

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

Alain Daniel

▶ **To cite this version:**

Alain Daniel. Revêtements minces Zn-Si-O et Ti-Si-O : élaboration au moyen d'un procédé plasma hybride pulvérisation cathodique-PECVD et caractérisation. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL087N . tel-01752779

HAL Id: tel-01752779
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752779

Submitted on 29 Mar 2018

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

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

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

École des Mines de Nancy
Laboratoire de Science et Génie des Surfaces
(Unité Mixte de Recherche 7570)

N° attribué par la bibliothèque
|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

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

THESE

Présentée devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine en vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'INPL

École doctorale : Énergie-Mécanique-MAtériaux
Discipline : Science et Ingénierie des Matériaux

Soutenue publiquement par

Alain DANIEL

le 1er décembre 2006 devant la commission d'examen

Composition du jury

Rapporteurs	Mme Agnès GRANIER	Directeur de Recherche CNRS
	M. Bernard DESPAX	Directeur de Recherche CNRS
Examinateurs	M. Patrick CHOQUET	Ingénieur Arcelor Research
	M. Denis JACQUET	Ingénieur Arcelor Research
	M. Henri MICHEL	Ingénieur de Recherche INPL
Directeur de thèse	M. Thierry BELMONTE	Directeur de Recherche CNRS

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

École des Mines de Nancy
Laboratoire de Science et Génie des Surfaces
(Unité Mixte de Recherche 7570)

N° attribué par la bibliothèque
|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

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

THESE

Présentée devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine en vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'INPL

École doctorale : Énergie-Mécanique-MAtériaux
Discipline : Science et Ingénierie des Matériaux

Soutenue publiquement par

Alain DANIEL

le 1er décembre 2006 devant la commission d'examen

Composition du jury

Rapporteurs	Mme Agnès GRANIER	Directeur de Recherche CNRS
	M. Bernard DESPAX	Directeur de Recherche CNRS
Examinateurs	M. Patrick CHOQUET	Ingénieur Arcelor Research
	M. Denis JACQUET	Ingénieur Arcelor Research
	M. Henri MICHEL	Ingénieur de Recherche INPL
Directeur de thèse	M. Thierry BELMONTE	Directeur de Recherche CNRS

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une bourse ministérielle au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS) de l'École des Mines de Nancy. Je remercie en premier lieu Messieurs Henri Michel, ingénieur de recherche INPL, et le Professeur Jean-Philippe Bauer, successivement directeurs du LSGS, pour m'avoir permis d'effectuer mes travaux de thèse au sein du laboratoire. Je remercie de plus Monsieur Henri Michel pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Madame Agnès Granier, directrice de recherche CNRS, responsable de l'équipe Plasmas Couches Minces à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, ainsi qu'à Monsieur Bernard Despax, directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Leur lecture approfondie de ce manuscrit et leurs remarques constructives m'ont permis d'ajouter des corrections pertinentes à ce travail.
Mes remerciements vont également à Messieurs Patrick Choquet et Denis Jacquet, Ingénieurs Arcelor Research, pour s'être déplacés afin de participer au jury de cette thèse en qualité d'examinateurs.

Je remercie chaleureusement Thierry Belmonte, directeur de recherche CNRS au LSGS, qui a dirigé mes travaux pendant trois ans. Ses compétences scientifiques et sa clairvoyance ont été pour moi un grand appui tout au long de ce projet. Je garderai en mémoire et en exemple sa capacité à combiner passion, rigueur et relations humaines dans le travail.

J'exprime mes remerciements à Gérard Henrion, chargé de recherche au CNRS et directeur adjoint du LSGS, pour ses conseils pertinents, qu'ils soient scientifiques ou techniques, ainsi qu'à Juan M. Arrocas et Jean-Marie Thiébaut pour le précieux travail qu'ils ont effectué sur le réacteur de dépôt au début de ma thèse, me permettant de travailler dans les meilleures conditions.

Le travail de caractérisation sur les revêtements m'a donné l'occasion de rencontrer et de travailler auprès de plusieurs personnes que je souhaite remercier :

- Patrick Choquet, Denis Jacquet et Nadia Meddahi d'Arcelor Research pour les caractérisations IR et les tests électrochimiques, ainsi que les discussions intéressantes que nous avons eues au cours de ces trois ans,

- Bernard Humbert, enseignant à l'Université de Nancy 1 et chercheur au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME), qui m'a fait profiter de ses connaissances en spectroscopie Raman,

- Sylvain Weber, Ingénieur de Recherche au Laboratoire de Physique des Matériaux de l'École des Mines de Nancy, qui a effectué les caractérisations par SNMS.

Je remercie également Thomas Duguet qui, dans le cadre de son stage de Master, a contribué aux résultats de cette thèse.

J'exprime ici toute ma sypathie aux membres du secrétariat et des services communs du laboratoire et notamment à Francis Kosior pour sa disponibilité et sa bonne humeur.
J'adresse tous mes remerciements aux membres permanents de l'équipe ESPRITS ainsi qu'à mes collègues thésards du laboratoire. Je remercie en particulier ceux avec qui j'ai partagé le bureau de « La chapelle », lieu qui a vu passer de nombreuses générations de doctorants, post-doctorants, stagiaires,… Je fais donc un clin d'œil aux « anciens », Sandrine, Marjorie, Cédric J., Virginie, ainsi qu'aux « moins anciens », Cedric N., Juliano, Marcio, Thomas, et tout particulièrement à Rodrigo P. Cardoso qui a démarré cette aventure en même temps que moi, et dont j'ai grandement apprécié les qualités humaines et les conseils avisés dans bien des domaines.

Enfin, je ne saurais terminer sans remercier mes proches qui ont su régulièrement me rappeler que la vie, somme toute, n'est pas faite uniquement de physique, de plasmas et de couches minces. Je remercie chaleureusement mes parents, qui bien que totalement étrangers au domaine des sciences, m'ont toujours encouragé dans cette voie, mes frères et ma sœur, ainsi qu'Anne-Gaëlle pour sa patience et ses encouragements, en particulier dans la dernière phase de ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I PROCÉDÉS HYBRIDES ET MATÉRIAUX COMPOSITES ZNO-SiO_2 ET TiO_2-SiO_2 5

1 - INTRODUCTION 7

2 - BREFS RAPPELS SUR LES PROCÉDÉS DE DÉPÔT ASSISTÉS PAR PLASMA 8

2-1 Les procédés PVD 8

2-1-1 Les procédés d'évaporation sous vide 8

2-1-2 La pulvérisation cathodique 9

2-2 Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) – cas de la silice 13

3 - LES PROCÉDÉS DE DÉPÔT HYBRIDES 18

3-1 Définition 18

3-2 Procédés hybrides Faisceau de particules – PVD 18

3-3 Procédés hybrides PVD-PVD 20

3-4 Procédés hybrides PVD-PECVD 20

3-4-1 Principe 20

3-4-2 Exemples de réalisations 22

4 - QUELQUES PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DES MATÉRIAUX NANOCOMPOSITES ZNO - SiO_2 ET TiO_2-SiO_2 24

4-1 Revêtements Composites ZnO-SiO_2 24

4-2 Revêtements composites TiO_2-SiO_2 25

5 - CONCLUSIONS ET CHOIX DU TYPE DE PROCÉDÉ POUR L'ÉLABORATION DE FILMS COMPOSITES ZnO_x / SiO_2 ET TiO_x/SiO_2 27

CHAPITRE II DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET ÉTUDE PARAMÉTRIQUE POUR LE DÉPÔT DES FILMS MINCES ZN-SI-O ET TI-SI-O 31

1 - INTRODUCTION 33

2 - PRÉSENTATION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL 34

2-1 La composante pulvérisation cathodique 34

2-2 La composante PECVD 35

2-3 Le réacteur hybride et la synthèse des revêtements 36

3 - ÉTUDE PARAMÉTRIQUE DU PROCÉDÉ 39

3-1 Paramètres expérimentaux 39

3-2 Influence du débit d'HMDSO 41

3-2-1 Évolution des compositions des revêtements et des vitesses de dépôt 41

3-2-2 Évolution de la morphologie des revêtements 44

3-2-2-1 Dépôts de type Zn-Si-O 44

3-2-2-2 Dépôts de type Ti-Si-O 48

3-3 Influence de la distance cible-échantillon 49

3-3-1 Évolution des compositions des revêtements et des vitesses de dépôt 49

3-3-2 Évolution des morphologies des revêtements 52

3-3-2-1 Dépôts de type Zn-Si-O 52

3-3-2-2 Dépôts de type Ti-O-Si *55*
3-4 Influence du mélange gazeux sur la composition des films Zn-Si-O *56*
3-5 Influence de l'autopolarisation de la cible sur la composition des films Ti-Si-O *60*
3-6 Discussion sur l'évolution des vitesses de dépôt *62*
3-6-1 Phénomènes de contamination au niveau de la cible et caractéristiques électriques du procédé 62
3-6-1-1 Phénomènes non liés à la composante PECVD *62*
3-6-1-2 Phénomènes de contamination liés à la composante PECVD *66*
3-6-2 Discussion sur le comportement des vitesses de dépôt 69
4 - POSSIBILITÉ D'ÉLABORATION DE FILMS MULTICOUCHES 79
5 - CONCLUSION 81

CHAPITRE III CARACTÉRISATION DES REVÊTEMENTS ZN-SI-O ET TI-SI-O 83

1 - INTRODUCTION 85
2 - ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X 86
2-1 Revêtements de type Zn-Si-O *86*
2-1-1 Diffractogrammes 86
2-1-2 Discussion sur les résultats de DRX 90
2-2 Revêtements de type Ti-Si-O *92*
3 - ANALYSES DES REVÊTEMENTS PAR SNMS 97
3-1 Analyses des revêtements de type Zn-Si-O *97*
3-1-1 Revêtements élaborés en atmosphère O_2/HMDSO 97
3-1-2 Revêtements élaborés en atmosphère Ar/O_2/HMDSO 100
3-2 Analyses des revêtements de type Ti-Si-O *102*
3-3 Discussion sur les caractérisations par SNMS *104*
4 - ANALYSES PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE 109
5 - ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN 114
5-1 Analyses des revêtements de type Ti-Si-O *114*
5-1-1 Zone de 100 cm^{-1} à 700 cm^{-1} 115
5-1-2 Zone de 750 cm^{-1} à 1300 cm^{-1} 119
5-2 Analyse des revêtements de type Zn-Si-O *121*
5-2-1 Zone de 150 à 700 cm^{-1} 122
5-2-2 Zone de 750 cm^{-1} à 1300 cm^{-1} 124
6 - CONCLUSION 126

CHAPITRE IV PROPRIÉTÉS DES REVÊTEMENTS ZN-SI-O ET TI-SI-O 129

1 - INTRODUCTION 131
2 - MOUILLABILITÉ DES REVÊTEMENTS COMPOSITES TI-SI-O 132
3 - PROPRIÉTÉS BARRIÈRES À LA CORROSION 136
3-1 Stabilité des revêtements dans l'eau *136*
3-2 Courbes de polarisation *137*
4 - INDICE DE RÉFRACTION 139
4-1 Revêtements de type Zn-Si-O *139*
4-2 Revêtements de type Ti-Si-O *141*

5 - CONCLUSION 143
CONCLUSION GÉNÉRALE 145
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 149
Annexe 1 : Courbes de polarisation 159
Annexe 2 : Mesures Infrarouges en Phase Gazeuse 163
Annexe 3 : Structures Cristallographiques 165

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Il est possible d'améliorer ou de conférer de nouvelles propriétés à un matériau en traitant sa surface. Ce traitement peut consister à déposer un revêtement mince dont l'épaisseur varie de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres. La nature de ces films est choisie selon les propriétés recherchées : dureté, anti-rayures, résistance à la corrosion, propriétés optiques, esthétiques, etc. La grande variété d'applications visées s'est accompagnée du développement de diverses voies de synthèse. Les procédés d'élaboration sont, d'une manière très générale, classés en deux catégories. D'une part, les techniques d'élaboration par voie humide qui nécessitent un passage de l'échantillon à traiter par une voie aqueuse, et qui regroupent par exemple les dépôts chimiques ou électrochimiques. D'autre part, les traitements en phase vapeur, qui permettent d'élaborer des films minces, par voie physique (PVD : Physical Vapour Deposition), ou chimique (CVD : Chemical Vapour Deposition). Le nombre de procédés PVD et CVD et de leurs variantes est considérable. Parmi ceux-ci, les techniques de dépôt en phase vapeur assisté par plasma par voie chimique (PECVD) ou physique (PAPVD), présentent de nombreux intérêts, comme la possibilité d'effectuer des traitements peu polluants, car limitant les rejets de produits réactifs.

Ainsi, ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche de traitements alternatifs à la chromatation, qui est utilisée pour améliorer la résistance à la corrosion des aciers et former une base d'accroche pour l'application de peintures ou de vernis. Ce traitement, encore largement employé dans l'industrie automobile notamment, consiste à recouvrir la surface à protéger d'une couche de sels de chrome. Au contact de l'humidité, les sels se dissolvent pour former des ions Cr (VI) qui migrent à travers le revêtement et réagissent au niveau du métal. Pour former la couche de sels de chrome, les pièces à traiter sont immergées dans des bains contenant entre autres des ions Cr (VI) en solution, qui sont gravement toxiques pour l'homme. D'autre part, conformément à la législation européenne 2000/53/CE, l'interdiction des traitements faisant intervenir du chrome hexavalent sera appliquée à partir de 2007. La possibilité de produire des aciers revêtus utilisables par l'industrie est donc un enjeu important, et dans ce cadre l'étude fera intervenir des collaborations avec Arcelor Research. Une des voies explorées de substitution à la chromatation, est de recouvrir les surfaces à protéger d'un film mince de silice. Ces revêtements ont en effet déjà montré leur capacité à retarder l'apparition de la corrosion, notamment sur des substrats en acier, car ils forment de bonnes barrières à la diffusion de l'eau et de l'oxygène. Cependant, leur utilisation peut être

limitée par leur fragilité mécanique. En effet sous l'application de contraintes mécaniques, des microfissures peuvent apparaître dans le revêtement et la corrosion sur le métal est susceptible de s'initier. L'apparition des produits de corrosion devient alors néfaste en provoquant une délamination du film protecteur. C'est dans l'optique de former un revêtement à la fois barrière à la corrosion, et formant une base d'accroche pour l'application d'un traitement organique, que seront élaborés les dépôts basés sur le système Zn-Si-O.

