

éventuellement la spectroscopie d'absorption X par les atomes (EXAFS) et la résonance magnétique nucléaire de ^{29}Si . Ainsi il semble admis que deux bandes situées à $935\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ et $1100\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$ sont associées à des modes de vibration mettant en jeu des liaisons Ti-O-Si [Gao99, Isu97]. La seconde correspondrait notamment à l'élongation d'un motif Si-O^δ perturbé par la présence de titane. D'autre part une contribution observée à $978\text{-}993\text{ cm}^{-1}$ [Sas06] semble associée à une liaison de type Si-OH-Ti. Cependant ce type de liaison est observé dans des mélanges riches en silice. Or la seule contribution que nous observons sur nos spectres qui pourrait être associée à ces liaisons est une bande peu intense à 918 cm^{-1} qui apparaît pour un mélange riche en TiO_2 .

D'après ces analyses il n'y a donc pas d'indices révélant l'existence de liaisons Ti-O-Si et il semble donc que les deux oxydes sont séparés au sein du revêtement ce qui rejoindrait l'hypothèse émise précédemment sur l'effet des contraintes induites par l'introduction de silice dans les dépôts. Reste le fait que la spectroscopie de masse des neutres secondaires a révélé un excès de titane (ou un déficit en oxygène) sur un domaine limité. Le montage utilisé à la fois en spectroscopie Raman et en diffraction des rayons X ne permet cependant pas d'avoir accès à cette zone de manière isolée mais produit au contraire des spectres caractéristiques de l'épaisseur globale du revêtement.

5-2 Analyse des revêtements de type Zn-Si-O

L'oxyde de zinc cristallise dans un système hexagonal avec une structure wurtzite. Il appartient au groupe d'espace $C_{6v}^4 = P6_3mc$. La théorie des groupes prévoit six modes de vibration actifs en Raman, $2E_2 + 2E_1 + 2A_1$. Les phonons de symétries A_1 et E_1 sont polaires et sont observés à deux fréquences différentes pour le mode transverse optique (TO) et longitudinal optique (LO). Les phonons de symétrie E_2 sont non polaires et ont deux fréquences correspondant aux atomes d'oxygène E_2 (haut) et aux atomes de zinc E_2 (bas) [Ali97]. Les positions typiques de ces bandes sont rassemblées dans le tableau 17.

Tableau 17 : Positions des modes de vibrations Raman (cm^{-1}) de ZnO pour le matériau massif (d'après Ashkenov et al. cité dans Alim et al [Ali97]).

E_2 (bas)	A_1 (TO)	E_1 (TO)	E_2 (haut)	A_1 (LO)	E_1 (LO)
102	379	410	439	574	591

5-2-1 Zone de 150 à 700 cm^{-1}

Les spectres acquis dans la zone 150-700 cm^{-1} sont présentés sur la figure 53. Nous pouvons identifier sur les spectres correspondant à $R = 1$ et $R = 0,95$, une bande intense centrée autour de 443-445 cm^{-1} liée au mode E_2 (haut) et une bande peu intense centrée autour de 380-389 cm^{-1} liée au mode A_1 (TO). L'intensité de ces bandes diminue lorsque le rapport R diminue et leur contribution n'est plus visible à partir de $R = 0,36$. La bande intense positionnée entre 577 cm^{-1} et 587 cm^{-1} subit des décalages en fonction de R . Elle évolue d'une valeur intermédiaire à $R = 1$, entre celles référencées dans la littérature pour les modes A_1 (LO) et E_1 (TO), à une valeur proche du mode E_1 (LO) pour $R = 0,96$ puis se décale à nouveau vers un nombre d'onde correspondant au mode A_1 (LO). Alim et al. trouvent aussi une position intermédiaire à 582 cm^{-1} pour cette bande mais ils travaillent sur des nanocristaux. Ils observent de plus un décalage de la position intermédiaire à 582 cm^{-1} en fonction de l'angle de polarisation du champ électrique. Nous pouvons de plus identifier une bande centrée autour de 335-338 cm^{-1} pour $R = 1$ à $R = 0,73$ qui est attribuée au processus de diffusion à deux phonons dans le ZnO.

Lorsque R diminue on observe l'apparition d'une contribution sous la forme d'une bande large autour de 500-510 cm^{-1} . De plus une bande positionnée à 279-280 cm^{-1} apparaît pour $R = 0,95$ puis croît fortement pour $R = 0,73$ et s'éteint lorsque R diminue encore. Yu et al. [Yu06] observent l'apparition conjointe de bandes à 510 cm^{-1} et 275 cm^{-1} lors du dopage du ZnO avec des ions N^+ . Ils les attribuent à une perturbation du ZnO par les ions N^+ qui viennent occuper des lacunes de la structure du ZnO.

Dans notre cas, la bande observée à 510 cm^{-1} pourrait correspondre à une vibration de ZnO perturbée par la présence de liaisons Si-O. D'autre part la bande étroite et intense observée à 280 cm^{-1} est typique de la vibration du silicium dans un environnement tétraédrique (SiO_4). Ceci pourrait être la signature de la présence du composé Zn_2SiO_4 (willémite) [1]

Pour les cas $R = 0,36$ et $R = 0,06$ on retrouve un spectre typique de la silice avec une bande observée à 497-502 cm^{-1} liée à des liaisons Si-OH. D'autre part on relève des contributions dans la zone 440-460 cm^{-1} et autour de 605 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à la présence de cycles de liaisons Si-O-Si respectivement à 6 et à 3 atomes de silicium [Rui02].

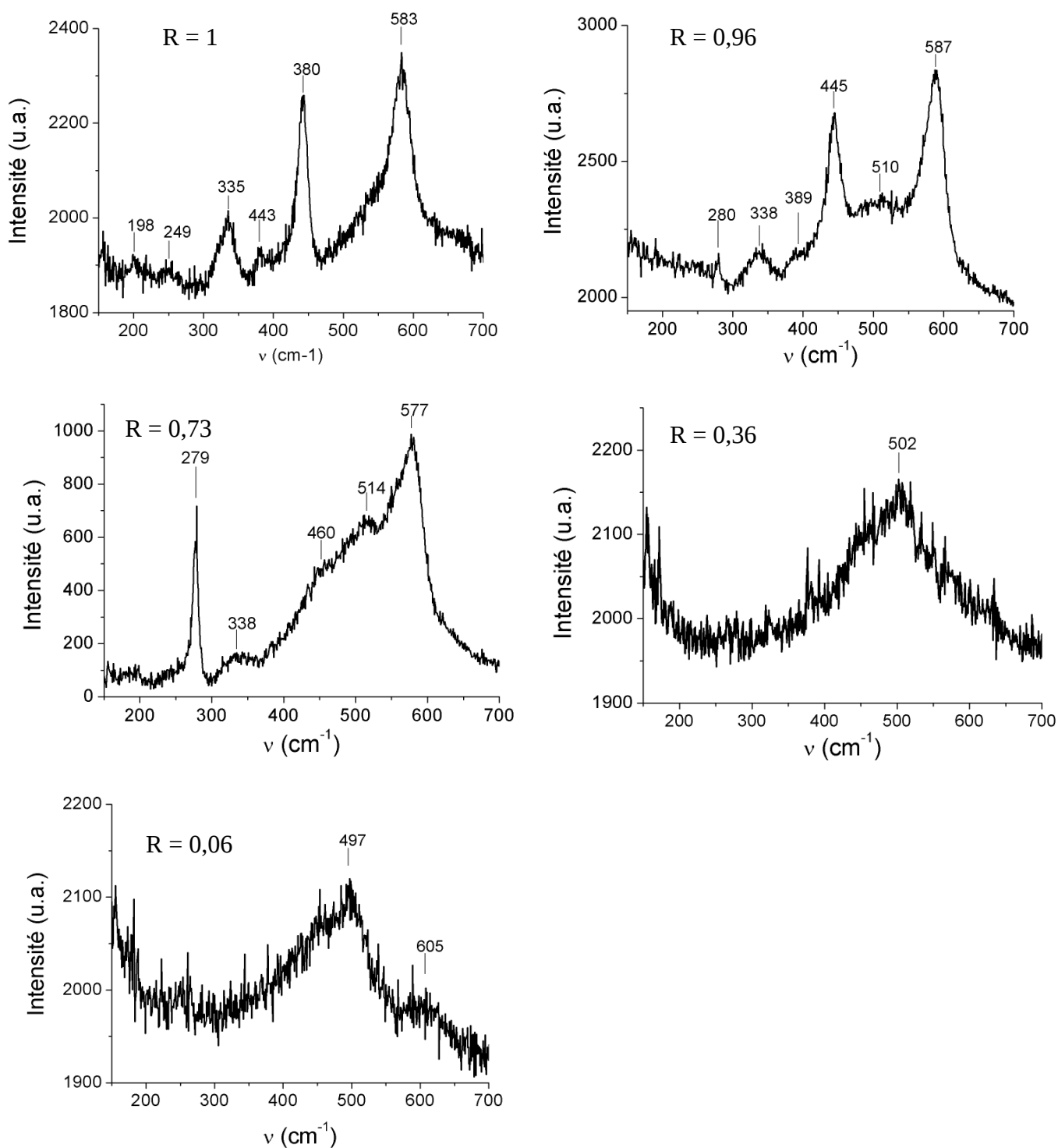


Figure 53 : Spectres Raman acquis dans la zone $100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ pour les revêtements de type Zn-Si-O. Distance cible-substrat : 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène, autopolarisation : -800 V.

5-2-2 Zone de 750 cm⁻¹ à 1300 cm⁻¹

Les spectres acquis dans la zone 750-1300 cm⁻¹ sont présentés sur la figure 54. Comme dans le cas des revêtements Ti-Si-O les signaux sont faibles en intensité et bruités dans cette zone. On peut distinguer une bande large autour de 800 cm⁻¹ avec deux composantes visibles vers 785 cm⁻¹ et 860 cm⁻¹ apparaissant pour R = 0,96 et R = 0,73. On peut remarquer que l'intensité de cette deuxième composante évolue de la même manière que la contribution relevée à 280 cm⁻¹ (figure 53) et passe par un maximum pour R = 0,73. Elle pourrait également être la signature de Zn₂SiO₄ [1]. La composante visible à 785-800 cm⁻¹ est elle associée à la flexion de la liaison Si-O-Si. En effet cette contribution devient plus intense lorsqu'on se rapproche d'un dépôt de silice (R = 0,06).

Une bande large et assez intense apparaît autour de 1150 cm⁻¹ pour R = 0,96 et se décale vers les nombres d'onde plus faibles lorsque R diminue. L'observation de cette bande à des valeurs de nombre d'onde de 1065 cm⁻¹ est typique de l'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si. Cependant cette bande n'est probablement plus attribuable aux liaisons Si-O-Si lorsqu'elle est observée à 1150 cm⁻¹ (R = 0,96).

Les observations effectuées d'après ces spectres permettent de distinguer pour les revêtements de type Zn-Si-O un comportement différent de celui observé pour les revêtements Ti-Si-O.

En effet l'observation de la bande à 510 cm⁻¹ semble montrer le comportement d'un oxyde de zinc perturbé par la présence de silicium. Cependant celui n'est pas dans une configuration de liaisons Si-O-Si. Dans les cas des mélanges R = 0,96 et R = 0,73 il semble donc y avoir un mélange intime des deux oxydes SiO₂ et ZnO. D'autre part, l'apparition des bandes de vibrations à 280 cm⁻¹ et 860 cm⁻¹, également observées pour les revêtements R = 0,96 et R = 0,73 et qui semblent liées au composé Zn₂SiO₄ suggèrent la présence de motifs tétraédriques SiO₄ isolés (donc non caractéristiques) d'un milieu continu formé de liaisons Si-O-Si, ce qui renforce l'hypothèse d'un mélange des deux oxydes.

