



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

[M] 2001 LAPOSTOLLE, F

---

**CARACTERISATION DE REVETEMENTS  $TiO_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ELABORES  
SUR METAL OU SUR VERRE PAR PULVERISATION CATHODIQUE  
MAGNETRON EN CONDITION REACTIVE**

---

THÈSE  
présentée par

**Frédéric LAPOSTOLLE**



devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine  
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.  
Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

---

Soutenue publiquement le 7 Septembre 2001 devant la commission d'examen :

Président: Monsieur R. OLTRA, Directeur de Recherche au CNRS  
Rapporteurs: Monsieur J.P. RIVIERE, Professeur à l'Université de Poitiers  
Monsieur A.B. VANNES, Professeur à l'Ecole Centrale de  
Lyon  
Examineurs: Monsieur A. BILLARD, Maître de Conférences à l'Université  
de Nancy I  
Monsieur C. FRANTZ, Professeur à l'Université de Nancy I  
Monsieur J. von STEBUT, Directeur de Recherche au CNRS

Thèse préparée au sein du  
Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, UMR CNRS 7570, Ecole des Mines de Nancy



*A la mémoire de mon grand père, Jim,*

*à ma grand mère, Jeanne*



*A mes parents*

*A ma sœur*

*A ma famille et mes amis*



## REMERCIEMENTS

Ce mémoire est le fruit de trois années de travail effectuées au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de l'École des Mines de Nancy, dirigé par *Monsieur Henri Michel*. Qu'il trouve ici, l'expression de ma gratitude. Je ne saurais oublier *Monsieur le Professeur Michel Gantois*, envers qui j'exprime mes plus sincères remerciements pour m'y avoir accueilli.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à *Monsieur Claude Frantz*, Professeur à l'université de Nancy I, pour avoir assuré la co-direction de ma thèse. Je suis particulièrement reconnaissant de la confiance qu'il m'a témoignée pendant de nombreuses années. J'ai grandement apprécié sa disponibilité ainsi que ses compétences scientifiques.

Que *Monsieur Alain Billard*, Maître de Conférences à l'université de Nancy I, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour avoir assuré la co-direction de cette thèse. Son expérience en pulvérisation cathodique magnétron, sa rigueur scientifique et sa disponibilité ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

J'ai eu la chance, tout au long de ces années, d'être encadré par *Monsieur Jürgen von Stebut*, directeur de recherche au CNRS, dont l'enthousiasme et les compétences exemplaires sont souhaitables à tout jeune chercheur. Je le remercie d'avoir encadré cette thèse.

Monsieur le Professeur André Bernard Vannes de l'École Centrale de Lyon et Monsieur le Professeur Paul Riviere du Laboratoire de Métallurgie Physique de Poitiers m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur Roland Oltra (Directeur de Recherche au CNRS), du Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides pour sa présence au sein du jury.

Je ne saurais oublier la totalité des membres du laboratoire qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail et plus particulièrement :

mes collègues de la «PVD TEAM», *David, Nounours, Fred*, l'exceptionnel Monsieur *Tran Hu* et son flegme désormais légendaire, ainsi que *Philippe Pigeat* de l'équipe physicochimie des surfaces pour nos discussions enrichissantes. Je les remercie pour leur patience, mais aussi pour cette ambiance journalière de travail et de bonne humeur,

*Jean Pierre Arnould*, technicien de l'équipe «caractérisation mécanique des surfaces». Son efficacité associée à sa minutie et sa bonne humeur le rendent indispensable au sein de l'équipe TriboMat,

*Christian Etienne*, technicien de la salle chimie, pour son dévouement et sa patience,  
*Béranger Boreux* pour la qualité et la quantité de ses photographies.

Je désire également remercier le secrétariat du laboratoire M<sup>elle</sup> *Sylvie Colinet* et Madame *Martine Wyrwas* pour leur bienveillance quotidienne. Je désire accorder une attention spéciale à Madame *Marie Claude Lehmann*, dont le comportement maternel envers ses « petits thésards » a su créer un sentiment de bien être journalier.

Mes pensées vont également à mes voisins de bureau, j'ai nommé Messieurs *Jacky Dulcy, Christian Davoine, et Jean Poirson*, ainsi qu'à l'ensemble de mes collègues thésard(e)s pour tous les bons moments passés durant ces années.

C'est envers ma famille que ma reconnaissance est la plus grande. Je voudrais remercier mes parents pour leur aide et la confiance qu'ils m'ont toujours témoigné, mes grands parents sans qui je n'aurais pu réaliser ce travail. Je tiens enfin à exprimer un grand merci à ma sœur, Catherine.

# SOMMAIRE



# SOMMAIRE

	<b>Pages</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	3
 <b>CHAPITRE I : ETUDE DES CONDITIONS D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES FILMS</b>	
I.1 - Introduction .....	9
I.2 - Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : phénoménologie et contrôle du procédé .....	10
I.3 - Système Ti – TiO <sub>2</sub> : propriétés des matériaux massifs .....	34
I.4 - Dispositif expérimental : description des conditions d'élaboration et de caractérisation des revêtements .....	40
I.5 - Conclusion .....	58
<i>Références bibliographiques</i> .....	60
 <b>CHAPITRE II : ETUDE STRUCTURALE, OPTIQUE ET MORPHOLOGIQUE DES REVETEMENTS</b>	
II.1 - Introduction .....	69
II.2 - Propriétés structurales des revêtements .....	70
II.3 - Etude structurale des films de monoxyde de titane .....	92
II.4 - Etude des conditions d'élaboration et des propriétés structurales et optiques de films de TiO <sub>2</sub> .....	103
II.5 - Etude morphologique .....	134
II.6 - Conclusion .....	140
<i>Références bibliographiques</i> .....	143
 <b>CHAPITRE III : CARACTERISATION MECANIQUE DES REVETEMENTS</b>	
III.1 - Introduction .....	151
III.2 - Contraintes internes .....	152
III.3 - Propriétés mécaniques des revêtements .....	157
III.4 - Etude des propriétés mécaniques de films de $\gamma$ TiO .....	175
III.5 - Etude des propriétés mécaniques de films de TiO <sub>2</sub> .....	187
III.6 - Conclusion .....	190
<i>Références bibliographiques</i> .....	192
 <b>CONCLUSION</b> .....	 195



# **INTRODUCTION**



## INTRODUCTION

Rares sont les matériaux dont les caractéristiques n'évoluent pas en fonction de celles de leur surface, voyant quelquefois certaines de leurs propriétés diminuer et même disparaître totalement dans certains milieux où les diverses agressions qu'ils subissent provoquent leur détérioration prématurée. Ce peut être par exemple la dégradation d'un polymère en présence d'ultraviolets et d'oxygène (thermo-oxydation), les problèmes de corrosion d'alliages métalliques divers ou encore des phénomènes d'usure mécanique en général. C'est typiquement dans ce genre de cas et lorsqu'il est nécessaire d'améliorer ou d'apporter de nouvelles fonctionnalités que les traitements de surface trouvent leur intérêt. L'apport d'une couche par voie électrolytique ou par l'application de peintures est utilisé depuis très longtemps et reste une solution efficace dans la lutte contre la corrosion ou pour des applications tribologiques. Cependant, le principal inconvénient reste la protection de l'environnement et les réglementations de plus en plus restrictives ont donné lieu au développement de nouveaux procédés : les techniques de dépôts sous vide assistées plasma.

Ces dernières, outre leur caractère moins polluant, offrent de nombreux avantages tels que le nettoyage ou le gravage des surfaces mais aussi la possibilité de synthétiser des films métalliques, céramiques ou à base de polymères en dehors de conditions d'équilibre thermodynamique, conférant ainsi aux films obtenus des propriétés supérieures à celles du matériau dont ils sont issus. Il existe actuellement deux grandes familles de dépôts sous vide : les procédés de dépôts chimiques (CVD) et physiques (PVD) en phase vapeur.

Les films à base de titane obtenus par les techniques PVD sont déjà largement utilisés industriellement sous forme de nitrures dans le secteur des outils de coupe. Quant aux oxydes, et notamment le  $\text{TiO}_2$ , c'est en qualité de pigment qu'il est traditionnellement utilisé dans les peintures. En couches minces, c'est en optique et micro électronique qu'il trouve un intérêt particulier. Par ailleurs, ses applications ont été étendues dans les domaines de la catalyse et la photocatalyse, pour la décomposition de

contaminants organiques dans l'air et dans l'eau. De récents travaux relatent également des propriétés autonettoyantes ainsi que des fonctions autorisant l'élimination d'odeurs ou de bactéries sous rayonnements ultra violets. Le dioxyde de titane pouvant être obtenu sous différentes variétés de propriétés variables, il est important d'être en mesure de maîtriser sa formation sous forme de revêtements. En outre, la quantité importante d'oxydes de titane qu'il est possible d'obtenir par pulvérisation cathodique magnétron et le peu d'informations relatives à ces matériaux dans la littérature justifie l'étude du système titane – oxygène.

D'autre part, un paramètre important et quelquefois négligé reste la tenue mécanique des films sur leur substrat. Quelles que soient les applications pratiques, il est de première importance de prendre en considération les diverses agressions de type mécanique susceptibles d'endommager les couches et d'altérer leurs propriétés ou celles de leur substrat.

L'objectif de ce travail est de maîtriser la croissance et les propriétés de revêtements à base de titane et d'oxygène via leur caractérisation structurale et mécanique. Avant d'entamer ces démarches, un premier chapitre sera consacré à l'étude des conditions d'obtention et de caractérisation des revêtements. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive sera décrite d'un point de vue phénoménologique et le contrôle du procédé recevra une attention particulière. Les propriétés des principaux oxydes de titane à l'état massif contenues dans la littérature seront également abordées avant d'envisager leur synthèse sous forme de films minces. Enfin, les conditions d'élaboration (dispositif expérimental) et de caractérisation des couches seront décrites en détails, sachant que deux techniques complémentaires aux analyses classiques ont été développées en parallèle au laboratoire.

Un deuxième chapitre apportera les informations d'ordres structural, optique et morphologique des films en fonction des conditions d'élaboration. Ainsi, l'évolution de la nature des phases obtenues par diffraction des rayons X sera étudiée en fonction de la composition des revêtements, directement dépendante du procédé de pulvérisation. L'obtention d'un diagramme de structure Ti-O simplifié permettra de mettre en évidence deux structures intéressantes, d'un point de vue mécanique pour le monoxyde de titane (TiO), et au niveau des propriétés optiques pour le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). Ainsi, les propriétés structurales et l'état de contrainte interne des films

de monoxyde TiO seront reliés aux paramètres d'élaboration. Enfin, le dioxyde de titane recevra également une attention particulière et les mécanismes prépondérants intervenant dans la phase de croissance seront mis en avant par l'utilisation d'une technique in situ développée au laboratoire.

Le dernier chapitre traitera des aspects mécaniques et de la tenue des revêtements sur les substrats. Ainsi, après avoir mis en évidence l'influence de la structure sur les contraintes résiduelles présentes en fin de traitement, l'ensemble des couches sera étudié sous sollicitations statiques puis dynamiques. Les caractéristiques mécaniques du monoxyde de titane seront ensuite abordées en fonction de sa composition et de son état de contraintes internes. L'influence de ces deux paramètres sera particulièrement étudiée sur la dureté, la résistance à la fissuration et la fatigue en frottement. Enfin, la dureté du TiO<sub>2</sub> sera évaluée sous faible charge par nano-indentation et ce, en fonction de la structure de la couche pour terminer par une estimation de l'adhérence des couches de dioxyde de titane effectuée par rayure sous faible charge.

Ce travail se terminera sur une réflexion concernant l'ensemble des résultats obtenus. Quelques perspectives et éléments importants en vue de compléter cette étude seront alors abordés.



# CHAPITRE I



# PREMIER CHAPITRE

## ETUDE DES CONDITIONS D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES FILMS

	Pages
<b>I.1 – INTRODUCTION.....</b>	<b>9</b>
<b>I.2 – PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON EN CONDITION REACTIVE : PHENOMENOLOGIE ET CONTROLE DU PROCEDE ...</b>	<b>10</b>
I.2.1 – Rappels : principe de la pulvérisation cathodique magnétron .....	10
I.2.2 – Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : phénomènes d'instabilités .....	11
<i>I.2.2.1 – Phénomènes d'instabilité électrique</i> .....	12
<i>I.2.2.2 – Instabilités du régime de pulvérisation</i> .....	12
I.2.3 – Suppression de l'instabilité .....	16
<i>I.2.3.1 – Effet de la vitesse de pompage</i> .....	18
<i>I.2.3.2 – Caractéristiques électriques et contrôle de la décharge</i>	20
<i>I.2.3.3 – Conclusion</i> .....	24
I.2.4 – Contrôle de la décharge en régime transitoire .....	24
<i>I.2.4.1 – Modulation à basse fréquence du courant de décharge</i>	27
<i>I.2.4.1.1 – Courbes caractéristiques du système Ti – O</i>	27
<i>I.2.4.1.2 – Modulation en créneaux</i> .....	28
<i>I.2.4.2 – Extension des possibilités de la modulation à basses     fréquences</i> .....	30
I.2.5 – Conclusion .....	32
<b>I.3 – SYSTEME Ti – TiO<sub>2</sub> : PROPRIETES DES MATERIAUX MASSIFS</b>	<b>34</b>
I.3.1 – Diagramme de phases et données cristallographiques .....	34
I.3.2 – Propriétés physiques et chimiques .....	37
I.3.3 – Conclusion .....	38

<b>I.4 – DISPOSITIF EXPERIMENTAL – DESCRIPTION DES CONDITIONS D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES REVETEMENTS</b>	<b>40</b>
I.4.1 – Dispositif expérimental .....	40
I.4.1.1 – Description du réacteur .....	40
I.4.1.2 – Périphériques .....	41
I.4.1.3 – Procédures et conditions expérimentales .....	42
I.4.2 – Interférométrie optique en transmission .....	44
I.4.2.1 – Quelques rappels d'optiques .....	44
I.4.2.2 – Principe de l'IOT .....	46
I.4.3 – Caractérisation mécanique des revêtements : détection en temps réel des endommagements par émission acoustique .....	51
I.4.3.1 – L'émission acoustique .....	51
I.4.3.1.1 - Origines .....	51
I.4.3.1.2 – Cas d'un signal intégré .....	52
I.4.3.2 – Dispositif expérimental .....	55
I.4.3.3 – Réponse du système acoustique utilisé .....	56
I.4.3.4 – Validation du système de détection .....	58
<b>I.5 – CONCLUSION</b> .....	<b>58</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>60</b>

## I.1 - INTRODUCTION

La synthèse de revêtements métal - métalloïde par pulvérisation cathodique magnétron peut s'effectuer suivant deux méthodes bien distinctes. La première consiste à pulvériser, par le biais d'un gaz chimiquement neutre ionisé, une cible constituée du matériau à déposer (ex :  $\text{TiO}_2$ ). La deuxième méthode offre l'avantage de synthétiser les revêtements désirés à partir d'une cible en métal pur via l'incorporation, en plus du gaz porteur, d'un ou plusieurs gaz réactifs générant un apport en métalloïde (N, C, H ou O) et autorisant ainsi la formation de revêtements dans des gammes de structure et de composition étendues. Au cours de cette étude, la totalité des films à base de titane et d'oxygène est élaborée suivant cette deuxième méthode de pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive qui, dans un souci de simplicité sera qualifiée par la suite de pulvérisation réactive. Ce chapitre a pour but de détailler d'une part les principes de la pulvérisation réactive et d'autre part les conditions requises pour l'élaboration et la caractérisation structurale et mécanique des différents revêtements.

Une première partie sera consacrée au procédé de pulvérisation réactive. Les mécanismes de base de cette technique seront rappelés avant d'entamer une brève étude sur la phénoménologie et le contrôle du procédé dans différentes configurations, directement appliquée au cas de la synthèse de films minces à base de titane et d'oxygène.

Dans un deuxième temps, des précisions seront apportées de la littérature sur la nature et les propriétés intrinsèques des différentes phases s'étendant du titane pur jusqu'au dioxyde de titane.

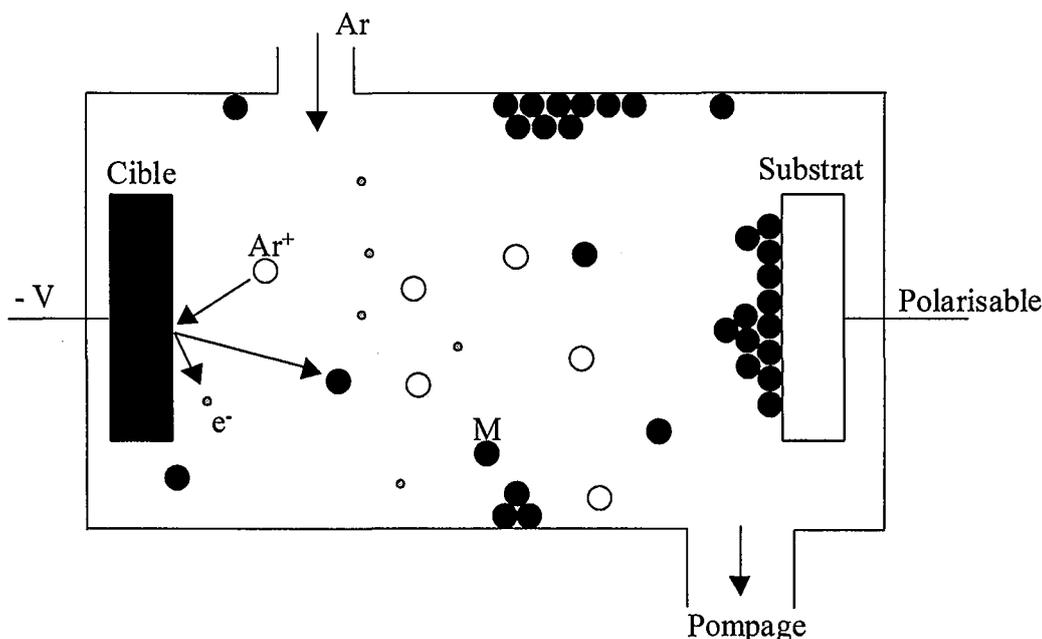
Enfin, une attention particulière sera consacrée à la description de l'ensemble du dispositif de pulvérisation réactive et des conditions expérimentales utilisés. Par ailleurs, deux techniques de caractérisation développées au cours de cette étude seront décrites : l'interférométrie optique en transmission apportant des informations optiques et structurales in situ en cours d'élaboration des revêtements, et l'émission acoustique simultanée associée aux tests classiques réalisés en mécanique du contact (indentation, rayure).

## I.2 –PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON EN CONDITION REACTIVE : PHENOMENOLOGIE ET CONTROLE DU PROCEDURE

Dans cette partie, nous donnerons quelques rappels concernant la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Phénoménologie et contrôle du procédé de pulvérisation réactive seront brièvement abordés, notamment dans le cas particulier du système titane – oxygène.

### I.2.1 – Rappels : principe de la pulvérisation cathodique magnétron

Il est important, dans un premier temps, de reprendre brièvement le principe général de la pulvérisation cathodique magnétron. Les mécanismes élémentaires exploités dans ce procédé sont schématisés dans la **figure I.1**.



**Figure I.1** : schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique

La création d'un plasma peut être obtenue par l'application d'une différence de potentiel entre la paroi du réacteur et la cible au sein d'une atmosphère raréfiée de gaz chimiquement neutre comme l'argon. La décharge qui en résulte contient des ions positifs ( $Ar^+$ ) qui, accélérés par un champ électrique appliqué à la cathode, viennent frapper la cible constituée du matériau à pulvériser (le titane dans notre cas). Des atomes de métal (notés M) sont alors expulsés vers le

substrat où ils se condensent avec une énergie plus ou moins grande leur permettant de diffuser superficiellement. Au cours du temps, il y a donc croissance d'un revêtement dont les caractéristiques dépendent essentiellement des conditions opératoires (pression de travail, caractéristiques électriques de la décharge, matériau pulvérisé, etc...).

Dans le but d'entretenir cette décharge à plus basse pression et d'obtenir une densité ionique plus importante ainsi que des espèces incidentes de plus forte énergie, la cathode est équipée d'un dispositif magnétron. Ce dernier est constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses dont les lignes de champ se referment dans le gaz lorsque des cibles amagnétiques sont utilisées. Les électrons « s'enroulent » autour de ces lignes de champ et leur probabilité d'ioniser les atomes d'argon augmente. L'utilisation de cet accessoire autorise la synthèse de revêtements compacts avec des vitesses de dépôt acceptables (typiquement 1 à 10  $\mu\text{m/h}$  suivant le matériau à synthétiser et la configuration du réacteur). Toutefois, le magnétron possède des inconvénients comme une usure hétérogène des cibles et leur échauffement qui nécessite leur refroidissement.

### **1.2.2 – Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : phénomènes d'instabilités**

L'utilisation d'un gaz support dans lequel sont incorporés un ou plusieurs gaz réactifs, permet la synthèse de composés métal – métalloïdes, à caractère métallique ou céramique, à partir de cibles métalliques suivant le processus de pulvérisation réactive. Cette synthèse peut s'envisager sous différents aspects en fonction du matériau à pulvériser, des gaz réactifs utilisés ou encore des caractéristiques du réacteur.

Le but de ce travail n'est pas d'étudier en détails la physique liée à la pulvérisation cathodique magnétron, mais de caractériser l'ensemble des revêtements (titane pur à  $\text{TiO}_2$ ) susceptibles d'être déposés via ce procédé. Toutefois, la configuration du réacteur ne se fait pas au hasard, le fait de travailler en mode réactif induisant des phénomènes d'instabilités [1-4]. Ces dernières sont bien connues et sont de deux types : une instabilité électrique et une instabilité du régime de pulvérisation.

Cette partie mettra en évidence les causes et conséquences de telles instabilités ainsi que les moyens de les éliminer.

### ***1.2.2.1 - Phénomènes d'instabilité électrique***

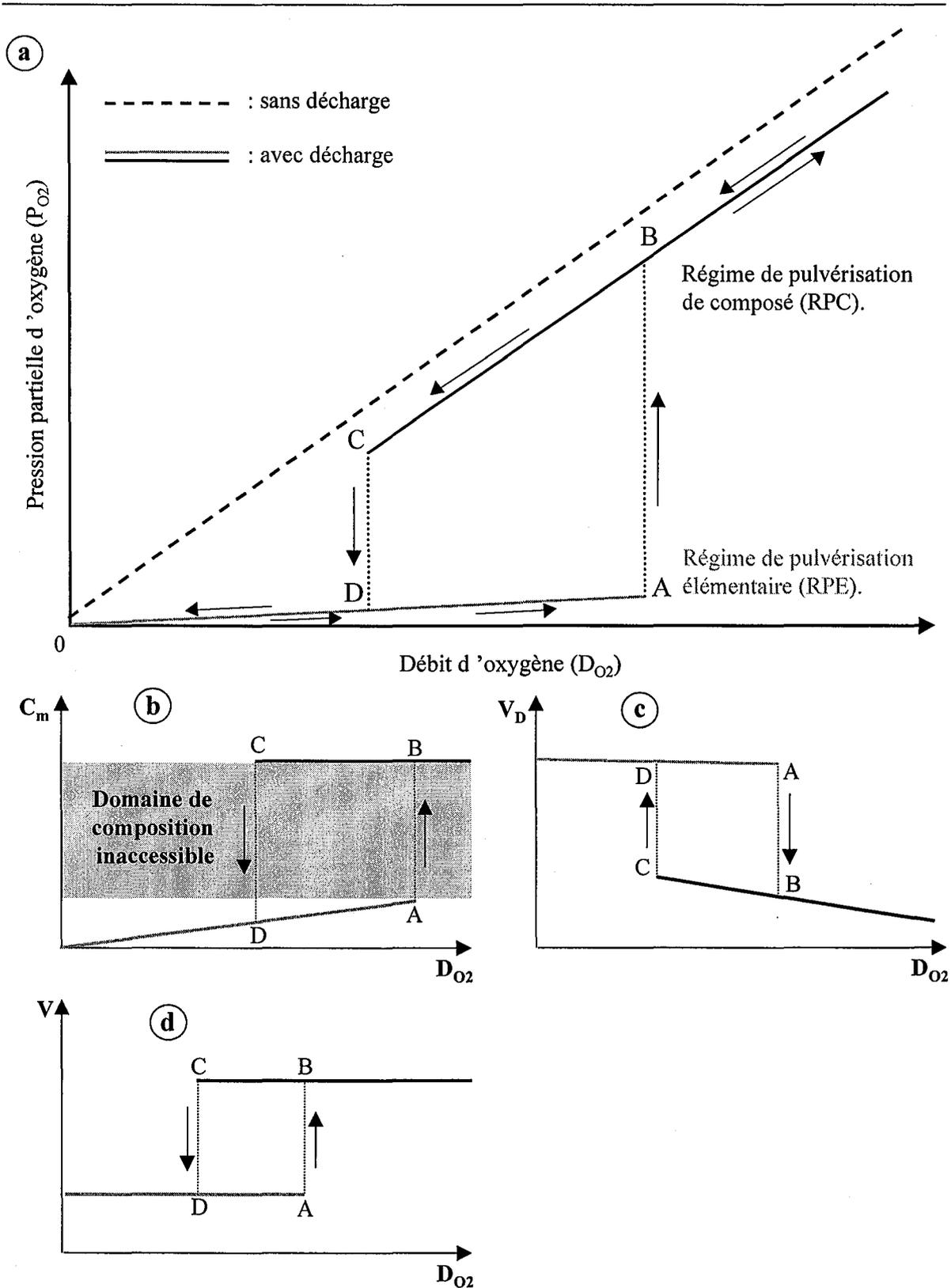
Généralement, lorsqu'un gaz réactif comme l'oxygène est utilisé en plus du gaz porteur dans le but de synthétiser un oxyde stœchiométrique, le produit de réaction avec la cible recouvre partiellement cette dernière et peut former une fine couche isolante en surface. Ainsi, le fait de la bombarder avec des ions  $\text{Ar}^+$  engendre une accumulation de charges positives qui ne peuvent pas s'évacuer d'elles mêmes. Il y a donc localement, lorsque la cible est alimentée en continu, apparition de micro-arcs par claquage du diélectrique (phénomène prépondérant) et éjection de particules (débris ou gouttelettes) qui se retrouvent incorporées dans le film en cours de croissance. Les dépôts obtenus sont alors de qualité médiocre (grande densité de défauts, mauvaise adhérence, etc.). Ces phénomènes sont observés, par exemple, dans le cas du système aluminium – oxygène pour la synthèse de l'alumine [5]. Afin de s'affranchir des micro-arcs, la cible ne doit pas être alimentée en continu, mais avec une tension alternative radio fréquence (RF) ou à l'aide de courants pulsés à moyenne fréquence (CPMF) [6].

Dans le cas du système titane – oxygène, la synthèse de  $\text{TiO}_2$  ne nécessite pas l'utilisation de la RF ou des CPMF. En effet, le produit de réaction des espèces présentes dans le plasma avec la cible est suffisamment conducteur pour permettre l'évacuation des charges dans de bonnes conditions lorsque la cible est polarisée en continu. Pour les plus forts débits d'oxygène, la couche de contamination se présente sous la forme d'une fine pellicule noirâtre de part et d'autre de la zone de plus forte érosion. La diffraction des rayons X n'apporte pas de renseignement quant à sa nature compte tenu de sa très faible épaisseur et aucune autre analyse n'a été effectuée pour la caractériser. Toutefois, la coloration observée laisse penser à du dioxyde de titane sous stœchiométrique (cf. Chap. II) qui possède une conductivité électrique suffisante.

### ***1.2.2.2 – Instabilités du régime de pulvérisation.***

L'introduction d'oxygène dans la décharge modifie, et parfois de manière brutale, les grandeurs caractéristiques du procédé. L'instabilité du régime de pulvérisation se traduit par un phénomène d'hystérésis largement étudié dans la littérature [7-11]. Ce phénomène résulte d'une compétition entre la vitesse d'oxydation de la cible ( $V_{\text{ox}}$ ) et sa vitesse de pulvérisation ( $V_{\text{pulvé}}$ ).





**Figure I.2 :** Cas d'un système très réactif (type  $TiO_2$ ). Représentation schématique de l'évolution :

- a) de la pression partielle d'oxygène,
- b) de la composition du film ( $C_m$ )
- c) de la vitesse de dépôt ( $V_d$ ),
- d) de la tension à la cathode ( $V$ ),

en fonction du débit d'oxygène introduit. Mise en évidence du phénomène d'hystérésis.

La **figure I.2.a** illustre schématiquement la variation de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit introduit. Sans décharge, l'évolution est linéaire, de pente inversement proportionnelle à la vitesse de pompage ( $V_p$ ). En revanche, en présence d'un plasma, la courbe décrit une hystérésis.

Lorsque le débit d'oxygène augmente, la vapeur métallique consomme le gaz réactif par effet getter sur les différentes parois du réacteur, ce qui explique la faible pente de la droite (OA). Jusqu'au point A, la cible est très faiblement contaminée et caractérise un régime de pulvérisation *élémentaire* (RPE) ou *métallique* qui conduit à des vitesses de dépôt élevées et à un enrichissement continu du dépôt en métalloïde. Au point A, lorsque les surfaces des parois du réacteur sont saturées, une augmentation brutale de la pression partielle d'oxygène apparaît (A→B), la diminution de l'effet getter induisant une augmentation de la pression partielle d'oxygène, donc de la contamination de la cible par un produit dont le taux de pulvérisation est généralement inférieur à celui du métal. A cet instant, il y a alors transition entre régime de pulvérisation élémentaire (droite OA) et régime de pulvérisation de *composé* (RPC : droite BC). Finalement, lorsque le débit d'oxygène est diminué, l'inverse se produit au point C où il y a passage du régime de pulvérisation de composé au régime de pulvérisation élémentaire par « nettoyage » de la cible.

Les conséquences liées à ce type d'instabilité sont caractérisées par :

- un domaine de composition inaccessible dû à la présence de l'hystérésis (**Fig I.2.b**),
- une chute importante des vitesses de dépôt lors du passage en régime de composé, transition nécessaire pour l'obtention d'un film stœchiométrique tel que  $TiO_2$  (**Fig I.2.c**). La vitesse de dépôt dans ce cas peut chuter d'un facteur 4 par rapport à celle du titane pur [9],
- une modification des caractéristiques électriques de la décharge (**Fig. I.2.d**).

Nous verrons, dans le cadre de cette étude, comment éliminer cette hystérésis et obtenir des films de  $TiO_2$  à des vitesses convenables ainsi qu'une liberté totale pour la synthèse d'oxydes dans des intervalles de structure et de composition moins limités. Nous ne négligerons

cependant pas le cas où l'instabilité ne peut pas être éliminée ; là encore des solutions seront proposées afin de s'en accommoder.

### I.2.3 – Suppression de l'instabilité

Différentes solutions sont envisageables afin de supprimer le phénomène d'hystérésis par :

- la diminution artificielle de l'aire totale des surfaces réceptrices du réacteur (écrans),
- l'introduction du gaz réactif au voisinage du substrat,
- une augmentation de la pression de travail, au détriment cependant de la qualité des revêtements,
- l'augmentation de la vitesse de pompage, cette dernière constituant le facteur prépondérant.

Ces différents artifices reviennent à apporter des modifications au réacteur de manière à respecter des critères de stabilité. Ces derniers ont été définis d'un point de vue mathématique par Kadlec & al. [12] en considérant la variation du débit total de gaz réactif ( $D_t$ ) en fonction de la pression partielle ( $P_{O_2}$ ) :

$$D_t = D_{O_2/Ti} + V_p \cdot P_{O_2} \quad (1)$$

Avec :

$D_{O_2/Ti}$  : débit d'oxygène consommé par la vapeur de titane,

$V_p$  : vitesse de pompage du groupe.

Le critère de stabilité pour (1) sera alors donné par le signe de sa dérivée par rapport à  $P_{O_2}$  :

$$\frac{dD_t(P_{O_2})}{dP_{O_2}} = \frac{dD_{O_2/Ti}(P_{O_2})}{dP_{O_2}} + V_p \quad (2)$$

$$\text{Si } \frac{dD_t(P_{O_2})}{dP_{O_2}} > 0 \quad D_t(P_{O_2}) \text{ est stable} \quad (3)$$

$$\text{Si } \frac{dD_t(P_{O_2})}{dP_{O_2}} < 0 \quad D_t(P_{O_2}) \text{ est instable} \quad (4)$$

Si l'on introduit maintenant la notion de vitesse de pompage critique du système ( $V_{pc}$ ) [13], les relations (3) et (4) deviennent équivalentes à :

$$V_p > V_{pc} \text{ le système est stable} \quad (5)$$

$$V_p < V_{pc} \text{ le système est instable} \quad (6)$$

avec

$$V_{pc} = \left[ \frac{dD_t(P_{O_2})}{dP_{O_2}} \right]_{\max} \text{ équivalent à } \frac{d^2D_{O_2/Ti}(P_{O_2})}{dP_{O_2}^2} = 0 \quad (7)$$

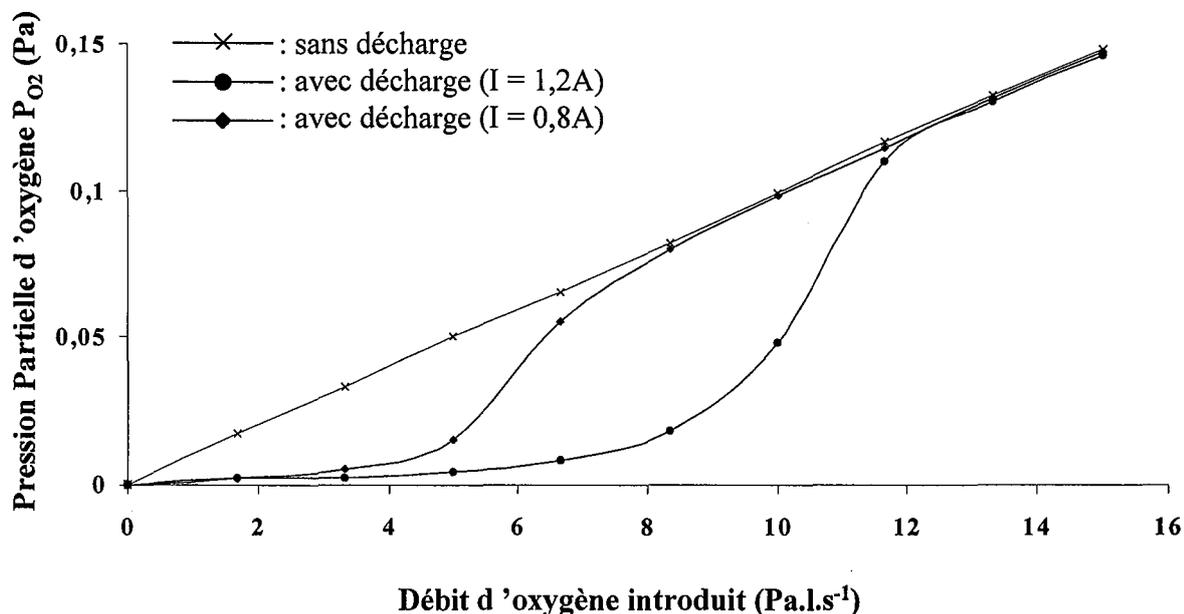
### I.2.3.1 – Effet de la vitesse de pompage

Le volume de l'enceinte du réacteur utilisé est très faible par rapport à la capacité du groupe de pompage, si bien que des vitesses relativement importantes peuvent être atteintes.

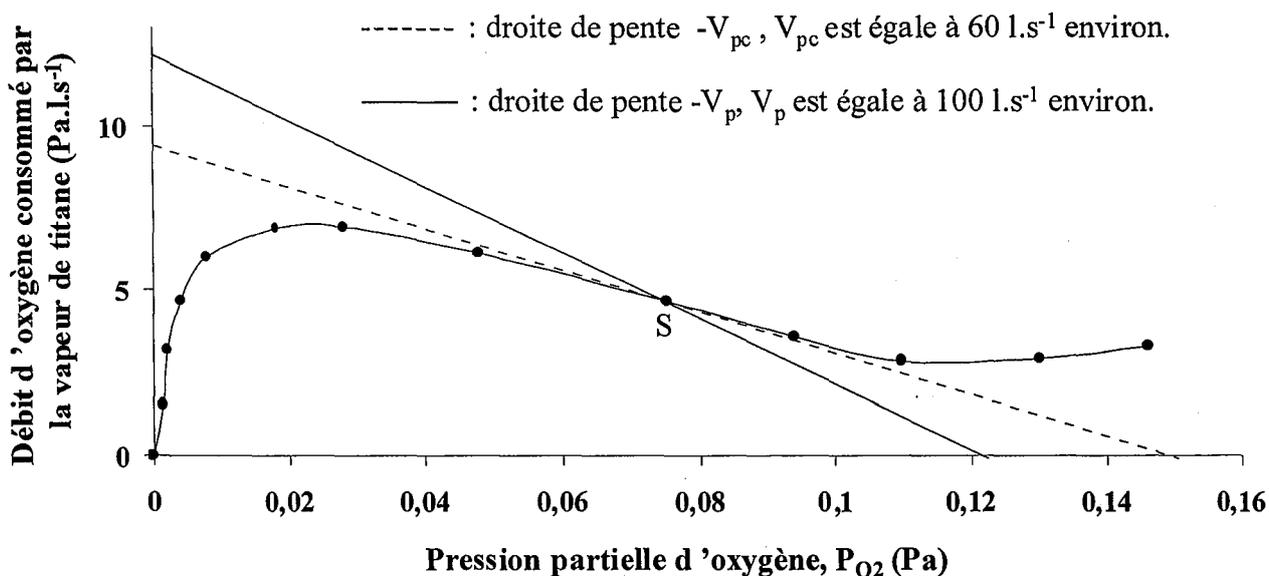
La **figure I.3** présente l'évolution de la pression partielle d'oxygène ( $P_{O_2}$ ) en fonction du débit introduit ( $D_{O_2}$ ), pour une pression d'argon donnée (0.3 Pa), sans et avec décharge (0,8 ou 1,2 A). La vitesse de pompage ( $V_p$ ) se déduit directement de la pente de la droite obtenue sans décharge. Elle est dans ce cas égale à  $100 \text{ l.s}^{-1}$  environ.

Dans les conditions adoptées, les résultats montrent qu'en présence de la décharge,  $P_{O_2}$  reste stable en tout point de la courbe, quel que soit le débit d'oxygène introduit.

En effet, la **figure I.4** présente les résultats expérimentaux concernant l'évolution de la quantité d'oxygène consommée par la vapeur de titane ( $D_{O_2/Ti}$ ) en fonction de la pression partielle de gaz réactif introduit ( $P_{O_2}$ ), et ce, pour une intensité appliquée sur la cible égale à 1,2 A et une pression d'argon de 0,3Pa.



**Figure I.3 :** Evolution de la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte en fonction du débit introduit, avec ou sans décharge, pour une pression partielle d'argon de 0.3 Pa. La vitesse de pompage du groupe est obtenue à partir de la pente ( $1/V_p$ ) de la droite observée en l'absence de décharge.



**Figure I.4 :** Evolution du débit d'oxygène consommé par la vapeur de titane en fonction de la pression partielle d'oxygène en présence de la décharge. La vitesse de pompage critique ( $60 \text{ l.s}^{-1}$ ) est représentée par la pente de la droite en pointillés et celle du groupe ( $100 \text{ l.s}^{-1}$ ) par la pente de la droite en trait plein.  $I=1,2 \text{ A}$ ,  $P_{Ar}=0,3 \text{ Pa}$ .

La vitesse de pompage critique de l'oxygène par la vapeur de titane ( $V_{pc}$ ) obtenue est de l'ordre de  $60 \text{ l.s}^{-1}$  (**Fig. I.4**). Par conséquent,  $V_p$  étant très nettement supérieure à  $V_{pc}$ , le critère de stabilité (5) est vérifié. Le système possède un point de fonctionnement unique, et ce quel que soit le débit d'oxygène utilisé.

Dans cette configuration, il sera donc possible d'obtenir du dioxyde de titane stœchiométrique sans passer en régime de pulvérisation de composé (Point S, **Fig. I.4**), donc à des vitesses de dépôt plus importantes, mais également de synthétiser des revêtements dans une gamme de composition complète.

Notons également que, plus l'intensité appliquée sur la cible est élevée, plus le domaine de pulvérisation élémentaire est étendu (**Fig. I.3**). En effet, pour  $1,2\text{A}$ , la quantité de vapeur de titane pulvérisée est plus importante qu'à  $0,8\text{A}$ , l'effet getter est donc augmenté et la transition « élémentaire – composé » est décalée vers les plus forts débits.

Nous venons de voir qu'une vitesse de pompage importante favorise une transition « continue » entre les deux régimes de pulvérisation dans des conditions données. Cependant, dans la plupart des cas, c'est l'équation (4) qui est vérifiée et la stabilité du procédé n'est pas atteinte. Deux cas se présentent alors :

- soit le paramètre de contrôle direct de la décharge, tel que l'une de ses caractéristiques électriques, n'est pas approprié,
- soit l'instabilité ne peut pas être éliminée et doit être contournée indirectement, via un système de régulation en boucle, par exemple à l'aide de la pression partielle de gaz réactif, du flux de vapeur métallique, etc.

### ***1.2.3.2 – Caractéristiques électriques et contrôle de la décharge***

Pour une vitesse de pompage, un débit d'oxygène, et un couple métal - métalloïde donnés, le choix du paramètre électrique contrôlant la décharge peut avoir des conséquences importantes sur la stabilité du système.

Dans le cas d'une décharge obtenue via une polarisation continue de la cathode, les lois classiques d'électricité peuvent s'appliquer. On a alors :

$$I=V.Z^{-1} \quad (8)$$

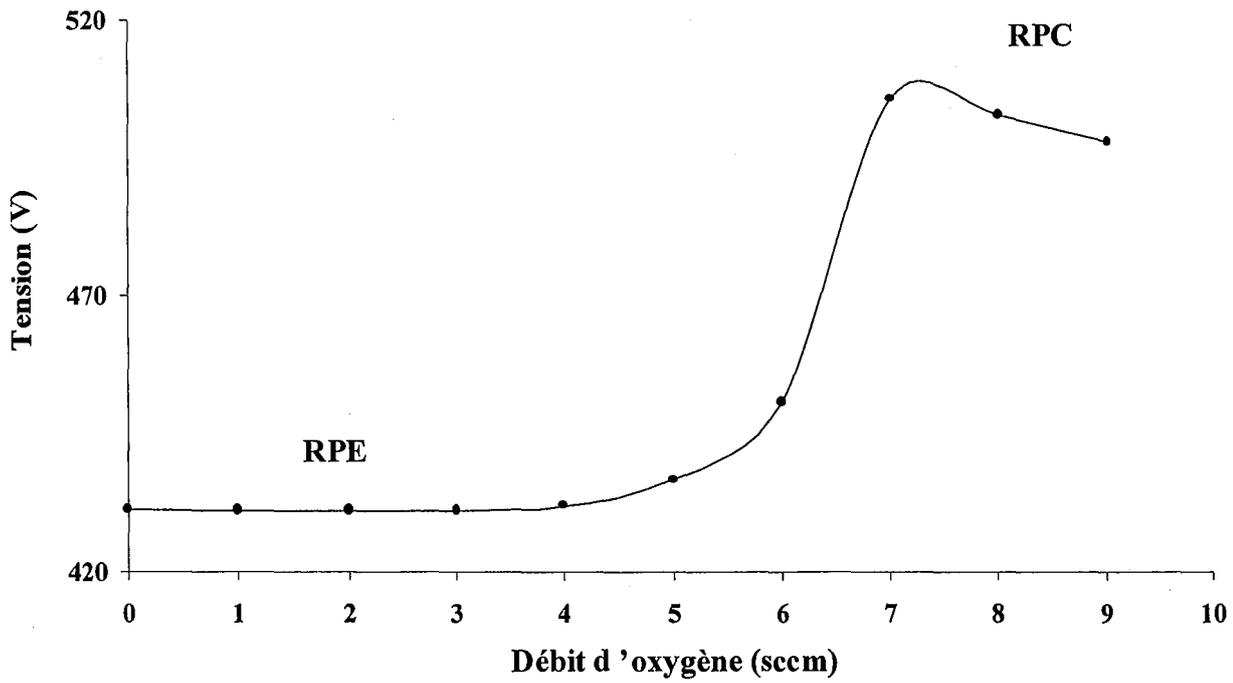
Avec :

**V** : la tension (caractéristique de l'énergie des ions incidents)

**I** : l'intensité (caractéristique du flux d'espèces chargées sur la surface de la cible :  $I=I_+ + I_-$ )

**Z** : l'impédance totale (plasma et électrodes) du réacteur.

Considérons une décharge régulée en intensité et un débit d'oxygène croissant afin de déterminer de quelle manière évoluent les caractéristiques électriques (**Figure I.5**). Il y a, par contamination progressive de la surface de la cible, passage du régime de pulvérisation élémentaire au régime de pulvérisation de composé associé à une augmentation progressive de la tension. Le comportement de V observé sur cette figure semble résulter de la diminution du coefficient d'émission électronique secondaire ( $\gamma_i$ ) au fur et à mesure que la cible s'oxyde, pour atteindre une valeur minimale en RPC. En effet, la densité de courant électronique émis par la cible ( $I_-$ ) est progressivement abaissée et induit une diminution de sa contribution à l'intensité résultante ; donc une augmentation de la tension. Quoiqu'il en soit, il est manifeste que l'évolution de V observée sur la **figure I.5** traduit une augmentation de l'impédance du système.

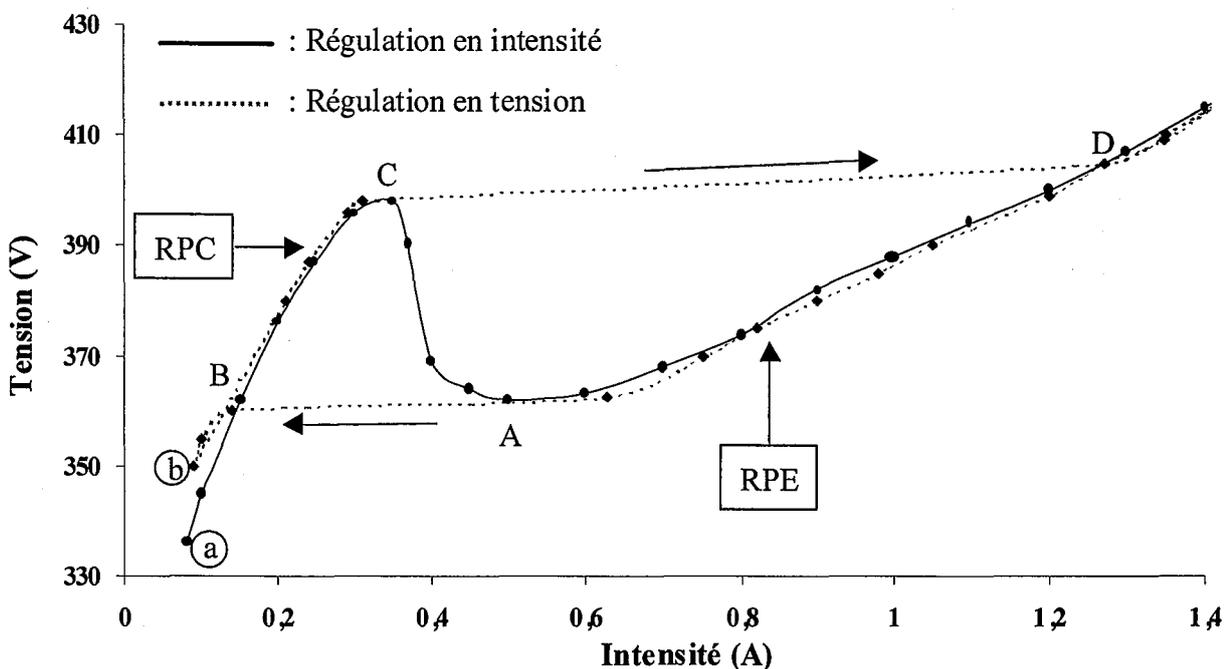


**Figure I.5 :** Evolution de la tension ( $V$ ) en fonction du débit d'oxygène ( $D_{O_2}$ ) pour une pression partielle d'argon de  $0,3 Pa$ , une intensité de  $1,2 A$ , une distance cible – substrat de  $80 mm$  et une vitesse de pompage de  $100 l.s^{-1}$

Intéressons nous maintenant à la caractéristique courant - tension de la décharge obtenue pour un débit d'oxygène fixé à 2 sccm (Fig. I.6).

La courbe (a) est obtenue lorsque l'intensité de la décharge est régulée. Elle indique que le système est stable car à chaque valeur de I correspond une seule valeur de V. Dans les conditions adoptées, les trois domaines de pulvérisation sont discernables :

- de 0 à 0,3 A environ, le régime de pulvérisation de composé (RPC),
- de 0,5 à 1,4 A, le régime de pulvérisation élémentaire (RPE),
- entre 0,3 et 0,5, la transition progressive et réversible, entre RPE et RPC.



**Figure I.6 :** Caractéristique tension - courant de la décharge dans le cas du système titane - oxygène pour une pression partielle d'argon de 0,3 Pa, un débit d'oxygène de 2sccm, une distance cible - substrat de 80 mm et une vitesse de pompage de 100 l.s<sup>-1</sup>.

Courbe a : régulation de l'intensité - Courbe b : régulation de la tension.

Cependant, toujours sur la courbe (a), pour chaque valeur de V, peuvent correspondre trois points de fonctionnement dont 2 stables en RPC et RPE. En effet, il est clair que lorsque la décharge est régulée en tension (courbe b), les variations d'intensité correspondantes décrivent une hystérésis.

Examinons maintenant le passage RPE à RPC en se plaçant à la limite de la transition (point A, **figure I.6**). La contamination de la cible atteint alors un seuil critique menant, comme nous l'avons vu précédemment, à une augmentation d'impédance. Deux cas peuvent être envisagés :

*1<sup>er</sup> cas : le paramètre de régulation est l'intensité ( $V$  et  $Z$  sont libres d'évoluer).*

Etant donné que  $I$  est constante, le système tend à augmenter la tension afin de compenser celle de l'impédance. L'énergie des ions incidents est donc elle aussi amplifiée et la pulvérisation de la cible est favorisée devant sa contamination. Le flux de vapeur métallique est alors suffisant pour assurer un pompage de l'oxygène tel que la variation de la pression partielle de gaz réactif résultante ne soit pas brutale. La transition entre RPE et RPC est donc progressive et réversible.

*2<sup>ème</sup> cas : le paramètre de régulation est la tension ( $I$  et  $Z$  sont libres d'évoluer).*

Dans ce cas,  $V$  reste constante mais l'impédance globale augmente. Ainsi, d'après la relation (8), le système tend à compenser cette augmentation par une diminution de l'intensité. Par conséquent, la pulvérisation de la cible chute suite à une diminution de la densité d'espèces chargées (ions  $Ar^+$ ) disponibles au voisinage de sa surface et conduit à une diminution du flux de vapeur métallique. La contamination de la cible par l'oxygène devient le phénomène prépondérant ce qui réduit encore l'impédance du plasma. Ainsi, le couplage des paramètres du système [14] entraîne un phénomène d'avalanche et le passage brutal en régime de pulvérisation de composé (Points A à B, **figure I.6**). Par conséquent, ceci revient à dire que la vitesse de pompage du système devient insuffisante en regard de  $V_{pc}$  qui est devenue trop importante.

On retiendra le même raisonnement lors du passage de RPC à RPE, avec une impédance globale ayant tendance à chuter.

En outre, notons que tous les couples « métal – métalloïde » ne présentent pas un comportement similaire. C'est le cas, par exemple, des systèmes aluminium – oxygène [5] ou silicium – oxygène pour lesquels la transition RPE - RPC intervient avec une diminution de l'impédance globale du système. Si l'on suit le même raisonnement que celui tenu concernant le couple titane - oxygène, il est évident que, dans des conditions identiques, seule une régulation de la tension autorisera une stabilisation du procédé.

### 1.2.3.3 – Conclusion

La stabilisation du procédé de pulvérisation magnétron en condition réactive a été abordée sur un plan que l'on peut qualifier de curatif, c'est à dire par une suppression totale de l'hystérésis. A l'échelle du laboratoire, les dimensions du réacteur font qu'il est aisé de contrôler le procédé de manière à ce que le critère de stabilité soit respecté. Ceci a pu être réalisé au cours de cette étude via une vitesse de pompage relativement importante et le choix approprié du paramètre électrique régulant la décharge.

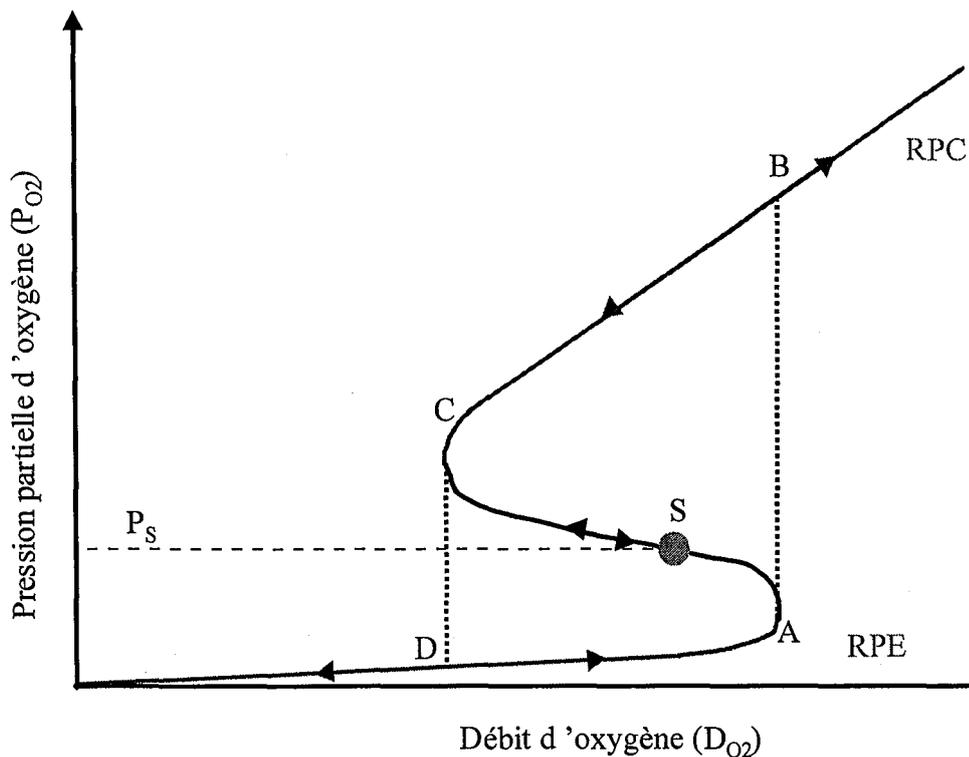
Cependant, et notamment à l'échelle industrielle, les dimensions du réacteur induisent des conditions de fonctionnement telles que l'instabilité du régime de pulvérisation est toujours présente (capacité du groupe de pompage insuffisante, grandes surfaces réceptrices, etc). Des solutions différentes doivent alors être mises en œuvre, permettant de s'accommoder de l'instabilité de pulvérisation.

### 1.2.4 – Contrôle de la décharge en régime transitoire

. Le principe du contrôle consiste à maintenir le point de fonctionnement moyen du réacteur dans le domaine instable pour s'affranchir des conséquences liées à l'hystérésis (§1.2.2). Ainsi, le contrôle de l'état physico-chimique de la cible peut s'envisager suivant deux approches :

#### *1<sup>ère</sup> approche : la régulation en boucle.*

Elle repose sur la mesure, en temps réel, d'un paramètre indirect du procédé et sur sa correction par un paramètre direct de façon à réguler la décharge, dans le domaine instable, autour d'un point de fonctionnement donné. La mesure du paramètre à réguler peut être réalisée à différents niveaux ( vitesse de dépôt, flux de métal pulvérisé, pression partielle de gaz réactif), nécessitant la mise en place de matériels tels que balance à quartz, spectroscope d'émission optique (SEO) ou spectromètre de masse, pour ne citer qu'eux. Ainsi, la correction s'effectue directement par l'intermédiaire de la puissance dissipée sur la cible ou du débit de gaz réactif [15]. La **figure I.7** donne un exemple de régulation du procédé par mesure de la pression partielle de gaz réactif et correction via le débit introduit où il est possible d'obtenir des points d'équilibre instable dans le domaine ABCD, l'ensemble de ces points décrivant une courbe « en S » (courbe DASCB, **Fig. I.7**).



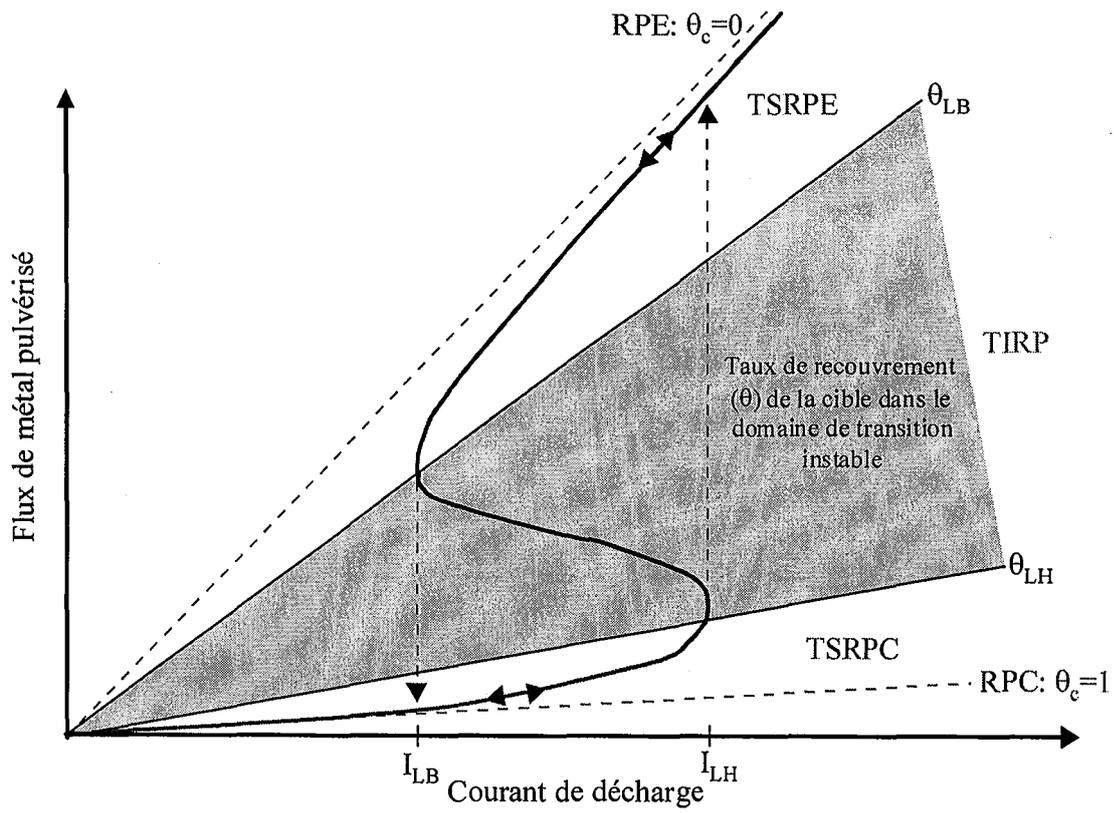
**Figure I.7 :** Représentation schématique de la variation de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit introduit. Mise en évidence de la courbe stable (DASCB) à l'intérieur du domaine instable ABCD lorsque  $P_{O_2}$  est régulée en temps réel par correction du débit introduit

Ce type de contrôle est actuellement le plus répandu et nécessite un dispositif de régulation en boucle à faible temps de réponse relativement sophistiqué.

**2<sup>ème</sup> approche : modulation cyclique d'un paramètre direct.**

Cette méthode s'applique dans le cas où, malgré une régulation en boucle de  $P_{O_2}$ , I, V, etc., il n'est plus possible de maintenir le point de fonctionnement du réacteur sur la courbe en « S » d'équilibre instable. C'est ce qui se passe lorsque le niveau de pompage du groupe est diminué volontairement en dessous d'une valeur critique par l'utilisation d'un baffle.

Ce type de contrôle du procédé est basé sur le principe d'oxydation/désoxydation cyclique de la cible par une modulation adéquate du débit de gaz réactif [16-18] ou d'un paramètre électrique de la décharge [2, 3, 5, 9, 19, 20]. Si, dans ce dernier cas, les temps de réponse sont faibles et les résultats prometteurs, la pulsation du débit de gaz réactif est beaucoup plus lourde à mettre en œuvre et moins efficace (temps de réponse des débitmètres, cinétiques d'oxydation / désoxydation, etc.).



**Figure I.8 :** Représentation schématique de l'évolution du flux de titane pulvérisé en fonction de l'intensité pour un débit d'oxygène donné. Cas d'un système Ti/Ar-O<sub>2</sub> instable [11].

### ***1.2.4.1 – Modulation à basse fréquence du courant de décharge.***

Cette méthode, développée au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces [5, 21], donne lieu à des conditions de pulvérisation stationnaires sur de longues durées lorsque le régime permanent est atteint. Dans cette partie, nous nous contenterons de décrire le plus simplement possible les principes de base de la modulation à basse fréquence du courant de décharge applicable au cas du système Ti/Ar-O<sub>2</sub> lorsqu'une forte instabilité de pulvérisation se manifeste. C'est le cas lorsque la vitesse de pompage du groupe est volontairement réduite, permettant ainsi d'évaluer quantitativement la vitesse de dépôt du dioxyde de titane stœchiométrique en présence et en absence d'une modulation à basse fréquence de l'intensité de décharge [9]. Une présentation plus détaillée fera ultérieurement l'objet du travail de thèse de D. Merces au laboratoire.

#### *1.2.4.1.1 – Courbes caractéristiques du système Ti-Ar/O<sub>2</sub>*

La **Figure I.8** représente l'évolution schématique du flux de vapeur métallique en fonction de l'intensité appliquée sur la cible et ce, pour un débit d'oxygène donné. La courbe en trait plein décrit l'état d'équilibre instable théorique du procédé qu'il est parfois possible d'atteindre par le contrôle en temps réel du flux de vapeur métallique. Les trois domaines de pulvérisation (RPE, RPC et transition instable du régime de pulvérisation : TIRP) sont représentés. D'autre part, deux autres intervalles sont également présents : le TSRPE et le TSRPC représentant respectivement la transition stable du régime de pulvérisation élémentaire et celle du régime de pulvérisation de composé. Leur domaine d'existence dépendra uniquement du degré d'instabilité du système.

Sur une telle représentation, chaque droite passant par l'origine est caractéristique d'un état physico-chimique constant de la cible et coupe la courbe d'équilibre en un seul point. Les deux droites caractéristiques des taux de recouvrement  $\theta=0$  et  $\theta=1$  sont représentatives d'une cible parfaitement métallique (RPE) et totalement contaminée (RPC) respectivement. La modulation à basse fréquence du courant de décharge va donc contrôler en temps réel l'état physico-chimique de la cible entre les valeurs limites hautes et basse,  $\theta_{LH}$  et  $\theta_{LB}$ .

## I.2.4.1.2 – Modulation en créneaux

La **figure I.9.a** donne un exemple de modulation en créneaux, entre deux intensités haute et basse ( $I_H$  et  $I_B$ ) pendant des temps  $t_H$  et  $t_B$  (de 1 à quelques dizaines de secondes) au cours desquels la pulvérisation ou la contamination de la cible seront successivement effectuées. Lorsque le régime permanent est atteint, le but est d'obtenir un cycle périodique autour d'un point de fonctionnement moyen le plus proche possible du point de fonctionnement théorique  $S$  situé dans le domaine instable et correspondant à l'élaboration du composé stœchiométrique (**Figure I.9.b**). Ainsi, la cible est nettoyée pour une intensité haute  $I_H$ , lorsqu'il y a passage du point  $H_1$  au point  $H_2$  au cours du temps  $t_H$ . Le taux de contamination de la cible évolue alors d'une valeur  $\theta_{c1}$  à  $\theta_{c2}$  et correspond donc au nettoyage de sa surface par pulvérisation du produit de réaction. A cet instant, l'intensité de la décharge descend à une valeur  $I_B$ ; le taux de recouvrement de la cible n'est pas modifié étant donné que le passage de  $H_2$  à  $B_2$  s'effectue en moins d'1  $\mu$ s. Ainsi, durant le temps  $t_B$ , il y a contamination de la cible et retour à un taux  $\theta_{c1}$ , le cycle se poursuivant par l'application de l'intensité haute  $I_H$  [11]. Soulignons que les temps de maintien doivent être optimisés afin de ne pas autoriser un quelconque retour à l'équilibre du procédé (RPE ou RPC).

Pour un débit d'oxygène fixé, l'efficacité de la modulation dépendra donc essentiellement de quatre paramètres :

- l'intensité moyenne de la décharge  $I_M = [ (t_H \cdot I_H) + (t_B \cdot I_B) ] / (t_H + t_B)$ ,
- l'amplitude du courant  $\Delta I = I_H - I_B$ ,
- la fréquence  $f = 1/T$ ,
- le rapport cyclique  $d = t_H/t_B$ .

Notons également que, ces 4 paramètres étant fixés, la position du point de fonctionnement moyen du réacteur, dans le domaine instable et en régime établi, dépendra de l'état physico-chimique de départ de la cible. Ce point sera donc plus proche du RPE si la cible est essentiellement métallique au début du cycle, alors qu'il aura tendance à évoluer vers une stabilisation proche du RPC si l'on part d'une cible contaminée.