Cette étude se situe dans une phase initiale où le matériau doit être synthétisé et caractérisé. Suite à l'expérience acquise au sein de l'équipe sur les dépôts de silice par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), notamment lors de la thèse de M. Goujon, une part du travail consiste à mettre au point un procédé dérivé du dépôt par PECVD pour réaliser les dépôts composites d'oxydes de zinc et de silicium. Le procédé retenu est une technique combinant pulvérisation cathodique du zinc et dépôt par PECVD de silice. L'emploi de cette technique sera justifié par ailleurs. Afin d'améliorer la compréhension, à la fois du fonctionnement du procédé de dépôt, et de certaines caractéristiques des revêtements obtenus, une seconde famille de dépôts composites est également synthétisée à partir d'oxydes de silicium et de titane. Le TiO_2 déposé en film mince a été largement étudié pour ses propriétés photocatalytiques, qui conduisent à obtenir sous l'action d'un rayonnement UV une surface à la fois très hydrophile et capable de dégrader des molécules organiques. Toutefois plus récemment, les recherches se sont orientées vers la synthèse de films composite ou multicouches TiO_2-SiO_2, réalisés par pulvérisation cathodique ou sol-gel. Le procédé hybride utilisé dans ce travail semble également être adapté pour la réalisation de ce type de revêtement.

L'étude présentée ici est organisée en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, quelques rappels basiques sont effectués sur certains procédés de dépôt en phase vapeur assistés par plasma, notamment le dépôt par PECVD et par pulvérisation cathodique, afin de définir le principe d'un procédé hybride et en particulier celui qui sera utilisé par la suite. De plus, les propriétés principales des matériaux composites Zn-Si-O et Ti-Si-O, ainsi que certaines de leurs applications sont rappelées.

Le second chapitre a pour but de démontrer la faisabilité des revêtements Zn-Si-O et Ti-Si-O par le procédé hybride *pulvérisation cathodique-PECVD*, et d'expliquer les caractéristiques

principales de celui-ci. A cette fin une attention particulière est attachée à la composition et la morphologie des films obtenus en fonction des conditions expérimentales. De plus, à travers la mesure des vitesses de dépôt, l'accent est mis sur la compétition existant entre les deux composantes de dépôt (Pulvérisation et PECVD) du procédé.

Dans le troisième chapitre, la structure des films minces composites élaborés est étudiée par diffraction des rayons X, spectrométrie infrarouge et spectrométrie Raman, afin d'obtenir des informations sur l'arrangement des différents oxydes dans le dépôt et sur la nature du composite obtenu. De plus, la composition des films selon leur épaisseur est étudiée par spectrométrie de masse des neutres secondaires (SNMS).

Enfin dans le dernier chapitre, des premières caractérisations macroscopiques sur les revêtements, ouvrent des perspectives pour des tests plus ciblés concernant des applications précises. Ainsi, des tests de stabilité et de propriétés barrière à la corrosion sont effectués sur les films de type Zn-Si-O. La photoactivité des films de type Ti-Si-O est par ailleurs testée. Enfin, l'indice de réfraction pour les deux familles de revêtement est évalué en fonction de leur composition.

Chapitre I

Procédés Hybrides et Matériaux Composites

ZnO-SiO_2 et TiO_2-SiO_2

1 - Introduction

Les procédés de dépôts assistés par plasma ont montré leur potentialité à synthétiser de nombreux matériaux sous forme de films minces, et concernant des domaines industriels aussi divers que la microélectronique, l'optique, les couches de protection anti-corrosion et anti-friction, la décoration, l'amélioration des emballages dans l'agroalimentaire, etc. Dans les deux grandes familles de procédés de dépôt, PVD (Physical Vapour Deposition) et PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), des techniques se sont développées pour répondre à des besoins particuliers en terme de matériau ou d'industrialisation. La recherche de techniques permettant l'élaboration à vitesse élevée de revêtements est par exemple un enjeu important au niveau industriel. Dans ce chapitre nous nous intéresserons aux procédés résultant de la combinaison de au moins deux techniques de dépôt, généralement connus sous le nom de *procédés hybrides.*

Après quelques rappels sur les types de procédés de dépôts assistés par plasma, nous donnerons des exemples de réalisations accomplies par ces techniques d'élaboration hybrides, et plus particulièrement par la combinaison pulvérisation – PECVD utilisée dans la suite de ce travail.

Dans une autre partie de ce chapitre nous évoquerons les propriétés des matériaux composites Zn-Si-O et Ti-Si-O élaborés sous forme de films minces. L'oxyde de zinc et le dioxyde de titane ont en effet la particularité d'être tous les deux semi-conducteurs, ce qui leur confère des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optique en particulier.

Cependant lorsque ces oxydes sont mélangés à la silice pour former des revêtements composites ou nanocomposites, des propriétés spécifiques apparaissent qui ne sont pas observées dans les oxydes de zinc, de titane ou de silicium considérés séparément.

2 - Brefs rappels sur les procédés de dépôt assistés par plasma

Le nombre de procédés de dépôts de films minces sous vide est important, chacun pouvant de plus posséder des configurations particulières adaptées à la synthèse de matériaux spécifiques. Il ne s'agit pas de dresser une liste des procédés de dépôts assistés par plasma bien connus par ailleurs, mais de citer les principales familles de techniques qui peuvent donner lieu à une association pour former un procédé hybride.

2-1 Les procédés PVD

Dans les procédés PVD, une vapeur d'un matériau est produite à partir d'une source solide. La vapeur vient ensuite se condenser ou réagir sur un substrat pour former un film mince. Les diverses techniques utilisées pour créer la vapeur ainsi que les conditions opératoires qui les accompagnent, conduisent à des procédés de synthèses de films minces présentant chacun des atouts et des limitations.

2-1-1 Les procédés d'évaporation sous vide

Les procédés de dépôt en phase vapeur sont couramment différenciés suivant qu'ils ont lieu par voie physique, ou chimique, chacun pouvant de plus être assisté ou non par un plasma. Dans les techniques PVD, seule l'évaporation sous vide, dans son utilisation la plus basique, ne fait pas intervenir la notion de plasma. Le principe du procédé est de former une vapeur du matériau à déposer dans des conditions de pression telles que les atomes gazeux puissent diffuser jusqu'au substrat à recouvrir sans pratiquement subir de collisions. Le matériau à déposer est donc chauffé, pour obtenir une pression de vapeur suffisamment élevée et une vitesse d'évaporation permettant la formation d'un dépôt, et ce dans une enceinte à basse pression (en général 10^{-5} à 10^{-7} mbar). La possibilité de synthétiser une large gamme de matériaux passe par l'emploi de sources de chauffage (tungstène, molybdène, tantale,…) et/ou de creusets réfractaires (Al_2O_3, ZrO_2, BN,…). Il est possible de synthétiser des composés par évaporation, en utilisant plusieurs matériaux sources (coévaporation) ou en utilisant une atmosphère réactive, d'oxygène par exemple (évaporation réactive).

Le dépôt par évaporation sous vide est une technique qui peut être mise en œuvre sans assistance d'un plasma. Cependant plusieurs variantes de la technique ont été développées afin d'augmenter la vitesse d'évaporation, la vitesse de dépôt, et de mieux contrôler la

quantité de vapeur produite par la ou les sources. Le bombardement de la source par un faisceau d'électrons par exemple, présente comme avantage de ne chauffer qu'une zone du matériau à évaporer, sans chauffer le creuset qui le contient, et d'éviter ainsi tout problème de contamination. Le faisceau d'électrons peut être produit par un canon thermoionique ou un canon à plasma, le plasma étant ici la source d'électrons. Dans la technique d'ablation laser, la source est évaporée par un faisceau laser pulsé qui permet de créer une évaporation instantanée en surface de la source. Cette technique peut être utilisée pour la synthèse de films de compositions relativement complexes ou de mélanges de matériaux, car le flux de vapeur créé à partir d'une petite surface de la cible possède une stoechiométrie identique à celle de la source évaporée.

Les procédés d'évaporation sous vide permettent d'atteindre des vitesses de dépôts élevées (supérieures à 1 $\mu m.min^{-1}$) et de traiter des surfaces importantes de manière homogène. Cependant il est nécessaire de travailler dans une enceinte maintenue sous vide secondaire. De plus il est souvent nécessaire de chauffer le substrat pour assurer une bonne adhésion du revêtement. En effet les espèces à déposer atteignent la surface du substrat à recouvrir avec des énergies généralement faibles de l'ordre de 0,1 eV dans les conditions habituelles d'élaboration.

2-1-2 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt assisté par plasma couramment employé pour la synthèse des films minces. Il repose sur l'utilisation des ions issus d'un plasma pour la pulvérisation d'une cible constituée du matériau à déposer. La cible est portée à un potentiel négatif, ce qui permet notamment son bombardement par des ions positifs d'un gaz choisi. La pression de travail est de manière habituelle de l'ordre de 1 Pa.

Le bombardement par un ion incident s'accompagne de plusieurs phénomènes au niveau de la cible qui peuvent être les suivants :

- éjection d'un atome de la cible
- réflexion ou implantation de l'ion incident
- réarrangement structural de la surface sous l'impact de l'ion incident
- émission d'un électron secondaire

Ces évènements dépendent notamment de l'énergie des ions incidents et de la nature du matériau à pulvériser.

On définit un rendement de pulvérisation, souvent noté Y, qui permet d'exprimer le nombre d'atomes (ou de molécules) de la cible éjectés par ion incident. Y peut être mis sous la forme suivante [Cha80a] :

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{m_i m_c}{(m_i + m_c)^2} \frac{E}{U_0}$$

où m_i, m_c sont les masses respectives de l'ion incident et de l'ion de la cible, E est l'énergie en eV de l'ion incident, U_0 est l'énergie de liaison en surface du matériau pulvérisé qui peut encore être assimilée à l'énergie de sublimation pour un métal, et α est un paramètre qui dépend de la valeur du rapport $\frac{m_c}{m_i}$.

Le rendement de pulvérisation dépend donc entre autres de l'énergie des ions incidents. Pour observer la pulvérisation de la cible, il faut nécessairement se trouver au-dessus de l'énergie seuil de pulvérisation du matériau. La zone de travail présentant le plus d'intérêt est située à des valeurs allant de quelques centaines d'eV à quelques keV. En dessous, l'énergie de l'ion est trop faible pour provoquer une émission significative d'espèces pour le dépôt de couche mince, tandis qu'à des valeurs trop élevées la pulvérisation entre en compétition avec l'implantation des ions incidents dans la cible.

Cependant un des intérêts principaux de la pulvérisation cathodique est de permettre la synthèse d'une variété considérable de matériaux et notamment des oxydes métalliques ZnO et TiO_2 auxquels nous nous intéressons dans la suite de ce travail. On peut envisager principalement deux méthodes pour synthétiser les oxydes de zinc ou de titane par pulvérisation cathodique. La première est de pulvériser une cible de ZnO (TiO_2) dans une atmosphère d'argon. Il faut alors élaborer par frittage une cible de composition contrôlée de la céramique. Cependant en pratique, l'obtention d'un film mince stoechiométrique et semblable à celui de la cible nécessite l'introduction d'une petite quantité de gaz réactif (quelques pourcents), en l'occurrence de dioxygène dans notre cas.

Une autre possibilité est de pulvériser une cible de métal dans une atmosphère réactive, par exemple un mélange argon – oxygène ou une atmosphère d'oxygène uniquement, et il s'agit alors de pulvérisation réactive.

Il est alors important de connaître l'état chimique de la surface de la cible qui est pulvérisée. En effet on distingue le mode de pulvérisation de composé et le mode de pulvérisation élémentaire suivant que la surface de la cible a réagi ou non avec le gaz réactif. En conséquence la composition du matériau élaboré sera différente suivant le mode de pulvérisation dans lequel on se situe. En effet un matériau sous-stoechiométrique en oxygène

sera synthétisé en régime de pulvérisation élémentaire tandis qu'il sera possible de former un oxyde stoechiométrique en régime de pulvérisation de composé.

Une autre problématique réside dans le fait que le rendement de pulvérisation de l'oxyde et sa vitesse de dépôt chutent de manière drastique par rapport à celle du métal.

Le tracé de la pression partielle de gaz réactif en fonction du débit de gaz réactif fait apparaître un effet d'hystérésis représenté sur la figure 1 dans les cas de l'oxygène et du titane. Dans un premier temps l'oxygène introduit dans l'enceinte réagit avec le titane pulvérisé et est piégé par les parois du réacteur. Lorsque le débit d'oxygène atteint une valeur suffisamment élevée (point A) on observe une augmentation nette de la pression partielle d'oxygène. En effet l'empoisonnement de la cible provoque une diminution de la quantité d'espèces pulvérisées et donc des réactions avec l'oxygène.

Ensuite la pression partielle d'oxygène augmente linéairement avec le débit d'oxygène car le gaz introduit en supplément est consommé par le groupe de pompage. Lorsque le débit d'oxygène diminue, rendu au point B, la pression partielle d'oxygène ne chute pas brutalement pour se superposer à la courbe tracée lors de l'augmentation du débit, tant que l'oxyde à la surface de la cible n'est pas totalement pulvérisé pour exposer à nouveau le métal non oxydé. La caractérisation et l'étude de cette zone d'instabilité sont importantes, car dans le cas de la synthèse d'oxydes par exemple, c'est dans cette région de transition que des dépôts stoechiométriques peuvent être élaborés à des vitesses importantes [Nad03, Bar05].

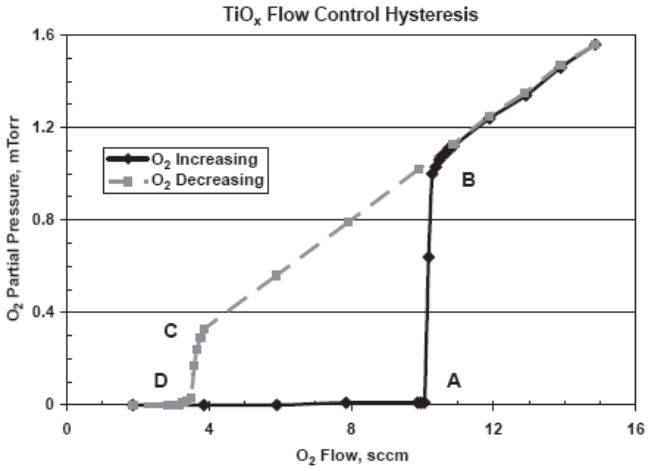


Figure 1 : *Effet d'hystérésis pour la pulvérisation en DC pulsé du titane d'après Sproul et al. [Spr05].*

Cependant le contrôle précis du débit de gaz réactif est délicat et d'un point de vue expérimental il est quasiment impossible de se maintenir dans la région de transition, car une

très faible perturbation, la création d'un arc par exemple, peut provoquer le basculement vers le régime de pulvérisation stable.