La figure 55 montre les spectres Raman d'un dépôt bicouche formé d'un revêtement de silice sur lequel on dépose un revêtement d'oxyde de zinc. La possibilité d'élaboration de ce type de films avait été évoquée dans le chapitre 2. On peut remarquer sur le spectre acquis dans la zone fréquentielle 100-700 cm⁻¹ que les bandes de vibration typiques de ZnO et identifiées sur les revêtements précédents riches en zinc sont présentes. En revanche la bande identifiée à 510 cm⁻¹ n'apparaît pas. Lors de cette élaboration les composantes PECVD et pulvérisation cathodique sont alternées de sorte que le dépôt conjoint de silice et d'oxyde de zinc n'a pas

lieu, excepté dans la zone de transition, qui correspond à une épaisseur relativement faible. En revanche on peut bien distinguer la présence de la bande à 280 cm^{-1} qui peut être issue de la formation de Zn_2SiO_4 à l'interface silice / oxyde de zinc.

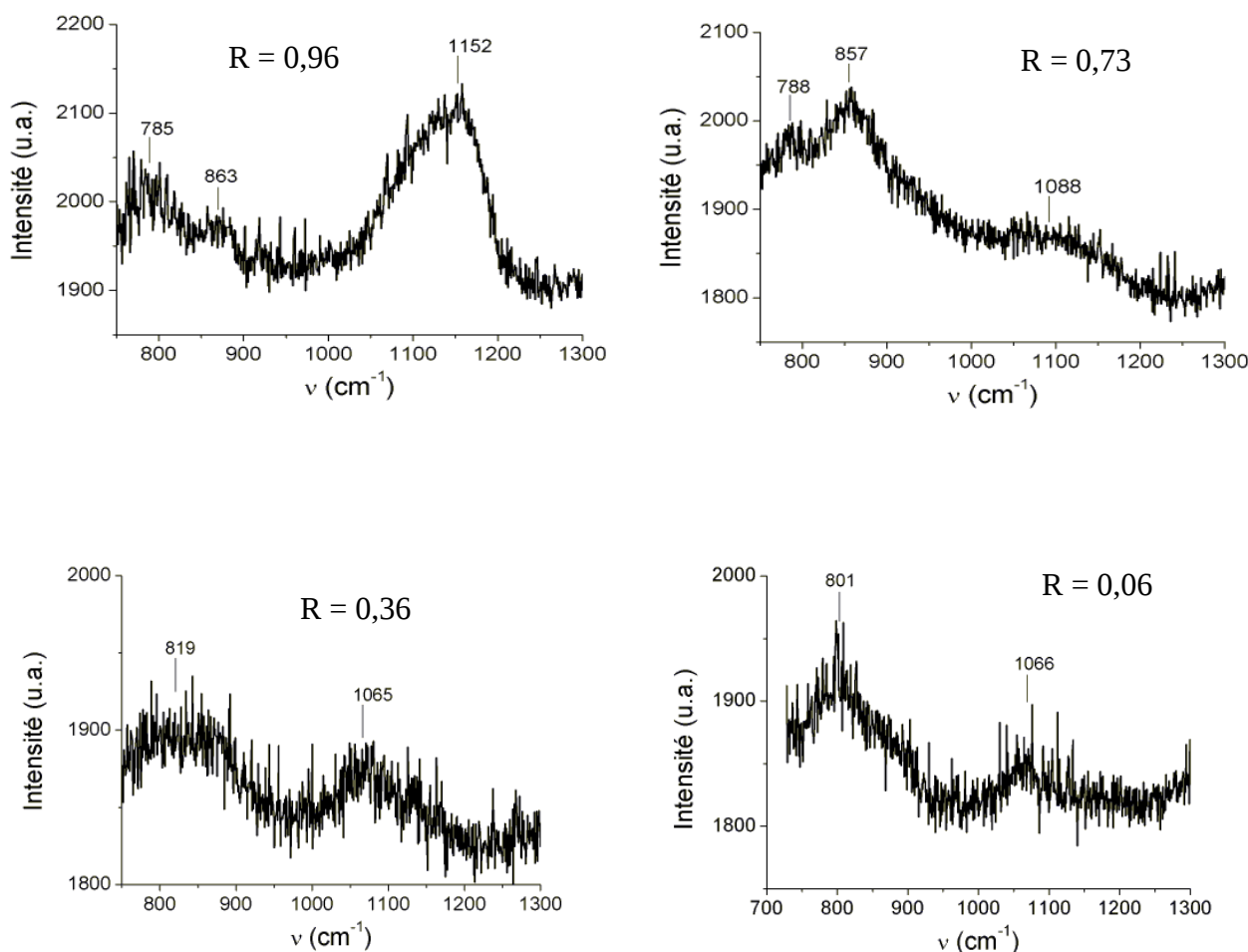


Figure 54 : Spectres Raman acquis dans la zone $750\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ pour les revêtements de type Zn-Si-O.

La présence du composé Zn_2SiO_4 n'a pas pu être détectée par diffraction des rayons X avec le montage utilisé car d'une part il est probablement en faible quantité et situé dans la zone de variations des concentrations observée en SNMS. Son intensité de diffraction relative est donc faible par rapport à l'ensemble du revêtement sondé par les rayons X. D'autre part le pic de diffraction caractéristique le plus intense a une position en 2θ se confondant à $0,1^\circ$ près avec le pic $(10\bar{1}0)$ de ZnO, ce qui rend son identification délicate.

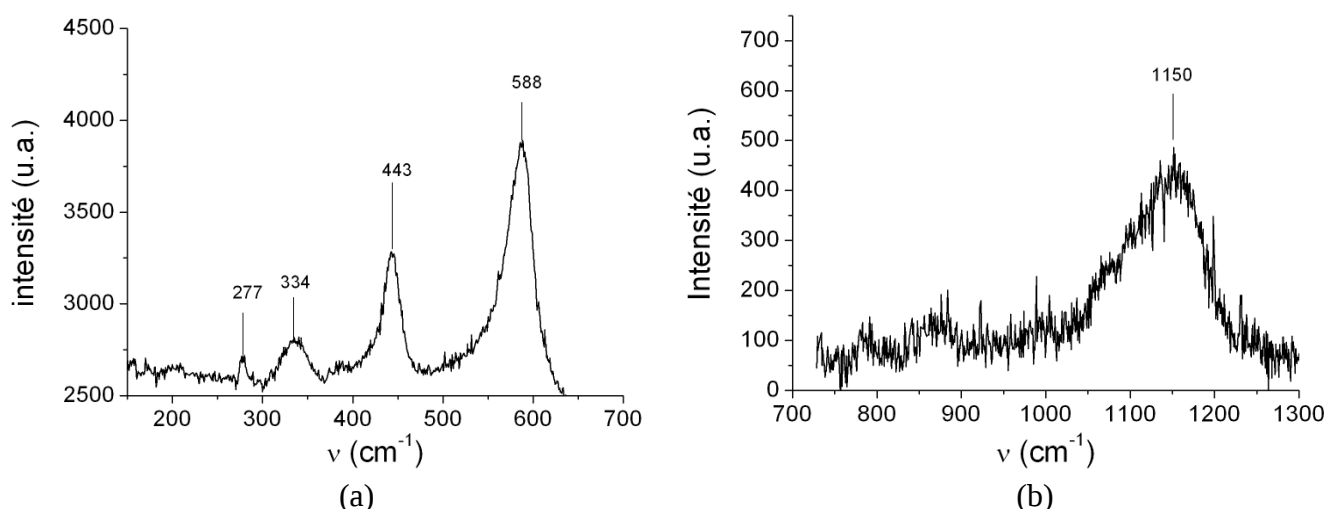


Figure 55 : Spectres Raman d'un revêtement de type bicouche (silice + oxyde de zinc) déposé sur acier dans les zones $100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ et $750\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

6 - Conclusion

Les revêtements de type Zn-Si-O et Ti-Si-O élaborés par le procédé hybride PECVD-PVD ont été caractérisés à l'aide de la diffraction des rayons X, de la spectrométrie de masse des neutres secondaires et des spectroscopies Raman et infrarouge, en fonction de l'évolution de leur composition décrite par le rapport R.

La diffraction des rayons X a révélé la présence de domaines cristallins dans les deux types de revêtements jusqu'à une certaine valeur du rapport R. Cependant lorsque le revêtement tend vers un film de silice, avec des rapports R testés de 0,10 pour les films de type Ti-Si-O et 0,06 pour les films Zn-Si-O, le revêtement apparaît comme amorphe. Cette amorphisation se fait progressivement avec un élargissement des pics de diffraction. La diffraction des rayons X donne une information sur l'épaisseur globale du dépôt. Les analyses par SNMS permettent d'avoir accès à l'évolution de la concentration des éléments dans l'épaisseur et révèlent qu'il y a des fluctuations dans la composition chimique des revêtements en fonction de la profondeur. Ces inhomogénéités sont observées pour les deux types de revêtement dans une zone proche du substrat en acier et qui correspond, en terme de procédé, aux premiers temps de l'élaboration. Ce phénomène semble pouvoir s'expliquer par un l'effet de l'augmentation de la température qui conditionne l'état de la cible pulvérisée. De plus pour les films de type Ti-Si-O on observe un excès d'atomes de titane par rapport à l'oxygène, tandis que pour les

revêtements de type Zn-Si-O, ce sont les atomes de silicium qui sont présents en excès par rapport à l'oxygène.

Afin d'interpréter ces résultats nous sommes amenés à considérer l'existence de liaisons Zn-O-Si ou Ti-O-Si, ou bien la présence de titane et de silicium (selon le type de revêtement) dans un état partiellement voire non oxydé, et répartis dans le revêtement. Les caractérisations par spectroscopie Raman des revêtements Ti-Si-O ne révèlent pas la présence de liaisons Ti-O-Si et semblent indiquer au contraire que TiO_2 et SiO_2 forment deux phases distinctes dans le revêtement. En revanche dans le cas des revêtements Zn-Si-O, un mélange plus intime de ZnO et de SiO_2 semble se produire. La présence d'un composé Zn_2SiO_4 est observée ainsi que l'existence probable de liaisons Zn-O-Si. La spectrométrie infrarouge semble montrer également une bande de vibration attribuable à ce type de liaison.

La suite du travail consiste maintenant à caractériser chaque type de revêtement au travers d'une propriété applicative, afin d'observer le comportement des matériaux mixtes Zn-Si-O et Ti-Si-O en comparaison avec des matériaux simples ZnO, TiO_2 et SiO_2 . Les propriétés étudiées seront l'hydrophilie pour les deux types de dépôt, et les propriétés barrières à la corrosion pour les dépôts à base de zinc et de silicium.

Chapitre IV

Propriétés des Revêtements Zn-Si-O et Ti-Si-O

1 - Introduction

Nous nous intéresserons dans ce chapitre à l'évaluation de certaines propriétés macroscopiques des revêtements composites Zn-Si-O et Ti-Si-O, dont les mécanismes d'élaboration ont été détaillés dans le chapitre 2, et pour lesquels des premières conclusions sur la structure ont été tirées à partir des caractérisations du chapitre 3.

L'utilisation principale des revêtements de TiO_2 concerne les applications en photocatalyse. Comme évoqué dans la partie bibliographique l'intérêt s'est porté plus récemment sur les mélanges $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ qui ont montré leur potentialité à être de bons photocatalyseurs dans certaines gammes de compositions. Une première approche pour évaluer la photoactivité d'une surface de TiO_2 consiste à tester son hydrophilie pendant ou après l'exposition à un rayonnement ultraviolet. Des mesures de mouillabilité à l'eau seront donc ici réalisées sur les revêtements Ti-Si-O élaborés par le procédé hybride.

Concernant les films Zn-Si-O, une des motivations de la réalisation de ces films et du développement de la technique de dépôt, est d'obtenir des revêtements assurant une bonne protection contre la corrosion des surfaces métalliques. Les films de silice, déposés notamment par plasma, sont déjà employés à cette fin du fait de leurs propriétés barrière à la diffusion de l'eau et de l'oxygène. Les propriétés barrière seront testées par immersion dans l'eau, et tracé de courbes de polarisation.