Concernant la synthèse de revêtements de  $TiO_2$ , les résultats ont montré qu'une forte amplitude  $\Delta I$  ainsi que de faibles rapports cycliques  $d$  et fréquences  $f$  sont des facteurs

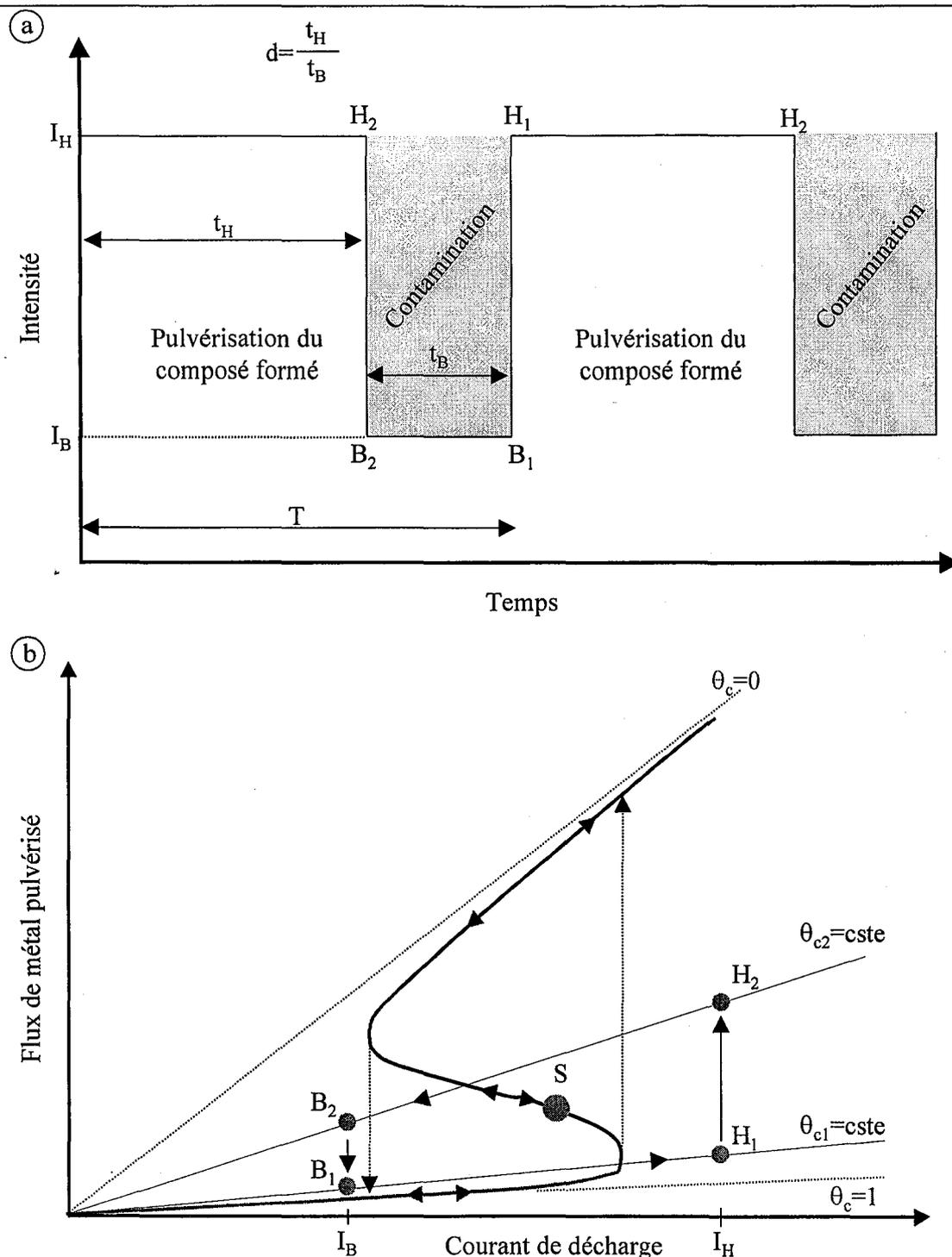


Figure I.9 : Représentation schématique d'une modulation à basse fréquence du courant de décharge dans le cas d'un système titane/argon-oxygène.

a) Représentation d'une modulation en créneau avec les temps caractéristiques ( $t_H$  et  $t_B$ ) correspondant aux intensités hautes et basses ( $I_H$  et  $I_B$ ), respectivement.

b) Evolution du flux de vapeur métallique en fonction de l'intensité appliquée pour une pression partielle d'oxygène donnée. Mise en évidence des taux de recouvrement ( $\theta_c$ ) de la cible pour les intensités basse ( $I_B$ ) et haute ( $I_H$ ) et du point de fonctionnement moyen S obtenu (composé stœchiométrique).

favorables pour une augmentation significative des vitesses de dépôt d'un facteur 3 au moins [10,11].

Dans les chapitres suivants, les revêtements de  $TiO_2$  élaborés avec et sans modulation seront caractérisés aux niveaux structural et mécanique afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la technique sur les propriétés finales des films.

Nous noterons d'autre part que la modulation a été abordée par l'intermédiaire de l'intensité. Cependant, suivant le couple étudié (matériau à pulvériser/mélange gazeux), la réponse du système est différente en fonction du paramètre électrique modulé (tension ou intensité) dépendant entre autre des caractéristiques électriques de la décharge et des cinétiques d'oxydation/désoxydation [5,9]. Pour la synthèse de revêtements de dioxyde de titane, une pulsation du courant de décharge s'avère être plus efficace, alors que pour le système aluminium/oxygène la pulsation de la tension est plus performante [22].

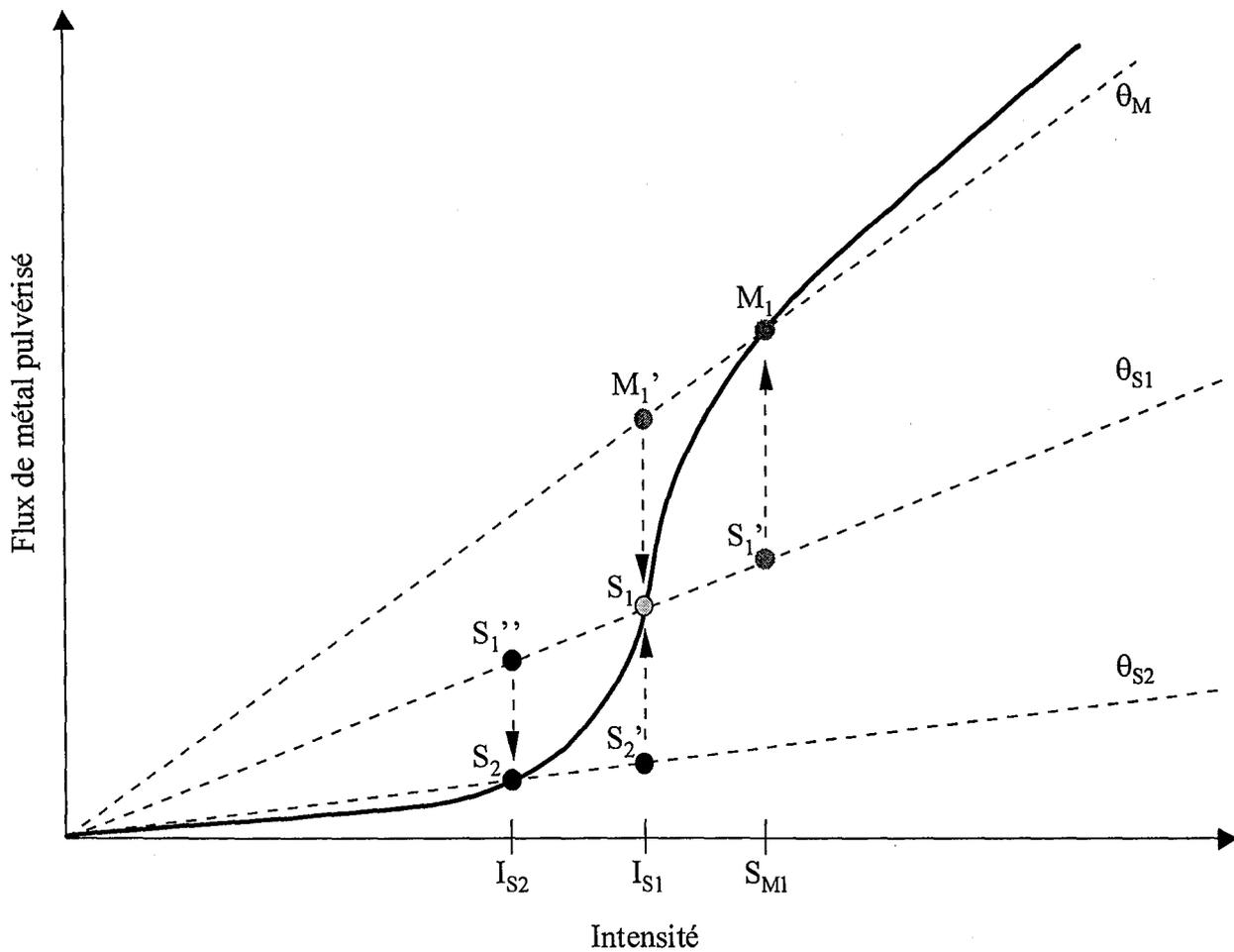
Enfin, ajoutons que si la modulation a été abordée par l'emploi d'un signal de type rectangulaire entre deux valeurs haute et basse, il peut être intéressant d'ajouter des paliers intermédiaires ou encore d'utiliser une autre forme de signal (triangulaire ou sinusoïdal). Dans ces deux derniers cas, la transition entre les deux valeurs électriques extrêmes s'effectue en douceur et peut présenter certains avantages pour une stabilisation optimale du procédé [9] ou encore pour l'élaboration de revêtements multicouches ou à gradients de propriétés.

#### *1.2.4.2 – Extension des possibilités de la modulation à basses fréquences*

Si la modulation du signal électrique appliqué à la cible autorise la synthèse de  $TiO_2$  stœchiométrique à grande vitesse, elle peut également présenter d'autres avantages tant au niveau expérimental qu'industriel. Que l'on soit confronté à un régime stable ou instable, il est toujours envisageable d'appliquer cette technique dans le seul but d'élaborer des revêtements multicouches ou à gradient de composition et/ou de structure à partir d'une cible unique.

Plaçons nous dans le cas d'une décharge stable pour un débit d'oxygène fixé, tel que l'évolution du flux de vapeur métallique en fonction de l'intensité appliquée décrive une courbe identique à celle représentée sur la **figure I.10**. Dans cette configuration, il est aisé d'atteindre périodiquement différents points d'équilibre correspondant chacun à une couche de composition et de structure données. L'épaisseur de ces couches dépendra uniquement des temps de maintien aux différentes intensités appliquées.

Suivant les cas, différents cycles pourront être effectués, comme  $M_1-M_1'-S_1-S_1'$  (figure I.10) qui mènera à des multicouches de type métal-céramique ou  $S_1-S_1''S_2-S_2'$  qui conduira à une alternance de type céramique-céramique. A noter que l'existence de différents oxydes dans le système titane - oxygène tels que TiO ou TiO<sub>2</sub>, susceptibles d'être obtenus sous différentes formes (rutile, anatase, etc... pour TiO<sub>2</sub>) peut mener, suivant les paramètres expérimentaux choisis, à des empilements différents, donc à propriétés et applications potentielles variables. L'élaboration de tels empilements peut trouver un intérêt particulier dans des domaines tels que l'optique (filtres, miroirs, décoration). Là encore, les différents revêtements pouvant être synthétisés par pulvérisation réactive dans le système titane - oxygène devront être parfaitement caractérisés.



**Figure I.10 :** Représentation schématique de deux cycles  $M_1-M_1'-S_1-S_1'$  et  $S_1-S_1''S_2-S_2'$  conduisant respectivement à des revêtements bicouches de type métal-céramique et céramique-céramique. Cas d'un système stable.

## I.2.5 - Conclusion

Les différents aspects de la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive ont été mis en évidence.

Dans le cadre de la synthèse de revêtements d'oxydes de titane, seules les instabilités du régime de pulvérisation sont rencontrées. A l'échelle expérimentale, nous avons montré qu'il était possible de contrôler le procédé par différentes approches.

Si, quel que soit le paramètre régulé, la vitesse de pompage du groupe est supérieure à la vitesse de pompage critique de l'oxygène, le procédé est stable.

Cependant, nous avons vu que pour une vitesse de pompage limite de l'ordre de  $100 \text{ l.s}^{-1}$ , la régulation du paramètre électrique devient prépondérante et souligne l'importance du couple métal – métalloïde considéré ainsi que le couplage des paramètres du système. Le choix d'une régulation de la décharge via l'intensité dans le cas du système titane – oxygène revient globalement à diminuer la vitesse de pompage critique du système.

Lorsque l'instabilité du régime de pulvérisation ne peut pas être éliminée quel que soit le paramètre de régulation, la modulation à basse fréquence du courant de décharge devient une alternative intéressante et autorise le contrôle du procédé dans le domaine instable. Un autre avantage de cette technique vient aussi des possibilités qu'elle offre dans l'élaboration de revêtements multicouches ou à gradients de propriétés.



### I.3 – SYSTEME Ti-TiO<sub>2</sub> : PROPRIETES DES MATERIAUX MASSIFS

La synthèse de revêtements à base de titane et d'oxygène nous conduit à étudier les principales caractéristiques de ces matériaux. Il est par conséquent intéressant de recenser un ensemble de données relatives à ces composés avant d'envisager leur synthèse.

Rappelons cependant que les caractéristiques de ces structures à l'état massif sont déterminées à l'équilibre thermodynamique, alors que les revêtements recherchés sont de faibles épaisseurs et obtenus en dehors des conditions d'équilibre thermodynamique.

#### I.3.1 – Diagramme de phases et données cristallographiques

La **figure I.11** donne une représentation du diagramme de phase Ti-TiO<sub>2</sub> [23]. Entre le titane pur et le dioxyde de titane à 66,7% d'oxygène, une variété relativement importante de structures apparaît, dont les domaines d'existence sont plus ou moins grands. L'oxygène possède une solubilité importante dans le titane hexagonal ( $\alpha$ -Ti) à basse température. Pour les plus fortes teneurs en oxygène, les structures des différents monoxydes de titane sont basées sur la structure NaCl de la forme haute température  $\gamma$ TiO. Viennent ensuite les phases magnéli de stœchiométrie Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> ( $n \geq 2$ ) dont les structures cristallines dérivent de celle du TiO<sub>2</sub> rutile. Enfin, à une concentration en oxygène de 66,7 at%, il y a apparition du TiO<sub>2</sub>, suivant cinq variétés allotropiques qui sont l'anatase et la brookite (stables à basse pression et basse température), TiO<sub>2</sub> II et TiO<sub>2</sub> III (formées, à haute pression, par transformation des phases anatase et brookite respectivement) et enfin le rutile (stable à toute température mais à pression atmosphérique). Les transformations d'anatase ou brookite à rutile n'étant pas réversibles, les phases anatase et brookite peuvent être considérées comme métastables et le rutile comme stable [23]. A titre indicatif, les principales données cristallographiques recueillies sont résumées dans le **tableau I.1** [23,24].

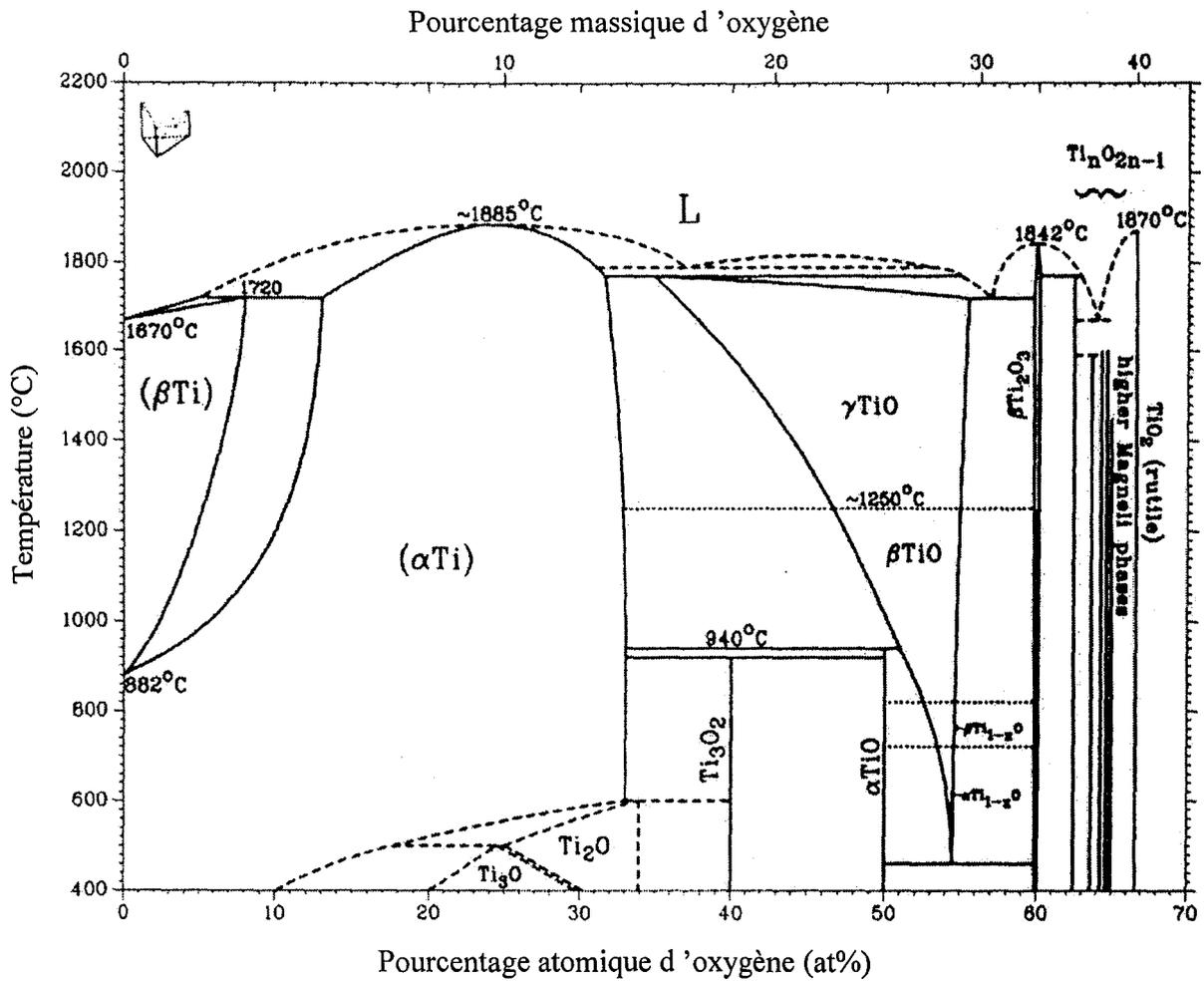


Figure I.11 : Diagramme de phase Ti – TiO<sub>2</sub> d'après [23].

**Tableau I.1 : Résumé des propriétés cristallographiques des principales phases du système binaire titane-oxygène.**

Phase	Composition en oxygène at %	Structure	Groupe spatial	Paramètre cristallin à 25°C (Å)
<b>TiO<sub>2</sub></b>				
Rutile	66,7	Quadratique	P4 <sub>2</sub> /mnm	a = 4,593 - c = 2,959
Anatase	66,7	Quadratique	I4 <sub>1</sub> /amd	a = 3,785 - c = 9,514
Brookite	66,7	Orthorhombique	Pbca	a = 9,253 b = 5,462 c = 5,161
TiO <sub>2</sub> II	66,7	Orthorhombique	Pbcn	a = 4,55 b = 5,46 c = 4,92
TiO <sub>2</sub> III	66,7	Hexagonale	-	-
<b>Phases magnéli</b>				
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	62,5	Monoclinique	C2/m	a = 9,828 b = 3,776 c = 9,898
Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	63,6	Triclinique	P $\bar{1}$	a = 5,60 b = 7,13 c = 12,46
Ti <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	64,3	Triclinique	P $\bar{1}$	a = 5,569 b = 7,120 c = 8,865
Ti <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	64,7	Triclinique	P $\bar{1}$	a = 5,56 b = 7,14 c = 24,04
Ti <sub>7</sub> O <sub>13</sub>	65	Triclinique	P $\bar{1}$	a = 5,54 b = 7,13 c = 16,35
Ti <sub>8</sub> O <sub>15</sub>	65,2	Triclinique	P $\bar{1}$	a = 5,57 b = 7,10 c = 37,46
<b>Oxyde de titane</b>				
TiO	50	Cubique	Fm3m	a = 4,177
$\alpha$ -Ti	0	Hexagonale	P6 <sub>3</sub> /mmc	a = 2,950, c = 4,686 c/a = 1,5873

### I.3.2 – Propriétés physiques et chimiques

Si les propriétés cristallographiques du titane et de ses oxydes sont relativement bien connues, il n'en est pas de même en ce qui concerne leurs caractéristiques physiques et chimiques. La littérature n'offre en effet que peu d'informations si ce n'est celles relatives au titane pur et au TiO<sub>2</sub>. Le **tableau I.2** recense quelques propriétés de ces structures.

**Tableau I.2:** Propriétés physiques du titane et de ses principaux oxydes [23,25,26].

	Titane α	TiO	TiO <sub>2</sub>		
			Rutile	Anatase	Brookite
Température de fusion (°C)	1670	1750 - 2020	1870	-	-
Densité à 20°C	4,5		4,24	3,84	4,17
Module d'élasticité (GPa) à 20°C	110	-	88	-	-
Coefficient de dilatation thermique (°C <sup>-1</sup> )	8,5.10 <sup>-6</sup>	3,2.10 <sup>-6</sup>	7.10 <sup>-6</sup>		
Conductivité électrique (Ω <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> ) à 20°C	2,1.10 <sup>-6</sup>	3,3.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-8</sup> à 10 <sup>-15</sup>		
Constante diélectrique	-	-	Varie de 40 à 170 suivant la fréquence		
Indice de réfraction : n (λ = 550 nm)	-	-	2,7		

A l'état pur, le titane fait partie des matériaux nobles au sens de son potentiel galvanique (potentiel de -0,1V/ECS). D'autre part, il est extrêmement oxydable en présence d'air ou d'eau. Dans cet environnement se développe en général sur la surface du titane une couche de TiO<sub>2</sub> de plusieurs dizaines de nanomètres. Cette dernière est adhérente, se reforme spontanément en cas de rayure et enfin, reste stable sur un large domaine de pH et de températures. Ces propriétés de résistance à la corrosion seront les principaux atouts d'une éventuelle application du titane en couches minces. Notons également la biocompatibilité du titane et de ses alliages [27], qui est une propriété importante si l'on considère le développement croissant des prothèses dans le domaine chirurgical.

Le TiO<sub>2</sub> est en revanche une céramique très intéressante dans la mesure où elle possède des propriétés optiques relativement bonnes (indice de réfraction important, peu absorbant). Si

bien que, sous forme de films minces, le  $\text{TiO}_2$  sera un très bon candidat pour des applications telles que vitres anti-réflexion, filtres optiques ou miroirs (empilements de couches d'indices de réfraction différents), panneaux solaires ou couche optique protectrice [28-33].

D'autre part, sa constante diélectrique élevée et son caractère isolant lui procurent un avantage certain dans les domaines de l'électronique et l'électricité [34].

Enfin, des études relativement récentes sur le dioxyde de titane lui attribuent des propriétés électrochromiques (changements de coloration et d'absorption par insertion d'ions) [35] et photocatalytiques pour l'oxydation à l'air de composé organiques [36].

### **I.3.3 – Conclusion**

Si la littérature apporte un nombre important d'informations sur la synthèse de revêtements de  $\text{TiO}_2$  pour des applications optiques, elle reste incomplète en ce qui concerne les caractéristiques de l'ensemble des oxydes synthétisables, tant au niveau de leurs propriétés structurales, que mécaniques ou tribologiques.

Il est évident que les paramètres expérimentaux employés conduiront à la synthèse de revêtements de structure, de composition et donc de propriétés différentes. Il est par conséquent important, d'une part de maîtriser le procédé de pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, et d'autre part de caractériser les films obtenus pour en obtenir le maximum d'informations. Ceci ne s'appliquera pas aux cas isolés du titane ou du  $\text{TiO}_2$ , mais à l'ensemble des composés intermédiaires susceptibles d'être déposés, les données de la littérature faisant défaut.

Afin d'arriver à ces résultats, des techniques spécifiques seront développées au cours de cette étude et viendront s'ajouter à celles déjà existantes.



## **I.4 – DISPOSITIF EXPERIMENTAL - DESCRIPTION DES CONDITIONS D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES REVETEMENTS**

Dans cette partie, nous donnerons une description détaillée du dispositif expérimental utilisé et de l'ensemble des périphériques s'y rattachant. Une attention particulière sera également accordée à la préparation des échantillons et aux conditions expérimentales employées au cours de ce travail.

Enfin, comme nous l'avons évoqué auparavant, des techniques de caractérisation in situ (optique, structurale et mécanique) nouvelles viendront en complément des techniques d'analyse classiques (diffraction des rayons-X, microscopie optique et électronique, etc...).

### **I.4.1 – Dispositif expérimental**

#### *I.4.1.1 - Description du réacteur*

La **figure I.12** schématise l'ensemble du dispositif expérimental. Au cours de cette étude, les revêtements ont été réalisés dans une enceinte à vide d'un volume de 40 litres environ reliée à un groupe de pompage constitué d'une pompe à palette et d'une pompe turbomoléculaire assurant un vide limite de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa. Le magnétron se présente sous la forme de deux aimants concentriques de polarités inverses sur lesquels est fixée la cible en titane de 60 mm de diamètre. Cette dernière, refroidie par circulation d'eau, assure l'étanchéité de la cathode horizontale. La présence du système magnétron crée des lignes de champ magnétique au voisinage de la cible permettant aux électrons d'augmenter leur probabilité d'ionisation. Le taux de pulvérisation est par conséquent plus important et la pression de travail abaissée par rapport à un procédé diode classique. L'ensemble des échantillons est disposé en vis-à-vis de la cathode sur un porte-substrat tournant réglable en hauteur autorisant respectivement six traitements consécutifs et différentes distances cible - substrats.

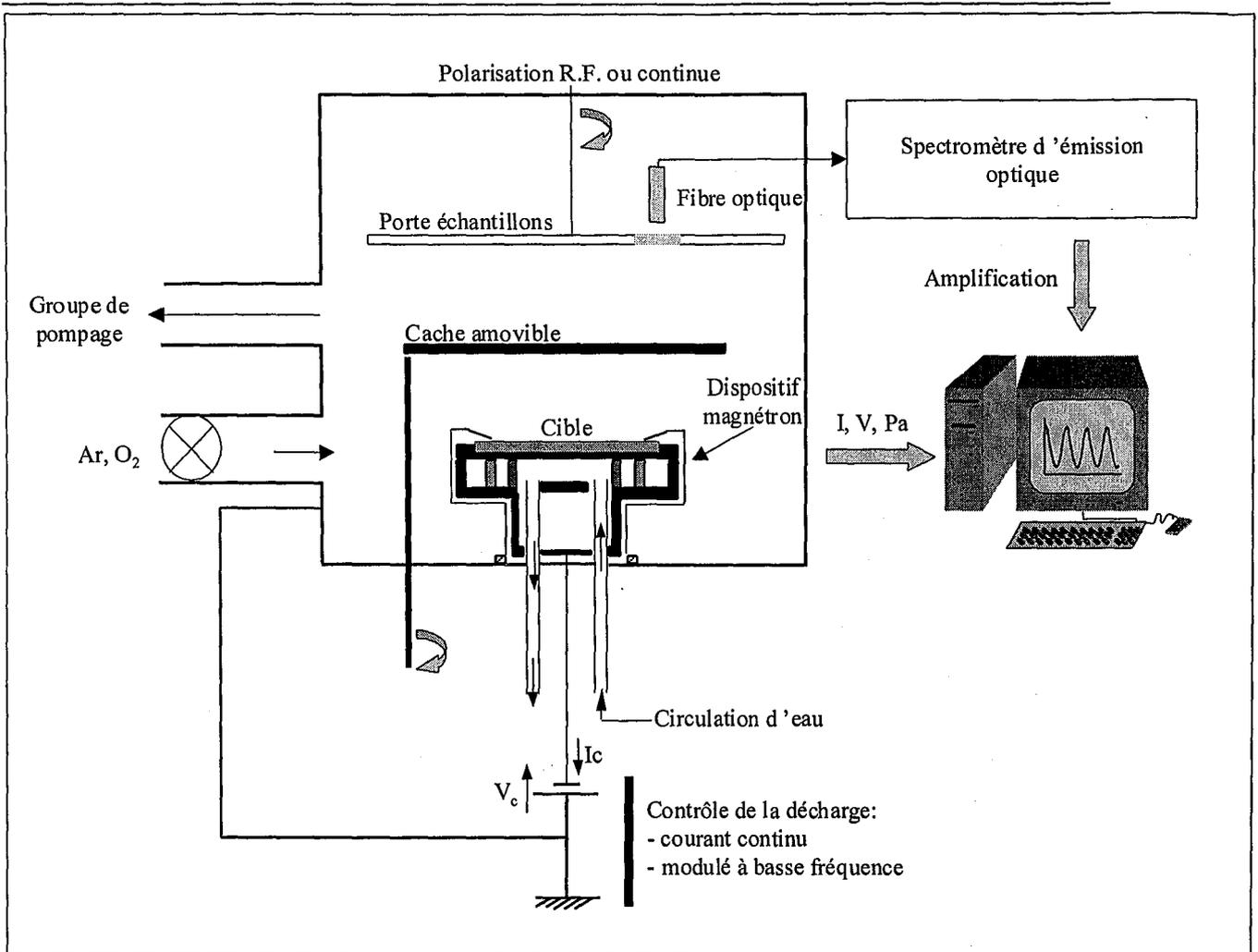


Figure I.12 : Schéma du dispositif expérimental et des périphériques.

#### I.4.1.2 – Périphériques

Afin d'assurer le contrôle du procédé, différents éléments viennent se rattacher au réacteur décrit ci-dessus (Fig. I.12).

Dans le soucis de suivre l'évolution de la pression à l'intérieur de l'enceinte, celle-ci est équipée d'une jauge absolue de type M.K.S. Baratron.

La décharge est obtenue et entretenue via un générateur Pinnacle (Advanced Energy) permettant de réguler l'intensité, la tension ou encore la puissance en continu dans le réacteur. Un système de détection et de coupure d'arcs est également disponible.

D'autre part, dans certains cas, une polarisation des échantillons en cours de traitement est réalisée afin d'étudier son influence sur les propriétés des revêtements synthétisés. Suivant la nature du couple substrat - revêtement, à savoir isolant ou non, la polarisation est assurée par un générateur radiofréquence (13,56 MHz) ou de courant continu, respectivement.

L'étude in situ des propriétés optiques de films transparents de  $\text{TiO}_2$  est rendue possible par la mise en place d'un système d'interférométrie optique en transmission. L'information lumineuse est transmise par une fibre multibrins jusqu'à un spectromètre Jobin – Yvon.

Un ordinateur enregistre en temps réel l'évolution de paramètres tels que la pression, la tension ou encore le signal optique.

#### *1.4.1.3 – Procédures et conditions expérimentales*

Les conditions utilisées pour la synthèse des différents revêtements tout au long de cette étude sont résumées dans le **tableau I.3**.

L'utilisation de substrats en acier ou en verre dépend du type d'analyse effectuée sur les revêtements ainsi que de la nature de ces derniers. Le choix d'échantillons en verre se justifie aisément pour l'étude des propriétés optiques du dioxyde de titane. La préparation des substrats métalliques avant traitement de pulvérisation a été optimisée par S. Malavasi [37, 38] dans le but d'obtenir une adhérence maximale des couches. Cette préparation se divise en deux étapes distinctes: un dégraissage chimique ex situ suivi d'un décapage ionique in situ. Contrairement aux échantillons en verre, les supports en aciers subissent tout d'abord un polissage spéculaire à la pâte diamantée (1  $\mu\text{m}$ ) autorisant des conditions idéales pour les caractérisations structurales et mécaniques ultérieures des films déposés. Dans un deuxième temps, et ce quel que soit le type de substrat considéré, un dégraissage dans un bain de trichloréthylène porté à ébullition est effectué dans une cuve à ultrasons. Les pièces sont ensuite rincées à l'éthanol et séchées à l'air chaud avant d'être fixées sur leur support.

Le décapage ionique in situ, antérieur à la phase de dépôt, est alors effectué et conditionne l'adhérence des revêtements sur le substrat [39].

**Tableau I.3 :** Conditions expérimentales générales utilisées.

Type de substrat	Acier ou verre
Pression partielle d'argon ( $P_{Ar}$ )	0,2 à 1 Pa
Pression partielle d'oxygène ( $P_{O_2}$ )	0 à 0,1 Pa
Vitesse de pompage	100 l.s <sup>-1</sup>
Décapage cible	5 min
Décapage substrat	25 minutes, -300 V, 50 W (RF)
Intensité moyenne	0,8 à 1,2 A
Distance cible-substrat ( $D_{c-s}$ )	50 à 80 mm
Distance à l'axe du magnétron ( $D_M$ )	0 à 60 mm

## I.4.2 – Interférométrie optique en transmission

Si la plupart des oxydes de titane sont opaques et ne transmettent pas la lumière, le  $\text{TiO}_2$ , comme nous l'avons vu auparavant, est transparent et possède de très bonnes caractéristiques optiques. Ces dernières représentent le sujet principal des études entreprises sur ce matériau sous forme de couches minces. Ces propriétés optiques peuvent également être utilisées afin de remonter aux propriétés structurales et morphologiques des revêtements synthétisés.

Dans cette partie, après avoir rappelé quelques notions d'optique, une nouvelle méthode de caractérisation in situ, développée par F. Perry au sein du laboratoire, et appelée interférométrie optique en transmission (IOT), sera décrite dans ses principes et ses objectifs.

### I.4.2.1 – Quelques rappels d'optique

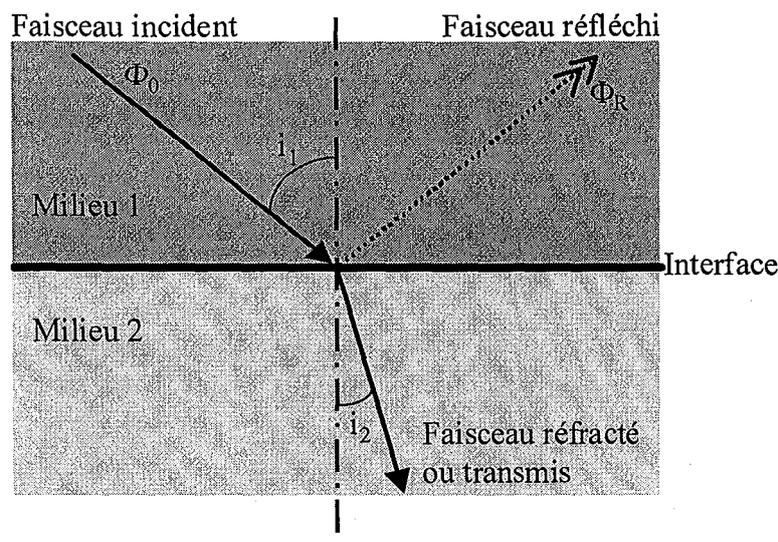
Lorsqu'un faisceau lumineux passe d'un milieu transparent à un autre (transmission), il subit un changement de direction appelé réfraction (**Fig. I.13**) accompagné d'une réflexion plus ou moins importante à l'interface entre les deux milieux.

Ce changement de direction est caractérisé par l'indice de réfraction  $n$ , adimensionnel, qui dépend du milieu dans lequel évolue le faisceau et de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement considéré. Par définition, l'indice de réfraction du vide est égal à 1 et, d'une manière générale,  $n$  est donné par la relation suivante :

$$n = \frac{\sin(i_1)}{\sin(i_2)} \quad (9)$$

Notons que dans le cas de milieux absorbants (cas réels), l'indice  $n$  sera défini par une quantité complexe dont la partie imaginaire caractérisera le niveau d'absorption du milieu considéré [46] :

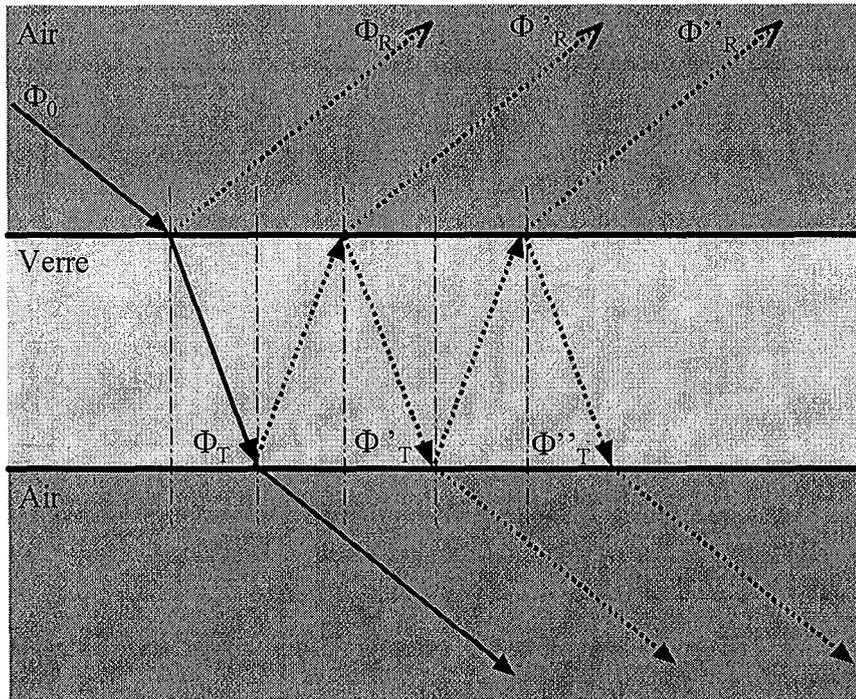
$$\bar{n} = n - ik \quad (10)$$



**Figure I.13 :** Trajet schématisé d'un faisceau lumineux passant d'un milieu transparent 1 à un milieu transparent 2 non absorbants.

Si l'on considère maintenant que le faisceau lumineux traverse une lame à faces parallèles, des phénomènes multiples de réfraction et de réflexion vont apparaître à chaque passage d'un milieu à un autre (**Fig. I.14**). Ainsi, les différents faisceaux transmis  $\Phi_T$  (ou réfractés), se retrouvent déphasés l'un par rapport à l'autre d'un angle dépendant des caractéristiques du faisceau considéré et des propriétés optiques de la lame ainsi que de son épaisseur.

D'un point de vue pratique, ces phénomènes de réflexion et de réfraction constituent un certain nombre d'avantages suivant l'application désirée. Les traitements de surface tels que le procédé PVD qui permettent de synthétiser des films de bonne qualité, ont été à l'origine de progrès importants. Il est par exemple possible d'obtenir des dépôts anti-réflexion, des miroirs, ou encore des filtres divers en choisissant un empilement judicieux de couches. De tels revêtements sont constitués, alternativement, de couches à propriétés différentes, donc de matériaux différents. Ceci implique alors l'utilisation de plusieurs cibles ou, dans le cas le plus défavorable, de plusieurs réacteurs. Cependant, nous savons que des facteurs tels que structure [40-42], densité [30, 43-45] ou encore composition [42, 44, 45] du dioxyde de titane modifient fortement ses caractéristiques optiques. Par conséquent, une maîtrise de ces paramètres ainsi que de l'épaisseur des films en cours de croissance pourrait autoriser l'élaboration de couches pour applications optiques à partir d'un matériau unique comme le dioxyde de titane par la simple modification in situ de ses propriétés. Pour arriver à de tels résultats, il faut tout d'abord considérer la croissance d'une couche unique et être en mesure de suivre l'évolution de ses caractéristiques.



**Figure I.14 :** Phénomènes de réfraction et réflexion lors du passage d'un faisceau lumineux à travers une lame de verre à faces parallèles et non absorbante.

L'interférométrie optique en transmission (IOT) [47] a été développée dans ce but et semble une méthode prometteuse.

#### ***1.4.2.2. – Principe de l'IOT***

Lorsqu'un revêtement croît dans le vide sur un substrat transparent, les phénomènes de réflexions multiples abordés au paragraphe précédent sont présents à chaque interface caractérisant la frontière entre deux milieux (typiquement, vide - film et film – substrat en verre). Ces phénomènes sont à l'origine d'interférences en transmission (et en réflexion) à travers le film et conduisent, puisque l'épaisseur du dépôt évolue au cours du temps, à une variation du déphasage entre les faisceaux de lumière transmis (à  $\lambda$  donnée). La technique d'IOT repose sur la mesure et l'exploitation de cette variation de transmittance.

Lorsque le faisceau incident est normal à la surface d'un film unique et homogène, et que le substrat sur lequel croît le revêtement est transparent, l'évolution de la transmittance au cours du temps est donnée par :

$$T = \left( \frac{n_s}{n_0} \right) \frac{|(1 + g_1)^2 + h_1^2| |(1 + g_2)^2 + h_2^2|}{e^{2\alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-2\alpha_1} + 2(g_1g_2 - h_1h_2)\cos 2\gamma_1 + 2(g_1h_2 + g_2h_1)\sin 2\gamma_1} \quad (11)$$

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (12)$$

$$h_1 = \frac{2n_0k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (13)$$

$$\gamma_1 = \frac{2\pi n_1 R_d t}{\lambda} \quad (14)$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_s^2 - k_1^2}{(n_1 + n_s)^2 + k_1^2} \quad (15)$$

$$h_2 = \frac{-2n_s k_1}{(n_1 + n_s)^2 + k_1^2} \quad (16)$$

$$\alpha_1 = \frac{2\pi k_1 R_d t}{\lambda} \quad (17)$$

avec :

- $n_0$  indice de réfraction du vide,
- $n_s$  indice de réfraction du substrat,
- $\lambda$  longueur d'onde de la lumière,
- $n_1$  indice de réfraction du film en cours de croissance,
- $k_1$  son coefficient d'extinction (cf. relation (10)),
- $R_d$  l'épaisseur du film,
- $t$  le temps,

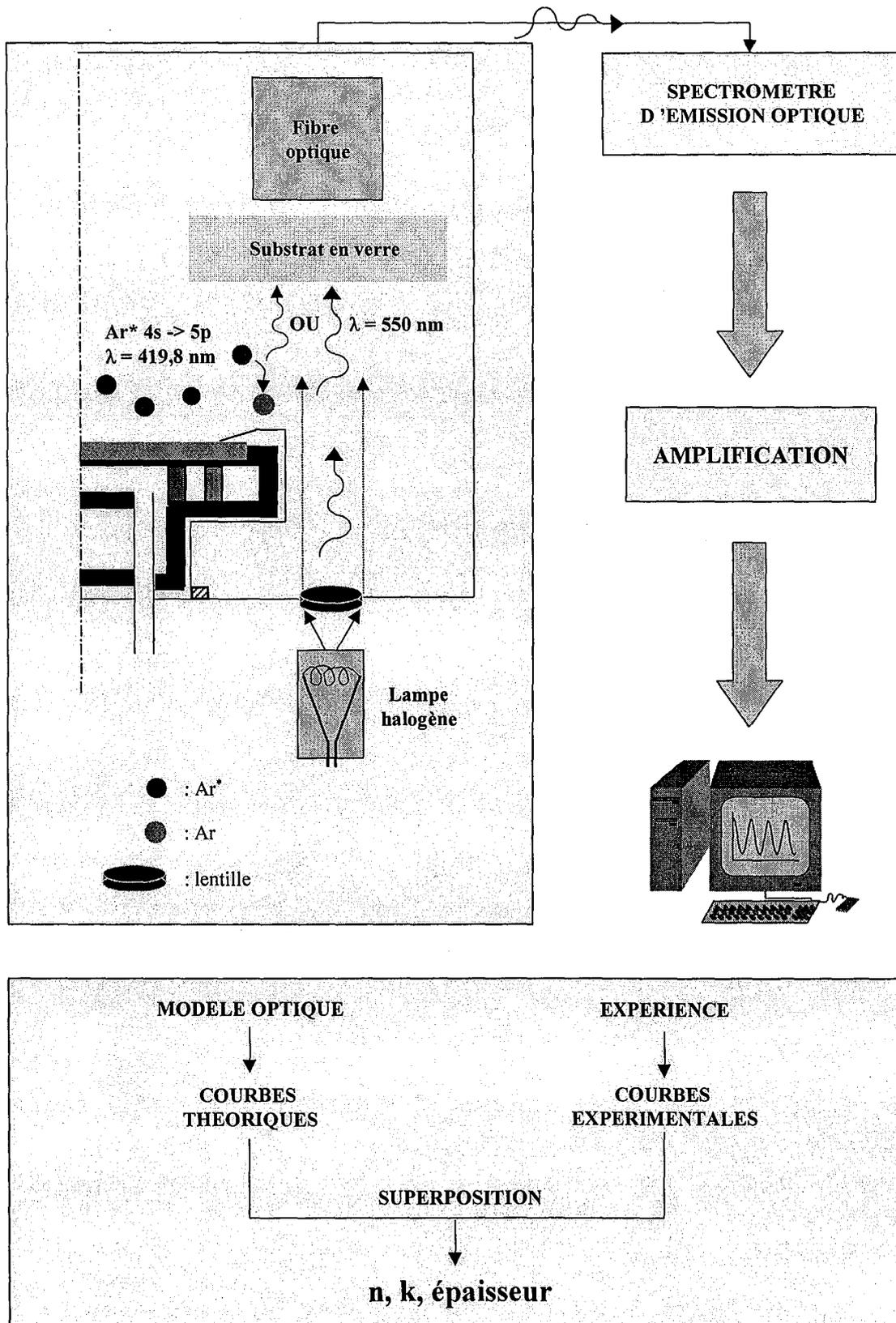
$n_1$ ,  $k_1$  et  $R_d$  sont les inconnues du problème et  $t$  la variable, les autres paramètres étant constants et connus.

D'une manière générale, il existe une solution unique (avec  $n_1$ ,  $k_1$  et  $R_d$  positifs) à l'expression analytique (11). Toutefois, dans le cas particulier où  $k_1$  est nul, il est possible d'obtenir deux solutions à cette équation dont une est physiquement impossible ou non représentative des propriétés optiques et des vitesses de dépôts des revêtements considérés [47].

D'autre part, cette double solution ne peut apparaître que dans un intervalle critique donné tel que  $1 < n_1 < n_s$ . Dans le cas présent, ce domaine n'est pas atteint puisque les substrat utilisés sont en verre ( $n_s = 1,49$  pour  $200 < \lambda < 600$  nm) et l'indice  $n_1$  des films de  $\text{TiO}_2$  ne peut en aucun cas être inférieure à 1,5 dans le domaine de longueurs d'onde considéré.

D'un point de vue expérimental (**Fig. I.15**), la lumière transmise à travers le couple substrat - film en cours de croissance, est collectée par une fibre optique placée derrière l'échantillon. La source de lumière provient :

- soit de l'argon excité présent dans le plasma ( $\lambda = 419,8 \text{ nm}$ ); son intensité pouvant être considérée comme indépendante du flux d'oxygène lorsque le courant de décharge est maintenu constant [20],
- soit d'une lampe halogène ( $\lambda$  fixée à 550 nm, correspondant à une longueur d'onde située dans le visible à laquelle l'œil humain est le plus sensible), régulée en courant continu de manière à obtenir un flux de lumière stable dans le temps. Le filament est positionné au point focal d'une lentille de sorte que les rayons lumineux frappent le substrat en incidence normale. Ce montage autorise l'utilisation de courants pulsés au sein de la décharge sans variation de l'intensité de la source lumineuse donc sans répercussion sur les mesures optiques.



**Figure I.15 :** Schéma de principe de la technique d'interférométrie optique en transmission. La longueur d'onde utilisée peut être celle de la transition 4s – 5p de l'argon (419,8 nm) ou une longueur d'onde quelconque choisie dans le spectre de la lampe halogène.

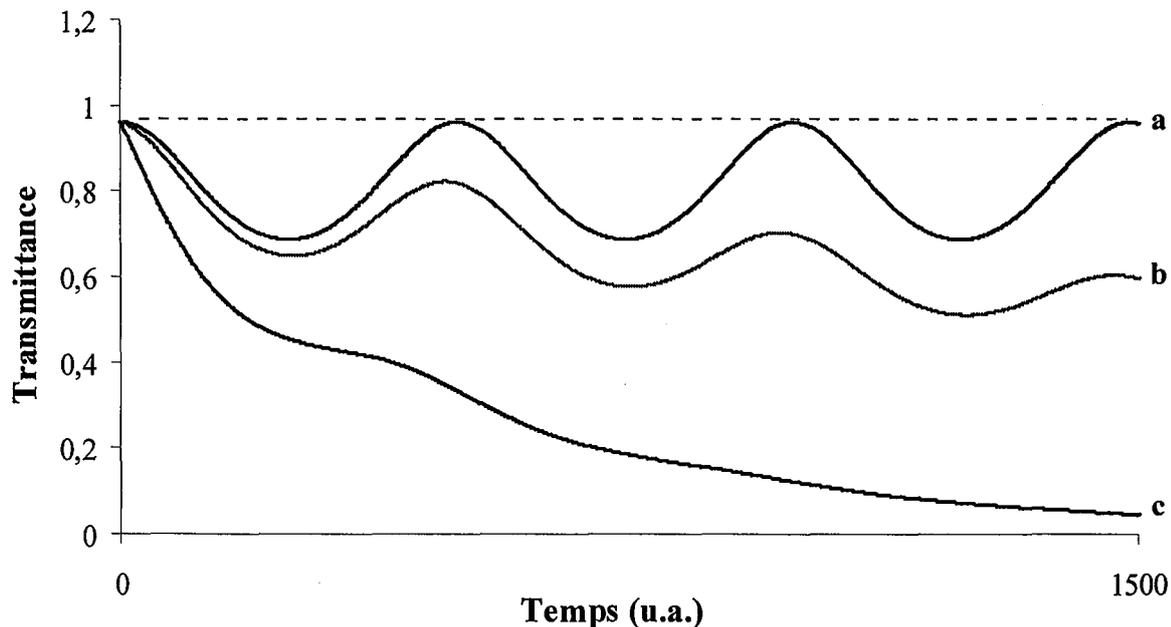
Cette lumière, collectée par une fibre optique, est ensuite transmise au spectromètre, transformée en signal qui est amplifié et envoyé à un ordinateur assurant l'enregistrement de la transmittance au cours du temps.

La **figure I.16** représente l'évolution  $T=f(t)$  typique qui sera obtenue lorsque le dépôt est :

- a : parfaitement transparent et non absorbant ( $k = 0$ )
- b : transparent, et partiellement absorbant,
- c : opaque.

L'identification des inconnues est finalement obtenue par un modèle développé sous Matlab® basé sur une méthode inverse, par superposition des courbes de transmittance expérimentale et théorique.

Nous verrons dans le chapitre suivant que cette technique, en plus de la détermination des indices optiques et de l'épaisseur, autorise le suivi in situ des caractéristiques structurales d'un film via l'évolution de la forme du signal enregistré.



**Figure I.16 :** Représentation typique de l'évolution de la transmittance mesurée en fonction du temps pour un revêtement :

- a) - parfaitement transparent et non absorbant ( $k = 0$ ),
- b) - transparent, mais légèrement absorbant ( $k > 0$ , mais faible).
- c) - opaque ( $k$  très grand).

### **I.4.3 – Caractérisation mécanique des revêtements : détection en temps réel des endommagements par émission acoustique**

La caractérisation mécanique des revêtements fait intervenir des techniques bien connues, comme l'indentation sous faible et forte charge, le test de rayure mono ou multi passe à charge croissante ou constante ou encore les micro-rayures dans le cas de revêtements ultra minces.

Ces techniques sont, pour la plupart, destructives puisque la sollicitation des films se fait très souvent jusqu'à rupture complète du revêtement. Le temps et la matière sont donc des facteurs limitants et la possibilité d'arrêter le test dès l'apparition du premier endommagement serait synonyme de rentabilité.

D'autre part, ces techniques ne permettent d'obtenir des informations que par une observation ultérieure des déformations et autres endommagements fragiles laissés par les sollicitations mécaniques (traces d'indentation, rayure, fissure, écaille, cloques, etc...). Le moment d'apparition et la nature exacte d'un événement donné ne sont donc pas toujours bien connus. Afin de détecter ces endommagements en temps réel, l'émission acoustique (E.A.) est un des outils les plus répandus.

Après avoir effectué quelques rappels sur l'origine de l'émission acoustique, nous montrerons dans cette partie les progrès qui ont été réalisés dans la localisation et l'identification d'événements isolés par la technique de l'E.A. Cette étude, menée en partie au LSGS<sup>a</sup>, s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche Européen intitulé « MMST : Multimode Scratch Testing ».

#### ***I.4.3.1 – L'émission acoustique***

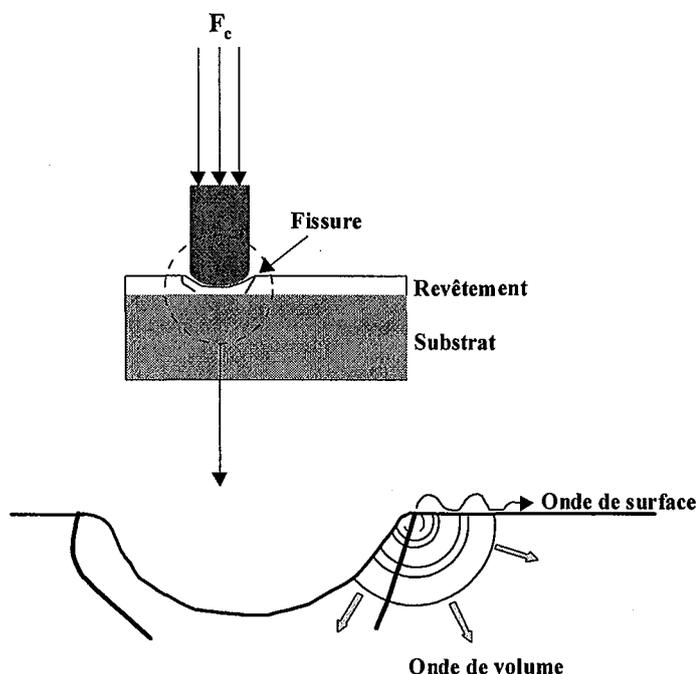
##### ***I.4.3.1.1 – Origines***

L'émission acoustique (E.A.) est un phénomène d'émission spontanée d'ondes ultrasonores lorsqu'un matériau, sous l'effet d'une sollicitation, subit une rupture après accumulation d'un taux de contraintes trop important [48]. Dans chaque cas, deux types

---

<sup>a</sup> : Etude menée en collaboration avec la société Allemande Vallen System GmbH, Schäflarner Weg 26, D-82067 Icking, Germany.

d'ondes sont émises (Fig I.17) : les ondes de volume et celles de surface (de Rayleigh et de Lamb). Ces dernières s'atténuent moins que celles de volume, ce qui offre l'avantage de les détecter à des distances relativement grandes de la source d'émission.



**Figure I.17 :** Représentation de la formation d'une fissure lors d'une sollicitation statique : création et propagation des ondes acoustiques de volume et de surface associées à la libération d'énergie élastique.

Notons qu'en test de rayure standard, le capteur acoustique est monté sur le porte-diamant et qu'en test de micro rayure, il est fixé sur la lame de flexion à une distance plus importante.

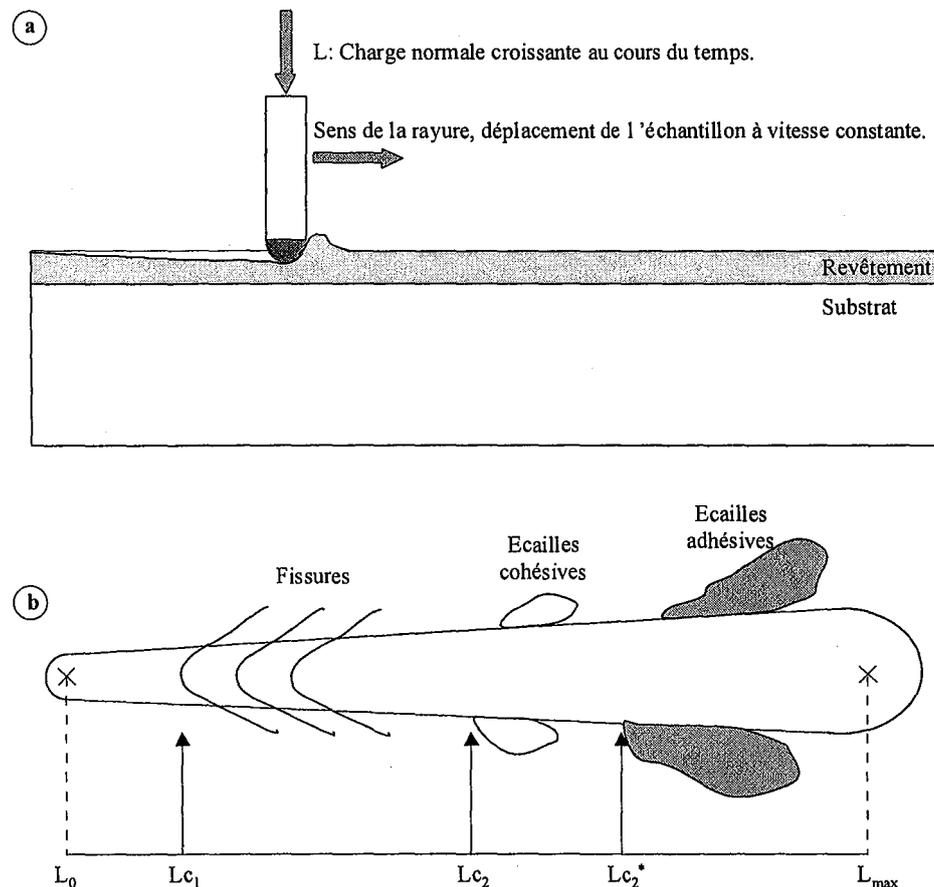
#### I.4.3.1.2 – Cas d'un signal intégré

Dans le cas de test mécaniques en science des surfaces, le signal est récupéré par un capteur piézo-électrique qui convertit les vibrations de l'onde de surface en signal électrique. Ce dernier est amplifié et quelquefois filtré avant d'être analysé. Cependant, la plupart des instruments disponibles sur le marché ne fournissent, en sortie, qu'un signal intégré.

Dans le cas de sollicitations statiques (indentation sous forte charge par exemple), l'E.A. associée à un signal intégré est une technique relativement courante pour apporter des informations sur la naissance et l'identification d'un événement isolé et permet de relier la forme d'un signal au mécanisme de rupture associé [49-51].

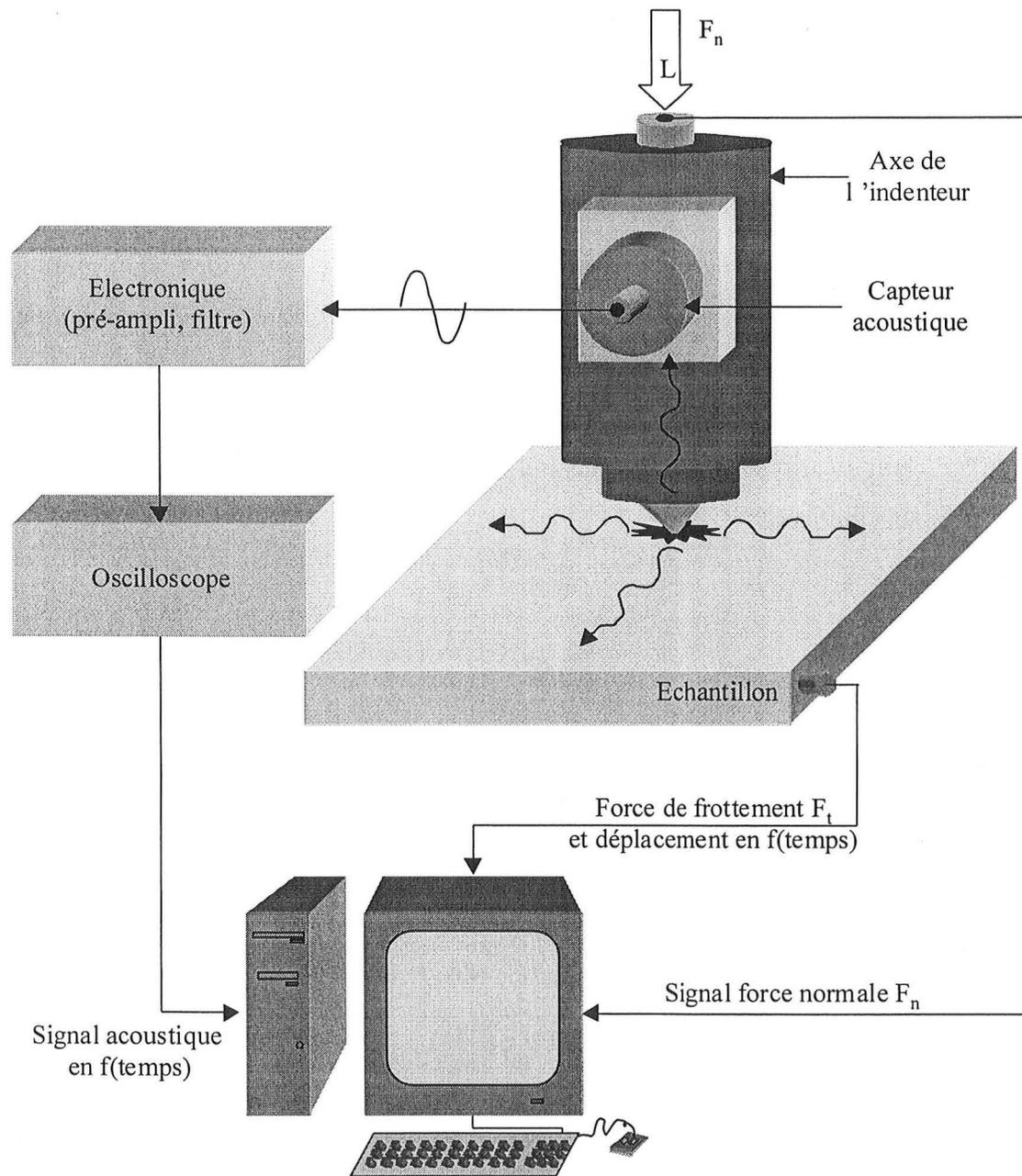
Cependant, en sollicitation dynamique, bien que l'E.A. soit un moyen répandu pour mettre en évidence l'apparition d'endommagements fragiles, certaines limitations sont toujours à prendre en compte :

- le signal acoustique intégré est très sensible aux bruits de frottement, ce qui limite les possibilités de détection à celles d'événements libérant une forte énergie élastique (type écaillage, voir **figure I.18**),
- la corrélation entre la forme du signal et la nature de l'endommagement n'est pas exploitable à l'heure actuelle.



**Figure I.18 :** a) Principe du test de rayure monopasse à charge croissante.

b) Rayure résultante et synoptique des différents modes d'endommagements observables, d'après [52]. Dans le cas où le signal acoustique est intégré, seuls les événements associés aux charges  $L_{c2}$  sont détectés en temps réel.



**Figure I.19 :** *Système d'exploitation acoustique adapté sur le Revêtest. L'ensemble des signaux sont enregistrés en fonction du temps pour une synchronisation parfaite entre les différents paramètres.*

Des améliorations peuvent et doivent donc être apportées à la technique de détection par émission acoustique pour la détermination des charges critiques  $Lc_1$  (**Fig. I.18**) correspondant à des événements de fissuration de faible énergie. Ces fissures sont en effet susceptibles de se propager lors de sollicitations cycliques, menant à des endommagements importants du revêtement. Le seuil critique de détection doit donc non seulement être abaissé mais il est nécessaire d'identifier la naissance d'un endommagement en temps réel, sans observation

micrographique ultérieure. Bien entendu, dans le cas de rayures, on se situe dans un contexte de bruit de frottement qui peut dégrader considérablement le rapport signal – bruit.

Etant donné que la durée de tels événements est inférieure à la milliseconde, ceci a donc nécessité le développement d'une électronique suffisamment puissante et rapide.

Le premier objectif de l'étude était donc de trouver des conditions expérimentales (type et position du capteur, signal utilisé, etc..) pour l'enregistrement en temps réel de ces événements de faibles énergie. Le second fut de synchroniser précisément les pics acoustiques correspondant à un endommagement donné, par observation métallographique postérieure.

#### *1.4.3.2 – Dispositif expérimental*

L'ensemble des expériences a été réalisé sur un appareil commercial (LSRH-Revêtest) équipé d'un microscope optique (Zeiss, G :X200) et capable de fonctionner en indentation ou en rayure monopasse (charge constante ou croissante). En configuration dynamique, l'appareil est doté de capteurs permettant de remonter à la distance de glissement relative entre l'indenteur et l'échantillon ainsi qu'aux forces de frottement.

D'un point de vue émission acoustique, l'ensemble capteur – électronique a été développé par la société Vallen GmbH. L'utilisation d'un capteur piézo-électrique standard (modèle SE150M, de fréquence propre 160 kHz) fixé sur l'axe de l'indenteur a donné des performances optimales. Le signal capté est ensuite envoyé à un préamplificateur (AEP 4) d'un gain de 40 dB puis à un enregistreur de type oscilloscope numérique (ANSY 4). Ce dernier assure l'enregistrement de pics d'émission acoustique isolés et de la forme du signal ainsi que du spectre de longueurs d'onde associé. Enfin, dans le but d'éliminer les bruits de fond d'origine mécanique (moteurs, déplacement de l'indenteur et de la table), un filtre passe-haut (95 kHz) est inséré en sortie de la préamplification.

L'évolution de l'ensemble des paramètres mesurés est enregistrée sur un ordinateur en fonction du temps pour la synchronisation entre l'événement acoustique et l'endommagement fragile.

La **figure I.19** donne une représentation du système utilisé, où la production d'une émission acoustique va générer une onde de surface qui est transmise par l'indenteur et son support, jusqu'au capteur. Le signal électrique ainsi produit est ensuite traité par la chaîne métrologique avant d'être enregistré par un ordinateur, puis couplé aux différents paramètres du système (temps, force normale  $F_n$ , déplacements vertical et horizontal).

### ***1.4.3.3 – Réponse du système acoustique utilisé***

Le train d'ondes qui se propage à la surface de l'échantillon suite à la formation d'une fissure va être influencé, avant d'arriver au capteur, par l'ensemble du système composé de l'indenteur (diamant Rockwell de rayon de courbure 0,2 mm), de son support et de l'axe sur lequel il est fixé.

Afin de déterminer quelles informations peut apporter le train d'ondes, différentes simulations d'endommagement fragile ont été effectuées en cassant une pointe de graphite de 0,5 mm de diamètre sur des montages variables.

La **figure I.20.a** montre la forme du signal en fonction du temps pour une simulation sur le capteur seul. La réponse est un train d'ondes d'une durée de vie très courte avec une fréquence centrée sur 160 kHz (propre au capteur). La montée rapide à l'amplitude maximale est suivie d'une décroissance exponentielle rapide.

La **figure I.20.b** donne les résultats de la simulation lorsqu'elle est effectuée sur l'indenteur en diamant avec le capteur monté sur l'ensemble du système. Dans ce cas, la pointe de l'indenteur n'est pas en contact avec la surface de l'échantillon. Le train d'ondes résultant a une forme modulée avec une décroissance exponentielle jusqu'à environ 100  $\mu$ s. L'analyse du spectre de fréquences montre une enveloppe globale identique à celle obtenue avec le capteur seul, mais avec un effet combiné du système mécanique. Les mêmes tendances sont observées sur la **figure I.20.c** lorsque l'indenteur touche la surface de l'échantillon.

Enfin, la **figure I.20.d** donne les résultats lors d'une véritable indentation avec formation d'une fissure réelle. Le train d'onde et le spectre de fréquences obtenus sont comparables aux cas simulés, avec toutefois une intensité acoustique nettement moins élevée. En conséquence, la signature acoustique contient:

- une montée en puissance très rapide jusqu'à un maximum,
- une décroissance exponentielle sur une durée de 1ms environ,
- une modulation de l'onde liée au couplage mécanique avec le bâti.

Ainsi, le spectre de fréquences du train d'ondes qui arrive jusqu'au capteur est essentiellement caractéristique de l'ensemble du système (indenteur en diamant, support et axe du revêtement) et non pas de la nature de l'échantillon ou de l'endommagement.

Les seules informations significatives, caractéristiques de l'événement de fissuration, sont le moment d'apparition et l'amplitude maximale du pulse d'émission acoustique.

