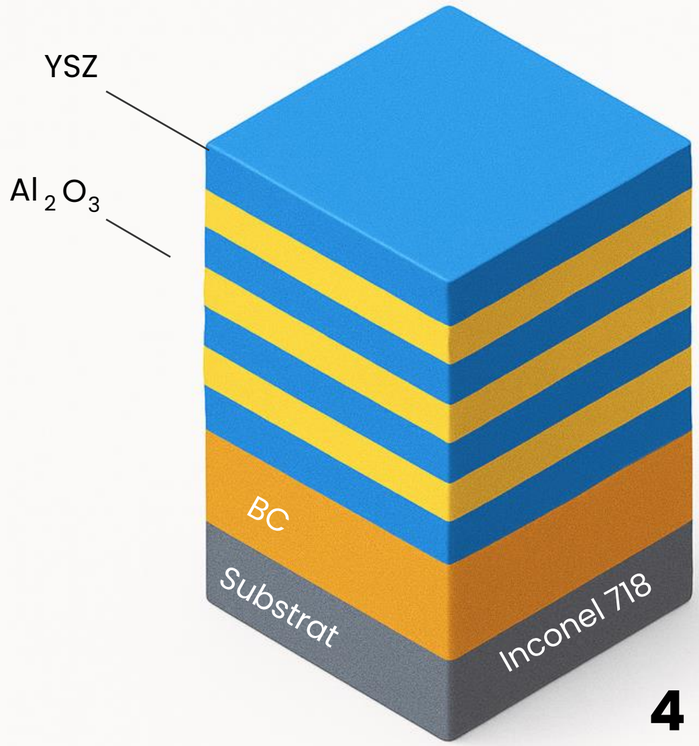
Verrous scientifiques des barrières thermiques (TBCs)

- Croissance de la TGO entre la couche de liaison et la céramique → accumulation de contraintes résiduelles → la rupture du revêtement. [1,2]
- Dégradation du revêtement avec le temps sous l'effet des cycles thermiques. [1]
- L'interdiffusion des éléments du substrat vers la couche supérieure. [1]

Objectifs

- Architectures multicouches (YSZ/Al_2O_3) et une couche de liaison (BC)
  - Limitation de la croissance de la couche d'oxyde TGO.
  - Blocage de l'interdiffusion des éléments du substrat vers la couche supérieure.
  - Renforcement thermique et mécanique.
  - Stabiliser la **t-YSZ** à haute température.

Dans cette presentation on va s'intéresser à l'optimisation de la couche YSZ.

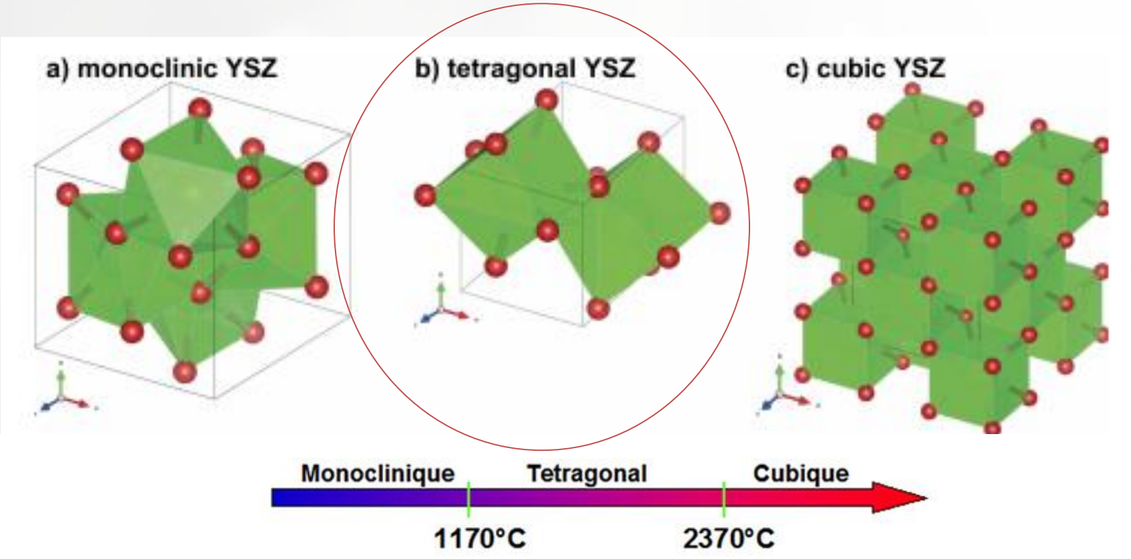


[1] Maria Bogdan et al. (2024) : Comprehensive Understanding of Thermal Barrier Coatings (TBCs) : Applications, Materials, Coating Design and Failure Mechanisms.

[2] Sun et al. (2024) : Étude sur la zircone stabilisée à l'yttria avec une analyse approfondie des phases cubique et tétragonale.

Contexte, enjeux et objectifs

La zircone : ZrO_2



Les phases cristallines de la zircone selon la temperature.

Propriétés de la t-ZrO2

	Zircone pure	YSZ partiellement stabilisé	YSZ entièrement Stabilisé
Dureté Vickers ($g.cm^{-3}$)	5.68-6.10	6.05	5.50
Ténacité à la rupture (MPa.$m^{1/2}$)	1-3	7-10	3-5
Module de Young (GPa)	150-210	200-210	185-200

- Pour stabiliser la phase tétragonale de la zircone on utilise principalement **l'yttrium** (Y_2O_3), mais existe aussi d'autres oxydes dopants comme CaO, MgO, Sc_2O_3, Al_2O_3, Gd_2O_3, Er_2O_3 ou encore Sm_2O_3.

Contexte, enjeux et objectifs

Pourquoi YSZ comme Top coat ?

- **Très faible conductivité thermique (2 W/mK) → excellente isolation.**

  1,85 à 1,22 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ lorsque la concentration en Y_2O_3 augmentait de 0 à 7,7 mol%. [1]

- **Bon coefficient de dilatation thermique (CTE 10–11 $\times 10^{-6}$ K^{-1}), relativement proche de celui des superalliages à base de Ni, ce qui limite les contraintes thermiques.**

- **Augmenter la résistance mécanique → meilleure résistance à la fissuration ou à l'écaillage.**

  Tenacité à la fracture (K_{IC}) de 8 à 10 MPa·√m pour des YSZ dopées à 1,5 mol% d'Y_2O_3, indiquant une amélioration significative par rapport aux zircones non dopées.

[1] Maria Bogdan et al. (2024) : Comprehensive Understanding of Thermal Barrier Coatings (TBCs) : Applications, Materials, Coating Design and Failure Mechanisms.

Approche expérimentale

1. La co-pulvérisation cathodique magnétron

Deux cibles en métal pur ont été utilisées dans une machine équipée d'un sas.

2. Etude des paramètres clés

Le débit d'O_2, la position des substrats sur le porte échatillon et l'intensité sur la cible d'Yttrium.

3. Etude de la stabilité thermique

Des traitements thermiques ont été réalisés à trois températures différentes : 500 °C, 750 °C et 1200 °C.

Principe de la technique de dépôt

La pulvérisation cathodique magnétron

En **présence** d'une atmosphère raréfiée **d'argon** à une **pression réduite** généralement comprise entre **0,1 et 10 Pa.**

Une différence de potentiel de l'ordre de **1 à 3 kV** est appliquée entre la cathode (**la cible**) et l'anode (**les parois du réacteur mises à la masse**).

Sous l'effet d'un **champ électrique local**, les **ions** positifs sont **accélérés** vers **la cible** polarisée négativement, **arrachant** des atomes du matériau cible.