Pour pallier cela, des méthodes de contrôle de la pression partielle de gaz réactif ont été développées. Ceci demande un appareillage électronique avec un temps de réponse suffisamment rapide pour ajuster la pression partielle en temps réel. Le contrôle peut alors se faire par un spectromètre de masse ou par spectroscopie d'émission optique [Spr05, Mus05]. Une autre méthode consiste à réguler la pression partielle de gaz réactif par suivi de la valeur de la tension de cathode qui se modifie suivant l'état de contamination de la cible.

Les courbes représentant l'évolution de la pression partielle de gaz réactif en fonction du débit de gaz réactif, générées dans un système de contrôle de pression partielle pas-à-pas, possèdent une allure typique dite « en S », comme montré sur la figure 2a. A chaque valeur de la pression partielle de gaz réactif correspond une valeur unique du débit de gaz réactif. De plus, à chaque valeur de la pression partielle de gaz est associée une valeur de la vitesse d'érosion de la cible, ce qui permet de tracer la courbe représentée sur la figure 2b.

Cependant dans la majorité des cas le procédé n'est pas équipé d'un système de régulation de pression, et de nombreuses études ont été consacrées aux possibilités de réduire l'effet d'hystérésis [Ber05]. Ainsi des paramètres expérimentaux tels que le matériau à pulvériser, la vitesse de pompage, la distance cible-substrat, la valeur du courant ionique sur la cible, et la surface de la cible peuvent être choisis pour minimiser, voire éliminer l'effet d'hystérésis.

Pour effectuer une comparaison avec les dépôts élaborés par évaporation sous vide, il est possible d'obtenir des films bien adhérents sur des substrats non chauffés. Le substrat est en effet placé dans le plasma et subit de ce fait un bombardement atomique et électronique qui permet de relaxer les contraintes dans le matériau.[Luc98, Ohr92, Tam98].

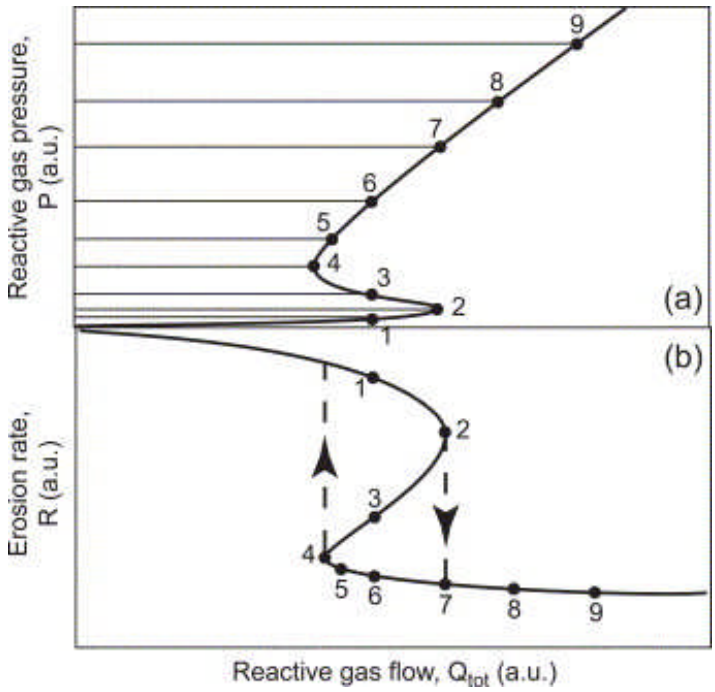


Figure 2 : *Schéma représentant l'évolution de la pression partielle de gaz réactif (a) et de la vitesse d'érosion de la cible (b), en fonction du débit de gaz réactif introduit dans le réacteur. D'après Berg et al. [Ber05].*

2-2 Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) – cas de la silice

Lors de la synthèse de revêtements par dépôt chimique en phase vapeur, les espèces nécessaires à la formation du revêtement sont fournies à partir de précurseurs chimiques gazeux. Ces précurseurs sont activés thermiquement (CVD) ou par l'énergie apportée par un plasma (PECVD). Une conséquence essentielle est que le flux d'espèces actives n'est pas directif, à la différence d'une majorité des procédés PVD. Ceci permet de revêtir des pièces de géométrie complexe. Les procédés PECVD présentent l'avantage de ne pas nécessiter un chauffage du substrat à recouvrir pour dissocier le précurseur en espèces actives, ce qui permet de traiter une grande variété de matériaux et de travailler si besoin est à des températures proches de l'ambiante.

La nécessité de pouvoir effectuer des élaborations à basse température, notamment dans le domaine de la microélectronique, a conduit à l'utilisation de précurseurs chimiques organométalliques qui se décomposent à plus base température que les halogénures par exemple. Ainsi de nombreux précurseurs de ce type sont disponibles pour l'élaboration de films minces de silice avec des molécules sous formes de chaînes (HMDSO, TEOS, TMS, TMOS,…) ou des molécules cycliques (OMCTSO, HMCTSO,…). Le précurseur qui sera utilisé dans ce travail est l'hexamethyldisiloxane (HMDSO – $Si_2OC_6H_{18}$), très couramment employé, et dont le comportement dans divers plasmas est décrit dans de nombreuses études.

La dissociation de l'HMDSO dans le plasma dépend de plusieurs facteurs tels que son taux de dilution, la puissance dissipée dans le plasma, ou encore le type de couplage et la fréquence du plasma. Un intérêt particulier est de relier le comportement du précurseur dans la phase gazeuse, par des caractérisations du plasma couplées à des modélisations, aux propriétés du film de silice élaboré. En effet selon les conditions expérimentales il est possible d'élaborer des films de silice proches en composition de SiO_2, ou des films de polymères organosiliciés de type $SiO_xC_yH_z$ où x, y, z prennent des valeurs différentes suivant les paramètres expérimentaux. La bibliographie sur le dépôt à partir de plasmas d'HMDSO est conséquente, nous rappelons ici quelques résultats principaux obtenus pour le dépôt de film de silice en plasma radiofréquence :

- Effet de la dilution du précurseur HMDSO sur la composition des films

Lors de l'élaboration des films de silice, l'HMDSO est généralement introduit dans le réacteur en présence d'un autre gaz. Pour la synthèse de films de silice, l'oxygène ou un mélange argon-oxygène est le plus souvent utilisé.

Dans un plasma RF HMDSO/O_2 il convient de différencier deux domaines dépendant du taux de dilution du précurseur. La valeur critique X_m de la concentration en HMDSO varie selon les auteurs mais semble se situer autour de 20 à 30% [Gou04a, Gou04b, Aum00a, Aum00b]

D'après les travaux de thèse de M. Goujon [Gou04b], en dessous de X_m=20% les groupements carbonés issus de la fragmentation du monomère sont fortement oxydés en CO et CO_2 par l'oxygène atomique formé par dissociation de l'oxygène moléculaire par impact électronique. Ceci se traduit par une augmentation de la quantité de CO en phase gazeuse. Au-delà de X_m la quantité de CO en phase gazeuse décroît fortement. Ainsi il est observé que plus la valeur de X_m est faible, moins les films élaborés sont riches en carbone. L'augmentation de la proportion du précurseur organométallique dans le plasma s'accompagne d'une augmentation de la quantité de liaisons Si-CH_3 en phase solide [Vau00, Vas04, Ebi93]. Des évolutions des intensités de bandes de vibrations IR pour les conditions de plasma que nous utilisons sont présentées en annexe 2. De plus l'analyse des films de silice élaborés à faible valeur de X_m fait apparaître la présence de groupements silanols [Val99].

Il semble d'autre part difficile de pouvoir s'affranchir totalement de la présence de carbone pour des expériences réalisées en plasmas radiofréquences diode, même pour des taux élevés de dilution, comme montré sur la figure 3 [Heg99]. Un autre paramètre à prendre en compte est alors la puissance.

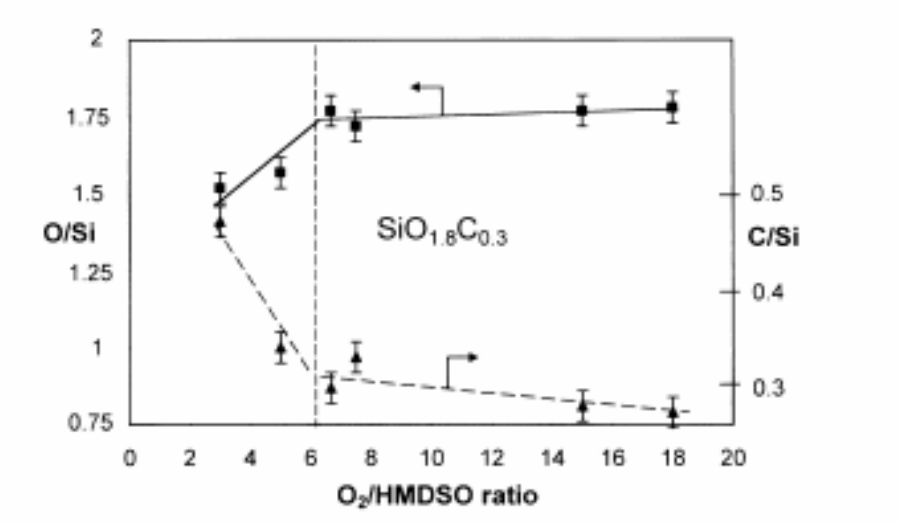


Figure 3 : *Évolution des rapports O/Si et C/Si dans des films SiO_x en fonction du rapport O_2/HMDSO d'après Heg et al. [Heg99]. Plasma RF (13,56 MHz) couplage capacitif, atmosphère O_2/HMDSO, 400 W.*

- Effet de la puissance dissipée dans le plasma sur la composition des films

La puissance dissipée dans le plasma, ou plus exactement la puissance relativement au débit de monomère, a un effet direct sur le taux de dissociation de l'HMDSO en phase gazeuse. L'augmentation de la puissance s'accompagne d'une augmentation de la dissociation par impact électronique. Dans leurs études de décharges radiofréquences, Hegemann et al. utilisent le rapport $W/(F_m+aF_c)$ où W est la puissance dissipée dans le plasma, F_m le débit de monomère, F_c le débit de gaz réactif, et a un paramètre d'ajustement. Ils évaluent ainsi les conditions nécessaires à l'obtention de films de type SiO_2 [Heg03]. On observe une décroissance nette de la concentration en carbone dans le film avec l'augmentation du rapport $W/(F_m+aF_c)$.

D'autre part, l'augmentation de la puissance s'accompagne d'une augmentation de la tension dans les gaines électrostatiques et du bombardement ionique ou par des neutres sur le revêtement. Ce bombardement peut conduire à des effets de gravure ou de densification selon les énergies mises en jeu.

- Comportement des vitesses de dépôt selon les conditions expérimentales

De manière analogue aux procédés CVD, la vitesse de croissance d'un revêtement par PECVD dépend de l'étape limitante dans le processus d'élaboration. Parmi les trois étapes majeures dans le mécanisme de croissance du film, on distingue l'alimentation en précurseur dans le réacteur, le transport des espèces réactives vers la surface et les réactions en surface. La limitation due à l'alimentation du précurseur dans le réacteur correspond au cas où la

quantité d'espèces activées est limitante pour la croissance du dépôt. Ceci se produit lorsque la quantité de monomère introduite est insuffisante, ou bien lorsque les espèces réagissent en phase gazeuse et sont consommées avant d'atteindre la surface du substrat. Dans ce deuxième cas on peut observer une germination de poudres en phase gazeuse.

Les deux autres limitations se comprennent à partir de l'expression du flux d'HMDSO à la surface du substrat :

$$J = \frac{D}{\delta}(C - Cs)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'espèce réactive, δ l'épaisseur de la couche limite dans laquelle on observe un gradient de concentration, C la concentration en espèces au-dessus de la couche limite et C_s la concentration au-dessus du substrat.

Il est alors possible de distinguer plusieurs régimes.

- Si la cinétique de la réaction en surface est infiniment rapide par rapport au transport diffusionnel des espèces, C_s est nulle, et la vitesse de croissance dépend de la concentration en HMDSO. C'est le régime de limitation diffusionnelle.

- Si la cinétique de réaction en surface est lente par rapport au transport diffusionnel, la vitesse de croissance dépend de la constante de la réaction en surface. C'est le régime de limitation cinétique.

Les processus de diffusion en surface et de cinétiques de réactions étant liés à la température, il est possible de tracer le comportement de la vitesse de croissance du revêtement en fonction de la température (figure 4).

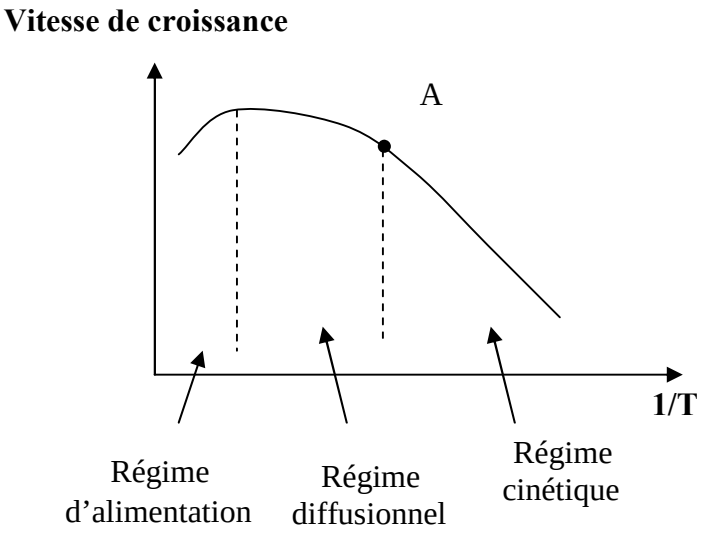


Figure 4 : *Allure de la vitesse de croissance du revêtement en fonction de la température.*

Le travail en régime diffusionnel permet donc d'obtenir les vitesses de dépôt les plus élevées, qui dépendent fortement, pour un réacteur de géométrie fixée et des conditions de plasma données, du débit d'HMDSO, de sa concentration et de la valeur de la puissance dissipée. Au-delà du point A cependant, l'augmentation de la température ne conduit qu'à une augmentation faible de la vitesse de dépôt.