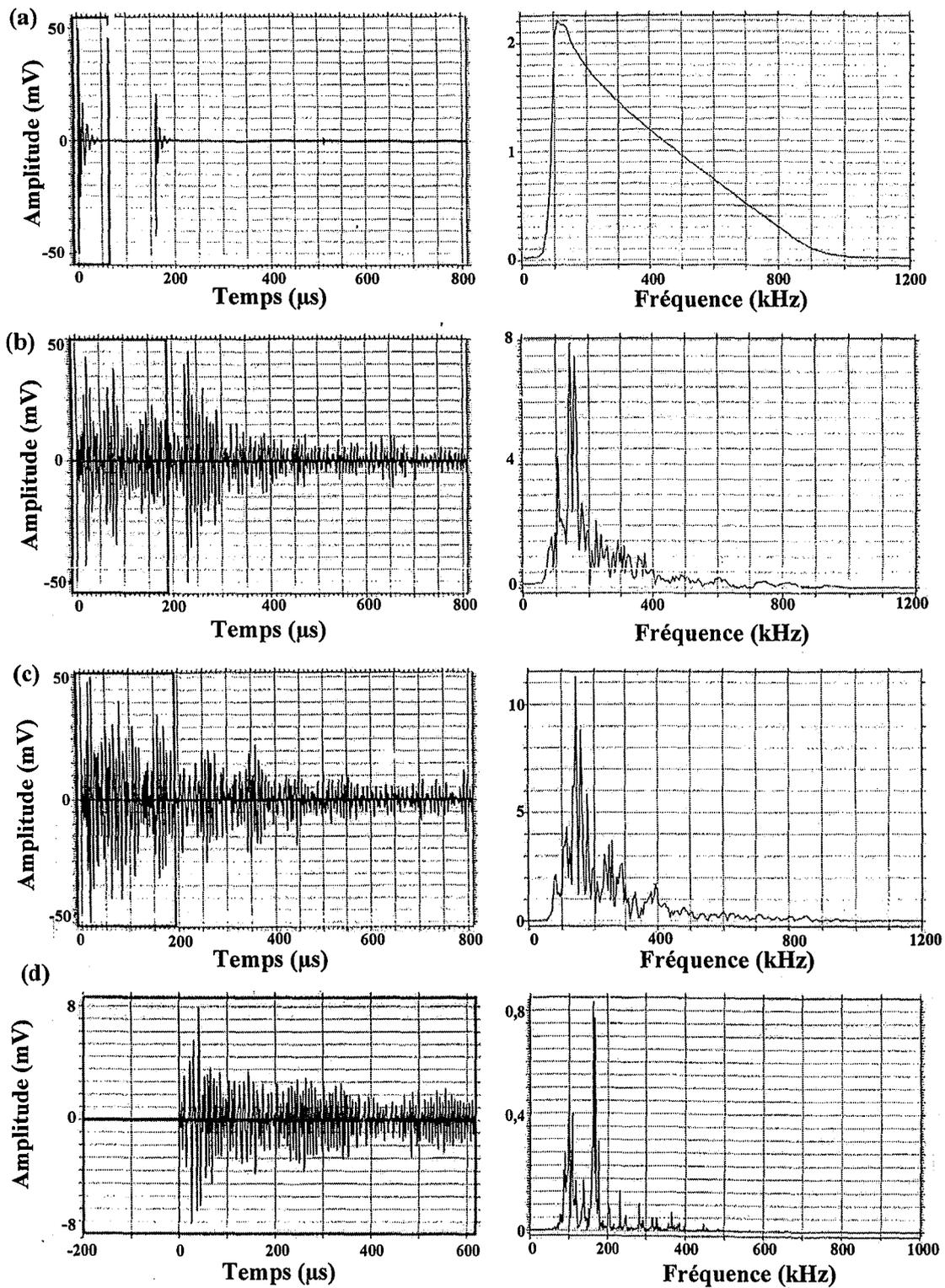


Figure I.20 : Trains d'ondes et spectres de fréquences associés pour différents cas simulant la formation d'une fissure (mine de crayon cassée).

- a) Capteur seul, b) Capteur monté sur le système, mais sans contact indenteur – échantillon.
- c) Capteur monté sur le système avec contact indenteur – échantillon.
- d) Cas d'une fissure réelle obtenue pendant une indentation.

Un événement donné sera caractérisé par un point, correspondant à l'amplitude acoustique maximale, et à un instant précis dans le temps. La corrélation avec les paramètres instantanés du système (temps,  $F_n$ ,  $F_t$ ) sera primordial pour diagnostiquer les phénomènes d'endommagement en temps réel.

#### *1.4.3.4 – Validation du système de détection acoustique*

Cette étude concernant la validation du système de détection fait l'objet de l'**annexe AI**. Elle a été réalisée dans des cas d'indentations sous fortes charges et d'essais de rayures. Les échantillons utilisés sont des revêtements d'acier inoxydable (AISI 310) dopés à l'azote [53] et déposés par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats en acier de construction (AFNOR 35CrMo4). Ils sont considérés comme étant des échantillons modèles car ils offrent l'avantage de rompre en donnant naissance à des endommagements fragiles distincts et bien isolés.

## **I.5 - CONCLUSION**

Le procédé de pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive a été décrit d'un point de vue phénoménologique seulement. La complexité et le nombre considérable de paramètres qui interviennent dans la synthèse d'oxydes font qu'il est nécessaire de maîtriser l'ensemble des paramètres du dispositif. A l'échelle du laboratoire, nous sommes en mesure de contrôler assez facilement le fonctionnement du réacteur.

Si les phénomènes d'instabilité électrique ne sont pas rencontrés lors de la synthèse des oxydes de titane, celles du régime de pulvérisation sont bien présentes. Ainsi, le choix des paramètres régulant la décharge devient primordial afin d'assurer non seulement des vitesses de dépôt honorables mais également dans le but d'élargir les gammes de composition et de structure des revêtements. Par conséquent, lors de l'élaboration de revêtements de type Ti-O, nous avons opté pour une régulation du courant de la décharge plutôt que de la tension dans un souci de maîtrise du procédé de pulvérisation.

Dans l'éventualité où les instabilités du régime de pulvérisation ne pourraient pas être éliminées, nous avons montré que des alternatives existent comme la modulation à basse fréquence du courant de la décharge. Cette technique convient parfaitement à la synthèse du

dioxyde de titane et à déjà fait ses preuves dans le cas d'autres oxydes. Ainsi, il est possible d'obtenir des films de  $\text{TiO}_2$  avec des vitesses de croissance augmentées d'un facteur 3 au moins.

D'autre part, cette technique de régulation peut être étendue à l'élaboration de films multicouches. Un choix judicieux des grandeurs de la modulation peut permettre la synthèse de revêtements à propriétés alternées ou sous forme de gradient en fonction de l'épaisseur. Ceci suppose une connaissance parfaite des caractéristiques intrinsèques de chaque couche synthétisée, tant au niveau structural, que mécanique ou optique.

La littérature reste pauvre en ce qui concerne les propriétés intrinsèques de l'ensemble des oxydes de titane. C'est pourquoi, dans la suite de cette étude, nous tenterons d'établir les relations qui existent entre les paramètres d'élaboration et les propriétés finales des revêtements, par le biais d'une caractérisation structurale, optique et mécanique.

Pour arriver à de tels résultats, deux nouvelles méthodes de caractérisation ont été mises au point.

La première, l'interférométrie optique en transmission (IOT) apportera des informations in situ sur les propriétés optiques dans le cas de revêtements homogènes et transparents et sera une méthode simple et efficace pour un suivi de leur structure en cours de croissance. Associée aux moyens de caractérisation ex situ plus conventionnels (diffraction des rayons-X, microscopie électronique, ...), des relations claires entre propriétés optiques et structurales pourront alors être obtenues. Ajoutons que l'IOT donne des résultats quantitatifs ( $n$ ,  $k$  et épaisseur) lorsque le revêtement élaboré est structuralement homogène alors qu'ils sont qualitatifs si une évolution structurale survient pendant sa croissance.

La seconde, l'émission acoustique, est simultanée aux tests mécaniques classiques comme l'indentation sous forte charge ou les différents tests de rayure. Des informations concernant les charges critiques de fissuration ou la genèse d'un endommagement seront alors accessibles. Les seuils de détection dépendront fortement, pour ne pas dire uniquement, du couple matériau (film + substrat) – indenteur.

D'un point de vue pratique, cette technique représente également un gain de temps et de matière dans la mesure où, lorsque le seuil de détection d'un endommagement est défini, chaque test pourra être interrompu avant sa propagation. Les mécanismes à l'origine de la destruction d'un film pourront donc être isolés.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE - CHAPITRE I

[1] : C.A. Bishop et K. Suzuki.

« *Reactive Planar Magnetron Sputtering of Oxides.* »

Proc. Int. Ion Engineering Congress, Kyoto, (1983), pp 933 – 943.

[2] : B. Stauder, F. Perry, A. Billard, P. Pigeat, G. Henrion and C. Frantz.

« *A Method for Suppressing the Hysteresis Effect in Reactive Sputtering.* »

Vide et Couches Minces, Vol. 266, (1993), p66.

[3] : A. Billard and C. Frantz.

« *Low Frequency Modulation of Pulsed DC or RF Discharges for Controlling the Reactive Magnetron Sputtering Process.* »

Surf. and Coat. Technol, Vol. 86-87, N° 1-3, (1995), p722-727.

[4] : H. Barankova, S. Berg, P. Carlsson and C. Nender

« *Hysteresis Effects in the Sputtering Process Using Two Reactive Gases.* »

Thin Solid Films, 260, (1995), pp 181-186.

[5] : B. Stauder.

« *Synthèse et Caractérisation de Films Al-O, Al-N et Zr-O Préparés par Pulvérisation Cathodique Magnétron en Condition Réactive.* »

Thèse INPL, 1994, Nancy.

[6] : S. Schiller, K. Goedicke, J. Resche, V. Schneider and F. Milde.

« *Pulsed Magnetron Surface Technology.* »

Surf. and Coat. Technol., 61 (1993), pp 331 – 337.

[7] : E. Kusano.

« *An Investigation of Hysteresis Effects as a Function of Pumping Speed, Sputtering Current, and O<sub>2</sub>/Ar ratio, in Ti-O<sub>2</sub> Reactive Sputtering Processes.* »

J. Appl. Phys. 70 (11), 1 December 1991, pp 7089 – 7096.

[8] : N. Martin, C. Rousselot, C. Savall, F. Palmino.

« *Characterizations of Titanium Oxide Films Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering.* »

Thin Solid Films, 287 (1996), pp 154-163.

**[9] : F. Lapostolle, Tran Huu Loi, A. Billard, C. Frantz.**

« *Enhanced Deposition Rate of D.C. Reactively Sputtered TiO<sub>2</sub> Films by Means of Low-Frequency Modulation of the Discharge Current.* »

Surf. and Coat. Technol., **97**, (1997), pp 574-581.

**[10] : A. Billard, F. Perry, C. Frantz.**

« *Stable and Unstable Conditions of the Sputtering Mode by Modulating at low Frequency the Current of a Magnetron Discharge.* »

Surf. and Coat. Technol., **94-95**, (1997), pp 345-351.

**[11] : D. Mercks, F. Lapostolle, F. Perry, A. Billard, C. Frantz.**

« *Enhanced Deposition Rate of High Quality Stoichiometric Ceramic Compounds Reactively Sputtered Deposited at Low Pressure by Modulating the Discharge Current at Low Frequency.* »

Surf. and Coat. Technol., **116-119**, (1999), pp 916-921.

**[12] : S. Kadlec, J. Musil, J. Vyskocil.**

J. Phys. D : Appl. Phys., **19**, L187 (1986).

**[13] : J. Affinito, R.R. Parsons.**

« *Mechanisms of Voltage Controlled, Reactive, Planar Magnetron Sputtering of Al in Ar/N<sub>2</sub> and Ar/O<sub>2</sub> Atmospheres.* »

J. Vac. Sci. Technol. **A2** (3), July-Sept. 1984, p1275-1284.

**[14] : F. Perry.**

« *Diagnostic d'un Plasma de Pulvérisation Cathodique Magnétron : Contribution à l'Etude des Possibilités de Contrôle d'un Procédé de Dépôt d'Alumine en Conditions Réactives.* »

Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy I, 1996.

**[15] : A.F. Hmiel**

« *Partial Pressure Control of Reactively Sputtered Titanium Nitride.* »

J. Vac. Sci. Technol. **A3** (3), May/Jun 1985, p592-595.

**[16] : H. Sekigushi, A. Kansawa, T. Imai and T. Honda.**

« *Enhancement of the Deposition Rate of TiO<sub>2</sub> Films in Radio Frequency Reactive sputtering.* »

J. Vac. Sci. Technol. **A12**, (6) (1994), pp 3176 – 3179.

**[17] : R.P. Howson, K. Suzuki, C.A. Bishop and J.M. Ridge.**

« *Reactive Ion Plating of TiO<sub>2</sub>.* »

Vacuum, **34** (1984), p 291 – 294.

[18] : **A.J. Aronson, D. Chen, W.H. Class.**

Thin Solid Films, **72** (1980), p535.

[19] : **F. Perry, A. Billard, C. Frantz.**

« *An Investigation of the Pulse Characteristics on Deposition Rate of Reactively Sputtered Titanium Dioxide Films Synthesised with a Low Frequency Modulation of The Discharge Current* ».

Surf. and Coat. Technol., **94-95** (1997), p 339.

[20] : **F. Perry, A. Billard, C. Frantz.**

« *An Optical Emission Spectroscopy Study of a Reactive Magnetron Sputtering Ar-O<sub>2</sub> Discharge Modulated at Low Frequency.* »

Surf. and Coat. Technol., **94-95** (1997), p 681.

[21] : **B. Stauder, F. Perry, A. Billard, P. Pigeat, G. Henrion, C. Frantz.**

FR. Patent 95-15924, 30 Déc. 1992 ; Eur. Patent 93 403153.5, 23 Déc. 1993 ; US Patent 08/172,549, 1993.

[22] : **B. Stauder, F. Perry, C. Frantz,**

« *Chemical and structural analysis of aluminium – oxygen coatings obtained by DC magnetron reactive sputtering : some features of the process.* »,

Surf. and Coat. Technol., **Vol. 74-75**, N° 1-3, (1995), p320-325.

[23] : **Binary Alloys Phase Diagrams**, American Society for Metals, ISBN 0-87170-264-4 (1986), pp 1789 à 1794.

[24] : **Fiche JCPDS – ICDD** (1990), système titane – oxygène.

[25] : **The Mechanical Engineering Handbook Series**,

Series Editor : Frank Kreith, University of Colorado, ISBN 0-8493-9418-X. (1998), CRC Press, Inc.

[26] : **Metal Handbook Series**,

9<sup>th</sup> Edition, Vol 2 , *Properties and Selection : Nonferrous Alloys and Pure Metals.* , American Society for Metals, ISBN 0-87170-008-5, (1979)

[27] : **Y. Combres.**

Techniques de l'Ingénieur, « *Propriétés du titane et de ses alliages* », M557, pp2 à 15.

[28] : **V. Vancoppenolle, P.-Y. Jouan, M. Wautelet, J.-P. Dauchot, M. Hecq.**

« *D.C. Magnetron Sputtering Deposition of TiO<sub>2</sub> Films in Argon – Oxygen Gas Mixtures : Theory and Experiments.* »,

Surf. and Coat. Technol., **116-119** (1999), pp 933 à 937.

**[29] : M. Georgson, A. Roos, C.-G. Ribbing.**

« *The Influence of Preparation Conditions on the Optical Properties of Titanium Nitride Based Solar Control Films.* »,

J. Vac. Sci. Technol. **A9 (4)**, (1991), pp2191- 2195.

**[30] : G. Hass.**

« *Preparation, Properties and Optical Applications of Thin Films of Titanium Dioxide.* »,

Vacuum, **11**, (1952), pp331 à 345.

**[31] : H.J. Hovel.**

« *TiO<sub>2</sub> Antireflection Coatings by a Low Temperature Spray Process.* »

J. Electrochem. Soc. : Solid State Science and Technology, **125 (6)**, (1978), pp983 à 985.

**[32] : S.S. Nandra.**

« *High Rate Sputter Deposition of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Films for Optical Applications.* »

J. Vac. Sci. Technol., **A8 (4)**, (1990), pp3179 à 3185.

**[33] : J. Szczyrbowski, G. Bräuer, G. Teschner, A. Zmelty.**

« *Antireflective Coatings on Large Scale Substrates Produced by Reactive Twin Magnetron Sputtering.* »

Journal of Non-Crystalline Solids, **218**, (1997), pp 25 à 29.

**[34] : P. Alexandrov, J. Koprinarova, D. Todorov.**

« *Dielectric Properties of TiO<sub>2</sub>-Films Reactively Sputtered From Ti in an RF Magnetron.* »

Vacuum, **47**, (1996), pp 1333 à 1336.

**[35] : Y. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura.**

« *TiO<sub>2</sub> Electrochromic Thin Films by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering.* »

J. Vac. Sci. Technol., **A 15(5)**, (1997), pp 2673 à 2676.

**[36] : Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller.**

J. Mater. Res., **10 (11)**, (1995), p2842.

**[37] : S. Malavasi.**

« *Elaboration et Caractérisation de Revêtements Fe-Cr-Ni-(C) Réalisés par Pulvérisation Cathodique sur des Aciers de Construction Mécanique.* »

Diplôme de thèse INPL, Nancy, (1987).

**[38] : S. Malavasi.**

« *Mise en Œuvres d'un Procédé de Pulvérisation Cathodique Magnétron pour l'Elaboration de Revêtements Durs et Inoxydables Fe-Cr-Ni-(C).* »

Diplôme d'ingénieur CNAM, Nancy, (1988).

**[39] : F. Sanchette.**

« Synthèse et Caractérisation de Dépôts Al-Cr-(N) et Al-Ti-(N) Obtenus par Pulvérisation Cathodique Magnétron en Condition Réactive. »

Thèse INPL, (1996), Nancy.

**[40] : N. Martin, C. Rousselot, D. Rondot, F. Palmino, R. Mercier.**

« Microstructure Modification of Amorphous Titanium Oxide Thin Films During Annealing Treatment. »

Thin Solid Films, **300** (1997), pp113 – 121.

**[41] : M.D. Wiggins, M.C. Nelson, C.R. Aita.**

« Phase Development in Sputter Deposited Titanium Dioxide. »

J. Vac. Sci. Technol. A **14**(3) (1996), pp 772 – 776.

**[42] : S. Ben Amor, G. Baud, J.P. Besse, M. Jacquet.**

« Structural and Optical Properties of Sputtered Titania Films. »

Mat. Sci. & Eng., **B 47**, (1997), pp 110 – 118.

**[43] : M. Laube, F. Rauch, C. Ottermann, O. Anderson, K. Bange.**

« Density of Thin TiO<sub>2</sub> Films . »

Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, **B 113**, (1996), pp 288 - 292.

**[44] : C.R. Ottermann, K. Bange.**

« Correlation Between the Density of TiO<sub>2</sub> Films and Their Properties. »

Thin Solid Films, **286**, (1996), pp 32 – 34.

**[45] : O. Anderson, C.R. Ottermann, R. Kuschnerreit, P. Hess, K. Bange.**

« Density and Young Modulus of Thin TiO<sub>2</sub> Films. »

J. Anal. Chem., **358**, (1997), pp 315 – 318.

**[46] : O.S. Heavens.**

Optical Properties of Thin Solid Films, Butterworths Scientific Publication, London 1955.

**[47] : F. Perry, P. Pigeat, A. Billard, C. Frantz.**

« In-Situ Interferometry Measurements Through Transparent Magnetron Sputter Deposited Films : A Powerful Tool for Optical Properties Determination and Process Control. »

ICMCTF 2000, Soumis à publication.

**[48] : J. Roget.**

Techniques de l'Ingénieur, « L'Emission Acoustique », R3 200, p1-10.

**[49] : D.J. Hall, S. Booth, W.T. Evans.**

Mater. Sci. Technol. **6**, (1990), p53.

[50] : M. Shiwa, E.R. Weppelmann, A. Bendeli, M.V. Swain, D. Munz, T. Kishi.

Surf. and Coat. Technol. **68-69**, (1994), p598-602.

[51] : T.P. Wiehs, C.W. Lawrence, B. Derby, C.B. Scruby, J.P. Pethica.

Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **239**, (1992), p361.

[52] : Abdelhamid Darbeïda.

« *Caractérisation Mécanique de Surfaces Revêtues. Relation Microstructure/Tenue Mécanique de Revêtements de Chrome et d'Acier Inoxydable Austénitique.* »

Thèse INPL, (1995), Nancy.

[53] : J. von Stebut, F. Lapostolle, M. Bucsa, H. Vallen.

« *Acoustic Emission Monitoring of Single Cracking Events and Associated Damage Mechanism Analysis in Indentation and Scratch Testing.* »

Surf. Coat. Technol., **116-119**, (1999), pp160-171.



# CHAPITRE II



## DEUXIEME CHAPITRE

### ETUDE STRUCTURALE, OPTIQUE ET MORPHOLOGIQUE DES REVETEMENTS

	Pages
<b>II.1 – INTRODUCTION.....</b>	<b>69</b>
<b>II.2 – PROPRIETES STRUCTURALES DES REVETEMENTS Ti-O .....</b>	<b>70</b>
II.2.1 – Nature des phases obtenues dans le système titane – oxygène ....	70
II.2.1.1 – Etude du domaine structural $\alpha$ Ti – TiO.....	76
II.2.1.2 - Etude structurale du domaine TiO – TiO <sub>2</sub> .....	79
II.2.2 – Existence d'un diagramme de phases simplifié .....	80
II.2.3 – Etude des relations procédé – structure.....	84
II.2.3.1 – Régimes de pulvérisation et vitesses de croissance.....	84
II.2.3.2 – Détermination du débit d'oxygène critique par la méthode IOT .....	88
II.2.4 – Conclusion .....	91
<b>II.3–ETUDE STRUCTURALE DES FILMS DE MONOXYDE DE TITANE</b>	<b>92</b>
II.3.1 – Intérêt du bombardement ionique .....	92
II.3.2 – Etude de la composition des revêtements .....	93
II.3.2.1 – Effets du bombardement .....	93
II.3.2.2 – Influence de la distance à l'axe du magnétron .....	94
II.3.3 – Etude des variations structurales .....	96
II.3.3.1 – Invariance de la structure C.F.C. ....	96
II.3.3.2 – Evolutions du paramètre de maille .....	98
II.3.3.3 – Origine des écarts observés sur a .....	99
II.3.4 – Conclusion .....	102

<b>II.4 – ETUDE DES CONDITIONS D'ELABORATION ET DES PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTIQUES DE FILMS DE TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>103</b>
II.4.1 – Influence des conditions d'élaboration sur la structure des films de dioxyde de titane .....	103
II.4.1.1 – Influence de la position des substrats .....	103
II.4.1.2 – Nature et concentrations des espèces gazeuses .....	108
II.4.1.3 – Polarisation des échantillons .....	109
II.4.2 – Relations structure – propriétés optiques .....	113
II.4.2.1 – Influence de la structure des revêtements.....	114
II.4.2.2 – Influence de la densité des revêtements .....	116
II.4.2.3 – Influence de la composition .....	118
II.4.2.4 – Conclusion .....	120
II.4.3 – Evolutions structurales en cours de croissance .....	122
II.4.3.1 – Evolution structurale continue .....	122
II.4.3.2 – Evolution structurale avec cristallisation .....	126
II.4.3.3 Conclusion .....	130
II.4.4 – Films interférentiels pour applications décoratives .....	131
II.4.5 – Conclusion .....	133
<b>II.5 – ETUDE MORPHOLOGIQUE</b> .....	<b>134</b>
II.5.1 – Influence de la structure .....	134
II.5.2 – Influence du bombardement ionique .....	137
II.5.3 – Défauts de croissance .....	139
<b>II.6 – CONCLUSION</b> .....	<b>140</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>143</b>

## II.1 – INTRODUCTION

L'étude d'un matériau passe d'abord par l'établissement des liens entre ses propriétés structurales, ses caractéristiques morphologiques, sa composition, et les conditions dans lesquelles il est élaboré. Il est, en effet, essentiel pour ses applications futures ou encore dans le cadre de l'étude mécanique effectuée au chapitre suivant, de maîtriser la croissance et les propriétés intrinsèques des revêtements.

Pour débiter ce chapitre, une étude de la structure des couches en fonction de la teneur en oxygène sera réalisée afin de mettre en évidence les différentes phases susceptibles d'être synthétisées par pulvérisation réactive. L'ensemble des films seront caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) en incidence fixe ( $4^\circ$ ) et en utilisant la radiation  $K_\alpha$  du cobalt. Ainsi, les mesures de composition effectuées par microsonde de Castaing associées aux résultats de DRX permettront de dresser un diagramme de structure Ti-O simplifié qui mettra en évidence deux structures intéressantes : le monoxyde TiO pour ses propriétés mécaniques (cf. **Chap. III**) et le dioxyde de titane qui présente des propriétés optiques très intéressantes.

Dans un deuxième temps, une étude sera consacrée à l'oxyde TiO en fonction des conditions d'élaboration. Nous proposerons d'une part d'étudier l'évolution de la composition des couches en fonction de paramètres expérimentaux tels que le débit de gaz réactif et la polarisation des substrats. Nous tenterons d'autre part de mettre en évidence les relations qui peuvent exister entre les propriétés structurales et l'état de contrainte interne présent dans les films.

Une troisième partie sera entièrement dédiée à l'étude structurale du dioxyde de titane  $TiO_2$  en fonction des conditions d'élaboration. Nous verrons que différentes variétés peuvent être obtenues suivant un critère d'énergie globale aisément maîtrisable. Ainsi, la méthode d'interférométrie optique en transmission viendra comme complément indispensable pour le suivi in situ de la croissance des films de  $TiO_2$ .

Pour terminer, quelques résultats d'ordre morphologique seront donnés, notamment en fonction du bombardement ionique en cours de synthèse pour des films de TiO et  $TiO_2$ .

## II.2 – PROPRIETES STRUCTURALES DES REVETEMENTS Ti – O

Le diagramme de phases du système titane – oxygène (cf. **Chap. I**) montre qu'un nombre relativement important de phases peuvent exister à température ambiante. Cependant, la pulvérisation réactive est un procédé qui autorise la synthèse de matériaux en dehors des conditions d'équilibre thermodynamique, si bien que leurs diagrammes de phases sont souvent modifiés. Ainsi, les différentes phases obtenues dans les revêtements ne sont pas toujours prévisibles et dépendent des paramètres expérimentaux.

Dans cette partie, nous étudierons les propriétés structurales des phases obtenues en fonction de la quantité d'oxygène introduite dans le réacteur.

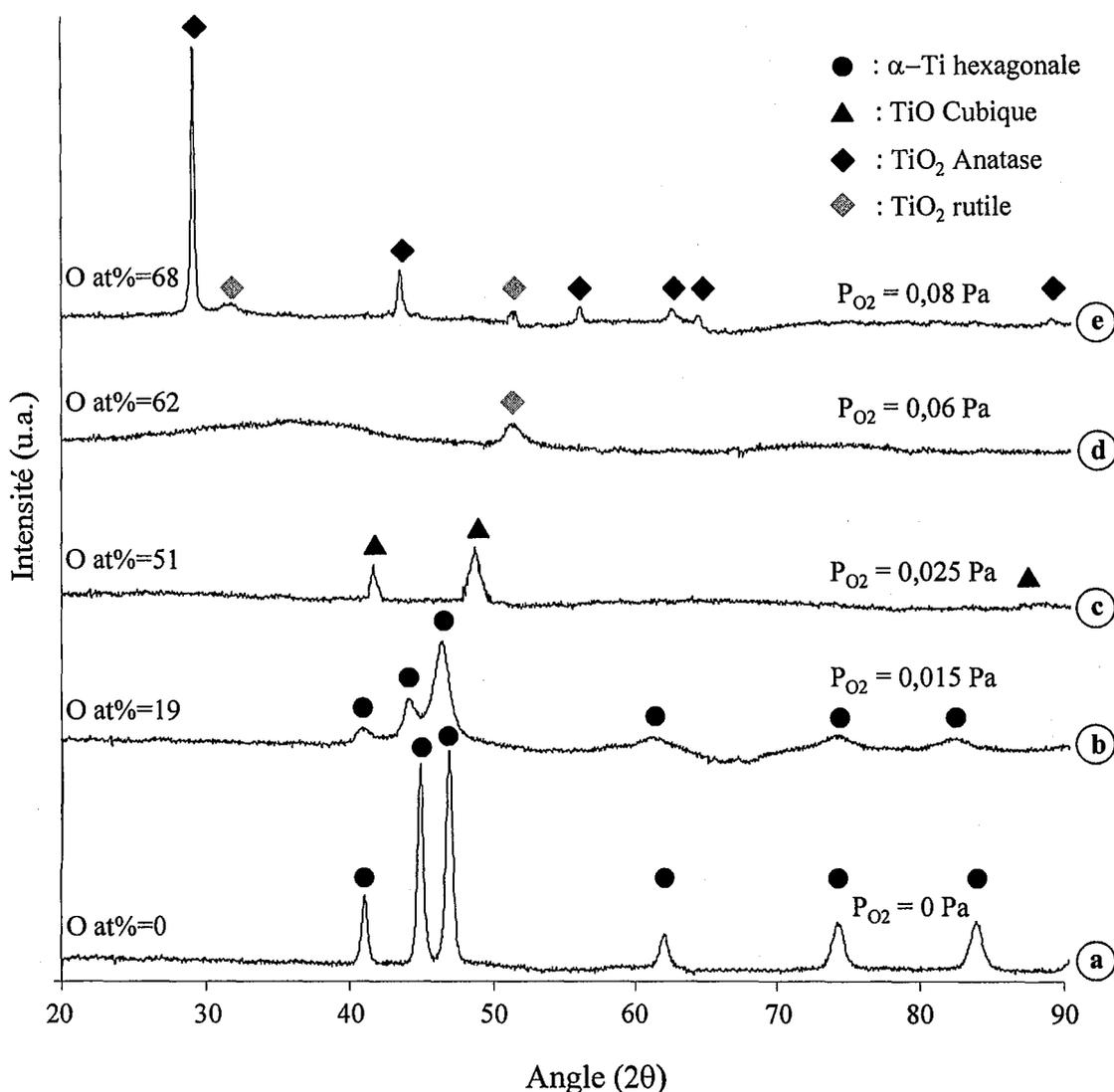
### II.2.1 – Nature des phases obtenues dans le système titane - oxygène.

Dans le souci de déterminer quelles phases sont susceptibles d'apparaître dans le système titane – oxygène, un balayage structural est effectué en fonction du débit d'oxygène introduit.

La **figure II.1** donne les résultats obtenus par diffraction des rayons X (DRX) pour des revêtements élaborés dans les mêmes conditions, mais avec des pressions partielles d'oxygène croissantes. Notons que seules les pressions partielles donnant des changements de structure significatifs sont mentionnées. D'autre part, les résultats obtenus en microscopie électronique en transmission sont donnés dans la **figure II.2**.

Pour un débit d'oxygène nul, les revêtements sont bien entendu composés de titane  $\alpha$  pur qui cristallise dans la structure hexagonale compacte. Pour 0 et 0,015 Pa d'oxygène (0 et 19 at%O), la structure cristalline reste la même en ayant toutefois tendance à devenir plus fine, voire amorphe (**Fig. II.1.a** et **b**). Ces observations sont confirmées par les images de microscopie électronique en transmission en fond clair où la taille de grains, de 200 nm pour le titane pur (**Fig. II.2.a**), chute d'un facteur 2 environ lorsque l'oxygène y est incorporé en solution solide (**Fig. II.2.b**)

Ces observations ont été faites un grand nombre de fois dans la littérature [1, 2]. L'incorporation d'atomes étrangers dans la structure de l'élément de transition peut s'effectuer dans un domaine de composition plus étendu que celui donné par les diagrammes d'équilibre jusqu'à l'apparition de phases amorphes.



**Figure II.1 :** *Diffractionnogrammes des rayons X pour différents revêtements élaborés avec des pressions partielles d'oxygène croissantes. Mise en évidence des évolutions structurales. Substrats en acier rapide (Z85 WCDV 6542),  $I=0,8$  A,  $D_{c-s}=80$ mm,  $P_{Ar}=0,3$ Pa. Position des substrats à 15 mm de l'axe du magnétron.*

**a)**  $\alpha$ Ti

**b)**  $\alpha$ Ti finement cristallisé

**c)**  $\gamma$ TiO

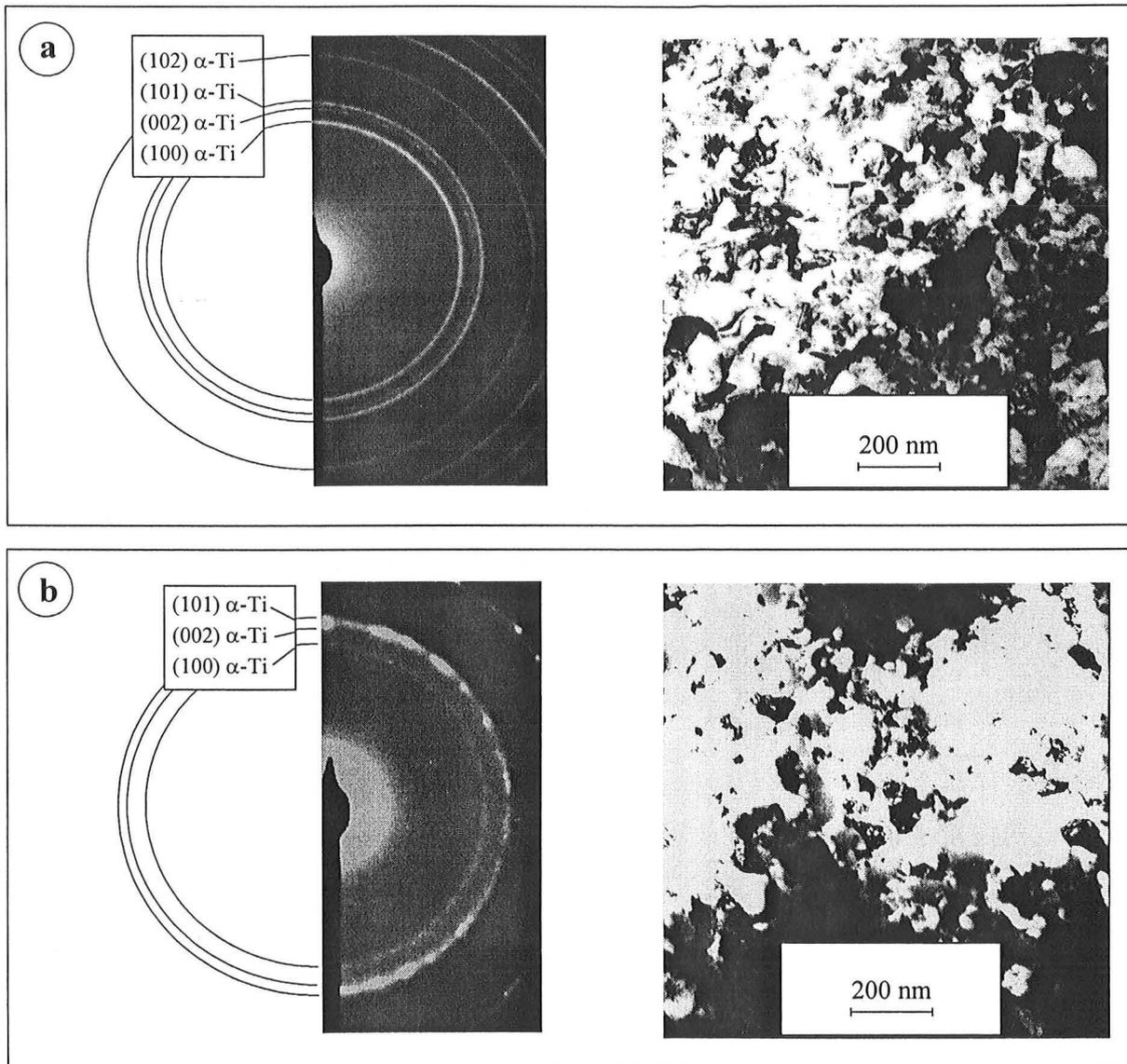
**d)** TiO<sub>2</sub> rutile faiblement cristallisé + amorphe

**e)** TiO<sub>2</sub> cristallisé (mélange anatase + rutile)

*Rappel : les caractéristiques cristallographiques des deux variétés quadratiques de dioxyde de titane obtenues sont les suivantes :*

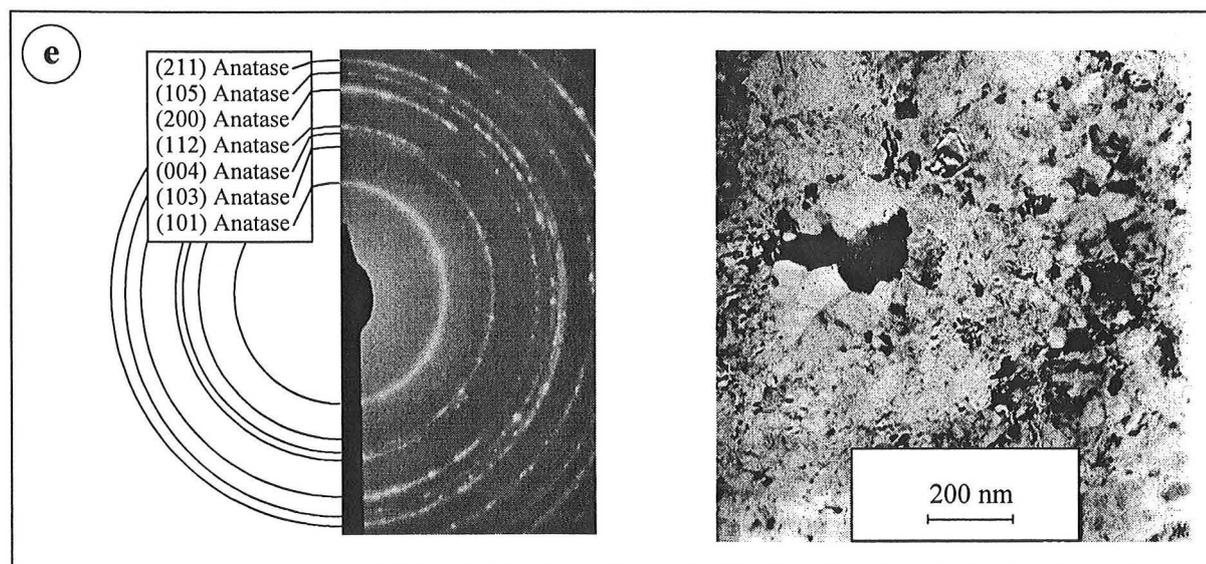
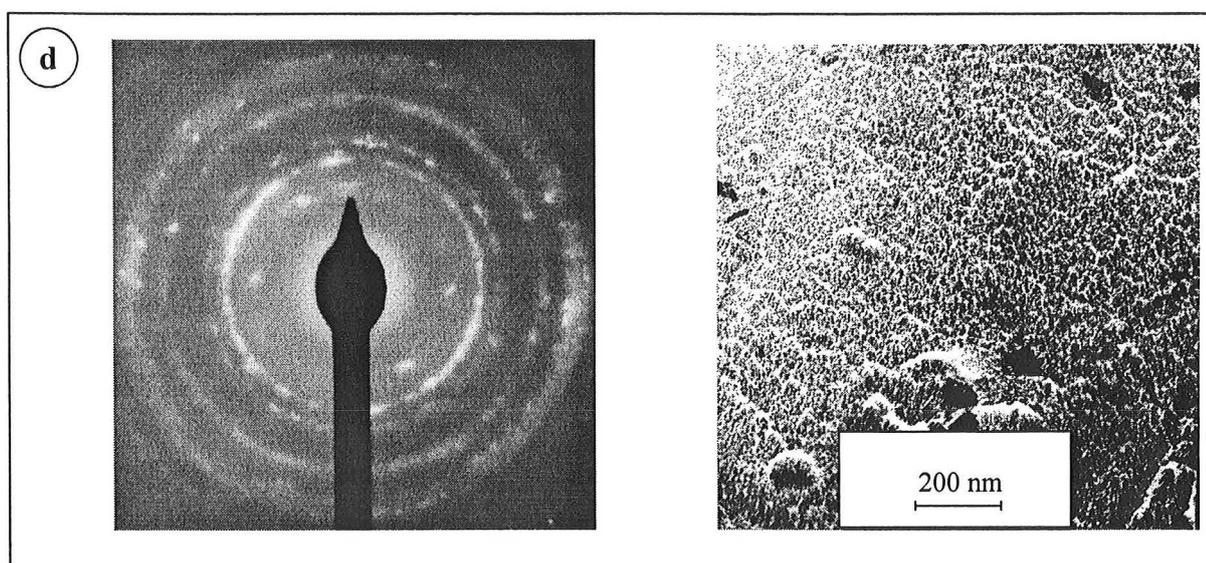
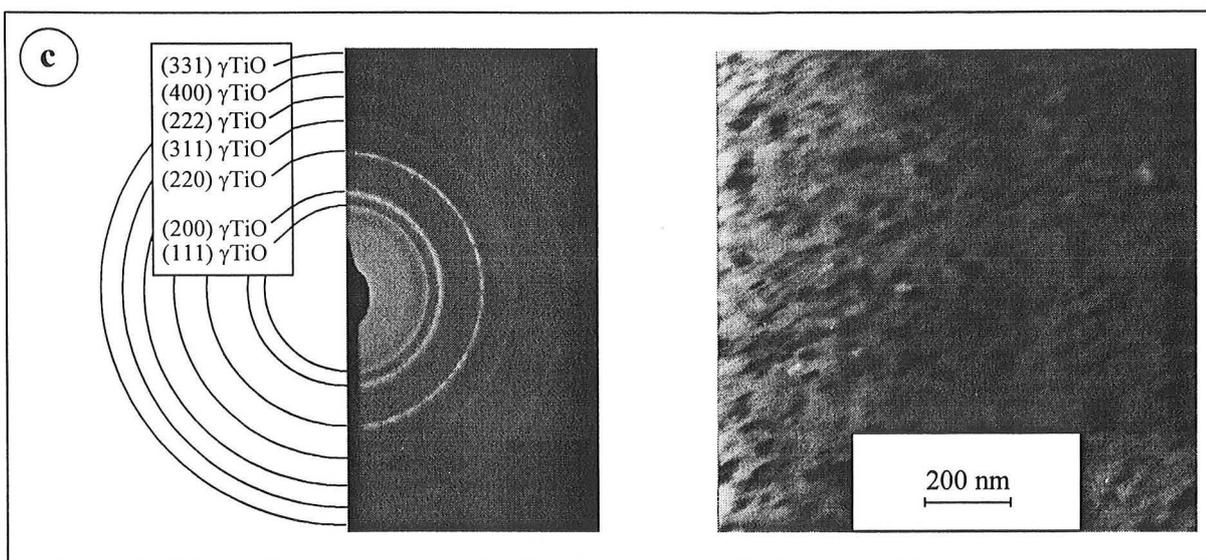
*Rutile :  $P4_2/mnm$ ,  $a = 4,593$  Å et  $c = 2,959$  Å*

*Anatase :  $I4_1/amd$ ,  $a = 3,785$  Å et  $c = 9,514$  Å*



**Figure II.2 :** Clichés de diffraction des électrons et images en fond clair associées des revêtements Ti-O correspondant à la figure II.1, pour les compositions suivantes :

- a) 0 at% d'oxygène. Titane  $\alpha$ .
- b) 19 at% d'oxygène. Solution solide  $\alpha\text{Ti(O)}$ .
- c) 51 at% d'oxygène.  $\gamma\text{TiO}$ .
- d) 62 at% d'oxygène.  $\text{TiO}_2$  sous-stœchiométrique où la distinction entre les phases rutile et anatase n'est pas possible.
- e) 68 at% d'oxygène.  $\text{TiO}_2$  constitué majoritairement d'anatase.



Lorsque la pression partielle d'oxygène est augmentée jusqu'à 0,025 Pa, un changement de structure cristalline apparaît (**Fig. II.1.c** et **II.2.c**). Les couches sont essentiellement composées de TiO cubique à faces centrées type NaCl (environ 50 at%O), qui peut être directement comparé au TiN, tant aux niveaux cristallographique que visuel puisque les films présentent une couleur dorée similaire à celle du nitrure de titane.

Une augmentation supplémentaire de  $P_{O_2}$  à 0,06 Pa provoque la naissance de TiO<sub>2</sub> sous-stœchiométrique très mal cristallisé. En effet, le halo sur le spectre de la **figure II.1.d**, centré à 37,5° (2θ), montre bien la présence d'une structure peu ordonnée mélangée à du rutile faiblement cristallisé (pic caractéristique à 2θ = 52°). La diffraction des électrons (**Fig. II.2.d**) donne lieu à une succession d'anneaux dont l'indexation est très difficile, voire impossible, pour deux raisons :

- les anneaux sont grossiers suite à la fine microstructure des couches ( taille de grains très inférieure à 100 nm),
- il est impossible de différencier les anneaux caractéristiques de l'anatase de ceux du rutile étant donné leurs natures cristallographiques très proches.

Enfin, pour les plus fortes pressions partielles d'oxygène, la diffraction des rayons X montre la présence de TiO<sub>2</sub> transparent sous forme d'anatase avec quelques traces de rutile, respectivement bien et faiblement cristallisés (**Fig. II.1.e**). La diffraction des électrons ne permet pas de détecter la présence de rutile dans la couche (**Fig. II.2.d**), probablement suite à la faible quantité présente, à son faible taux de cristallisation ou encore son état de contrainte.

L'évolution structurale en fonction de la teneur en oxygène observée en diffraction des rayons X ou des électrons est similaire. Toutefois, la microscopie électronique en transmission n'apporte aucune information supplémentaire sur la nature cristalline des phases en présence. A l'inverse, et notamment lorsque les films sont très finement cristallisés et composés d'un mélange d'anatase et de rutile (**Fig. II.2.d**), les anneaux résultant de la diffraction ne peuvent plus être différenciés en raison des natures cristallines très proches (structures quadratiques) de ces deux phases. Ainsi, dans la suite de cette étude, seule la DRX sera utilisée pour la caractérisation structurale des couches. Cette technique se révèle, dans notre cas, plus simple à mettre en œuvre et plus efficace pour les informations que nous

recherchons. Les renseignements sur la taille des grains dans les revêtements seront obtenus qualitativement par comparaison de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, à savoir que plus cette largeur est faible, plus la cristallisation est grossière. Par abus de langage, nous qualifierons de bien cristallisés les revêtements présentant des pics de diffraction très fins tels que ceux de la **figure II.1.a** et d'amorphes lorsqu'un halo tel que celui de la **figure II.1.d** est obtenu.

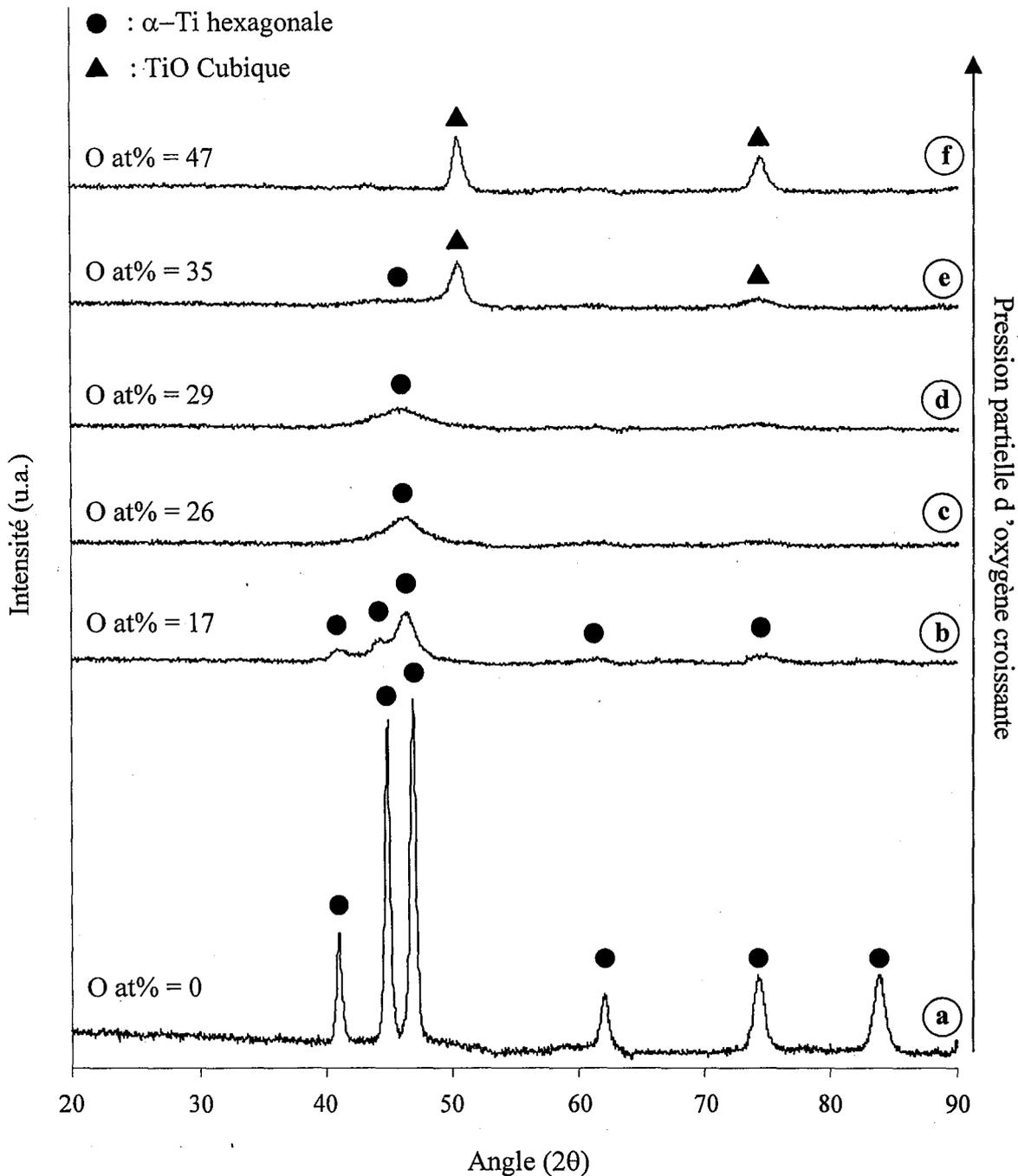
Dans le souci de clarifier les zones de transition entre deux phases cristallines distinctes, d'autres revêtements ont été synthétisés avec l'utilisation de débits d'oxygène intermédiaires. En revanche, une polarisation des substrats fixée à  $-50V$  a été appliquée pendant l'élaboration de ces couches. Cette légère augmentation du bombardement de la surface du film en cours de croissance a pour but de densifier les structures obtenues [3] en prévision des tests mécaniques et tribologiques ultérieurs. Nous verrons au cours de ce chapitre quels en sont tous les effets.

### II.2.1.1 – Etude du domaine structural $\alpha$ Ti – TiO

La **figure II.3** présente les résultats obtenus par DRX sur des revêtements élaborés avec des pressions partielles d'oxygène comprises entre 0 et 0,02 Pa, fixant les limites inférieure et supérieure du domaine étudié ( $\alpha$  Ti à  $\gamma$ TiO).

Pour des teneurs en oxygène comprises entre 0 et environ 30 at% d'oxygène, la structure obtenue correspond à celle du titane hexagonal (**Fig. II.3.a à d**). Toutefois, à 17 at% d'oxygène, les pics de diffraction obtenus sont élargis (**Fig. II.3.b**) et caractérisent un affinement de la structure. Si la concentration en métalloïde croît à des taux supérieurs, un halo centré à  $46,9^\circ$  ( $(101)$   $\alpha$ Ti) se forme, caractéristique d'un état quasi-amorphe, dérivé de la solution solide d'origine.

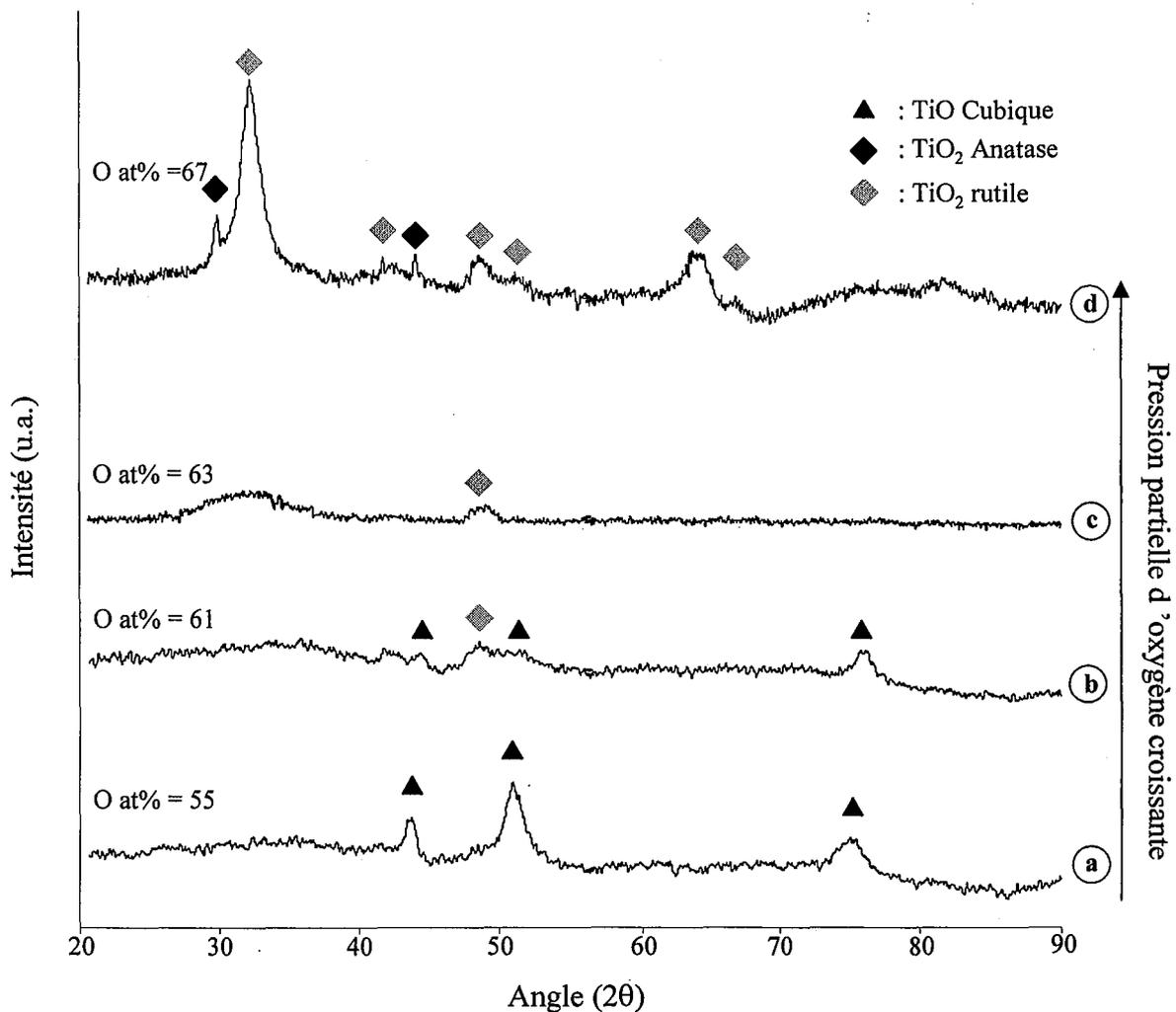
Au-delà de 30 at% d'oxygène (**Fig. II.3.e**), le halo caractéristique de  $\alpha$ Ti amorphe est encore discernable et la structure cubique à faces centrées de  $\gamma$ TiO fait son apparition. Les revêtements sont biphasés et très mal cristallisés. La transition commence à s'effectuer et les films sont d'une couleur jaune pâle. Le domaine monophasé  $\gamma$ TiO est finalement atteint pour une concentration de 47 at% d'oxygène (**Fig. II.3.f**).



**Figure II.3 :** Diffractogrammes des rayons X pour des revêtements élaborés avec des pressions partielles d'oxygène croissantes. Mise en évidence des transitions entre les phases cristallines  $\alpha$ Ti et TiO et compositions en oxygène correspondantes.

$I=0,8$  A,  $D_{c-s}=80$ mm,  $P_{Ar}=0,3$ Pa, substrats en acier rapide (Z85 WCDV 6542) positionnés à 15 mm de l'axe du magnétron et polarisés à  $-50$  V.

- |   |  |
|---|--|
| a) $\alpha$ Ti.   | d) $\alpha$ Ti amorphe.                |
| b) Solution solide $\alpha$ Ti(O) finement cristallisé. | e) $\alpha$ Ti amorphe + $\gamma$ TiO. |
| c) $\alpha$ Ti amorphe.                                 | f) $\gamma$ TiO.                       |



**Figure II.4 :** Diffractogrammes des rayons X pour des revêtements élaborés avec des pressions partielles d'oxygène croissantes. Mise en évidence des transitions entre les phases cristallines TiO et TiO<sub>2</sub>. Compositions en oxygène correspondantes.

$I=0,8 A$ ,  $D_{c-s}=80mm$ ,  $P_{Ar}=0,3Pa$ , substrats en acier rapide (Z85 WCDV 6542), polarisés à  $-50V$  et positionnés à 15 mm de l'axe du magnétron.

- a)  $\gamma TiO$ .
- b)  $\gamma TiO + TiO_2$  mal cristallisés.
- c)  $TiO_2$  mal cristallisé.
- d)  $TiO_2$  (anatase + rutile).

### II.2.1.2 - Etude structurale du domaine $TiO - TiO_2$

La **figure II.4** présente les résultats de DRX sur des revêtements élaborés entre deux pressions partielles d'oxygène limites de 0,025 Pa et 0,08 Pa.

La présence de  $\gamma TiO$  est toujours détectée (**Fig. II.4.a**) pour une teneur en oxygène de 55 at%, dont l'excédent est à l'origine de l'aspect brunâtre du revêtement. Au-delà d'une valeur critique de 60 at% environ, une transition s'effectue. Le film est alors biphasé, formé d'un mélange  $TiO_2 + TiO$  très mal cristallisé (**Fig. II.4.b**), de couleur noire.

Une légère augmentation de la concentration en oxygène provoque la synthèse de  $TiO_2$  (**Fig. II.4.c**) avec une tendance à cristalliser sous forme de rutile. Cependant, les revêtements sont toujours opaques, suite au léger écart à la stœchiométrie.

Enfin, un mélange rutile + anatase (**Fig. II.4.d**) est obtenu à partir d'une teneur en oxygène voisine de 67 at%. Les couches sont transparentes ce qui traduit l'apparition du  $TiO_2$  stœchiométrique.

*Remarque* : Aucun effet de la polarisation des substrats (i.e. une augmentation de l'énergie des espèces incidentes) sur l'apparition ou la disparition de phases n'a été observé si l'on compare les résultats donnés par les **figures II.1, II.3 et II.4**.

## II.2.2 - Existence d'un diagramme de phases simplifié

Dans les conditions adoptées que nous qualifierons de standards, la tendance globale s'oriente vers une simplification du diagramme de phases Ti – TiO<sub>2</sub> où seules trois structures cristallines distinctes apparaissent :  $\alpha$ Ti, TiO et TiO<sub>2</sub> (avec, comme nous le verrons ultérieurement, différentes variétés pour le dioxyde de titane).

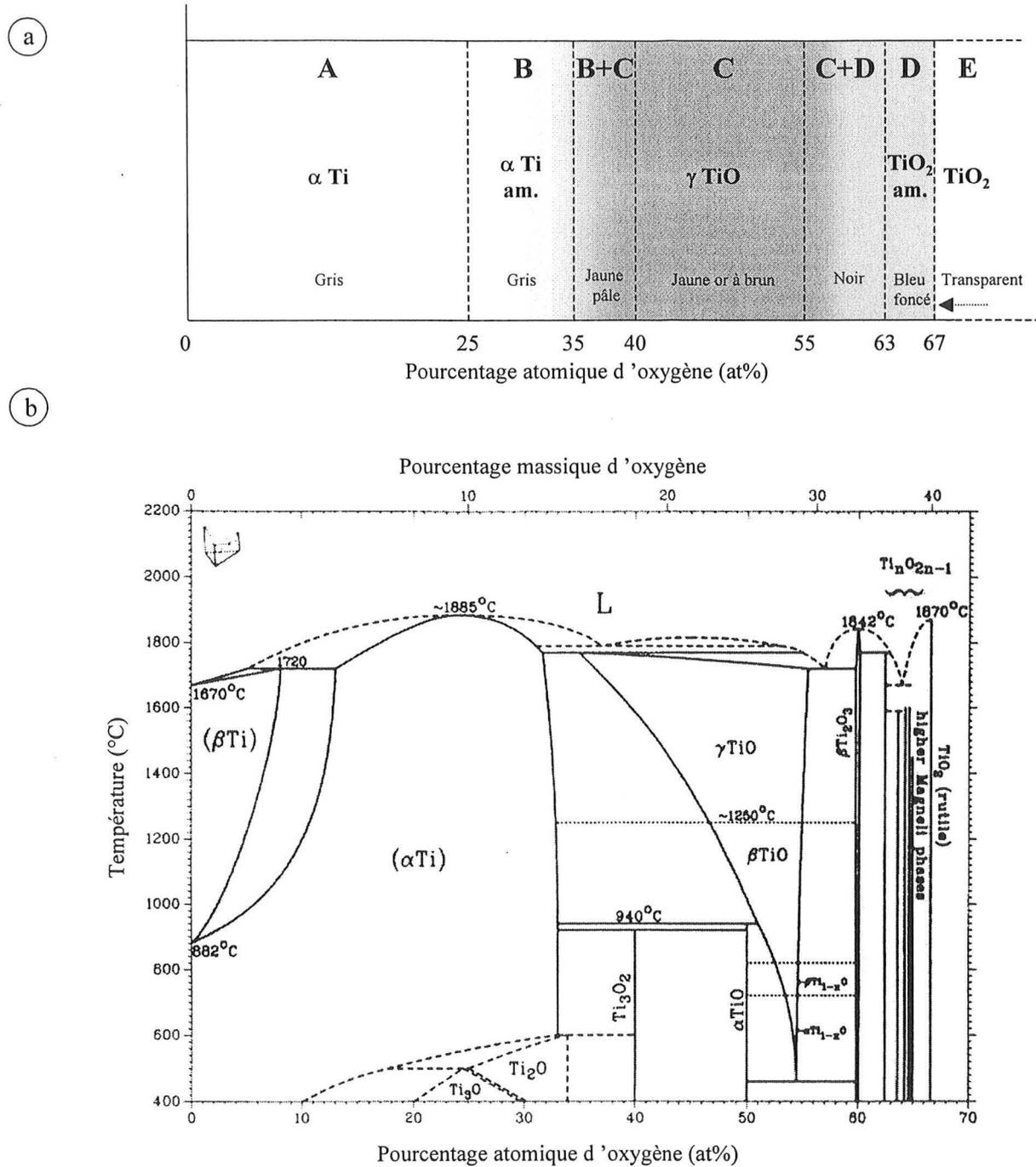
Les résultats de DRX associés à la détermination des compositions obtenues par microsonde de Castaing permettent de dresser un diagramme de phases Ti – TiO<sub>2</sub> simplifié (**Fig. II.5.a**).

A noter cependant que la limite entre chaque état structural correspond à des compositions en oxygène qui sont indicatives et susceptibles de varier de quelques pour cent.

En effet, le dosage effectué par microsonde présente quelques imprécisions, surtout dans le domaine TiO – TiO<sub>2</sub> pour les raisons suivantes :

- le caractère isolant des revêtements croît au fur et à mesure que l'on se rapproche du dioxyde de titane. Le faisceau électronique est alors plus diffus et donne des résultats de moins en moins précis,
- le dosage de l'oxygène est effectué à l'aide d'un témoin en silice (SiO<sub>2</sub>) et non en TiO<sub>2</sub>,
- enfin, la présence d'argon (estimée entre 1 et 2 at%, par interpolation linéaire entre les intensités des raies de K et Cl), représente une source d'erreur supplémentaire.

Toutefois, si l'on compare le diagramme simplifié (**Fig. II.5.a**) au diagramme de phases obtenu en condition d'équilibre thermodynamique en dessous de 400 °C (**Fig. II.5.b**), la limite de solubilité de l'oxygène augmente de 15% environ dans la solution solide  $\alpha$ Ti avant son passage à l'état amorphe.



**Figure II.5 :** Comparaison des phases obtenues dans les dépôts avec le diagramme d'équilibre.

*a)* Représentation simplifiée d'un diagramme de structures obtenu dans le système titane - oxygène. Les concentrations en oxygène délimitant chaque domaine sont indicatives. L'évolution de la couleur des revêtements est également représentée.

*b)* Diagramme d'équilibre Ti - TiO<sub>2</sub> [5].

Par ailleurs, le monoxyde de titane formé ne cristallise pas sous la forme basse température  $\alpha\text{TiO}$  (monoclinique), mais suivant la variété cubique  $\gamma\text{TiO}$  haute température, ce qui est en accord avec les observations de A.R. Bally [4]. Ce domaine est étalé sur des compositions en oxygène relativement vastes (environ 15 at%).

Le dioxyde de titane apparaît au-delà de 60 at% d'oxygène, au détriment des phases Magnéli. Cependant, le léger écart à la stœchiométrie fait que les revêtements demeurent opaques et mal cristallisés, voire amorphes. D'un autre côté, l'insertion d'oxygène dans les films de  $\text{TiO}_2$  n'a pas été observée au-delà de 68 at%. Par conséquent, et contrairement aux autres structures synthétisées, le domaine d'existence du  $\text{TiO}_2$  transparent semble rester très restreint et compris entre 66,6 et 68 at% d'oxygène\* environ. Une autre différence marquante est observée par rapport aux autres phases, à savoir qu'un film de  $\text{TiO}_2$  est susceptible de croître suivant trois variétés distinctes : amorphe, anatase et rutile.

La comparaison de ces résultats à ceux donnés par les diagrammes d'équilibre montre que ces derniers sont sujets à des modifications relativement importantes. En effet, aucune phase intermédiaire située entre la solution solide  $\alpha\text{Ti}$  et  $\gamma\text{TiO}$  ou entre  $\gamma\text{TiO}$  et  $\text{TiO}_2$  n'a été observée au cours de l'étude. Pour les revêtements de composition en oxygène 26 at% (Fig. II.3.c) et 63 at% (Fig. II.4.c) respectivement, des structures telles que  $\text{Ti}_n\text{O}$  ou  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n \geq 2$ ) auraient pu être attendues. L'évolution structurale des couches synthétisées en fonction de la teneur en métalloïde (Fig. II.5.a) ressemble toutefois beaucoup plus à celle qui est observée aux environs de 1600°C sur le diagramme de phase (Fig. II.5.b).

En ce qui concerne les phénomènes d'amorphisation rencontrés, ces derniers sont souvent liés à l'action combinée de la nature du composé lui-même et du procédé d'élaboration.

Dans le premier cas, l'ajout d'atomes dans la structure d'origine induit des distorsions d'autant plus importantes que la différence de taille entre l'hôte et l'élément étranger est grande. L'amorphisation est alors due à une instabilité mécanique de la maille cristalline issue d'une déformation du réseau par accumulation de contraintes internes.

---

\* : Notons que le lecteur ne doit pas considérer ces valeurs de composition comme étant forcément significatives d'une sur-stœchiométrie de  $\text{TiO}_2$ . Les erreurs commises lors des mesures par microsonde doivent être prises en considération.

Dans le second cas, il faut considérer la condensation des espèces gazeuses sur le substrat « froid ». En effet, la vapeur, qui se condense sur la surface à traiter, subit des vitesses de refroidissement associées de l'ordre de  $10^{13} \text{ K.s}^{-1}$ . Ces dernières sont alors largement suffisantes pour figer une structure dans un état donné si l'on considère que les techniques de solidifications rapides généralement employées pour arriver à de tels résultats assurent des taux de refroidissement de l'ordre de  $10^6 \text{ K.s}^{-1}$ , en partant d'un matériau à l'état liquide [6].

D'après les observations qui ont été faites par comparaison des figures **II.5.a** et **II.5.b**, il apparaît donc plus probable que le processus de pulvérisation réactive associé à ses vitesses de refroidissement importantes soit à l'origine de l'apparition de structures amorphes.