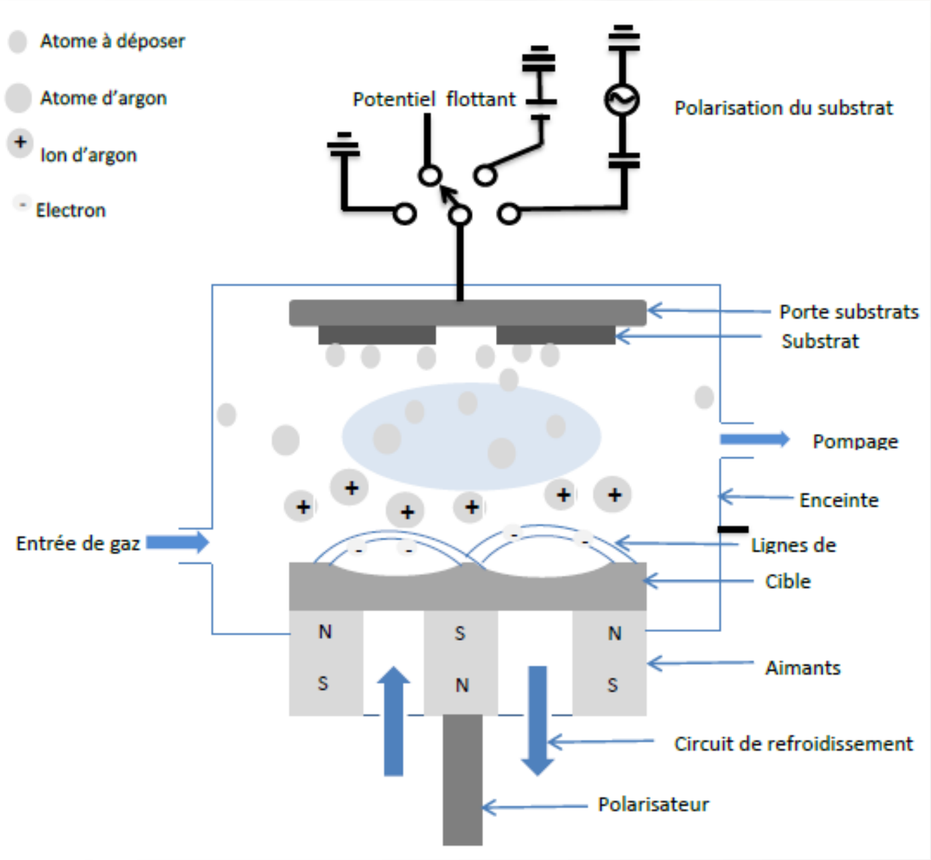
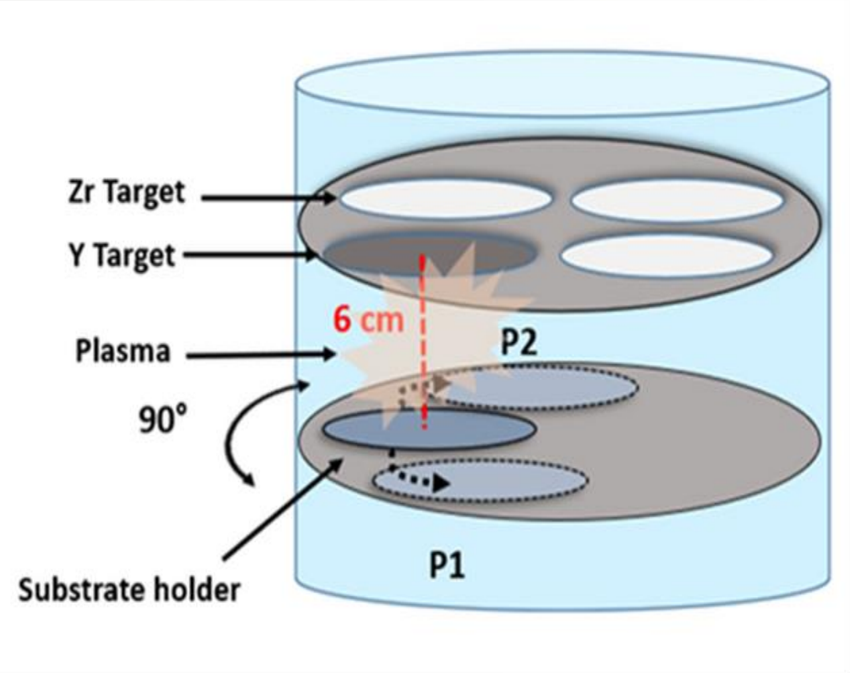


Schéma du principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

Paramètres de pulvérisation pour l'élaboration des revêtements en YSZ

Mode de balayage



Le mode de déplacement du porte substrat pendant le dépôt.

Paramètres de pulvérisation pour les revêtements YSZ élaborés

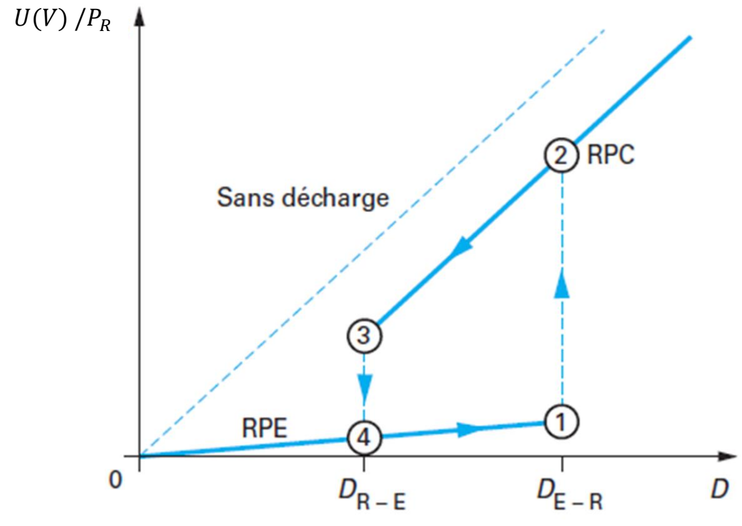
Parameters	Value
Argon flow rate (sccm)	30
Oxygen flow rate (sccm)	[0-20]
Target- substrat distance (mm)	6
Working pressure (Pa)	0.5
Discharge current on Y target (A)	[0-1]
Substrate oscillation amplitude (°)	90 and 120

Pulvérisation cathodique magnétron en mode réactif

Les boucles d'hystérésis révèlent les transitions instables entre régime métallique et régime composé : les comprendre permet **d'optimiser** à la fois la **vitesse** de dépôt et la **qualité** des couches.

Point 0 → Point D_{E-R} (Régime élémentaire - RPE) :
la cible est **essentiellement métallique**, et la vitesse de dépôt est élevée.

Point 2 → Point D_{R-E} (Régime composé - RPC) :
La cible est **fortement contaminée**, formant une couche composée.



Mise en évidence de l'instabilité du régime de pulvérisation par la présence d'une hystérésis

Courbe caractéristique pression partielle/Tension de pulvérisation - débit de gaz réactif dans le cas d'un système fortement réactif [3]

En pulvérisation réactive, l'obtention d'un revêtement **stœchiométrique** nécessite de travailler, généralement, dans le régime de pulvérisation du composé.

[3] A. Billard, F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron, Techniques de l'Ingénieur, Réf. M1654, Saint-Denis, déc. 2005 (dernière mise à jour : juin 2024).

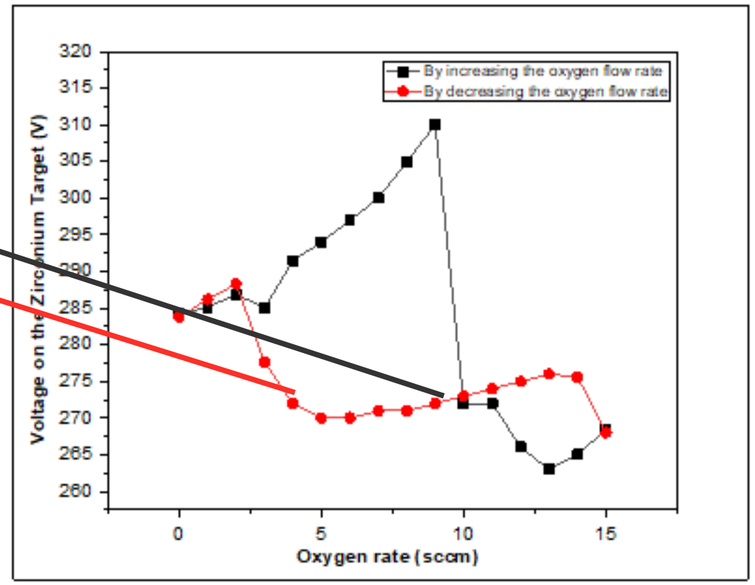
Résultats

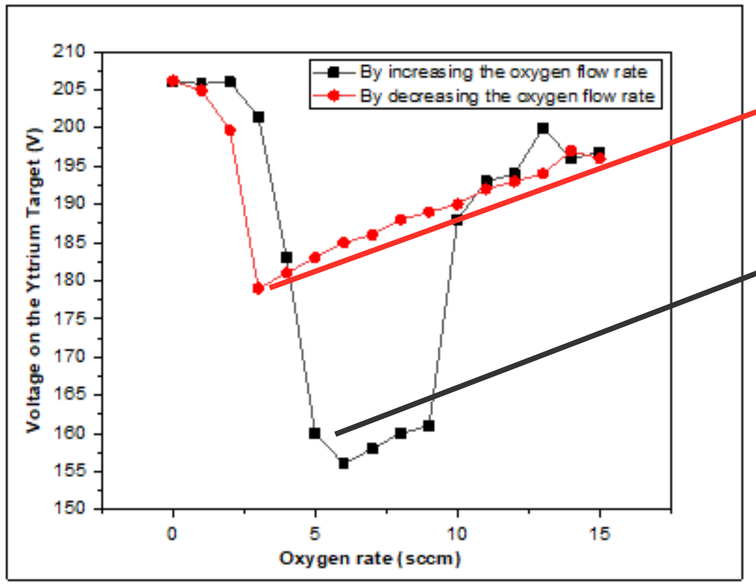
1- Influence du débit d'O_2 - Boucles d'Hystérésis

Pour obtenir un composé **stœchiométrique**, il faut travailler en mode composé.
L'objectif est de déterminer l**e débit optimal de** l'oxygène permettant d'obtenir **un dépôt stœchiométrique** tout en conservant une **vitesse de dépôt** suffisamment **élevée**.