Il est admis que l'augmentation de la puissance RF permet d'augmenter la fragmentation du monomère et de créer plus de radicaux disponibles pour la croissance du revêtement. La vitesse de dépôt est donc mesurée comme croissante avec l'augmentation de la puissance RF [Sah92, Kur06]. De plus il faut différencier dans les travaux reportés deux manières de mesurer la vitesse de dépôt du film. Une première méthode consiste à mesurer la prise de masse au cours du temps par pesée avec une microbalance à quartz. Dans ces conditions à épaisseurs égales, la vitesse de dépôt est mesurée comme étant la plus importante pour des films de type SiO_2, qui possèdent des densités plus élevées que les films de type polymère moins denses. En revanche, si la vitesse de dépôt est mesurée à partir de l'épaisseur de l'échantillon, elle peut apparaître comme plus élevée pour les films de type polymères. Pour s'affranchir des différences de compositions obtenues pour les films en fonction des conditions opératoires, il peut donc être utile de rapporter la vitesse de dépôt à la masse molaire du revêtement [Lam97].

On comprend donc que les propriétés des films polymères plasmas organosiliciciés, qui dépendent de leurs compositions chimiques, en particulier du taux de carbone présent dans le dépôt, sont fortement liées aux conditions opératoires. En effet les élaborations à forte puissance RF et/ou fort taux de dilution du précurseur dans l'oxygène conduisent à des forts taux de fragmentation du monomère et à la synthèse de films de type SiO_2. A l'inverse les élaborations à faible puissance et/ou faible taux de dilution du précurseur dans l'oxygène conduisent à l'incorporation de fragments contenant des groupements carbonés et à l'obtention de revêtements de type $SiO_xC_yH_z$. Les films de silice et de polymères plasmas organosiliciés ont montré leur potentialité à être de bonnes barrières à la diffusion de l'eau et de l'oxygène, et de ce fait sont employés pour améliorer la protection des surfaces métalliques contre la corrosion, ou encore pour augmenter la protection offerte par les emballages alimentaires [Sch80, Van98, Vas04, Fra03, Bie05].

Des techniques de dépôt par PVD et par PECVD peuvent être associées pour élaborer des matériaux de compositions complexes difficiles à synthétiser par l'emploi d'une technique seule.

3 - Les procédés de dépôt hybrides

3-1 Définition

Une définition très générale est donnée par Celis et al. [Cel99] qui qualifient un procédé hybride de la manière suivante :

« *L'emploi séquentiel de deux techniques ou plus de modifications de la surface en vue d'obtenir de meilleures propriétés fonctionnelles de surface en comparaison de celles qui pourraient être atteintes par l'utilisation d'une seule technique* »

Cette description englobe un grand nombre de procédés à la fois de traitements et de revêtements de surfaces, puisque toute combinaison de deux ou plus de ces traitements peut y être incluse. Ainsi un procédé hybride peut être le résultat de la combinaison d'au moins deux techniques issues des procédés classés arbitrairement en trois familles dans le tableau 1.

Cependant nous écarterons par la suite les techniques de traitement de surface en milieu liquide pour nous intéresser plus particulièrement aux possibilités offertes par les procédés hybrides en phase gazeuse dans la synthèse de films minces.

Tableau 1 : *Classement des techniques de traitement de surface selon le milieu physique dans lequel elles sont opérées, d'après Celis et al. [Cel99].*

Traitement en phase liquide	Peinture, revêtements organiques, dépôts par réactions électrochimiques, autres dépôts non électrochimiques (par exemple sol-gel)
Traitement en phase vapeur	Nitruration, Carburation, dépôts par PVD, dépôts par CVD
Traitement par un faisceau de particules	Traitement par faisceau laser, traitement par plasma, traitement par faisceau d'électrons, implantation ionique

3-2 Procédés hybrides Faisceau de particules – PVD

Un des premiers procédés reposant sur ce principe a été développé dans les années soixante par Mattox, il s'agit de l'*ion plating* [Mat00]. En effet les dépôts élaborés par évaporation, du fait de la faible énergie des espèces atteignant le substrat, peuvent présenter une mauvaise adhésion. Pour remédier à cela le substrat à recouvrir peut être soumis à un flux d'ions inertes ou réactifs avant le dépôt et en cours de dépôt, de manière alternée ou continue.

Ceci permet d'éliminer continuellement de la surface de l'échantillon les contaminants autres que les espèces à déposer (une couche d'oxyde en formation par exemple). Le bombardement peut être de plus contrôlé de manière à modifier la densité et la morphologie du dépôt ainsi que les contraintes résiduelles [Hub96].

Le flux d'ions peut être fourni par un canon à ions ou par un plasma, cette dernière méthode permettant de travailler à des pressions plus élevées. Le principe de fonctionnement du dépôt PVD assisté par faisceau de particules est présenté sur la figure 5.

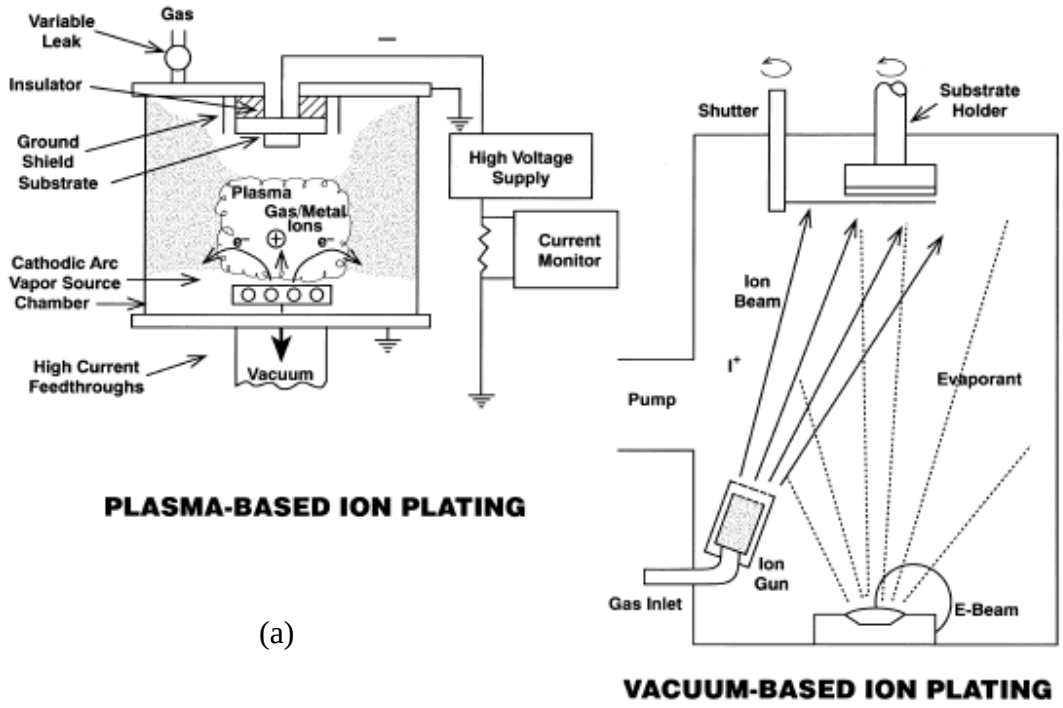


Figure 5 : *Principe de la technique de dépôt assistée par faisceau d'ions (ion-plating) d'après Mattox [Mat00]. (a) bombardement ionique issu d'un plasma, (b) bombardement par un canon à ions.*

Ces procédés et leurs variantes sont connus sous le nom IBAD (Ion Beam Assisted Deposition). L'énergie des ions incidents peut être éventuellement augmentée (quelques keV à quelques à centaines de keV) de façon à implanter des éléments dans le revêtement en cours de croissance, on parle alors de PIII (Plasma Immersion Ion Implantation). Ce type de traitement est employé en particulier pour améliorer les propriétés tribologiques des revêtements (résistance à l'usure, diminution du coefficient de frottement) par implantation d'azote dans des aciers ou des alliages de titane par exemple [Tian04]. Un autre champ

d'application concerne le renforcement de la résistance à la corrosion. Ainsi l'implantation de chrome dans les aciers permet de développer un film passif d'oxyde à la surface [Riv02].

3-3 Procédés hybrides PVD-PVD

Les plus récents développements combinant deux techniques de dépôt PVD concernent l'élaboration de revêtements multicouches de type métal/céramique ou céramique/céramique [Cel99, Mat95]. Ceci est utilisé en alternant pulvérisation cathodique d'un métal et pulvérisation cathodique réactive.

Ainsi l'élaboration d'un empilement de couches Ti/TiN/Ti/... où chaque couche est de l'ordre d'une à quelques centaines de nanomètres permet d'obtenir des revêtements durs de plusieurs dizaines de micromètres avec des contraintes internes réduites par rapport à celles d'un film TiN de la même épaisseur [Din94]. Ces revêtements sont plus adhérents aux substrats et contiennent moins de porosités.

Une autre possibilité est d'effectuer des empilements de couches d'une dizaine de nanomètres pour former des super-réseaux de type $M_1N/M_2N/M_1N$ ou MN/MC/MN, où M, M_1 et M_2 sont des éléments métalliques et N et C des métalloïdes. Ce type de structure peut présenter des valeurs de module élastique très élevées. On peut citer comme exemples les empilements TiC/TiB_2, TiN/TiB_2, ou TiN/TiC. Pour réaliser ces structures la composition du flux de gaz de réactif est périodiquement modifiée [Cel99].

Un autre exemple est l'utilisation d'un système *évaporation sous vide – pulvérisation cathodique* pour réaliser des films nanocomposites CN_x / SiO_2. Le principe est de pulvériser une cible de graphite en atmosphère d'azote avec une évaporation simultanée de quartz [Eli00].

3-4 Procédés hybrides PVD-PECVD

3-4-1 Principe

Il peut s'agir ici d'élaborer des revêtements en combinant l'évaporation sous vide et la PECVD ou la pulvérisation et la PECVD. Dans le premier cas on peut citer l'exemple des revêtements nanocomposites TiN / a-TiBx / a-BN à dureté élevée (H_v = 40-50 GPa) élaborés par évaporation par arc de titane et PECVD à partir de borazine ($B_3N_3H_6$) [Kar03]. Cependant nous nous intéressons plus particulièrement à la deuxième possibilité, dont le principe est

schématisé sur la figure 6 et qui s'apparente au procédé d'élaboration que nous utilisons dans la suite de ce travail.

Sur la figure 6, la génération de plasma se fait par une alimentation radiofréquence (13,56 MHz) cependant il existe là aussi de nombreuses variantes dans le type de source de plasma suivant les matériaux à synthétiser (sources micro-ondes, micro-ondes ECR). L'utilisation d'une alimentation radiofréquence présente ici l'avantage de pouvoir créer, via une capacité variable, une autopolarisation contrôlée au niveau de l'électrode. La contre-électrode est formée ici par les surfaces reliées à la masse dont les parois du réacteur (cf chapitre 2 pour le schéma de fonctionnement du réacteur). Ceci permet à partir du même plasma de dissocier le précurseur de la réaction CVD et de pulvériser la cible pour créer le flux de vapeur.

Il est également envisageable de découpler les composantes PECVD et pulvérisation en polarisant de manière indépendante la cible à pulvériser et en alimentant non plus la cible, mais le substrat par la tension radiofréquence, afin de créer un bombardement ionique sur l'échantillon à recouvrir. L'avantage est alors de pouvoir décaper le substrat avant la phase de dépôt pour améliorer l'adhérence du revêtement et de soumettre le matériau à un bombardement d'espèces énergétiques au cours de sa croissance pour augmenter sa densité par exemple.

Cependant l'utilisation d'une alimentation moyenne fréquence ou radiofréquence, ou d'une manière plus générale alternative (une alimentation DC pulsée uni ou bipolaire peut être aussi utilisée) au niveau de la cible est imposée pour l'entretien de la décharge par le fait que la composante PECVD du procédé est une source de contamination pour l'électrode, qui dans certaines conditions peut se couvrir d'un dépôt isolant.

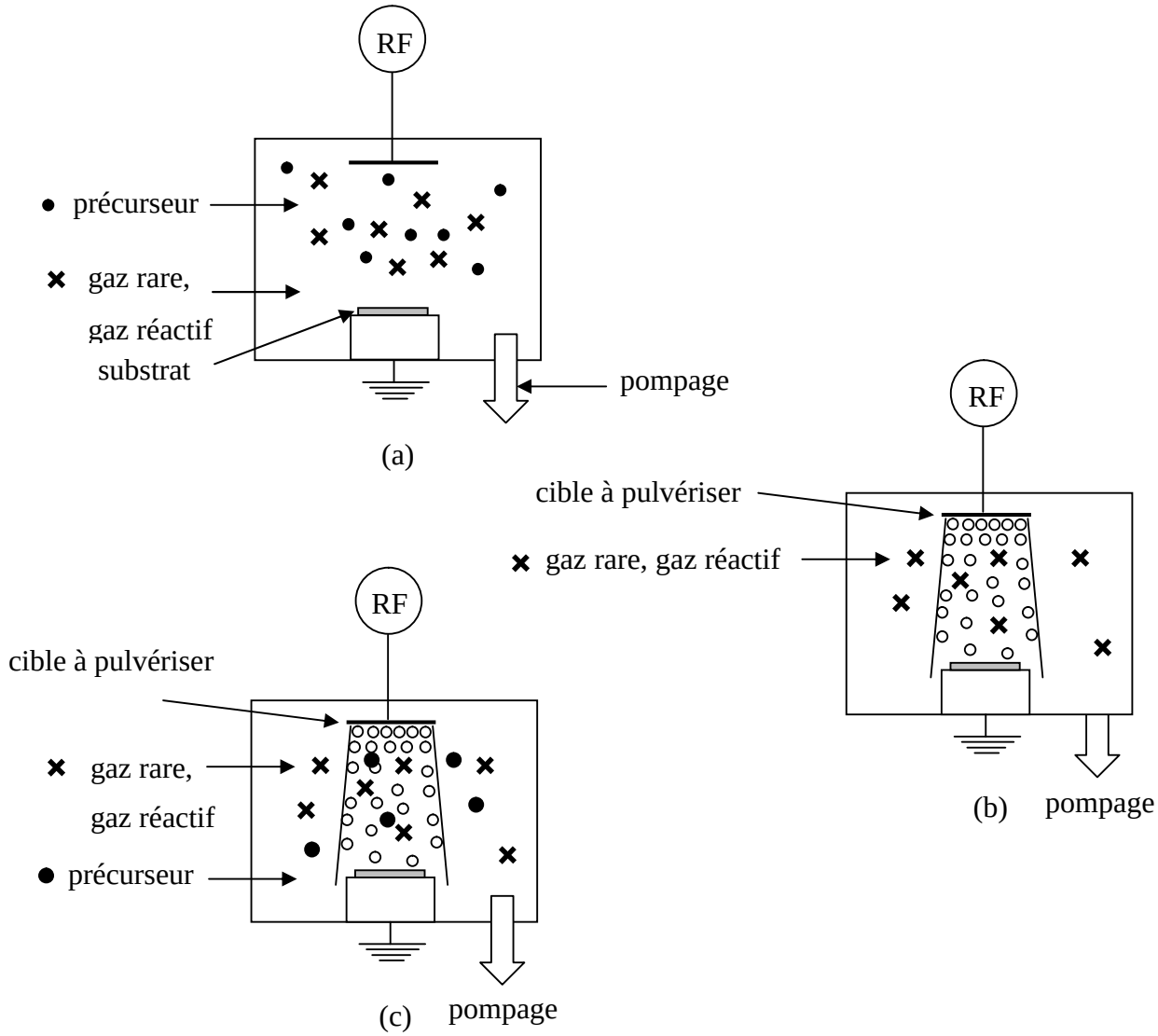


Figure 6 : *Principe du procédé hybride (c) reposant sur la combinaison de la PECVD (a) et de la pulvérisation cathodique (b).*