## II.2.3 – Etude des relations procédé – structure

### II.2.3.1 – Régimes de pulvérisation et vitesses de croissance

Les **figures II.6.a et b** présentent l'évolution de la structure et de la composition des revêtements ( $\alpha\text{Ti} - \gamma\text{TiO} - \text{TiO}_2$ ) en fonction du débit d'oxygène introduit. L'évolution correspondante de la pression partielle d'oxygène est également représentée (**Fig. II.6.c**).

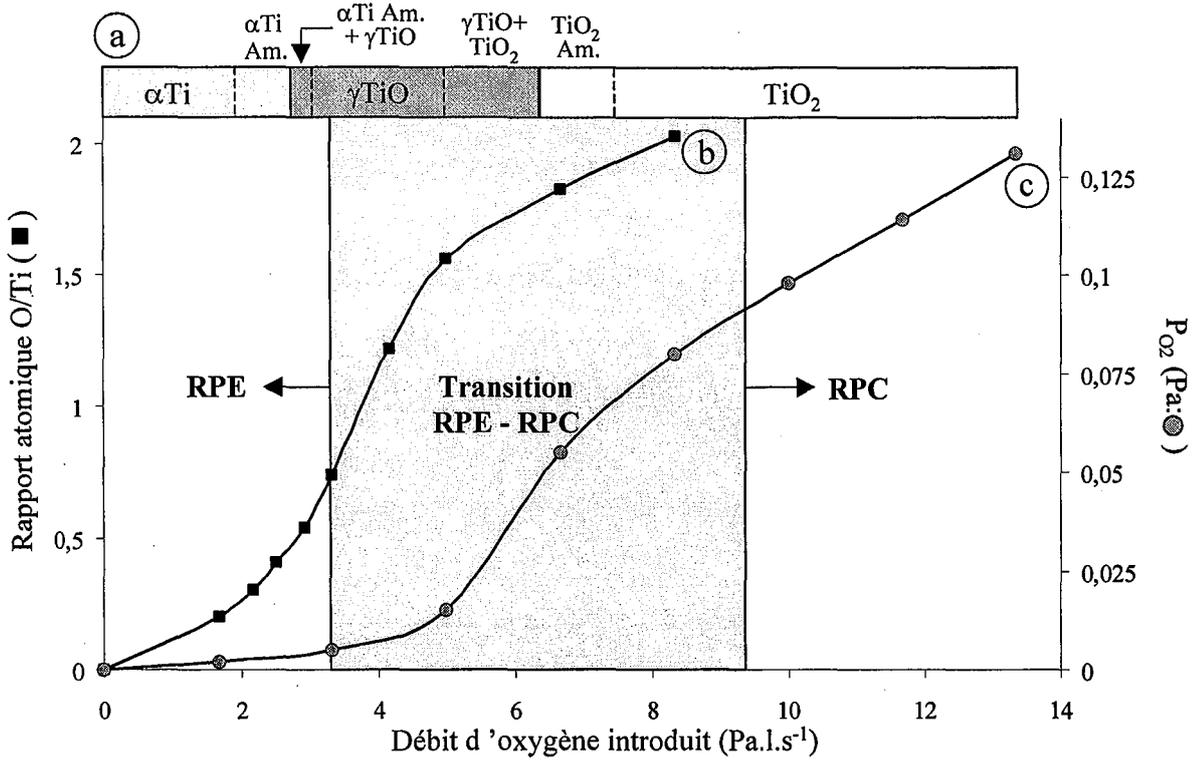
Un tel diagramme représente, selon le débit d'oxygène introduit, l'évolution de la pression partielle de gaz réactif résultante, ainsi que de la composition en oxygène et de la structure des films obtenus. Cette figure peut être divisée en deux zones que nous qualifierons respectivement de zones basse et haute pressions, en termes de pressions partielles d'oxygène.

- Zone basse pression ( $0 \leq D_{O_2} \leq 5 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ )

En régime élémentaire ( $0 \leq D_{O_2} \leq 3,5 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ), la pression partielle d'oxygène étant faible, la contamination de la cible est quasiment nulle et seule la synthèse de  $\alpha\text{Ti}$  est obtenue (**Fig. II.6**).

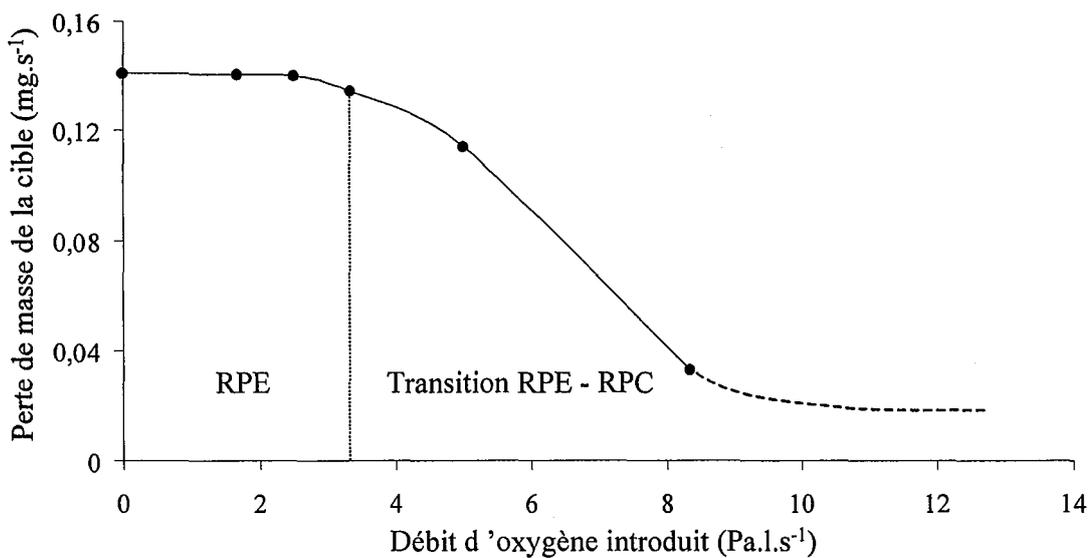
Avant le passage dans le domaine de transition RPE-RPC, la structure  $\gamma\text{TiO}$  apparaît et ce, pour des pressions partielles de gaz réactif très faibles ( $P_{O_2} < 0,02 \text{ Pa}$ ). A ce stade, la contamination de la cible est très légère. Dans cette zone, l'incorporation d'oxygène dans les revêtements devient très importante devant l'augmentation de sa pression partielle dans l'enceinte.

La **figure II.7** présente l'évolution de la perte de masse de la cible en fonction du débit d'oxygène introduit. Entre 0 et  $3,5 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ , la perte de masse est pratiquement indépendante du débit d'oxygène introduit. Ce comportement est typique du RPE et provient de la forte capacité de piégeage de l'oxygène par les atomes de titane pulvérisés. La perte de masse décroît ensuite légèrement dès le passage dans le domaine de transition RPE-RPC, correspondant à une contamination légère de la cible, mais suffisante pour diminuer son rendement de pulvérisation moyen.



**Figure II.6 :** Evolution de la structure, de la composition et de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit d'oxygène introduit dans le réacteur. Substrats en acier rapide (Z85 WCDV 6542),  $I=0,8$  A,  $D_{c-s}=80$  mm,  $P_{Ar}=0,3$  Pa.

- a) Evolution structurale en fonction de  $D_{O_2}$ .
- b) Evolution du rapport atomique O/Ti (axe des ordonnées de gauche) en fonction de  $D_{O_2}$ .
- c) Evolution de la pression partielle de gaz réactif (axe des ordonnées de droite) en fonction de  $D_{O_2}$ .



**Figure II.7 :** Perte de masse de la cible en fonction du débit d'oxygène introduit. Les conditions expérimentales adoptées sont identiques à celles de la figure II.5.

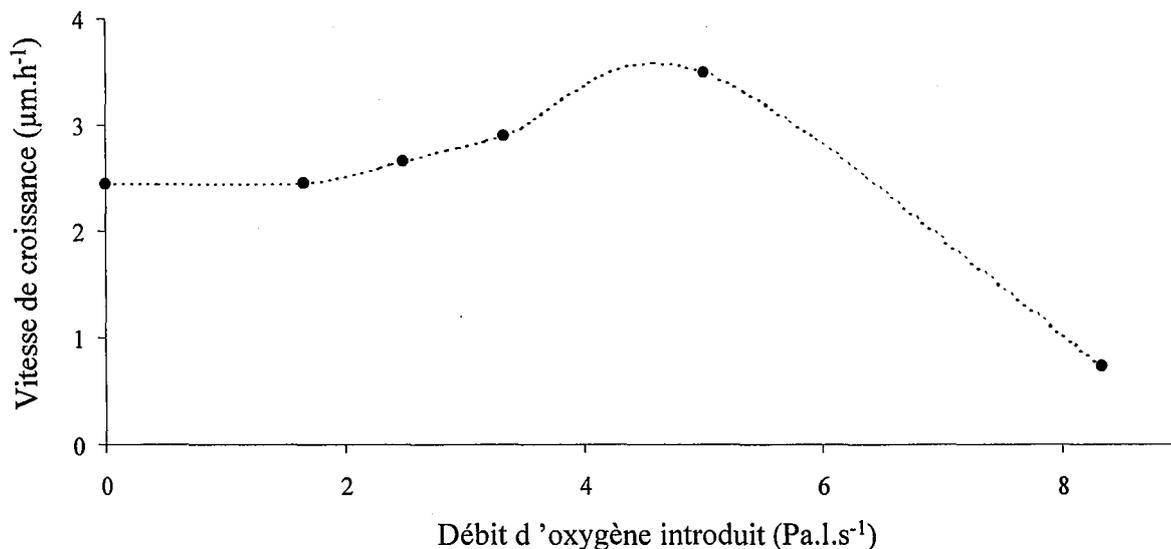
La **figure II.8** donne un aperçu des vitesses de croissance des revêtements en fonction du débit d'oxygène introduit. Lorsque la cible n'est pas ou peu oxydée ( $D_{O_2} \leq 5 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ), les vitesses obtenues sont importantes, comprises entre 2,5 et 3,5  $\mu\text{m.h}^{-1}$ .

Notons toutefois qu'entre 3 et 5  $\text{Pa.l.s}^{-1}$ , alors que la perte de masse de la cible diminue, une augmentation de la vitesse de dépôt est observée. Elle provient d'une légère diminution de la densité des revêtements suite à l'incorporation croissante d'oxygène dans la structure  $\alpha\text{Ti}$  où à la synthèse de  $\gamma\text{TiO}$ , également moins dense que le titane (**Fig. II.6**). La vitesse de croissance, qui est fonction du taux de pulvérisation (perte de masse de la cible), de la distribution spatiale des espèces pulvérisées et de la densité des revêtements, suit une évolution qui a déjà été décrite dans la littérature [7].

En conclusion, que l'on s'intéresse à la synthèse de  $\alpha\text{Ti}$  ou de  $\gamma\text{TiO}$ , le point de fonctionnement du réacteur se situe en RPE ou dans une zone proche de ce domaine. L'évolution de la pression partielle d'oxygène étant directement caractéristique de l'état de contamination de la cible pulvérisée, la synthèse de  $\alpha\text{Ti}$  et  $\gamma\text{TiO}$  s'effectue avec des cibles propres et donc à fortes vitesses de croissance.

#### *Zone haute pression ( $D_{O_2} > 5 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ )*

La valeur de 5  $\text{Pa.l.s}^{-1}$  peut être considérée comme critique et caractérise une frontière au-delà de laquelle une légère augmentation du débit de gaz réactif provoque une élévation importante de la pression partielle d'oxygène. La contamination croissante de la cible suite à l'élimination progressive de sites d'adsorptions libres de l'oxygène sur les parois du réacteur, provoque la chute rapide de la quantité de matière pulvérisée et des vitesses de dépôt (**Figures II.7 et II.8**)



**Figure II.8 :** Vitesses de croissance des revêtements en fonction du débit d'oxygène introduit dans le réacteur. Les conditions expérimentales adoptées sont identiques à celles de la figure II.5.

Ainsi, pour un débit d'oxygène de 8  $\text{Pa}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ , un revêtement de dioxyde de titane voit sa vitesse de croissance descendre en dessous de 0,7  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Des informations intéressantes peuvent également être tirées de la **figure II.6**. En effet, cette dernière montre qu'il n'est pas nécessaire d'atteindre le régime de pulvérisation de composé pour autoriser la synthèse d'un film de  $\text{TiO}_2$  stœchiométrique [8]. Ce comportement, soulignant la forte affinité chimique liant l'oxygène et le titane, est différent de celui observé dans l'exemple de la synthèse de nitrure d'aluminium. Dans ce cas, la faible réactivité de l'azote avec les surfaces réceptrices du réacteur nécessite la nitruration complète de la cible pour autoriser la croissance d'un revêtement d' $\text{AlN}$  stœchiométrique [1,2].

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, l'utilisation de conditions de pulvérisations stables en débits et en temps autorise la synthèse de  $\text{TiO}_2$  stœchiométrique avant le passage en RPC. Toutefois, les débits intermédiaires d'oxygène n'ayant pas été utilisés (cf. §II.2.3.2), les vitesses de croissance atteintes pour la formation de cette structure ne représentent que 23% de celles obtenues lors de la synthèse de  $\alpha\text{Ti}$  ou  $\gamma\text{TiO}$  (chute d'un rapport 4 environ). Sur la **figure II.6**, la zone dans laquelle on passe de la synthèse de  $\text{TiO}_2$  sous-stœchiométrique à celle d'un film transparent est associée à une faible variation de débit de gaz réactif ( $\Delta P_{\text{O}_2} = 1,5 \text{ Pa}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ), mais à une forte hausse de pression partielle d'oxygène

( $\Delta P_{O_2} = 0,025$  Pa). La contamination de la cible augmente alors fortement, menant à une chute importante des vitesses de dépôt. Il est donc probable que le  $TiO_2$  stœchiométrique croisse pour un débit d'oxygène critique inférieur à celui que nous avons évoqué.

### II.2.3.2 – Détermination du débit d'oxygène critique par la méthode IOT

Notre but est ici de déterminer le débit critique d'oxygène autorisant la synthèse de dioxyde de titane transparent. L'IOT, qui a été présentée au chapitre précédent, est une technique relativement simple pour arriver à de tels résultats. Considérant que la stoechiométrie est obtenue lorsque les revêtements sont transparents, il suffit, partant d'un débit de gaz réactif élevé, de diminuer progressivement le flux introduit jusqu'à l'apparition d'un film partiellement absorbant.

Les **figures II.9.a à e** présentent l'évolution de la transmittance en fonction du temps pour des films déposés sur des substrats en verre ( $n_{419,8} = 1,496$ ). La source de lumière utilisée est celle de l'argon (419,8 nm). Les conditions expérimentales adoptées sont identiques à celles utilisées pour la synthèse des revêtements précédents. Une observation d'ensemble de ces figures apporte des informations sur les propriétés optiques des revêtements qui peuvent être reliées directement à leurs caractéristiques structurales et au procédé de pulvérisation :

- pour une pression partielle d'oxygène supérieure ou égale à 0,065 Pa (**figures II.9.a, b et c**), la transmittance ne subit pas d'amortissement au cours du temps. L'amplitude d'oscillation est importante et égale dans les trois cas. Les films sont alors transparents, très faiblement absorbants et considérés comme étant essentiellement composés de  $TiO_2$  stœchiométrique. La différence marquante entre ces trois exemples est la fréquence d'oscillation de la transmittance qui augmente avec la diminution du débit d'oxygène. Considérant que l'amplitude de la transmittance de couches faiblement absorbantes est, en première approximation, proportionnelle à l'indice de réfraction  $n$  et que l'épaisseur des films entre les deux premiers maximums est donnée par  $e = \lambda/2n$  [9], l'augmentation de la

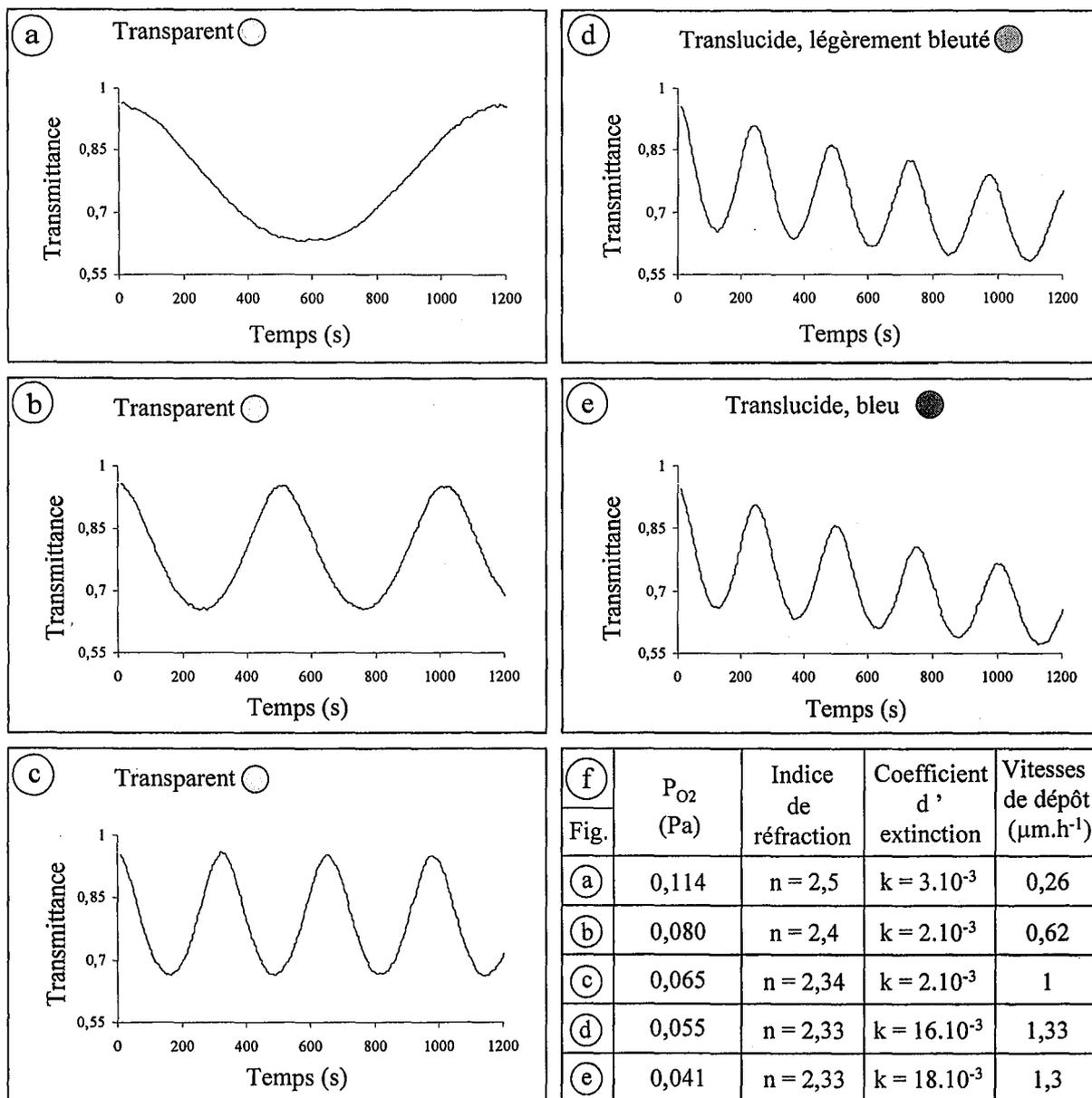


Figure II.9 : Détermination in situ du débit critique d'oxygène nécessaire à la synthèse de  $\text{TiO}_2$  transparent. Evolution de la transmittance ( $\lambda=419,8 \text{ nm}$ ) en fonction du temps de traitement (figures a à e) et tableau récapitulatif correspondant (figure f).

Substrats en verre ( $n = 1,494$ ),  $I=0,8 \text{ A}$ ,  $D_{c-s}=80 \text{ mm}$ ,  $P_{Ar}=0,3 \text{ Pa}$ .

- a)  $T = f(\text{temps})$  pour  $D_{O_2} = 11,6 \text{ Pa}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$  (7 sccm).
- b)  $T = f(\text{temps})$  pour  $D_{O_2} = 8,3 \text{ Pa}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$  (5 sccm).
- c)  $T = f(\text{temps})$  pour  $D_{O_2} = 7,2 \text{ Pa}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$  (4,3 sccm).
- d)  $T = f(\text{temps})$  pour  $D_{O_2} = 6,8 \text{ Pa}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$  (4,1 sccm).
- e)  $T = f(\text{temps})$  pour  $D_{O_2} = 6,3 \text{ Pa}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$  (3,8 sccm).
- f) Tableau récapitulatif. Pressions partielles, propriétés optiques et vitesses de dépôt des différents revêtements relatifs aux figures a à e.

fréquence d'oscillation de la transmittance lorsque  $D_{O_2}$  décroît correspond à une augmentation de la vitesse de dépôt de  $TiO_2$ . Ainsi, une diminution de la pression partielle d'oxygène de 0,114 Pa (a) à 0,065 Pa (c), est synonyme d'une augmentation de la vitesse de dépôt d'un facteur 3,5. Ces observations sont donc en accord avec une diminution de la contamination de la cible lorsqu'on passe de (a) à (c).

- une diminution de la pression partielle d'oxygène en dessous de la valeur critique de 0,065 Pa (**figures II.9.d et e**), produit une légère augmentation de l'atténuation du signal de transmittance. Bien que, pendant les premiers instants, l'amplitude d'oscillation soit importante et comparable aux cas précédents, la cible est suffisamment désoxydée pour que les revêtements obtenus deviennent translucides puis opaques pour les épaisseurs les plus grandes.

Enfin, la **figure II.9.f** donne, après utilisation du modèle associé à la technique d'IOT, un récapitulatif des propriétés optiques et des vitesses de croissance de chaque revêtement.

Ainsi, le passage d'un film translucide (d) à un film transparent et stœchiométrique (c), s'effectue pour une variation infime du débit de gaz réactif de  $0,4 \text{ Pa.l.s}^{-1}$  correspondant à un  $\Delta P_{O_2}$  de 10 mPa. D'autre part, la synthèse de dioxyde de titane stœchiométrique peut, comme nous l'avons évoqué, s'envisager bien avant le passage en RPC (cf. **Fig.II.6**). Un gain de 60% environ est obtenu sur les vitesses de dépôt, passant de 0,62 (**Fig. II.8**) à  $1 \mu\text{m.h}^{-1}$ .

L'augmentation supplémentaire de la pression partielle d'oxygène après la formation du  $TiO_2$  transparent n'a d'effet, outre celui de diminuer les vitesses de dépôt, que d'augmenter la valeur de l'indice de réfraction  $n$ . Nous verrons ultérieurement que cette augmentation de l'indice provient tout simplement d'une modification structurale.

Ainsi, l'IOT apparaît comme une technique très efficace pour la détermination rapide in situ du débit critique d'oxygène autorisant la synthèse de dioxyde de titane stœchiométrique, en introduisant tout d'abord un flux important de gaz réactif puis en le diminuant jusqu'à l'obtention d'un film absorbant.

## II.2.4 – Conclusion

L'évolution de la nature des phases obtenues dans les films synthétisé par pulvérisation réactive a été abordée en fonction de leur composition en métalloïde. Seules trois phases distinctes apparaissent suivant la teneur en oxygène : une de type métallique ( $\alpha\text{Ti}$ ) et deux de type céramique ( $\gamma\text{TiO}$  et  $\text{TiO}_2$ ). Notons que le dioxyde de titane est susceptible de croître suivant différentes formes, qui seront décrites par la suite.

La transition entre deux états cristallins donnés se fait de manière progressive ce qui souligne l'avantage de travailler en conditions de pulvérisation stables (cf. Chap. I). Ceci laisse la possibilité d'obtenir l'ensemble des structures observées pour des teneurs en oxygène comprises entre 0 et 68 % d'oxygène. Un autre avantage est la possibilité de synthétiser du dioxyde de titane avant le passage en régime de pulvérisation de composé, donc avec des vitesses de croissance plus rapides. La méthode d'interférométrie optique en transmission permet, très rapidement, de déterminer le niveau de transparence d'un revêtement en cours de croissance, de façon à obtenir les conditions qui permettent la synthèse de  $\text{TiO}_2$  transparent avec les plus fortes vitesses de dépôt.

Dans la suite de cette étude, la phase hexagonale du titane ne sera pas étudiée au niveau de ses caractéristiques structurales. Seuls quelques aspects morphologiques seront abordés (§II.5), accompagnés d'une étude mécanique dans le chapitre suivant.

Les domaines  $\gamma\text{TiO}$  et  $\text{TiO}_2$  méritent tous deux une attention particulière. La première structure est intéressante dans la mesure où elle n'a été que très peu étudiée dans la littérature. D'autre part, ses similitudes avec le  $\text{TiN}$ , qui est un matériau très utilisé dans l'industrie (eg comme revêtement sur les outils de coupe), font qu'il est important d'approfondir les investigations, tant au niveau structural que mécanique.

En ce qui concerne le dioxyde de titane, ses caractéristiques intrinsèques et notamment ses propriétés optiques suscitent un intérêt sans cesse croissant. Il sera donc primordial de relier les paramètres expérimentaux et les propriétés des films de  $\text{TiO}_2$  à la structure obtenue, de manière à contrôler la croissance de tels revêtements suivant la forme structurale désirée.

## II.3 – ETUDE STRUCTURALE DES FILMS DE MONOXYDE DE TITANE

Les caractéristiques structurales de l'oxyde de titane proches de celles de son nitrure ont justifié l'intérêt que nous lui avons porté au cours de cette étude. En effet, les revêtements de TiN, souvent utilisés dans l'industrie comme couche résistante à l'abrasion, possèdent des propriétés mécaniques intéressantes, tant dans le cas de sollicitations statiques que dynamiques.

La partie précédente a montré que l'oxyde de titane cristallise sous la forme cubique à faces centrées, type NaCl. Nous verrons dans le chapitre suivant que  $\gamma$ TiO est le meilleur candidat du système titane - oxygène en vue d'applications mécaniques potentielles [10,11]. Ainsi, nous proposons d'étudier les évolutions de la composition des couches en fonction de paramètres expérimentaux tels que le débit de gaz réactif et la polarisation des substrats. Nous tenterons d'autre part de mettre en évidence les relations qui existent entre les propriétés structurales et l'état de contrainte interne des films.

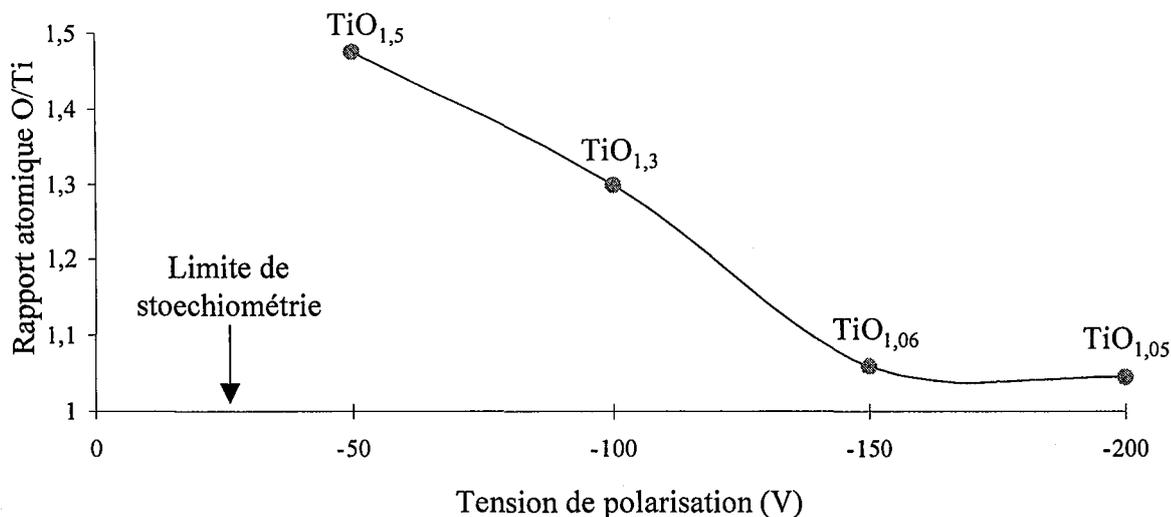
### II.3.1 – Intérêts du bombardement ionique

Une polarisation des substrats en cours de croissance présente des intérêts variés. Il est en effet possible d'obtenir des modifications microstructurales et des variations de l'état de contrainte interne des couches, ou encore de la concentration en défauts (lacunes, dislocations) [12,13], qui souvent, sont des phénomènes étroitement liés. Dans le cas présent le principal effet recherché est une variation de l'état de contraintes des films de  $\gamma$ TiO.

Les conditions d'élaborations adoptées sont résumées dans le **tableau II.1**.

**Tableau II.1** : Conditions expérimentales employées pour la synthèse de  $\gamma$ TiO.

Intensité (A)	0,8
Distance cible substrat ( $D_{cs}$ ) (mm)	80
Distance à l'axe du magnétron ( $D_m$ ) (mm)	15, 30 et 45
$P_{Ar}$ (Pa)	0,3
$P_{O_2}$ (Pa)	0,02 à 0,022
Polarisation (V)	-50 à -200



**Figure II.10 :** Evolution du rapport atomique O/Ti dans les revêtements en fonction de la tension de polarisation des échantillons, pour un débit d'oxygène donné de  $4 \text{ Pa.l.s}^{-1}$  ( $P_{O_2} = 0,02 \text{ Pa}$ ). Les mesures sont effectuées à une distance de 15 mm de l'axe du magnétron.

## II.3.2 – Etude de la composition des revêtements

### II.3.2.1 – Effets du bombardement

La composition des revêtements a, dans un premier temps, été étudiée en fonction de la polarisation des substrats pour un débit d'oxygène et une distance à l'axe du magnétron donnés. La **figure II.10** présente les résultats obtenus, à savoir l'évolution du rapport atomique O/Ti des revêtements en fonction de la tension de polarisation ( $V_b$ ) des échantillons. Ainsi, l'augmentation de la tension  $V_b$  de  $-50$  à  $-200 \text{ V}$  a pour effet de diminuer la teneur en oxygène des revêtements. Pour  $V_b$  la plus faible en valeur absolue, l'oxyde synthétisé est fortement sur-stœchiométrique et se présente sous la forme  $\text{TiO}_{1,5}$ . Le rapport O/Ti diminue ensuite linéairement pour se rapprocher d'une valeur sensiblement égale à 1 lorsque  $V_b = -150 \text{ V}$  ( $\text{TiO}_{1,05}$ ). Au-delà de cette tension critique, l'effet de la polarisation ne semble plus agir sur la composition.

Pour une distance  $D_m$  donnée, l'augmentation de la polarisation impose une hausse du bombardement ionique à la surface du film qui autorise la repulvérisation des atomes d'oxygène.

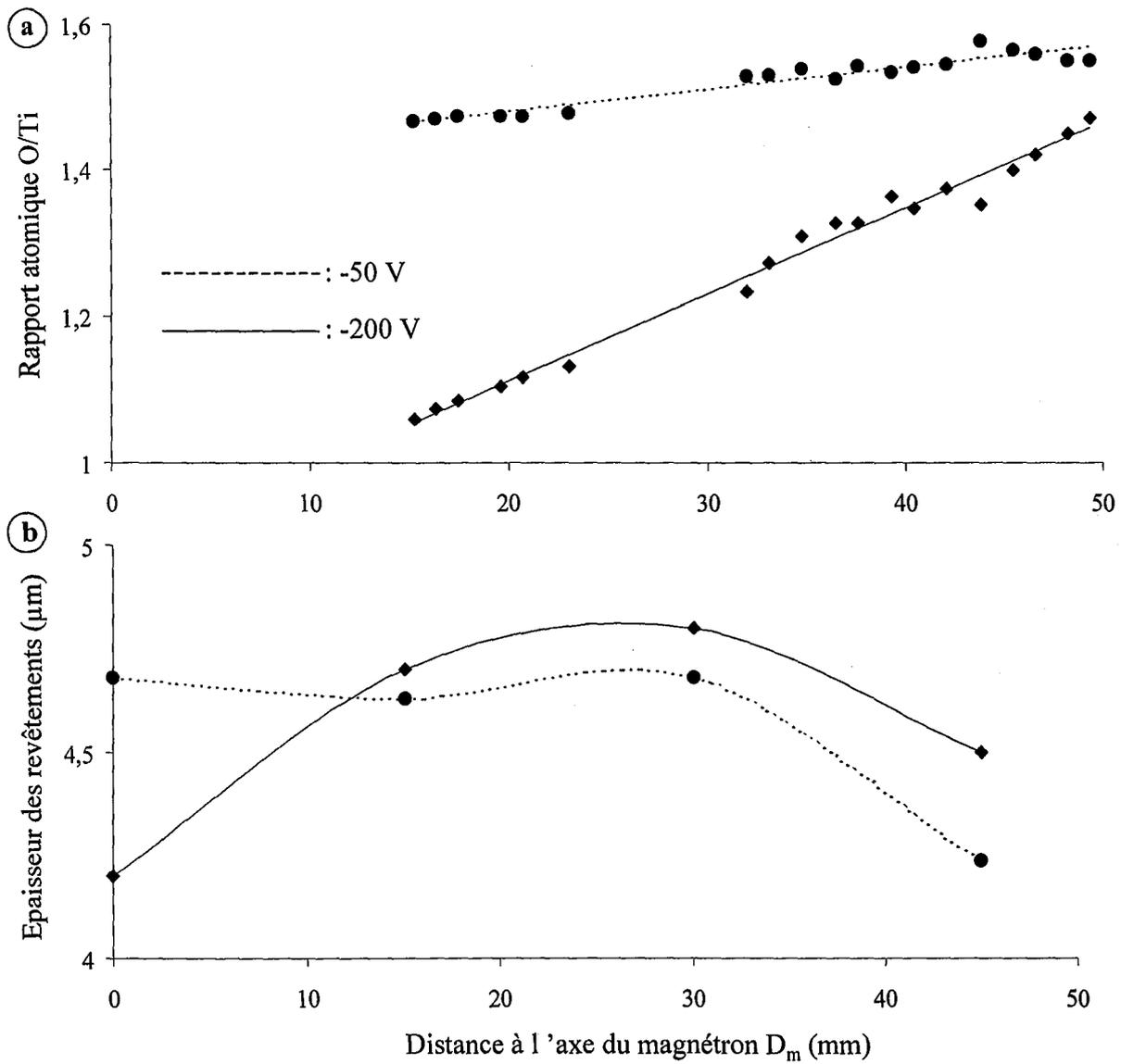
### II.3.2.2 – Influence de la distance à l'axe du magnétron

L'étude des variations de la composition des couches a été approfondie en fonction de la distance à l'axe du magnétron  $D_m$  pour deux valeurs extrêmes de tension (-50 et -200 V) (**Fig. II.11.a**). Une faible tension de polarisation de -50 V n'induit pas de forte variation de composition entre 15 et 50 mm. Parallèlement, l'épaisseur des revêtements ne chute que pour  $D_m > 30$  mm (**Fig. II.11.b**).

En revanche, le passage à une tension élevée de -200 V provoque l'apparition d'un gradient de concentration en oxygène. Ainsi, pour une distance  $D_m$  égale à 15mm, l'oxyde obtenu est parfaitement stœchiométrique mais devient fortement chargé en oxygène à 50 mm pour croître sous forme de  $TiO_{1,5}$ . Au-delà de 15 mm, l'évolution de l'épaisseur des revêtements est comparable à celle observée à faible tension. Toutefois, pour les zones les plus proches de l'axe du magnétron, elle chute fortement.

Les comportements observés sont le résultat d'une distribution hétérogène des ions autour du substrat, typiques de l'emploi d'un magnétron non équilibré qui soumet la zone centrale du porte-échantillons à un flux ionique autorisant la pulvérisation des atomes d'oxygène (**Fig. II.10 et II.11.a**) et, dans une moindre mesure, celle des atomes de titane (**Fig. II.11.b**) [13,14]. Cet effet est bien entendu accentué lorsque  $V_b$  augmente. Les zones externes, baignée dans un plasma moins dense, sont moins affectées par la polarisation des substrats. En conséquence, composition et épaisseur des films deviennent pratiquement indépendantes de la tension de polarisation appliquée.

Les variations de composition des revêtements en fonction de leur position sur le porte-échantillons ou de la polarisation est un problème qui peut être contourné par un ajustement judicieux du débit de gaz réactif et de la tension appliquée. Le **tableau II.2** rassemble quelques résultats obtenus et souligne l'importance du couplage entre les paramètres sur la composition d'une part et sur l'état de contrainte d'autre part. Enfin, remarquons la possibilité de synthétiser  $\gamma TiO_x$  avec  $x$  variant de 0,9 à 1,5.



**Figure II.11 :** Evolution (a) de la composition et (b) de l'épaisseur des revêtements en fonction de la distance à l'axe du magnétron. Le débit d'oxygène utilisé est de  $4 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ . Mise en évidence des effets de la polarisation pour des tensions de  $-50$  et  $-200 \text{ V}$ .

**Tableau II.2 :** Influence de la distance à l'axe du magnétron, du débit d'oxygène et de la tension de polarisation sur la composition des revêtements d'oxyde de titane et leur état de contrainte interne.

Revêtement	Distance à l'axe du magnétron (mm)	D <sub>O2</sub> (Pa.l.s <sup>-1</sup> )	Tension de polarisation (V <sub>b</sub> ) (V)	Composition (TiO <sub>x</sub> )	Contraintes internes (GPa)
A	15	4	-50	γTiO <sub>1,5</sub>	-0,9
B	30	3,7	-50	γTiO <sub>0,9</sub>	-0,9
C	45	4	-200	γTiO <sub>1,45</sub>	-2,7
D	15	4	-200	γTiO <sub>1,05</sub>	-3,5

### II.3.3 – Etude des variations structurales

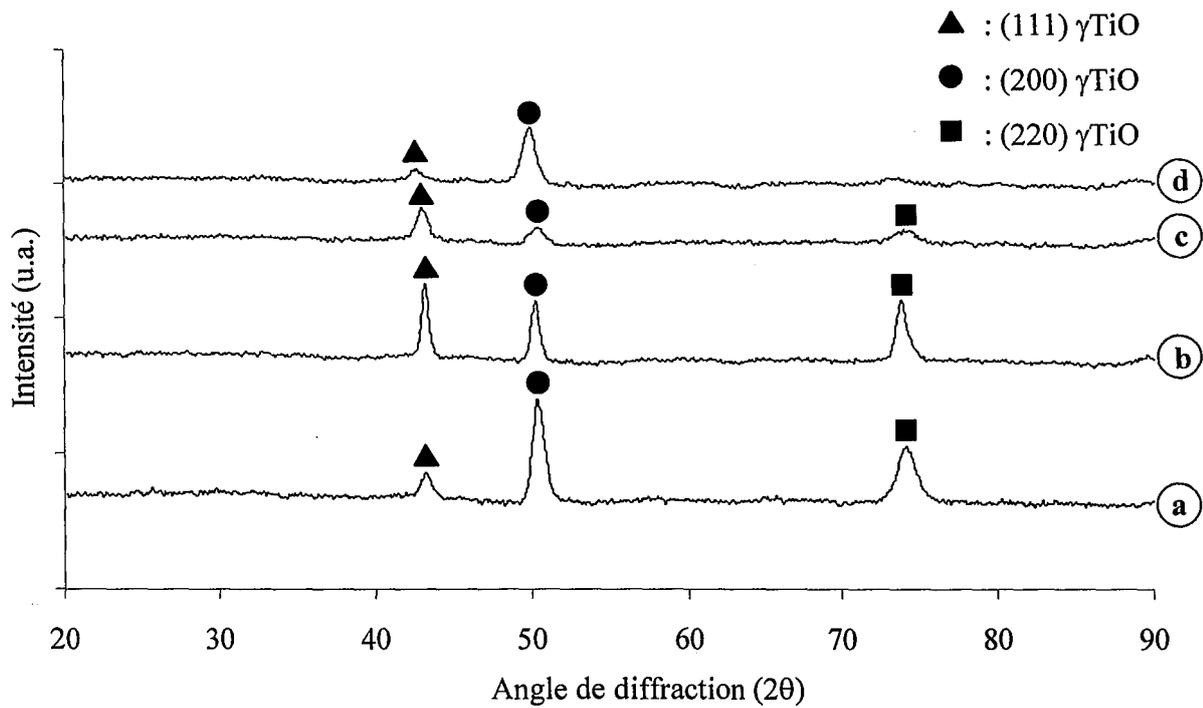
#### II.3.3.1 – Invariance de la structure C.F.C.

Quels que soient les niveaux de contraintes internes et la composition des couches de TiO<sub>x</sub>, aucune variation structurale n'a été observée. Les revêtements A à D dont les caractéristiques sont données dans le **tableau II.2**, cristallisent tous suivant la variété cubique à faces centrées de type γTiO (**Fig. II.12**). Toutefois, quelques différences sont discernables en fonction de l'état de contraintes internes et indépendamment de la composition :

- plus le taux de contraintes internes est important, plus les pics de diffraction sont étalés et peu intenses ce qui revient à dire que la cristallisation des revêtements semble s'affiner.

- l'augmentation des contraintes de compression s'accompagne également d'un décalage des pics de diffraction vers les petits angles, donc d'une augmentation du paramètre de la maille de la structure CFC.

- enfin, des effets de textures apparaissent probablement, mais ne peuvent en aucun cas faire l'objet de conclusions étant donné la méthode de diffraction des rayons X utilisée, à savoir en incidence fixe avec un détecteur courbe. Notons que la méthode de diffraction des rayons X en  $\theta$ - $2\theta$  (goniomètre à compteur) n'a pas été retenue. Etant donnée la faible épaisseur des revêtements, les pics relatifs aux substrats deviennent trop important devant γTiO et rendent les diffractogrammes inexploitable.



**Figure II.12 :** *Diffraction des rayons. Mise en évidence de la conservation de la structure C.F.C. quelles que soient les contraintes internes et la composition des couches.*  
**a)**  $TiO_{1,5}$  à  $-0,9$  GPa **b)**  $TiO_{0,9}$  à  $-0,9$  GPa **c)**  $TiO_{1,45}$  à  $-2,7$  GPa **d)**  $TiO_{1,05}$  à  $-3,5$  GPa.

### II.3.3.2 – Evolutions du paramètre de maille

L'évolution du paramètre de maille  $a$  des revêtements de  $\gamma\text{TiO}_x$  ( $x \approx 0,9$  et  $1,5$ ) est représentée sur la figure II.13 en fonction des contraintes intrinsèques. Le calcul de  $a$  est effectué d'après les pics de diffraction correspondant aux plans (111). Différentes observations peuvent être formulées :

- toutes les couches sous soumises à des contraintes de compression,
- l'évolution de  $a$  en fonction de l'état de contrainte des films peut être considérée comme linéaire et a déjà été observée dans le cadre de la synthèse de TiN par évaporation réactive [15].
- les paramètres de maille des films déposés sont grands par rapport aux valeurs de la littérature, données pour un matériau massif ( $a = 4,177 \text{ \AA}$  pour  $\gamma\text{TiO}$  stoechiométrique [16,17]) et ce, même pour des revêtements peu contraints et proches de la stoechiométrie.

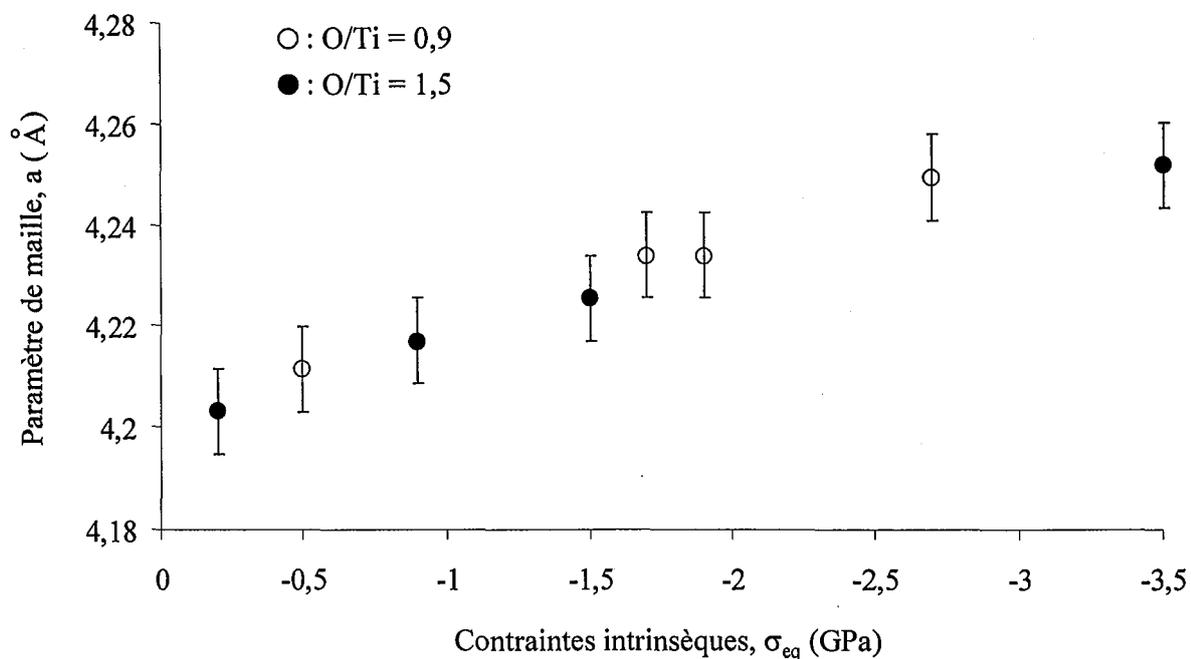


Figure II.13 : Evolution du paramètre de maille de  $\gamma\text{TiO}$  en fonction des contraintes intrinsèques pour deux films de composition fixée. Le paramètre  $a$  est calculé d'après la DRX suivant les plans (111). L'erreur commise est estimée à 0,2% environ.

A contrainte interne fixée (-2,7 GPa), l'effet de la composition en oxygène est donné dans le **tableau II.3**.

**Tableau II.3** : Evolution du paramètre de maille  $a$  (obtenus par les plans (111)) en fonction de la composition en oxygène pour trois revêtements de  $\gamma\text{TiO}$ . Le taux de contraintes internes s'élève à -2,7 GPa pour chaque film.

O/Ti	$a$ (Å)
1,23	4,231
1,36	4,224
1,45	4,207

L'augmentation de la teneur en oxygène provoque une diminution du paramètre cristallin. Ce type de résultat est souvent obtenu dans la littérature [18-21] dans le cas de la synthèse de nitrure de titane : les valeurs prises par  $a$  sont maximales autour de la stoechiométrie ( $\text{O/Ti} = 1$ ) et diminuent pour des films sur- et sous-stoechiométriques. Pour des revêtements sous-stoechiométriques, le paramètre de maille augmente suite au remplissage des sites octaédriques par l'oxygène pour atteindre un maximum lorsque  $\text{O/Ti} = 1$ . La décroissance observée lorsque ce rapport est supérieur à l'unité est la conséquence directe de fortes concentrations en défauts lacunaires dans le matériau [19-21].

### II.3.3.3 – Origine des écarts observés sur $a$

Des écarts importants existent entre les valeurs du paramètre cristallin données dans la littérature et celles des films synthétisés (de 0,4 à 1,6 % plus grands). Ces variations peuvent être les conséquences de différents phénomènes brièvement décrits ci-dessous et faisant tous appel à la notion de contraintes [15, 19, 20].

1 – Un des mécanismes potentiels à l'origine des augmentations de  $a$  est l'incorporation d'atomes étrangers dans la structure de  $\gamma\text{TiO}$ . De très fortes contraintes de compression sont souvent dues à la présence d'argon dans les films obtenus par pulvérisation [22], et s'accompagnent d'une modification du paramètre cristallin.

Le pourcentage d'argon contenu dans les revêtements a été estimé par microsonde de Castaing via l'utilisation d'un témoin en KCl. Une moyenne sur les pics du chlore et du

potassium permet d'estimer semi quantitativement la présence d'argon dans les couches. La **figure II.14** présente les résultats obtenus en fonction de la polarisation (-50, -100 et -200 V) sur trois films de  $\gamma\text{TiO}_x$ . Les valeurs du rapport atomique O/Ti et du paramètre de maille sont également représentées. L'augmentation de la tension  $V_b$  s'accompagne d'une hausse de la quantité résiduelle d'argon et de  $a$  alors que, comme nous l'avons montré précédemment, la quantité d'oxygène diminue. La contribution de l'argon quant à l'expansion volumique de la maille de  $\gamma\text{TiO}$  semble donc jouer un rôle non négligeable.

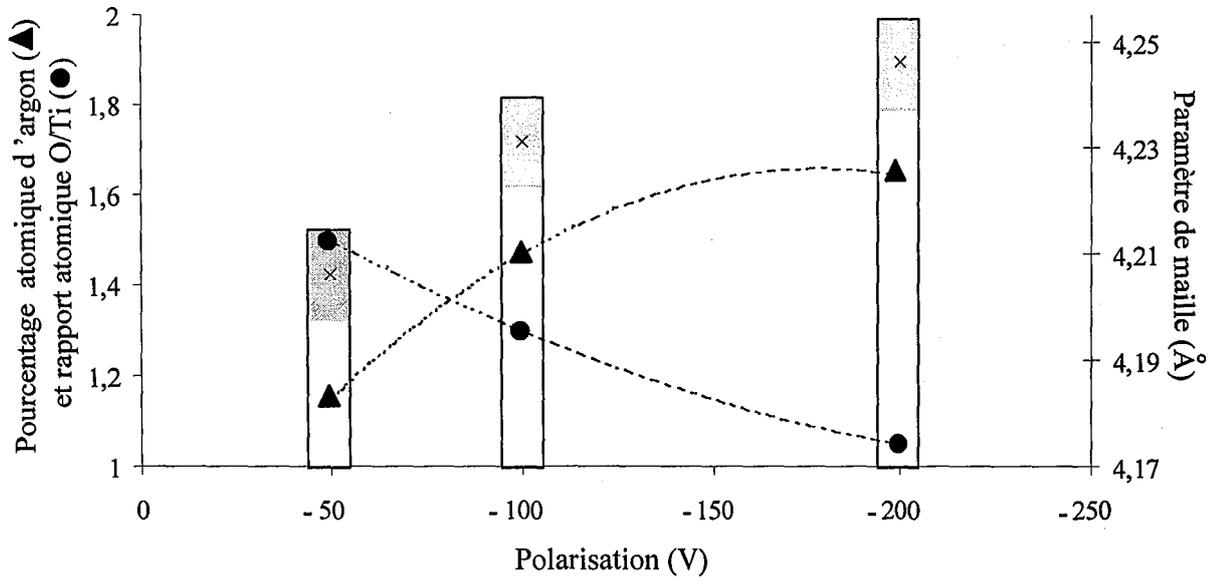
En outre, et compte tenu des teneurs importantes en oxygène dans les films de  $\gamma\text{TiO}_x$  ( $x > 1$ ), l'incorporation de cet élément dans les sites tétraédriques de la structure C.F.C. pourrait être une autre source d'expansion de la maille. Cette possibilité peut toutefois être rejetée si l'on considère le **tableau II.3** qui montre une diminution de  $a$  lorsque la concentration en oxygène augmente.

2 – Le fait d'appliquer un bombardement ionique pendant la phase de synthèse impose une augmentation de la température des substrats, et ce d'autant plus que la tension de polarisation est élevée. La différence entre les coefficients de dilatation thermique du substrat en acier et de  $\gamma\text{TiO}$  (respectivement de l'ordre de  $10^{-5}$  et  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) peut être la source d'apparitions de contraintes générées par déformations différentielles entre les deux matériaux, les répercussions directes s'effectuant sur les valeurs du paramètre de maille du revêtement. D'après [15], la contribution thermique serait prépondérante ; elle n'a toutefois pas été prise en compte au cours de cette étude.

3 – Enfin, une forte densité de joints de grains, donc une faible taille de grains, peut également générer des contraintes internes dans les matériaux. Dans la mesure où, à basse température, la naissance et la mobilité des dislocations est faible, ces contraintes sont susceptibles de provoquer une expansion de la maille cristalline [20].

Dans notre cas, le fait d'augmenter la tension négative de  $V_b = -50$  à  $-200\text{V}$  provoque une augmentation de la densité de courant mesurée sur le porte échantillon de 0,35 à 0,45  $\text{mA.cm}^{-2}$ . Par conséquent non seulement l'énergie, mais également le flux d'ions venant bombarder la surface des films pendant leur croissance augmentent. Ainsi, le nombre de défauts générés en surface peut devenir plus important, ce qui, en général, a pour effet de multiplier les sites de germination et donc de diminuer la taille de grains. D'autre part, une intensification du bombardement ionique se traduit également par une repulvérisation des

adatoms, donc par une réduction de leur temps de séjour en surface menant de nouveau à une chute de la taille de grains.



**Figure II.14 :** Evolution du pourcentage atomique d'argon et du rapport atomique O/Ti pour trois films de  $\gamma$ TiO synthétisés à des tensions de polarisation de -50, -100 et -200 V. Evolution correspondante du paramètre de maille. Le niveau de contrainte interne des revêtements s'élève à -0,9 ; -1,9 et -3,5 GPa pour les tensions de polarisation de -50, -100 et -200 V respectivement.

### II.3.4 - Conclusion

Le but de cette partie était de mettre en évidence les effets d'un bombardement ionique sur les propriétés structurales des films de  $\gamma\text{TiO}$ .

Nous avons montré, bien qu'aucune évolution structurale n'ait été observée, que l'emploi d'un magnétron déséquilibré induit des variations de composition en fonction de la position radiale sur le porte-échantillon. Le contrôle de la teneur en oxygène des revêtements devient complexe puisque, pour une pression partielle de gaz réactif donnée, le bombardement ionique induit des phénomènes de repulvérisation d'autant plus importants que l'on se rapproche de l'axe du magnétron. Par conséquent, la synthèse de couches, pour un état de contrainte interne et une composition donnés doit s'effectuer par un ajustement simultané de la tension de polarisation  $V_b$  et de la pression partielle d'oxygène.

Le taux de contraintes internes de compression dans les revêtements évolue linéairement avec le paramètre de maille, sachant toutefois que la concentration en oxygène joue également un rôle non négligeable sur les variation de  $a$ , mais dans une moindre mesure.

Enfin, les valeurs du paramètre de maille  $a$  sensiblement plus élevées que celles attendues peuvent avoir plusieurs origines, notamment la présence d'argon, des dilatations différentielles entre le film et le substrat ou encore une densité de joints de grains importante. Seules quelques tendances ont pu être observées concernant l'argon.

## II.4 – ETUDE DES CONDITIONS D'ELABORATION ET DES PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTIQUES DE FILMS DE TiO<sub>2</sub>

Les propriétés intrinsèques du dioxyde de titane (**cf. Chap. I**) justifient très souvent l'intérêt qui lui est porté dans le cadre des traitements de surface. Un tel matériau sous forme de films minces trouve très souvent des applications dans les domaines de l'optique ou de la micro-électronique [23-25].

La première partie de ce chapitre a montré que le dioxyde de titane existe sur un domaine de composition nettement plus restreint que  $\gamma$ TiO. Néanmoins, la possibilité de synthétiser différentes phases de TiO<sub>2</sub> existe. La variété synthétisée déterminera les propriétés du film et donc sa fonctionnalité future. La maîtrise du procédé de pulvérisation et la compréhension des mécanismes de croissance des couches est donc primordiale.

C'est pourquoi, dans cette partie, nous proposons d'établir, dans un premier temps des relations entre les conditions d'élaboration et la structure des revêtements de dioxyde de titane. Une fois les paramètres d'élaboration maîtrisés, l'utilisation de la méthode d'interférométrie optique en transmission sera utilisée afin d'observer des variations de propriétés optiques en fonction de la structure et de la morphologie des couches, mais également dans le but de suivre qualitativement la croissance de films de TiO<sub>2</sub> transparents. Enfin, une application potentielle des revêtements de TiO<sub>2</sub> sera proposée pour terminer cette étude.

### II.4.1 – Influence des conditions d'élaboration sur la structure des films de dioxyde de titane

Le procédé de pulvérisation à notre disposition autorise la croissance de trois variétés distinctes de TiO<sub>2</sub> [26], à savoir l'amorphe, l'anatase et le rutile. Sachant que les propriétés finales des films sont fonction de la variété allotropique obtenue, il est important d'en maîtriser les conditions de croissance.

#### II.4.1.1 – Influence de la position des substrats

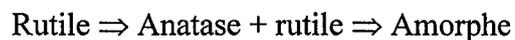
Les variations de l'état structural des revêtements de dioxyde de titane en fonction de la distance cible – substrat ( $D_{c-s}$ ) ont été examinées pour deux intervalles de séparation de 50

et 80 mm, les autres paramètres étant maintenus constants et les épaisseurs des revêtements comparables.

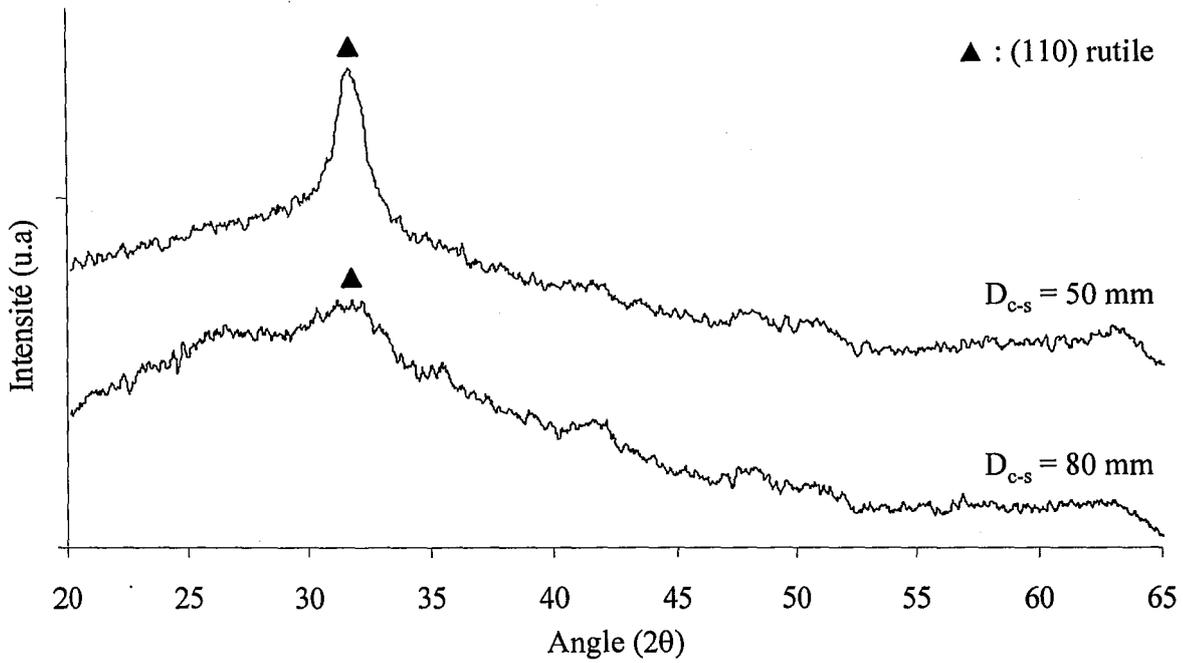
La **figure II.15** représente les diffractogrammes obtenus sur substrats en verre dans l'axe du magnétron. Pour une faible distance cible – substrat (50mm), le diffractogramme ne révèle que la présence de la phase rutile. En revanche, et conformément aux observations d'Okimura al.[27], lorsque la distance augmente de 50 à 80 mm le film obtenu est presque amorphe. Le fait de diminuer cette distance permet aux atomes pulvérisés d'atteindre le substrat en ayant subi un minimum de collisions pendant leur trajet et donc de conserver un maximum d'énergie. Ceci contribue donc à accroître leur diffusion superficielle et favorise la cristallisation des revêtements, et plus particulièrement celle du rutile [28]. Notons aussi que des effets thermiques peuvent également apparaître et seront évoqués par la suite.

Dans la même optique, les variations de l'état structural des revêtements de dioxyde de titane ont été étudiées par DRX en fonction de la distance à l'axe du magnétron (**Fig. II.16.a**). La **figure II.17** illustre les résultats obtenus pour quatre distances différentes (0, 15, 30 et 45 mm). Pour les positions les plus proches de l'axe (0 et 15mm), seul le rutile apparaît avec toutefois une cristallisation plus fine dans l'axe du magnétron. A 30 mm, un mélange anatase – rutile est présent, pour devenir totalement amorphe à 45 mm.

L'évolution radiale de la structure lorsqu'on s'éloigne de l'axe du magnétron est donc la suivante :

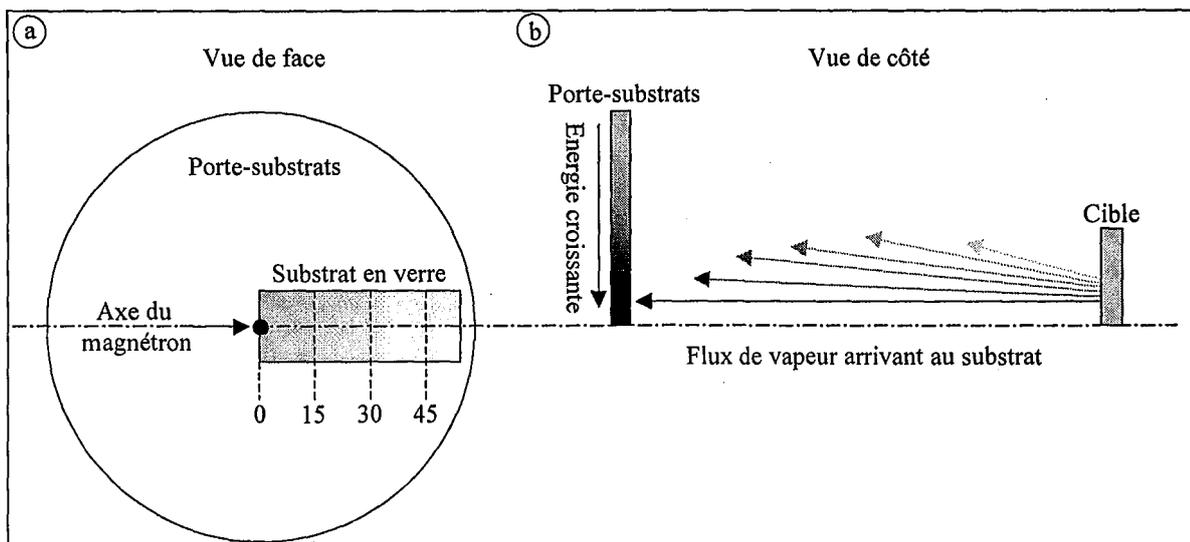


Là encore, le rutile semble cristalliser préférentiellement aux endroits où l'énergie des espèces pulvérisées est la plus importante, en l'occurrence pour des distances inférieures à 15 mm. Par ailleurs, dans ce domaine, la vapeur atteint le substrat avec une incidence proche de la normale ce qui est également favorable d'un point de vue énergétique (**Fig. II.16.b**). Enfin, soulignons également que l'emploi d'un magnétron déséquilibré, qui étend son plasma jusqu'au centre du porte-échantillon, est encore un facteur favorisant le bombardement énergétique des échantillons.



**Figure II.15 :** Diffractogrammes des rayons X pour des revêtements de dioxyde de titane déposés sur substrats en verre à deux distance cible – substrat différentes de 50 et 80 mm, donnant lieu à des films d'épaisseur 0,6 et 0,54  $\mu\text{m}$ , respectivement. L'analyse est effectuée dans l'axe du magnétron.

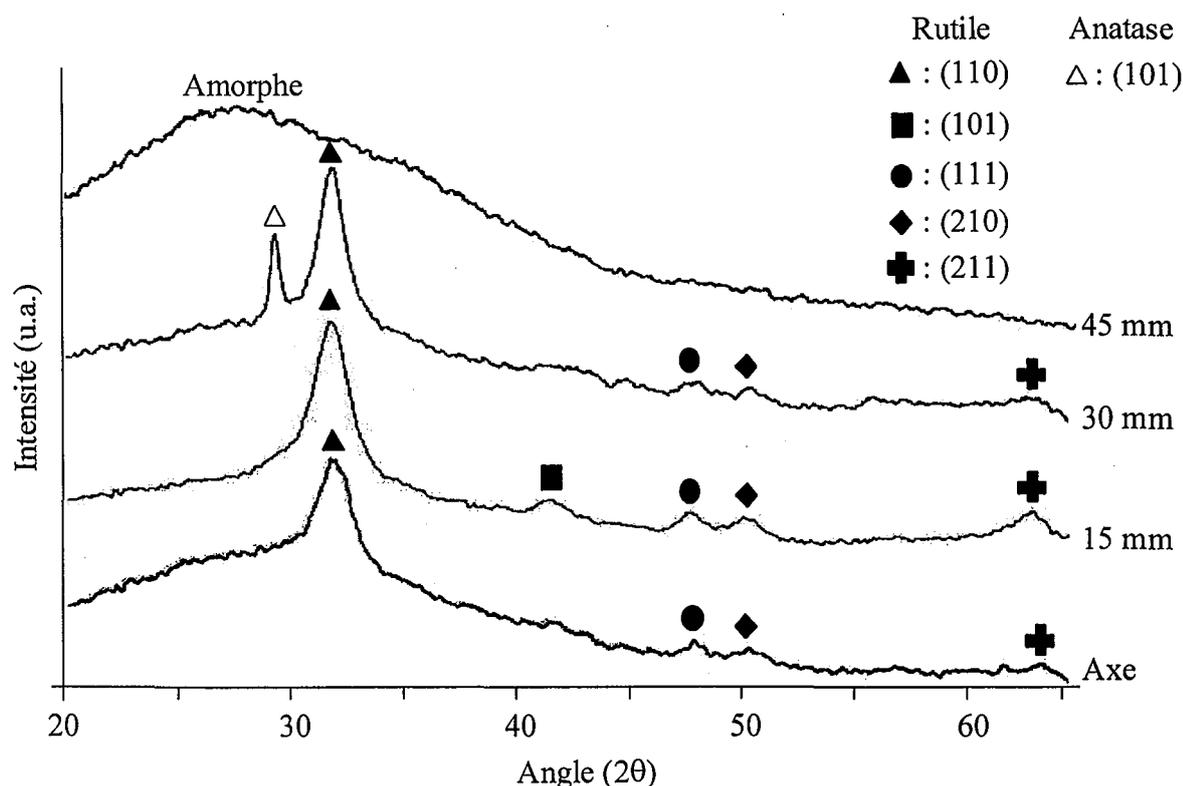
Données expérimentales :  $D_{Ar} = 50 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ,  $D_{O_2} = 11,5 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ,  $P_{O_2} = 0,11 \text{ Pa}$ ,  $I = 0,75 \text{ A}$ .



**Figure II.16 :** Représentation schématique :

a) du porte-substrats et des points de mesures effectués sur le revêtement

b) de la répartition énergétique des espèces arrivant sur le substrat.