D_{Zr} E-R : 10 Sccm

D_{Zr} R-E: 4 Sccm





D_Y R- E : 3 Sccm

D_Y E-R : 5 Sccm

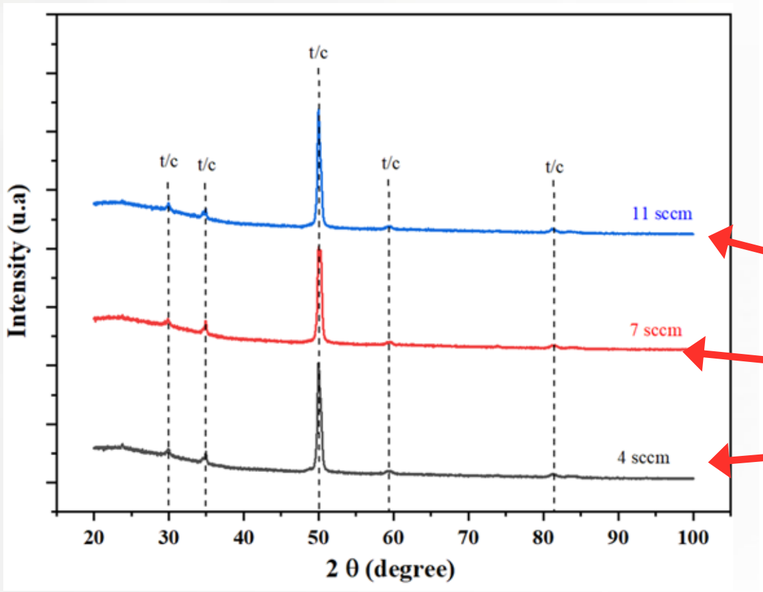
Boucles d'hystérésis de la tension cible en fonction du débit de gaz réactif dans la chambre de pulvérisation : (a) sur la cible Zr , (b) sur la cible Y.

Mode chargement : débit d' O_2 croissant
Mode déchargement : debit O_2 décroissant

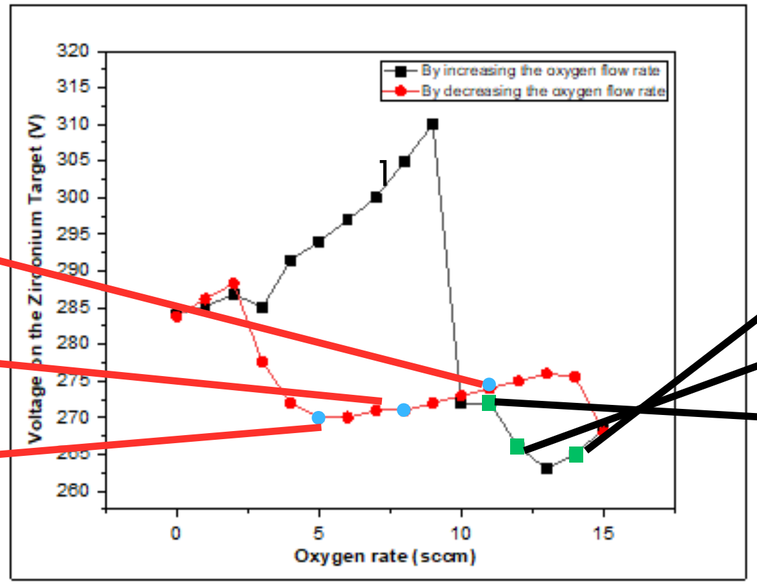
Résultats

1- Influence du débit d'O_2 - Résultats DRX et EDS

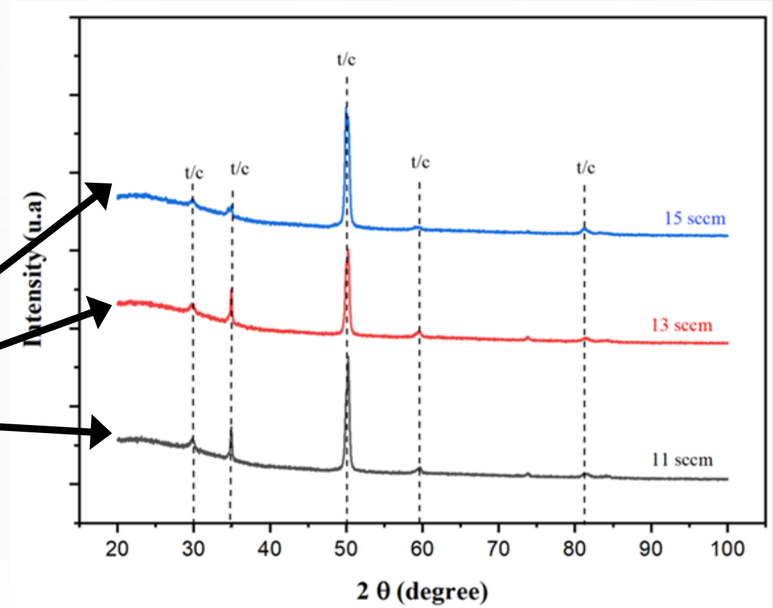
- **Afin de déterminer le débit d'oxygène optimal en termes de vitesse de croissance en mode composé.**
- **Choix des 3 pts en mode chargement en O_2 (11, 13 et 15 sccm) et en mode déchargement en O_2 (4, 7 et 11 sccm)**



Diffractogrammes XRD des revêtements YSZ déposés à différents débits d'oxygène : 4, 7 et 11 sccm.



Boucle d'hystérésis de la tension cible en fonction du débit de gaz injecté dans la chambre de pulvérisation sur la cible en Zr.

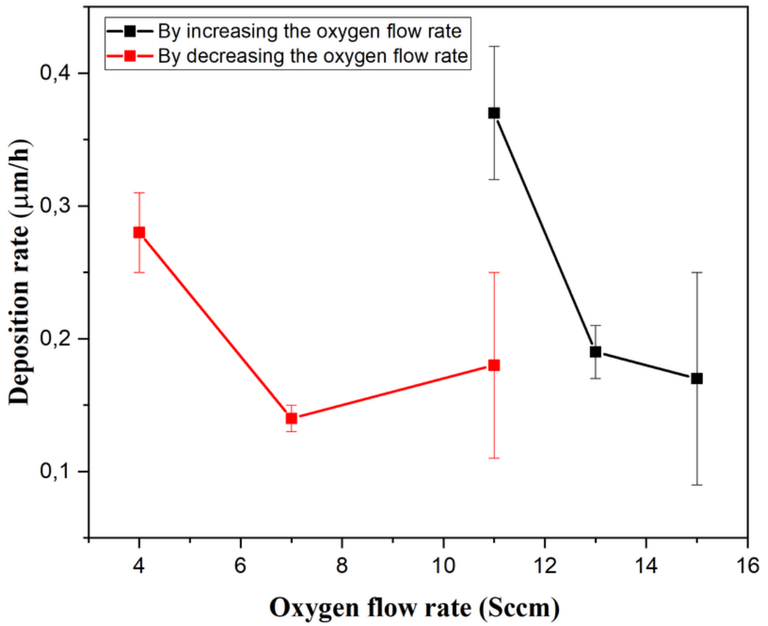


Diffractogrammes XRD des revêtements YSZ déposés à différents débits d'oxygène : 11, 13 et 15 sccm;