3-4-2 Exemples de réalisations

La synthèse de films minces nanocomposites aussi bien que de multicouches peut être envisagée en combinant PVD et PECVD simultanément ou de manière alternée. Une majorité des travaux utilisant cette technique portent sur l'élaboration de matériaux à duretés élevées pour l'outillage et l'usinage, basés sur la synthèse de films nanocomposites. Ces études reposent sur l'idée que des valeurs élevées de la dureté et du module élastique peuvent être obtenues pour un matériau composite présentant des nanophases cristallines dans une matrice amorphe. Cela résulte des travaux de Veprek et al. sur des films réalisés par PECVD [Vep95]. Pour cela il faut que les phases soient non-miscibles jusqu'à des températures élevées qui peuvent être atteintes lors de l'utilisation des pièces revêtues. De plus l'élaboration doit se faire à des températures suffisamment basses pour éviter l'interdiffusion des éléments. Les

procédés assistés par plasma se prêtent donc bien à ce type de synthèse. Le matériau le plus étudié est le composite nc-MeN / a-Si_3N_4 ou Me = Ti, Zr, W, V,…

Une autre voie explorée est basée sur la synthèse de films de carbone hydrogéné amorphe dopés par des éléments métalliques. La pulvérisation d'une cible de cuivre ou d'une cible de nickel en présence d'un plasma micro-onde d'un mélange Ar-CH_4 permet d'obtenir de tels films minces [Pau02, Pau04]. On observe que la vitesse de dépôt augmente lorsque la concentration en méthane dans le mélange gazeux augmente, tandis que la quantité de métal dans le revêtement diminue. La taille des nanocristallites diminue également lorsque la concentration en métal dans le revêtement diminue. Il est possible d'ajuster les conditions expérimentales pour obtenir des films Ni / a-CH présentant une dureté de 17 GPa en comparaison de 10 GPa pour un film de Ni pur. En revanche les films Cu / a-CH possèdent une dureté comparable aux films de cuivre pur. Singh et al. ont travaillé à partir du même procédé sur l'élaboration de films Cr / a-CH [Sin05].

Une seconde possibilité de réaliser des revêtements à dureté élevée est d'élaborer des empilements de couches comme évoqués dans le paragraphe 2-2-3. Restello et al. ont obtenu des empilements de type TiN / TiCN :H par pulvérisation de titane dans une atmosphère composée d'un mélange argon-azote-acétylène dans des proportions choisies [Res06].

Pour d'autres applications, Anita et al. ont utilisé le même principe pour élaborer des films a-CH dopés en aluminium à diverses concentrations [Ani05]. Dans les travaux de Despax et al., Guyard et al., et la thèse de E. Cambrill, il est montré la possibilité de former des films nanocomposites Au / a-CH par pulvérisation d'une cible d'or en mélange argon-propane [Des89, Cam92, Guy99]. On trouve également des exemples de films Cr / a-CH utilisés dans des panneaux solaires [Gan98]. Lazar et al. ont synthétisé des films dont les caractéristiques évoluent du graphite à des films a-CH à partir de la pulvérisation d'une cible de graphite dans une atmosphère Ar-CH_4 [Laz02]. Dans la suite de ce travail nous combinerons également pulvérisation cathodique et PECVD pour la synthèse de films ZnO-SiO_2 et TiO_2-SiO_2.

4 - Quelques propriétés et applications des matériaux nanocomposites ZnO -SiO_2 et TiO_2-SiO_2

4-1 Revêtements Composites ZnO-SiO_2

Les travaux sur les composites ZnO-SiO_2 sont principalement motivés à l'heure actuelle par le développement de matériaux photoluminescents et de systèmes pour l'opto-électronique.

Le ZnO est un semi-conducteur, généralement de type donneur (n) en raison des lacunes d'oxygène (ou de l'excès de zinc) et qui possède un large gap (3,37 eV) et une énergie de liaison excitonique (électron-trou) élevée (60 meV). Ceci lui confère des propriétés de luminescence dans l'UV par recombinaisons excitoniques. Cependant on peut observer également une large bande d'émission dans le vert-jaune qui fait du ZnO un matériau d'intérêt pour l'émission dans le visible à température ambiante et pour la fabrication de diodes par exemple [Abd04, He03]. D'autre part la largeur de la bande interdite dépend de la taille des particules d'oxyde de zinc selon la relation de Brush :

$$Eg(R) = Eg(\infty) + \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{1{,}8e^2}{4\pi\kappa R\varepsilon_0}$$

où R est le rayon de la particule, $E_g(\infty)$ l'énergie de gap du matériau massif, μ la masse réduite et κ la constante diélectrique.

En diminuant la taille des particules de ZnO à 6 nm ou en dessous, il est possible de faire apparaître un pic d'émission dans le bleu et d'observer des modifications conséquentes des propriétés optiques du nanocomposite par rapport à celle du matériau massif. L'élaboration de tels matériaux se fait donc par incorporation de nanoparticules d'oxyde de zinc dans une matrice afin d'éviter l'agglomération des particules. Généralement des matrices de silice sont choisies.

Les méthodes d'élaboration de tels composites sont essentiellement des techniques sol-gel [Arm01, Cha03] ou d'imprégnation de silice mésoporeuse [Can03]. La pulvérisation radiofréquence a également été employée [Pen05].

On peut noter que dans ces matériaux la silice peut avoir un autre rôle que celui de matrice. En effet les films composites synthétisés par voie liquide doivent subir des traitements thermiques afin d'évacuer les solvants et de cristalliser des nanoparticules de ZnO de taille contrôlée. Si les températures de traitement sont suffisamment élevées (de l'ordre de 900°C) il

est possible d'observer la formation d'un composé Zn_2SiO_4 [Can03, He03] qui modifie les propriétés optiques en favorisant l'émission dans l'UV et le vert.

Une autre application des matériaux ZnO-SiO_2 repose sur les propriétés photocatalytiques de l'oxyde de zinc. Ainsi la dispersion de particules de ZnO sur un substrat de silice permet d'obtenir un matériau qui catalyse la réaction d'oxydation du propène (époxydation) par transformation de l'oxygène moléculaire en O_3^- sans passer par des étapes intermédiaires. Yoshida et al. obtiennent, pour la catalyse de cette réaction, des résultats supérieurs à ceux obtenus pour le ZnO massif ou le TiO_2 qui est pourtant le semi-conducteur présentant la photoactivité la plus élevée. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la proportion de zinc par rapport à la silice reste très faible (inférieure à 0,1 %). La quantité réduite de zinc permet d'obtenir du ZnO dispersé sous forme tétraédrique qui semble avoir une plus grande activité photocatalytique [Yos03].

Les composites ZnO-SiO_2 sont également employés pour catalyser la réaction de cyclo-condensation de l'éthylènediamine [Par03].

D'autre part Szabo et al. [Sza04] ont élaboré des empilements de nanocouches de ZnO et de silicates pour produire un revêtement photocatalytique. Ils montrent la capacité du ZnO inclus dans une matrice de silice à dégrader des molécules organiques telles que le kérosène et le β-naphtol sous l'effet d'un rayonnement UV.

4-2 Revêtements composites TiO_2-SiO_2

Le dioxyde de titane est connu depuis les années soixante-dix et les travaux de Honda et Fujishima comme un photocatalyseur puissant. De nombreux travaux ont été effectués sur les caractérisations de films minces de TiO_2 élaborés par diverses techniques qui montrent la capacité des surfaces de TiO_2 à devenir à la fois super-hydrophiles et photocatalytiques sous l'effet d'un rayonnement UV, la phase cristalline présentant la plus grande photoactivité étant l'anatase. Ainsi une goutte d'eau déposée sur une surface activée présente un angle de contact qui peut être inférieur à 5° tandis que cette surface est également capable de catalyser la dégradation de molécules organiques.

Le mécanisme de dégradation des molécules organiques est expliqué par la création de paires électrons-trous qui réagissent respectivement avec l'oxygène et l'eau pour former des radicaux $^{\cdot}O^{2-}$ et des groupements OH^-. L'explication proposée pour la création d'une surface

super-hydrophile est la réaction des électrons et trous générés par le rayonnement UV, respectivement avec les cations Ti^{4+} et les anions O_2^- dans le réseau TiO_2. Ceci a pour conséquence de créer des lacunes d'oxygène qui favorisent l'adsorption de groupements OH sur la surface et rendent celle-ci super-hydrophile [Gua05].

Ces propriétés ont mené à des développements de système de purification de l'air et d'effluents gazeux et de purification de l'eau par l'utilisation de la photocatalyse, ainsi qu'à des surfaces anti-buée par exemple, grâce aux propriétés de super-hydrophilie [Car04, Die02, Hat00].

Plus récemment l'intérêt s'est porté sur l'étude de composites TiO_2-SiO_2 ou de revêtements multicouches TiO_2/SiO_2. L'idée est alors de pouvoir combiner les propriétés photocatalytiques du TiO_2 à la stabilité thermique et mécanique de la silice. D'autre part ces composites se révèlent dans certaines conditions de meilleurs matériaux photocatalytiques que le TiO_2 massif.

Ainsi Maeda et al. ont étudié les propriétés photocatalytiques de composites TiO_2-SiO_2 avec différentes proportions de silice [Mae05]. Ils observent un optimum dans la valeur de l'hydrophilie, qui est supérieur au TiO_2 pur, pour des compositions de 80% TiO_2 – 20% SiO_2 sans pourtant faire apparaître la phase anatase dans leurs revêtements.

Guan et al. [Gua05, Guan03] obtiennent les surfaces les plus hydrophiles pour des composites contenant 30% de silice dans le revêtement. L'explication qu'ils proposent sur le rôle de la silice sur l'augmentation de l'hydrophilie est basée sur une augmentation de l'acidité de la surface par modification de la coordinence de l'oxygène dans le réseau formé par la silice et le TiO_2. La surface plus acide serait susceptible de favoriser l'adsorption de groupement OH et par conséquent de limiter la présence de contaminants qui donnent un caractère hydrophobe à la surface du matériau. Ceci implique cependant la création de liaisons entre Si, O et Ti en quantité suffisante.

L'existence de liaisons Ti-O-Si a été observée à plusieurs reprises dans les composites et plusieurs auteurs ont proposé des mécanismes pour expliquer leur rôle dans la création de sites acides de Brönsted [Gao99].

D'autre part l'effet bénéfique sur les propriétés photocatalytiques d'un composite peut être expliquée par le caractère nanométrique des inclusions de TiO_2. Ainsi comme évoqué dans le paragraphe précédent, la diminution de la taille des particules de TiO_2 permet par un effet de confinement quantique d'augmenter la valeur de l'énergie de gap du semi-conducteur et par conséquent d'augmenter le potentiel d'oxydation des trous et le potentiel de réduction des

électrons. Le pouvoir photocatalytique de tels matériaux se trouve donc augmenté par rapport au TiO_2 massif. Une autre explication possible est que la surface spécifique augmente lorsque la taille des particules diminue. L'efficacité accrue pour la dégradation de molécules organiques a été observée par plusieurs auteurs pour des particules de TiO_2 de l'ordre d'une dizaine de nanomètres [Kwo03, Li04, Ngu04].

Il a été montré de plus que la silice, outre la modification du réseau TiO_2 et la création de liaisons Ti-O-Si, joue divers rôle dans les propriétés photocatalytiques des composites. Il semble par exemple qu'elle offre pour certaines molécules (expérience réalisée sur la rhodamine) de meilleurs sites d'adsorption que ceux du TiO_2, ce qui favorise la dégradation de la molécule [Gao99].
Dans un registre différent il est aussi noté que l'addition de silice permet de stabiliser la phase anatase jusqu'à des températures élevées. La silice bloquerait en effet le mécanisme de frittage entre particules de TiO_2, ce qui permet à la fois de contrôler la taille des particules de TiO_2 et de réduire les sites de germination pour la croissance de rutile [Oka01, Vis98].

Parallèlement aux travaux sur les composites TiO_2-SiO_2 un certain nombre d'études sont consacrées aux revêtements minces composites formés d'un film de TiO_2 déposé sur une couche mince de SiO_2. Il s'agit en fait plus exactement de dispersion de particules de TiO_2 sur des films de silice qui permettent d'obtenir des surfaces spécifiques photoactives plus importantes [Chu01, Xu98, Tan02].

5 - Conclusions et choix du type de procédé pour l'élaboration de films composites ZnO_x / SiO_2 et TiO_x/SiO_2

Nous avons pu voir qu'il existe un certain nombre d'exemples d'applications des procédés pulvérisation-PECVD pour la synthèse des revêtements à haute dureté et en particulier ceux basés sur des matrices de carbone hydrogéné amorphe. Cependant les exemples concernant la synthèse de nanocomposites à base d'oxydes par cette technique hybride sont beaucoup plus rares. Dalascu et al. ont synthétisé des revêtements par pulvérisation d'une cible d'or et PECVD de silice simultanément pour des applications en optique [Dal00]. Nous n'avons pas trouvé d'exemples d'élaboration de films minces à matrice de silice et dopés en oxydes métalliques, notamment en ZnO et en TiO_2, reposant sur ce

principe. Les voies de synthèse prépondérantes pour ces matériaux semblent être les techniques sol-gel, les dépôts par co-pulvérisation ou pulvérisation de cibles frittées de compositions choisies. On peut également trouver des exemples de réalisation de systèmes nanocomposites Ag / SiO_2, Cu / SiO_2 par combinaison de sol-gel et pulvérisation cathodique [Arm06].

Dans ce travail nous nous intéresserons à la synthèse de revêtements composites MO_x / SiO_2 où les éléments métalliques M choisis sont le zinc et le titane. Nous aurions pu envisager d'élaborer ces matériaux par un procédé « tout PVD » ou à l'inverse « tout CVD ». Cependant l'intérêt porté à la technique hybride pulvérisation - PECVD repose sur plusieurs points.