Enfin une propriété commune aux deux types de revêtements, l'indice de réfraction, est mesurée par ellipsométrie spectroscopique

2 - Mouillabilité des revêtements composites Ti-Si-O

Le dioxyde de titane est le matériau photocatalyseur le plus employé, en particulier sous la forme anatase qui présente la meilleure photoactivité. Il a fait l'objet de nombreux travaux pour comprendre les mécanismes d'activation de la surface du matériau sous un rayonnement ultraviolet. L'activation du semi-conducteur est obtenue lorsque celui-ci est irradié par un rayonnement énergétique. Dans le cas du TiO_2 par exemple la longueur d'onde doit être inférieure à 410 nm pour le rutil et 385 nm pour l'anatase (soit des bandes interdites respectivement de 3,02 eV et 3,22 eV), ce qui correspond à un rayonnement dans l'UV. On distingue alors l'apparition de deux phénomènes. Le premier mène à l'effet photocatalytique, c'est-à-dire à la dégradation de molécules organiques. Ainsi lorsque le rayonnement est suffisamment énergétique (supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur), il y a passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction et formation de paires électrons-trous. L'interaction de ces paires électrons-trous avec le dioxygène et la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère permet de créer des radicaux fortement oxydants pour les contaminants.

Le second phénomène est l'obtention d'une surface superhydrophile. Dans ce mécanisme les paires électrons réagissent pour réduire les cations Ti (IV) en Ti (III) tandis que les trous oxydent les anions O_2^- . Des lacunes d'oxygène se créent alors à la surface et forment des sites d'adsorption préférentielle pour les groupements hydroxyles. La présence de ces groupements induit une superhydrophilie de la surface qui peut être caractérisée par la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec la surface. L'angle de contact de la goutte devient d'autant plus faible que la surface est hydrophile.

Bien que les deux mécanismes soient ici distingués, ils se produisent généralement simultanément. Comme évoqué dans la partie bibliographique, un certain nombre d'études ont été également consacrées aux propriétés photocatalytiques de mélanges $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Dans ce paragraphe nous nous proposons d'évaluer les propriétés d'hydrophilie des films minces de type Ti-Si-O par mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur la surface, avant et après irradiation de celle-ci par une lampe produisant un rayonnement UV. Les informations recueillies par cette méthode ont pour but d'observer des tendances éventuelles en fonction de la composition du film mince traduite par la valeur du paramètre R introduit au chapitre précédent.

Pour observer uniquement l'hydrophilie induite par le rayonnement UV, il faudrait en toute rigueur s'affranchir de la présence de tout contaminant sur la surface. Dans la suite nous travaillons de manière comparative entre les différents échantillons et un soin particulier est attaché à suivre le même protocole expérimental.

Ainsi après élaboration des revêtements et en dehors des périodes de mesure, les échantillons sont conservés dans une cloche sous vide primaire et dans le noir.

Les opérations suivantes sont réalisées :

- une première série de mesures de la mouillabilité sur chaque échantillon,
- une irradiation de 120 minutes par une lampe à vapeur de mercure haute pression,
- une seconde série de mesures de la mouillabilité sur chaque échantillon immédiatement après irradiation,
- une troisième série de mesures après relaxation des échantillons pendant 20 heures sous vide et dans le noir.

Les résultats des mesures sont présentés sur la figure 56. Les valeurs de R mesurées pour les échantillons testés sont de 0,07, 0,31, 0,60, 0,96, 0,99, et 1. Chaque point expérimental représente une moyenne des valeurs d'angle de contact mesurées sur une longueur d'échantillon comme montré dans le cas de la valeur $R=1$ sur la figure 57. L'échantillon montre des inhomogénéités d'épaisseur visualisées par les franges d'interférences. L'épaisseur du revêtement est estimée à 1 micromètre dans la zone centrale de l'échantillon. Cependant la composition, mesurée par EDX, est homogène d'un point à un autre de la surface. D'autre part la valeur de l'angle de contact initial et immédiatement après excitation UV ne montre pas de variations significatives en fonction de la position de la goutte, excepté en extrême périphérie de l'échantillon.

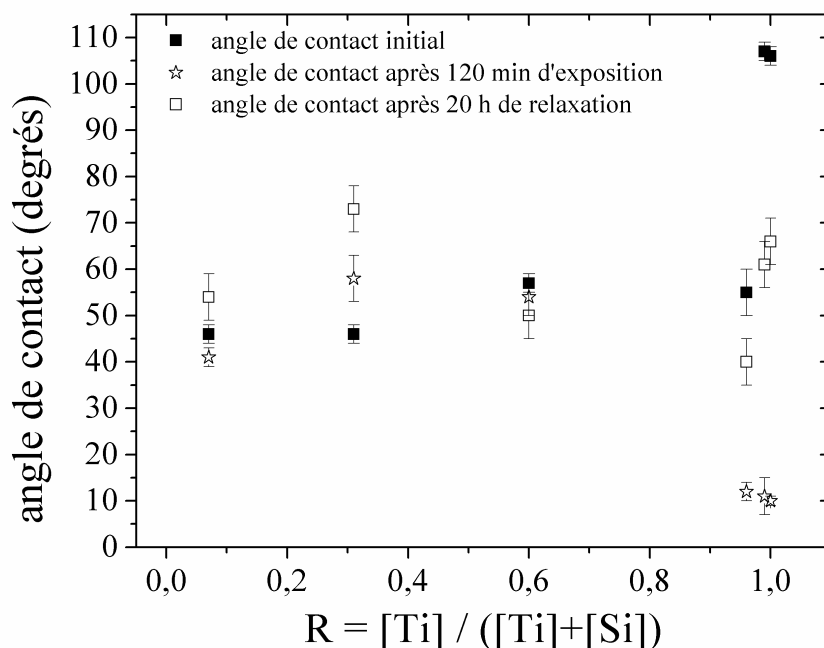


Figure 56 : Évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec le revêtement de type Ti-Si-O en fonction de R avant et après excitation sous UV.

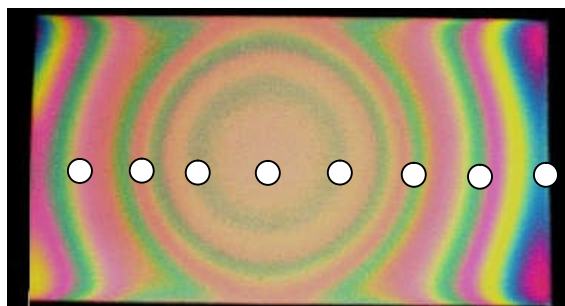


Figure 57 : Méthode de mesure de la mouillabilité sur les échantillons de type Ti-Si-O avec les positions des gouttes d'eau.

La dispersion la plus élevée dans les valeurs d'angle est mesurée après la relaxation des échantillons pendant 20 heures.

La figure 56 montre que l'angle de contact avant exposition aux UV est d'environ 105° pour R=1 et R=0,99. Pour R=0,96 et R=0,60 l'angle est mesuré à 55° et pour les revêtements les plus riches en silice, R=0,31 et R=0,07, l'angle de contact est de 46°.

Sans intervention des UV, il semble donc que même un faible ajout de silice entraîne une modification conséquente de l'angle de contact qui devient proche de celui d'un revêtement

de silice. Ceci pourrait être lié au protocole expérimental. Rappelons en effet que pour terminer l'expérience, le choix est fait de couper le plasma puis l'arrivée des différents gaz. Il n'est pas totalement exclu qu'une partie de l'HMDSO entrant dans le réacteur pendant le bref instant où l'arrivée des gaz est encore ouverte puisse réagir sur le substrat encore chaud.

Après exposition au rayonnement UV, seuls les échantillons de compositions $R=1$, $R=0,99$ et $R=0,96$ présentent une surface superhydrophile avec un angle de contact de l'ordre de 10° . Pour les autres valeurs de R aucune hydrophilie n'est induite après l'exposition au rayonnement UV. D'après certains auteurs [Gua03], un maximum de l'hydrophilie est pourtant attendu autour d'une composition correspondant à $R=0,60$. Ceci est cependant valable pour des mélanges $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Dans notre cas, les analyses réalisées par SNMS laissent penser que, sur une certaine épaisseur du revêtement, la stoechiométrie des oxydes n'est pas respectée. Ainsi même à la surface de l'échantillon de composition $R=0,56$ analysé au chapitre 3, le bilan de matière ne correspond pas à un mélange $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$. Ceci pourrait donc expliquer l'absence de propriétés photocatalytiques dans le cas de ce revêtement qui pourrait ne posséder qu'une faible proportion de TiO_2 et la plus grande part de titane en tant que sous oxyde ou en élément métallique.

Pour ces revêtements, l'analyse par diffraction des rayons X (Chapitre 3 § 2-2) a montré que le TiO_2 était cristallisé très majoritairement sous forme de rutile pour $R=1$, $R=0,99$ et $R=0,96$. L'hydrophilie plus importante observée dans l'échantillon de composition $R=0,96$, même sans excitation par UV, est donc due à l'ajout de silice et non à un changement de phase du TiO_2 . Pour $R=0,60$ l'anatase et le rutile sont tous les deux présents mais les pics de diffraction sont élargis et d'intensités relatives faibles par rapport aux trois cas précédents. Pour $R=0,31$ et $R=0,07$ les revêtements sont amorphes, ce qui explique l'absence de diminution de l'angle de contact après excitation UV. Pour l'échantillon de composition $R=0,60$ on observe même une remontée de la valeur de l'angle après exposition au rayonnement qui peut s'expliquer par la contamination de la surface.

Les mesures d'angle après vingt heures de relaxation montrent que les échantillons $R=1$, $R=0,99$ et $R=0,96$ n'ont pas retrouvé leur état initial et présentent encore une certaine hydrophilie. L'écart de la valeur de l'angle par rapport à la valeur initiale est le plus important pour les deux échantillons assimilables à du TiO_2 .

3 - Propriétés barrières à la corrosion

Les propriétés barrières à la corrosion des revêtements Zn-Si-O ont été étudiées par Arcelor Research par des expériences de stabilité dans l'eau ainsi que des tracés de courbe de polarisation.

3-1 Stabilité des revêtements dans l'eau

La stabilité dans l'eau est évaluée en immergeant les échantillons pendant 24 heures dans l'eau à pH neutre. La solution est ensuite dosée par ICP (Inductively Coupled Plasma) consistant en une torche plasma permettant d'ioniser les espèces métalliques contenues dans la solution, couplée à un spectromètre de masse pour le dosage. Les quantités de zinc et de fer passées en solution sont ainsi mesurées.

Les revêtements sont élaborés sur des substrats d'acier inoxydable 304L pour différents débits d'HMDSO. Une série d'échantillon est préparée en atmosphère HMDSO/O₂ et une seconde en atmosphère HMDSO/Ar 97 vol. % /O₂ 3 vol.%. Pour chacune de ces séries, les conditions d'élaboration sont ajustées pour obtenir des revêtements dont les épaisseurs sont estimées à 50 nm pour un premier lot et 150 nm pour le second.

Les résultats du dosage des éléments sont présentés dans le tableau 18. Les valeurs références mesurées sur le substrat d'acier inoxydable non revêtu sont de 0,02 µg/cm² pour le zinc et 0,19 µg/cm² pour le fer. La valeur de la concentration en zinc qui passe en solution décroît lorsque le débit d'HMDSO augmente. Ceci suit logiquement le fait que lorsque le débit d'organométallique augmente, la valeur de R décroît et le film devient plus riche en silice. On note cependant que dans le cas des films de 50 nm d'épaisseur, la quantité de zinc dissoute est quasi constante quelle que soit la quantité d'HMDSO. Ceci peut s'expliquer par l'existence de fluctuations dans la composition des revêtements suivant l'épaisseur. Les analyses par SNMS (Chapitre 3) révèlent en effet des épaisseurs transitoires dans lesquelles la proportion de zinc attendue est différente de celle mesurée en surface d'un revêtement de 150 nm. Les mesures par spectrométrie infrarouge présentées dans le chapitre 3 ont été effectuées sur les revêtements testés dans ce paragraphe. Elles semblaient montrer également que lors de l'élaboration, la couche de silice vient se superposer à celle d'oxyde de zinc. Une analyse de la composition du dépôt par EDX peut être envisagée pour vérifier que la proportion de zinc est plus importante dans un film de 50 nm par rapport à un revêtement de 150 nm. Cependant

pour cette épaisseur, le rapport du signal du substrat est très élevé par rapport au signal des éléments du revêtement, ce qui rend la technique peu sensible.