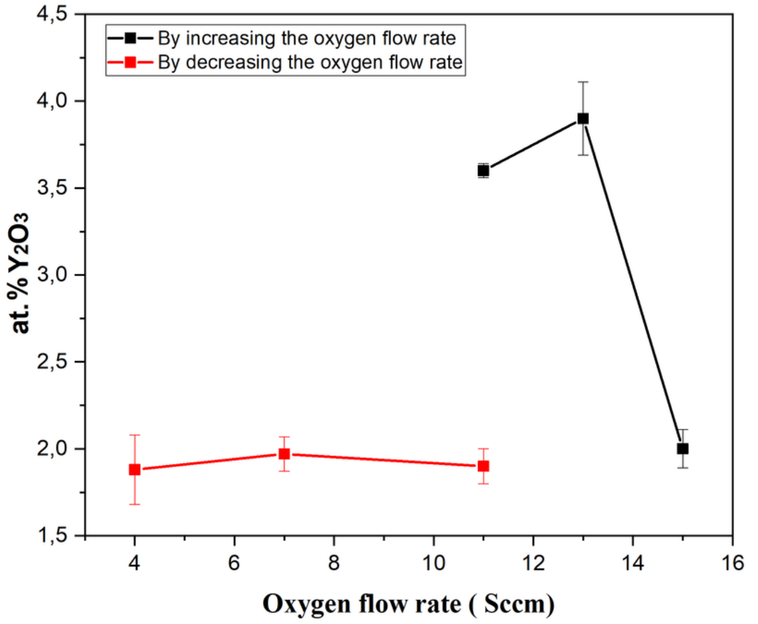
- **Les dépôts élaborés aux différents points choisis en mode composé présentent toujours une <u>structure t ou c.</u>**

Résultats

1- Influence du débit d'O_2



Evolution de la vitesse de croissance en fonction du débit d'oxygène



Variation de la concentration atomique de Y_2O_3 en fonction de l'intensité appliquée à la cible d'yttrium.

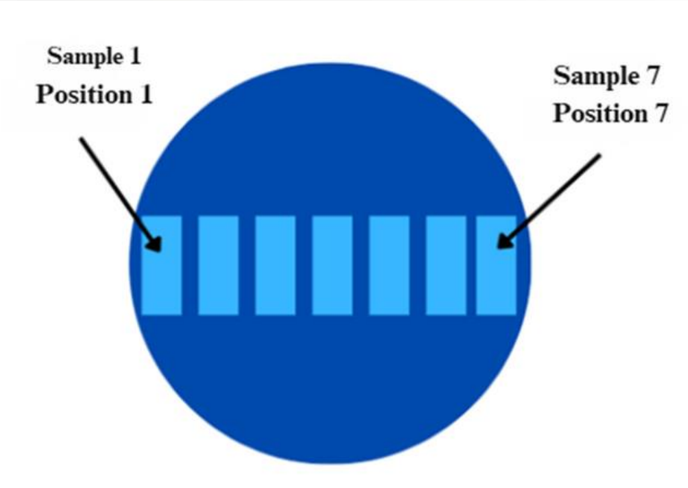
- **En régime composé Vitesse de croissance la plus importante (0.37 +-0.05 µm/h) pour un débit d'oxygène de 11 sccm.**
- **l'ensemble d'échantillons montrent une composition d'Y supérieur à 2 % ce qui explique la stabilisation de la phase tetragonale ou cubique.**
  - **Débit d'oxygène de 11 sccm retenu pour la suite de l'étude.**

Résultats

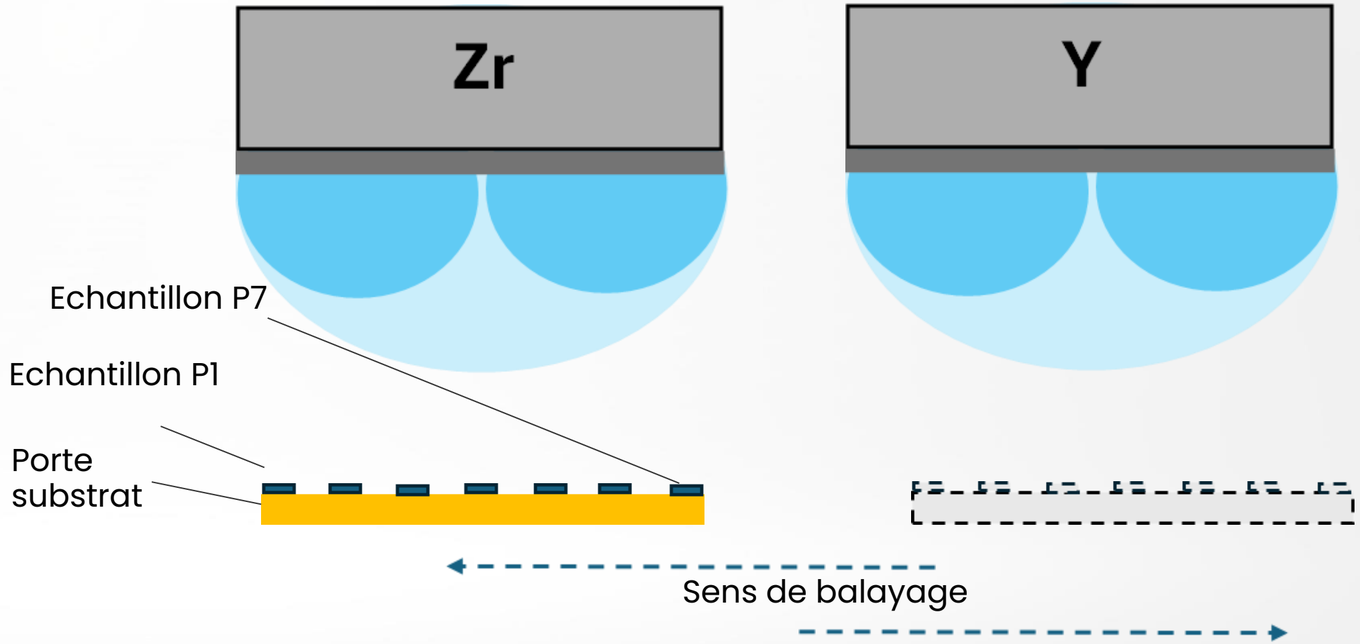
2. Effet de la position du substrat sur le porte échantillon

La disposition des substrats présente un grand intérêt, car en pulvérisation cathodique magnétron, **la densité du flux plasma**, **l'angle d'incidence des particules**, ainsi que **la vitesse de dépôt** peuvent **varier** selon **la position sur le porte-substrat.**

Sept substrats en verre (P1 à P7) ont été déposés de manière équidistante le long du diamètre du porte substrat.



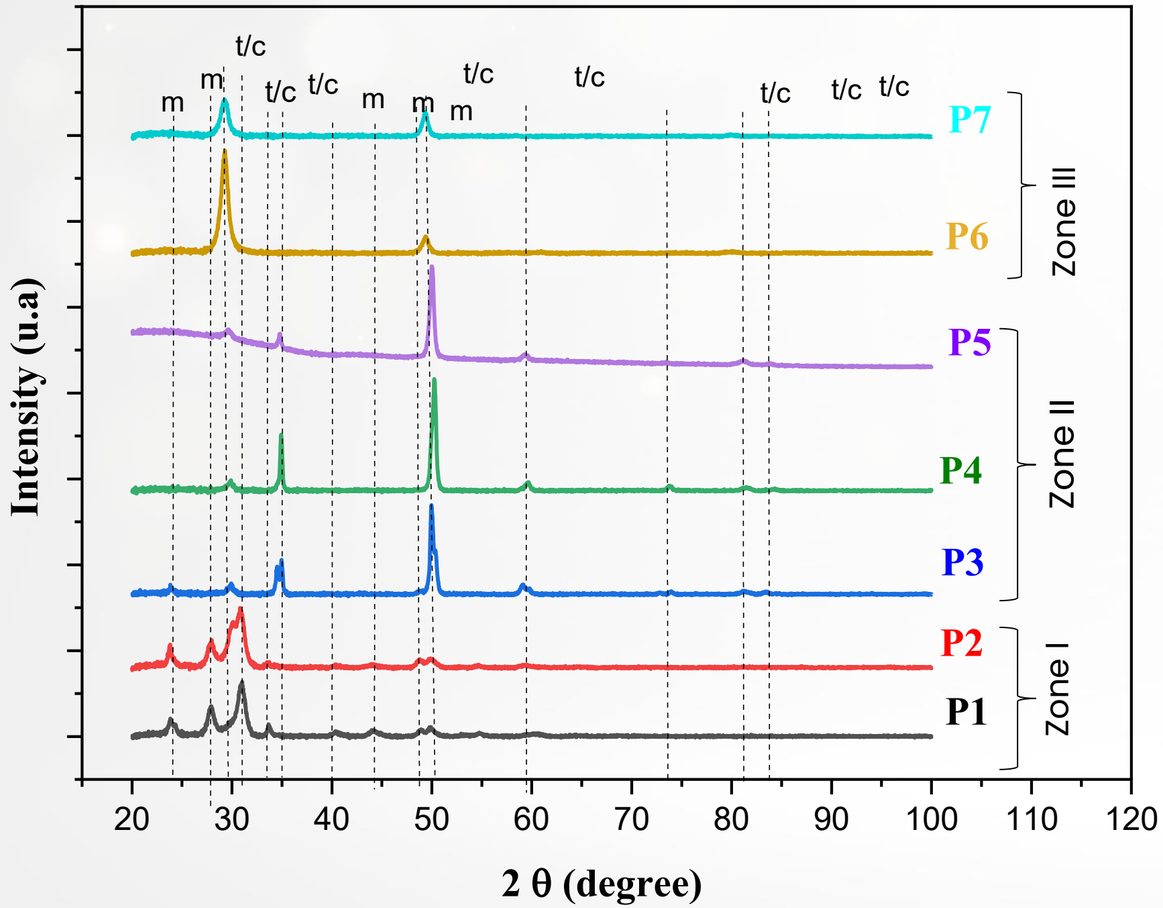
Disposition des substrats sur le porte-échantillon (positions P1 à P7)



Répartition spatiale des flux atomiques de Zr et Y en fonction de la position du substrat.