Premièrement remarquons que, même si nous nous attachons à la synthèse d'oxydes dans la suite du travail, ce procédé présente un grand intérêt pour l'élaboration de films minces de polymères conducteurs à partir de la pulvérisation d'un métal bon conducteur (Cu, Au, Pt, …) en présence d'HMDSO et sans utilisation de gaz réactif afin de réaliser une matrice $SiO_xC_yH_z$ dopée en métal.
Deuxièmement l'étude repose aussi sur une motivation industrielle de la part d'Arcelor, de réaliser un procédé hybride facilement adaptable à des lignes de production déjà existantes. Ainsi une ligne de dépôt par pulvérisation peut être facilement modifiée simplement par l'ajout d'un précurseur de PECVD dans le réacteur PVD. Cette solution semble la moins onéreuse, du fait du matériel déjà existant, pour réaliser un dépôt composite, en comparaison avec la possibilité d'installer un second dispositif de pulvérisation dans l'enceinte. De plus l'adjonction d'une composante PECVD au dispositif classique de pulvérisation peut permettre d'agir sur la morphologie des revêtements obtenus par pulvérisation en augmentant leur densité par exemple, comme nous le montrerons dans ce travail.
Troisièmement, comme pour un dispositif « tout PVD » ou « tout PECVD » il est possible d'obtenir des revêtements dont la composition varie de manière continue en ajustant les paramètres opératoires pour favoriser la composante PECVD ou la composante pulvérisation. Ceci a pu être montré par exemple dans les travaux sur les systèmes M / a-CH. Dans le cas de revêtement MO_x/SiO_2 il est attendu de pouvoir parcourir un ensemble de compositions et de valeurs du rapport des concentrations atomiques $\frac{[M]}{[Si]}$ en fonction des conditions opératoires.

Enfin, l'utilisation d'un précurseur organométallique de la silice tel que l'HMDSO offre une propriété intéressante qui est de pouvoir incorporer du carbone en faible quantité lors de la croissance du film de polymère plasma organosilicié. La présence de carbone dans le

revêtement permet en effet de conférer une souplesse mécanique au revêtement et de le rendre plus ductile. De plus les revêtements de type $SiO_xC_yH_z$ offrent des propriétés d'adhérence intéressantes. Des couches minces à gradient de composition peuvent par exemple être élaborées sur des substrats polymères en faisant varier la dilution du précurseur HMDSO au cours de la synthèse. Ceci permet d'obtenir une couche flexible et adhérente au substrat de type $SiO_xC_yH_z$, qui évolue progressivement vers un revêtement dur de type SiO_x [Mar06]. Le précurseur de la silice HMDSO a d'autre part un emploi relativement simple puisqu'il est disponible à faible coût, non-toxique, facilement manipulable dans les conditions du laboratoire, et sa tension de vapeur est telle qu'il est facile dans un dispositif fonctionnant sous vide primaire de l'acheminer vers l'enceinte d'élaboration. Nous disposons de plus d'une base de données importante sur l'élaboration de film de silice à partir d'HMDSO de par les nombreux travaux effectués sur ce précurseur y compris au sein de notre équipe. Il existe également des précurseurs organométalliques du zinc et du titane. Pour le zinc cependant un des précurseurs les plus utilisé est le diéthylzinc ($Zn(C_2H_5)_2$) qui est toxique et réagit violemment au contact de l'air et de l'eau, ce qui rend son utilisation délicate.

Le prochain chapitre s'attachera donc à décrire le fonctionnement du procédé combiné pulvérisation-PECVD à travers son étude paramétrique. Le procédé sera appliqué à l'élaboration de films composites Si-Zn-O et Ti-Si-O.

Chapitre II

Description du dispositif expérimental et étude paramétrique pour le dépôt des films minces Zn-Si-O et Ti-Si-O

1 - Introduction

Dans ce chapitre est présenté le dispositif expérimental de dépôt mis au point et utilisé pour l'élaboration des films minces composites. Comme expliqué précédemment, la croissance des films se fait par une technique hybride radiofréquence (13,56 MHz) basée sur la pulvérisation cathodique réactive et sur le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Le procédé fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux influençant directement la nature du film obtenu. Suite à la description du procédé, une étude paramétrique est donc menée sur les conditions d'élaboration des films Zn-Si-O et Ti-Si-O. (Cette notation ne sous entend pas a priori l'existence de liaisons chimiques Zn-Si ou Ti-Si mais est choisie pour désigner le revêtement composé dans son ensemble de zinc ou de titane, et de silicium sous formes oxydées)

Les paramètres testés sont la quantité de précurseur organométallique introduite dans le plasma pour le dépôt de silice, le rapport des concentrations molaires des gaz plasmagènes $\frac{Oxygène}{Argon}$, l'autopolarisation de la cible et la distance cathode – substrat.

De plus, nous décrirons les évolutions des compositions des revêtements en fonction de ces paramètres par suivi du rapport des concentrations atomiques $R=\frac{[M]}{[M]+[Si]}$ où M désigne le zinc ou le titane, et dont le sens physique exact sera précisé ultérieurement. D'autre part la morphologie des surfaces et des sections transverses des revêtements en fonction des conditions expérimentales, ainsi que les vitesses de dépôt sont déterminées à partir des clichés obtenus en microscopie électronique à balayage. Les vitesses de dépôt sont évaluées par mesure des épaisseurs observées au MEB après un temps d'élaboration connu.

Enfin une attention particulière est portée à l'évolution de certains paramètres électriques du procédé, notamment le lien entre puissance radiofréquence et autopolarisation, et l'effet de ces deux paramètres sur la contamination de la cible et la nature des dépôts obtenus.

2 - Présentation du dispositif expérimental

2-1 La composante pulvérisation cathodique

Le réacteur utilisé pour l'élaboration des films est à couplage capacitif asymétrique, l'électrode de plus petite surface formant la cible (zinc ou titane) tandis que les autres surfaces du réacteur comme le substrat, le porte-substrat et la paroi du réacteur sont reliées à la masse. Le substrat est placé à l'aplomb de la cible, la distance entre cible et échantillon pouvant être modifiée en plaçant celui-ci sur des supports en acier inoxydable de hauteurs choisies. La cible est refroidie par circulation d'eau et possède un diamètre de 8 cm avec une surface efficace de pulvérisation de 13 cm^2. Les gaz Ar et O_2 sont introduits ensemble dans le réacteur et un plasma est créé en utilisant un générateur Sairem radiofréquence à 13,56 MHz disposant d'une puissance maximale délivrable de 700 W. Un circuit composé d'une capacité variable et d'une inductance permet de réaliser l'accord entre l'impédance de sortie du générateur et l'impédance équivalente de l'ensemble réacteur – plasma. L'utilisation d'une capacité de blocage C_b dans le circuit d'accord permet de créer une autopolarisation sur la cible évoluant selon le modèle développé par Koenig [Cha80b]:

$$\frac{V_P - V_2}{V_P - V_1} = \left(\frac{A_1}{A_2}\right)^n$$

où V_P est le potentiel plasma, V_1 et V_2 désignent les polarisations moyennes respectives de la cible et de sa contre-électrode, A_1 et A_2 les aires des deux électrodes. V_2 est ici nulle, car associée aux surfaces reliées à la masse. L'exposant n peut prendre une valeur comprise entre deux et quatre selon les modèles de gaines electrostatiques (collisionnelles ou non). Dans cette configuration, la valeur de l'autopolarisation est directement reliée à celle de la puissance dissipée dans le plasma. D'une manière générale nous travaillerons à une puissance telle que la polarisation V_1 de la cible soit constante et égale à -800 V, ce qui correspond suivant les ajustements sur les autres paramètres expérimentaux, à une puissance évoluant de 130 à 180 W.

Le rapport $\left(\frac{A_1}{A_2}\right)^n$ est dans notre cas très faible compte tenu des surfaces respectives de la cible et de la contre-électrode, de sorte que l'on peut considérer que la différence de potentiel $\Delta V = V_p - V_2$ est également faible.

Le schéma électrique simplifié de l'installation est représenté sur la figure 7 :

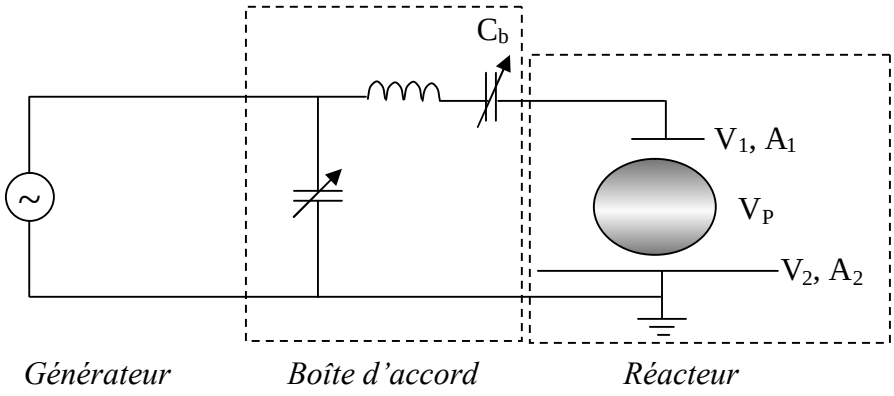


Figure 7 : *schéma électrique de l'ensemble du dispositif expérimental. Vp : potentiel plasma, V_1 : potentiel de la cible de surface A_1, V_2 : potentiel de la contre-électrode de surface A_2 (ici $V_2 = 0$), C_b : capacité variable permettant l'autopolarisation.*

La pulvérisation en champ alternatif radiofréquence permet de travailler aussi bien avec un matériau cible bon conducteur qu'avec un matériau isolant (par exemple un métal recouvert d'une couche d'oxyde), les flux de charges étant neutralisés à chaque alternance du champ électrique. Nous travaillerons avec ce dispositif dans des conditions réactives, la proportion d'oxygène étant choisie pour faire croître des revêtements de type ZnO_x ou TiO_x à partir des cibles de zinc ou de titane.

2-2 La composante PECVD

Au processus de pulvérisation cathodique s'adjoint un deuxième mode de dépôt permettant de synthétiser des revêtements de silice. La technique employée est le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Le précurseur utilisé est la molécule organométallique hexaméthyldisiloxane (HMDSO) de formule brute $Si_2C_6H_{18}O$. L'HMDSO est à l'état liquide à température ambiante et à pression atmosphérique. Cependant sa tension de vapeur est telle qu'il est simple, une fois placé sous un vide primaire, de l'acheminer sous forme de vapeur jusqu'à l'enceinte de dépôt. Un débitmètre massique permet, de même que pour l'argon et l'oxygène, de contrôler le flux d'HMDSO introduit dans le plasma. Celui-ci permet donc à la fois de pulvériser la cible métallique et de dissocier le précurseur organométallique. Bien que la source d'HMDSO ne soit pas chauffée à une température supérieure à la température ambiante, la précaution est prise de maintenir les canalisations d'acheminement d'HMDSO à une température voisine de 50°C par un cordon chauffant, afin d'éviter un risque de condensation de la vapeur, et d'éliminer les traces d'eau éventuellement présentes qui pourraient réagir avec l'HMDSO. La distribution du précurseur organométallique dans l'enceinte de dépôt se fait par un anneau perforé de 30 cm de diamètre

qui répartit la vapeur sur l'ensemble de la platine porte-substrat. Dans la configuration géométrique du réacteur, l'autopolarisation est toujours présente sur la cible, ce qui ne permet pas, sans modification du schéma présenté sur la figure 7, de travailler en mode PECVD seule, le matériau de la cible étant pulvérisé dans le même temps que s'opère le dépôt de silice. Dans le cas où il est nécessaire de travailler uniquement en mode PECVD, il existe principalement deux solutions. La première consiste à disposer une inductance en parallèle avec la capacité de blocage C_b (figure 7), ce qui permet d'annuler la polarisation négative sur la cible et d'éviter sa pulvérisation. La seconde solution, qui évite d'avoir à intervenir dans la boîte d'accord, est d'ajuster les paramètres expérimentaux afin de rendre impossible le dépôt par pulvérisation cathodique. Ainsi en fixant une autopolarisation qui maintient les ions incidents sous l'énergie seuil de pulvérisation du métal ou de l'oxyde, ou bien à une énergie suffisamment faible pour que leur rendement de pulvérisation puisse être négligé ou que le flux d'espèces pulvérisés soit négligeable devant le flux de précurseur organométallique, alors le revêtement peut être considéré comme obtenu par PECVD seule. Ceci correspond en pratique à des tensions d'autopolarisation de -500 V pour la cible de zinc et -600 V pour la cible de titane.

2-3 Le réacteur hybride et la synthèse des revêtements

Le choix du mode de dépôt permet de réaliser des revêtements de type ZnO_x ou TiO_x en mode de pulvérisation cathodique seule, des revêtements de silice en mode PECVD seule, et des revêtements composites Zn-Si-O ou Ti-Si-O en associant les deux composantes décrites précédemment. C'est cette dernière configuration qui sera étudiée dans la suite de ce travail. L'ensemble du dispositif est décrit sur la figure 8.

Le substrat choisi est un acier inoxydable 304 L de dimensions typiques 30 mm x 20 mm x 3 mm. Le vide limite atteint est de 2 Pa tandis qu'en fonctionnement la pression est fixée par l'intermédiaire d'une vanne de laminage à 15 Pa pour un débit total de gaz de 30 sccm. La distance entre la cible et le substrat est modifiée en utilisant des supports de hauteur connue. Bien que la température de l'échantillon ne soit pas régulée, un thermocouple gainé d'alumine et fixé dans la cale porte-substrat permet de suivre l'évolution de la température en cours de dépôt. La platine sur laquelle sont positionnés les éventuels porte-substrats et l'échantillon est refroidie par un système de circulation d'eau.