Tableau 18 : Concentrations de zinc et de fer passés en solution pour les différentes conditions d'élaboration, après 24h d'immersion dans l'eau.

plasma	épaisseur estimée (nm)	débit d'HMDSO (sccm)	[Zn] $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	[Fe] $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
HMDSO/O ₂	50 nm	0,1	1,42	0,03
		0,2	1,10	0,05
		0,3	1,18	0,04
	150 nm	0,1	1,47	0,06
		0,2	1,51	0,03
		0,3	0,42	0,04
HMDSO/Ar/O ₂	150 nm	0,05	0,29	0,08
		0,1	0,14	0,05
		0,15	0,06	0,07

La quantité de fer issu du substrat qui passe en solution, peut traduire la propriété barrière du revêtement. Les valeurs rassemblées dans le tableau 1 sont cependant difficiles à interpréter compte tenu de leur faible intensité. La tendance globale semble montrer néanmoins que la quantité de fer retrouvée en solution devient plus faible lorsque le film est riche en silice.

3-2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation anodiques sont tracées en imposant un potentiel sur l'échantillon et en mesurant l'intensité du courant, l'échantillon étant placé en milieu NaCl à 3%.

Elles permettent de déterminer les valeurs du potentiel de corrosion et du courant de corrosion. Plus le courant de corrosion est faible (plus le potentiel de corrosion est élevé) et plus le revêtement est barrière à la corrosion. Ainsi on observe, lorsqu'un revêtement protecteur est déposé sur un acier que la valeur du courant de corrosion diminue tandis que

celle du potentiel de corrosion augmente [Vas00]. Les courbes de polarisation de nos échantillons sont représentées en annexe 1.

Le tableau 19 regroupe les valeurs mesurées pour les deux épaisseurs et les deux mélanges plasmagènes, en fonction du débit d'HMDSO.

Tableau 19 : Courant de corrosion et potentiel de corrosion en fonction des différentes conditions d'élaboration.

plasma	épaisseur estimée (nm)	débit d'HMDSO (sccm)	intensité de corrosion (mA)	potentiel de corrosion (V)
HMDSO/O ₂	50 nm	0,1	0.0005	-0.345
		0,2	0.0012	-0.35
		0,3	0.0042	-0.495
	500 nm	0,1	0.0007	-0.395
		0,2	0.0009	-0.405
		0,3	0.0017	-0.415
HMDSO/Ar/O ₂	500 nm	0,1	0.0001	-0.54
		0,15	0.0002	-0.4
		0,2	0.0001	-0.34

Les valeurs relevées montrent une plage de variation faible en fonction des diverses conditions expérimentales. Les valeurs correspondantes à la référence en acier inoxydable sont respectivement de 0,0023 mA et -0,425 V.

Les valeurs du courant de corrosion les plus faibles sont mesurées pour les échantillons élaborés en atmosphère HMDSO/Ar/O₂. Ces films semblent être de bonnes barrières à la corrosion. En revanche les résultats concernant les dépôts réalisés en atmosphère HMDSO / O₂ paraissent surprenants. En effet le courant de corrosion pour les revêtements de 150 nm n'est pas significativement plus faible que pour la référence. Pour les revêtements de 50 nm on observe même que le courant de corrosion devient supérieur à celui de la référence au plus fort débit d'HMDSO. D'autre part pour les deux épaisseurs, il semble y avoir une tendance néfaste de l'augmentation du débit d'HMDSO, autrement dit de l'enrichissement du film en silicium. Les observations en microscopie électronique à balayage ont pourtant montré que le film semble se densifier lorsqu'il évolue de l'oxyde de zinc à la silice. Les analyses par SNMS ont montré que sur les premières dizaines de nanomètres, on ne peut pas considérer que le film est de type ZnO-SiO₂, mais possède une structure sous stoechiométrique en oxygène. En revanche le comportement observé pour les films de 150 nm et surtout la

différence de propriétés entre les films élaborés en atmosphère d'oxygène et d'argon-oxygène est plus difficile à justifier.

4 - Indice de réfraction

L'indice de réfraction des revêtements Zn-Si-O et Ti-Si-O a été mesuré par ellipsométrie spectroscopique. Les mesures ont été effectuées par la société Horiba Jobin-Yvon sur un appareil à modulation de phase, qui permet de mesurer l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. La zone spectrale analysée est comprise entre 190-2100 nm ce qui correspond à des énergies de 0,6-6 eV. Les dépôts sont élaborés sur des substrats de silicium monocristallin.

4-1 Revêtements de type Zn-Si-O

Les compositions des échantillons ont été déterminées par analyses EDX. Les épaisseurs sont mesurées par ellipsométrie. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 20. La figure 58 montre l'évolution de l'indice de réfraction à $\lambda=550$ nm en fonction de la valeur de R.

L'indice de réfraction du ZnO élaboré par pulvérisation est de 2,18. Lorsque la valeur de R diminue, l'indice de réfraction du film baisse également jusqu'à la valeur de 1,48 pour R=0,01.

Tableau 20 : Valeurs de R et de l'épaisseur des revêtements Zn-Si-O analysés par ellipsométrie spectroscopique.

R	Épaisseur (nm)
1	524
0,96	1161
0,78	755
0,36	529
0,01	757

Pour tenter de décrire l'évolution de l'indice de réfraction on peut dans un premier temps utiliser une loi de mélange. Trois modèles sont généralement utilisés :

- une loi de mélange linéaire : $n = R n_{\text{ZnO}} + (1 - R) n_{\text{SiO}_2}$,

- un modèle de Drude : $n^2 = R n_{\text{ZnO}}^2 + (1-R) n_{\text{SiO}_2}^2$,

- un modèle de Lorentz-Lorentz : $\frac{n^2-1}{n^2+2} = R \left(\frac{n_{\text{ZnO}}^2-1}{n_{\text{SiO}_2}^2+2} \right) + (1-R) \left(\frac{n_{\text{SiO}_2}^2-1}{n_{\text{SiO}_2}^2+2} \right)$.

où n est l'indice de réfraction totale du film mince, n_{ZnO} l'indice de réfraction de l'oxyde de zinc et n_{SiO_2} l'indice de réfraction de la silice.

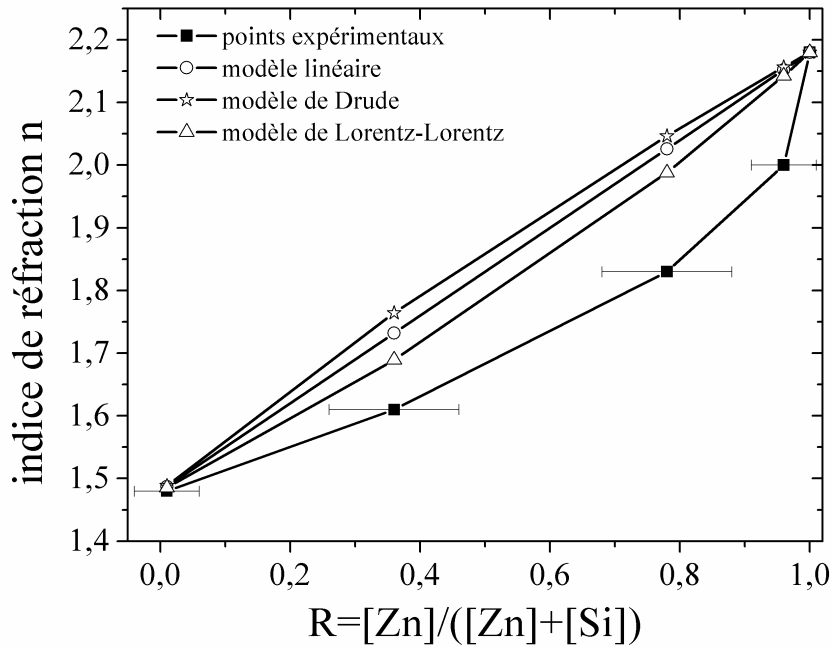


Figure 58 : Évolution de l'indice de réfraction à 550 nm en fonction de la valeur de R pour les revêtements de type Zn-Si-O. Courbes expérimentales et lois de mélange.

n_{ZnO} est déterminé à partir de l'analyse de l'échantillon de composition $R=1$ et n_{SiO_2} est issu de l'analyse de l'échantillon de composition $R=0,01$. Ces trois modèles sont représentés sur la figure 3 pour comparaison avec la courbe expérimentale.

En comparaison avec les modèles, on observe que la valeur de R décroît fortement entre 1 et 0,8 puis diminue de manière quasi linéaire ensuite pour atteindre la valeur de l'indice n de la silice. Ce type de comportement a été également observé par d'autres auteurs dans des revêtements composites $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [Gra05]. Ils attribuent cet écart par rapport à une

décroissance linéaire de n à l'existence de liaison Ti-O-Si. En effet la formation de ces liaisons modifie la coordinence des cations Ti ainsi que leur polarisabilité, ce qui conduit à une modification de la valeur de l'indice de réfraction mesuré. En effet dans les modèles, la valeur totale de l'indice de réfraction est issue d'une combinaison des indices de réfraction des deux oxydes stoechiométriques. En raisonnant par analogie sur nos revêtements Zn-Si-O, nous avons déjà souligné dans le chapitre précédent, notamment à partir des mesures en spectroscopie Raman, l'existence très probable de liaisons Zn-O-Si à certaines valeurs de R .

4-2 Revêtements de type Ti-Si-O

Les valeurs de R mesurées par EDX et les épaisseurs mesurées par ellipsométrie sont regroupées dans le tableau 21.

Tableau 21 : Valeurs de R et de l'épaisseur des revêtements Ti-Si-O analysés par ellipsométrie spectroscopique.

R	Épaisseur (nm)
1	546
0,97	581
0,93	569
0,53	620
0,21	1512
0,08	922

La figure 59 montre l'évolution de l'indice de réfraction à $\lambda=550$ nm en fonction de la valeur de R ainsi que, pour comparaison, l'évolution de n attendue à partir des lois de mélanges.

L'indice de réfraction du TiO_2 synthétisé en pulvérisation seule est de 2,56. Cette valeur correspond à l'indice de réfraction pour le rutil. L'indice de réfraction pour le revêtement le plus riche en silice est de 1,57. Les modèles sont tracés en utilisant pour n_{SiO_2} la valeur trouvée pour le revêtement Zn-Si-O de composition $R=0,01$. On peut noter que les valeurs d'indice de réfraction mesurées sont relativement élevées par rapport à celles trouvées dans la littérature pour les films minces [Oki01, Gra05]. En effet l'indice de réfraction des films minces possède une valeur inférieure au massif en raison des porosités qui peuvent y être incluses. Les valeurs mesurées ici sont proches de celles référencées pour les matériaux massifs rutil (2,72) et anatase (2,52) [Oki01]

On observe d'après la courbe expérimentale que l'addition de quelques pourcents de silicium dans le revêtement de TiO_2 a peu d'influence sur la valeur de n . L'échantillon de composition $R=0,53$ semble sortir largement de la tendance. On peut remarquer que cet échantillon

possède une composition pour laquelle les fluctuations dans les concentrations atomiques du titane et de l'oxygène sont les plus importantes et occupent une forte épaisseur. Il est par conséquent vraisemblable que ce comportement puisse être expliqué par le fait que cet échantillon ne corresponde pas à un mélange d'oxydes de titane et de silicium stoechiométriques $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$.