Résultats

2. Effet de la position du substrat sur le porte échantillon



Zone I : Structure biphasée, majoritairement composée de la phase monoclinique pour des teneurs en Y_2O_3 comprises entre 0 et 1,78 at.%.

Zone II : Structure biphasée, majoritairement composée de la phase tétragonale ou cubique]. %at Y_2O_3 [2.87-5.99]

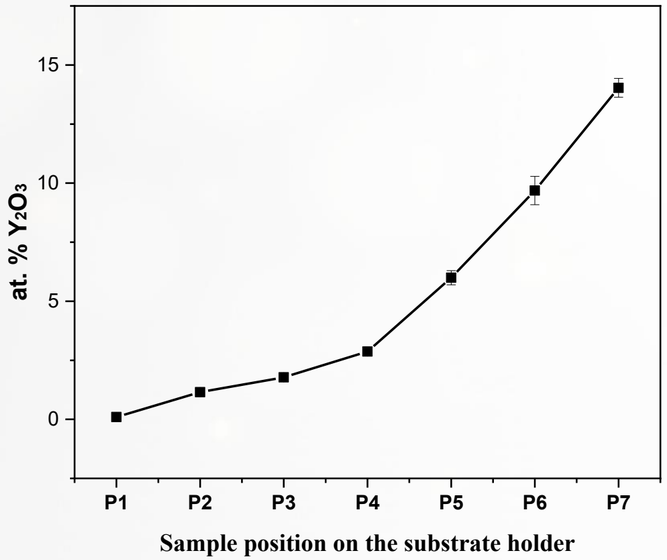
Orientation préférentielle selon le plan : t [112]
c [022]

Zone III : Structure monophasée, tétragonale ou cubique. %at Y_2O_3 [9.69-14.03]

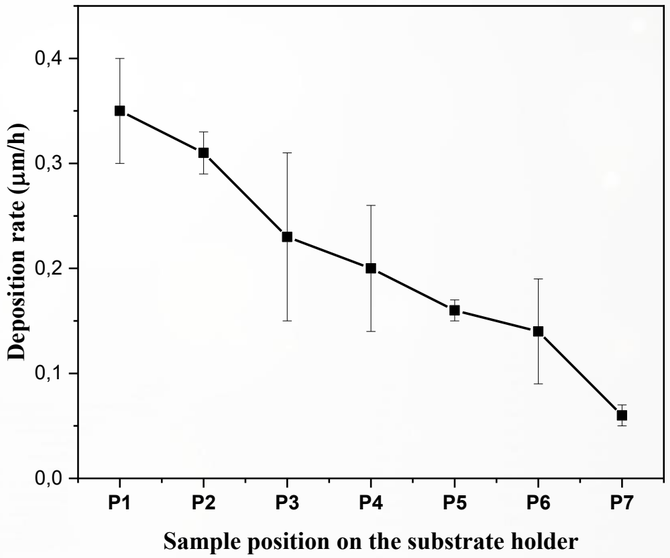
Orientation préférentielle selon le plan : t [011]
c [111]

Résultats

2. Effet de la position du substrat sur le porte échantillon



(a)



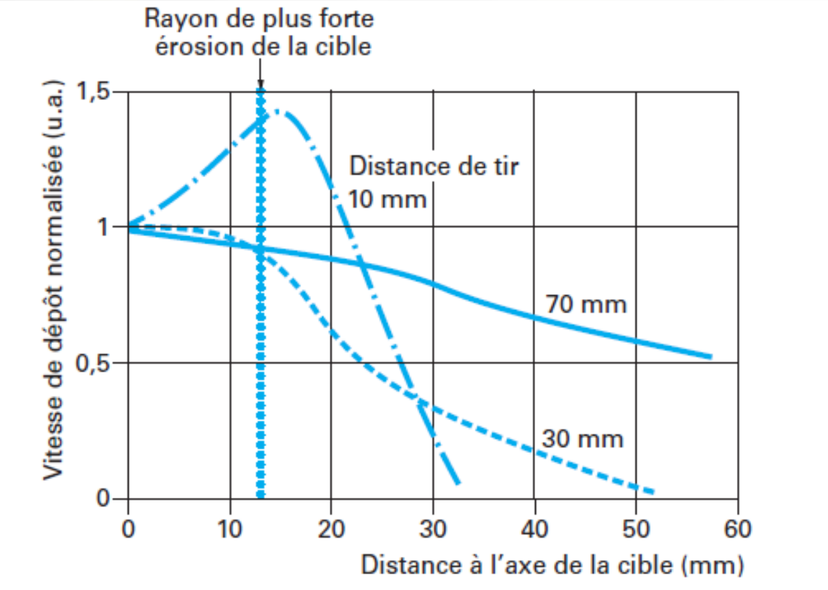
(b)

Composition chimique en fonction de la position sur la galette (EDS)(a) Vitesses de dépôt en fonction de la position des échantillons sur le port substrat.(b)

- La concentration en Y_2O_3 **augmente** radialement de 0,1 à 14 %.
- Répartition **non uniforme** du flux d'atomes pulvérisés.

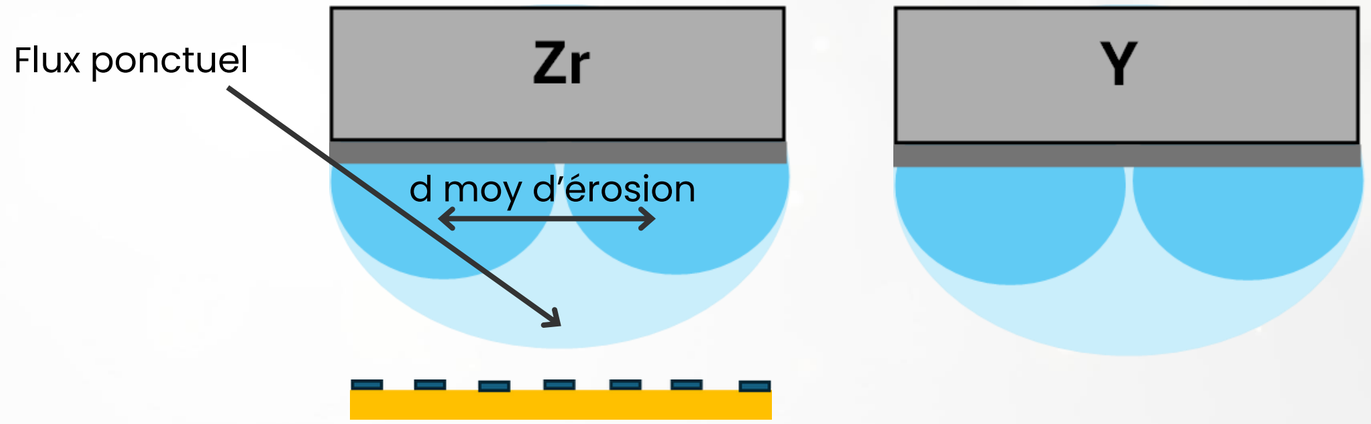
Résultats

2. Effet de la position du substrat sur le port échantillon

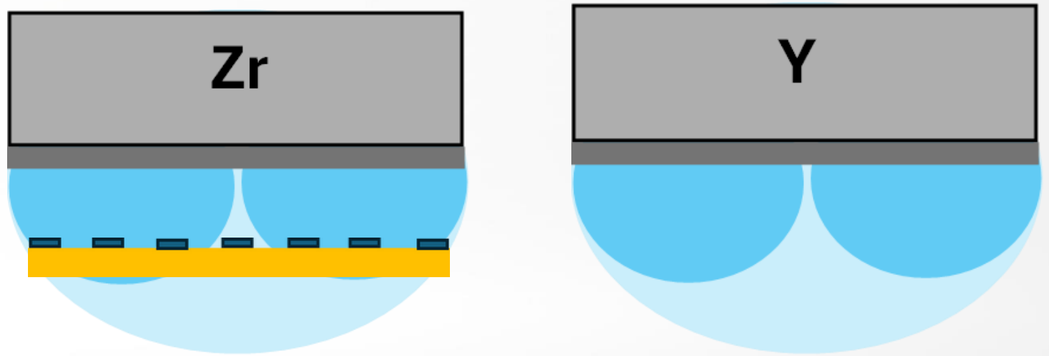


Évolution de la Vitesse de dépot en fonction de l'éloignement à l'axe de la cible (diamètre de plus forte érosion de la cible: 25mm) [3]