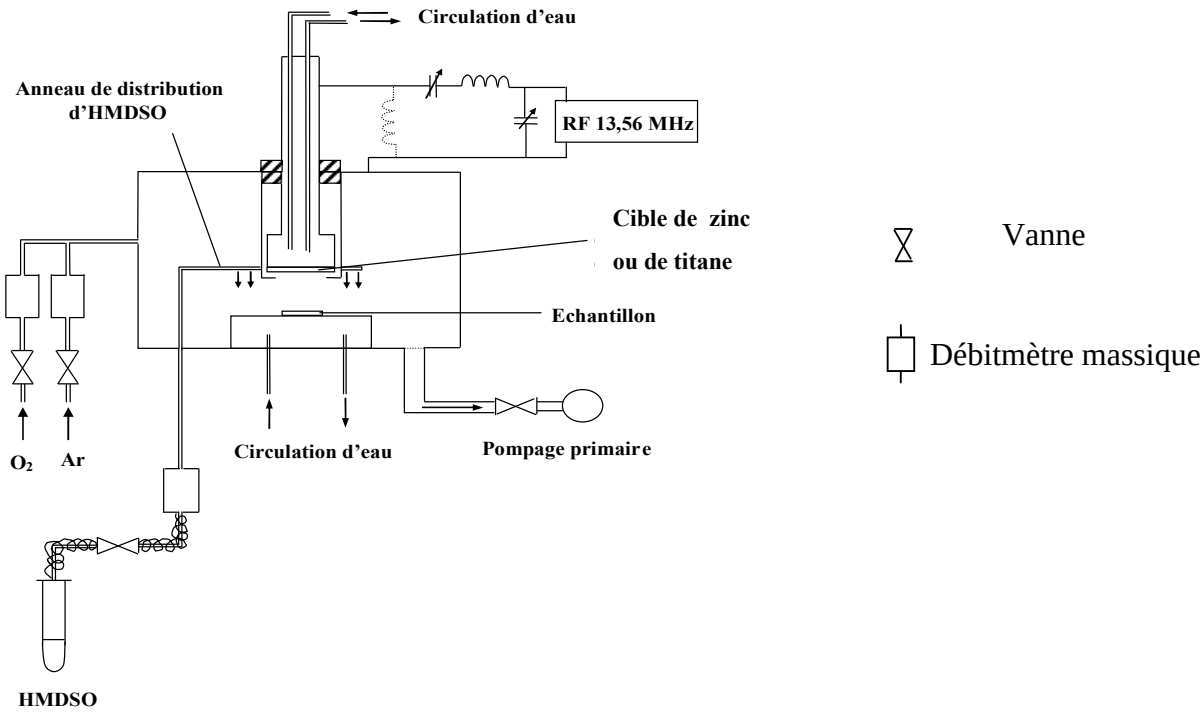


Figure 8 : *Schéma d'ensemble du dispositif expérimental.*

La contamination de l'ensemble du réacteur par le dépôt isolant de silice demande de nettoyer, après chaque expérience de dépôt, les pièces les plus exposées, à savoir la platine porte-substrat, la cible contaminée dans certaines conditions, et l'anneau de distribution d'HMDSO, afin de conserver des caractéristiques électriques semblables pour le réacteur. Le nettoyage consiste à gratter les pièces concernées à l'aide d'un papier abrasif et à les rincer à l'éthanol et à l'acétone. Le protocole suivi pour la réalisation d'un revêtement est décrit sur la figure 9.

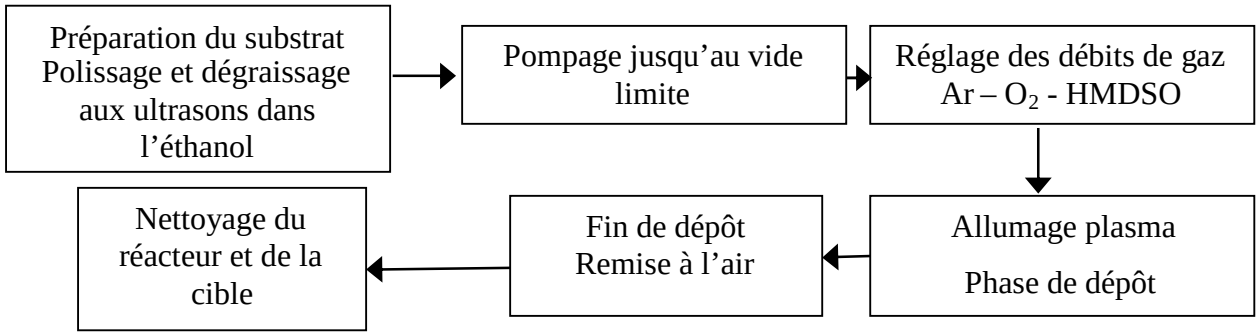


Figure 9 : *Procédure de préparation du substrat et de déroulement d'une expérience de dépôt.*

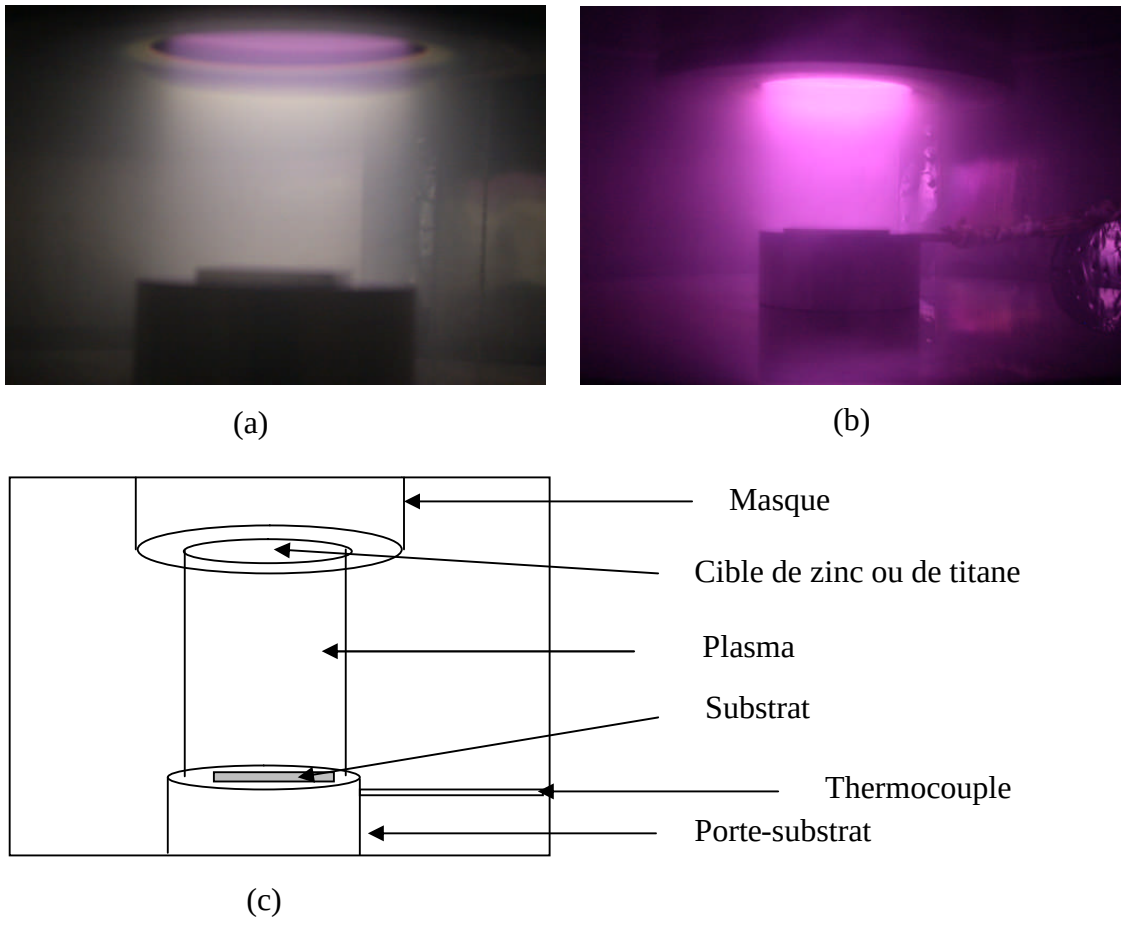


Figure 10 : *Vues de l'intérieur du réacteur en cours d'élaboration. (a) Plasma HMDSO - O_2 (b) Plasma Ar-HMDSO-O_2, (c) vue schématisée. La distance cible – substrat est ici de 3,8 cm.*

Les photographies présentées figure 10 montrent l'intérieur du réacteur en cours d'élaboration. On peut remarquer la forte directionnalité du plasma qui se présente sous la forme d'une colonne établie entre le porte-substrat à la masse et la cible. On observe également une luminescence moins intense liée au plasma de diffusion autour de cette

colonne intense. Les températures mesurées par le thermocouple au niveau de la base du substrat prennent des valeurs stables comprises entre 200 à 250 °C après un temps de transition qui est de l'ordre de 30 minutes environ. Pour les élaborations effectuées à débit élevé d'organométallique, il peut se produire dans certains cas des arcs en raison du dépôt de silice isolant dans le réacteur. On atteint ainsi les températures les plus élevées que nous ayons relevées dans ces conditions.

3 - Étude paramétrique du procédé

3-1 Paramètres expérimentaux

Un nombre important de paramètres peut être choisi lors de l'élaboration des films minces. Tous ne sont pas étudiés de manière systématique, l'objectif étant ici de pouvoir obtenir des revêtements dont la gamme de composition s'échelonne de ZnO_x (TiO_x) à la silice en mettant en évidence la possibilité d'obtenir un certain nombre de compositions intermédiaires. Le tableau 2 récapitule les paramètres qui sont fixés ou modifiés pour l'élaboration des revêtements de type Zn-Si-O et Ti-Si-O.

Précisons que le débit global de gaz est de 30 sccm (standard cubic centimetre per minute, $cm^3.min^{-1}$ dans les conditions normales de température et de pression, soit 273,15 K et 101325 Pa) pour un débit d'HMDSO qui atteint dans le cas le plus élevé 0,4 sccm, soit une concentration volumique maximale par rapport à l'oxygène de 1,3 % lorsque les dépôts sont synthétisés en atmosphère HMDSO – Oxygène. Le choix de la variation de la distance cible-substrat et de l'autopolarisation dans le cas des revêtements Ti-Si-O s'est fait dans l'objectif d'augmenter les vitesses de dépôt afin d'atteindre des épaisseurs adaptées aux différents outils de caractérisation sur des temps d'expériences raisonnables.

Tableau 2 : *Paramètres fixés et variables intervenants dans le procédé pour les revêtements Zn-Si-O (a) et Ti-Si-O (b).*

(a)

Paramètres fixés	**Paramètres variables**
Pression : 15 Pa Autopolarisation : –800 V	Débit d'HMDSO Mélange plasmagène Distance cible-substrat

(b)

Paramètres fixés	**Paramètres variables**
Pression : 15 Pa Mélange plasmagène : O_2	Débit d'HMDSO Distance cible-substrat Autopolarisation

D'autre part nous n'avons pas cherché à optimiser le procédé en terme de vitesse de dépôt, notamment sur la composante pulvérisation cathodique. Nous aurions pu en effet utiliser un magnétron au niveau de la cathode. L'utilisation d'un tel dispositif permet d'augmenter la densité des espèces ionisées au voisinage de la cible. L'emploi d'un magnétron permet de plus de travailler en vide secondaire, ce qui conduit à des vitesses de dépôt plus élevées et à la synthèse de films minces avec une moindre densité de défauts et de porosités. Le rendement de pulvérisation apparent diminue en effet avec l'augmentation de la pression [Chap80]. Dans notre cas nous travaillons en vide primaire à des pressions d'environ un ordre de grandeur plus élevées que celles habituellement utilisées, et nous chercherons à démontrer la faisabilité de ce procédé dans une gamme de pression accessible à moindre coût par rapport à un vide secondaire en vue d'un transfert industriel. En effet la nécessité d'optimiser la composante pulvérisation cathodique n'a de sens que lorsque celle-ci est majoritaire dans le procédé hybride, c'est-à-dire ici lors de la synthèse de revêtements ZnO_x (TiO_x) dopés en silice. En revanche pour l'élaboration des revêtements de silice dopés par un oxyde métallique qui semblent présenter de meilleures propriétés anti-corrosion, la composante pulvérisation cathodique est employée seulement pour le dopage du film élaboré par PECVD. De plus l'optimisation de la composante PECVD n'a pas d'intérêt dans notre procédé dans la mesure où elle doit rester limitée pour éviter le recouvrement de la cible par de la silice et permettre la pulvérisation de l'élément métallique constitutif de la cible.

Cependant il est envisageable dans un futur réacteur d'augmenter la vitesse du dépôt composite, c'est-à-dire formé d'oxyde métallique et de silice, en utilisant un magnétron et en augmentant la vitesse de dépôt de silice par augmentation du débit d'organométallique par exemple.

3-2 Influence du débit d'HMDSO

3-2-1 Évolution des compositions des revêtements et des vitesses de dépôt

L'influence du débit d'HMDSO sur la composition du revêtement est évaluée par dispersion en énergie des rayons X. Ceci permet de déterminer les rapports R à chaque condition de débit d'organométallique, pour une autopolarisation et une distance cible-substrat fixées.

Le rapport R est défini de façon à caractériser la proportion relative de silicium et de titane ou de zinc dans chaque revêtement. Il est déterminé de la façon suivante : $R = \frac{[M]}{[M]+[Si]}$ où [Si] et [M] désignent les concentrations atomiques relatives de silicium et de métal issu de la cible. Ces concentrations sont moyennées sur l'épaisseur du revêtement et sur une surface de 1 cm^2 environ située au centre des substrats revêtus. Ceci permet de suivre l'enrichissement du revêtement PECVD par l'élément de la cible, notre but étant ici de montrer la capacité du procédé hybride à créer des matériaux composites. Le cas de l'oxygène sera traité séparément dans la mesure où nous avons observé des écarts possibles aux stoechiométries SiO_2, TiO_2, et ZnO. Le rapport R peut prendre des valeurs de 1, lorsque le revêtement est constitué uniquement de ZnO ou de TiO_2, à 0 lorsqu'il contient uniquement un oxyde de silicium. Pour toutes les autres valeurs de R il s'agit d'un revêtement composite.

Les revêtements analysés ont une épaisseur voisine de 1 μm. Les courbes de la figure 11 décrivent les évolutions du rapport R en fonction du débit d'HMDSO pour une distance cible-substrat fixée à 3,8 cm et en plasma HMDSO-Oxygène.

L'augmentation du débit d'HMDSO provoque la diminution de la teneur en zinc ou en titane dans les revêtements. La composition évolue d'un type oxyde métallique ZnO_x (TiO_x) à faibles débits d'organométallique (inférieurs à 0,05 sccm), vers un film de silice aux débits d'HMDSO plus importants (supérieurs à 0,25 sccm). Entre ces deux extrêmes, il est possible de synthétiser des revêtements composites.

On peut remarquer que pour un même débit d'HMDSO, la quantité de titane incorporée au film est plus faible que celle de zinc, le rapport $\frac{Ti}{Ti+Si}$ étant, par exemple, de 0,22 pour un débit de 0,15 sccm d'HMDSO, tandis que le rapport $\frac{Zn}{Zn+Si}$ dans les mêmes conditions est voisin de 1.