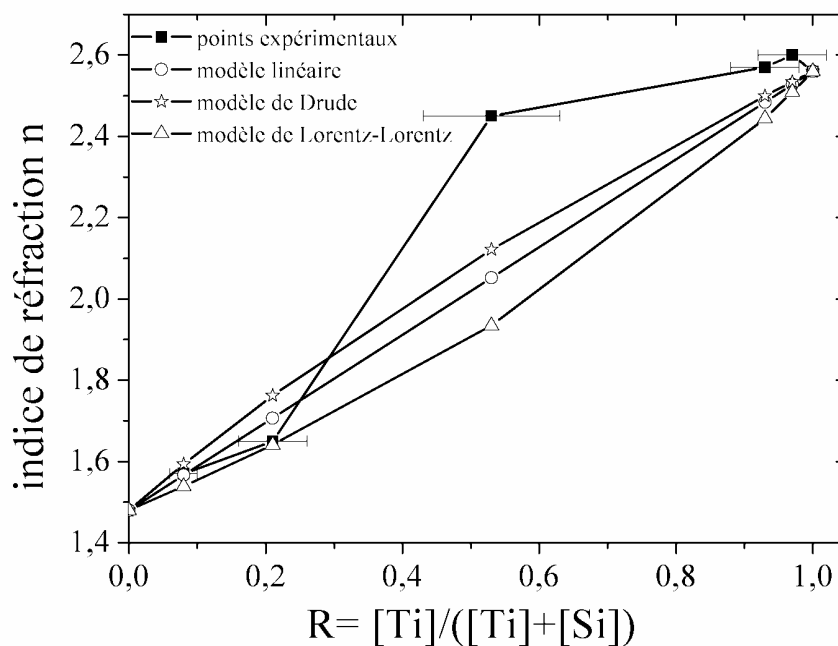


Figure 59 : Évolution de l'indice de réfraction à 550 nm en fonction de la valeur de R pour les revêtements de type Ti-Si-O. Courbe expérimentale et lois de mélanges.

5 - Conclusion

Une première étape dans l'analyse des propriétés des films composites a été présentée dans ce chapitre. Ces résultats s'inscrivent en tant que perspectives pour une étude plus approfondie des propriétés de ces revêtements pour les applications citées.

Un certain nombre de comportements semblent cependant pouvoir être reliés aux observations effectuées précédemment sur la structure des revêtements. Ainsi il apparaît que les mélanges Zn-Si-O et Ti-Si-O montrent des propriétés intermédiaires entre l'oxyde métallique et la silice et pourtant relativement différentes de celles d'un mélange d'oxydes stoechiométriques $\text{ZnO}_2\text{-SiO}_2$ et $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Ainsi l'indice de réfraction des revêtements composites se situe à des valeurs intermédiaires entre l'oxyde métallique et la silice mais sans suivre la tendance attendue pour un mélange.

De plus les mesures de mouillabilité sur les revêtements Ti-Si-O montrent que l'ajout de quelques pourcents de silicium provoque un effet néfaste sur l'effet photocatalytique, contrairement aux travaux réalisés par d'autres auteurs sur les films $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ qui conduisent après excitation sous UV à des surfaces superhydrophiles.

Les résultats sur les tests de propriétés barrière montrent que les revêtements réalisés en atmosphère HMDSO/Ar/O₂ sont de bonnes barrières à la corrosion en comparaison avec les films élaborés en atmosphère HMDSO/O₂. La raison de ce comportement est à approfondir et tient peut être au fait que les dépôts réalisés par ce procédé montrent des différences de composition à l'interface avec le substrat.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse de films minces composites de type Ti-Si-O et Zn-Si-O par un procédé combinant le dépôt par PECVD et la pulvérisation cathodique réactive. Comme évoqué dans le premier chapitre, un procédé hybride permet de bénéficier des avantages d'au moins deux techniques de dépôt. La combinaison de la pulvérisation et de la PECVD a montré par ailleurs qu'elle était particulièrement bien adaptée pour la synthèse de films minces composites à partir d'une grande variété d'éléments métalliques. Cette technique est notamment utilisée pour obtenir des revêtements de duretés élevées. Après la proposition du groupe Arcelor d'élaborer des films minces composite basés sur la silice, et en raison de l'existence de lignes PVD à l'échelle pilote sur le site de Ramet en Belgique, le choix du procédé étudié ici s'est imposé logiquement. Ainsi l'étude s'est orientée sur deux axes principaux, qui concernent d'une part la compréhension du procédé de dépôt, et d'autre part la caractérisation des revêtements synthétisés. Dans une dernière partie, nous avons cherché à mettre en évidence certaines propriétés des films minces composites Zn-Si-O et Ti-Si-O.

L'étude du procédé réalisée dans le second chapitre a montré la possibilité, à travers des mesures semi-quantitatives par EDX sur les revêtements, d'élaborer des films dont la composition s'échelonne d'un oxyde métallique ZnO_x ($x \approx 1$) ou TiO_x ($x \approx 2$) à un film de type silice SiO_x ($x \approx 2$). Cette évolution s'effectue notamment par l'augmentation du débit de précurseur organométallique HMDSO. Le changement de composition s'accompagne d'une modification nette de la morphologie des revêtements, qui deviennent plus denses au fur et à mesure de leur enrichissement en silicium. En particulier, l'ajout de quelques pourcents de silicium dans un revêtement d'oxyde de zinc, provoque l'évolution d'une morphologie colonnaire à un film dense. D'autre part, l'évolution des compositions des revêtements couplées à la mesure des vitesses de dépôt, permet de comprendre le fonctionnement du procédé, et de formuler un premier modèle simpliste décrivant les vitesses de dépôt globales en fonction du débit d'HMDSO. Ce modèle met en jeu une compétition entre la composante PECVD et la composante pulvérisation cathodique du procédé. Ainsi trois zones de vitesses de dépôt peuvent être distinguées en fonction du débit d'organométallique pour lesquelles il y a respectivement :

- dépôt par pulvérisation d'une cible non recouverte de silice,
- dépôt par pulvérisation d'une cible non recouverte de silice auquel s'ajoute le dépôt de silice par PECVD,
- dépôt de silice par PECVD auquel s'ajoute un dépôt par pulvérisation d'une cible recouverte de silice.

De plus l'importance des flux gazeux est mis en évidence, et notamment l'interaction entre le flux PVD de matière pulvérisée et le flux d'organométallique, par l'observation de débits seuil d'HMDSO au-delà desquels commence le dépôt par PECVD.

Dans le troisième chapitre nous nous sommes attachés à caractériser la structure des revêtements Zn-Si-O et Ti-Si-O. En effet la question se pose au départ de la nature du mélange des éléments (ZnO (TiO_2) + SiO_2 ou existence de liaisons Zn-O-Si (Ti-O-Si)). Les mesures ont permis de recueillir des informations sur les dépôts, vus dans leur globalité en terme d'épaisseur, par des analyses en diffraction des rayons X, spectrométrie infrarouge et spectrométrie Raman. De plus des analyses par spectrométrie de masse des neutres secondaires ont permis d'avoir des informations sur la composition selon l'épaisseur du revêtement. Ces analyses ont été effectuées en fonction des compositions. Les spectres de diffraction des rayons X montrent que les dépôts obtenus en mode de pulvérisation seule sont cristallisés selon plusieurs orientations. Lorsque les revêtements sont enrichis en silicium, on observe un élargissement des pics et une diminution de l'intensité des pics de diffraction, dus respectivement à une amorphisation et à une diminution de la proportion d'oxyde métallique dans les revêtements. On observe notamment dans les dépôts de type Ti-Si-O que l'introduction de quelques pourcents de silicium provoque l'apparition préférentielle de la phase anatase par rapport au rutile.

Les analyses par SNMS révèlent que les revêtements n'ont pas une composition homogène selon l'épaisseur. En effet dans une zone proche de l'interface on peut observer un pic de concentration atomique du silicium dans les revêtements de type Zn-Si-O, tandis qu'on observe un pic de concentration atomique du titane pour les revêtements de type Ti-Si-O. Après ce pic de concentration se produit une décroissance lente de la concentration atomique, de silicium dans le premier cas et de titane dans le second, en allant vers la surface du revêtement. Ces fluctuations laissent penser qu'il faut faire intervenir des phénomènes plus complexes de contamination de la cible, que ceux supposés dans le second chapitre. En effet la contribution de la composante PECVD au dépôt, à la fois sur le revêtement et sur la cible, d'après les profils SNMS doit être reliée à une évolution temporelle et donc à des effets transitoires. L'augmentation de la température en cours d'expérience peut expliquer

qualitativement les variations de concentration observées, car elle provoque une augmentation de la cinétique de dépôt PECVD. De plus les profils obtenus dans cette zone proche de l'interface impliquent que dans les deux familles de revêtement, le dépôt n'est pas constitué d'un mélange d'oxydes stoechiométriques $\text{ZnO} + \text{SiO}_2$ ou $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$. L'analyse par spectrométrie Raman et infrarouge permet d'apporter des informations complémentaires sur l'arrangement des éléments dans le dépôt.

En effet les spectres Raman des films de type Zn-Si-O montrent la présence d'un composé Zn_2SiO_4 qui apparaît avec l'enrichissement du revêtement ZnO en silice. Sur les spectres infrarouges, on peut également observer l'apparition d'une bande de vibration centrée autour de 950 cm^{-1} attribuable à la vibration d'une liaison Zn-O-Si. De plus l'ajout de silice dans le film d'oxyde provoque une perturbation de certains modes de vibration du ZnO. Ces éléments traduisent un mélange intime de la silice et de l'oxyde de zinc. Lorsque les revêtements sont encore enrichis en silice, ils retrouvent les caractéristiques d'un film de silice. En revanche, on ne peut pas identifier la présence de liaison Ti-O-Si dans les spectres Raman des dépôts de type Ti-Si-O. On observe alors un décalage de la position des modes de vibration du TiO_2 lorsque de la silice est introduite. Ceci peut être dû aux contraintes induites sur la maille cristallographiques de TiO_2 par l'incorporation de silice dans les revêtements. Par ailleurs cette observation est cohérente avec l'observation effectuée en diffraction des rayons X sur l'apparition préférentielle d'anatase par rapport au rutile avec l'introduction de silicium. Dans le cas de ces revêtements, l'oxyde de silicium et l'oxyde de titane semblent donc être bien séparés.

Dans la dernière partie de cette étude nous nous sommes intéressés à certaines propriétés des revêtements composites synthétisés. Ainsi les propriétés barrière à la corrosion des films minces Zn-Si-O ont été testées. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les revêtements de silice contenant une faible quantité mais précise de zinc et synthétisés dans un mélange plasmagène contenant quelques pourcents d' O_2 . Il est surprenant de constater que les revêtements de compositions proches de ces revêtements performants mais élaborés dans de l'oxygène uniquement, ne semblent pas conduire à une amélioration des propriétés barrière.

La mouillabilité des dépôts Ti-Si-O avant et après irradiation par un rayonnement UV a également été mesurée. Excepté pour le revêtement contenant quelques pourcents de silicium, les dépôts composites ne montrent pas de photoactivité. Le dépôt peut contenir du titane sous-oxydé, voire non oxydé comme le laissent penser les profils SNMS, et les propriétés photocatalytiques se trouvent dégradées. Par ailleurs, l'évolution de l'indice de réfraction montre que les dépôts composites ne suivent pas une loi de mélange et semble confirmer que les revêtements sont formés en partie par un mélange d'oxydes non stoechiométriques.

Ce travail a donc permis de comprendre les mécanismes principaux du procédé d'élaboration ainsi que de présenter des caractérisations des dépôts composites obtenus, dont certaines peuvent être reliées au procédé. Toutefois il ouvre également un certain nombre d'interrogations. Par exemple, tandis que les évolutions qualitatives des profils SNMS peuvent être reliées à un paramètre du procédé, la présence vraisemblable d'oxyde de silicium et d'oxyde de titane fortement sous-stoechiométriques en oxygène, respectivement pour les dépôts de type Zn-Si-O et Ti-Si-O, n'a pas été expliquée. Or ces phases pourraient avoir une influence importante (néfaste d'après les résultats du chapitre 4) sur les propriétés visées. Si la présence de ces phases sous-stoechiométriques est liée aux effets transitoires du procédé, il peut être envisagé de modifier le protocole de préparation des revêtements en procédant à une stabilisation du plasma et de la température avant de débiter la phase de dépôt.

D'autre part des expériences complémentaires sur les propriétés de résistance à la corrosion des films Zn-Si-O seraient nécessaires pour la compréhension de l'origine des différences de comportement observées entre les revêtements élaborés en atmosphère HMDSO/Ar/O₂ et HMDSO/O₂.