**Figure II.17 :** *Diffractogrammes des rayons X obtenus sur des films de dioxyde de titane déposés sur un substrat en verre. Mise en évidence de l'influence de la position du substrat pour 4 distances différentes : dans l'axe du magnétron, puis à 15, 30 et 45 mm.*

*Données expérimentales :  $D_{c-s} = 70 \text{ mm}$ ,  $D_{Ar} = 25 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ,  $D_{O_2} = 11,5 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ,  $P_{tot} = 0,4 \text{ Pa}$ ,  $I = 1,5 \text{ A}$ .*

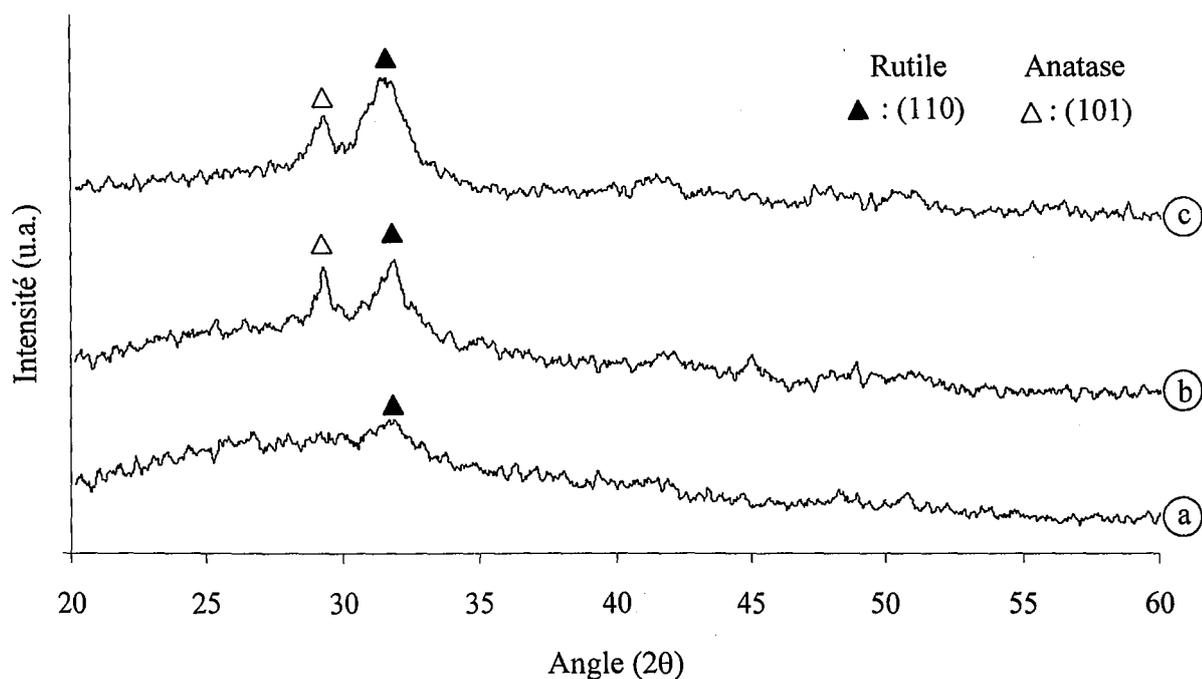
Suivant le même principe, il est évident que toute augmentation de la pression de travail dans l'enceinte jouera un rôle sur la structure des films obtenus. Plus elle sera élevée, plus le libre parcours moyen des particules sera faible, donnant lieu à une diminution de l'énergie avec laquelle elles viendront se condenser à la surface des substrats. Ainsi, le passage d'une faible pression de travail à une plus importante provoque la synthèse de  $\text{TiO}_2$  sous forme de rutile puis d'anatase et enfin d'amorphe, respectivement. Les effets de la pression totale de travail sont donc similaires à ceux de la position des substrats. Nous ne développerons pas ces aspects en détails puisque la littérature est déjà très complète sur ce sujet [27, 29-31].



#### II.4.1.2 – Nature et concentration des espèces gazeuses

Afin de mettre en évidence l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la structure des dépôts de dioxyde de titane, plusieurs essais ont été réalisés à débits d'oxygène variables (de 11,5 à 15 Pa.l.s<sup>-1</sup>). La **figure II.18** représente les résultats obtenus par DRX sur trois revêtements synthétisés à P<sub>O2</sub> variables. Notons que l'épaisseur de ces trois revêtements est du même ordre de grandeur (entre 0,5 et 0,6 μm). Nous verrons ultérieurement l'influence de cette épaisseur sur la cristallisation des couches.

Ainsi, pour le débit d'oxygène le plus faible (**Fig II.18.a**), la couche déposée est très mal cristallisée, voire amorphe. Par ailleurs, une augmentation progressive de la quantité d'oxygène dans l'enceinte provoque l'apparition d'un mélange anatase + rutile ; la fraction de rutile devenant de plus en plus importante (**Fig. II.18.b et c**). L'augmentation du débit d'oxygène, donc de sa pression partielle, favorise la cristallisation des couches et la germination du rutile devant celle de l'anatase. Les tendances observées peuvent être expliquées en prenant en compte la contribution des espèces réfléchies sur la cible et frappant le substrat avec des énergies appréciables [30]. Le fait d'augmenter P<sub>O2</sub> provoque une intensification du phénomène de réflexion des espèces au niveau de la cathode qui transmettent une énergie non négligeable aux adatoms du substrat et, par voie de fait, favorise la germination du rutile. Cette intensification du phénomène de réflexion proviendrait du rapport des masses molaires  $\frac{M_c}{M_g}$  [2] du matériau à pulvériser (M<sub>c</sub> = 48 pour le titane) à celui de l'espèce gazeuse (M<sub>g</sub> = 16x + 40(1-x) dans un mélange argon – oxygène où x et (1-x) sont les concentrations molaires (pressions partielles) en oxygène et en argon respectivement). Une hausse de ce rapport conduit à un accroissement du flux d'espèces gazeuses réfléchies et de leur énergie.



**Figure II.18 :** *Diffractogrammes des rayons X pour des revêtements de dioxyde de titane synthétisés sur verre à 20 mm de l'axe du magnétron. Mise en évidence de l'influence de la quantité d'oxygène présente dans le plasma.  $D_{c-s} = 50$  mm,  $D_{Ar} = 50$  Pa.l.s<sup>-1</sup>,  $I = 0,75$  A.*

**a)**  $D_{O_2} = 11,5$  Pa.l.s<sup>-1</sup>,  $P_{O_2} = 0,11$  Pa, **b)**  $D_{O_2} = 13,3$  Pa.l.s<sup>-1</sup>,  $P_{O_2} = 0,125$  Pa, **c)**  $D_{O_2} = 15$  Pa.l.s<sup>-1</sup>,  $P_{tot} = 0,14$  Pa.

#### II.4.1.3 – Polarisation des échantillons

Le bombardement des films en cours de croissance a été effectué de manière classique, par polarisation continue négative des échantillons. Le dioxyde de titane étant un matériau isolant, les substrats choisis sont en acier plutôt qu'en verre dans le but de favoriser l'élimination des charges en surface et obtenir un meilleur rendement du bombardement ionique. Il faut toutefois noter que l'efficacité de polarisation diminue au fur et à mesure que l'épaisseur du film isolant augmente.

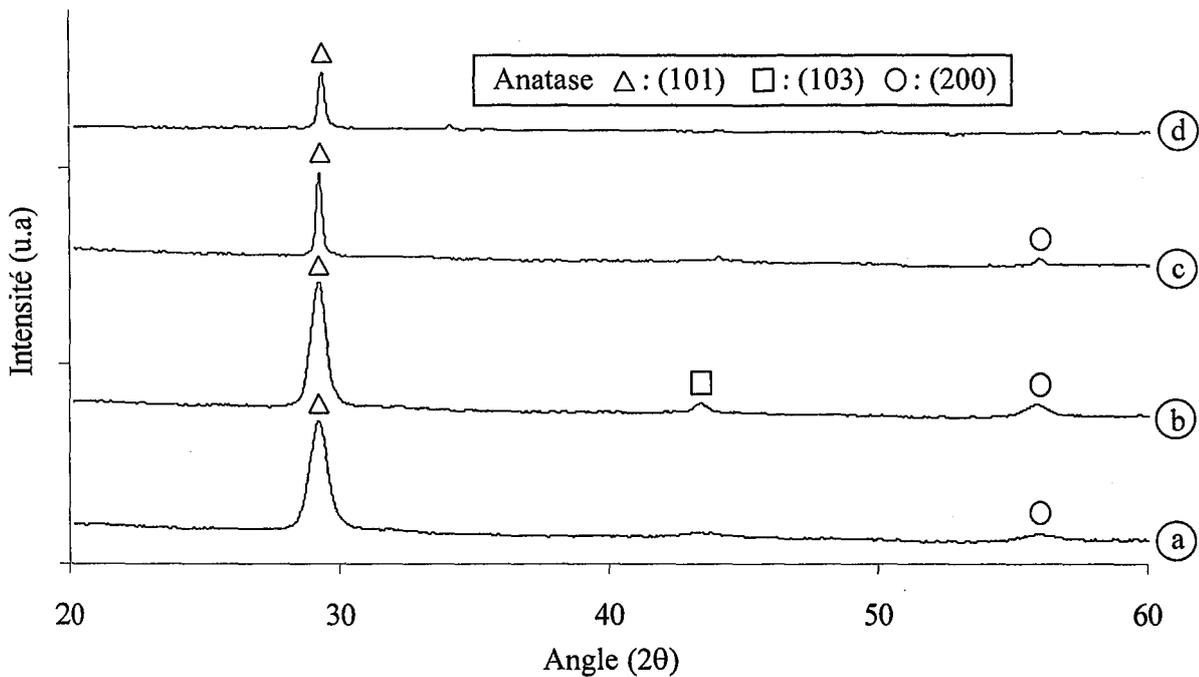
Les **figures II.19** et **II.20** représentent les évolutions structurales obtenues par DRX en fonction de la distance à l'axe du magnétron, respectivement sans et avec polarisation (-50V) des échantillons.

Sans polarisation (**Fig. II.19**), seule l'anatase est détectée avec un affinement des pics lorsque la distance à l'axe du magnétron augmente, ce qui traduit une augmentation de la taille des grains. Pour une tension continue de -50V (**Fig. II.20**), c'est le rutile qui apparaît dans les zones centrales, pour être mélangé à l'anatase lorsque la distance radiale  $D_m$  augmente. En outre, les pics de diffraction relatifs au rutile sont larges, laissant supposer que les grains sont plus fins que ceux de l'anatase [30]. Ces observations sont conformes à celles qui ont été faites précédemment ainsi que celles contenues dans la littérature concernant des revêtements réalisés par technique d'évaporation par arc [32] : l'application d'une tension de polarisation négative provoque une augmentation de l'énergie des particules incidentes à la surface des substrats et autorise la synthèse de rutile.

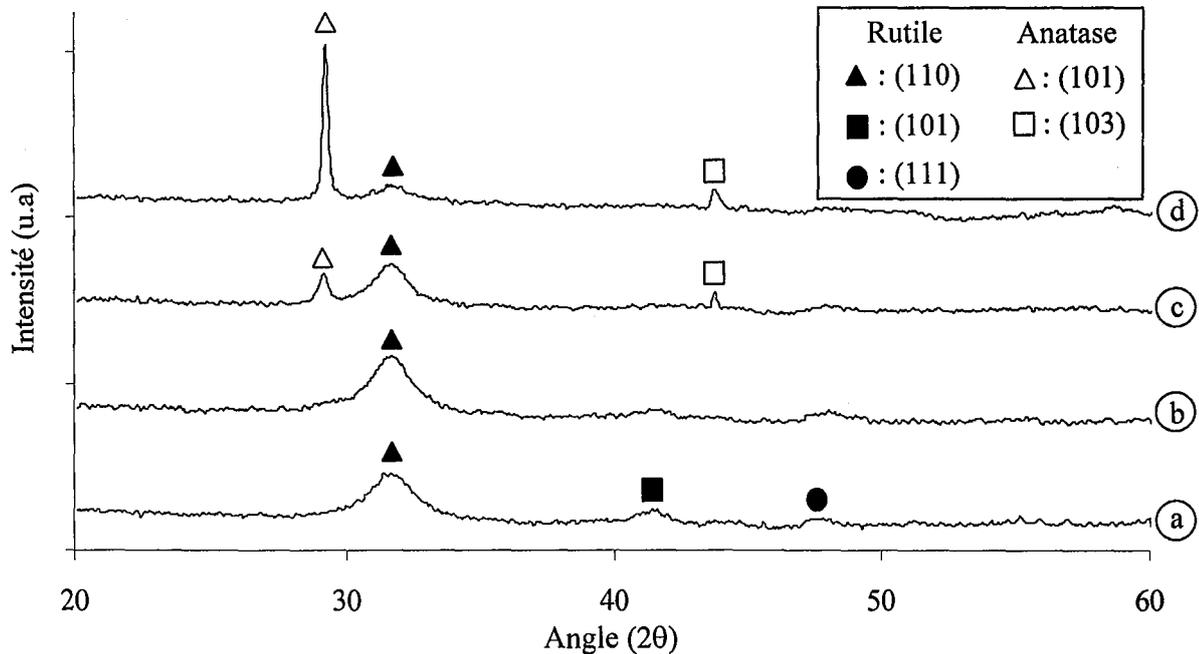
L'évolution structurale des revêtements en fonction des contraintes internes est représentée sur la **figure II.21**. Les couches, soumises à des contraintes de compression, sont, aux erreurs de mesures près essentiellement constituées :

- d'anatase entre 0 et -1 GPa,
- d'un mélange anatase – rutile entre -1 et -2 GPa,
- de rutile au delà de -2 GPa.

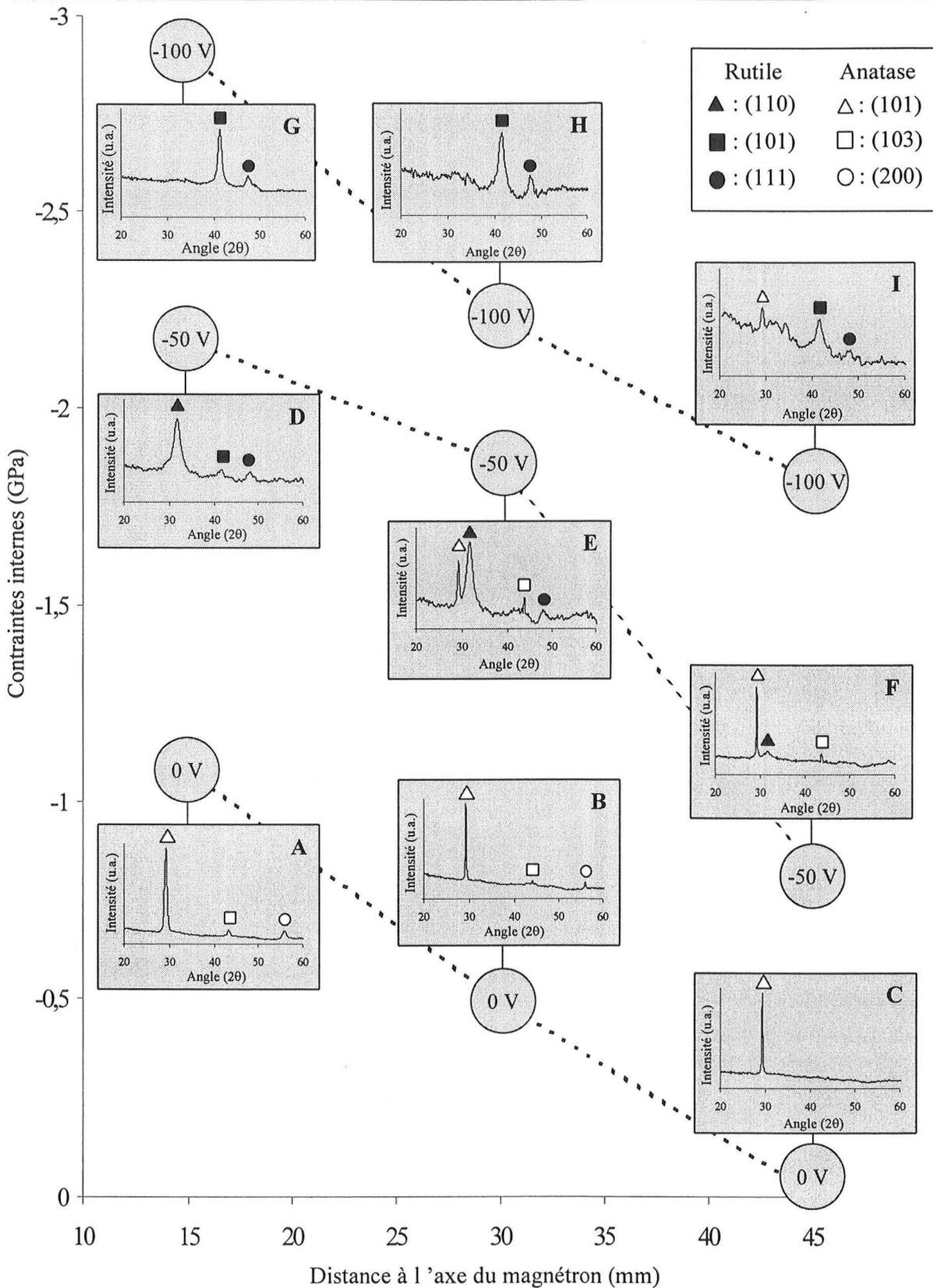
Ce type de variations structurales en fonction de l'état de contraintes internes est conforme à celle observée par Bendavid et al. [32]. Etant données la distance cible substrat importante et la faible intensité appliquée à la cible, les revêtements croissent à faible température (< 100°C). Les contraintes présentes dans les films résulteraient donc principalement de leur bombardement ionique des films.



**Figure II.19 :** Diffractogrammes des rayons X pour des revêtements de dioxyde de titane synthétisés sur acier doux (0,8%C) sans polarisation. De 0 à 45 mm, l'épaisseur des films varie de 3,7 à 3,2  $\mu\text{m}$ .  $D_{c-s} = 80 \text{ mm}$ ,  $D_{Ar} = 50 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ,  $D_{O_2} = 8,3 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ,  $I = 0,8 \text{ A}$ .  
**a)** au centre **b)**  $D_m = 15 \text{ mm}$ , **c)**  $D_m = 30 \text{ mm}$ , **d)**  $D_m = 45 \text{ mm}$ .



**Figure II.20 :** Diffractogrammes des rayons X pour des revêtements de dioxyde de titane synthétisés sur acier doux (0,8%C), polarisés à -50V. Entre 0 et 45mm, l'épaisseur des films varie de 2,9 à 2,2  $\mu\text{m}$ , respectivement.  $D_{c-s} = 80 \text{ mm}$ ,  $D_{Ar} = 50 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ,  $D_{O_2} = 8,3 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ,  $I = 0,8 \text{ A}$ . **a)** au centre **b)**  $D_m = 15 \text{ mm}$ , **c)**  $D_m = 30 \text{ mm}$ , **d)**  $D_m = 45 \text{ mm}$ .



**Figure II.21 :** Evolution de l'intensité des contraintes internes dans des films de  $TiO_2$  en fonction de la distance à l'axe du magnétron, pour trois tensions de polarisation (0, -50 et -100V). Evolution structurale en fonction de l'intensité des contraintes de compression.

$D_{c-s} = 80 \text{ mm}$ ,  $D_{Ar} = 50 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ,  $D_{O_2} = 8,3 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ,  $I = 0,8 \text{ A}$ .

## II.4.2 – Relations structure – propriétés optiques

Comme nous l'avons déjà évoqué auparavant, le dioxyde de titane vient très souvent en complément d'autres revêtements dans des applications optiques tels que des couches anti-réflexion, filtres interférentiels, etc ... Dans cette partie, il est question d'utiliser une des caractéristiques optiques du  $\text{TiO}_2$ , la transmittance, afin d'étudier les variations structurales des films. Dans ce but, la méthode employée est l'IOT (décrite au chapitre précédent et valable pour un film monocouche) puisqu'elle autorise, via l'enregistrement en temps réel de la transmittance du couple film – substrat, la détermination des indices optiques de la couche obtenue [33,34].

Dans la mesure où l'apparition d'une phase donnée semble maîtrisée du point de vue des conditions expérimentales, nous proposons ici, par l'intermédiaire de la technique IOT et de la DRX, de suivre l'évolution des propriétés optiques des revêtements en fonction de leurs propriétés structurales. Il est important de souligner que notre but n'est pas ici de déterminer les indices optiques des revêtements de manière absolue, mais de comparer ces valeurs de manière relative pour des couches diverses afin d'en tirer des informations quant à l'évolution structurale. L'IOT s'impose alors plus comme un moyen d'investigation que comme une méthode proprement dite de caractérisation des films.

Sachant que les paramètres provoquant la modification des propriétés optiques sont nombreux, seuls quelques uns d'entre eux seront étudiés dans le but de valider la méthode utilisée, mais aussi d'envisager son développement.

Enfin, nous noterons que l'ensemble des traitements sont effectués après une mise à l'équilibre du système de pulvérisation, comprise entre 60 et 90 minutes selon les cas.

#### II.4.2.1 – Influence de la structure des revêtements

La **figure II.22.a** présente l'évolution des propriétés optiques de quatre revêtements de dioxyde de titane transparents, déposés dans des conditions telles que l'énergie moyenne des particules incidentes à la surface des échantillons provoque l'apparition de différentes structures (**Fig. II.22.b**). Cette énergie moyenne est augmentée, lorsqu'on passe des films D à A, soit par une diminution de la distance cible – substrat ou de la pression de travail, soit par une augmentation du courant de la décharge.

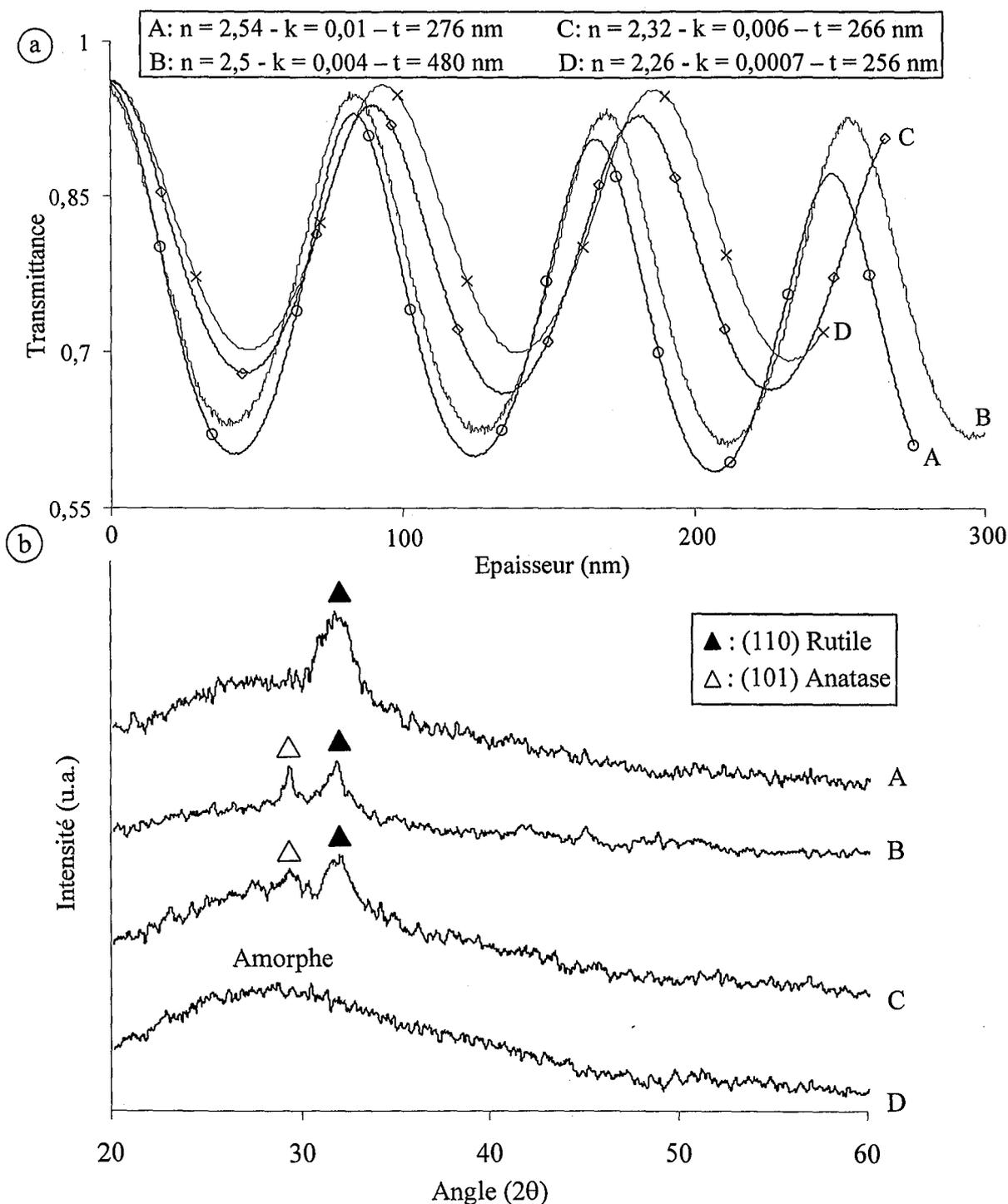
Ainsi, les courbes de transmittance montrent :

- une amplitude d'oscillation importante et une faible atténuation du signal en fonction de l'épaisseur des revêtements, ce qui confirme la présence de films de dioxyde de titane stœchiométriques faiblement absorbants,
- que plus l'amplitude d'oscillation (qui est en première approximation proportionnelle à l'indice de réfraction  $n$ ) est faible, plus l'atténuation du signal, et donc le coefficient d'extinction  $k$ , est faible.

Un film amorphe (D :  $n_{419,8} = 2,26$ ) pour les conditions énergétiques les plus défavorables, se transforme en un mélange anatase - rutile faiblement (C :  $n_{419,8} = 2,32$ ) puis bien cristallisé (B :  $n_{419,8} = 2,5$ ) lorsque l'énergie moyenne des particules bombardant le substrat augmente. Enfin pour les valeurs énergétiques les plus fortes, seul le rutile apparaît (A :  $n_{419,8} = 2,54$ ).

Ainsi, en comparant les données optiques et structurales, une relation claire s'établit entre la structure du dioxyde de titane et l'indice de réfraction. Plus la cristallisation et la proportion de rutile contenues dans les films sont importantes, plus l'indice de réfraction est élevé. Ces résultats sont en accord avec la littérature et ne sont pas surprenants si l'on considère que le passage d'une structure amorphe à anatase puis rutile augmente fortement l'indice de réfraction suite aux caractéristiques intrinsèques de chaque variété [32, 35-37].

Notons également que les résultats sur les indices de réfraction par l'IOT sont comparables à ceux obtenus par des méthodes ex situ chez N. Martin & al. (**Tableau II.4**) [35].



**Figure II.22 :** Propriétés optiques de quatre revêtements en fonction de la variété de  $\text{TiO}_2$ .

**a)** Evolution de la transmittance ( $\lambda = 419,8$  nm) en fonction de l'épaisseur.

**b)** Mise en évidence de l'évolution structurale par DRX.

Conditions expérimentales adoptées pour le revêtement :

A:  $I=1,2$  A,  $P_{tot}=0,48$  Pa,  $D_{cs}=60$  mm,  $D_m=0$  mm - B:  $I=0,75$  A,  $P_{to} =0,26$  Pa,  $D_{cs}=50$  mm,  $D_m=25$  mm, C:  $I=1,2$  A,  $P_{tot}=0,48$  Pa,  $D_{cs}=60$  mm,  $D_m=25$  mm - D:  $I=1,2$  A,  $P_{tot}=0,41$  Pa,  $D_{cs}=70$  mm,  $D_m=25$  mm.

**Tableau II.4 :** Indice de réfraction en fonction de la structure de films de dioxyde de titane obtenus à partir de spectres de transmission UV [35].

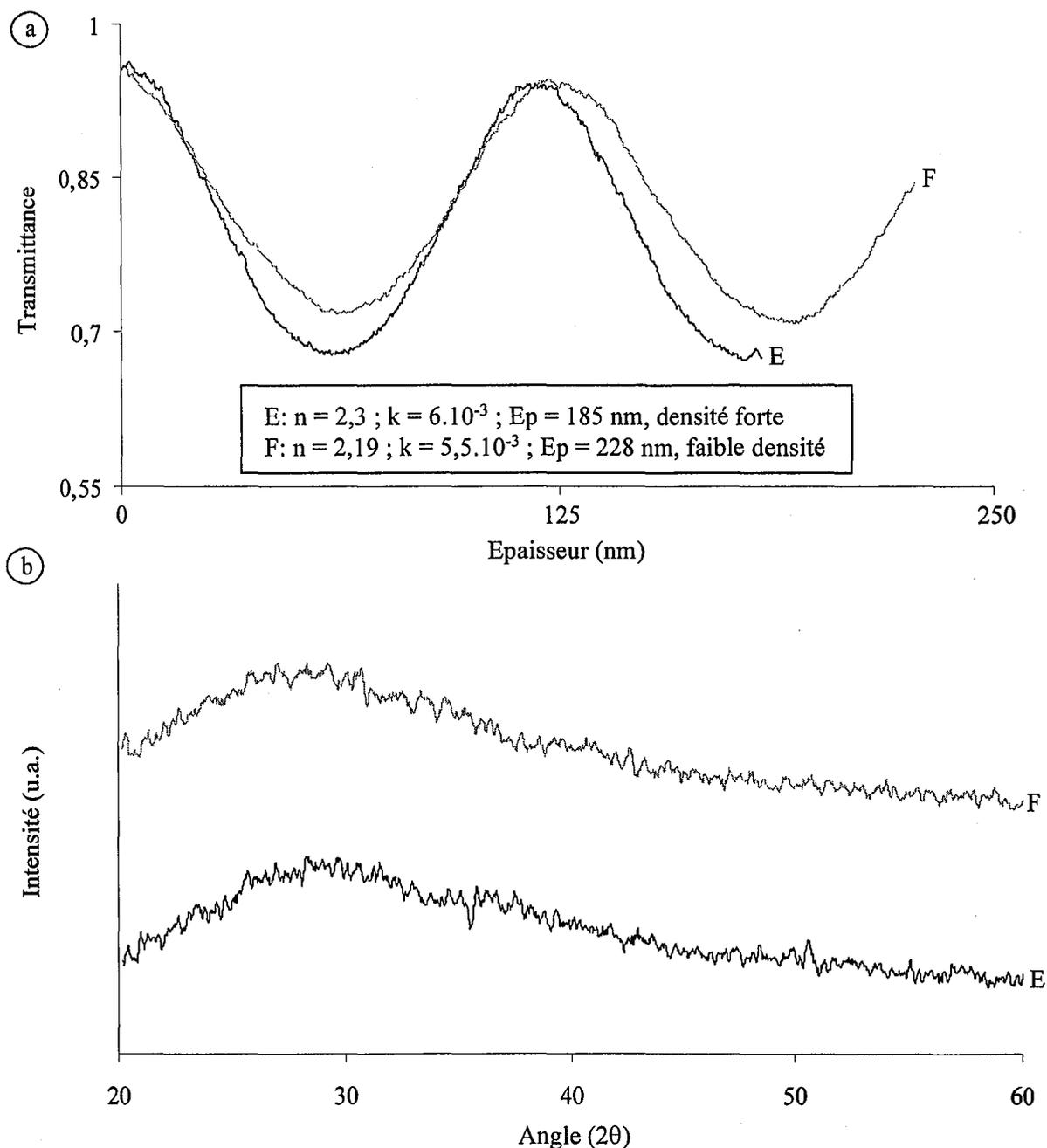
Structure	Indice de réfraction $n$ ( $\lambda = 420$ nm)
Amorphe	2,18
Amorphe + anatase	2,37
Anatase + rutile	2,45

#### II.4.2.2 – Influence de la densité des revêtements

Pour un état structural donné, il est évident que toute modification de la densité des revêtements va provoquer une variation de leurs propriétés optiques. L'ensemble des auteurs s'accorde sur le fait qu'une chute de la densité des films de dioxyde de titane se traduit par une diminution de l'indice de réfraction [36, 38-40].

Ainsi, la **figure II.23.a** présente l'évolution de la transmittance en fonction de l'épaisseur pour deux revêtements amorphes (**Fig. II.23.b**) synthétisés de telle sorte que non seulement la transparence soit maintenue constante, mais également dans le but que le film E ( $P_{\text{tot}} = 0,4$  Pa) soit plus dense que F ( $P_{\text{tot}} = 1,1$  Pa) et ce, conformément au diagramme élaboré par J.A. Thornton [3].

Ainsi, l'augmentation de la pression totale de travail produit une diminution significative de l'indice de réfraction de 2,3 à 2,19 ( $\lambda = 550$  nm). Aucune mesure de densité n'ayant été effectuée et bien que l'épaisseur des revêtements soit relativement faible, seule une évaluation de la dureté sous faible charge (2 mN) peut venir confirmer la variation de porosité entre les deux films. Les résultats concernant les test de nano duretés des composites film + substrat montrent que la dureté de F (6,2 GPa), considérée comme poreuse, est inférieure à celle de son substrat (6,5 GPa) alors que E (7,9 GPa) est largement plus dure que les deux autres matériaux testés.



**Figure II.23 :** Mise en évidence des variations des propriétés optiques en fonction de la densité.

**a)** Evolution de la transmittance et propriétés optiques ( $\lambda = 550$  nm) de deux revêtements de  $TiO_2$  de densités différentes.

**b)** Diffractogrammes des rayons X correspondants montrant la structure amorphe des films. Le revêtement E est obtenu à basse pression (0,4 Pa) et polarisé (radiofréquence) à  $-100$  V. Le revêtement F, quant à lui, est synthétisé à forte pression (1,1 Pa) et sans polarisation, donnant lieu à une densité plus faible. Les autres paramètres sont maintenus constants dans les deux cas, à savoir :  $I=0,8$  A,  $D_{cs}=70$  mm et  $D_m=40$  mm.

### II.4.2.3 – Influence de la composition

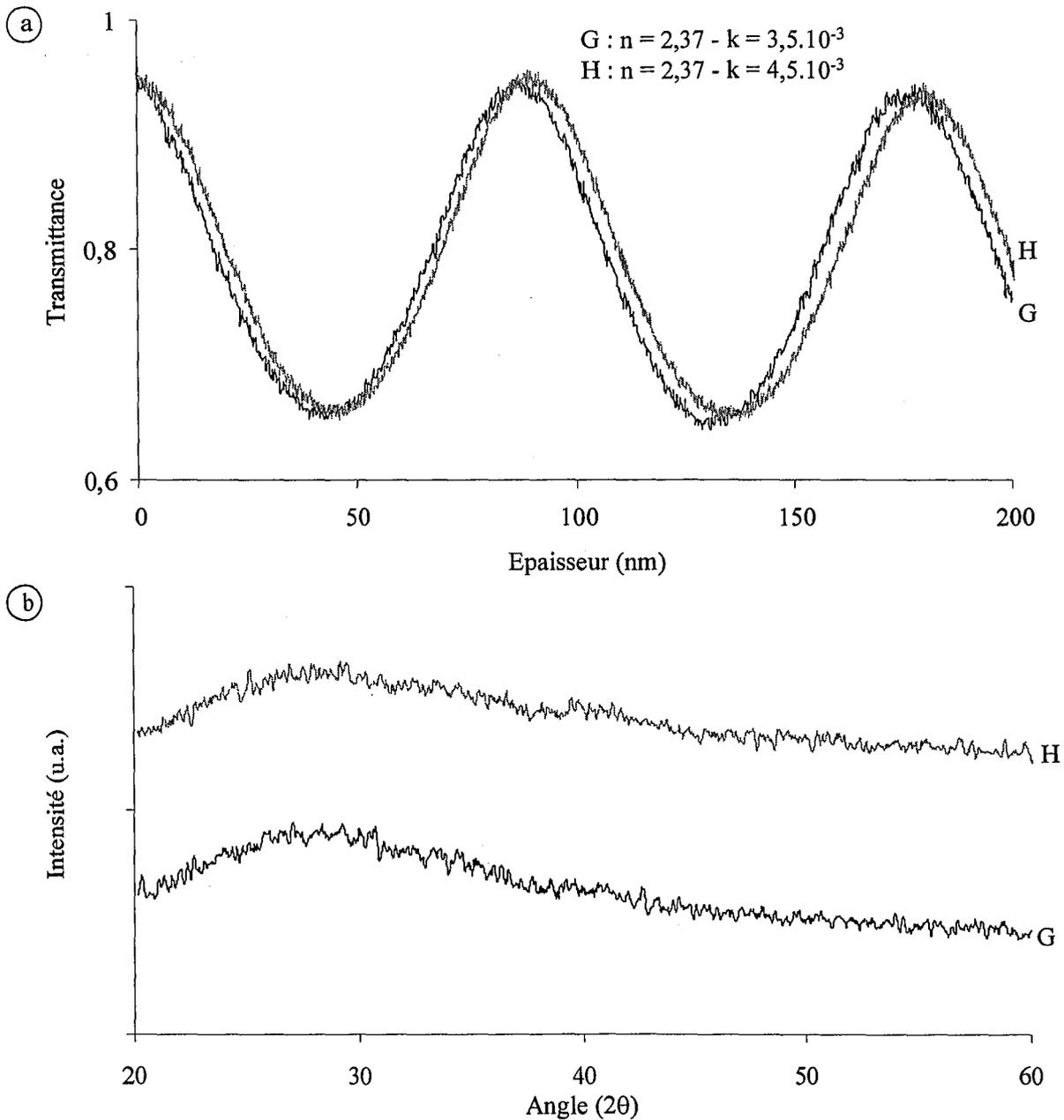
La composition des couches de dioxyde de titane est un aspect qui n'a pas été pris en compte de manière rigoureuse au cours de cette étude. Bien sûr, les revêtements sont tous synthétisés dans un régime de pulvérisation tel que la cible est suffisamment contaminée pour autoriser la croissance d'un film transparent, mais le concept de stoechiométrie n'est basé ici que sur des notions de transparence.

Toutefois, dans le cas où l'apport en oxygène au sein du réacteur de pulvérisation est insuffisant, les revêtements obtenus sont sous-stoechiométriques. Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre (§ II.2.3.2) que la conséquence directe d'une légère sous-stoechiométrie se traduit par une augmentation importante du coefficient d'extinction des couches, sans variation significative de l'indice de réfraction. Un défaut d'oxygène plus important donne ensuite lieu à une chute importante de  $n$  et  $k$  et des revêtements opaques.

En outre, l'éventuelle sur-stoechiométrie des films en oxygène n'a pas été étudiée étant donnée la difficulté d'estimer la composition de couples films – substrats aussi isolants. Un des moyens d'augmenter la concentration en oxygène d'un film est d'augmenter la pression partielle d'oxygène en cours d'élaboration [41]. La **figure II.24a** présente l'évolution des courbes de transmittance en fonction de l'épaisseur, pour deux revêtements amorphes (**Fig. II.24b**) synthétisés à débits d'oxygène différents (10 et 15 Pa.l.s-1 pour G et H, respectivement). Les courbes de transmittance possèdent toutes deux une amplitude d'oscillation importante et peu d'atténuation. Les revêtements sont donc transparents et, après exploitation du modèle associé à la méthode d'IOT, les résultats fournissent des indices de réfraction identiques pour les deux revêtements et des coefficients d'extinction peu discernables. En conséquences et même si aucune information quant à la quantité d'oxygène n'est disponible (G peut déjà être sur-stoechiométrique), nous pouvons affirmer que pour un film transparent de structure donnée, les propriétés optiques ne varient pas lorsque le débit d'oxygène augmente. Deux hypothèses sont donc à envisager :

- soit la concentration en oxygène dans les films ne varie pas, auquel cas il n'y a aucune raison pour que les propriétés optiques évoluent,
  
- soit cette concentration augmente et, dans ce cas, le surplus d'oxygène n'a que très peu d'influence sur  $n$  et  $k$ .

Quoiqu'il en soit, l'influence éventuelle du débit d'oxygène introduit en regard de celle de la structure ou encore de la densité peut être négligée et ne semble donc pas fausser les mesures.



**Figure II.24 :** Mise en évidence des variations des propriétés optiques en fonction du débit d'oxygène introduit (G :  $D_{O_2} = 10 \text{ Pa.l.s}^{-1}$  et H :  $D_{O_2} = 15 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ).

a) Evolution de la transmittance ( $\lambda = 419,8 \text{ nm}$ ) en fonction de l'épaisseur.

b) Diffractogrammes des rayons X correspondants montrant la structure amorphe des films.

Conditions expérimentales :

$I = 0,75 \text{ A}$ ,  $P_{tot} = 0,23 \text{ à } 0,25 \text{ Pa}$ ,  $D_{Ar} = 50 \text{ Pa.l.s}^{-1}$ ,  $D_{cs} = 80 \text{ mm}$ ,  $D_m = 20 \text{ mm}$ .

#### **II.4.2.4 – Conclusion**

L'évolution de la transmittance pendant la croissance des films peut être mesurée de manière très simple par interférométrie optique et autorise un suivi en temps réel des caractéristiques optiques des revêtements. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que l'IOT permet la détermination rapide des débits d'oxygène critiques nécessaires à la synthèse d'un produit transparent. Par ailleurs, cette technique, appliquée à la synthèse de revêtement de TiO<sub>2</sub> présentant diverses structures en relation avec leurs conditions d'élaboration, donne des résultats cohérents avec la littérature et permet une discrimination des structures par simple analyse des courbes de transmittance. Par conséquent, l'IOT pourrait, dans un avenir proche, s'avérer très utile dans le suivi in situ et en temps réel de la structure d'un film en cours de croissance.

D'autre part, pour un état structural donné, l'IOT s'est également révélée très instructive quant à l'évolution qualitative de la densité d'un film donné. Si bien que l'information recueillie n'est plus seulement d'ordre structural, mais également d'ordre morphologique.

Enfin, bien qu'aucune mesure rigoureuse de la composition des revêtements n'ait été effectuée, l'influence du débit d'oxygène pour une structure donnée semble négligeable. Ces notions de composition et de stoechiométrie devront toutefois être approfondies.



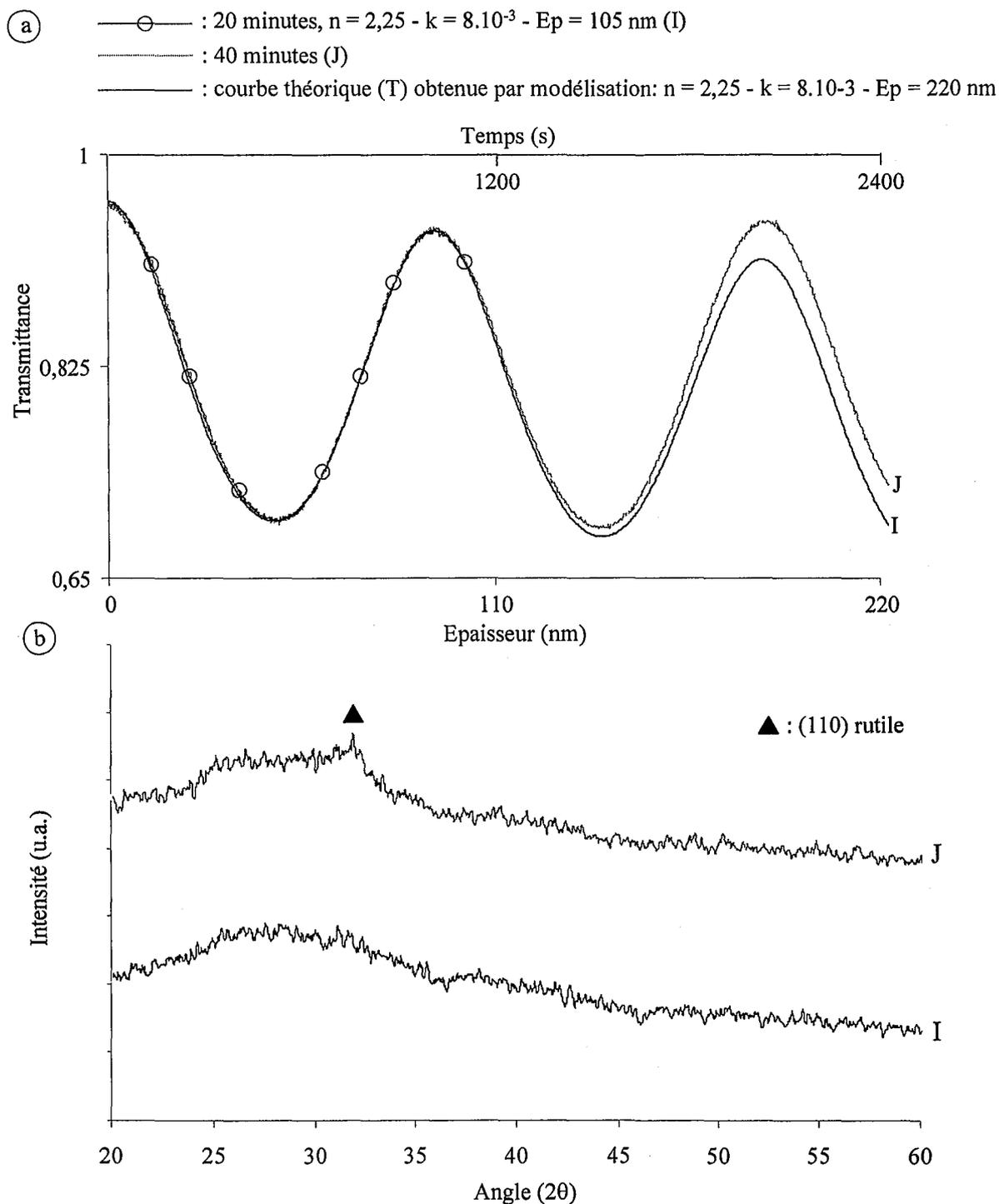
### II.4.3 – Evolutions structurales en cours de croissance

Au-delà d'un moyen d'investigation permettant d'établir quelques corrélations entre propriétés optiques et structurales, l'IOT s'impose également comme une technique prometteuse dans le domaine du contrôle du procédé. En effet, dans de nombreux cas et notamment dans l'industrie, il peut être intéressant de suivre l'évolution de la croissance d'un revêtement en temps réel. Nous proposons ici de considérer deux cas où, sans enregistrement de la transmittance en cours de traitement, l'étude de la croissance des films aurait été difficile, voire impossible.

#### II.4.3.1 – Evolution structurale continue

La **figure II.25.a** présente les courbes de transmittance en fonction de l'épaisseur pour deux revêtements de dioxyde de titane synthétisés dans des conditions identiques mais pendant deux temps de traitement différents ; à savoir 20 minutes pour la couche I et 40 minutes pour J. De plus, est également représentée sur cette figure, la courbe de transmittance théorique simulée par le modèle monocouche [33]. Durant les 20 premières minutes, les deux courbes expérimentales se superposent parfaitement, indiquant une bonne reproductibilité des conditions expérimentales. Ainsi, puisqu'une seule oscillation de la transmittance est suffisante pour obtenir les propriétés optiques d'un film faiblement absorbant [33], la courbe de transmittance théorique en fonction du temps peut être calculée avec une bonne précision pour la couche I et extrapolée jusqu'à une épaisseur de 220 nm. Les propriétés optiques obtenues ( $n_{419,8} = 2,25$  et  $k_{419,8} = 8.10^{-3}$ ) correspondent, si l'on s'en réfère aux résultats précédents, à un film présentant un caractère amorphe et faiblement absorbant.

Cependant, au-delà de 25 minutes de traitement, un décalage croissant entre la courbe de transmittance théorique et celle du film J peut être observé (**Fig. II.25.a**). La stabilité de la source étant vérifiée, un tel comportement indique que le revêtement J subit des modifications structurales ou microstructurales en cours de croissance. L'hypothèse d'une évolution structurale est confirmée par les diffractogrammes de la **figure II.25.b** où l'augmentation du temps de traitement de 20 à 40 minutes provoque un début de cristallisation du rutile.



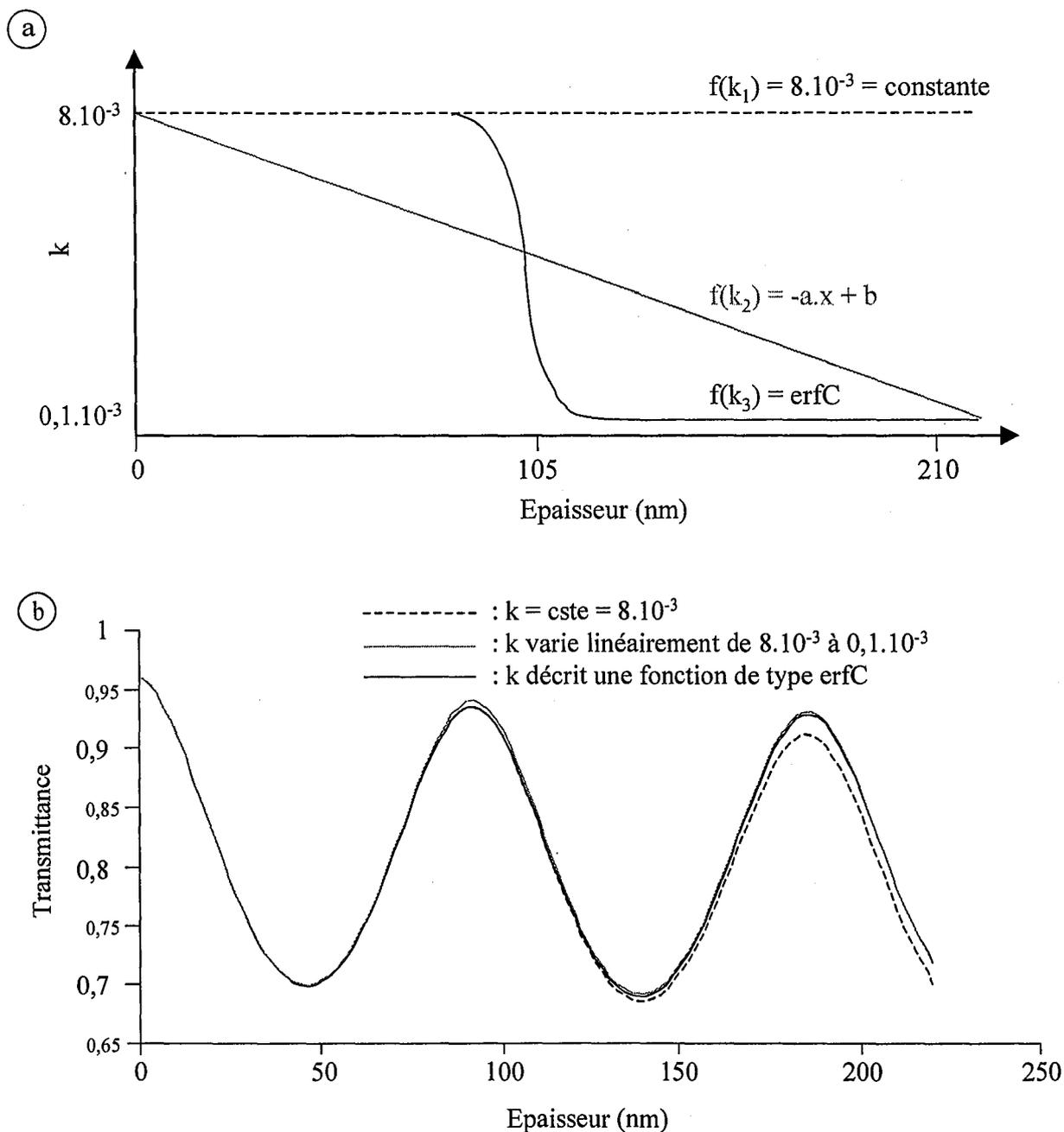
**Figure II.25 :** Evolution de la transmittance (a) expérimentale et théorique en fonction de l'épaisseur et du temps pour deux revêtement de dioxyde de titane synthétisés suivant deux durées de traitement différentes (20 et 40 minutes pour I et J, respectivement). Evolution structurale correspondante (b) obtenue par diffraction des rayons X. Les conditions expérimentales sont identiques pour les deux films ( $I = 0,8 \text{ A}$  ;  $P_{tot} = 0,467 \text{ Pa}$ ,  $D_{cs} = 60 \text{ mm}$  et  $D_m = 25 \text{ mm}$ ).

Le décalage observé sur la dernière oscillation (**Fig. II.25.a**) semble ne pas ou peu modifier la périodicité de la transmittance. Ainsi, la croissance du film H pendant les 20 dernières minutes de traitement semble donner naissance à une couche dont l'indice de réfraction n'a sensiblement pas varié, mais dont l'absorption est moins forte. Par conséquent, un modèle a été développé par F. Perry dans le but d'observer qualitativement les évolutions de la transmittance dans trois cas distincts (**Fig.II.26.a**) où seul le coefficient d'extinction  $k$  varie, et ce de la manière suivante :

- 1 -  $k$  reste constant et égal à  $8.10^{-3}$  pendant la croissance,
- 2 -  $k$  décroît linéairement de  $8.10^{-3}$  à  $0,1.10^{-3}$ ,
- 3 - enfin,  $k$  décrit une fonction de type erfC, centrée à une épaisseur de 105 nm (équivalente à 20 minutes de traitement), entre  $8.10^{-3}$  et  $0,1.10^{-3}$ .

Les résultats donnés par le modèle sont présentés sur la **figure II.26.b**. Lorsque  $k$  ne varie pas, l'évolution de la transmittance en fonction de l'épaisseur est celle obtenue avec le modèle monocouche classique. D'autre part, une variation du coefficient d'extinction visant à diminuer sa valeur avec l'épaisseur, provoque le même décalage que celui que nous avons observé précédemment (**Fig. II.25.a**). Toutefois, une variation linéaire de  $k$  offre des résultats moins performants (décalage à la première oscillation) qu'une fonction de type erfC qui semble mieux décrire les phénomènes observés. En s'en tenant à ces résultats, ceci signifierait que la couche subit des modifications relativement brutales à partir d'une certaine épaisseur. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- nous savons que l'apparition du rutile est favorisée par une augmentation de l'énergie des espèces incidentes, favorisant ainsi la mobilité des adatoms. Un des moyens d'accentuer cette mobilité est d'augmenter la température de substrats [42,43]. Ainsi, la première hypothèse prendrait en compte une augmentation progressive de la température des substrats suite au bombardement ionique donnant lieu, dans un intervalle de temps donné, à un début de cristallisation du rutile. Pour des temps de traitement plus importants, la température se stabiliserait et la croissance du film pourrait se poursuivre de manière constante. Cette hypothèse semble peut convaincante compte tenu des conditions expérimentales qui restent clémentes, thermiquement parlant.



**Figure II.26 :** Résultats du modèle prenant en compte une variation des indices pendant la croissance de la couche.

a) Evolution du coefficient d'extinction  $k$  en fonction de l'épaisseur utilisée dans le modèle.

b) Courbes de transmittance en fonction de l'épaisseur obtenues ( $\lambda = 419,8 \text{ nm}$ ) pour les différentes variations de  $k$ .

- une deuxième hypothèse serait basée sur une variation des paramètres expérimentaux en cours de traitement tels que le débit de gaz réactif, la pression ou encore l'intensité appliquée à la cible. Une modification du régime de fonctionnement du système pourrait donc être à l'origine de l'évolution structurale. Toutefois, aucune modification notable n'a été observée au cours de ces traitements.

- enfin, la dernière hypothèse ferait intervenir, pour des conditions expérimentales données, la notion d'épaisseur critique. Ainsi, partant d'un substrat amorphe tel que le verre, le film aurait besoin d'un temps (donc une épaisseur) critique afin que les atomes se positionnent de manière ordonnée. La synthèse de  $\text{TiO}_2$  sur deux substrats différents, l'un amorphe et l'autre cristallin, pourrait apporter des précisions quant à une influence éventuelle de l'état structural du substrat. Ces expériences n'ont toutefois pas été réalisées. La simulation semble indiquer que c'est cette hypothèse qui serait la plus vraisemblable (fonction erfC, **Fig. II.26b**).

#### **II.4.3.2 – Evolution structurale avec cristallisation**

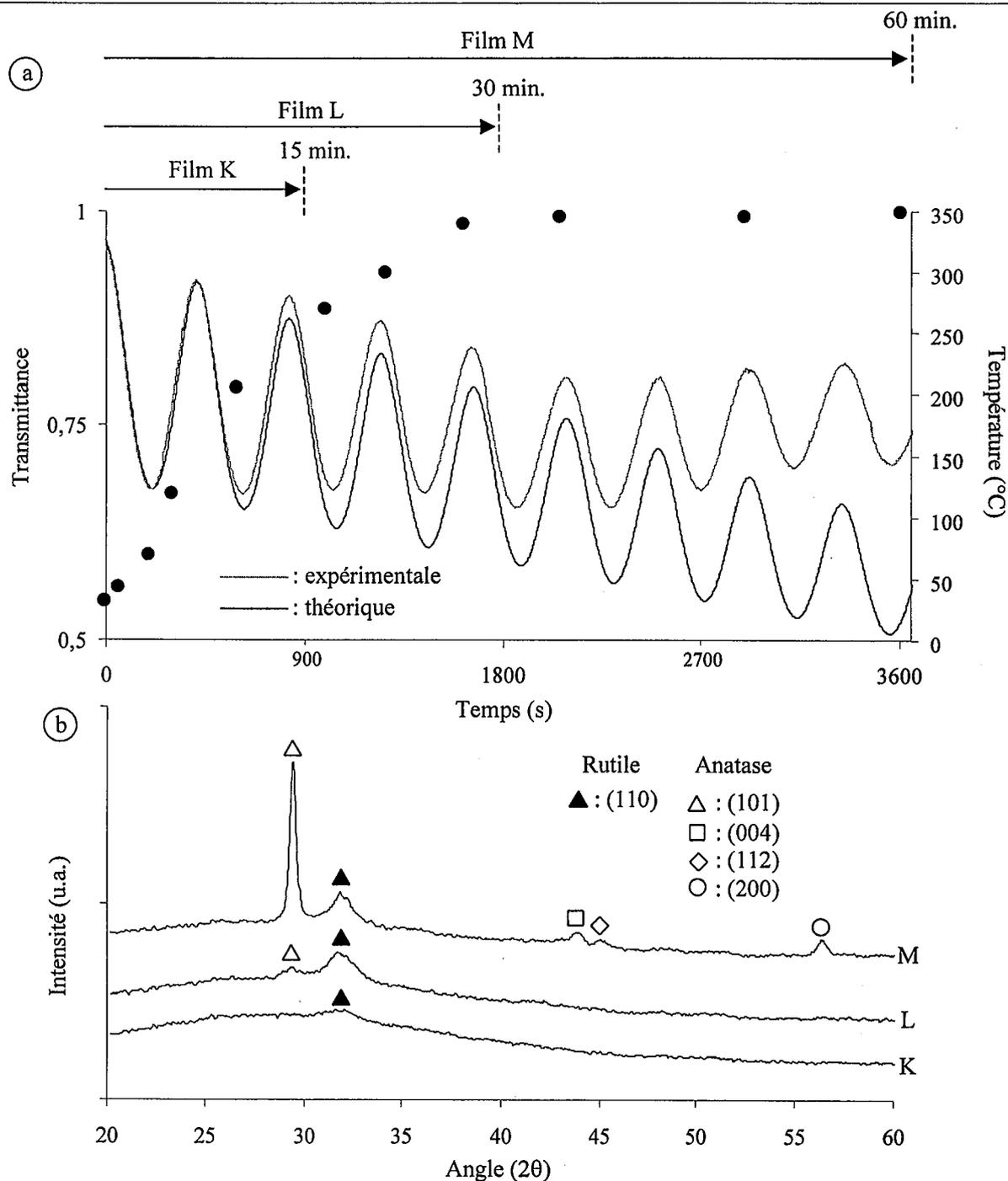
L'étude de l'évolution structurale des revêtements en cours de croissance s'est poursuivie suivant une démarche identique à la précédente. Dans le cas présent, les conditions expérimentales sont telles qu'elles autorisent le chauffage des substrats pendant le traitement jusqu'à une valeur seuil de  $350^\circ\text{C}$  lorsque le régime permanent est atteint (**Fig. II.27.a**). La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé derrière les échantillons. Trois revêtements ont été synthétisés dans ces conditions, pour trois temps de traitement différents, à savoir 15, 30 et 60 minutes pour les films K, L et M, respectivement. Tout comme dans le cas précédent, la courbe de transmittance obtenue par le modèle monocouche se superpose parfaitement à la courbe expérimentale sur la première oscillation (**Fig. II.27.a**). Les indices optiques obtenus ( $n_{419,8} = 2,3$  et  $k_{419,8} = 0,015$ ) sont alors comparables à ceux d'une couche de  $\text{TiO}_2$  dense à caractère amorphe.

Au-delà d'une dizaine de minutes de traitement, la transmittance théorique s'écarte de la courbe expérimentale et ce jusqu'à 35 minutes environ. Ce comportement est identique à celui qui a été présenté auparavant, à savoir qu'il est probablement dû à des phénomènes de cristallisation progressive lorsque le revêtement atteint une épaisseur critique. La **figure II.27.b** donne les résultats de diffraction des rayons X et montre que pour 15 minutes de

traitement, une faible quantité de rutile peut être détectée au sein de la phase amorphe. A ce stade, le décalage en transmittance a déjà débuté, probablement suite au début de cristallisation du rutile. Après 30 minutes de traitement, le film est mieux cristallisé, la quantité de rutile est plus importante et l'anatase commence à apparaître mais en plus faible proportion. Au-delà de 35 minutes environ, un troisième régime apparaît (**Fig. II.27.a**), où la transmittance augmente en fonction du temps. Une telle évolution pourrait s'expliquer soit par la croissance d'un film possédant un coefficient d'extinction négatif (**Fig. II.28**), ce qui est physiquement impossible, soit par une évolution structurale de la sous-couche déposée dans les premières minutes de traitement (**Fig. II.29**), ce qui semble plus probable étant donnée l'importance de la température des échantillons (350°C) à ce stade (**Fig. II.27.a**). De plus, les résultats obtenus en diffraction des rayons X (**Fig. II.27.b**) montrent clairement que le revêtement M possède, après une heure de traitement, une quantité comparable de rutile à celle du film L (30 minutes) mais une fraction nettement plus importante d'anatase grossièrement cristallisée.

L'hypothèse formulée afin d'expliquer ces observations est donc la suivante :

- de 0 à 30 minutes, le film croît à partir d'un état amorphe et cristallise progressivement au cours du temps (i.e. de l'épaisseur) en un mélange rutile - anatase,
- entre 30 et 60 minutes la couche croît sous forme d'anatase uniquement, puisque la proportion de rutile est identique pour les film L et M,
- enfin, pendant la même période (30 à 60 minutes), le film amorphe déposé seul ou mélangé au rutile pendant les premières minutes de traitement, cristallise sous forme d'anatase suite aux fortes températures atteintes [35].

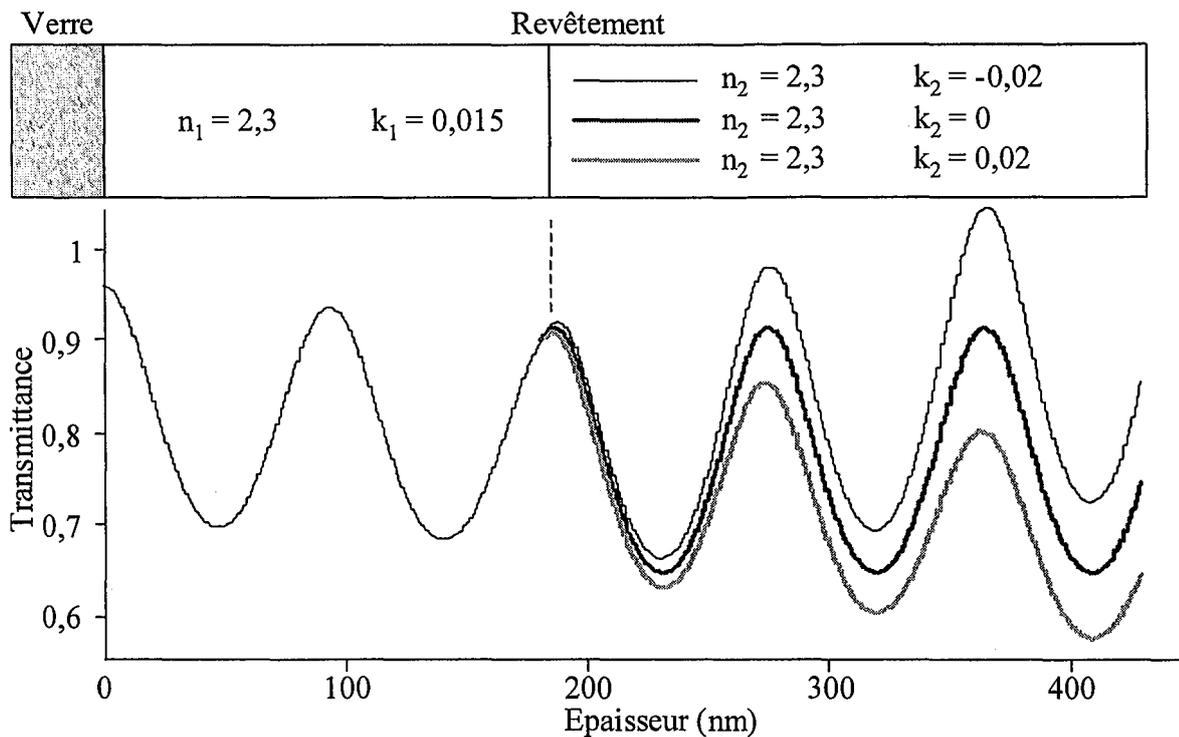


**Figure II.27 :**

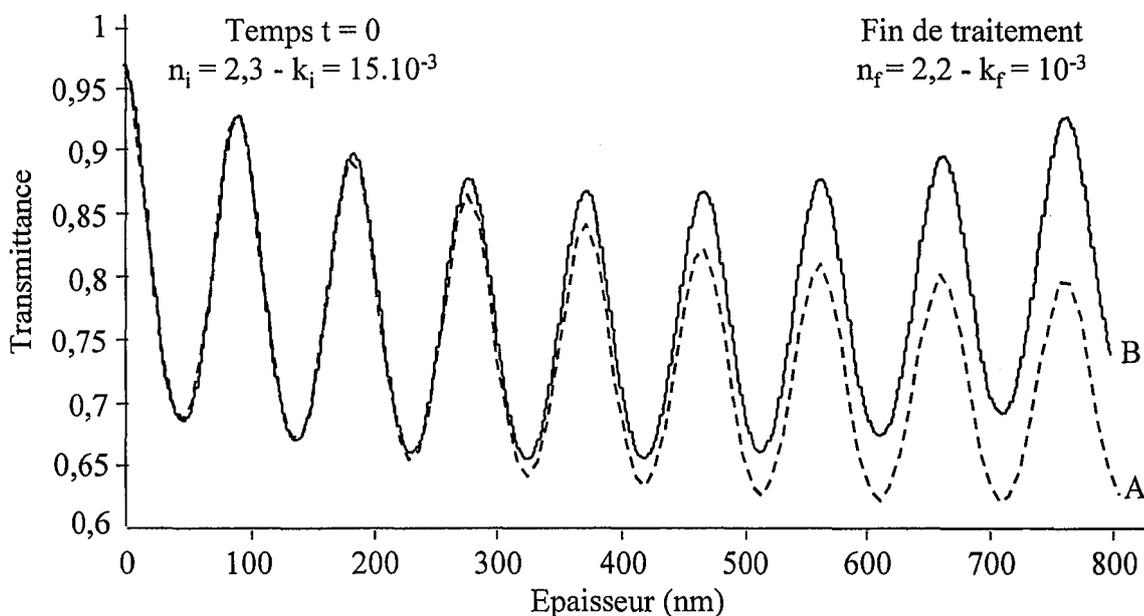
a) Evolution de la transmittance ( $\lambda = 419,8 \text{ nm}$ ) et de la température des substrats en fonction du temps pour trois films obtenus à 15 (K), 30 (L) et 60 minutes (M). Les indices optiques et l'épaisseur obtenus avec le modèle monocouche sur la première oscillation sont :  $n = 2,3$ ,  $k = 0,015$  et  $E_p = 800 \text{ nm}$ .

b) Diffractogrammes des rayons X correspondant aux revêtements K, L et M.