Cas 1 : dCible-substrat > d d'érosion



Cas 2 : dCible-substrat < d d'érosion



- **Dans notre cas la distance cible-substrat est infèrieure au diamètre d'erosion => Le flux de matiére maximal quand on est en face la zone d'érosion.**

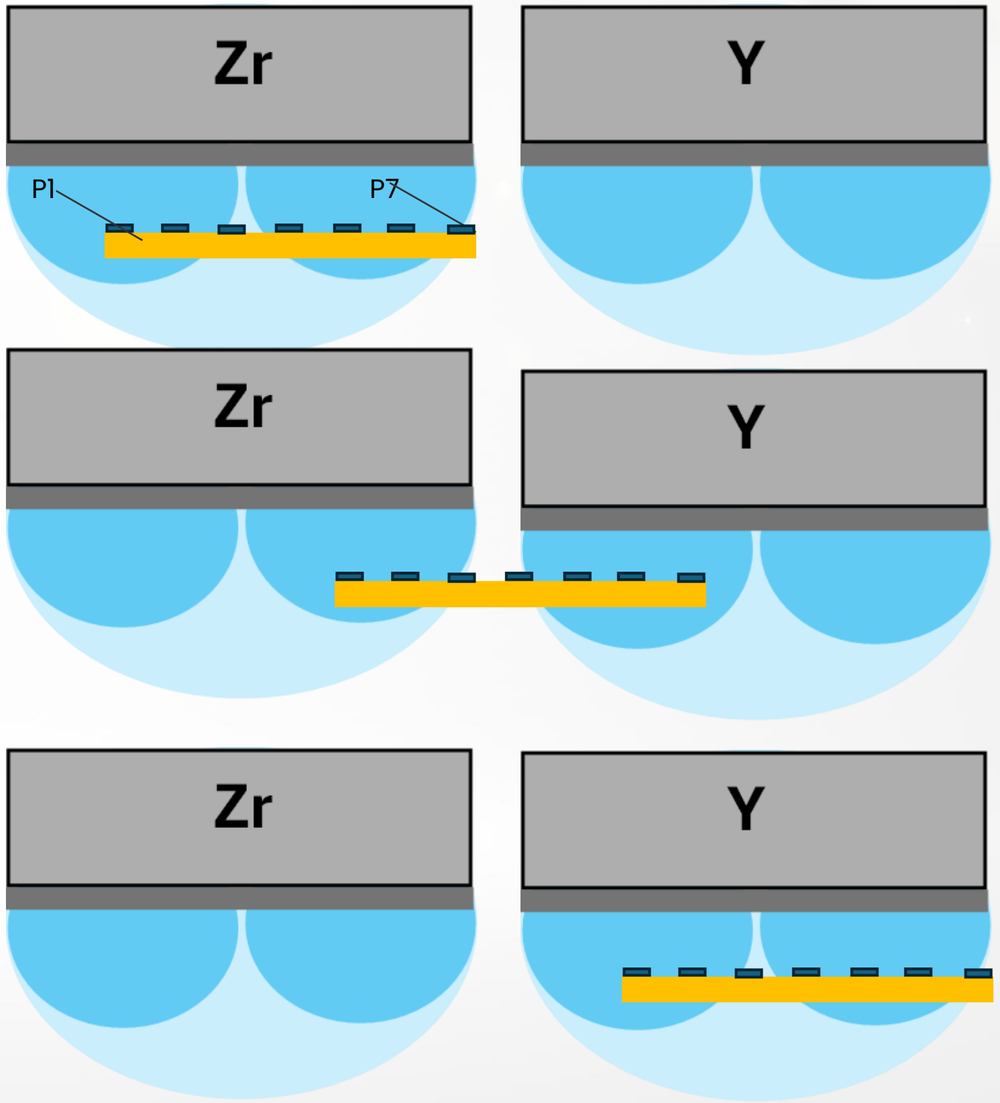
Schéma explicatif

[3] A. Billard, F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron, Techniques de l'Ingénieur, Réf. M1654, Saint-Denis, déc. 2005 (dernière mise à jour : juin 2024).

Résultats

2. Effet de la position du substrat sur le porte échantillon

- Echantillon 1 balaie toute la surface de la cible Zr (matériaux principale) ce qui explique pourquoi il a la plus grande vitesse de croissance. Quant à l'échantillon 7, il ne balaie qu'une petite surafec de Zr.

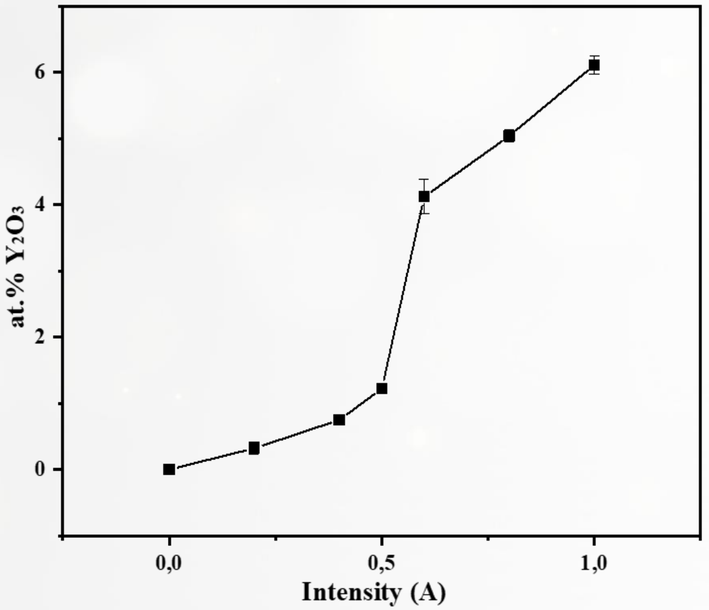


P_4 apparaît comme une position idéale, combinant :

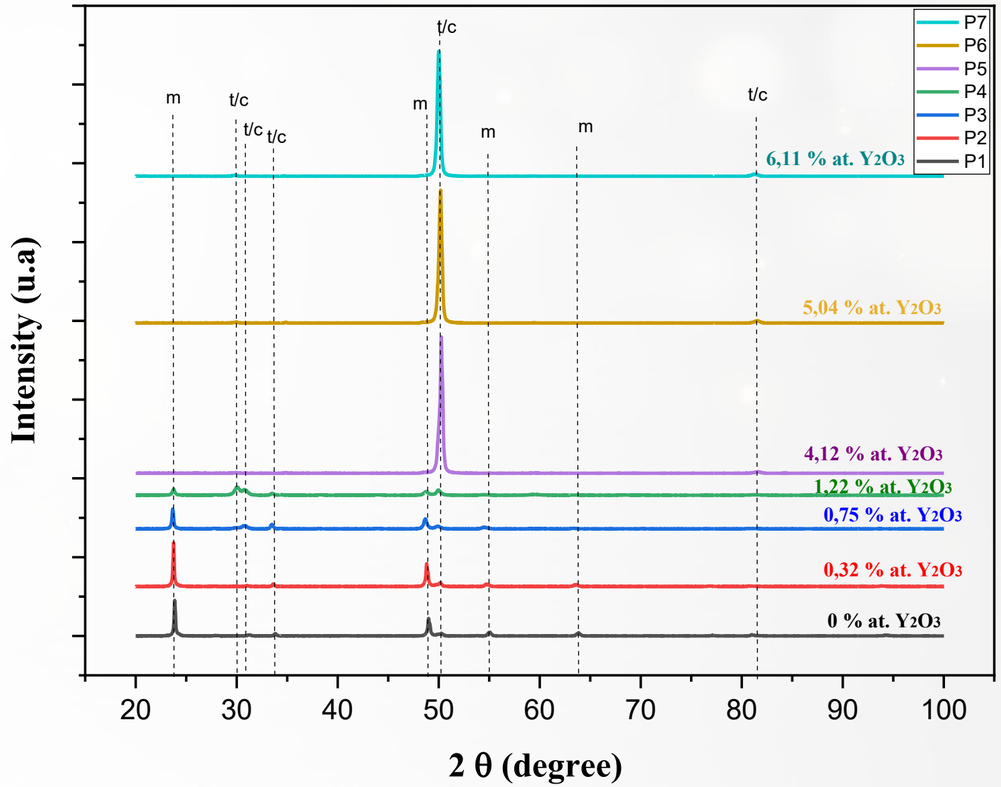
- Une bonne homogénéité chimique (teneur en Y équilibrée) par rapport aux autre positions.
- Une composition compatible avec la stabilité de phase tétragonale.
- Une vitesse de croissance satisfaisante (0.34 µm/h ± 0.04).