Enfin, la synthèse d'autres matériaux par ce procédé peut être envisagée soit en gardant la même configuration, pour réaliser des polymères plasmas organosiliciés dopés en métal, ou en modifiant le précurseur de la PECVD pour réaliser des matrices autres que celles basées sur SiO_xC_yH_z. Nous pouvons évoquer par exemple la synthèse d'oignons de carbone à partir du dépôt simultané de a-C:H par PECVD (à partir de propane par exemple), et de la pulvérisation d'une cible de cuivre ou d'argent. Dans ce cas, la composante majoritaire pour le dépôt serait la pulvérisation cathodique, afin de réaliser un revêtement métallique contenant du carbone en quantité contrôlée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Abd06] M. Abdel-Baki, F.A. Abdel Wahab, F. El-Diasty, Materials Chemistry and Physics 96, (2006) 201-210
- [Abd04] M. Abdullah, S. Shibamoto, K. Okuyama, Optical Materials 26 (2004) 95-100
- [Ait81] C.R Aita, M.E Mahric, Journal of Applied Physics 52 (1981) 11
- [Ali97] K.A Alim, V.A. Fonoberov, M. Shamsa, A.A Balandin, Journal of Applied Physics 97
- [Ani05] V. Anita, T. Butsuda, N. Saito, O. Takai, Vacuum 80 (2006) 736-739
- [Arm01] L. Armelao, M. Fabrizio, S. Gialanella, F. Zordan, Thin Solid Films 394 (2001) 90-96
- [Arm06] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, S. Gross, C. Maragno, E. Tondello, Coordination Chemistry Reviews 250 (2006) 1294-1314
- [Aum00a] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goullet, F. Gaboriau, G. Turban, Thin Solid Films 359 (2000) 188-196
- [Aum00b] K. Aumaille, Thèse de doctorat de l'université de Nantes, Nantes (2000), « *Étude comparative des procédés de dépôt de couches minces par plasma d'organosiliciés : TEOS, HMDSO et HMDSN* »
- [Bar05] P. Baroch, J. Musil, J. Vlcek, K.H. Nam, J.G. Han, Surface and Coatings Technology 193 (2005) 107-111
- [Ben02] S. Ben Amor, L. Guedri, G. Baud, M. Jacquet, M. Ghedira, Materials Chemistry and Physics, 77 (2002) 903-911
- [Ben99] N. Benissad, C. Boisse-Laporte, C. Vallée, A. Granier, A. Goullet, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 868-873
- [Ber05] S. Berg, T. Nyberg, Thin Solid Films 476 (2005) 215-230
- [Bie05] A. Bieder, A. Gruniger, Ph. Rudolf von Rohr, Surface and Coatings Technology 200 (2005) 928-931

- [Cam92] E. Cambrill, Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse (1992), « *Films composites or-carbone obtenus par décharge lumineuse radio-fréquence* »
- [Can03] C. Cannas, M. Mainas, A. Musinu, G. Piccaluga, Composites Science and Technology 63 (2003) 1187-1191
- [Car04] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33-177
- [Cel99] J.P. Celis, D. Drees, M.Z. Huq, P.Q. Wu, M. de Bonte, Surface and Coatings Technology 113 (1999) 165-181
- [Cha03] S. Chakrabarti, D. Das, D. Ganguli, S. Chaudhuri, Thin Solid Films 441 (2003) 228-237
- [Cha04] F. Chaabouni, M. Abaab, B.Rezig, Materials Science and Engineering B 109 (2004) 236-240
- [Cha80a] B. Chapman, « Glow Discharge Processes », Ed John Wiley (1980) p 181
- [Cha80b] B. Chapman, « Glow Discharge Processes », Ed John Wiley (1980) p190
- [Chu01] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, Applied Catalysis B : Environmental 30 (201) 277-285
- [Chu03] S-Y Chu, W.Water, J-T Liaw, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 1593-1598
- [Dal00] D. Dalacu, L. Martinu, Journal of Applied Physics 87 (2000) 228-235
- [Dep05] D. Depla, J. Haemers, R. De Gryse, Thin Solid Films (2005), "*Discharge voltage measurements during reactive sputtering of oxides*", disponible en ligne sur www.sciencedirect.com
- [Des89] B. Despax, J-L. Floutard, Thin Solid Films 168 (1989) 81-88
- [Die03] U. Diebold, Surface Science Reports 48 (2003) 53-229
- [Dut95] D.C.M. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker, Journal of Catalysis 153, (1995) 165-176

- [Din94] Y. Ding, Z. Farhat, D.O. Northwood, A.T. Alpas, Surface and Coatings Technology 68-69 (1994) 459
- [Ebi93] K. Ebihara, T. Fujishima, D. Kojyo, M. Murata, Plasma Sources Science Technology 2 (1993) 14-17
- [Eli00] M. Elias, L. Zajickova, V. Bursikova, J. Janca, M. Lorenc, Diamond and Related Materials 9 (2000) 552-555
- [Ell00] K. Ellmer, Journal of Physics D : Applied Physics, 33 (2000) 17-32
- [Fra03] F. Fracassi, R. d'Agostino, F. Palumbo, E. Angelini, S. Grassini, F. Rosalbino, Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 107-111
- [Gan99] P. Gantenbein, S. Brunold, U. Frei, J. Geng, A. Schöler, P. Oelhafen, Carbon 37 (1999) 843-846
- [Gao99] X. Gao, I.E. Wachs, Catalysis Today 51 (1999) 233-254
- [Gou04a] M. Goujon, T. Belmonte, G. Henrion, Surface and Coatings Technology 188-189 (2004) 756-761
- [Gou04b] M. Goujon, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (2004), « *Modélisation et caractérisation expérimentale d'un procédé de dépôt de couches minces d'oxyde de silicium en plasma radiofréquence O₂/HMDSO à basse pression* »
- [Gra05] F. Gracia, F. Yubero, J.P. Holgado, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, T. Girardeau, Thin Solid Films 500 (2006) 19-26
- [Gua03] K. Guan, B. Lu, Y. Yin, Surface and Coatings Technology 173 (2003) 219-223
- [Gua05] K. Guan, Surface and Coatings Technology 191 (2005) 155-160
- [Guy99] C. Guyard, B. Despax, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 638-642
- [Hat00] S. Hata, Y. Kai, I. Yamanaka, H. Oosaki, K. Hirota, S. Yamazaki, Society of Automotive Engineers of Japan 21 (2000) 97-102

- [Heg01] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 849-855
- [He03] H. He, Y. Wang, Y. Zou, Journal of Physics D: Applied Physics 36 (2003) 2972-2975
- [Heg03] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 253-260
- [Heg99] D. Hegemann, U. Vohrer, C. Oehr, R. Riedel, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 1033-1036
- [Hub96] G.K. Hubbler, J.A. Sprague, Surface and Coatings Technology 81 (1996) 29-35
- [Izu97] H. Izutsu, P.K. Nair, K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, Materials Research Bulletin 32, (1997) 1303-1311
- [Jeo04] S.H Jeong, J.H Boo, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 105-110
- [Kar03] P. Karvankova, M.G.J. Veprek-Heijman, O. Zindulka, A. Bergmaier, S. Veprek, Surface and Coatings Technology 163-164 (2003) 149-156
- [Kas98] J. Kasperek, D. Verchere, D. Jacquet, N. Phillips, Materials Chemistry and Physics 56, (1998) 205-213
- [Kim04a] N.H Kim, S.W Kim, Materials Letters, 58 (2004) 938-943
- [Kim04b] I.W. Kim, S.J. Doh, C.C. Kim, J.H.J Je, J. Tashiro, M. Yoshimoto, Applied Surface Science 241 (2005) 179-182
- [Kur06] S. Kurosawa, B-G Choi, J-W Park, H. Aizawa, K-B Shim, K. Yamamoto, Thin Solid Films 506-507 (2006) 176-179
- [Kwo03] C.H. Kwon, J.H. Kim, I.S. Jung, H. Shin, K.H. Yoon, Ceramics International 29 (2003) 851-856
- [Lam97] R. Lamendola, R. d'Agostino, F. Fracassi, Plasmas and Polymers 2 (1997) 147-164
- [Laz02] G. Lazar, I. Vascan, I. Lazar, M. Stamate, Journal of Non-Crystalline Solids 299-302 (2002) 835-839

- [Lee03] J.B. Lee, S.H. Kwak, H.J Kim, Thin Solid Films 423, (2003) 262-266
- [Li03] Z. Li, W. Gao, Materials Letters 58, (2004) 1363-1370
- [Li04] Y. Li, N-H Lee, E.G. Lee, J.S. Song, S-J Kim, Chemical Physics Letters 389 (2004) 124-128
- [Lin04] S.S Lin, J.L Huang, D.F Lii, Surface and Coatings Technology, 176 (2004) 173-181
- [Lin94] C-C Lin, P. Shen, Journal of Non-Crystalline Solids 171, (1994) 281-289
- [Luc98] S. Lucas, P. Vanden Brande, A. Weymeersch, Surface and Coatings Technology 100-101 (1998) 251-259
- [Mae05] M. Maeda, S. Yamasaki, Thin Solid Films 483 (2005) 102-106
- [Mar00] D. Mardare, G.I. Rusu, Materials Science and Engineering B75, (2000) 68-71
- [Mar98] N. Martin, C. Rousselot, Surface and Coatings Technology 110 (1998) 158-167
- [Mar06] R.J. Martin-Palma, R. Gago, V. Torres-Costa, P. Fernandez-Hidalgo, U. Kreissig, J.M Martinez Duart, Thin Solid Films (2006), "*Optical and compositional analysis of functional SiO_xC_y:H coatings on polymers*", disponible en ligne sur www.sciencedirect.com.
- [Mat00] D.M. Mattox, Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 517-521
- [Mat95] A. Matthews, A. Leyland, Surface and Coatings Technology 71 (1995) 88-92
- [Min92] T. Minami, H. Sato, S. Takata, N. Ogawa, T. Mouri, Japanese Journal of Applied Physics 31, L1106-9
- [Mit01] A. Mitra, R.K. Thareja, V. Ganesan, A. Gupta, P.K. Sahoo, V.N. Kulkarni, Applied Surface Science 174, (2001) 232-239
- [Mus05] J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K.H. Nam, J.G. Han, Thin Solid Films 475 (2005) 208-218
- [Nad03] S.J. Nadel, P. Greene, J. Rietzel, J. Strümpfel, Thin Solid Films 442 (2003) 11-14

- [Ngu04] T-V Nguyen, S. Kim, O-B Yang, Catalysis Communications 5 (2004) 59-62
- [Ohr92] M. Ohring, « The Materials Science of Thin Films », Academic Press London (1992) p 132
- [Oka01] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, K.J.D. MacKenzie, Journal of the American Ceramic Society 84 (2001) 1591
- [Oki01] K. Okimura, Surface and Coatings Technology 135 (2001) 286-290
- [Par03] I. Park, J. Lee, Y. Rhee, Y. Han, H. Kim, Applied Catalysis A : General 253 (2003) 249-255
- [Pau02] Y. Pauleau, F. Thiery, Materials Letters 56 (2002) 1053-1058
- [Pat04] A. Patra, G.A. Baker, S.N. Baker, Optical Materials 27 (2004) 15-20
- [Pau04] Y. Pauleau, F. Thiery, L. Latrasse, S.N. Dub, Surface and Coatings Technology 188-189 (2004) 484-488
- [Pea76] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, « The Identification of Molecular Spectra », Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York (1976).
- [Pen06] Y-Y Peng, T-E Hsieh, C-H Hsu, Nanotechnology 17 (2006) 174-180
- [Por67] S.P.S. Porto, P.A. Fleury, T.C. Damen, Physical Review, 154 (1967) 522-526
- [Res06] S. Restello, D. Boscarino, V. Rigato, Surface and Coatings Technology 200 (2006) 6230-6234
- [Rig06] S.J. Rigby, A.H.R. Al-Obaidi, S-K Lee, D. McStay, P.K.J. Robertson, Applied Surface Science (2005), "*The application of Raman and anti-stokes Raman spectroscopy for in situ monitoring of structural changes in laser irradiated titanium dioxide materials*", disponible en ligne sur www.sciencedirect.com
- [Riv02] J.P. Rivière, « Traitements de surfaces en phase vapeur », *Implantation ionique et dépôts assistés par faisceaux d'ions*, Ed. Lavoisier (2002) p140
- [Roy04] A. Roy, S. Polarz, S. Rabe, R. Rellinghaus, H. Zähres, F.E. Cruz, M. Driess, Chemistry A European Journal 10, (2004) 1565-1575