Conditions expérimentales :  $I = 1,2 \text{ A}$ ,  $P_{\text{tot}} = 0,42 \text{ Pa}$ ,  $D_{\text{cs}} = 70 \text{ mm}$  et  $D_m = 25 \text{ mm}$ .



**Figure II.28 :** Evolution théorique de la transmittance ( $\lambda = 419,8 \text{ nm}$ ) en fonction de l'épaisseur calculée par un modèle bicouches simple : un film croît normalement sur un substrat en verre jusqu'à une épaisseur critique à partir de laquelle ses propriétés optiques changent brutalement. Dans ce cas, seul le coefficient d'extinction varie entre  $-0,02$  et  $0,02$ .



**Figure II.29 :** Evolution théorique de la transmittance ( $\lambda = 419,8 \text{ nm}$ ) pour un film de  $\text{TiO}_2$  déposé sur verre lorsque ses indices optiques passent de  $n_i, k_i$  à  $n_f, k_f$  sans (A) ou avec (B) modification cristalline de la sous couche. Le film correspondant à la courbe B est homogène en fin de traitement ( $n_f, k_f$ ) alors que A possède un gradient d'indice ( $n_i, k_i$  à  $n_f, k_f$ ).

Une évolution structurale similaire a déjà été observée par De Loach et al. [44] en fonction de l'épaisseur de revêtements de  $\text{TiO}_2$ . Des films de 250 nm étaient constitués d'un mélange rutile – anatase faiblement cristallisé, tandis que pour des épaisseurs de 700 nm, les revêtements voyaient l'intensité du pic de diffraction du rutile (i.e. fraction de rutile) maintenue constante tandis que celle du pic d'anatase augmentait fortement. Les auteurs avançaient déjà la thèse d'une augmentation de la température en cours de traitement.

Si, dans certaines conditions, ces phénomènes ont vraiment lieu lors de la synthèse de  $\text{TiO}_2$ , des risques apparaissent d'un point de vue du contrôle du procédé de pulvérisation, mais aussi en ce qui concerne les aspects mécaniques. Le film M, obtenu après une heure de traitement, présente un aspect laiteux et montre des problèmes d'adhérence au substrat, probablement suite aux phénomènes de cristallisation au niveau de l'interface verre/revêtement.

#### **II.4.3.3 – Conclusion**

L'IOT se révèle être une méthode extrêmement efficace si elle est utilisée comme moyen d'investigation. En effet, notre but n'est pas d'aboutir à une caractérisation optique des revêtements, mais d'utiliser les informations fournies par l'IOT à titre comparatif. Ainsi, nous avons montré que, pour des films homogènes en épaisseur, l'utilisation d'un modèle monocouche permet de différencier deux revêtements au niveau structural ou morphologique par simple examen de leurs indices optiques.

L'IOT permet également de remonter qualitativement à l'historique de croissance d'un film. En effet, lorsque la superposition des courbes théoriques et expérimentales n'est plus possible à l'aide du modèle monocouche, il est évident que des modifications d'ordre morphologique et/ou structural sont apparues dans le film pendant sa croissance. Ainsi, le rôle important de la température lors de la synthèse de revêtements de  $\text{TiO}_2$  n'aurait probablement pas été évoqué sans l'IOT et les différents modèles multicouches en cours de développement. Il faut toutefois rester prudent quant aux conclusions faites sur les probables phénomènes de cristallisation de l'amorphe en anatase. C'est pourquoi, une étude approfondie par microscopie électronique en transmission devrait être envisagée.

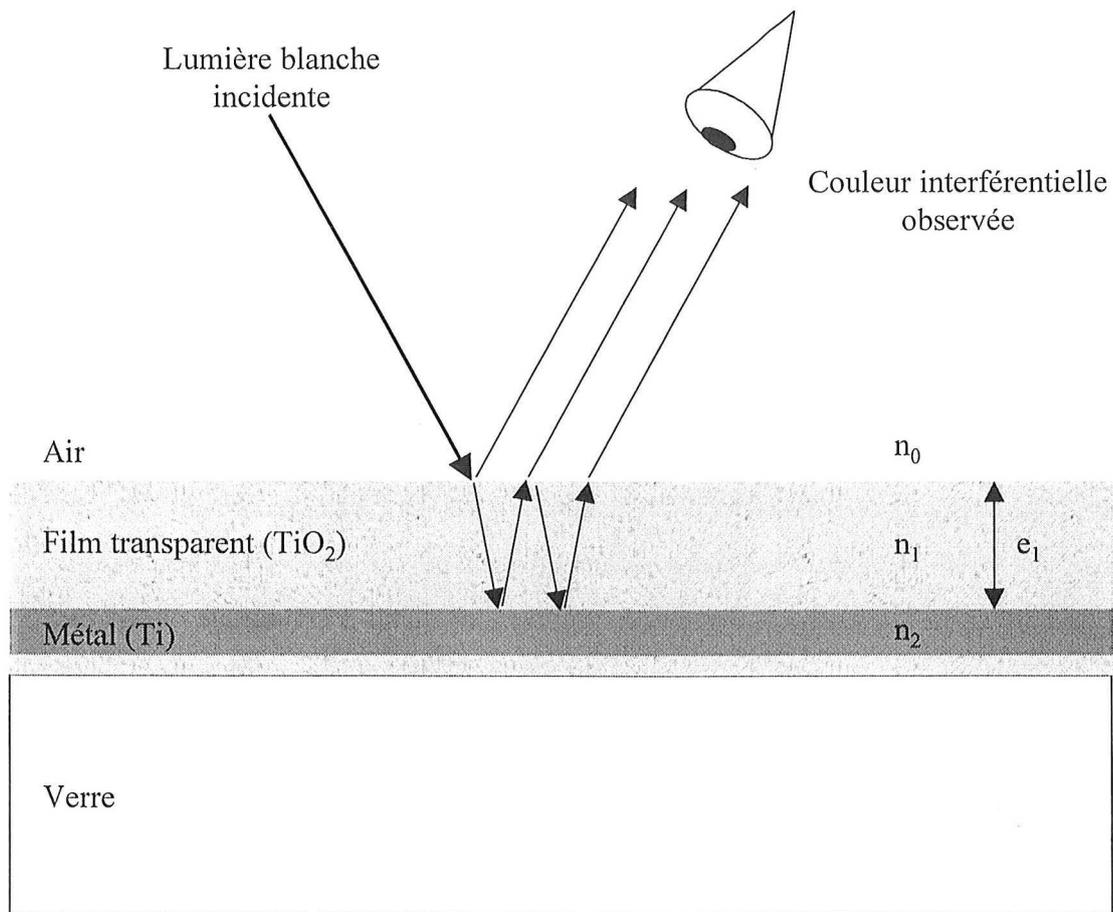
Enfin, en l'état actuel, les modèles développés ne sont utilisables qu'en fin de traitement. Il serait donc intéressant de réaliser ces calculs en temps réel afin d'effectuer un contrôle direct du procédé par l'intermédiaire de la transmittance et de suivre la croissance des films synthétisés.

#### II.4.4 – Films interférentiels pour applications décoratives

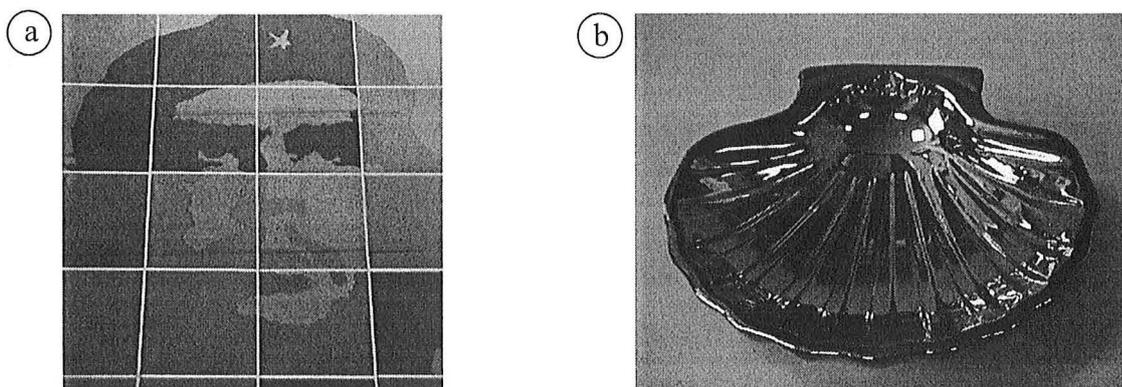
Au-delà des différents domaines d'ordre technologique ou scientifique, les revêtements de dioxyde de titane peuvent également être utilisés en tant que films interférentiels transparents. Le spectre de coloration très large du  $\text{TiO}_2$  ainsi que sa résistance mécanique supérieure à celle du verre (voir chapitre III) en font un candidat prometteur dans des applications telles que la décoration, notamment dans l'industrie verrière.

Ainsi, des travaux récents ont été entrepris au sein du laboratoire visant à étudier les revêtements interférentiels de type réfléchissants comme alternative aux films colorés dans la masse [45, 46]. Les substrats utilisés sont en verre, sur lesquels sont successivement déposés une fine couche de métal de quelques dizaines de nanomètres puis le revêtement transparent de dioxyde de titane (**Fig. II.30**). La couleur d'un empilement métal – céramique donné est alors fonction de l'épaisseur du film ( $e_1$ ) et variable selon l'angle d'observation (ou de la lumière incidente).

Ainsi, F. Perry & al. [47] ont montré que l'utilisation d'un simple modèle théorique de réflexion de la lumière permet de bonnes prédictions quant à la couleur des empilements réalisés en fonction de l'épaisseur du film de  $\text{TiO}_2$  et de la nature de la couche de métal réfléchissante. Les résultats sont surprenants et la **figure II.31** présente deux cas d'applications potentielles de tels films, le premier est un portrait dont les formes et les couleurs proviennent des phénomènes interférentiels, le second concerne un dépôt effectué sur une coquille S<sup>t</sup> Jacques.



**Figure II.30 :** Représentation schématique de l'empilement utilisé pour l'élaboration de revêtements transparents interférentiels. Notons la présence d'une fine couche de  $TiO_2$  intercalée entre le verre et le film métallique dans un soucis d'adhérence.



**Figure II.31 :** Exemples concrets réalisés par synthèse de revêtements interférentiels.

a) Portrait pour des applications artistiques.

b) Cendrier revêtu pour des applications à vocations décoratives.

## II.4.5 – Conclusion

L'étude structurale des revêtements de dioxyde de titane s'est effectuée, dans un premier temps, par la mise en évidence des différentes phases cristallines pouvant être obtenues par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, à savoir l'amorphe, l'anatase et le rutile. La compréhension des mécanismes de formation de ces structures s'est réalisée par variations des paramètres expérimentaux qui montrent que l'apparition d'une phase plutôt qu'une autre repose de manière prépondérante sur un facteur énergétique. Ainsi, du point de vue du procédé, tout paramètre visant à augmenter l'énergie des espèces frappant le substrat autorisera la synthèse d'un film amorphe, puis constitué d'anatase et enfin de rutile pour les plus fortes valeurs.

La maîtrise de la synthèse du  $\text{TiO}_2$  achevée, l'interférométrie optique en transmission a permis, via l'évaluation d'indices optiques, d'observer des variations structurales et morphologiques dans les revêtements de dioxyde de titane. Les résultats obtenus sur l'évolution des indices de réfraction en fonction de l'état structural sont en accord avec la littérature, à savoir que le passage d'amorphe à anatase puis rutile a pour effet d'augmenter  $n$ . Toutefois, à longueur d'onde identique, les valeurs calculées sont en deçà de celles contenues dans différentes revues (par exemple :  $n_{420} \approx 2,9$  pour du rutile obtenu suivant un procédé d'évaporation par arc [32]), laissant supposer que nos films sont moins denses (les pressions partielles utilisées sont relativement fortes) ou moins bien cristallisés.

L'IOT, très simple d'utilisation et peu onéreuse, autorise le suivi de la croissance d'un revêtement par le biais de l'enregistrement de la transmittance. C'est de cette manière qu'un historique de croissance a pu être dressé qualitativement dans le cas d'une couche composée d'un mélange anatase – rutile. Ces résultats soulignent l'importance de la température au cours de la synthèse et montrent que certains problèmes d'adhérence pourraient provenir de phénomènes de recristallisation à l'interface substrat – revêtement.

Enfin, les études actuellement menées au laboratoire de Science et Génie des Surfaces montrent que les films de dioxyde de titane peuvent trouver des applications dans d'autres domaines que la science et la technologie. De tels revêtements sont probablement promis à un bel avenir en tant que matériau à but décoratif, voire artistique.

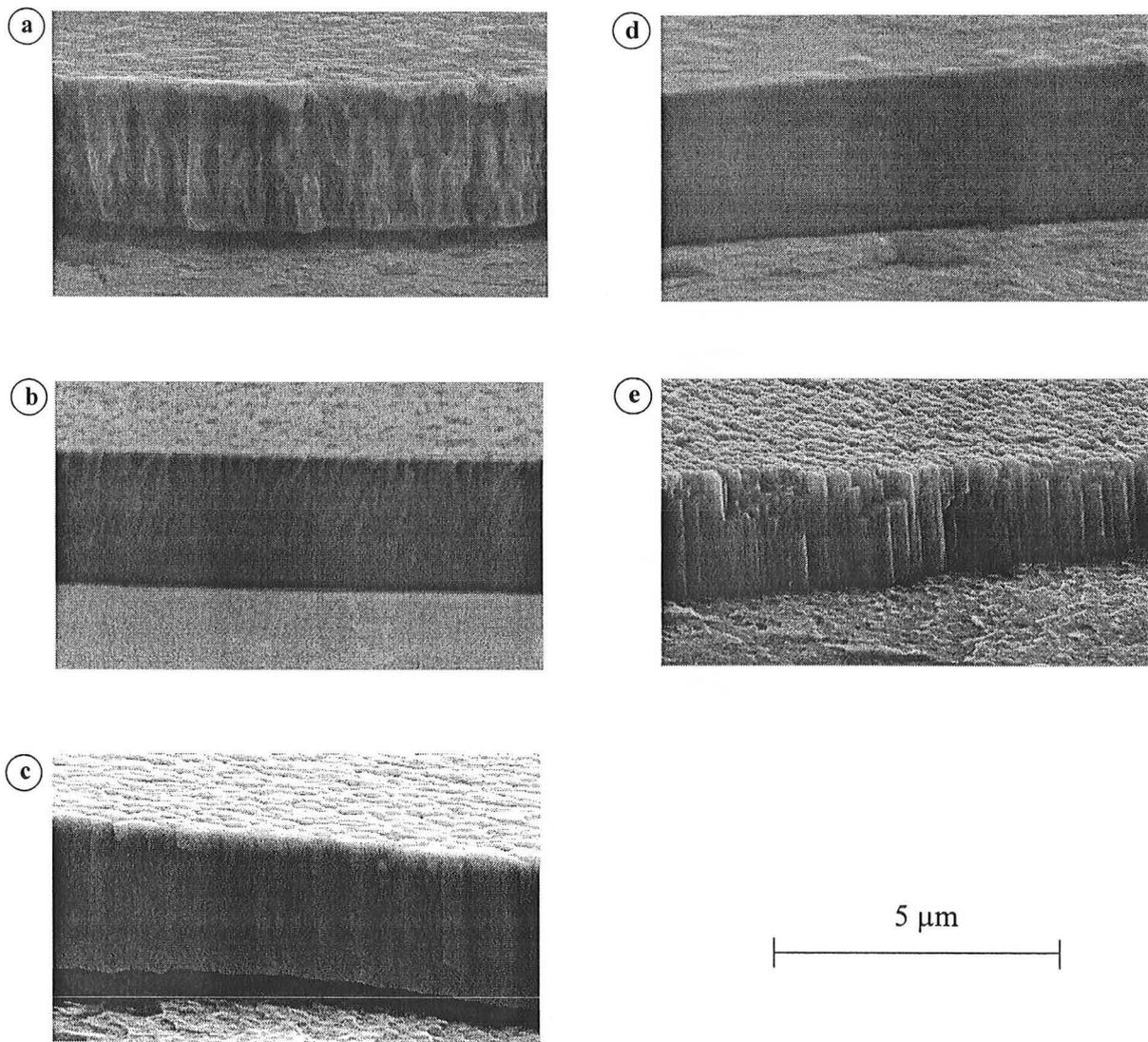
## II.5 – ETUDE MORPHOLOGIQUE

La qualité physique d'un revêtement gère souvent l'efficacité de ce dernier dans un domaine d'application donné. Ainsi, la morphologie joue un rôle important sur les propriétés optiques, mécaniques ou encore électrochimiques d'un film. Par exemple, si ce dernier est poreux, il verra sa dureté, ses qualités optiques ou encore sa capacité de lutte contre la corrosion diminuer. Dans cette partie, nous ne chercherons pas à démontrer à nouveau l'ensemble des effets, largement discutés dans la littérature, que peuvent avoir les paramètres d'élaboration sur la morphologie des couches obtenues, mais nous présenterons quelques résultats généraux obtenus au cours de cette étude.

### II.5.1 – Influence de la structure

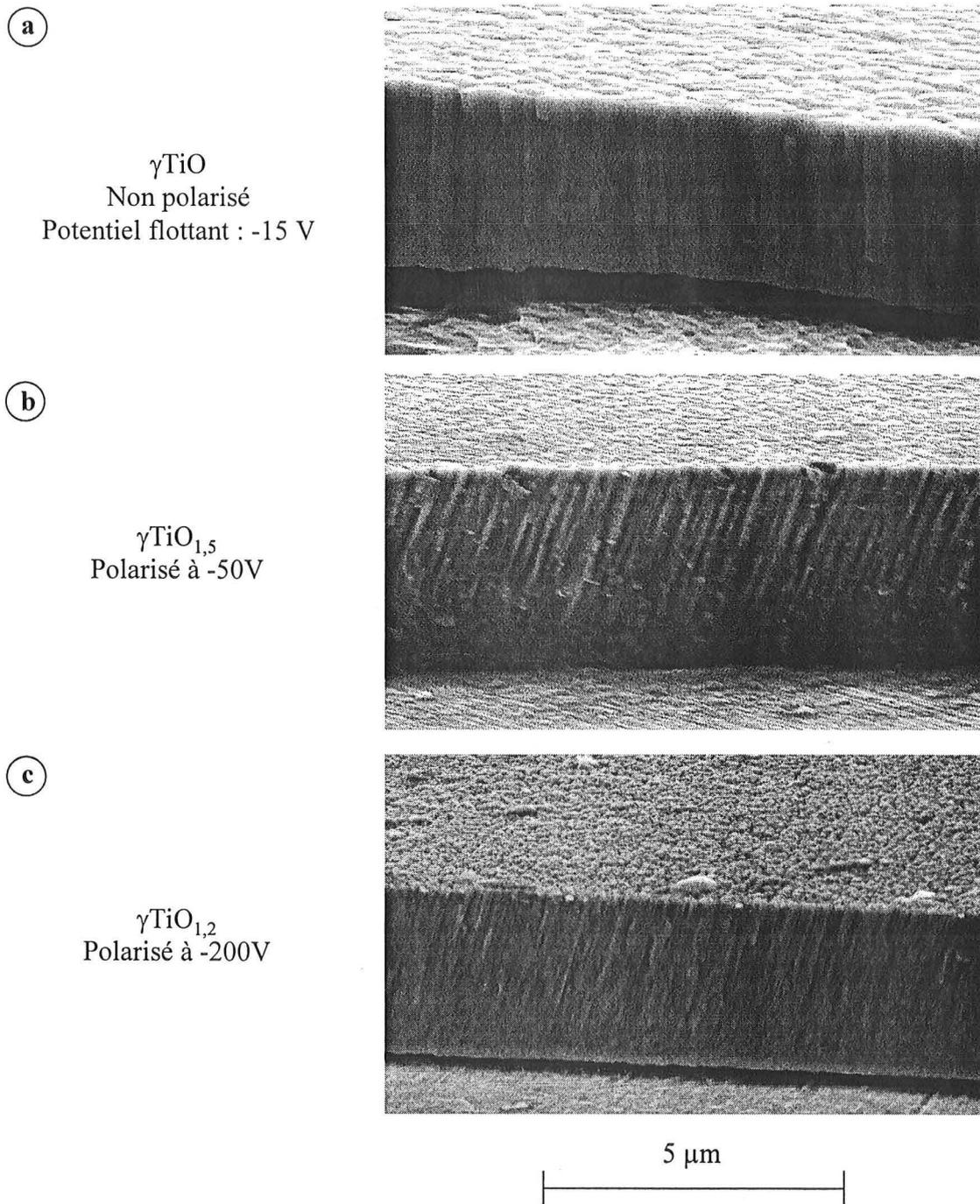
La modification structurale ainsi que de la teneur en oxygène entraînent clairement une modification morphologique des revêtements. La **figure II.32** présente les faciès de rupture obtenus sur des films de composition comprise entre 0 et 68 at.% d'oxygène, allant du titane pur jusqu'au  $\text{TiO}_2$ . Ces couches sont synthétisées sans polarisation des échantillons en cours de traitement, par simple variation du débit d'oxygène introduit dans l'enceinte (cf. **Fig. II.1**). Ainsi, les trois formes cristallines, à savoir le titane,  $\text{TiO}$  et  $\text{TiO}_2$ , présentent toutes une croissance de type colonnaire plus ou moins marquée (**Fig. II.32.a, c et e**), correspondant à la zone 1-T du diagramme de Thornton [3]. Toutefois, les pressions de travail utilisées, comprises entre 0,3 et 0,4 Pa environ, sont relativement basses et la présence de colonnes est probablement plus la conséquence d'une forte cristallisation des revêtements que celle d'une faible mobilité des adatoms menant à des effets d'ombrage et à une faible densité.

D'autre part, l'ajout d'oxygène dans le titane (**Fig. II.32.b**) ou encore l'amorphisation obtenue à des compositions intermédiaires entre les structures  $\text{TiO}$  et  $\text{TiO}_2$  (**Fig. II.32.d**) provoquent respectivement un affinement des colonnes et une vitrification de la couche. Dans le premier cas, l'affinement serait la conséquence d'un bombardement plus important du film par des particules neutres réfléchies suite à l'augmentation du rapport  $M_c/M_g$ , déjà évoqué précédemment [2,3]. Dans le second cas, la vitrification serait plus le reflet d'une taille très faible voire une absence de grains dans le revêtement. Dans le but d'obtenir des structures plus compactes, particulièrement dans le cas de  $\text{TiO}$  et  $\text{TiO}_2$ , un bombardement des films a été réalisé en cours de croissance.



**Figure II.32 :** Faciès de rupture obtenus en microscopie électronique à balayage (MEB) sur des revêtements Ti-O de structure et de composition :

- a)  $\alpha\text{Ti}$ , 0 at% O,  $P_{\text{tot}} = 0,3 \text{ Pa}$ .
- b)  $\alpha\text{Ti}$  dopé à 19 at% O,  $P_{\text{tot}} = 0,315 \text{ Pa}$ .
- c)  $\gamma\text{TiO}$  à 51 at% O,  $P_{\text{tot}} = 0,325 \text{ Pa}$ .
- d)  $\text{TiO}_2$  sous-stœchiométrique amorphe à 62 at% O,  $P_{\text{tot}} = 0,36 \text{ Pa}$ .
- e)  $\text{TiO}_2$  (anatase + rutile) à 68 at% O  $P_{\text{tot}} = 0,38 \text{ Pa}$ .



**Figure II.33 :** *Faciès de rupture obtenus en MEB sur des films de type  $\gamma\text{TiO}$  obtenus :*  
**a)** *sans polarisation, b)* *à -50 V, c)* *à -200 V. Mise en évidence de la densification des films.*  
*Les compositions des films sont données à titre indicatif, suite aux fortes variations en fonction de la zone étudiée sur l'échantillon et sa position par rapport à l'axe du magnétron (cf. §II.3.2).*

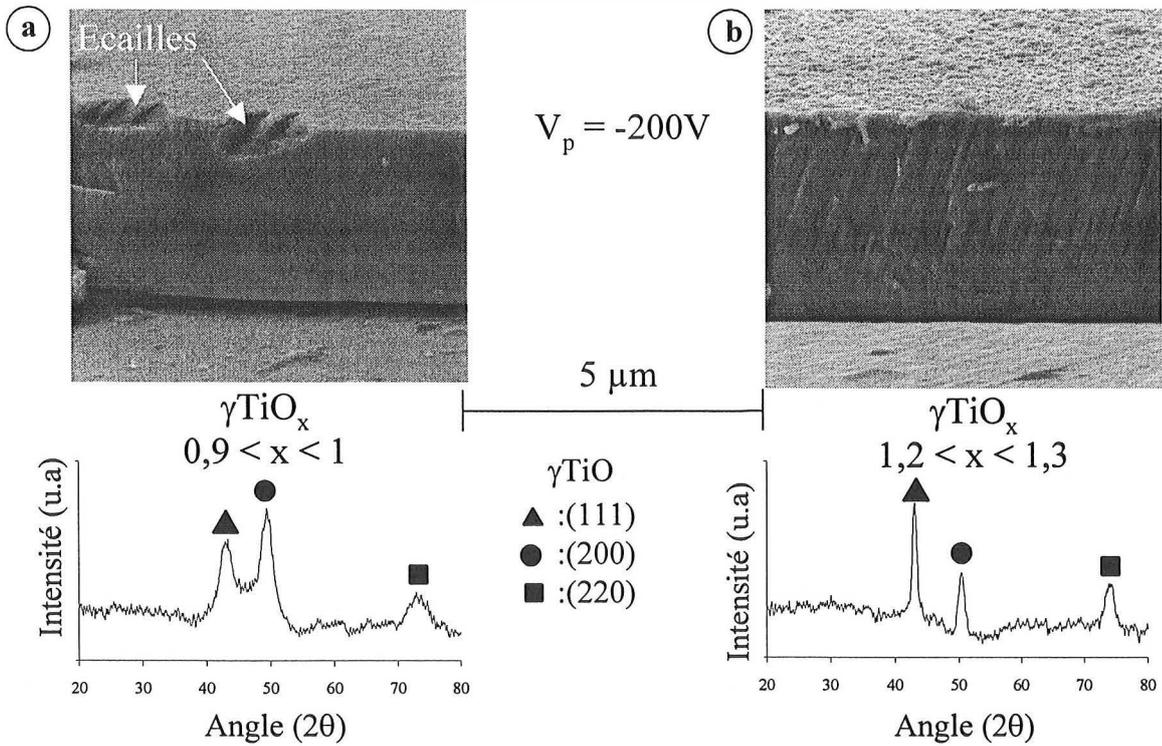
## II.5.2 – Influence du bombardement ionique

Les effets d'une polarisation des substrats sur la morphologie des revêtements ont été étudiés pour  $\gamma\text{TiO}$  et  $\text{TiO}_2$  uniquement. Rappelons également qu'une polarisation provoque de fortes variations de composition dans le cas du monoxyde de titane, et des variations structurales pour  $\text{TiO}_2$ .

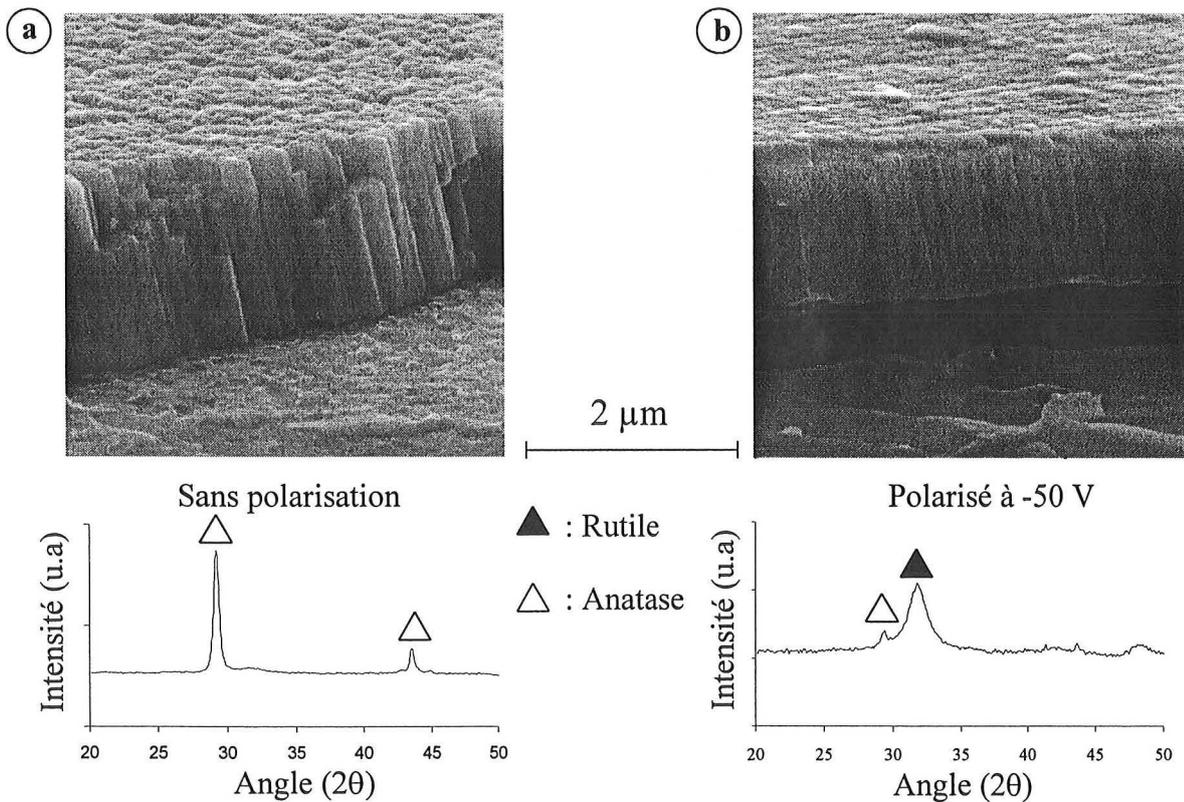
La **Figure II.33** présente les images obtenues par MEB sur trois revêtements de  $\gamma\text{TiO}$  synthétisés suivant trois tensions de polarisation. Ainsi, le passage de  $-15$  à  $-200$  V (**Fig. II.33.a à c**) provoque un bombardement plus intense des ions positifs sur la surface des films et augmente par conséquent la mobilité des adatoms, ce qui favorise la croissance d'un dépôt de plus en plus compact [48]. Cette augmentation de la compacité se traduit par une diminution de la taille des colonnes et non pas par leur suppression. Notons de plus, que pour les polarisations de  $-50$  et  $-200\text{V}$  (**Fig. II.33.b et c**), les colonnes sont nettement orientées suite à la synthèse des revêtements en dehors de l'axe du magnétron. Les espèces incidentes possèdent un certain angle qui se traduit par une croissance orientée des colonnes. D'autre part et même s'il est très difficile de séparer l'effet de la polarisation de celui de la composition ; à polarisation donnée mais composition variable,  $\gamma\text{TiO}$  présente un faciès de rupture vitreux (**Fig. II.34.a**) ou colonnaire (**Fig. II.34.b**) suivant qu'il n'est pas ou bien cristallisé, lui conférant un aspect fragile (présence d'écailles sur le faciès).

Comme dans le cas du monoxyde de titane, le  $\text{TiO}_2$ , après une polarisation négative des échantillons à  $-50$  V, voit sa compacité augmenter via une diminution de la taille des colonnes. La **figure II.35** met bien ce phénomène en évidence par MEB, en notant toutefois que le revêtement polarisé (**Fig. II.35.b**) subit une transformation structurale et se compose essentiellement de rutil. Il faut de plus noter que la densité des revêtements de dioxyde de titane n'est pas parfaite, ce qui expliquerait les indices de réfraction plus faibles que ceux des matériaux massifs.

D'autre part, l'amincissement ou la disparition complète des colonnes se traduit de manière générale par une amélioration de l'aspect surfacique des films.



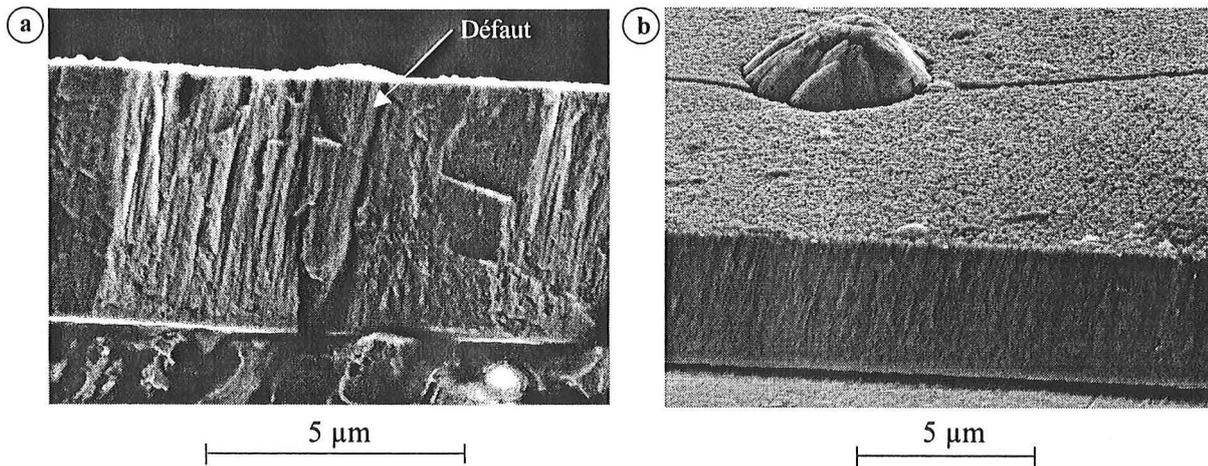
**Figure II.34 :** Faciès de rupture obtenus en MEB sur des films de  $\gamma\text{TiO}$  réalisés à  $-200\text{ V}$ , mais à composition variable : a)  $\text{TiO}_x$   $0,9 < x < 1$  b)  $\text{TiO}_x$   $1,2 < x < 1,3$ . Mise en évidence de la transformation structurale associée par DRX..



**Figure II.35 :** Faciès de rupture obtenus en MEB sur des films de  $\text{TiO}_2$  réalisés : a) sans polarisation, b) à  $-50\text{ V}$ . Mise en évidence de la densification des films et de la transformation structurale associée par DRX..

### II.5.3 –Défauts de croissance

L'ensemble des films obtenus au cours de cette étude le sont en général sans apparition de micro-arcs en surface de la cible. Toutefois, certains défauts de croissance apparaissent de temps à autres, particulièrement lorsque la germination s'effectue à partir d'un site du substrat caractérisé par une énergie élevée (rayures, rugosité, ...) [49]. La **figure II.36.a** met en évidence un défaut qui se propage depuis le substrat pour finalement déboucher en extrême surface. D'un point de vue mécanique, la conséquence directe est une fragilisation locale du revêtement étant donné qu'un défaut est un site privilégié d'amorçage d'endommagement. La **figure II.36.b** souligne ce comportement fragile dans le cas d'un film de type  $\gamma\text{TiO}$ , montrant une fissure qui se propage via un défaut.



**Figure II.36 :** : Faciès de rupture obtenus en MEB sur des films de type  $\gamma\text{TiO}$ . Mise en évidence de défauts de croissance :

**a)** coupe transversale, **b)** visualisation d'un défaut débouchant, site préférentiel d'amorçage et de propagation des fissures.

## II.6 – CONCLUSION

L'évolution de la nature des phases obtenues dans les films Ti-O synthétisés par pulvérisation réactive a été abordée en fonction de la composition en métalloïde. Seules trois phases distinctes apparaissent suivant la teneur en oxygène : une de type métallique ( $\alpha$ Ti) et deux de type céramique ( $\gamma$ TiO et TiO<sub>2</sub>). La transition entre deux états cristallins donnés ne se fait pas brutalement, mais de manière progressive et souligne ainsi l'avantage de travailler en conditions de pulvérisation stables laissant la possibilité de balayer l'ensemble des structures comprises entre 0 et environ 70 % d'oxygène

En ce qui concerne le monoxyde  $\gamma$ TiO, nous avons montré, bien qu'aucune évolution structurale n'ait été observée, que l'emploi d'un magnétron déséquilibré induit des variations de composition en fonction de la position radiale sur le porte-échantillon. Le contrôle de la teneur en oxygène des revêtements devient complexe puisque, pour une pression partielle de gaz réactif donnée, le bombardement ionique induit des phénomènes de repulvérisation d'autant plus importants que l'on se rapproche de l'axe du magnétron. Par conséquent, la synthèse de couches, pour un état de contrainte interne et une composition donnés doit s'effectuer par un ajustement simultané de la tension de polarisation  $V_b$  et de la pression partielle d'oxygène. L'élaboration de tels films devrait donc s'envisager via l'utilisation d'un magnétron équilibré ou à des distances cible – substrat plus importantes et ce, dans le but d'homogénéiser et de contrôler plus aisément la composition en oxygène des couches. D'autre part, le paramètre de maille évolue linéairement avec le taux de contraintes internes de compression des revêtements. Il est toutefois important de souligner qu'à contraintes internes identiques, la concentration en oxygène joue également un rôle. Enfin, les valeurs relativement élevées obtenues sur le paramètre de maille peuvent avoir plusieurs origines, notamment la présence d'argon, la dilatation différentielle entre le film et le substrat ou encore une densité de joints de grains importante. Seules quelques tendances ont pu être observées concernant la présence d'argon dans les films.

L'étude de l'évolution structurale des films de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> a montré que nos résultats sont en accord avec la littérature. La synthèse des phases amorphes, anatase et rutilé dépend principalement de la concentration et de l'énergie des espèces (facilement contrôlables) bombardant le substrat en cours de traitement, sachant que toute augmentation

de cette énergie donnera lieu à la croissance d'anatase, puis de rutile pour les plus fortes valeurs. Cependant la température des substrats, inhérente aux conditions expérimentales, possède une influence non négligeable sur la structure finale des films. Une perspective intéressante serait alors d'isoler et de quantifier les différents phénomènes de manière à obtenir des diagrammes structure – énergie – température qui seraient la source de prévisions fiables quant à la synthèse d'une variété plutôt qu'une autre. Nous noterons qu'aucune phase cristalline autre que le rutile ou l'anatase n'a été obtenue.

Nous avons montré que l'utilisation d'une méthode simple d'interférométrie optique en transmission (IOT) se révèle extrêmement efficace. En effet, pour des couches homogènes en épaisseur, l'utilisation d'un modèle monocouche permet de différencier deux revêtements au niveau structural ou morphologique par simple variations d'indices optiques. Il faut toutefois noter que les mesures de transmittance effectuées prennent en compte de nombreux paramètres importants susceptibles de modifier les indices calculés (structure, rugosité, composition, etc), qui ne peuvent pas être isolés avec les modèles actuels. Les valeurs obtenues sur  $n$  et  $k$  ne doivent donc en aucun cas faire l'objet de conclusions hâtives et encore moins être utilisées comme moyen de caractérisation dans l'absolu. Dans l'état actuel, la méthode peut essentiellement être considérée comme un moyen d'investigation venant en complément de la DRX, dans le but de détecter rapidement une éventuelle modification dans les caractéristiques structurales ou morphologiques d'un film, et ce par rapport à une référence.

L'IOT permet également de remonter qualitativement à l'historique de croissance d'un film transparent. Ainsi, le rôle important de la température lors de la synthèse de revêtements de  $\text{TiO}_2$  n'aurait probablement pas été évoqué sans cette nouvelle méthode et les différents modèles multicouches en cours de développement. Les probables phénomènes de cristallisation de l'amorphe en anatase devraient faire l'objet d'une étude approfondie par microscopie électronique en transmission dans un avenir proche. Seule une étude structurale en fonction de l'épaisseur sur des films à différents stades de croissance confirmera nos conclusions. On conçoit l'importance de tels phénomènes de cristallisation qui peuvent induire des problèmes et donc des pertes d'adhérence à l'interface substrat – dépôt.

Il serait également intéressant de réaliser les calculs associés aux différents modèles en temps réel afin d'effectuer un contrôle direct du procédé par l'intermédiaire de la transmittance.

Enfin, cette étude a mis en évidence deux types de comportement lors de la synthèse de  $\gamma\text{TiO}$  et  $\text{TiO}_2$ . En ce qui concerne la première famille, l'ensemble des conditions expérimentales employées jouent uniquement sur des variations de compositions et de contraintes résiduelles avec conservation de la structure cubique à faces centrées. Le  $\text{TiO}_2$ , quant à lui, ne montre pas de fortes variations de composition, mais seulement des modifications structurales avec évolution de l'état de contrainte. Le seul point commun entre ces deux matériaux étant la morphologie qui, comme le montrent les observations des faciès de rupture réalisées en MEB, présente une forme colonnaire ; le bombardement in situ des couches favorisant l'apparition de dépôts compacts.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE II

[1] : **B. Stauder,**

« Synthèse et caractérisation de films Al-O, Al-N et Zr-O préparés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. »

Thèse INPL, 1994, Nancy.

[2] : **F. Sanchette,**

« Synthèse et caractérisation de dépôts Al-Cr-(N) et Al-Ti-(N) obtenus par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. »

Thèse INPL, 1996, Nancy.

[3] : **J.A. Thornton,**

« High rate thick film growth. »

Am. Rev. Mater. Sci., Vol 7, (1997), p 239-260.

[4] : **A.R. Bally, P. Hones, R. Sanjinés, P.E. Schmid, F. Lévy,**

« Mechanical and electrical properties of fcc TiO<sub>1+x</sub> thin films prepared by r.f. reactive sputtering. »

Surf. and Coat. Technol., 108-109, (1998), pp 166-170.

[5]: **Binary Alloys Phase Diagrams**, American Society for Metals, ISBN 0-87170-264-4 (1986), pp 1789 à 1794.

[6] : **D. Turnbull,**

« Metastable structures in metallurgy. »,

Metallurgical Transaction A, 12A, (1981), p 695-708.

[7]: **J.F. Pierson, A. Billard, T. Belmonte, H. Michel, C. Frantz,**

Thin Solid Films, 347 1-2 (1999), p78.

[8] : **F. Lapostolle, Tran Huu Loï, A. Billard, C. Frantz,**

« Enhanced deposition rate of d.c. reactively sputtered TiO<sub>2</sub> films by means of low-frequency modulation of the discharge current. »,

Surf. and Coat. Technol., 97, (1997), pp 574-581.

[9] : **H. A. Macleod,**

Appl. Opt., 20, N°1, (1981), p 82.

[10] : **N. Martin, C. Rousselot, C. Savall, F. Palmino,**

Thin Solid Films, 287, (1996), p 154.

**[11] : F. Lapostolle, A. Billard, J. von Stebut,**

« *Structure/mechanical properties relationship of titanium oxygen coatings reactively sputter-deposited.* »,

Soumis à publication, Surf. and Coat. Technol. (2000)

**[12] : D.S. Rickerby et R.B. Newbery,**

« *TiN coatings produced by sputter ion plating.* »

Vacuum, **38**, N°3, (1988), p161-166.

**[13] : J.E. Sundgren,**

« *Structure and properties of nitride thin films grown by magnetron sputter deposition : Effects of ion irradiation during growth* »,

J. Vac. Sci. Technol., **A6** (3), (1988), p1694.

**[14] : N. Martin, D. Baretto, C. Rousselot, J.Y. Rauch,**

« *The effect of bias power on some properties of titanium and titanium oxide films prepared by r.f. magnetron sputtering.* »

Surf. and Coat. Technol., **107**, (1998), p172-182.

**[15] : D.S. Rickerby,**

« *Internal stress and adherence of titanium nitride coatings* »,

J.Vac. Sci. Technol., **A4** (6), (1986), p2809.

**[16] : Fiche JCPDS – ICDD, 8-117, (1988), TiO.**

**[17] : K.-H., Hellwege,**

« *Numerical data and functional relationships in science and technology.* »,

Landolt-Börnstein, Vol III/7b1, Springer Verlag, Berlin, 1975.

**[18] : M. D. Banus,**

« *Quenchable effects of high pressures and temperatures on the cubic monoxide of titanium.* »,

Mat. Res. Bull., Vol.3, (1968), p723-734.

**[19] : J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson and H.T.G. Hentzell,**

« *Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide II : morphology and structure* »,

Thin Solid Films, **105**, (1983), p367-384.

**[20] : J.-E. Sundgren,**

« *Structure and properties of TiN coatings* »,

Thin Solid Films, **128**, (1985), p21-44.

- [21] : L.E. Toth,  
« *Transition metal carbides and nitrides* »,  
Academic Press, New York, (1971).
- [22] : A. Pan, J.-E. Greene,  
Thin Solid Films, **78**, (1981), p25.
- [23] : M. Georgson, A. Roos, C.-G. Ribbing,  
J. Vac. Sci. Technol., **A9**, 4, (1991), p2191-2195.
- [24] : K. Yoshilura, T. Miki, S. Tanemura,  
J. Vac. Sci. Technol., **A15**, (1997), p2673-2676.
- [25] : K. Bange, C.-R. Ottermann, O. Anderson, U. Jeschkowski, M. Laube, R. Feile,  
Thin Solid Films, **197**, (1991), p279-285.
- [26] : F. Lapostolle, Tran Huu Loi, A. Billard and C. Frantz,  
« *Enhanced deposition rate of d.c. reactively sputtered TiO<sub>2</sub> films by means of low-frequency modulation of the discharge current.* »,  
Surf. and Coat. Technol., **97**, (1997), p574-581.
- [27] : K. Okimura, A. Shibata, N. Maeda, K. Tachibana, Y. Noguchi, K. Tsuchida,  
« *Preparation of rutile TiO<sub>2</sub> Films by RF magnetron sputtering.* »,  
Jpn. J. Appl. Phys., **Vol. 34**, (1995), p4950-4955.
- [28] : K. Okimura, N. Maeda, A. Shibata,  
« *Characteristics of rutile TiO<sub>2</sub> films prepared by r.f. magnetron sputtering at a low temperature.* »,  
Thin Solid Films, **281-282**, (1996), p427-430.
- [29] : L.J. Heng, M.P. Dos Santos,  
« *Investigation of titanium oxide films deposited by reactive magnetron sputtering in different sputtering pressures.* »,  
Thin Solid Films, **226**, (1993), p22-29.
- [30] : P. Löbl, M. Huppertz, D. Mergel,  
« *Nucleation and growth in TiO<sub>2</sub> Films prepared by sputtering and evaporation.* »,  
Thin Solid Films, **251**, (1994), p72-79.
- [31] : D. Wicaksana, A. Kobayashi, A. Kinbara,  
« *Process effects on structural properties of TiO<sub>2</sub> thin films by reactive sputtering.* »  
J. Vac. Sci. Technol. A, **Vol 10**, N°4, (1992), p1479-1483.

- [32] : **A. Bendavid, P.J. Martin, A. Jamting, H. Takikawa,**  
« *Structural and optical properties of titanium oxide thin films deposited by filtered arc deposition.* »,  
Thin Solid Films, **355-356**, (1999), p6-11.
- [33] : **F. Perry, A. Billard, C. Frantz,**  
ICMCTF 2000, soumis à publication, surf. and Coat. Technol.
- [34] : **F. Perry, L. Lelait, P. Pigeat, A. Billard, C. Frantz,**  
CIP'99, Le Vide : Science, Technique et Applications, supplément N°291, (1999), p285-287.
- [35] : **N. Martin, C. Rousselot, D. Rondot, F. Palmino, R. Mercier,**  
« *Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment.* »,  
Thin Solid Films, **300**, (1997), p113-121.
- [36] : **G. Hass,**  
« *Preparation, properties and optical applications of thin films of titanium dioxide.* »,  
Vacuum, Vol. **11**, N°4, (1952), p331-345.
- [37] : **G. Bräuer, M. Ruske, J. Szczyrbowski, G. Teschner, A. Zmelty,**  
« *Mid frequency sputtering with TwinMag® - a survey of recent results.* »,  
Vacuum, Vol. **51**, N°4, (1998), p655-659.
- [38] : **M. Laube, F. Rauch, C. Ottermann, B. Anderson, K. Bange,**  
« *Density of thin TiO<sub>2</sub> films.* »,  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **113**, (1996), p288-292.
- [39] : **C.R. Ottermann, K. Bange,**  
« *Correlation between the density of TiO<sub>2</sub> films and their properties.* »,  
Thin Solid Films, **286**, (1996), p32-34.
- [40] : **O. Anderson, C.R. Ottermann, R. Kuschnerreit, P. Hess, K. Bange,**  
« *Density and Young's modulus of thin TiO<sub>2</sub> films.* »,  
Fresenius J. Anal. Chem., **358**, (1997), p315-318.
- [41] : **S. Ben Amor, G. Baud, J.P. Besse, M. Jacquet,**  
« *Structural and optical properties of sputtered titania films.* »,  
Material Science and Engineering, **B47**, (1997), p110-118.
- [42] : **K. Okimura, A. Shibata,**  
« *Role of He gas mixture on the growth of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> films in RF magnetron sputtering.* »,  
Jpn. J. Appl. Phys., **36**, (1997), p2849-2855.

[43] : **M.H. Suhai, G. Mohan Rao, S. Mohan,**

J. Appl. Phys., **71**, (1992), p1421.

[44] : **J.D. De Loach, C.R. Aita,**

« *Thickness dependent cristallinity of sputter deposited titania.* »,

J. Vac. Sci. Technol. A16 (3), (1998), p1963-1968.

[45] : **G. Reiners, U. Beck, H. A. Jehn,**

Thin Solid Films, **253**, (1994), p33.

[46] : **E. Budke, J. Krempel, E. Hesse, H. Maidhof, H. Schüssler,**

Surf. and Coat. Technol., **112**, (1999), p108.

[47] : **F. Perry, A. Brunet-Bruneau, A. Billard, P. Pigeat, C. Frantz,**

Soumis à publication Thin Solid Films, (2000).

[48] : **D.M. Mattox, G.J. Kominak,**

« *Structure Modification by ion bombardment during deposition.* »

J. Vac. Sci. Technol., **9**, 1, (1971), p528-532.

[49] : **K.H. Guenther,**

« *The influence of the substrate surface on the performance of optical coatings.* »,

Thin Solid Films, **77**, (1981), p239.



# CHAPITRE III



## TROISIEME CHAPITRE

### CARACTERISATION MECANIQUE DES REVETEMENTS

	Pages
<b>III.1 – INTRODUCTION.....</b>	<b>151</b>
<b>II.2 – CONTRAINTES INTERNES .....</b>	<b>152</b>
III.2.1 – Estimation des contraintes internes .....	152
III.2.1.1 <i>Méthode de la courbure</i> .....	152
III.2.1.2 – <i>Erreurs commises sur l'estimation des contraintes</i> ....	155
III.2.1.3 – <i>Influence des conditions de dépôt</i> .....	156
<b>III.3 - PROPRIETES MECANQUES DES REVETEMENTS .....</b>	<b>157</b>
III.3.1 – Propriétés mécaniques sous sollicitation statique .....	157
III.3.1.1 – <i>Dureté des revêtements</i> .....	157
III.3.1.2 – <i>Comportement mécanique et endommagement fragile</i>	160
III.3.1.3 – <i>Conclusion</i> .....	166
II.3.2 – Propriétés mécaniques sous sollicitation dynamique.....	169
II.3.3 – Conclusion .....	173
<b>III.4 – ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES DE FILMS DE <math>\gamma</math>TiO..</b>	<b>175</b>
III.4.1 – Propriétés mécaniques sous sollicitation statique .....	175
III.4.1.1 – <i>Dureté des revêtements</i> .....	175
III.4.1.2 – <i>Fragilité en indentation Vickers sous forte charge</i> .....	176
III.4.1.3 – <i>Emission acoustique</i> .....	179
III.4.2 – Propriétés mécaniques sous sollicitation dynamique .....	181
III.4.2.1 – <i>Propriétés tribologiques</i> .....	181
III.4.2.2 – <i>Etude d'un cas de rupture adhésive</i> .....	184
III.4.3 – Conclusion .....	184

<b>III.5-ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES DE FILMS DE TiO<sub>2</sub></b>	<b>187</b>
II.5.1 – Dureté des revêtements .....	187
II.5.2 – Etude des propriétés mécaniques lors de sollicitations mécaniques sous faibles charges .....	188
<b>III.6 – CONCLUSION .....</b>	<b>190</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>192</b>

### III.1 – INTRODUCTION

La synthèse d'un revêtement sur une surface vient toujours comme supplément, dans le but d'apporter des propriétés que le substrat d'origine ne possède pas. Il est certain que lorsque les applications recherchées sont de type mécanique (outils de coupe, revêtements anti-usure, anti-frottement, etc.), le film devra posséder une adhérence suffisante sur son substrat et, dans certains cas, une résistance mécanique exemplaire. Cependant, si les propriétés recherchées sont de nature électrique, chimique ou encore simplement à but décoratif, elles ne doivent jamais être considérées indépendamment des caractéristiques mécaniques de la couche déposée. En effet, si tout problème d'adhérence ou tout endommagement local du dépôt apparaît, ce sont les caractéristiques de la couche qui disparaissent. Il est donc important de caractériser les films obtenus au cours de cette étude (sur substrats de duretés différentes) sur le plan mécanique.

Ainsi, après avoir étudié l'influence des conditions d'élaboration des revêtements sur les contraintes résiduelles présentes en fin de traitement, l'ensemble des couches sera étudié sous sollicitation statique puis sous sollicitation dynamique. Dans chaque cas, l'association de l'émission acoustique viendra en complément afin de faciliter le diagnostic et d'étudier le comportement de la couche vis-à-vis des différents cas étudiés. Tant au niveau de la dureté que de la résistance aux endommagements fragiles, l'expérience montre que le monoxyde de titane constitue le meilleur candidat du système Ti-O pour d'éventuelles applications mécaniques.

Dans une troisième partie, les caractéristiques mécaniques du monoxyde de titane sont abordées en fonction de sa composition et de son état de contraintes internes. L'influence de ces deux paramètres sera particulièrement étudiée sur la dureté, la résistance à la fissuration et à la fatigue en frottement.

Enfin, une dernière partie est consacrée au dioxyde de titane sous ses trois formes principales : amorphe, anatase et rutil. La dureté est évaluée sous faible charge par nano-indentation et ce, en fonction de la structure de la couche. Une étude succincte par micro-rayure montre que la détection d'endommagements fragiles est possible par émission acoustique et qu'une certaine variété de  $\text{TiO}_2$  obtenue par pulvérisation cathodique magnétron peut donner lieu à des problèmes d'adhérence.

## III.2 CONTRAINTES INTERNES

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que la présence de contraintes internes dans les revêtements provoque des modifications d'ordre structural ou microstructural. D'un point de vue mécanique, ces contraintes vont avoir une influence directe sur le comportement des couches lors de sollicitations statiques ou dynamiques [1,2]. En effet, la notion de contraintes intrinsèques est très souvent liée aux mécanismes d'endommagement (fragile ou par fatigue) tels que fissuration, écaillage ou perte d'adhérence qui, quelquefois, apparaissent de manière spontanée lorsque l'énergie élastique emmagasinée dépasse un seuil critique [1]. On conçoit aisément l'intérêt que nous leur portons au cours de cette étude. Ainsi, dans un premier temps, nous présentons une description de la méthode utilisée pour l'estimation de ces contraintes

### III.2.1 - Estimation des contraintes internes

#### III.2.1.1 – Méthode de la courbure

Il existe actuellement différentes méthodes autorisant l'estimation des contraintes intrinsèques dans les films minces. Nous notons que l'éventuelle présence de contraintes d'origine thermique suite aux coefficients de dilatation thermique différents du substrat et de la couche, n'a pas été prise en compte.

La méthode dite du  $\sin^2\psi$  [3], à partir de la diffraction des rayons X, donne accès à de nombreuses informations, notamment d'ordre microstructural, mais reste inadaptée dans le cas de revêtements pas ou peu cristallisés tels que les nôtres. Elle nécessite de surcroît des manipulations et un appareillage relativement lourds.

Une autre méthode a également été envisagée par certains auteurs [2] et consiste à évaluer les contraintes dans les films en utilisant des tests d'indentation. Lorsque les revêtements sont fragiles, des fissures apparaissent et l'utilisation d'un modèle basé sur la mécanique de la fissuration permet de remonter aux contraintes internes par mesure de la taille des endommagements.

Enfin, un moyen couramment utilisé et très simple à mettre en œuvre pour l'estimation des contraintes intrinsèques équivalentes ( $\sigma_{eq}$ ) reste la méthode de la courbure [4,5]. Dans ce cas, le substrat (clinquant) doit être suffisamment mince pour que les contraintes présentes dans le revêtement soient en mesure de provoquer une courbure suffisante du couple film – substrat.

La rapidité et la simplicité des opérations, mais aussi l'absence de restrictions quant à l'état structural de la couche en font une méthode très appropriée pour cette étude. Les substrats utilisés sont en acier doux (0,1 pds% C) dont la longueur (10 mm) est très grande devant l'épaisseur (0,1 mm). Ces clinquants sont détensionnés par un traitement thermique sous vide (550 °C pendant 6 heures) et polis électrolytiquement avant d'être encastrés à l'une de leurs extrémités et placés dans l'enceinte du réacteur. La croissance du revêtement au cours du temps provoque la courbure progressive de cette fine poutre d'acier, résultat de la présence de contraintes intrinsèques équivalentes.

Ainsi, la contrainte équivalente donnant lieu à la déformation du couple clinquant – revêtement est obtenue par la relation [6] :

$$\sigma_{eq} = \frac{E_s \cdot e_s \cdot (e_s + \frac{E_d}{E_s} \cdot e_d)}{6 \cdot e_d \cdot (1 - \nu)} \times \Delta \left( \frac{1}{\rho} \right) \quad (1)$$

avec :

$e_s$  et  $e_d$  sont les épaisseurs respectives du substrat et du dépôt,

$E_s$  et  $E_d$  sont les modules de Young respectifs du substrat et du dépôt,

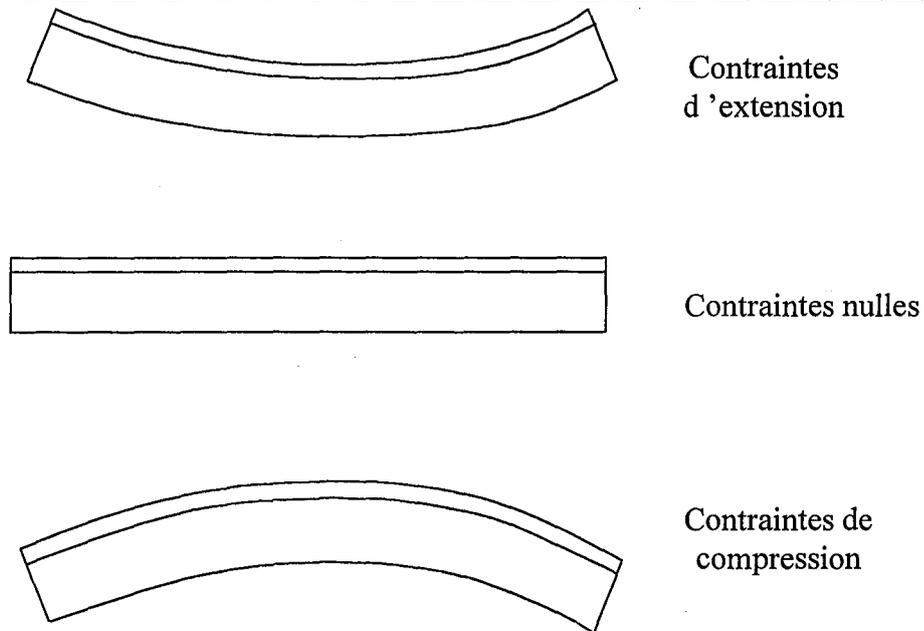
$\rho$  est le rayon de courbure,

$\nu$  est le coefficient de Poisson du substrat.

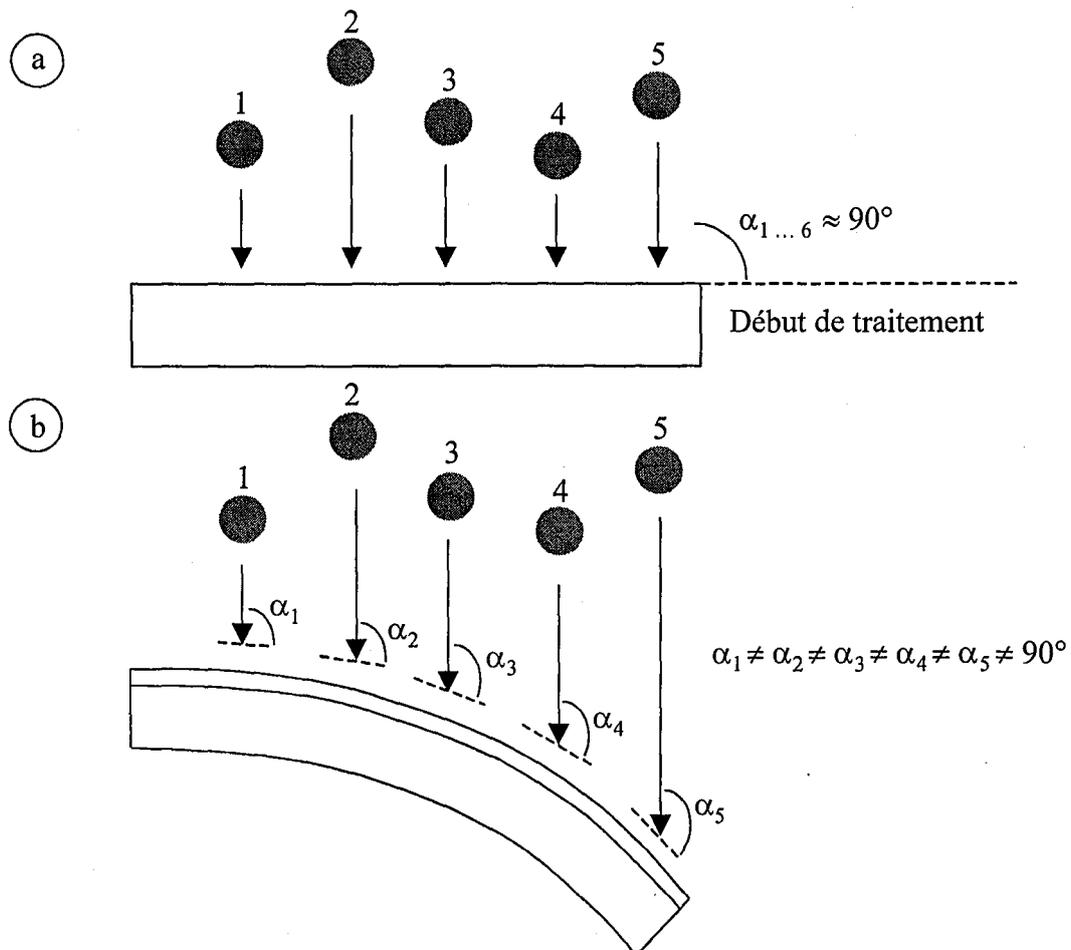
En admettant que l'épaisseur du dépôt ( $< 10 \mu\text{m}$ ) est faible devant celle du substrat ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ), la relation (1) peut s'écrire :

$$\sigma_{eq} = \frac{E_s \cdot e_s^2}{6 \cdot e_d \cdot (1 - \nu)} \times \Delta \left( \frac{1}{\rho} \right) \quad (2)$$

La courbure ( $1/\rho$ ) est calculée par profilométrie tactile et, même si un contact entre le palpeur et le revêtement a lieu, aucune déformation élastique significative de l'échantillon ne vient perturber les mesures. Les épaisseurs du substrat et du revêtement sont mesurées par microscopie optique après un polissage mécanique latéral. Enfin, le signe des contraintes (positif ou négatif représentant respectivement un état extensif ou compressif) est déterminé par le sens de la courbure (**Fig. III.1**).



**Figure III.1 :** Mise en évidence de la déformation des clinquants lorsque l'état de contrainte est positif, nul et négatif.



**Figure III.2 :** Mise en évidence de la variation de l'angle d'incidence des espèces venant se condenser sur le clinquant entre le début (a) et pendant (b) le traitement. Cas d'un échantillon placé dans l'axe du magnétron et d'une mise sous contraintes de compression.

III.2.1.2 – Erreurs commises sur l'estimation des contraintes

Le calcul des contraintes internes s'effectue en renouvelant à chaque fois des erreurs identiques.

La première source d'erreur vient tout simplement de l'emploi de la relation approchée (2) et peut s'écrire de la manière suivante [7] :

$$\frac{\Delta\sigma_{eq}}{\sigma_{eq}} \approx \frac{2\Delta e_s}{e_s} + \frac{\Delta e_d}{e_d} + \frac{\rho_f + \rho_i}{\rho_f \rho_i} \Delta\rho \quad (3)$$

si  $\Delta\rho = \Delta\rho_f = \Delta\rho_i$  et avec  $\rho_f$  et  $\rho_i$  représentant respectivement les rayons de courbure initial et final du clinquant.

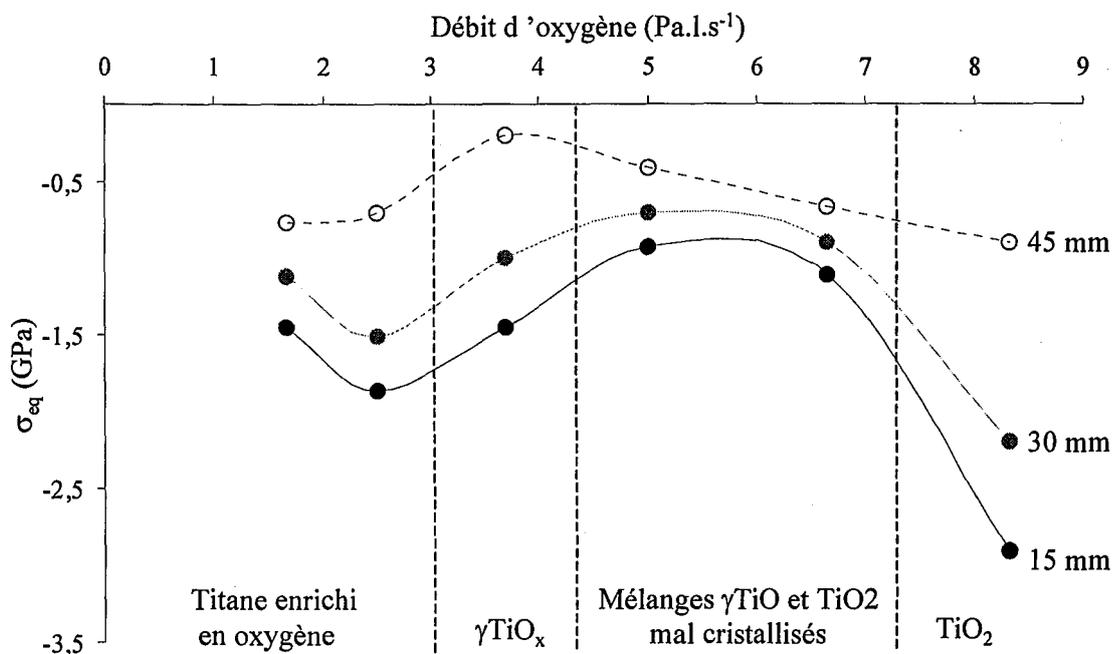
Une deuxième source d'erreur qui apparaît lors de cette estimation vient de la méthode elle-même, lorsque l'échantillon se courbe progressivement pendant la phase de dépôt (Fig. III.2). Au début du traitement, et pour un clinquant placé dans l'axe du magnétron, l'ensemble des espèces venant se condenser en surface ont une incidence proche de la normale. Cependant, au cours du temps, les contraintes (qu'elles soient positives ou négatives) provoquent une courbure de l'échantillon qui se traduit par une modification de l'angle l'incidence des espèces. En conséquence, l'épaisseur des revêtements et le taux de contraintes interne ne sont plus homogènes sur la longueur du clinquant. Pour les contraintes les plus intenses, cette anisotropie se trouve accentuée. C'est pourquoi les tests de profilométrie tactile ainsi que les mesures d'épaisseurs sont, dans chaque cas, réalisées dans la zone la moins affectée, c'est à dire à proximité de l'encastrement du clinquant.