Résultats

3.1. Effet du dopage à l'yttrium sur la composition chimique et la structure cristalline



Variation de la concentration atomique de Y_2O_3 en fonction de l'intensité appliquée à la cible ***d'yttrium***.

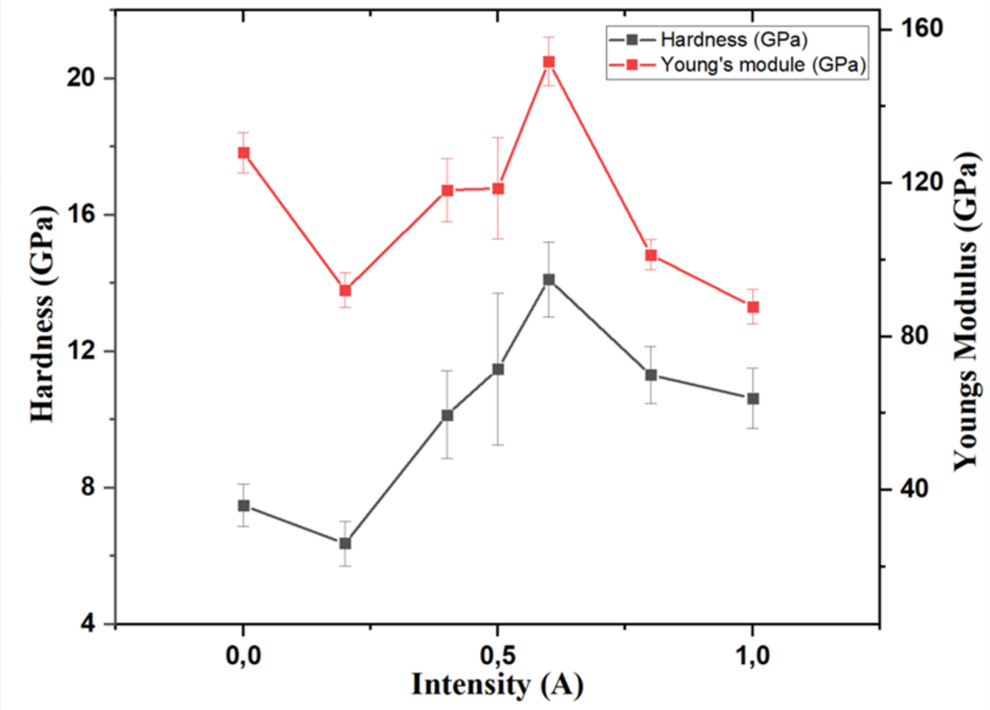


Diffractogrammes XRD de revêtements YSZ déposés avec différentes intensités sur la cible Y, sur un substrat en verre.

- L'intensité de pulvérisation appliquée à la cible d'yttrium contrôle la composition chimique.
- Pour une composition entre [4-5] % atm. en Y_2O_3 on a une structure t ou c on a une rientation préférentielle selon le plan : t [112] ou c [022]

Résultats

3.2. Effet du dopage à l'yttrium sur les propriétés mécaniques

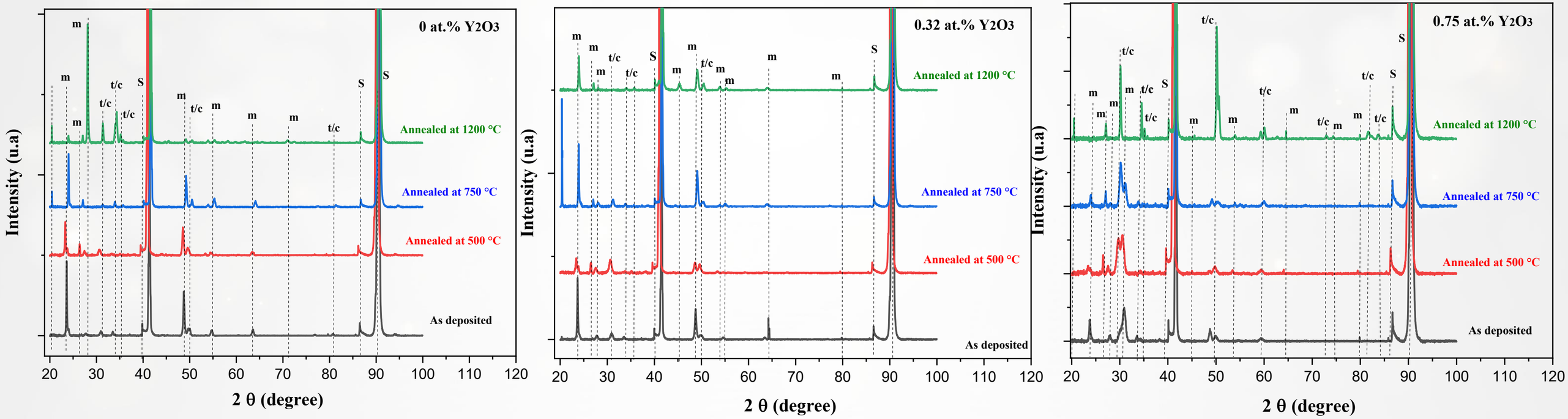


Variation de la dureté et du module d'Young des films minces YSZ en fonction de l'intensité du courant cible d'yttrium.

- À 0,6 A avec une teneur en Y_2O_3 (≅4,12 % atomique). → Propriétés mécaniques maximales : 14,9 GPa (H), 144,5 GPa (E).
- L'augmentation des propriétés est due à la hausse de la teneur en yttrium, qui favorise la formation des phases tétragonale et cubique, généralement plus dures que la phase monoclinique.
- Légère diminution observée de la dureté et du module d'élasticité peut s'expliquer par **une proportion plus élevée de la phase cubique.**

Résultats

3.3. Etude de la stabilité thermique - recuits isothermes en air à 500 °C, 750 °C et 1200 °C (1 h)



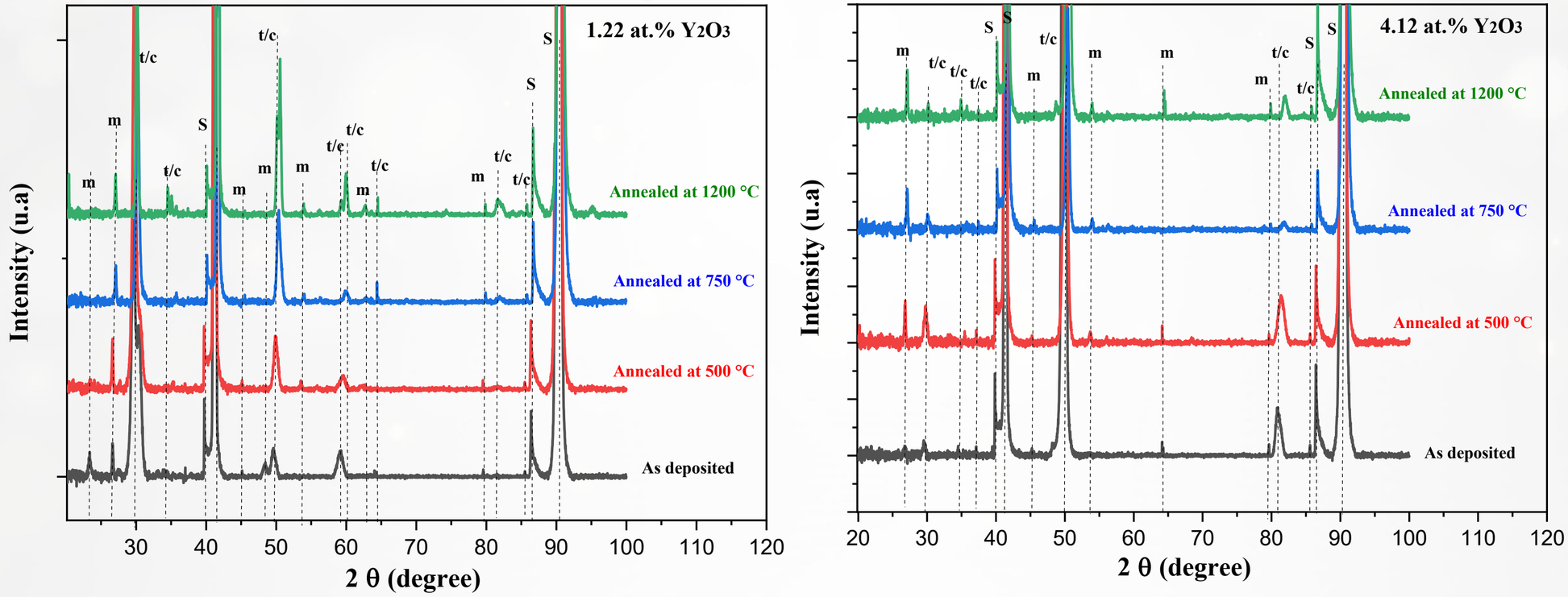
(a) (b) (c)