Références Bibliographiques

- [Rui02] F. Ruiz, J.R. Martinez, J. Gonzalez-Hernandez, Journal of molecular Structure 641, (2002) 243-250
- [Sah93] S. Sahli, M.A. Djouadi, S. Hadj-Moussa, F. Mansour, M.S. Aida, Materials Chemistry and Physics 33 (1993) 106-109
- [Sas06] N. Sasirekha, S.J.S. Basha, K. Shanthi, Applied Catalysis B: Environmental 62, (2006) 169-180
- [Sch80] H.P. Schreiber, M.R. Wertheimer, A.M. Wrobel, Thin Solid Films 72 (1980) 487-493
- [Sin05] V. Singh, V. Palshin, R.C. Tittsworth, E.I. Meletis, Carbon 44 (2006) 1280-1286
- [Smi96] K.S. Smirnov, B. Van de Graaf, Microporous Materials 7, (1996) 133-138
- [Spr05] W.D. Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter, Thin Solid Films 491 (2005) 1-17
- [Sri89] S. Srivastav, C.V.R. Vasant Kumar, A. Mansingh, Journal of Physics D: Applied Physics 22, (1989) 1768-1772
- [Sub99] T.K Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Crystal Research Technology, 34 (1999) 981-988
- [Sza04] T. Szabo, J. Németh, I. Dekany, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 230 (2004) 23-35
- [Tam98] S. Tamulevicius, Vacuum 51 (1998) 127-139
- [Tom00] K. Tominaga, I. Mori, Vacuum 59 (2000) 574-580
- [Tom06] K. Tominaga, D. Ito, Y. Miyamoto, Vacuum 80 (2006) 654-657
- [Tia04] X.B. Tian, P.K. Chu, R. Fu, S.Q. Yang, Surface and Coatings Technology 186 (2004) 190-195
- [Tan02] T. Tanaka, K. Teramura, T. Yamamoto, S. Takenaka, S. Yoshido, T. Funabiki, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 277-281

- [Val99] C. Vallée, Thèse de doctorat de l'université de Nantes, Nantes (1999), « *Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène / organosilicié dans un réacteur hélicon* ».
- [Van98] W.J. Van Ooij, K.D. Conners, P.J. Barto, « Mittal Festschrift » Ed. W.J. Van Ooij and H.R. Anderson, Jr 355-371
- [Vas00] D.C.L.Vasconcelos, J.A.N. Carvalho, M. Mantel, W.L. Vasconcelos, Journal of Non-Crystalline Solids 273 (2000) 135-139
- [Vas04] E. Vassallo, A. Cremona, L. Laguardia, E. Mesto, Surface and Coatings Technology 200 (2006) 3035-3040
- [Vau00] C. Vautrin-Ul, C. Boisse-Laporte, N. Benissad, A. Chausse, P. Leprince, R. Messina, Progress in Organic Coatings 38 (2000) 9-15
- [Vep95] S. Veprek, S. Reiprich, Thin Solids Films 268 (1995) 64
- [Vis98] R.N. Viswanath, S. Ramasamy, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects 133 (1998) 49-56
- [Wak00] T. Wakasagi, Y. Morohashi, R. Ota, Journal of The Society of Materials Science Japan, 49 (2000) 617-621
- [Wat02] W. Water, S.Y Chu, Materials Letters 55 (2002) 67-72
- [Xu99] Y. Xu, W. Zheng, W. Liu, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 122 (1999) 57-60
- [Yos03] H. Yoshida, T. Shimizu, C. Murata, T. Hattori, Journal of Catalysis 220 (2003) 226-232
- [Yu06] J. Yu, H. Xing, Q. Zhao, H. Mao, Y. Shen, J. Wang, Z. Lai, Z. Zhu, Solid State Communications 138, (2006) 502-504
- [Yua96] W. Yuan, W.J. Van Ooij, Journal of Colloid and Interface Science 185, (1997) 197-209
- [Zem02] P. Zeman, S. Takabayashi, Surface and Coatings Technology, 153 (2002) 93-99
- [Zha06] J. Zhang, M.L. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li, Journal of Physics and Chemistry B, 110 (2006) 927-935

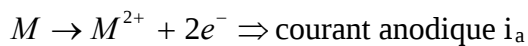
Références Bibliographiques

- [Zha98] Y-H. Zhang, C.K. Chan, J.F. Porter, W. Guo, Journal of Materials Research, 13 (1998) 2602-2609
- [1] <http://rruff.geo.arizona.edu/rruff/> consulté le 10 juillet 2006

Annexe 1: COURBES DE POLARISATION

La corrosion d'un métal en milieux aqueux met en jeu des réactions d'oxydo-réduction entre le métal et une espèce oxydante en solution. Sous l'action de l'oxydant, les cations métalliques passent en solution. Cette réaction s'accompagne d'un transfert de charges et de l'apparition d'un courant, défini comme *courant anodique*. D'autre part, l'espèce oxydante, acceptrice d'électrons, est réduite à la surface du métal, conduisant à l'apparition d'un courant cathodique.

Les réactions anodiques et cathodiques intervenant par exemple dans l'oxydation du métal et la réduction de l'oxygène sont les suivantes :



Ces transferts de charges génèrent à l'échelle macroscopique une différence de potentiel entre le métal et la solution, et la circulation de courants continus anodiques et cathodiques. On choisit par convention le sens anodique comme positif. La modification du potentiel du métal agit donc directement sur la valeur des courants : l'augmentation du potentiel du métal conduit à une augmentation du courant anodique et à une diminution du courant cathodique comme présenté sur la figure A1.1

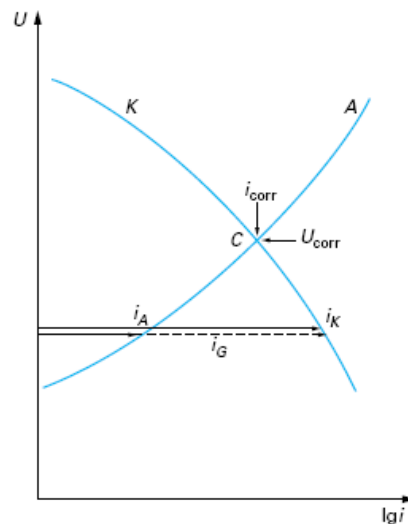


Figure A1.1 : Allure des courbes de polarisation individuelles anodiques (A) et cathodiques (K) d'après Crolet et al. [1]

En pratique on mesure le courant global i_G qui est la somme du courant anodique et du courant cathodique : $i_G = i_a + i_c$

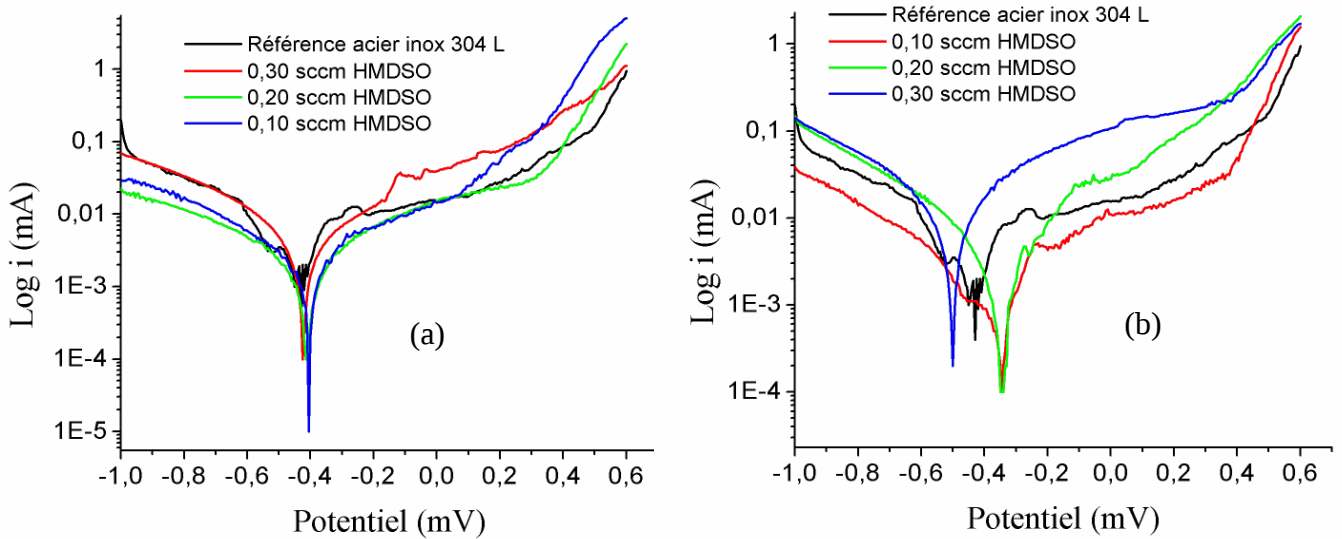
Le passage en échelle logarithmique conduit aux relations suivantes :

$$\text{Log}|i_G| = \left(1 - \left|\frac{i_a}{i_c}\right|\right) \text{Log}|i_c| \text{ ou } \text{Log}|i_G| = \left(1 - \left|\frac{i_c}{i_a}\right|\right) \text{Log}|i_a|$$

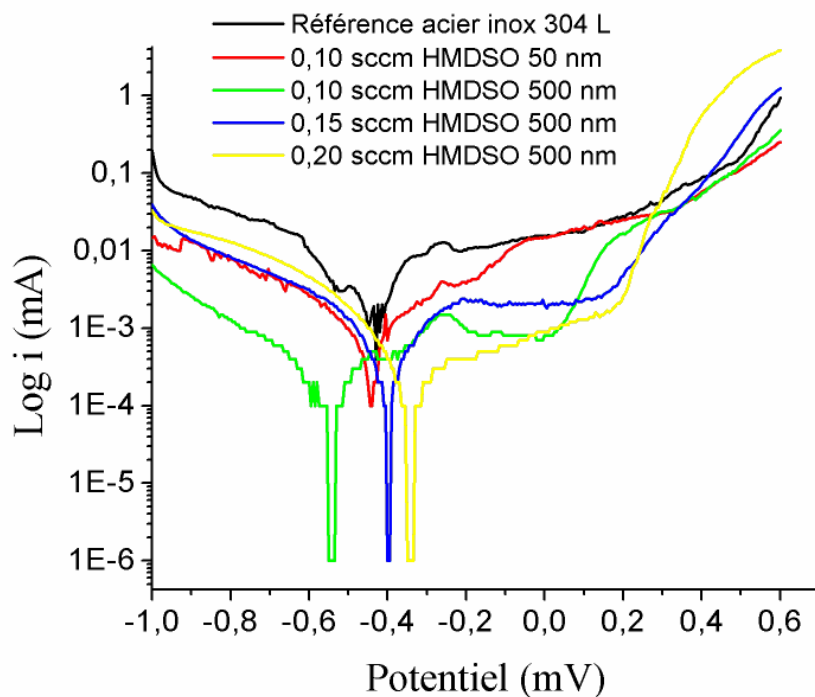
On peut donc assimiler $\text{Log } i_G$ à $\text{Log } i_a$ lorsque le courant anodique devient prépondérant et $\text{Log } i_G$ à $\text{Log } i_c$ lorsque le courant cathodique devient prépondérant.

Le courant et le potentiel de corrosion sont mesurés au point où $|i_a| = |i_c|$.

Les courbes de polarisation tracées pour nos échantillons sont représentées sur les figures A1.2 et A1.3.



Annexe 1.2 : Comparaison des courbes de polarisation pour les revêtements de 500 nm (a) et 50 nm (b) élaborés en atmosphère HMDSO/O₂ en fonction du débit d'HMDSO.



Annexe 1.3 : Comparaison des courbes de polarisation pour les revêtements de 50 nm et 500 nm élaborés en atmosphère HMDSO/Ar/O₂ en fonction du débit d'HMDSO.