Enfin, la précision des mesures est également affectée suite à l'épaisseur des films, variable suivant la distance à l'axe du magnétron et du fait que le calcul des contraintes n'est pas effectué sur la largeur des clinquants

D'après Gruninger & al.[2], et pour des conditions de mesures identiques, l'erreur totale commise sur les mesures est d'environ 10%.

II.2.1.3 – Influence des conditions de dépôt

L'évolution du taux de contraintes internes des revêtements est représenté sur la **figure III.3** en fonction du débit d'oxygène introduit dans le réacteur et de la structure pour différentes distances à l'axe du magnétron. Les films étudiés ont tous été polarisés à  $-50$  V pendant la phase de dépôt. Quelles que soient la structure et la distance à l'axe du magnétron ( $D_m$ ), l'état de contrainte interne est toujours compressif. Pour l'ensemble des débits d'oxygène utilisés, le niveau de contraintes internes augmente lorsque la distance à l'axe du magnétron diminue. Pour une distance  $D_m$  de 45 mm, l'influence du débit d'oxygène est peu marquée mais devient très forte pour des distances inférieures ou égales à 30 mm. Ce comportement, typique d'un magnétron déséquilibré, a déjà été évoqué et décrit dans le chapitre précédent.



**Figure III.3 :** Evolution du taux de contraintes internes en fonction du débit d'oxygène introduit (eg. de la structure) pour trois distances de l'axe du magnétron (15, 30 et 45 mm). Conditions expérimentales :  $I = 0,8$  A,  $D_{c-s} = 80$  mm,  $P_{Ar} = 0,3$  Pa,  $V_b = -50$  V.

L'intensité des contraintes de compression augmente avec le débit d'oxygène pour la solution solide  $\alpha Ti$  ( $0 < D_{O_2} < 2,5$  Pa.l.s<sup>-1</sup>), diminue à l'apparition de  $\gamma TiO_x$  pour se stabiliser dans le domaine d'existence des différents sous-oxydes, et enfin, augmente pour les débits les plus élevés correspondant à la présence de  $TiO_2$ .

Nous noterons que lorsque les substrats ne sont pas polarisés, le dopage en oxygène des films de titane  $\alpha$  provoque la mise en extension des revêtements pour les distances à l'axe du magnétron  $D_m$  les plus grandes. Concernant  $\gamma\text{TiO}_x$  et pour une polarisation nulle, les contraintes sont quasiment inexistantes dans les conditions adoptées et ce, quel que soit  $D_m$ .

### III.3 – PROPRIETES MECANIQUES DES REVETEMENTS

#### III.3.1 – Propriétés mécaniques sous sollicitation statique

La première étape, afin de caractériser la tenue mécanique des revêtements consiste à étudier leur comportement sous sollicitation statique. Ainsi, l'indentation Vickers permet, sous faible charge<sup>1</sup> (de l'ordre du mN en nano indentation) d'estimer la dureté des revêtements et, sous forte charge (de l'ordre de la dizaine de Newtons), de provoquer la déformation plastique du composite conduisant ainsi à l'initiation de fissures de différents types dans le film ou à l'interface substrat – revêtement. L'observation de ces endommagements, effectuée par microscopie optique, et leur corrélation avec l'émission acoustique mettront en évidence la fragilité intrinsèque des films ou du composite film – substrat.

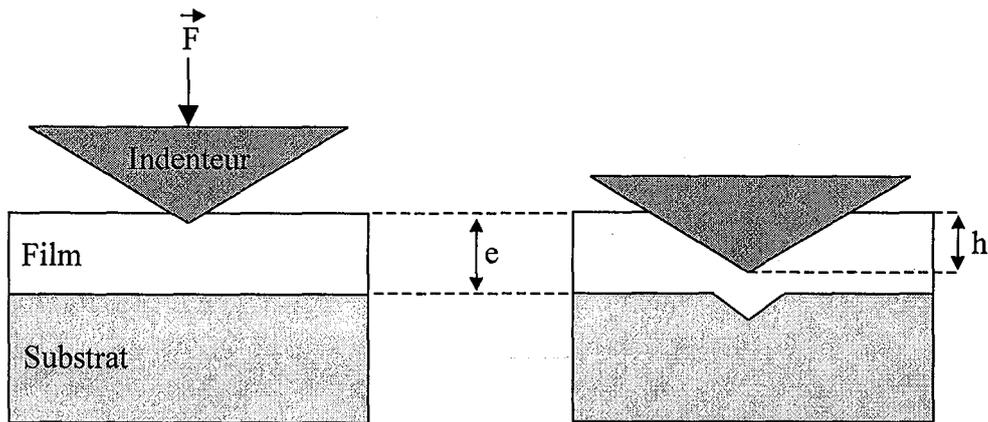
##### III.3.1.1 – Dureté des revêtements

L'évaluation de la dureté d'un revêtement doit s'effectuer en prenant en compte l'influence éventuelle du substrat sur lequel il est déposé. La règle de Bückle [9,10] précise que si la profondeur de pénétration  $h$  de l'indenteur ne dépasse pas le dixième de l'épaisseur  $e$  du dépôt (**Fig. III.4**), la dureté résultante peut être considérée comme étant celle de la couche seule.

Dans le cas contraire, la dureté « mesurée » se rapproche de plus en plus de celle d'un composite substrat – revêtement dépendant des propriétés des deux matériaux (dureté), de l'épaisseur du film et de la charge appliquée.

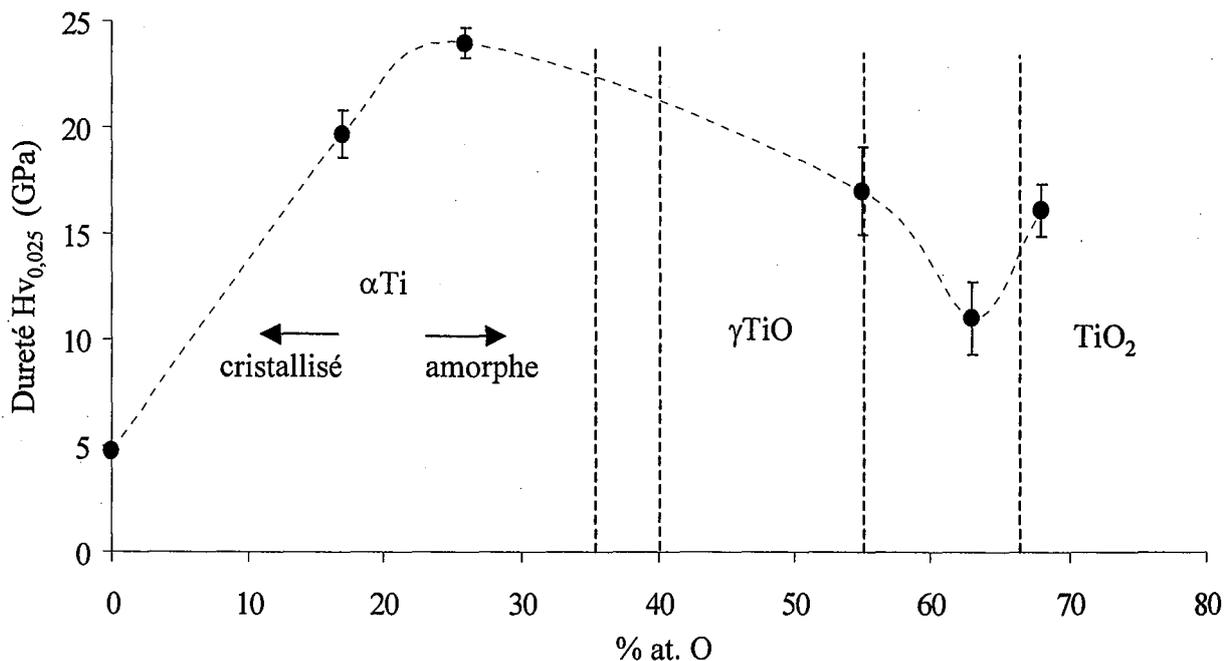
---

<sup>1</sup> : Notons que, dans ce travail, la notion de charge est toujours synonyme de **charge normale** appliquée.



**Figure III.4 :** Mise en évidence de la profondeur de pénétration de la pyramide Vickers dans un matériau composite (film + substrat) [9].

- a) Loi de Bückle respectée : seul le film est sollicité.
- b) Loi de Bückle non respectée : le film est déformé.



**Figure III.5 :** Evolution de la dureté des revêtements (à 25 mN) en fonction de la teneur en oxygène et de leur structure. Les revêtements sont polarisés à  $-50 V$  et les mesures sont réalisées à 30 mm de l'axe du magnétron sur substrat en acier rapide (X85 WCrMoV 6542). Les duretés présentées sont le résultats d'une moyenne effectuée sur 10 mesures.

La **figure III.5** présente les résultats obtenus avec une charge de 25 mN en fonction de la composition et de la structure des revêtements. L'ajout croissant d'oxygène jusqu'à environ 30 at% O dans  $\alpha$ Ti provoque une augmentation de la dureté des revêtements de 5 à 24 GPa suite à un effet combiné de durcissement par mise en solution solide et par affinement de la taille de grains lorsque l'oxygène sursature la matrice de titane (cf. **Chap. II**). La diminution de la dureté à 17 GPa pour une composition égale à 55 at% d'oxygène coïncide avec la présence de  $\gamma$ TiO sur-stœchiométrique. Enfin, l'apparition de TiO<sub>2</sub> sous forme d'un mélange anatase et de rutile (en proportions identiques) donne lieu à des valeurs proches de 16 GPa. Notons une chute importante de la dureté à 11 GPa pour des films constitués d'un mélange  $\gamma$ TiO + TiO<sub>2</sub> mal cristallisés.

Compte tenu de l'épaisseur variable des revêtements et dans le but de vérifier la validité des résultats, le **tableau III.1** donne les épaisseurs correspondantes des revêtements et la profondeur de pénétration maximale atteinte lors des tests d'indentation sous faible charge. Seul le rapport h/e relatif au dioxyde de titane (case grisée) dépasse le dixième critique de la loi de Bückle et la dureté mesurée est alors légèrement sous-évaluée. Toutefois, étant donnée la dureté importante des substrats utilisés (1000 Hv<sub>0,1</sub>), leur influence sur le résultat final peut être négligée.

**Tableau III.1 :** Epaisseurs des revêtements (e) et profondeurs d'indentation maximales atteintes (h) avec prise en compte du retour élastique des matériaux. Mise en évidence du rapport critique  $h/e < 0,1$  pour l'obtention de la dureté intrinsèque des films

at% O	e (µm)	h (µm)	h/e
0,02	7,7	0,5	0,065
17	7,3	0,27	0,037
26	8,2	0,24	0,029
55	8	0,25	0,031
63	8,4	0,34	0,04
68	2,2	0,28	0,127

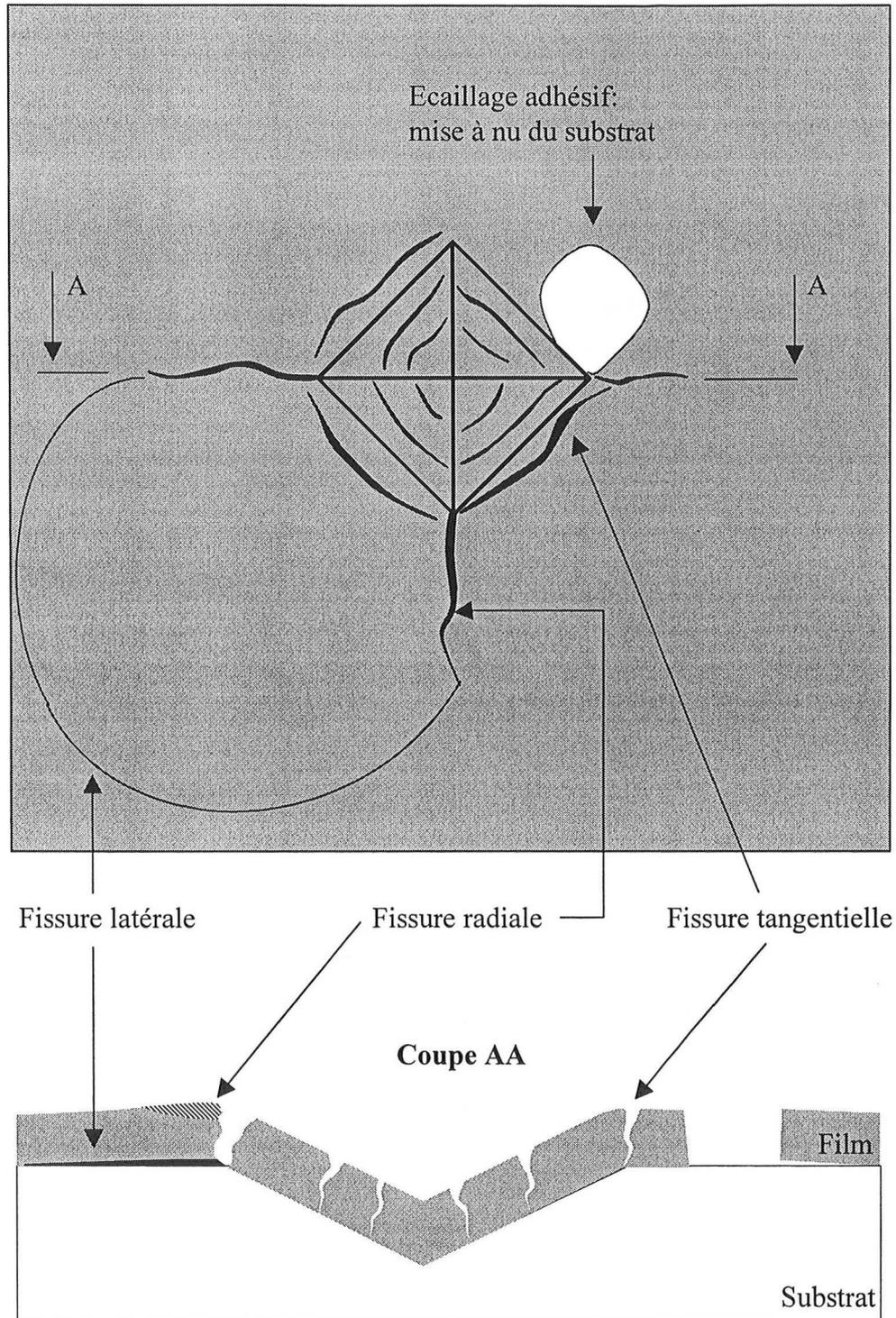
### III.3.1.2 – Comportement mécanique et endommagement fragile

#### *a - Indentation Vickers*

Dans le but de caractériser la tenue mécanique des revêtements, les charges normales utilisées doivent devenir suffisamment importantes pour faire intervenir les propriétés du substrat. Le travail de thèse de **A. Darbeïda** [9] et différents travaux de la littérature [11-13] développent l'ensemble des aspects théoriques des différents modes d'endommagements fragiles, qui sont les suivants :

- fissuration fragile dans l'épaisseur du revêtement (tangentielle, radiale, latérale),
- écaillage cohésif (dans le dépôt) et adhésif (mise à nu du substrat) [14].

Ces différents modes d'endommagements sont schématisés sur la **figure III.6**. Les fissures latérales, dues au cisaillement interfacial [15], représentent l'endommagement le plus sévère du composite et caractérisent une faible adhérence du dépôt au substrat. Les fissures radiales sont, quant à elles, initiées aux coins de l'empreinte Vickers durant la phase de décharge sous l'effet des contraintes résiduelles à la surface du matériau, suite à la déformation plastique du composite [16]. Enfin, les fissures tangentielles sont initiées à l'extérieur de la zone de contact entre l'indenteur et le dépôt sous l'effet d'une contrainte de traction maximale à la surface pendant la phase de chargement.



**Figure III.6 :** Représentation schématique des différents modes d'endommagement rencontrés lors d'une indentation statique Vickers sous forte charge dans un matériau composite (substrat – revêtement). D'après [7,9].

Le **tableau III.2** donne les charges critiques pour lesquelles apparaissent les endommagements fragiles en fonction du type de revêtement et du substrat sur lequel il est déposé. Que les films soient de type céramique ou métallique, les charges normales obtenues sont faibles et caractérisent des couches très fragiles. A quelques exceptions près, les revêtements semblent adhérer correctement à l'acier (deux cas d'écaillage adhésif).

En outre, l'importance du substrat sur la tenue mécanique des revêtements est clairement mise en évidence. L'utilisation d'un support plus dur (X85 WCrMoV 6542) retarde ou supprime totalement l'apparition des endommagements pour les charges utilisées. De plus, l'apparition de fissures tangentielles est supprimée, à l'exception du dioxyde de titane dont la fragilité très importante ne permet que d'augmenter légèrement la charge  $L_{CT}$ .

Enfin, les revêtements de type métallique, intrinsèquement moins fragiles que les oxydes, montrent une forte résistance à la fissuration radiale.

**Tableau III.2 :** Endommagements fragiles obtenus sur les différents revêtements ( $V_p = -50 V$ ) pour des charges normales comprises entre 0 et 10 N. Les deux substrats ont les duretés suivantes : 35CrMo4  $\approx 300 H_{v0,1}$  et X85 WCrMoV 6542  $\approx 1000 H_{v0,1}$ . Les charges  $L_{CT}$ ,  $L_{CR}$  et  $L_{CE}$  représentent respectivement les charges critiques de fissuration tangentielle, radiale et d'écaillage. Les parties grisées correspondent à des revêtements à caractère métallique

Nature du dépôt (Structure)	Composition (at% O)	Nature du substrat	$L_{CT}$ (N)	$L_{CR}$ (N)	$L_{CE}$ (N)
$\alpha$ Ti	17	6542 <sup>2</sup>	non	non	non
		35CrMo4	3	non	10
$\alpha$ Ti	26	6542	non	non	non
		35CrMo4	5	non	non
$\gamma$ TiO	55	6542	non	2	non
		35CrMo4	1	3	non
TiO + TiO <sub>2</sub> Mal cristallisé	63	6542	non	1	10
		35CrMo4	3	10	non
TiO <sub>2</sub> Anatase + rutile	68	6542	2	10	non
		35CrMo4	0,5	2	non

<sup>2</sup> : 6542 correspond à une dénomination simplifiée de l'acier X85 WCrMoV 6542.

*Remarque :*

Nous notons que des films élaborés sans polarisation en cours de traitement présentent une fragilité accentuée. Par exemple, un revêtement de type  $\alpha$ Ti obtenu sur 35CrMo4, en état de contrainte d'extension<sup>3</sup>, voit sa charge critique de fissuration radiale chuter à 0,25 N environ. Après une polarisation à -50 V pendant le traitement et mise sous contraintes de compression,  $L_{cR}$  augmente à une valeur supérieure à 10 N. En outre, la propagation des fissures radiales est freinée par le passage d'un état extensif à compressif. En effet, les fissures aux quatre coins de l'empreintes Vickers s'étendent sur plus de 3 millimètres lorsque  $\sigma_{eq}$  est positive, alors qu'elles restent confinées à quelques microns lorsque le film est en état de compression. Dans ce dernier cas, la dureté du substrat devient le facteur prépondérant sur les mécanismes d'endommagement (Tab. III.2).

*b – Indentation Brinell et émission acoustique*

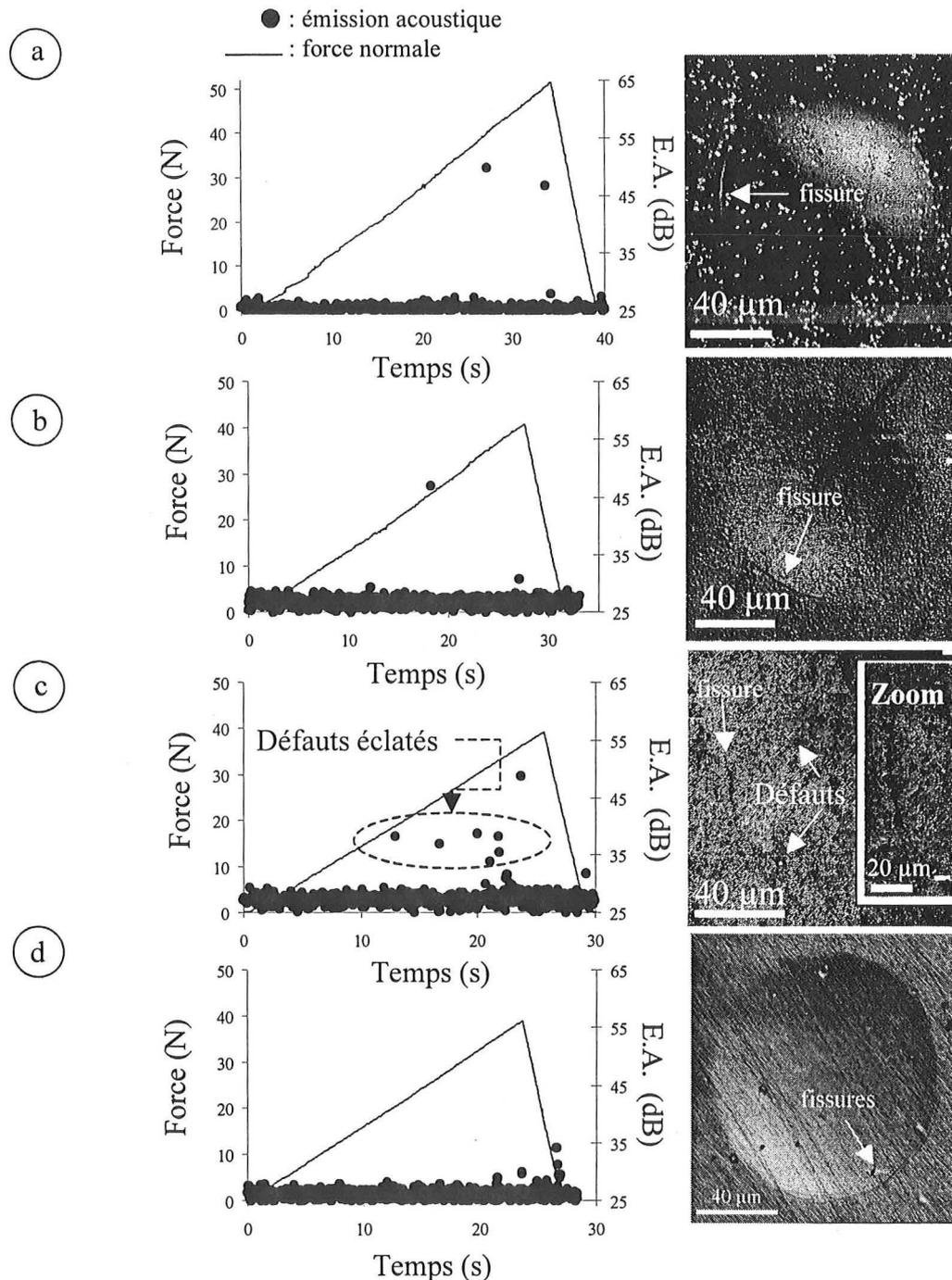
La tenue mécanique des revêtements a également été testée à l'aide d'un indenteur de type Brinell (sphérique,  $\Phi = 1,58$  mm) pour les raisons suivantes :

- la forme sphérique de la pointe en diamant est plus adaptée aux revêtements fragiles puisque les sollicitations mécaniques sont moins sévères que dans le cas d'un indenteur Vickers (pas de singularités de contraintes),
- les endommagements fragiles qui en résultent sont moins nombreux et aisément identifiables par émission acoustique,
- enfin, les tests ultérieurs en rayure mono et multi-passes s'effectuent à l'aide de pointes sphériques.

La **figure III.7** présente les résultats obtenus sur quatre revêtements de structures différentes où les endommagements ont été détectés en temps réel à l'aide du dispositif d'émission acoustique (EA).

---

<sup>3</sup> : Dans ce cas, seul le signe des contraintes est estimé (légère courbure des clinquants vers le haut). Leur intensité n'a pas été calculée.



**Figure III.7 :** Mise en évidence des charges critiques de fissuration en fonction de la structure lors de tests d'indentation sous fortes charges (indenteur sphérique en diamant,  $\Phi = 1,58$  mm). Les graphiques représentent l'évolution de la force normale et de l'émission acoustique en fonction du temps ; le seuil critique de détection étant fixé à 40 dB. Les endommagements correspondants sont représentés sur les micrographies optiques.

a)  $\alpha$ Ti dopé à 26 at% O.

b)  $\gamma$ TiO à 55 at% O.

c) TiO<sub>2</sub> + TiO mal cristallisés à 63 at% O.

d) TiO<sub>2</sub> anatase + rutile à 68 at% O.

Les revêtements sont déposés sur des substrats en acier rapide de type X85 WCrMoV 6542.

Les figures III.7.a à d montrent des phénomènes de fissuration tangentielle (de traction) mis en évidence sur les micrographies optiques. Dans tous les cas, l'E.A. montre que des endommagements fragiles apparaissent (présence de pics d'E.A. sur les graphes), et une observation en microscopie optique permet de remonter aux charges critiques de fissuration (tableau III.3). Dans le cas du dioxyde de titane, des fissures peuvent être observées au fond de l'empreinte plastique, mais ne sont pas détectées par émission acoustique.

En outre, le cas du mélange TiO – TiO<sub>2</sub> (Fig. III.7.c) est très intéressant dans la mesure où l'événement de fissuration fragile n'est pas le seul endommagement détecté par E.A.. En effet, à partir d'une charge normale égale à 18 N, un ensemble de pics d'E.A. d'intensité comprise entre 35 et 40 dB apparaissent. Une observation plus minutieuse de la micrographie correspondante montre une présence importante de défauts de croissance dans le revêtement dont certains ont « éclaté » pendant l'indentation. Il est toutefois difficile voire impossible d'attribuer un événement acoustique donné à un défaut particulier.

Notons enfin que la fissure représentée sur la micrographie de la figure III.7.c s'initie et se propage par l'intermédiaire de ces défauts de croissance.

**Tableau III.3 :** Charges critiques de fissuration et émission acoustique correspondante en fonction du type de revêtement ( $V_p = -50 V$ ). Mesures effectuées lors de tests d'indentation Brinell pour des films déposés sur acier de type X85 WCrMoV 6542. La partie grisée correspond à un films à caractère métallique.

\* : Les valeurs entre parenthèses concernent l'apparition d'un pic acoustique attribué à l'écrasement d'un défaut de croissance et pouvant être considéré comme un endommagement à part entière.

Structure	Composition (at% O)	Charge critique $L_{c1}$ (N)	Emission acoustique (dB)
$\alpha$ Ti (amorphe)	26	40	51
$\gamma$ TiO	55	27	47
TiO + TiO <sub>2</sub> mal cristallisé	63	(18)* 37	(40)* 49
TiO <sub>2</sub> (anatase + rutile)	68	<< 40 N	Non détecté

### III.3.1.3 – Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus sous sollicitation statique montrent que les revêtements sont fragiles quels que soient leur état structural et leur composition. Les tests d'indentation Vickers ( $0 < F_n < 10$  N), synonymes de sollicitations mécaniques très sévères, ont mis en évidence l'importance du substrat sur lequel un film est déposé. Ainsi, l'utilisation de support en acier de dureté élevée retarde l'endommagement fragile des couches.

Que les tests d'indentation statique soient réalisés à l'aide d'un indenteur Vickers ou Brinell, la tenue mécanique des revêtements de type  $\alpha$ Ti sur substrats durs est meilleure que celles des oxydes de titane en général. Le caractère métallique de ces couches associé à une dureté proche de 25 GPa leur permet de résister à des charges plus importantes.

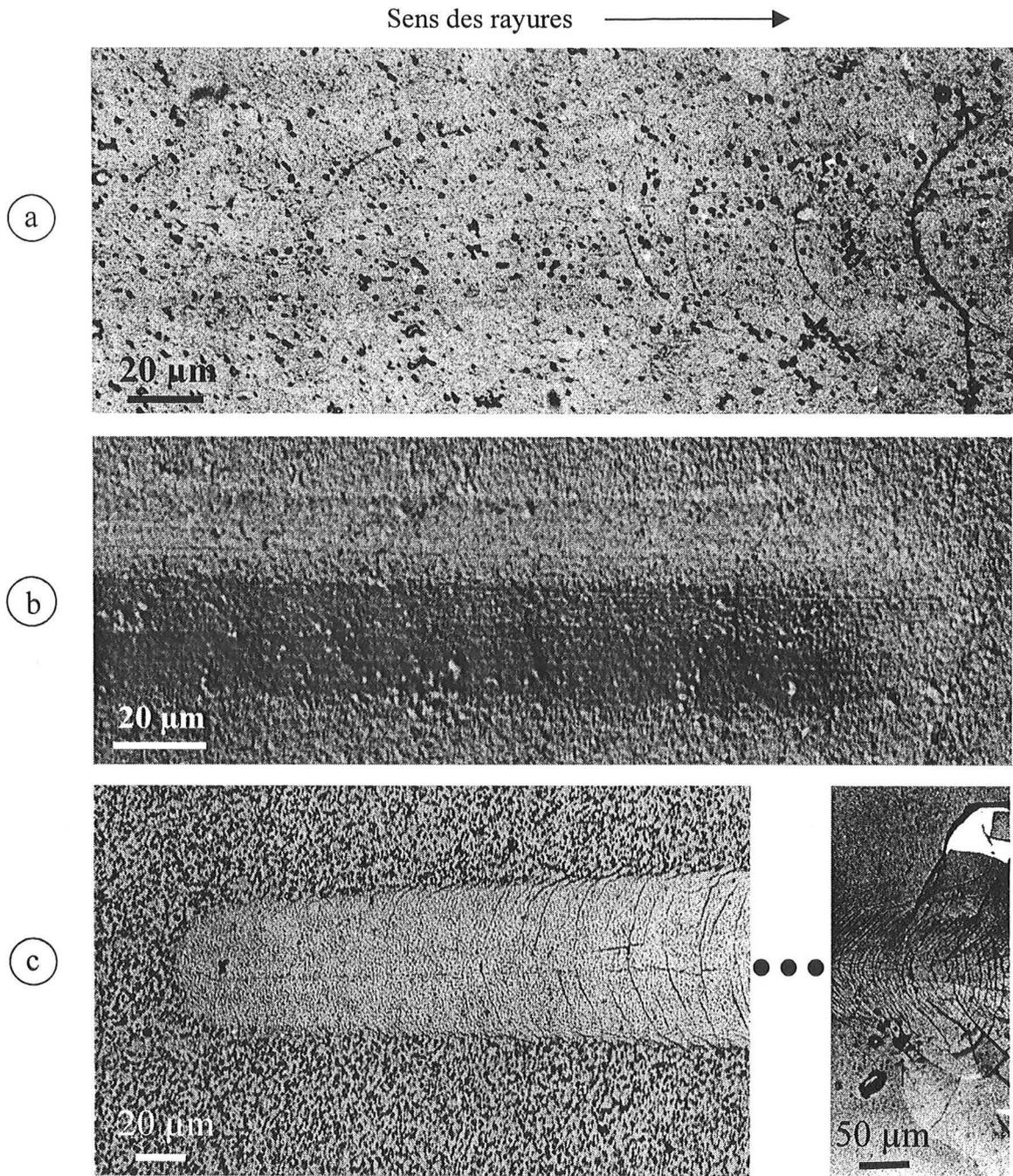
En ce qui concerne les oxydes,  $\gamma$ TiO semble être le meilleur candidat du système quant à des applications mécaniques éventuelles.

Le mélange TiO + TiO<sub>2</sub> montre que l'endommagement par écaillage adhésif apparaît pour des charges aussi faibles que 10 N en indentation Vickers, remettant ainsi en cause son adhérence sur substrats métalliques et surtout la préparation des substrats avant dépôt. En outre, la présence d'une forte densité de défauts émergeant en surface est propice à l'initiation et à la propagation de fissures. De plus, l'émission acoustique associée à une observation microscopique montre que ces défauts de croissance s'écrasent à faible charge.

Le cas du dioxyde de titane est légèrement plus complexe puisque les fissures prennent naissance en libérant peu d'énergie. Ce comportement peut être attribué à l'épaisseur réduite des films ou encore à une méthode de caractérisation inadaptée au matériau à tester. Les limites de détection de l'E.A. sont par conséquent atteintes et la naissance des endommagements passe inaperçue.

Etant donnés les résultats obtenus au cours des tests sous sollicitation statique, l'émission acoustique ne sera pas abordée pour l'étude des propriétés mécaniques sous sollicitation dynamique. La faible épaisseur des revêtements associée aux bruits de frottement diminuent considérablement le rapport signal / bruit et ne permettent pas de détecter les événements d'endommagement fragile.





**Figure III.8 :** Micrographies optiques des traces après rayures monopasses à charge croissante effectuées sur trois revêtements déposés sur un substrat en acier de type X85 WCrMoV 6542. Mise en évidence des fissures correspondant aux charges critiques de fissuration et d'écaillage.

**a)**  $\alpha\text{Ti}$  amorphe (26 at% O)

**b)**  $\gamma\text{TiO}$  (55 at% O)

**c)**  $\text{TiO}_2$  (68 at% O)

### III.3.2 – Propriétés mécaniques sous sollicitation dynamique

Les propriétés mécaniques précédemment décrites en sollicitation statique ont montré que les films à base de titane et d'oxygène ont une fragilité importante. Cette partie a pour but de cerner les propriétés des couches lors de tests de rayures monopasses à charge normale croissante (cf. **Chap. I**).

Seuls trois revêtements sont considérés, à savoir  $\alpha$ Ti (26 at% O),  $\gamma$ TiO (55 at% O) et TiO<sub>2</sub> (68 at% O) pour les raisons suivantes :

- les caractères métalliques et céramiques sont représentés,
- les charges critiques de fissuration en sollicitation statique sont variées.

Les différents essais sont effectués à l'aide d'un indenteur sphérique en diamant de 0,2 mm de rayon de courbure, dans les conditions opératoires standards [17], à savoir :

- vitesse de chargement : 100 N.min<sup>-1</sup>,
- vitesse de glissement de la surface sous l'indenteur : 10 mm.min<sup>-1</sup>.

La **figure III.8** présente les micrographies des traces obtenues après rayure effectuées sur les trois revêtements  $\alpha$ Ti (**Fig. III.8.a**),  $\gamma$ TiO (**Fig. III.8.b**) et TiO<sub>2</sub> (**Fig. III.8.c**). Les charges critiques Lc1 correspondantes sont données dans le **tableau III.4**. Comme le laissent présager les tests d'indentation, les couches réalisées se comportent de façon médiocre sous sollicitation dynamique.

**Tableau III.4** : Charges critiques Lc<sub>1</sub> et Lc<sub>2</sub> obtenues après rayure monopasse à charge croissante sur les trois revêtements  $\alpha$ Ti,  $\gamma$ TiO et TiO<sub>2</sub>.

Revêtement	$\alpha$ Ti	$\gamma$ TiO	TiO <sub>2</sub>
Épaisseur (µm)	7,5	7	2
Lc <sub>1</sub> (N)	8	11	< 2
Lc <sub>2</sub> (N)	-	-	7 (Lc <sub>2</sub> = Lc <sub>3</sub> )

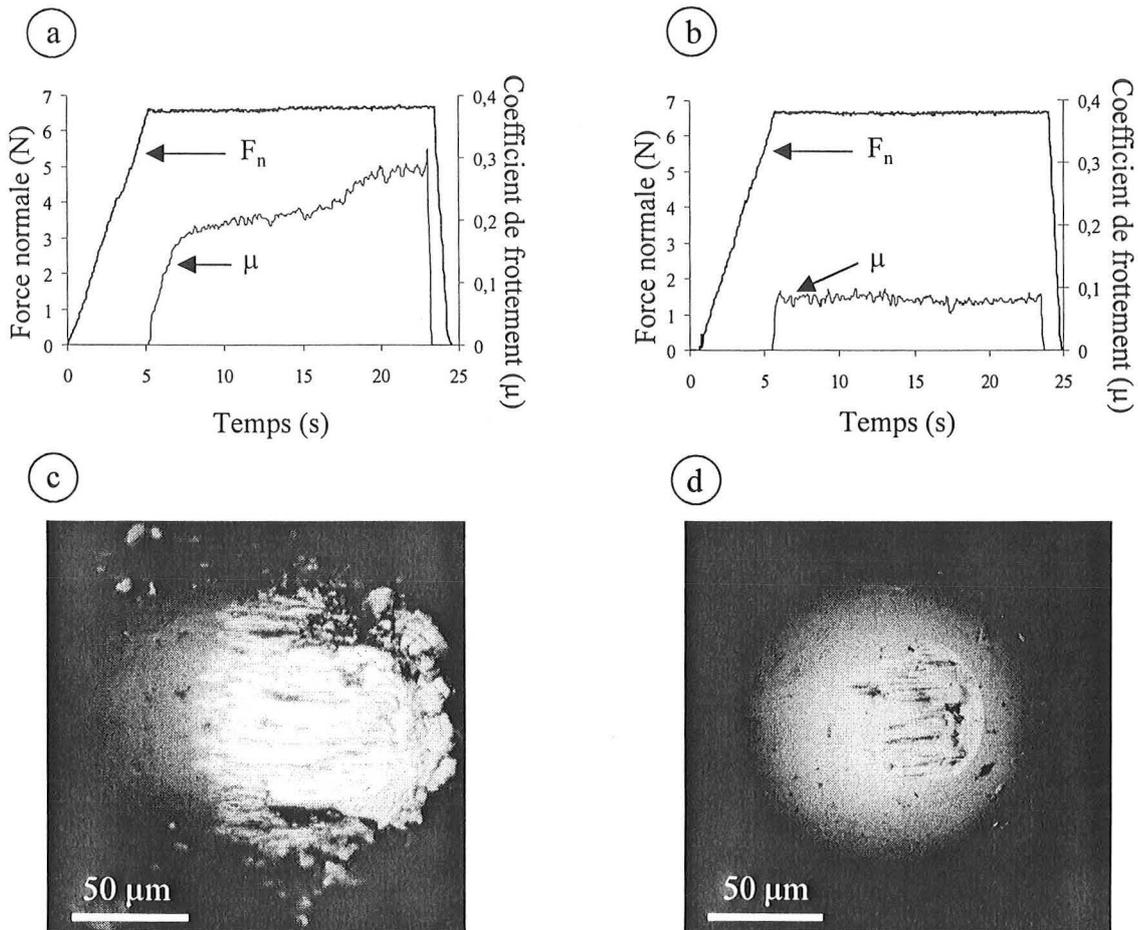
Plus particulièrement, le cas du dioxyde de titane montre que les fissures apparaissent très tôt dès le début de la rayure et suivant deux formes distinctes :

- des fissures de traction en arrière de l'indenteur et dont la forme en arc de cercle est caractéristique,
- des fissures parallèles à la direction de glissement, au fond de la dépression centrale de la rayure.

Ces dernières ont déjà été observées par A. Darbeida [9] qui a montré que la première fissure initiée est celle sous forme d'arc de cercle, laquelle se développe ensuite en reculant vers l'arrière de la rayure (faibles charges normales). En outre, au-delà d'une charge de 5N, les fissures se propagent rapidement et forment un réseau très dense de petites écailles menant à une décohésion interfaciale entre le film et le substrat (**Fig. III.8.c**).

En ce qui concerne les revêtements  $\alpha$ Ti et  $\gamma$ TiO, les charges critiques de fissuration restent également faibles, égales à 8 et 11 N respectivement. Ces résultats sont toutefois surprenants étant donné qu'en sollicitation statique,  $\alpha$ Ti fissure plus tard que  $\gamma$ TiO (40 N contre 27 N, respectivement). Dans le but d'expliquer ces observations, une rayure à charge constante a été réalisée sur ces deux couches. Le frotteur utilisé est toujours un indenteur sphérique en diamant de 0,2 mm de rayon de courbure et la charge sous critique appliquée est fixée à 7 N pour chaque cas. La **figure III.9** donne les résultats en termes de forces normales et de coefficients de frottement. Ainsi, pour une charge appliquée et une distance de frottement identiques, le coefficient  $\mu$  obtenu est différent suivant le cas. Il augmente dès le départ à une valeur proche de 0,2 pour  $\alpha$ Ti, pour atteindre une valeur maximale de 0,3 en fin de rayure (**Fig. III.9.a**) suite au transfert de matière depuis le revêtement vers le frotteur en diamant (**Fig. III.9.c**). Dans le cas de  $\gamma$ TiO, il reste constant du début à la fin du test, égale à 0,1 environ (**Fig. III.9.b**) et l'observation micrographique de la surface du frotteur ne révèle quasiment pas de transfert de matière (**Fig. III.9.d**).

Par conséquent, dans le cas d'un film de titane enrichi en oxygène, le transfert de matière depuis le film provoque certainement la formation de jonctions adhésives qui s'opposent au déplacement du frotteur, donnant lieu localement à une augmentation des contraintes d'extension, ce qui peut expliquer le comportement médiocre en frottement de ce type de revêtement et abaisser sa charge critique de fissuration  $L_{c1}$ .



**Figure III.9 :** Charge normale et coefficient de frottement en fonction du temps pour une rayure monopasse à charge constante (7 N) effectuée sur un revêtement de type  $\alpha\text{Ti}$  (a) et  $\gamma\text{TiO}$  (b). Micrographies correspondantes de la surface du frotteur en diamant effectuées à la fin du test (c :  $\alpha\text{Ti}$  et d :  $\gamma\text{TiO}$ ). Mise en évidence du transfert de matière très important observé dans le cas d'un revêtement  $\alpha\text{Ti}$ .



### III.3.3 – Conclusion

Dans l'ensemble, le comportement mécanique des films à base de titane et d'oxygène se révèle médiocre.

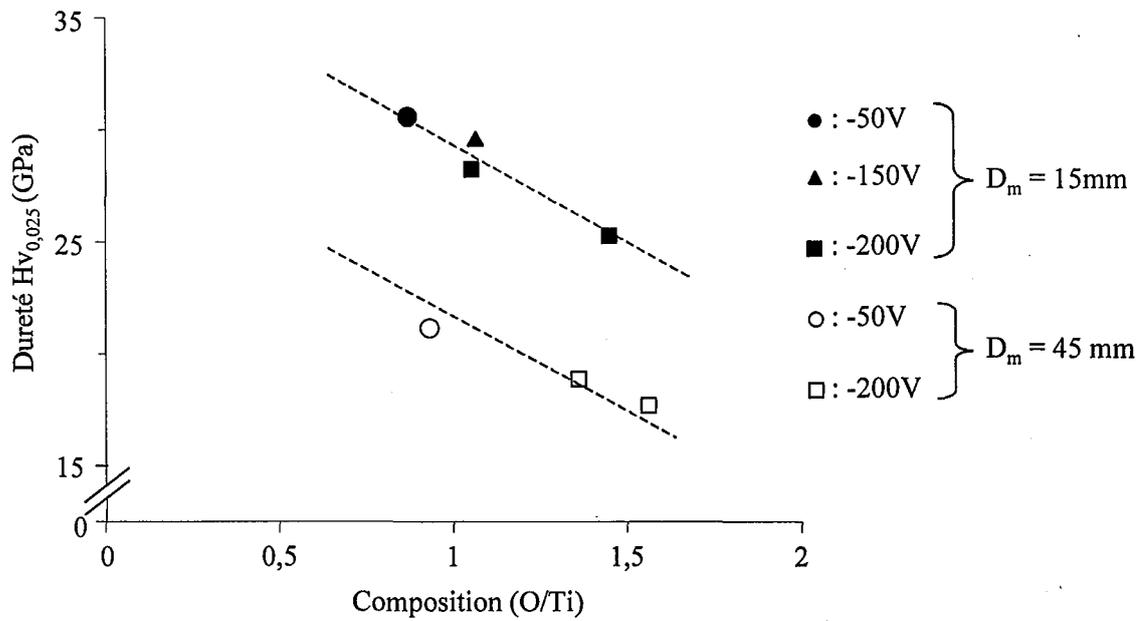
Les films de type  $\alpha$ Ti, à caractère métallique, possèdent la résistance mécanique la plus importante sous sollicitation statique. Toutefois, les phénomènes de transfert rencontrés en frottement semblent être à l'origine de leur endommagement prématuré. Compte tenu des propriétés chimiques et de la compacité de ce type de couches (cf. **Chap. I**), seule la lutte contre la corrosion pourrait constituer une application éventuelle. Ces couches ne seront plus abordées dans la suite de l'étude.

Le dioxyde de titane, généralement à vocation optique, décorative ou encore électronique, est sans aucun doute la couche la moins résistante de la gamme synthétisée. L'initiation précoce et la propagation rapide des fissures induisent des phénomènes d'écaillage adhésif soulignant que :

- la configuration adoptée pour la caractérisation mécanique de ce type de revêtement est très largement sur-dimensionnée,
- le substrat métallique est inadapté étant donné les domaines d'application du dioxyde de titane (vitres, décoration, filtres, etc.).

Ainsi, dans la suite de ce chapitre, les films de  $\text{TiO}_2$  seront déposés sur substrats en verre et l'étude de leurs propriétés mécaniques sera effectuée par rayure sous faibles charges, c'est à dire avec un dimensionnement de l'appareillage et un substrat mieux adaptés aux domaines d'applications dans lesquels le  $\text{TiO}_2$  sera employé.

Enfin,  $\gamma$ TiO est le seul revêtement de toute la gamme structurale étudiée à associer une dureté et un comportement mécanique intéressants. Les résultats présentés dans cette partie concernent un film non optimisé. Toutefois, la gamme de composition, les différents états de contraintes dans lesquels il est possible de synthétiser cette structure et l'absence quasi totale de renseignements contenus dans la littérature, font qu'il est indispensable d'en approfondir l'étude mécanique [19, 20].



**Figure III.10 :** Mesures de duretés effectuées sous faibles charges (25 mN) en fonction du rapport atomique O/Ti pour des films de  $\gamma$ TiO réalisés avec différentes polarisations. Les symboles noirs correspondent à des revêtements synthétisés à une distance de 15 mm par rapport à l'axe du magnétron et les blancs à une distance de 45 mm. Moyenne de 5 mesures.

### III.4 – ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES DE FILM DE $\gamma$ TiO

Les revêtements faisant l'objet de cette partie sont caractérisés au niveau structural dans le chapitre précédent où le lecteur pourra se reporter pour toute information. Nous rappelons toutefois que l'ensemble des couches possèdent une épaisseur moyenne égale à  $4,5 \mu\text{m}$  et que l'état de contrainte interne ainsi que la composition représentent les deux variables principales de la présente étude.

#### III.4.1 – Etude des propriétés mécaniques sous sollicitation statique

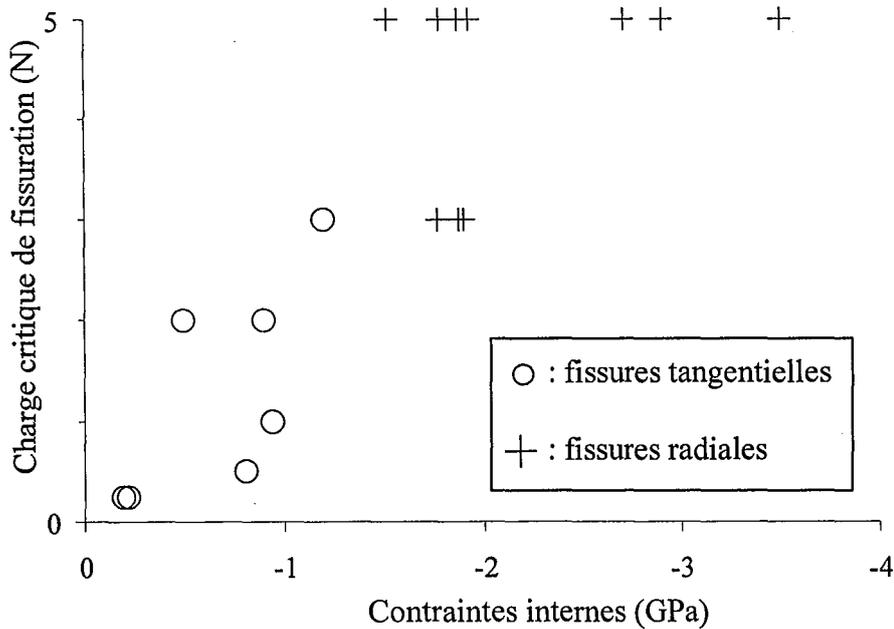
##### III.4.1.1 – Dureté des revêtements

Afin d'estimer la dureté intrinsèque des couches de  $\gamma$ TiO, des mesures ont été réalisées à faible charge (25 mN) à l'aide d'un appareil de type NHT (CSEM). Les substrats ne jouent pas de rôle prépondérant puisque le règle de Bückle est respectée (épaisseur minimale égale à  $4,2 \mu\text{m}$  pour une profondeur d'indentation maximale de  $0,3 \mu\text{m}$ ). Les résultats sont présentés sur la **figure III.10** où les valeurs de dureté obtenues décroissent avec une teneur croissante en oxygène. Toutefois, la position des substrats sur le porte-échantillon semble jouer un rôle non négligeable. En effet, les duretés obtenues à une distance de 15 mm de l'axe du magnétron, sont nettement plus importantes que celles obtenues à 45 mm.

L'écart entre les deux droites moyennes est approximativement de 6 GPa. Ainsi, plus les substrats sont positionnés à des distances importantes des zones en vis-à-vis du centre de la cible, plus l'angle d'incidence des espèces venant se condenser est grand et peut mener à la formation de films moins denses et/ou à l'inclinaison des colonnes qui le composent (**cf. Chap. II**). Il est évident qu'une baisse de densité induit celle de la dureté apparente des couches. En ce qui concerne les colonnes, leur orientation donnerait lieu à des anisotropies des propriétés mécaniques pour un film de composition constante.

### III.4.1.2 – Fragilité en indentation Vickers sous « forte » charge

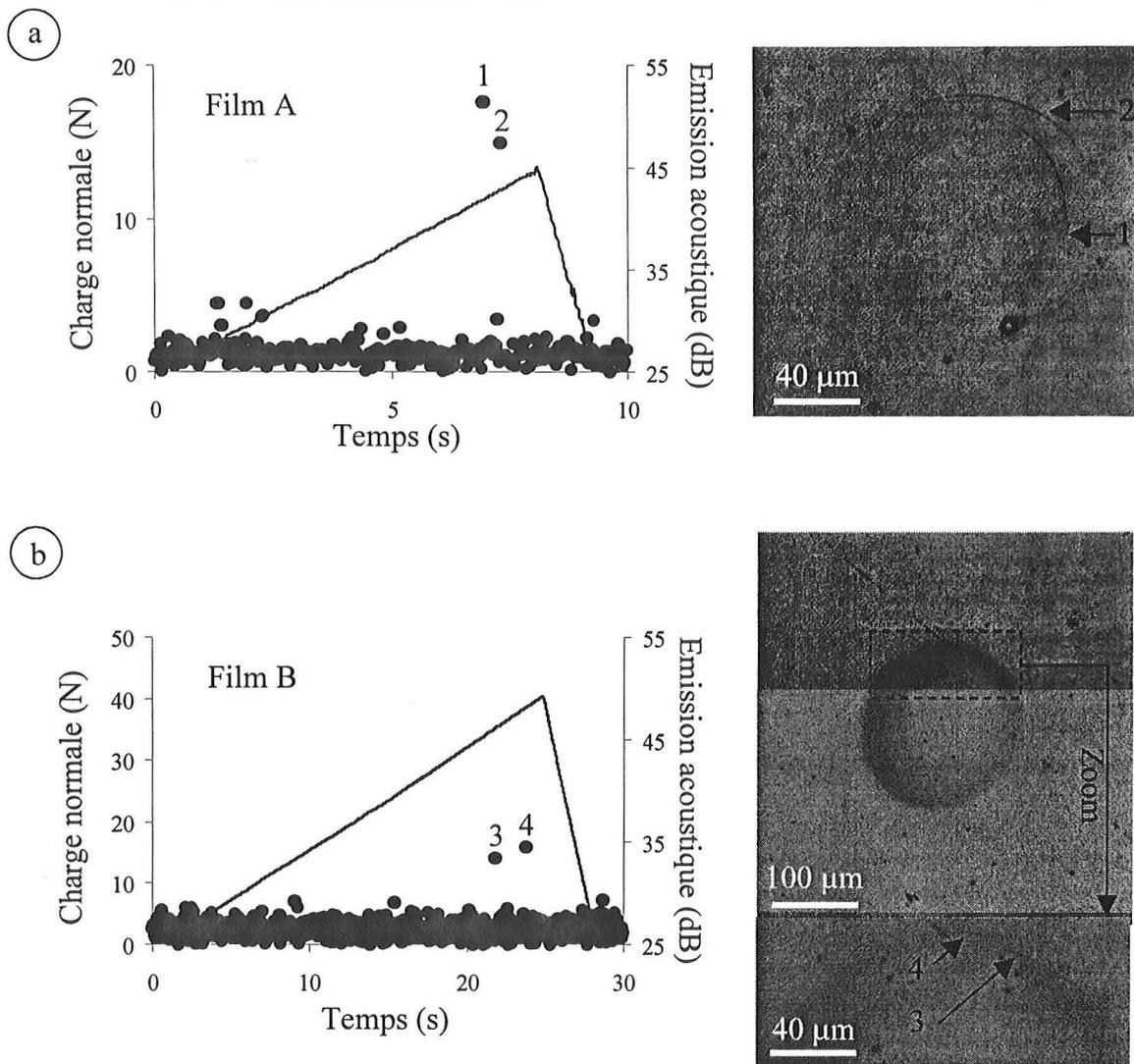
La fragilité des films de  $\gamma\text{TiO}$  a été évaluée par indentation Vickers sous forte charge. La **figure III.11** présente les résultats en fonction du niveau de contraintes internes de compression des revêtements résultant de leur position et de leur polarisation pendant la phase de dépôt. Contrairement à la dureté, la fragilité du monoxyde de titane dépend essentiellement de l'intensité des contraintes de compression des films et non de leur composition. Deux domaines apparaissent clairement sur cette figure. Au-dessus de  $-1,3$  GPa, le premier endommagement fragile se matérialise sous forme de fissuration radiale et la charge critique augmente approximativement de  $0,5$  à  $3$  N avec l'intensité des contraintes. En dessous de  $-1,8$  GPa, seules des fissures tangentielles peuvent être observées avec une charge critique de fissuration se stabilisant dans un intervalle compris entre  $3$  et  $5$  N. Par conséquent, même si l'amélioration constatée demeure faible, l'augmentation de l'intensité des contraintes de compression des couches se traduit par une diminution de leur fragilité. L'endommagement des films est alors géré par la déformation du substrat métallique.



**Figure III.11 :** Charge critique de première fissuration (tangentielle : cercles ; radiales : croix) obtenues en indentation Vickers sous forte charge en fonction des contraintes internes de compression dans les films de  $\gamma\text{TiO}$ . Les substrats sont en acier X85 WCrMoV 6542.

**Tableau III.5 :** Tableau récapitulatif mettant en évidence la relation liant émission acoustique et contraintes internes dans des films de  $\gamma\text{TiO}$ . Rapports atomiques et charges critiques de fissuration correspondantes. Résultats obtenus avec un indenteur sphérique en diamant ( $R = 0,8 \text{ mm}$ ) sous sollicitation statique.

O/Ti	$\sigma$ (GPa)	$L_{c1}$ (N)	E.A. (dB)
0,93	-0,2	11	52
0,87	-1,5	29	40
1,45	-2,7	35	34



**Figure III.12 :** Charge normale et émission acoustique en fonction du temps lors d'un test d'indentation sous forte charge sur deux revêtements de monoxyde de titane caractérisés par des niveaux de contraintes internes différents :

**a)**  $\gamma\text{TiO}_{0,95}$  à  $-0,2$  GPa,

**b)**  $\gamma\text{TiO}_{1,45}$  à  $-2,7$  GPa.

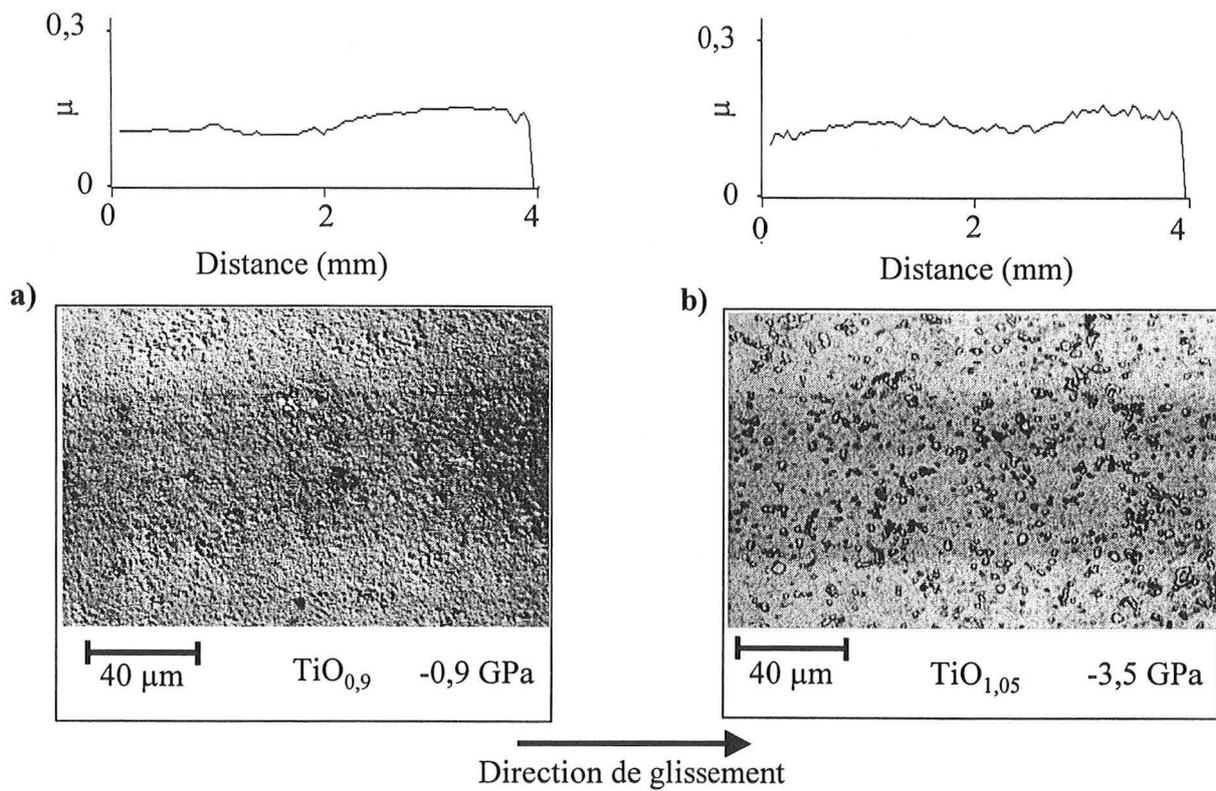
Mise en évidence des fissures sur les micrographies optiques et indexation des pics d'émission acoustique correspondants. L'indenteur est un diamant sphérique ( $R = 0,8$  mm) et les substrats en acier 35CrMo4.

### III.4.1.3 – Emission acoustique

Nous savons que les résultats donnés par l'émission acoustique au moment de la naissance d'un endommagement fragile diffèrent suivant le type d'endommagement (fissure, écaillage, destruction d'un défaut de croissance, etc. ) mais aussi suivant le matériau considéré. L'avantage avec  $\gamma\text{TiO}$  est qu'il est possible de faire varier différents paramètres tels que la composition ou les contraintes internes sans modifier les caractéristiques structurales et d'en étudier les conséquences sur l'émission acoustique. La **figure III.12** présente les résultats d'indentation obtenus sur deux films de monoxyde de titane dont les contraintes internes de compression sont respectivement de  $-0,2$  GPa (**Fig. III.12.a**) et  $-2,7$  GPa (**Fig. III.12.b**). Dans les deux cas, deux fissures apparaissent avant la fin du test et sont détectées par E.A.. Le film A, dont l'état de compression est le moins important, fissure pour des charges plus faibles (11 N contre 35 N pour B), mais donne lieu à une intensité acoustique plus grande (52 dB pour la fissure 1 du film A contre 34 dB pour la fissure 3 du film B). Par conséquent, l'énergie emmagasinée par le revêtement (i.e. la charge normale) lors de la déformation infligée par l'indenteur n'est pas le seul facteur agissant sur l'intensité acoustique résultant de la naissance d'un endommagement fragile. En effet, l'observation des micrographies correspondantes montrent que :

- les fissures 1 et 2 du film A sont nettes, épaisses et largement ouvertes,
- les fissures 3 et 4 du film B sont difficilement visibles et extrêmement fines, presque refermées.

Ces différences peuvent être expliquées en considérant l'état de contrainte interne. Moins compressif pour le film A, la fissure ne trouve que très peu de résistance au moment de sa naissance et débouche donc largement à la surface du revêtement en libérant une intensité sonore plus importante. L'inverse se produit dans le cas B où les contraintes de compression sont importantes et s'opposent à la naissance ainsi qu'à la propagation de la fissure. Le **tableau III.5** donne un récapitulatif des résultats obtenus pour trois films de  $\gamma\text{TiO}$  et confirme la tendance observée. Notons enfin qu'aucun effet de la composition n'a été observé.



**Figure III.13 :** Rayure monopasse à charge constante (5N) avec bille en WC ( $\phi = 1,6$  mm) pour deux revêtements de  $\gamma\text{TiO}$  dont l'état de contraintes internes est différent. Mise en évidence des coefficients de frottement  $\mu$  en fonction de la distance de glissement et micrographies optiques correspondantes de l'empreinte laissée par la déformation.

### III.4.2 – Etude des propriétés mécaniques sous sollicitation dynamique

#### III.4.2.1 – Propriétés tribologiques

Les propriétés tribologiques de  $\gamma\text{TiO}$  ont été étudiées en effectuant des tests de rayure monopasse à charge normale constante. Cette charge est fixée à 5 N compte tenu des faibles charges critiques de fissuration (cf. § III.3.2.1). Le frotteur utilisé est une bille en carbure de tungstène de 0,8 mm de rayon de courbure (géométrie Brinell). La **Figure III.13** présente les résultats obtenus sur deux revêtements de composition similaire, mais dont l'état de contrainte interne est très différent. Le coefficient de frottement résultant est faible ( $\mu \approx 0,1$ ) et constant dans les deux cas. Les traces laissées par le frotteur sont identiques et proviennent de la déformation plastique du composite dominée par la plasticité du substrat. L'observation des micrographies optiques correspondantes ne montre aucun endommagement fragile (fissures ou écailles), puisque la charge normale utilisée de 5 N est sous critique dans la configuration adoptée.

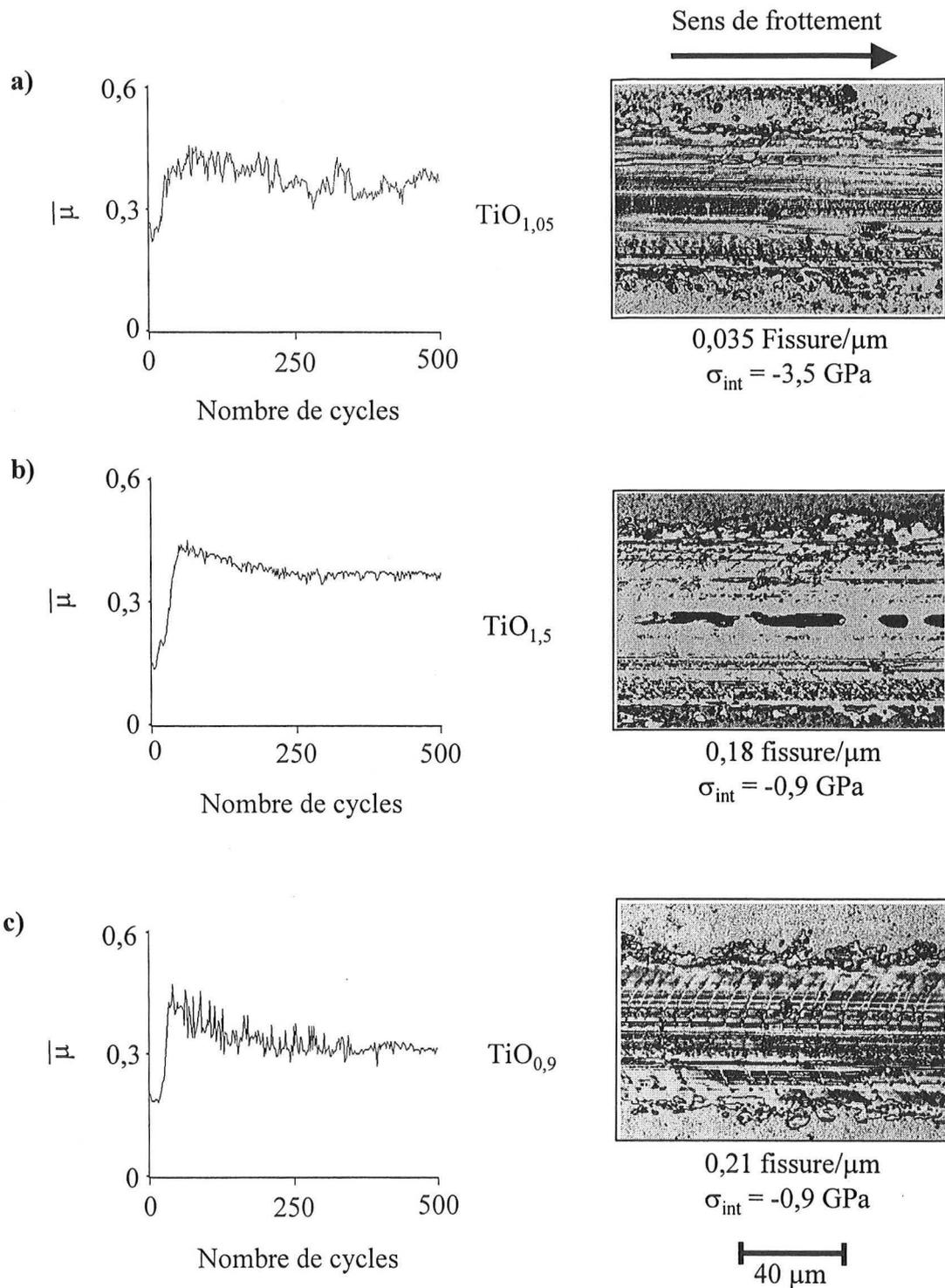
La **figure III.14** présente les résultats obtenus lors de tests de rayure cycliques (500 passes) à charge constante dans le but d'évaluer la résistance à la fatigue en frottement des couches. Ces essais sont réalisés sur une sélection de trois revêtements de  $\gamma\text{TiO}$ , de compositions et de contraintes internes de compression variables. Durant les 50 premiers cycles, le coefficient de frottement moyen (graphiques de gauche) augmente rapidement d'environ 0,2 à 0,4. Ce régime correspond au transfert adhésif de matière du film vers le frotteur. La lente diminution du coefficient de frottement jusqu'à 0,3 environ (établissement d'un régime permanent), correspond à la redéposition de la couche de transfert (formation du troisième « corps »), depuis l'indenteur vers la trace de la rayure. Cette couche redéposée peut être clairement identifiée sur les micrographies optiques de la **figure III.14** (colonne de droite). Une observation minutieuse des traces de rayure révèle la présence de fissures fragiles partiellement recouvertes par la couche de transfert redéposée. Cette dernière fausse l'évaluation de la densité de fissures mais les écarts obtenus entre deux films, respectivement fortement (**Fig. II.14.a**) et faiblement (**Fig. III.14.b et c**) contraints, sont suffisamment importants pour que cette erreur puisse être négligée.