Diffractogrammes XRD de films minces YSZ déposés par pulvérisation magnétron à double cible sur des substrats en saphir avec 0 (a) 0,32 (b) et 0,75 (c) % en poids de Y_2O_3 avant et après recuit

- À 1200 °C, l'augmentation de la fraction de la phase tétragonale/cubique, particulièrement **marquée** lorsque la teneur en Y_2O_3 **atteint 0,75 at.%.**
- Plus la teneur en yttrium augmente, plus la stabilisation et la proportion de la phase tétragonale/cubique (t/c) dans la structure s'accentuent.

Résultats

3.3. Etude de la stabilité thermique



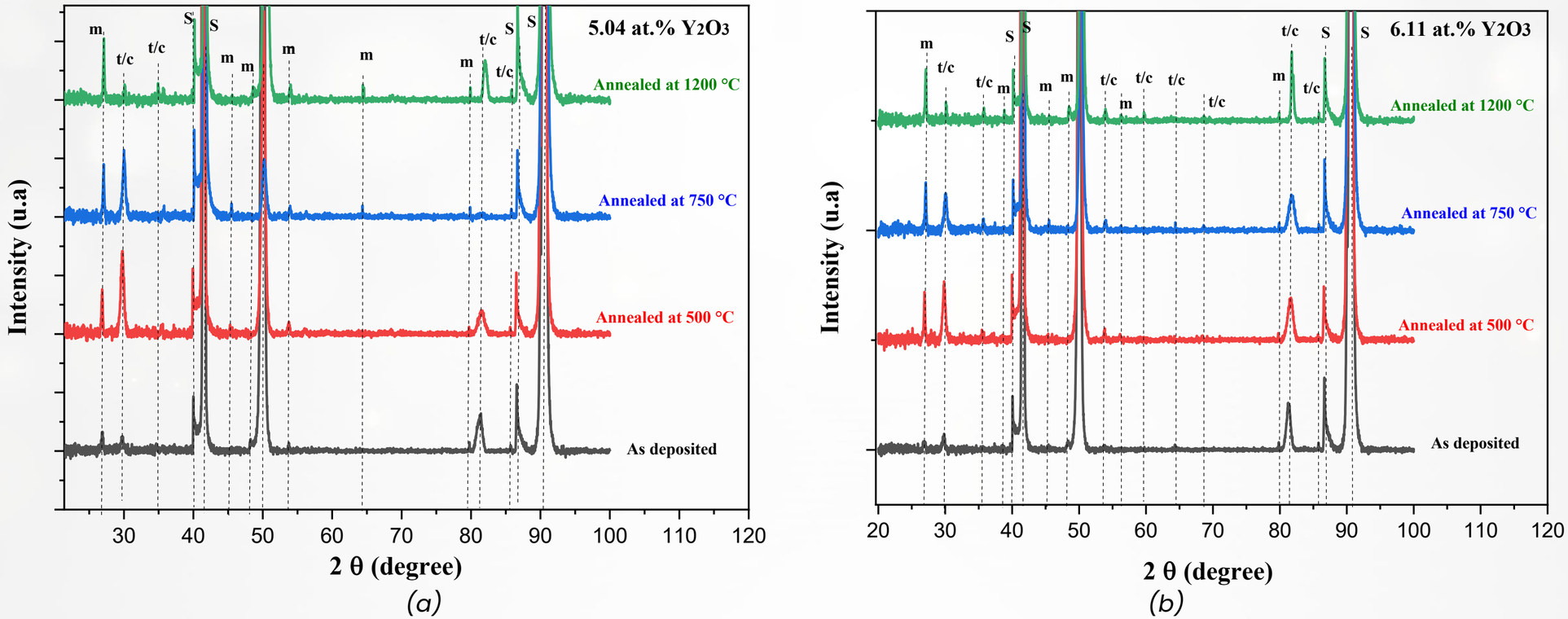
(a) *(b)*

Diffractogrammes XRD de films minces YSZ déposés par pulvérisation magnétron à double cible sur des substrats en saphir avec 1.22 (a) 4.12 (b) et 5.04 (c) % atm. de Y_2O_3 avant et après recuit

- La phase monoclinique devient de plus en plus instable.
- À partir d'environ 500 °C, une transformation de la phase **monoclinique** vers la phase **tétragonale** commence à apparaître.

Résultats

3.3. Etude de la stabilité thermique



Diffractogrammes XRD de films minces YSZ déposés par pulvérisation magnétron à double cible sur des substrats en saphir avec 5.04 (a) 6.11 (b) % atm. de Y_2O_3 avant et après recuit.

- À 5,04 at.% Y_2O_3, une transformation progressive de la phase **tétragonale** vers la phase **monoclinique** débute à partir de 500 °C.
- À 6,11 at.% Y_2O_3, la structure reste thermiquement **stable jusqu'à 1200 °C**, avec seulement la formation d'une faible proportion de la phase monoclinique à cette température.

Conclusions et perspectives

- **Des couches minces en YSZ ont été élaborées avec des paramètres de dépôt optimisés (Débit de gas réactif, mode de dépôt, Position dans la chambre, Intensité appliqué sur les cibles)**
- **Le débit d'oxygène optimal est de 11 sccm, permettant d'obtenir un dépôt à la fois cristallin et présentant une bonne vitesse de croissance (**0.34 µm/h ± 0.04**).**
- **Une intensité de courant de 0,6 A (4.12 at.% Y_2O_3) conduit à des couches présentant de bonnes propriétés mécaniques.**
- **Pour les couches faiblement dopées (< 5 at.% Y_2O_3), la phase tétragonale n'est plus stable au-delà de 500 °C.**
- **Pour une teneur d'environ 6 at.% en Y_2O_3 , la phase tétragonale ou cubique demeure stable jusqu'à 1200 °C, ce qui confirme une stabilisation efficace de la structure par le dopage en yttrium.**

Conclusions et perspectives

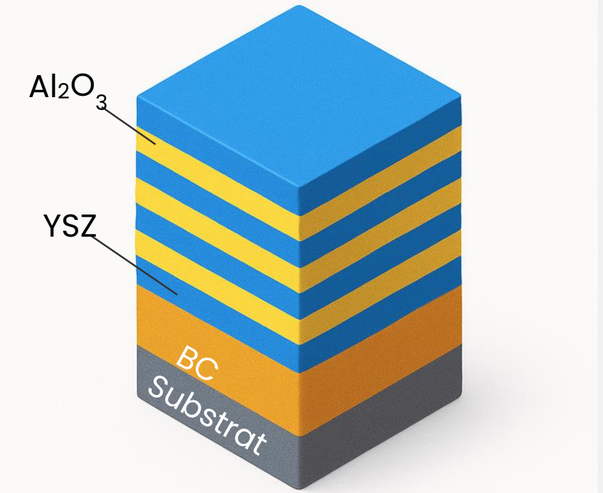
- **Perspectives**

- Approfondir la corrélation entre les conditions de dépôt, la microstructure ainsi que les propriétés mécaniques et thermiques.

- Architectures multicouches (YSZ/Al_2O_3) et une couche de liaison (BC).

- Etude expérimentale de la réponse mécanique des couches minces à hautes température à l'aide de la technique IET(Technique d'excitation impulsionnelle).

- Modélisation par éléments finis de la réponse mécanique des couches minces à haute température à l'aide de la technique IET.



Merci pour votre attention