- [1] J.L. Crolet, G. Béranger, « Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages », Techniques de l'ingénieur, Corrosion-Vieillessement, (1998), vol. COR1, n°M150, pM150.1-M150.21

Annexe 2: MESURES INFRAROUGES EN PHASE GAZEUSE

Des mesures d'absorption infrarouges en transmission dans le plasma ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Brucker de type Equinox 55. Les intensités des bandes de vibration Si-O-Si relevée à 1073 cm^{-1} et Si-CH₃ relevée à 1260 cm^{-1} sont mesurées à partir des spectres acquis avec une résolution de 2 cm^{-1} et 32 fois accumulés. Les évolutions de ces intensités sont représentées en fonction de la puissance dissipée dans le plasma et pour différents mélanges gazeux sur les figures A2.1 et A2.2. L'évolution du rapport des intensités des bandes Si-O-Si et Si-CH₃ en fonction de la puissance et pour différentes compositions de mélange gazeux est représentée sur la figure 2.3. Le débit d'HMDSO introduit dans le réacteur est de 0,4 sccm.

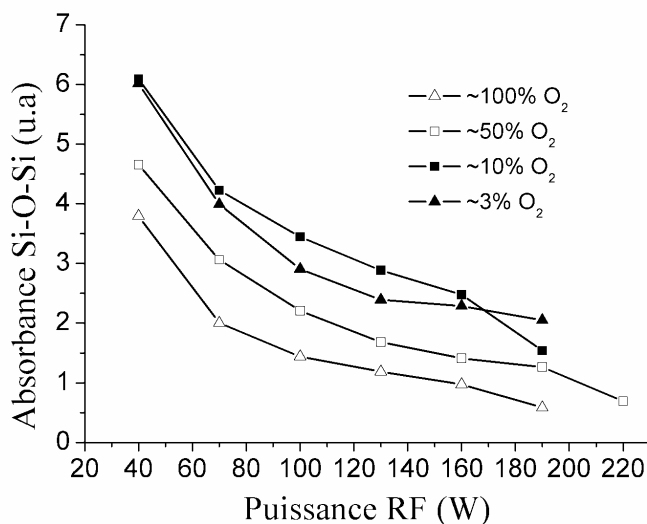


Figure A2.1 : Intensité de la bande de vibration Si-O-Si dans le plasma en fonction de la puissance RF et pour différentes compositions du mélange gazeux.

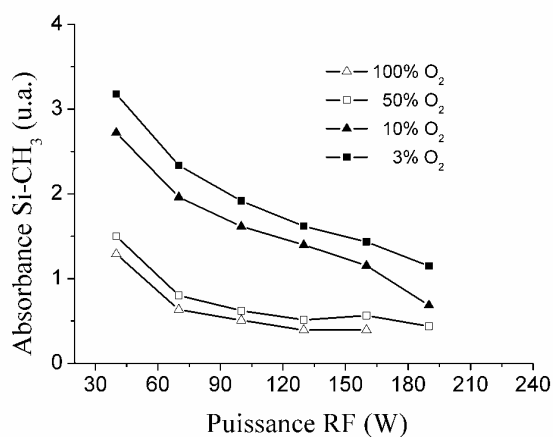


Figure A2.2 : Intensité de la bande de vibration Si-CH₃ dans le plasma en fonction de la puissance RF et pour différentes compositions du mélange gazeux.

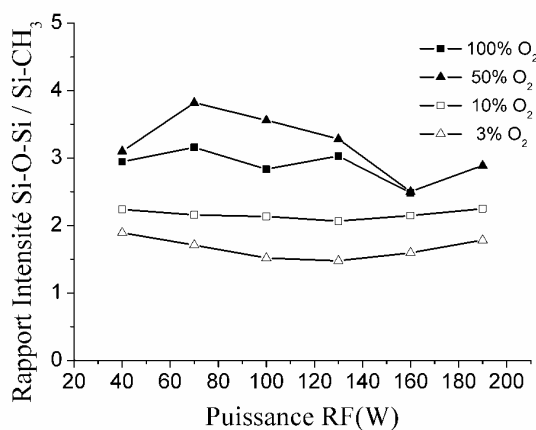


Figure A 2.3 : Évolution du rapport des bandes Si-O-Si / Si-CH₃ en fonction de la puissance RF et pour différentes compositions du mélange gazeux

Les tendances observées annexe 2.1 et annexe 2.2 montrent que les intensités des bandes Si-O-Si et Si-CH₃ diminuent lorsque la puissance dissipée dans le plasma augmente, ce qui traduit une plus forte dissociation du précurseur HMDSO. D'autre part à puissance fixe, les intensités des bandes sont plus faibles en mélange riche en oxygène, ce qui suggère que la dissociation de l'HMDSO est d'autant plus grande que sa dilution dans l'oxygène est importante.

Annexe 3 : STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES

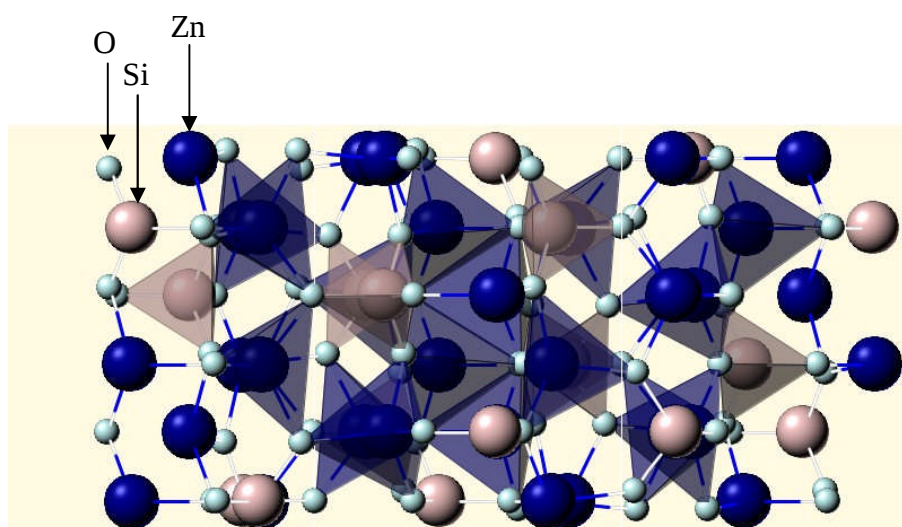


Figure A3.1 : *Structure cristalllographique de la willemite- Zn_2SiO_4 [2].*

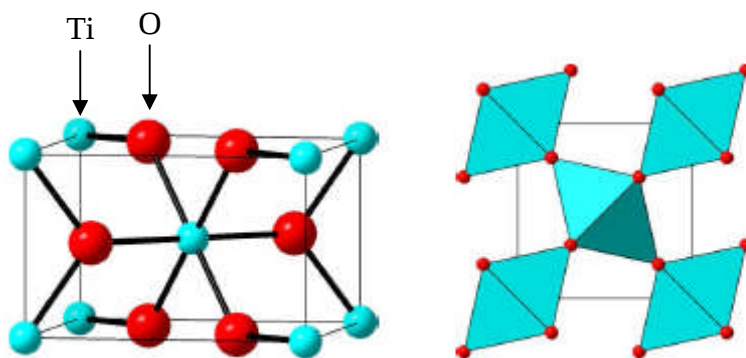


Figure A3.2 : *Structure cristalllographique du rutile TiO_2 .*

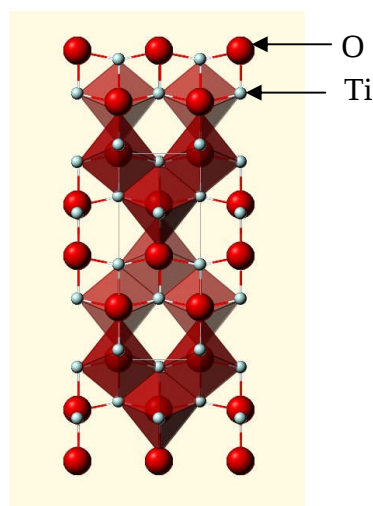


Figure A3.3 : *Structure cristalllographique de l'anatase TiO_2 [2].*

[2] <http://webmineral.com> (consulté le 27 septembre 2006)

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Agnès GRANIER, Directeur de Recherche, Institut des Matériaux Jean Rouxel - Nantes

Monsieur Bernard DESPAX, Directeur de Recherche, Université Paul Sabatier, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur DANIEL Alain

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Revêtements minces Zn-Si-O et Ti-Si-O : élaboration au moyen d'un procédé plasma
hybride pulvérisation cathodique-PECVD et caractérisation"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54 50 1
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

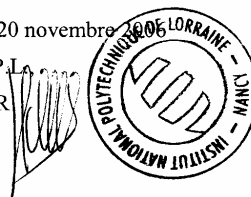
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Science et ingénierie des matériaux »

Fait à Vandoeuvre, le 20 novembre 2006

Le Président de l'I.N.P.L.

L. SCHUFFENECKER



Résumé

Ce travail s'intéresse à la synthèse de films minces composites Zn-Si-O et Ti-Si-O à l'aide d'un procédé hybride combinant le dépôt de silice par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) à partir du précurseur organométallique hexaméthylidisiloxane (HMDSO-Si₂C₆H₁₈O), et la pulvérisation réactive de zinc ou de titane. L'élaboration de revêtements dont la composition s'échelonne d'un oxyde métallique ZnO_x ou TiO_x à la silice est rendue possible en agissant sur le débit du précurseur. L'ajout de silicium dans le revêtement fait évoluer sa morphologie de colonnaire à dense. De plus un phénomène de compétition entre les composantes PECVD et pulvérisation du procédé est mis en évidence. Ainsi la mesure des vitesses de dépôt en fonction du débit d'HMDSO permet de déterminer les valeurs de débits critiques de précurseurs à partir desquelles le dépôt de silice par PECVD est initié, et pour lesquelles le recouvrement de la cible par le dépôt de silice se produit. Les caractérisations des revêtements montrent que ceux-ci sont constitués, dans une zone proche de l'interface avec l'acier d'un mélange d'oxydes non stoechiométriques qui diffère de manière importante d'un mélange ZnO+SiO₂ ou TiO₂+SiO₂. Pour les revêtements de type Ti-Si-O le titane est en excès dans la zone proche de l'interface tandis que dans les revêtements de type Zn-Si-O le silicium est en excès. On observe alors une décroissance progressive de la concentration atomique respectivement de titane et de silicium lorsqu'on approche de la surface du revêtement. Ces évolutions peuvent être reliées à un effet de l'augmentation de la température dans la première phase de l'élaboration, qui agit sur la cinétique de dépôt par PECVD et conditionne l'état de contamination de la cible.

Mot-clés : PECVD, pulvérisation cathodique, procédé hybride, hexaméthylidisiloxane, ZnO, TiO₂, silice, films minces, composites

Zn-Si-O and Ti-Si-O composite thin films: synthesis by a hybrid PECVD-sputtering plasma process and characterisation.

Abstract

The present work deals with the synthesis of Zn-Si-O and Ti-Si-O composite thin films by a hybrid process. The coatings are prepared by combining PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) of silicon oxide from hexamethyldisiloxane (HMDSO-Si₂C₆H₁₈O) and reactive sputtering of a zinc or a titanium target. Any composition of the deposited layer can be obtained from zinc oxide or titanium oxide to silicon oxide, by controlling the HMDSO flow rate in the reactor. The morphologies evolve from columnar to dense by adding silicon in the coating. Moreover, a competitive deposition process takes place between PECVD and sputtering. The critical flow rates above which the PECVD silicon oxide deposition takes place on the substrate and on the target can be described from measurements of the thin film deposition rates as a function of the HMDSO flow rate. The coating characterisations show that they are, near the coating-substrate interface, made of a mixture of non-stoichiometric oxides whose composition is different from a ZnO+SiO₂ or a TiO₂+SiO₂ mixing. Titanium and silicon are in excess near the coating-substrate interface, respectively in the Ti-Si-O and Zn-Si-O thin films. Then the atomic concentrations of titanium and silicon progressively decrease when reaching the surface of the thin film. These behaviours are correlated with an increase of the temperature during the first phase of deposition that increases the PECVD deposition kinetics and determines the contamination state of the target.

Keywords: PECVD, sputtering, hybrid process, hexamethyldisiloxane, ZnO, TiO₂, silica, thin films, composites