Dans le cas de test de rayures monopasses à charges constantes, A. Darbeïda et al. [21] ont montré que la densité de fissures peut être corrélée aux résultats obtenus en flexion quatre

points [22]. Ainsi, avec une telle approche, la densité de fissures peut être directement reliée au rapport  $a/R$  ( $a$  étant la demi largeur de la rayure et  $R$  le rayon de l'indenteur), qui est la mesure de la déformation locale du revêtement [23].

Dans le cas présent de fatigue en frottement, pour des charges normales considérées comme sous-critiques, une approche similaire peut être adoptée. La densité de fissures ainsi que le taux de contrainte interne dans les films sont indiqués sous les micrographies optiques. Aux erreurs expérimentales près, les échantillons de la **figure III.14.b** et **c**, bien que ne possédant pas la même composition, ont une densité de fissures comparable pour des niveaux de contraintes internes identiques. Au contraire, il est clair que la diminution de la densité de fissures du revêtement de la **figure III.14.a** provient de son niveau de contrainte de compression élevé. Par conséquent, la résistance à la fatigue en frottement est principalement contrôlée par l'état de contrainte des revêtements alors que la composition ne semble pas avoir d'effet prépondérant.

Notons d'autre part que lors de ces tests de fatigue en frottement, menant, comme dans le cas d'indentation sous forte charge, à une fissuration dans l'épaisseur du revêtement, l'ordre d'apparition des endommagements demeure identique, à savoir que les fissures apparaissent à des charges normales d'autant plus faibles que les contraintes de compression dans les films sont faibles (cf. **tableau III.5**).



**Figure III.14 :** Tests de rayure unidirectionnelle sous sollicitation cyclique (500 passes) et charge normale constante (5 N). La longueur de glissement est fixée à 4 mm et le frotteur utilisé est une bille en carbure de tungstène (WC) de diamètre 1,58 mm. La composition des revêtements est :

**a)**  $\text{TiO}_{1,05}$     **b)**  $\text{TiO}_{1,5}$     **c)**  $\text{TiO}_{0,9}$

$\bar{\mu}$  représente le coefficient de frottement moyen obtenu sur la longueur de la rayure.

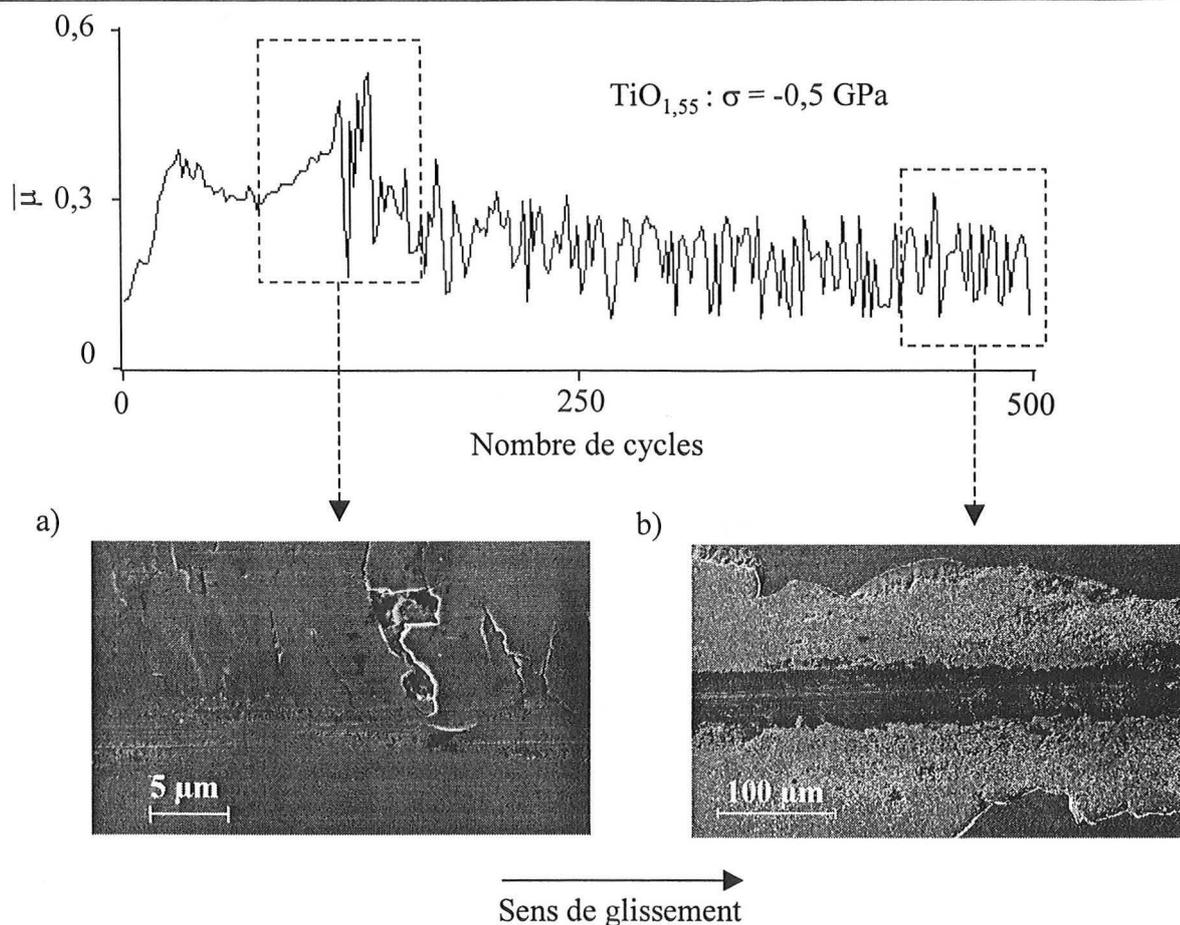
### III.4.2.2 – Etude d'un cas de rupture adhésive

La **figure III.15** est un exemple typique où le revêtement s'écaille bien avant la fin des 500 cycles de rayure. La charge utilisée est toujours sous critique et égale à 5 N, ne donnant pas de fissuration en rayure monopasse à charge constante. Le taux de contraintes internes de compression est de  $-0,5$  GPa seulement et la fissuration par fatigue apparaît plus facilement que lorsqu'il est égal à  $-0,9$  GPa (cf. **Fig.III.14.b** et **c**), menant à une décohésion du revêtement à partir de 100 cycles environ, indiquée par de fortes oscillations en frottement. Dans le but d'observer l'état de la trace laissée par le frotteur juste avant l'apparition de l'écaillage (**Fig. III.15.a**), un test avec 95 cycles est réalisé sur le même revêtement. Ainsi, il est clair que l'écaillage fait suite à la propagation de fissures à l'interface substrat – revêtement entre deux fissures voisines préexistantes dans l'épaisseur du film, conséquence directe de la fatigue occasionnée en frottement. Comme l'ont montré R. Consiglio et al. [24], cette propagation de fissures est d'autant plus facile que la qualité de l'interface est médiocre. Ces résultats sont en opposition avec ceux de la littérature [25] stipulant que l'écaillage adhésif apparaissant lors d'un test de rayure est exclusivement lié à la naissance de fissures à l'interface substrat – revêtement.

### III.4.3 Conclusion

Les tests sous sollicitations statiques réalisés sur des films de monoxyde de titane de structure cubique à faces centrées ont permis de suivre l'évolution de la dureté et de la résistance à la fissuration dans différentes configurations (Vickers et Brinell) et d'établir une relation entre le signal acoustique et les contraintes internes.

La dureté des couches synthétisées dépend essentiellement de deux paramètres : elle chute pour une teneur en oxygène croissante et lorsque la position de l'échantillon par rapport à l'axe du magnétron augmente. Dans ce cas, la présence d'une morphologie colonnaire peut être mise en cause, associée à un effet éventuel de la densité du revêtement.



**Figure III.15 :** Tests de rayure unidirectionnelle sous sollicitation cyclique (500 passes) et charge normale constante (5 N), effectuée sur un revêtement  $\text{TiO}_{1,55}$  dont l'état de contrainte interne est faible, égale à  $-0,5 \text{ GPa}$ . La longueur de glissement est fixée à 4 mm et le frotteur utilisé est une bille en carbure de tungstène (WC) de diamètre 1,58 mm.

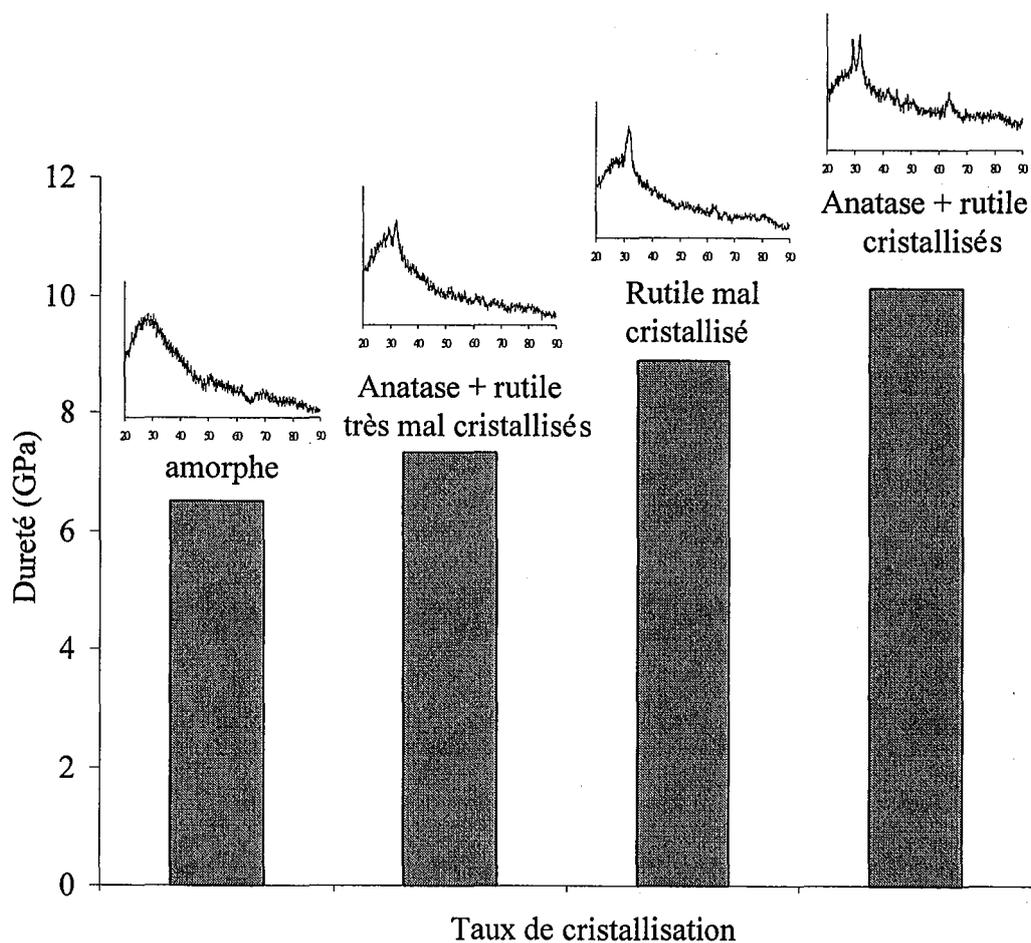
$\bar{\mu}$  représente le coefficient de frottement moyen obtenu sur la longueur de la rayure.

En revanche, la résistance à la fissuration de  $\gamma\text{TiO}$  dépend essentiellement de son état de contrainte interne. Cependant, l'avenir de tels revêtements en vue d'applications purement mécaniques est compromis. En effet, sur substrat dur tel que l'acier X85 WCrMoV 6542 (environ  $1000 \text{ Hv}_{0,1}$ ), la charge critique de fissuration n'excède pas 5 N en indentation Vickers. Notons toutefois la disparition des fissures radiales lorsque les contraintes internes de compression dépassent le seuil de  $-1,8 \text{ GPa}$ , ce qui revient à diminuer la fragilité intrinsèque des dépôts.

Cette tendance, visant à augmenter l'état de compression des couches afin d'en améliorer la résistance mécanique, est confirmée par les test d'indentation Brinell sous fortes charges. Par ailleurs, ces derniers ont permis de mettre en évidence une relation liant l'intensité acoustique

libérée par une fissure et l'état de contrainte interne des revêtements. Si bien que la notion de seuil critique de détection ne dépend pas uniquement de la structure du matériau considéré, mais également de son état de contrainte interne. L'épaisseur étant comparable pour tous les films, son influence éventuelle sur l'émission acoustique peut être négligée.

Enfin, les tests de fatigue en frottement réalisés par rayure multipasses sous charge normale constante mènent à une fissuration dans l'épaisseur des films qui représente le phénomène d'endommagement prépondérant. La densité de fissures le long de la trace de la rayure est nettement réduite lorsque l'intensité des contraintes de compression des couches augmente. De plus, lorsque le taux de contrainte de compression est faible, la décohésion de  $\gamma\text{TiO}_2$  s'effectue par fissuration à l'interface substrat – revêtement, suite à la propagation de deux fissures voisines le long de cette interface.

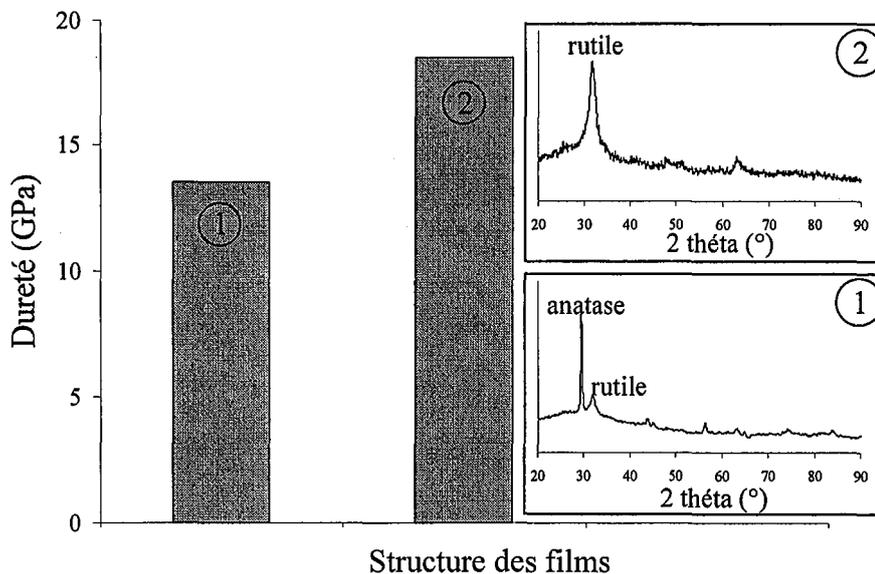


**Figure III.16 :** Evolution de la dureté en fonction du taux qualitatif de cristallisation de films minces (épaisseur :  $0,25 \mu\text{m}$ ) de dioxyde de titane. Les mesures sont effectuées en indentation Vickers sous faible charge ( $2\text{mN}$ ). Aux points de dureté correspondent les diffractogrammes de rayons X ( $2\theta, \lambda K_{\alpha\text{Co}}$ ) mettant en évidence l'état structural des couches testées.

### III.5 – ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DE FILMS DE TiO<sub>2</sub>

#### III.5.1 – Dureté des revêtements

La dureté des films de dioxyde de titane déposés sur verre (de dureté 6,5 GPa sous une charge de 2 mN) a été évaluée par nano-indentation instrumentée, sous une charge normale de 2 mN. L'épaisseur moyenne des couches  $e = 0,25 \mu\text{m}$ , a été mesurée par IOT (cf. Chapitre I). Les profondeurs de pénétration ( $h$ ) de l'indenteur Vickers varient dans un intervalle compris entre 0,08 et 0,1  $\mu\text{m}$ . Etant donné que  $0,3 < h/e < 0,4$  la loi de Bückle n'est pas satisfaite et les duretés obtenues sont celles du composite verre + TiO<sub>2</sub>. Toutefois, la **figure III.16** donne les résultats obtenus en fonction de la structure cristalline et de la cristallisation du TiO<sub>2</sub> et montre que la dureté est d'autant plus grande que les revêtements sont mieux cristallisés. La dureté a également été évaluée sur des films dont l'épaisseur est égale à 1  $\mu\text{m}$  environ, et ce, afin de s'affranchir au maximum de l'influence du substrat. Les résultats sont présentés sur la **figure III.17** et montrent clairement qu'un revêtement constitué majoritairement de rutile possède une dureté nettement plus élevée [26] qu'une couche composée majoritairement d'anatase, s'élevant respectivement à 18,5 et 13,5 GPa.



**Figure III.17 :** Duretés obtenues par indentation Vickers sous faible charge (2 mN) sur deux revêtements de dioxyde de titane, constitués majoritairement d'anatase (1) ou de rutile (2). Diffractogrammes des rayons X associés mettant en évidence la structure des couches.

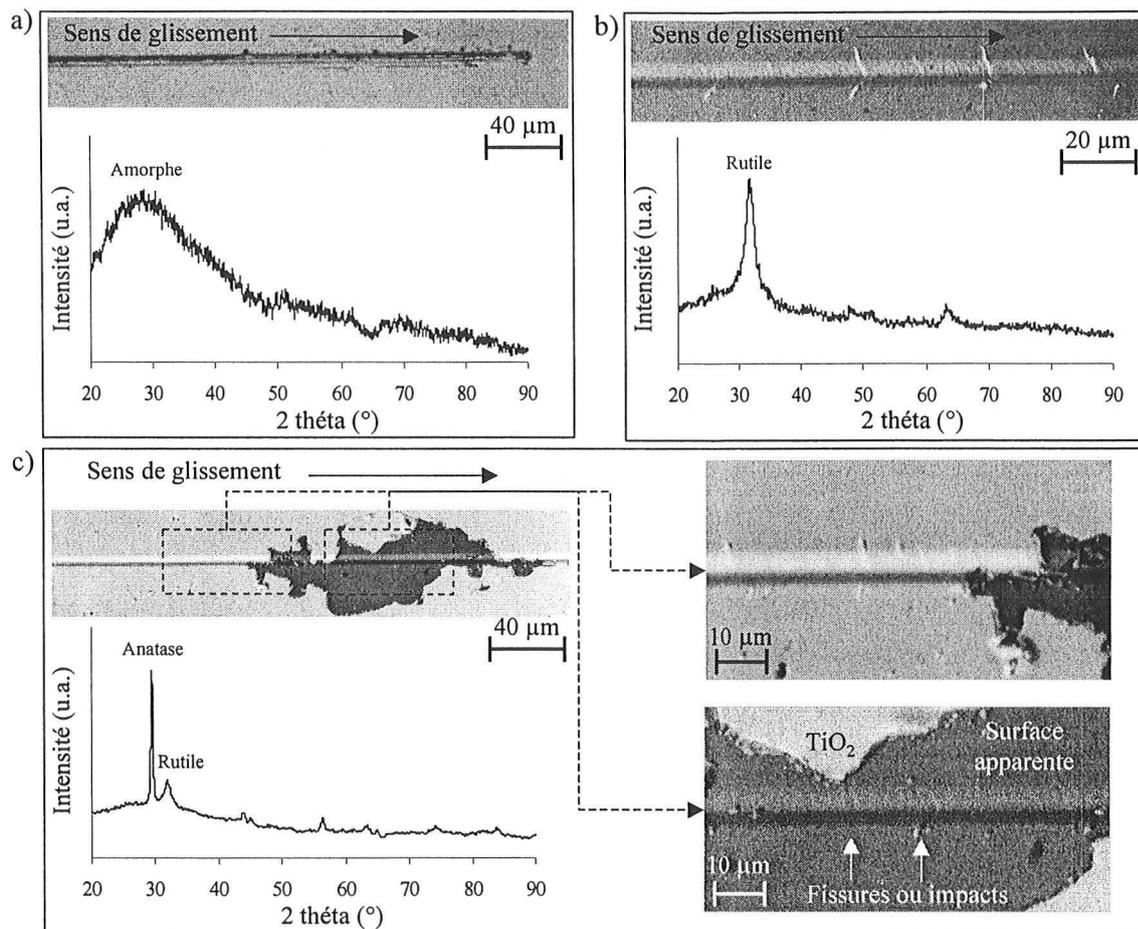
### III.5.2 – Etude des propriétés mécaniques lors de sollicitations dynamiques sous faibles charges normales

Les revêtements de dioxyde de titane déposés sur substrats en acier ne possèdent que de faibles caractéristiques mécaniques (résistance à la fissuration fragile, adhérence, ...). Ces résultats, obtenus pour des charges relativement importantes, soulignent que les tests mécaniques effectués au début de ce chapitre sont trop sévères pour la caractérisation de films de TiO<sub>2</sub>. Cette partie a donc pour but d'apporter des informations quant aux caractéristiques mécaniques du dioxyde de titane déposé sur substrats en verre. Ainsi, résistance à la fissuration fragile et adhérence des films de TiO<sub>2</sub> seront évaluées par rayure sous faible charge.

Le test de micro-rayure relève du même principe que le test de rayure conventionnel. La différence vient uniquement de la possibilité d'appliquer des charges plus faibles par l'intermédiaire d'une lame métallique en flexion, de rigidité connue, à l'extrémité de laquelle est fixée le frotteur. Pour cette étude, la pointe utilisée est un diamant sphérique ( $\phi = 10 \mu\text{m}$ ).

D'une manière générale, la **figure III.18** présente les différents types d'endommagements rencontrés lors des tests de micro-rayure effectués sur les revêtements de dioxyde de titane présentant différents états structuraux.

La présence de nombreux copeaux en fond de trace (**Fig. III.18.a**) montre qu'un revêtement amorphe subit un endommagement de type ductile par usinage au cours du passage de la pointe diamantée et ce, probablement suite à la faible dureté de ces couches par rapport à celle du substrat. Quant aux films cristallisés, composés d'anatase et/ou de rutile, les endommagements fragiles apparaissent sous forme de fissuration et d'écaillage adhésif (**Fig. III.18.b et c**). Les fissures observées, aussi bien dans le cas de l'anatase que du rutile, ne sont pas des fissures de traction, mais apparaissent en avant du frotteur. Dans tous les cas, les fissures observées prennent naissance dans le verre et les tests ne donnent pas la charge critique de fissuration du film mais celle d'un composite verre – TiO<sub>2</sub> (**Tableau III.6**). Il est clair que le verre se déforme plastiquement (**Fig. III.18.c**) suite aux faibles épaisseurs des couches testées ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). Ainsi, la déformation du couple substrat - revêtement résultant du passage du frotteur dépend principalement de celle du substrat. Une dureté plus importante de ce dernier et/ou une augmentation de l'épaisseur des films permettraient d'augmenter la charge normale nécessaire pour obtenir la même déformation [27].



**Figure III.18 :** Micrographies optiques obtenues en lumière polarisée après rayure à charge croissante sur des revêtements de dioxyde de titane de structure :

a) amorphe,  $F_n$  varie de 0 à 90 mN

b) rutile,  $F_n$  varie de 100 à 190 mN. Charge critique à 130 Mn

c) anatase – rutile (anatase majoritaire),  $F_n$  varie de 60 à 150 mN. Charge critique à 80 mN

Pointe sphérique ( $\phi = 10 \mu\text{m}$ ) en diamant.

**Tableau III.6 :** charges critiques et types d'endommagement observés après rayure à charge normale croissante (de 60 à 150 mN) sur des revêtements de dioxyde de titane de variétés différentes. Pointe en diamant sphérique ( $\phi=10 \mu\text{m}$ ).

Structure de TiO <sub>2</sub>	Charge critique (mN)	Type d'endommagement
Amorphe	-	Endommagement de type ductile (copeaux)
Anatase	80	Fissuration fragile du verre puis écaillage adhésif du film
Rutile	130	Fissuration fragile du verre

Dans le cas où le revêtement est composé essentiellement d'anatase, l'écaillage adhésif apparaît juste après les premières fissures fragiles, soulignant l'adhérence limitée de ces films. La contamination éventuelle de la surface du verre n'est certainement pas à l'origine des problèmes d'adhérence observés puisque les traitements de dégraissage et de décapage sont identiques dans tous les cas. Dans cette optique, et en émettant l'hypothèse que les phénomènes à l'origine de la diminution de l'adhérence apparaissent au cours de la phase de dépôt, il peut être intéressant de considérer l'historique de croissance des revêtements d'anatase. Les résultats présentés au **chapitre II** montrent que cette phase peut apparaître suivant deux stades distincts :

- soit par croissance directe de l'anatase sur le verre,
- soit par cristallisation d'une couche amorphe formée pendant les premiers instants de traitement.

Dans ce dernier cas, des contraintes peuvent apparaître dans la zone transformée, proche de l'interface substrat – revêtement et mener à une diminution de l'adhérence des couches.

Par ailleurs, le comportement du rutile reste le meilleur, avec une adhérence très bonne étant donné qu'aucun phénomène d'écaillage adhésif n'est observable, même aux charges les plus fortes.

### III.6 – CONCLUSION

L'ensemble des revêtements du système titane – oxygène obtenus par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive ont été caractérisés mécaniquement.

Pour des sollicitations statiques sous fortes charges et mis à part le titane pur, tous les films montrent un comportement fragile, typique des oxydes synthétisés en couches minces. Ces tests ont également mis en évidence l'influence du substrat sur lequel ces revêtements sont déposés. De toute la gamme testée, les revêtements de type  $\alpha$ Ti avec insertion d'oxygène présentent une meilleure résistance à la fissuration sous sollicitations statiques, leur caractère métallique, donc plus ductile, autorisant de plus grandes déformations. L'émission acoustique donne de bons résultats sauf dans le cas du dioxyde de titane, où les endommagements

fragiles passent inaperçus d'un point de vue sonore probablement suite à l'épaisseur restreinte de ces films.

Sous sollicitation dynamique sous fortes charges, les phénomènes de transferts rencontrés avec les couches  $\alpha$ Ti provoquent leur endommagement prématuré. Le dioxyde de titane déposés sur acier subit une initiation précoce ainsi qu'une propagation très rapide de fissures fragiles, menant à l'écaillage des films. Il est évident que ce type de revêtements, destinés principalement à l'optique et la micro électronique, ne peut en aucun cas se comporter de manière exemplaire lorsqu'il est déposé sur substrat en acier et sollicité aussi fortement.

D'une manière générale,  $\gamma$ TiO reste le revêtement du système titane – oxygène offrant le meilleur compromis entre dureté et comportement mécanique sous sollicitations variables qui justifie l'intérêt qui lui a été porté au cours de cette étude. La dureté de tels films dépend essentiellement de la composition, avec une influence éventuelle de la position par rapport à l'axe du magnétron (morphologie, densité, ...). En revanche, la résistance à la fissuration de  $\gamma$ TiO reste fortement dépendante de son état de contraintes internes.

Les tests de fatigue en frottement mènent à une fissuration dans l'épaisseur des films. La densité de fissures dans la trace est d'autant plus faible que le taux de contraintes internes des revêtement est important. Lorsque ce taux diminue, la décohésion de  $\gamma$ TiO s'opère par fissuration à l'interface substrat – revêtement, catalysée par la coalescence de deux fissures voisines le long de cette interface. Enfin, ces revêtement ont permis de mettre en évidence une relation importante entre l'intensité acoustique libérée par une fissure et l'état de contrainte interne du matériau sollicité.

La dureté des couches de dioxyde de titane dépend fortement de la nature cristalline sous laquelle elles apparaissent, à savoir que le rutil reste la phase la plus dure. Les tests de rayure sous faibles charges ont montré que les couches amorphes subissent un usinage lors du passage de l'indenteur et que les phénomènes de fissuration fragile observés pour des films cristallins apparaissent principalement dans le verre.

Enfin, les couches à base de rutil présentent une bonne adhérence sur des substrats en verre tandis que les revêtements composés essentiellement d'anatase sont le siège de phénomènes d'écaillage adhésif qui semblent être en étroite relation avec leur mode de croissance (cf. **Chap.II**).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES - CHAPITRE III

[1] : **D. M. Mattox, R. E. Cuthrell,**

« *Residual stress, fracture, and adhesion in sputter-deposited molybdenum films.* »,

Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 119, (1988), p141-146.

[2] : **M. F. Gruninger, B. R. Lawn, E. N. Farabaugh, J. B. Wachtman Jr.,**

« *Measurement of residual stresses in coatings on brittle substrates by indentation fracture.* »,

J. Am. Ceram. Soc., 70 (5), (1987), p344-348.

[3] : **R. Y. Fillit, A. J. Perry,**

« *Residual stress and X-ray elastic constants in highly textured physically vapor deposited coatings.* »,

Surf. Coat. Technol., 36, (1988), p647-659.

[4] : **P. M. Ramsey, H. W. Chandler, T. F. Page,**

« *The determination of residual stresses in thin coatings by a sample thinning method.* »,

Surf. Coat. Technol., 43/44, (1990), p 223-233.

[5] : **A. G. van Nie,**

« *A method for the determination of the stress and Young's modulus of silicon nitride passivation layers.* »,

Solid State Technol., 23(1), (1980), p81-84.

[6] : **G. Stoney,**

Proc. Roy. Soc. (London), A82, (1909), p172.

[7] : **F. Sanchette,**

« *Synthèse et caractérisation de dépôts Al-Cr-(N) et Al-Ti-(N) obtenus par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.* »

Thèse INPL, Nancy (1996).

[8] : **J. A. Thornton,**

« *The microstructure of sputter-deposited coatings.* »,

J. Vac. Sci. Technol., A4 (6), (1986), p 3059-3065.

[9] : **A. Darbeïda,**

« *Caractérisation mécanique de surfaces revêtues. Relations microstructure / tenue mécanique de revêtements de chrome et d'acier inoxydable austénitique.* »,

Thèse INPL, Nancy, (1995).

- [10] : G. Berg, P. Grau,**  
« *Influence of the substrate hardness on the validity of Bücle's rule* »,  
Crys. Res. Technol., **28**, N°7, (1993), p989-994.
- [11] : A.G. Evans, M.D. Drory, M.S. Hu,**  
« *The cracking and decohesion of thin films.* »,  
J. Mater. Res., **3(5)**, Sept/Oct (1988), p1043-1049.
- [12] : P.S. Alexopoulos, T.C. O'Sullivan,**  
« *Mechanical properties of thin films.* »,  
Annu. Rev. Mater. Sci., **20**, (1990), p391-420.
- [13] : B.N. Chapman,**  
« *Thin film adhesion.* »,  
J. Vac. Sci. Technol., **11**, N°1, Jan/Fev (1974), p106-113.
- [14] : P.R. Chalker, J.J. Bull, D.S. Rickerby,**  
« *A review of the methods for the evaluation of coating – substrate adhesion.* »,  
Mat. Sci. & Eng., **A140**, (1991), p583-592.
- [15] : P.J. Burnett, D.S. Rickerby,**  
« *The relationship between hardness and scratch adhesion.* »,  
Thin Solid Films, **154**, (1987), p403-416.
- [16] : B.R. Lawn, M.V. Swain,**  
« *Microfracture beneath point indentations in brittle solids.* »,  
J. Mater. Sci., **10**, (1975), p113-122.
- [17] : J. Meneve, H. Velters, J. von Stebut, S.J. Bull,**  
« *Method of test for ceramic coatings. ENV : Characterization of adhesion scratch test.* »,  
European Prestandard CEN / TC184 / WG5.
- [18] : J. von Stebut, F. Lapostolle, M. Bucsa, H. Vallen,**  
« *Acoustic emission monitoring of single cracking events and associated damage mechanism analysis in indentation and scratch testing.* »,  
Surf. Coat. Technol., **116-119**, (1999), p160-171.
- [19] : A.R. Bally, P. Hones, R. Sanjinés, P.E. Schmid, F. Levy,**  
« *Mechanical and electrical properties of fcc TiO<sub>1+x</sub> thin films prepared by r.f. reactive magnetron sputtering.* »,  
Surf. Coat. Technol., **108-109**, (1998), p166-171.

**[20] : N. Martin, C. Rousselot, C. Savall, F. Palmino,**

« *Characterizations of titanium oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering.* »,

Surf. Coat. Technol., **287**, (1996), p154-163.

**[21] : A. Darbeïda, J. von Stebut,**

« *Caractérisation mécanique et tribologique des surfaces.* »

J. von Stebut (Ed.), Tribologie et Ingénierie des Surfaces, SIRPE, Paris, (1995).

**[22] : E. Harry, M. Ignat, A. Rouzaud, P. Juliet,**

« *Cracking investigation of W and W(C) films deposited by physical vapor deposition on steel substrates.* »,

Surf. Coat. Technol., **111**, (1999), p177-183.

**[23] : D. Tabor,**

« *The hardness of metals.* »,

Clarendon Press, Oxford, (1951).

**[24]: R. Consiglio, N. Durand, K.F. Badawi et al.,**

Surf. Coat. Technol., **97**, (1997), p192-199.

**[25]: S.J. Bull, D.S. Rickerby,**

Surf. Coat. Technol., **50**, (1991), p25-32.

**[26]: A.J. Perry, H.K. Pulker,**

« *Hardness, adhesion and abrasion resistance of TiO<sub>2</sub> films on glass.* »,

Thin Solid Films, **124**, (1985), p323-333.

**[27] : C. Julia-Schmutz, H.E. Hintermann,**

« *Microscratch testing to characterize the adhesion of thin layers.* »,

Surf. Coat. Technol., **48**, (1991), p1-6.

# CONCLUSION



## CONCLUSION

La synthèse de revêtements à base de titane et d'oxygène a été réalisée par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. La démarche adoptée au cours de cette étude se présente sous forme de trois étapes successives et indissociables. En effet, la maîtrise du procédé d'élaboration ne peut s'envisager que par la compréhension des mécanismes physiques liés à la synthèse des revêtements. En outre, ces derniers doivent être parfaitement caractérisés, tout d'abord dans un souci d'amélioration de la qualité du produit, mais également dans le but d'optimiser le procédé d'élaboration. Bien qu'ayant fait l'objet de plusieurs études au laboratoire, le nombre important de paramètres intervenant dans la synthèse des composés fait qu'il est nécessaire de considérer chaque couple métal – métalloïde individuellement. Lors de la synthèse d'oxydes, les problèmes d'instabilités électrique et de régime de pulvérisation sont très souvent rencontrés. Toutefois, dans le cas du système titane – oxygène, le produit de contamination de la cible n'est pas assez isolant pour donner lieu à l'apparition d'arcs électriques, y compris pour des fortes teneurs en oxygène. En outre, il existe toujours une compétition entre la vitesse de contamination de la cible et sa vitesse de pulvérisation. Nous avons cependant montré que le choix des paramètres régulant la décharge est primordial pour assurer le contrôle du procédé ce qui, à l'échelle du laboratoire, est aisément réalisable. Dans l'éventualité où ces instabilités ne peuvent être éliminées, des solutions efficaces ont été proposées.

L'évolution de la nature des phases obtenues dans les revêtements Ti-O synthétisés par pulvérisation réactive, abordée en fonction de la composition en métalloïde, montrent que seules trois phases distinctes apparaissent suivant la teneur en oxygène : une de type métallique ( $\alpha\text{Ti}$ ), et deux de type céramique ( $\gamma\text{TiO}_x$  ( $0,9 < x < 1,5$ ) et  $\text{TiO}_2$ ). L'avantage de travailler en conditions de pulvérisation stables laisse par conséquent la possibilité de balayer l'ensemble des structures comprises entre 0 et 70 % d'oxygène. Cependant, aucune phase intermédiaire située entre la solution solide  $\alpha\text{Ti}$  et  $\gamma\text{TiO}$  ( $\text{Ti}_n\text{O}$ ) ou entre  $\gamma\text{TiO}$  et  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  avec  $n \geq 2$ ) n'a été observée au cours de l'étude.

Les caractéristiques des films à base de titane enrichis ou non en oxygène n'ont pas été étudiées de manière intensive. D'un point de vue structural, l'ajout croissant d'oxygène dans la maille hexagonale du titane provoque peu à peu des phénomènes d'amorphisation souvent rencontrés en pulvérisation cathodique magnétron. Au niveau mécanique, cette évolution structurale se traduit par un durcissement des films tout en gardant une certaine ductilité par rapport aux céramiques. Toutefois, le comportement en frottement de tels revêtements s'accompagne d'importants phénomènes de transfert qui semblent les fragiliser prématurément.

Le monoxyde de titane ( $\gamma\text{TiO}_x$ ) suscite un intérêt certain dans la mesure où la littérature n'apporte que très peu d'informations à son sujet. La réalisation de couches de monoxyde de titane (CFC) par pulvérisation réactive montre que le domaine d'existence de cette structure est vaste, s'étendant de 40 à 55 at% d'oxygène. Néanmoins, l'utilisation d'un magnétron déséquilibré pose un problème de contrôle de la composition qui doit alors s'effectuer par un ajustement simultané de la tension de polarisation et de la pression partielle d'oxygène. Dans l'avenir, la synthèse de tels films devra s'envisager via l'utilisation d'un magnétron équilibré ou à des distances cible – substrat plus importantes dans un souci d'homogénéisation et de contrôle plus aisé de la composition. En effet, nous avons montré que cette dernière joue un rôle prépondérant sur la dureté des films obtenus. En revanche, c'est l'intensité des contraintes internes de compression, gérée principalement par la polarisation des échantillons, qui caractérise la résistance à la fissuration de  $\gamma\text{TiO}_x$ . Cette dernière s'effectue dans l'épaisseur des films et, sous sollicitation dynamique, c'est la propagation de deux fissures voisines à l'interface substrat – revêtement qui provoque la décohésion. Enfin, il est évident que les couches de monoxyde de titane ne constituent pas une bonne alternative en vue d'applications mécaniques. Identique à  $\gamma\text{TiO}_x$  d'un point de vue structural, le nitrure de titane, déjà largement utilisé dans l'industrie, reste l'un des revêtements offrant les meilleures performances mécaniques. Seule une application de l'oxyde  $\gamma\text{TiO}_x$  à vocation décorative pourrait être envisagée en raison des dégradés de couleurs, de jaune or à marron, obtenus en fonction de la composition en oxygène.

Contrairement à  $\gamma\text{TiO}_x$ , le dioxyde de titane se présente sous trois formes distinctes, une amorphe et deux cristallines (anatase et rutile), dont la concentration en oxygène s'éloigne peu de la stœchiométrie. A première vue, la synthèse de ces structures est facilement contrôlable puisqu'elle dépend principalement de la concentration et de l'énergie des espèces gazeuses bombardant le film en cours de croissance. Toutefois, nous avons montré que la température des substrats, inhérente aux conditions expérimentales (i.e. le bombardement ionique), possède une influence non négligeable sur la structure finale des films. L'élaboration de diagrammes structures – énergie – température serait une perspective intéressante, source de prévisions fiables quant à la synthèse d'une variété plutôt qu'une autre.

D'un point de vue mécanique, la dureté des couches obtenues est essentiellement fonction de la structure, à savoir que le rutile est la phase la plus dure.

D'autre part, la croissance des films d'anatase sur substrats en verre semble s'effectuer au détriment d'une phase amorphe préalablement déposée, ce qui donne lieu à une certaine diminution de l'adhérence des films comme nous l'avons observé lors de tests en micro-rayures. Ces phénomènes de cristallisation de l'amorphe en anatase devraient faire l'objet d'une étude plus poussée, de manière à caractériser les différents stades de croissance du  $\text{TiO}_2$ , sachant que les états structural ou topographique du substrat pourraient jouer un rôle prépondérant.

Deux techniques de caractérisation ont également été développées au cours de cette étude: l'interférométrie optique en transmission (IOT) apportant des informations optiques et structurales in situ en cours d'élaboration des revêtements, et l'émission acoustique simultanée, associée aux tests classiques réalisés en mécanique du contact (indentation, rayure).

Nous avons vu que, dans l'état actuel, l'IOT permet de différencier deux couches, au niveau structural ou morphologique, pourvu qu'elles soient homogènes en épaisseur. Cette méthode doit toutefois être considérée comme un moyen d'investigation venant en complément des techniques classiques ex situ (DRX, MEB, MET, etc ...) dans un souci de visualisation rapide d'éventuelles modifications structurales ou morphologiques d'un film en cours de croissance, et ce par rapport à une référence. L'IOT offre également l'avantage de remonter qualitativement à l'historique de croissance d'un film transparent. Les modèles multicouches en cours de

développement devraient apporter de nouvelles informations quant à l'étude de la croissance in situ de couches transparentes. Il serait également intéressant d'effectuer un contrôle direct du procédé par l'intermédiaire de la transmittance. Enfin, le développement d'une méthode par réflexion pourrait permettre l'étude de la croissance de films opaques.

La deuxième technique, l'émission acoustique, donne elle aussi des résultats prometteurs pour la caractérisation mécanique des revêtements. La détection d'événements fragiles tels que fissuration et écaillage est possible dans le cas de sollicitations statiques pour les revêtements à base de titane et d'oxygène. L'énergie sonore libérée dépend de nombreux paramètres qui ont été mis en évidence au cours de cette étude. En particulier, l'état de contrainte des films, leur nature et leur épaisseur (métal, céramique, ...) ont une influence directe sur l'émission acoustique. Sous sollicitation dynamique, les faibles épaisseurs et probablement la nature des revêtements à base de titane et d'oxygène, donnent lieu à des intensités acoustiques libérées tellement faibles qu'il est difficile, voire impossible, de les dissocier du bruit de fond occasionné par le frottement et les différents appareils. Dans l'état actuel et quelle que soit la sollicitation infligée aux couches, la technique ne permet pas de tirer de conclusions fiables sans observations microscopiques postérieures. Ainsi, l'étude doit se poursuivre afin de fiabiliser la détection des endommagements et surtout de déterminer avec précision quels sont les facteurs pertinents qui entrent en jeu dans l'énergie totale libérée au moment de la naissance (ou de la propagation) d'un endommagement de type fragile.

# **ANNEXES A.1**



**ANNEXE A.1 :**

**VALIDATION DU SYSTEME DE DETECTION**

**ACOUSTIQUE**



## ANNEXE A.I : VALIDATION DU SYSTEME DE DETECTION ACOUSTIQUE

Les échantillons utilisés sont des revêtements d'aciers inoxydables (AISI 310) dopés à l'azote et déposés par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats en acier de construction (AFNOR 35CrMo4).

### A.I.1 – Indentations sous forte charge

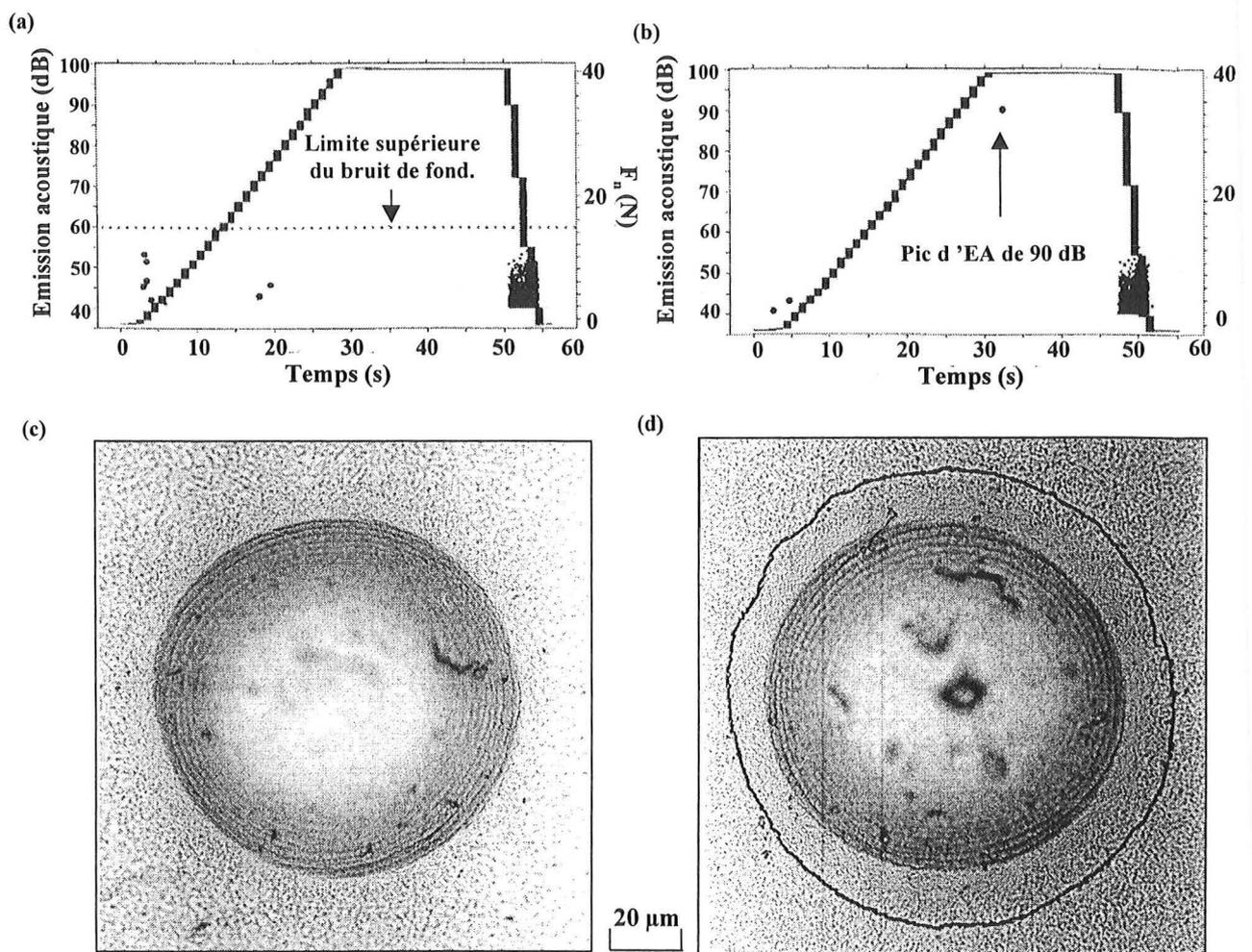
Une sollicitation statique permet de travailler avec un minimum de bruit de fond, généralement occasionné par les moteurs ou le frottement entre l'indenteur et l'échantillon. C'est par conséquent une situation idéale pour obtenir un rapport signal/bruit optimal.

La **figure A.I.1** présente deux cas d'indentation identiques effectués à 40 N avec un indenteur Rockwell en diamant de 0,2 mm de rayon de courbure.

Le premier cas (**Fig A.I.1.c**) ne montre aucun endommagement du revêtement après le test. L'observation de l'enregistrement de l'EA en fonction du temps (**Fig. A.I.1.a**) laisse apparaître un ensemble de pics isolés, tous d'énergie inférieure à 60 dB. Ces points sont caractéristiques d'un ensemble d'artefacts propres au système et définissent un seuil en dessous duquel tout événement acoustique sera attribué au bruit de fond.

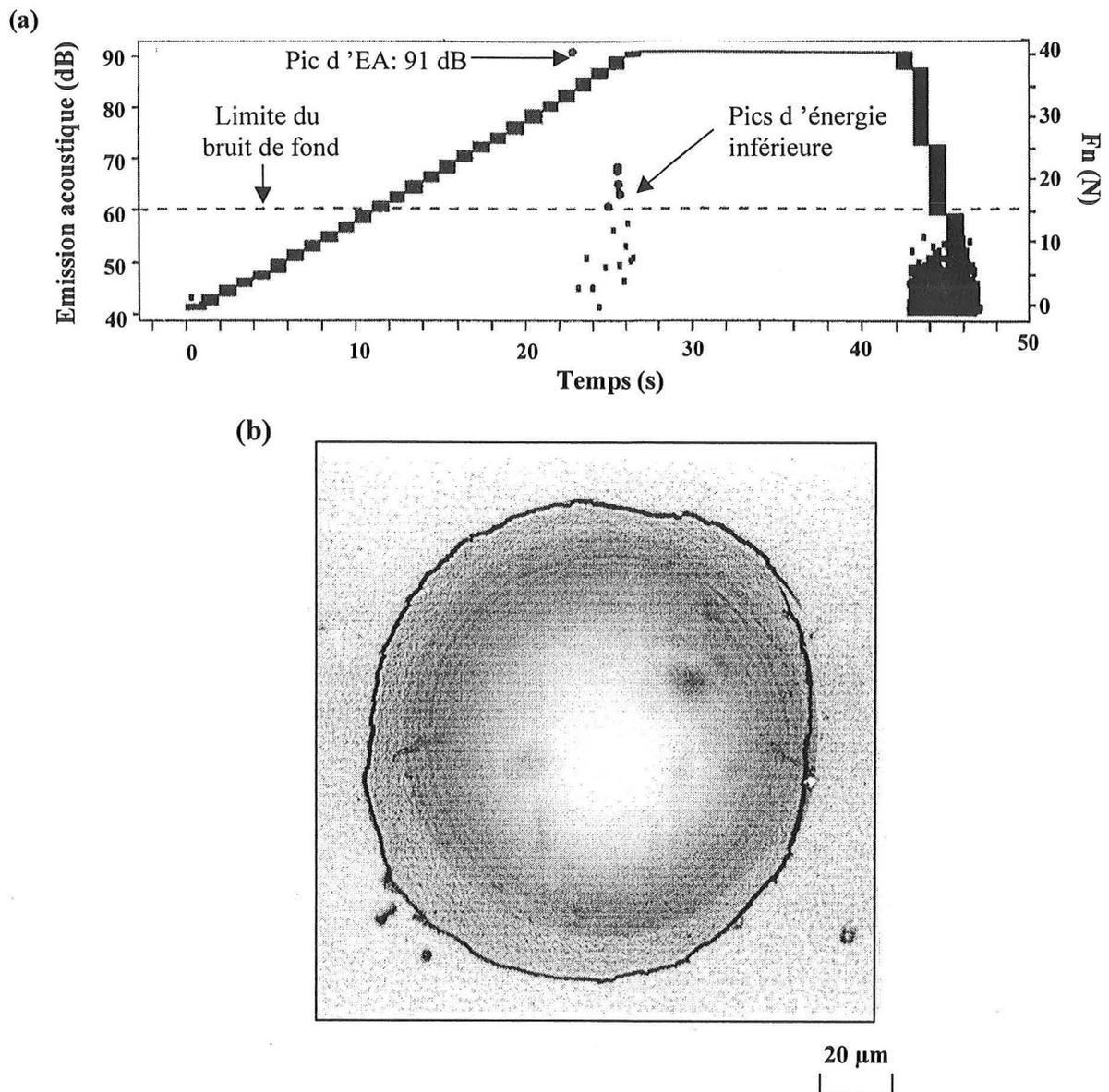
Pour le même revêtement et dans des conditions de test identiques, une fissure circulaire (de traction) apparaît clairement autour de l'empreinte de la **figure A.I.1.d**. L'observation de la **figure A.I.1.b** montre clairement le moment d'apparition de cette fissure qui correspond à un pic d'émission acoustique isolé de 90 dB. Ce pic est très nettement discernable du bruit de fond et permet d'affirmer que la naissance de l'endommagement a eu lieu pendant la phase de maintien sous une force normale de 40 N.

En configuration statique, le système de détection et d'enregistrement de l'EA donne des résultats satisfaisants et permet de détecter facilement l'apparition de l'endommagement.



**Figure A.I.1 :** Indentations (40 N) sur un revêtement d'acier inoxydable dopé à l'azote.

- a) Emission acoustique (points) et force normale (courbe pleine) en fonction du temps (charge), correspondant à la micrographie (c).
- b) Emission acoustique (points) et force normale (courbe pleine) en fonction du temps (charge), correspondant à la micrographie (d).
- c) Micrographie optique de l'empreinte laissée par l'indenteur. Pas de fissuration.
- d) Micrographie optique de l'empreinte laissée par l'indenteur. Apparition d'une fissure circulaire.



**Figure A.I.2 :** Emission acoustique et micrographie correspondante pour une indentation effectuée sur un revêtement d'acier inoxydable dopé à l'azote.  $F_n=40\text{ N}$  avec indenteur de type Rockwell de rayon de courbure 0,2 mm. Cas d'une fissure initiée par des défauts.

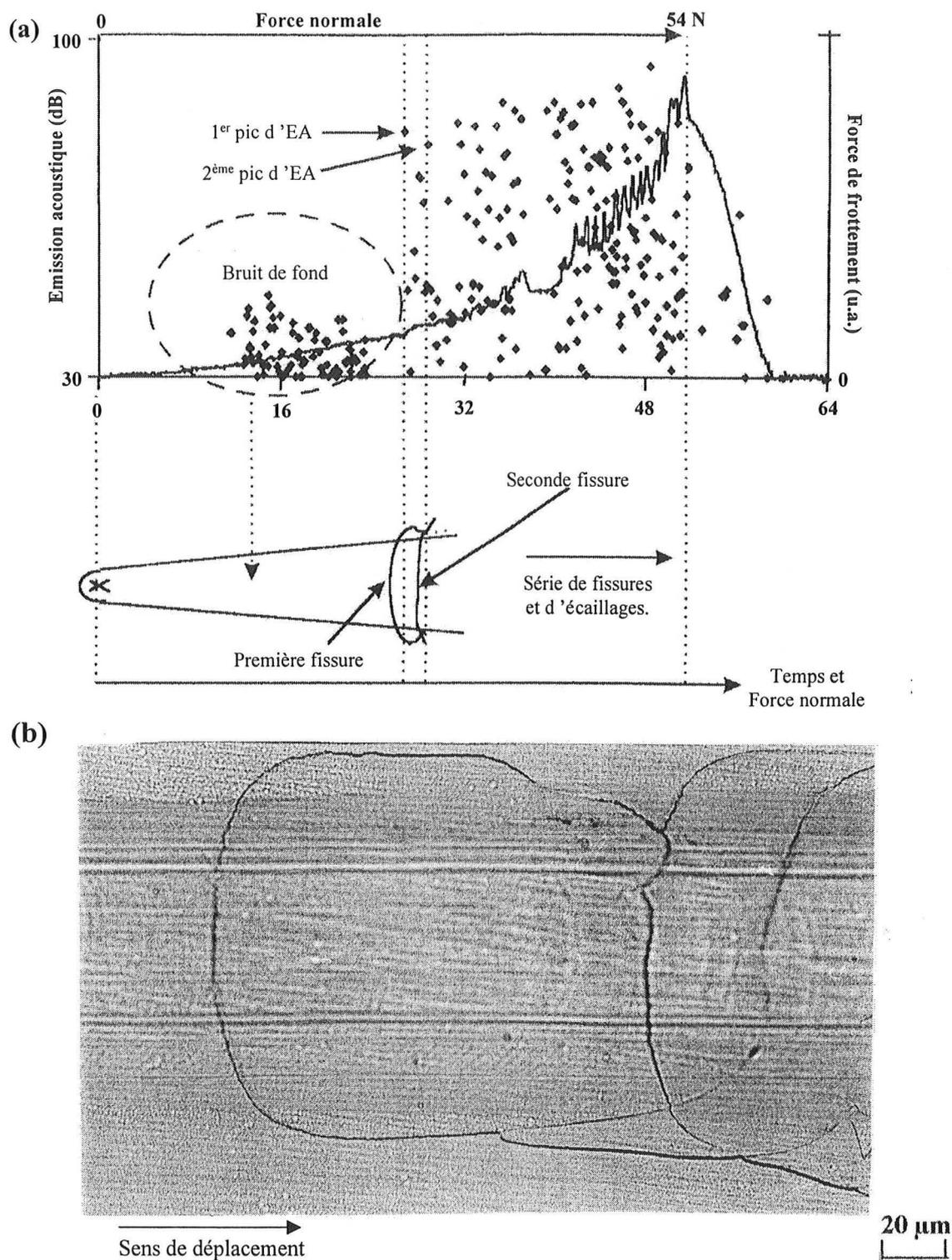
- a) Emission acoustique (points) et force normale (trait plein) en fonction du temps (charge).
- b) Micrographie optique effectuée après l'indentation.

Un autre exemple intéressant est représenté sur la **figure A.I.2** où l'émission acoustique (**Fig. A.I.2.a**) montre un pic très intense pendant la phase de chargement à 35 N. L'observation de la micrographie optique (**Fig. A.I.2.b**) révèle une fissure circulaire dont l'irrégularité est remarquable. Les nombreux défauts de croissance qui la décorent ont probablement eu une influence sur l'orientation de sa trajectoire de propagation. En effet, l'analyse des données acoustiques de la **figure A.I.2.a** montre que la propagation de cette fissure s'étend sur une période de trois secondes en une succession d'événements significatifs de faible énergie (entre 60 et 68 dB), juste avant la fin de la phase de chargement. Ainsi, la genèse et la propagation de la fissure peuvent être facilement identifiées. Toutefois, à part le premier pic acoustique de 91 dB, il est impossible d'associer ne serait ce qu'un des événements de faible énergie à une partie spécifique de la fissure.

Deux moyens peuvent être envisagés afin de clarifier de telles situations :

- soit interrompre la procédure au premier événement acoustique puis analyser la fissure par microscopie après déchargement,
- soit effectuer de l'imagerie en temps réel de la surface indentée, ce qui impose la mise au point d'un matériel optique sophistiqué pour rester suffisamment proche de l'indenteur.

En conclusion, l'enregistrement rapide et synchronisé de l'émission acoustique permet l'identification d'événements de fissuration isolés. Le diagnostic des endommagements nécessite cependant la post-synchronisation des fissures visibles par microscopie après déchargement. Enfin, le moyen le plus aisé d'éviter une analyse ambiguë après le test est d'interrompre la procédure dès l'apparition du premier pic acoustique.



**Figure A.I.3 :** Corrélation entre émission acoustique et fissuration pour une rayure à charge croissante (0-50 N, indenteur Rockwell  $R_c=0,2\text{mm}$ ) sur un dépôt d'Inox-N.

(a) : Emission acoustique (points) et force de frottement (trait plein) en fonction du temps. Schéma de la trace et des fissures correspondantes.

(b) : Micrographie optique des deux premières fissures correspondant à (a).

## A.I.2 – Tests de rayure

Comme pour l'indentation, la synchronisation de l'émission acoustique avec un endommagement spécifique lors d'un test de rayure est cruciale si l'on cherche à obtenir une information sur les origines de la rupture mécanique.

Considérons, dans un premier temps, le cas d'une rayure à charge croissante (taux de chargement linéaire de  $100 \text{ N}\cdot\text{min}^{-1}$ ) avec une vitesse de glissement de  $10 \text{ mm}/\text{min}$ . Ces paramètres étant connus, la distance entre le début de la trace laissée par le frotteur et une fissure peut aisément être ré-interprétée en termes de force de contact ou de temps. Ainsi, lorsque qu'un événement acoustique est enregistré, il est possible de retrouver la position exacte de la pointe de l'indenteur ainsi que la charge appliquée à cet instant.

La **figure A.I.3.a** présente l'évolution de la force de frottement (trait continu) et l'enregistrement de l'EA en fonction de la charge normale appliquée lors d'un test de rayure à charge croissante sur un revêtement d'acier inoxydable dopé à l'azote. En dessous de  $20 \text{ N}$ , l'ensemble des pics qui apparaissent correspondent au bruit de fond provenant des vibrations des moteurs (chargement vertical et déplacement horizontal de l'échantillon) et du frottement entre l'indenteur et la surface sollicitée. A cet endroit, aucun endommagement n'est observé sur la trace. Par contre, bien avant l'apparition de fortes instabilités de la force de frottement relatives à une destruction du revêtement, un premier pic d'EA significatif apparaît pour  $F_n=25 \text{ N}$  environ. Après observation au microscope optique, la micrographie de la **figure A.I.3.b** montre cette première fissure, suivie d'une deuxième située à une distance d'environ  $150 \mu\text{m}$ , correspondant directement au deuxième pic acoustique (**Fig. A.I.3.a**). En effet, cette distance équivaut à une différence de temps identique au  $\Delta t$  entre le premier et le deuxième pic d'EA ( $0,9 \text{ s}$ ). Nous notons d'autre part que la position de la pointe de l'indenteur au moment de la naissance de ces fissures se trouvait en avant de celles ci, comme le montre la représentation schématique de la trace (**Fig. A.I.3.a**).

En revanche, l'ensemble des pics suivants relatifs à l'apparition de nombreux endommagements (fissures et écailles) dans le dépôt sont inexploitable. En effet, la limite de résolution du système de détection ( $50 \text{ ms}$ ) est supérieure au temps correspondant à la distance séparant deux événements consécutifs et rend hasardeuse une éventuelle analyse des mécanismes d'endommagement.

### **A.I.3 – Conclusion**

Seuls les résultats les plus importants ont été introduits dans ce travail dans le but de mettre en évidence les nombreuses potentialités de la technique d'EA qui sera utilisée conjointement aux essais mécaniques dans le cadre de la caractérisation des revêtements Ti-O.

Que ce soit en configuration statique ou dynamique, nous avons montré que l'émission acoustique est un outil très puissant pour la détection en temps réel d'endommagements fragiles précoces. La signature acoustique d'une fissure sera essentiellement caractérisée par deux paramètres :

- l'instant précis de sa naissance,
- et l'énergie libérée correspondante (directement proportionnelle à l'intensité acoustique).

Ajoutons d'autre part que le seuil de détection d'un endommagement donné (ou seuil limite du bruit de fond) n'est pas généralisable pour tous les types de revêtements. En effet, il peut arriver que des artefacts soient suffisamment énergétiques pour être confondus avec un phénomène de fissuration. C'est le cas en test de rayure où un bruit de frottement peut apparaître si le film sollicité est dur et rugueux, ou bien si il y a cisaillement de jonctions adhésives (stick-slip) formées entre le frotteur et la surface analysée. L'information apportée par l'EA doit donc toujours être validée par une observation microscopique postérieure des revêtements sollicités.

Notons toutefois que, suite aux résultats prometteurs obtenus pendant la phase de développement de cette technique, un nouveau module acoustique associé à une électronique très rapide est dorénavant disponible sur le marché.



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

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur RIVIERE Jean-Paul, Professeur, Université de Poitiers, Futuroscope Chasseneuil**

**Monsieur VANNES André Bernard, Professeur, Ecole Centrale de Lyon, Ecully**

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

**Monsieur LAPOSTOLLE Frédéric**

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

**" Caractérisation de revêtements TiOx ( $0 \leq x \leq 2$ ) élaborés sur métal ou sur verre par  
pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive ".**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

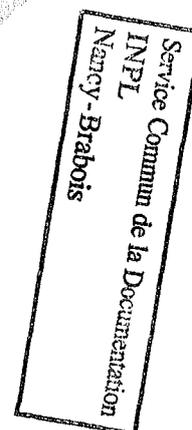
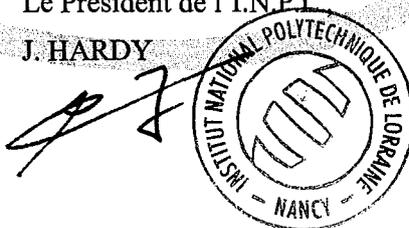
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : « Science et Ingénierie des Matériaux »

Fait à Vandoeuvre, le 18 juillet 2001

Le Président de l'I.N.P.I.

J. HARDY





---

## Résumé

Le travail présenté concerne l'élaboration de films à base de titane et d'oxygène par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, et leur caractérisation structurale et mécanique. Deux techniques de caractérisation ont été développées en parallèle : l'interférométrie optique en transmission et l'émission acoustique simultanée.

La synthèse des différents revêtements s'est effectuée dans des conditions de pulvérisation stables. Un contrôle efficace du procédé a permis de montrer que seules trois phases cristallines apparaissent suivant la teneur en oxygène : une de type métallique ( $\alpha\text{Ti}$ ), et deux de type céramique ( $\gamma\text{TiO}_x$  ( $0,9 < x < 1,5$ ) et  $\text{TiO}_2$ ). Aucune autre phase cristalline n'a été observée.

Nous avons montré que l'ajout croissant d'oxygène dans la maille hexagonale  $\alpha\text{Ti}$  provoque des phénomènes d'amorphisation et un durcissement des couches. Ces dernières ont un comportement mécanique honorable sous sollicitation statique mais restent fragiles sous sollicitation dynamique suite aux phénomènes de transfert.

Le monoxyde de titane ( $\gamma\text{TiO}_x$ ) possède un domaine d'existence relativement vaste en composition (de 40 à 55 at% O). La composition de tels films joue un rôle prépondérant sur la dureté obtenue, mais son contrôle est délicat et suggère l'emploi de magnétrons équilibrés ou de distances cible - substrat importantes dans un souci d'homogénéisation.

Le dioxyde de titane se présente sous 3 formes, une amorphe et deux cristallines (anatase et rutile). La synthèse de ces structures dépend principalement de l'énergie des espèces bombardant le film en cours de croissance. La température des substrats, inhérente aux conditions expérimentales, possède une influence sur la structure des couches obtenues. Ainsi, la croissance d'un film d'anatase semble s'effectuer au détriment d'une phase amorphe préalablement déposée donnant lieu à une diminution de l'adhérence des films. D'un point de vue mécanique, la dureté du dioxyde de titane est fonction de sa structure.

---

### Characterisation of $\text{TiO}_x$ coatings ( $0 \leq x \leq 2$ ) reactively sputter deposited on metal and glass substrates

#### Abstract

This work deals with structural and mechanical characterisation of reactively sputter deposited thin  $\text{TiO}_x$  films. Two methods of characterisation were developed: optical transmission interferometry and simultaneous acoustic emission.

The synthesis of the set of coatings was realised under stable sputtering conditions. An efficient process control let us show that only 3 crystalline phases appear as a function of oxygen content: one metallic ( $\alpha\text{Ti}$ ), and two ceramic type ( $\gamma\text{TiO}_x$  ( $0,9 < x < 1,5$ ) and  $\text{TiO}_2$ ). No other crystalline phases were observed. We showed that an increasing amount of oxygen in the hexagonal  $\alpha\text{Ti}$  lattice leads to an amorphisation and a hardening of the layers. These last shows a quite good mechanical behaviour under static sollicitations but stays brittle under dynamic sollicitations due to transfer phenomena. Titanium monoxide ( $\gamma\text{TiO}_x$ ) can be obtained in a wide range of composition (from 40 to 55 at% O). Such films composition is of major importance on the hardness, but its control stays uncertain and impose the use of balanced magnetrons or higher target to substrates distances.

Titanium dioxide can be synthesised under 3 different forms: one amorphous and two crystalline (anatase and rutile). This synthesis strongly depends on the energy of the impinging species on the growing film. The substrates temperature, inherent of the experimental conditions, has a strong influence on the layer final structure. Thus, the growth of an anatase film seems to appear at the cost of an amorphous one previously deposited, leading to a loss of adhesion of the final product. At a mechanical point of view, the titanium dioxide hardness is a function of its structure.

---

#### Mots-clés

Pulvérisation cathodique magnétron

Dioxyde de titane

Diffraction des rayons X

Optique

Monoxyde de titane

Caractérisation structurale

Caractérisation mécanique

Emission acoustique

---