Le passage d'un dépôt de type oxyde métallique à un dépôt de silice se produit pour des débits d'HMDSO plus faibles dans le cas des revêtements de type Ti-Si-O que dans le cas des revêtements Zn-Si-O. Pour interpréter ces résultats dans le cas des films composites, il faut prendre en compte à la fois les évolutions des composantes PVD et PECVD.

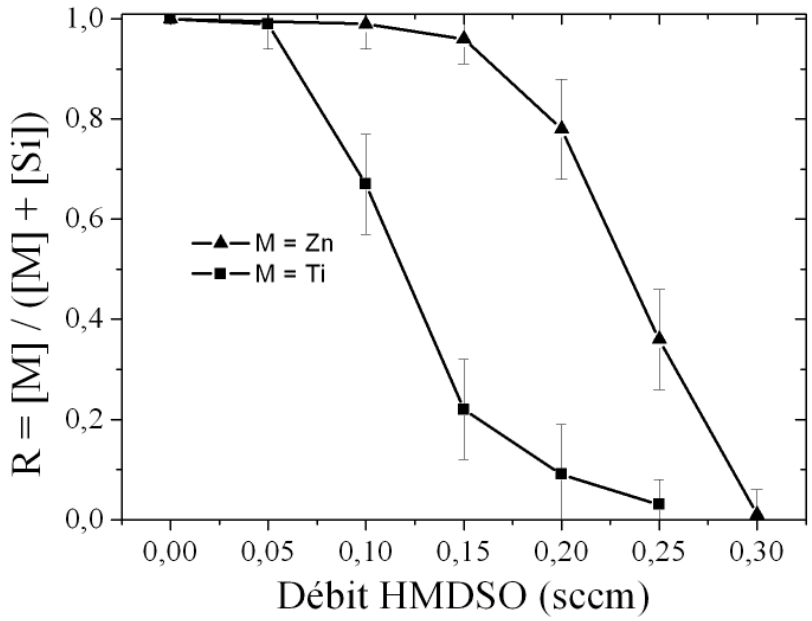


Figure 11 : *Évolution du rapport R pour les dépôts de type Zn-Si-O et Ti-Si-O en fonction du débit d'HMDSO pour une autopolarisation de –800 V, une distance cible-substrat de 3,8 cm, dans l'oxygène.*

La figure 12 montre l'évolution de la vitesse de dépôt des revêtements de type Zn-Si-O et Ti-Si-O en fonction du débit d'HMDSO (figure 12a) et de la composition des revêtements (figure 12b). Les vitesses de dépôt sont mesurées en effectuant le rapport de l'épaisseur, mesurée par microscopie électronique à balayage, sur le temps d'élaboration. On peut observer qu'en pulvérisation seule ou à faible débit d'HMDSO, la vitesse de dépôt, dans des conditions identiques d'autopolarisation et de distance cible – substrat, est environ six fois

plus élevée pour le système Zn-Si-O. Ceci résulte de ce que la vitesse de pulvérisation de l'oxyde de zinc est supérieure à celle du dioxyde de titane [Wak00].

Si on s'attache maintenant à ce qui se passe à faible débit d'HMDSO, on observe que la vitesse de dépôt d'une part augmente, et que d'autre part la différence de vitesses de dépôt entre les cas Zn-Si-O et Ti-Si-O s'amoindrit. La contribution de la pulvérisation devient en effet de moins en moins importante, et on doit s'attendre à obtenir à débit suffisamment élevé d'HMDSO les mêmes vitesses de dépôt de silice quelle que soit la cible. Dans tous les cas intermédiaires menant à la synthèse de films composites, les contributions de la pulvérisation cathodique et de la PECVD ne peuvent être négligées l'une par rapport à l'autre. La vitesse de dépôt par PECVD est logiquement dépendante de la quantité d'HMDSO introduite et augmente avec le débit d'organométallique [Vau00], tant que la vitesse de dépôt est limitée par la réaction chimique ou le transport diffusionnel des précurseurs. Cette augmentation de vitesse n'est réellement visible que pour les revêtements riches d'au-moins 60 % en silice, ce qui correspond à des débits d'HMDSO supérieurs à 0,10 sccm pour le cas Ti-Si-O et à 0,20 sccm pour Zn-Si-O.

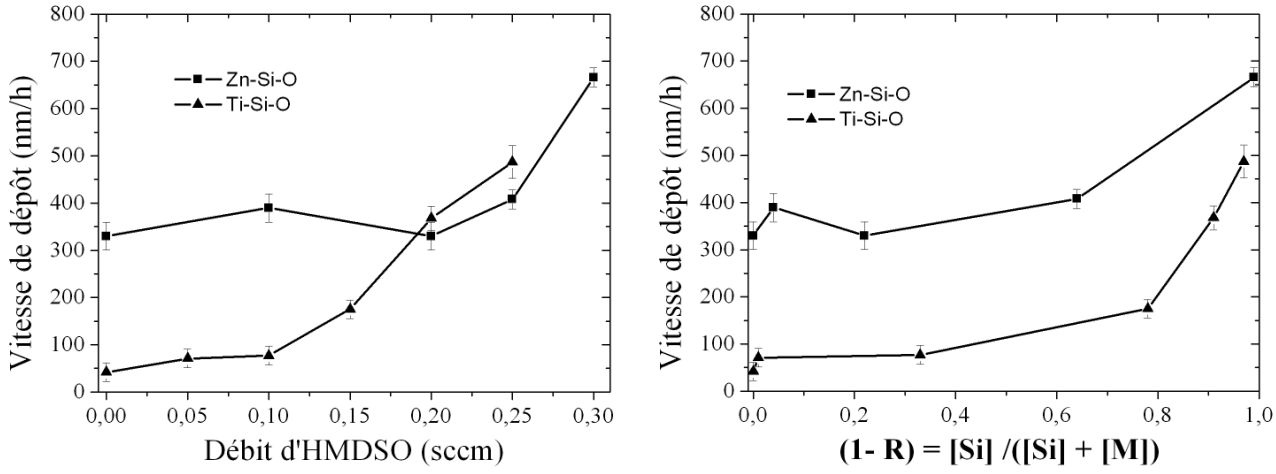


Figure 12 : *Vitesse de dépôt des revêtements Zn-Si-O et Ti-Si-O en fonction du débit d'HMDSO (a) et du rapport (1-R) représentant la teneur en silicium (b). Distance cible-substrat fixée à 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

La vitesse de pulvérisation du titane étant la plus faible, on peut penser que la vitesse d'incorporation de titane dans le revêtement devient plus rapidement négligeable que celle du

zinc, ce qui explique l'évolution plus rapide vers un film de silice dans le cas des revêtements de type Ti-Si-O.

Pour le débit d'HMDSO maximal testé, une analyse par EDS de la cible après élaboration a été effectuée, mais n'a pas révélé de contamination par un dépôt de silice, ce qui laisse penser que la surface de la cible est « propre » après la phase d'élaboration dans les conditions expérimentales testées. D'autre part, nous avons vérifié que le recouvrement de la cible par un dépôt PECVD de silice se produit pour des débits d'HMDSO voisins de 0,5 sccm et une tension d'autopolarisation de -600 V dans le cas de la cible de zinc. Cependant nous reviendrons sur ce point et sur les phénomènes succeptibles de se produire sur la cible dans la suite du travail.

3-2-2 Évolution de la morphologie des revêtements

La morphologie des revêtements est observée en surface et en section par microscopie électronique à balayage (FEG Philips XLS-30). L'observation de la section se fait après immersion de l'échantillon dans l'azote liquide et rupture fragile.

3-2-2-1 Dépôts de type Zn-Si-O

La figure 13 montre l'évolution de la morphologie en surface des dépôts de type Zn-Si-O. Dans les cas (a) et (b), correspondant à des revêtements possédant des rapports R très proches de 1, on observe des grains de formes polygonales d'environ 200 à 300 nm. Ces micrographies sont conformes à celles observées lors de la synthèse d'oxyde de zinc par pulvérisation cathodique réactive et laissent envisager une croissance colonnaire [Lin04, Kim04] L'enrichissement en silice, même relativement faible (figure 13(c) et 13(d)), modifie fortement l'aspect en surface des dépôts. Lorsque le revêtement est encore enrichi en silice, les micrographies révèlent des grains de petite dimension qui prennent une forme arrondie (figure 13(e) et 13(f)). Dans le dernier cas, certains revêtements présentent des défauts dont la taille peut atteindre 500 nm. La figure 14 montre les sections selon l'épaisseur des mêmes revêtements. La structure du revêtement est colonnaire pour un dépôt proche de l'oxyde de zinc (figure 14(a) et 14(b)) et devient de plus en plus dense en évoluant vers la silice. On peut distinguer assez nettement sur les micrographies 14(a), 14(b) et 14(c) deux zones dans l'épaisseur des revêtements. Ainsi on remarque pour les revêtements 14(a) et 14(b) de type colonnaire une première couche d'environ 500 nm d'épaisseur. Elle semble présenter une

densité plus importante avec une taille de colonne plus faible en comparaison de la seconde couche observée au-dessus qui montre une porosité plus importante. Sur la figure 14(e) qui correspond à un revêtement dense et riche en silice on peut distinguer trois zones. Dans la suite de ce travail (chapitre 3) nous verrons que les analyses par spectrométrie de masse des neutres secondaires (SNMS) révèlent des inhomogénéités dans la composition chimique des revêtements dans leur épaisseur. Dans le cas des revêtements Zn-Si-O ces inhomogénéités sont surtout observées pour les revêtements contenant une quantité relativement importante de silice. Pour la figure 14(e) elles pourraient être à l'origine des zones d'apparences différentes observées.

Cependant pour les revêtements proches en composition de l'oxyde de zinc les inhomogénéités sont observées sur des épaisseurs plus faibles que celles qui peuvent être déduites des figures 14(a) et 14(b). On peut donc penser que l'évolution de la température au niveau du revêtement lors de sa croissance est à l'origine de cette modification de morphologie. En effet on peut s'attendre à ce que la température augmente au fur et à mesure que l'épaisseur de dépôt isolant augmente.

En procédant à plusieurs fractographies dans le cas du revêtement 13(f) on peut visualiser en section pour certains cas, les défauts qui avaient été observés en surface. La micrographie présentée figure 15 montre que ce type de défaut peut être rompu et semble solidaire du revêtement. Il est donc peu probable qu'il s'agisse d'une inclusion de poudre de silice mais plutôt d'une regermination en surface due à un gradient de température.

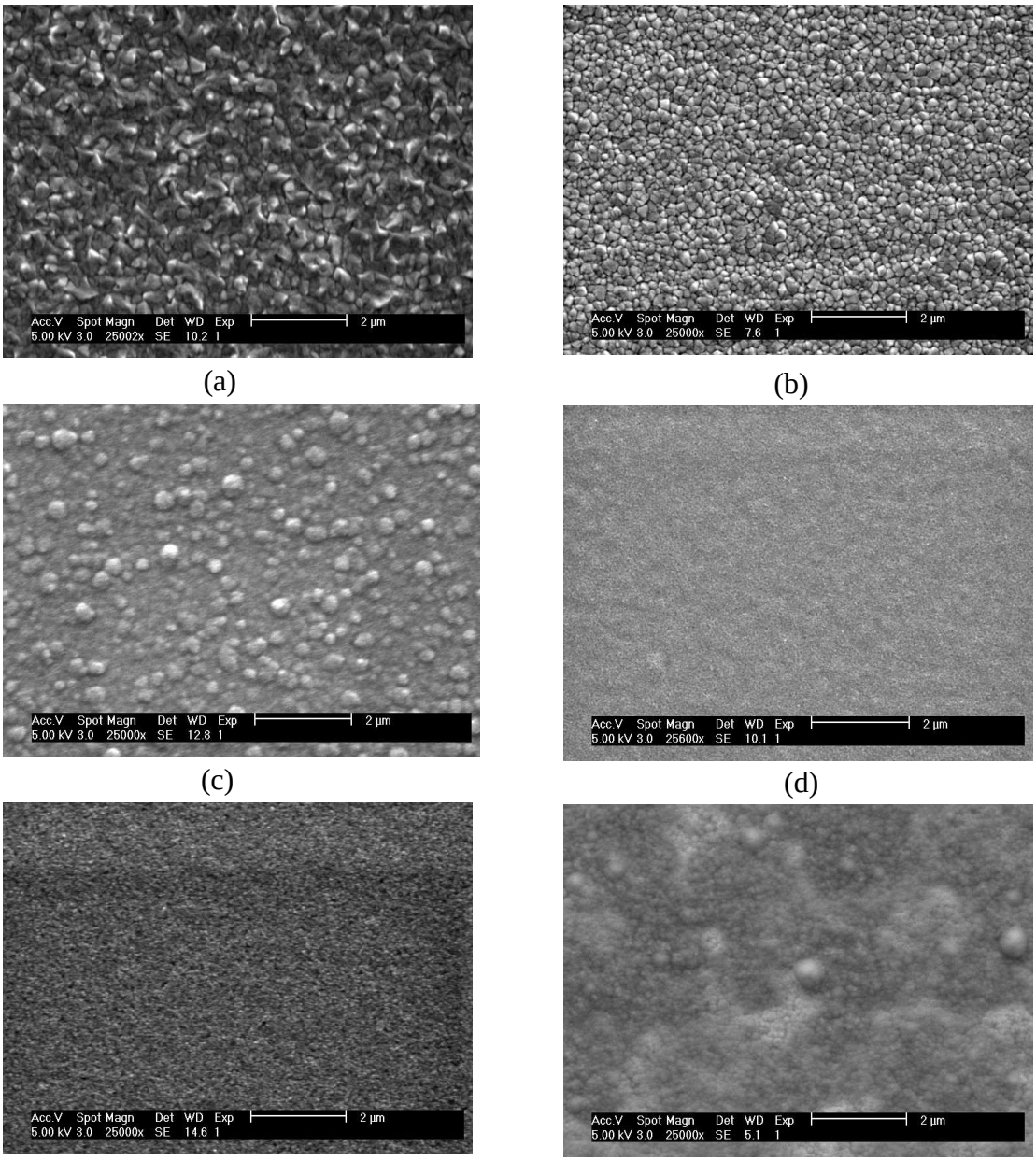


Figure 13 : *Morphologie des revêtements Zn-Si-O correspondant aux conditions :(a) pulvérisation seule R = 1, (b) 0,05 sccm HMDSO – R ≈ 1, (c) 0,15 sccm HMDSO – R ≈ 0,96, (d) 0,20 sccm HMDSO – R ≈ 0,78, (e) 0,25 sccm HMDSO – R ≈ 0,36, (f) 0,30 sccm HMDSO – R ≈ 0,01. Distance cible-substrat fixée à 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

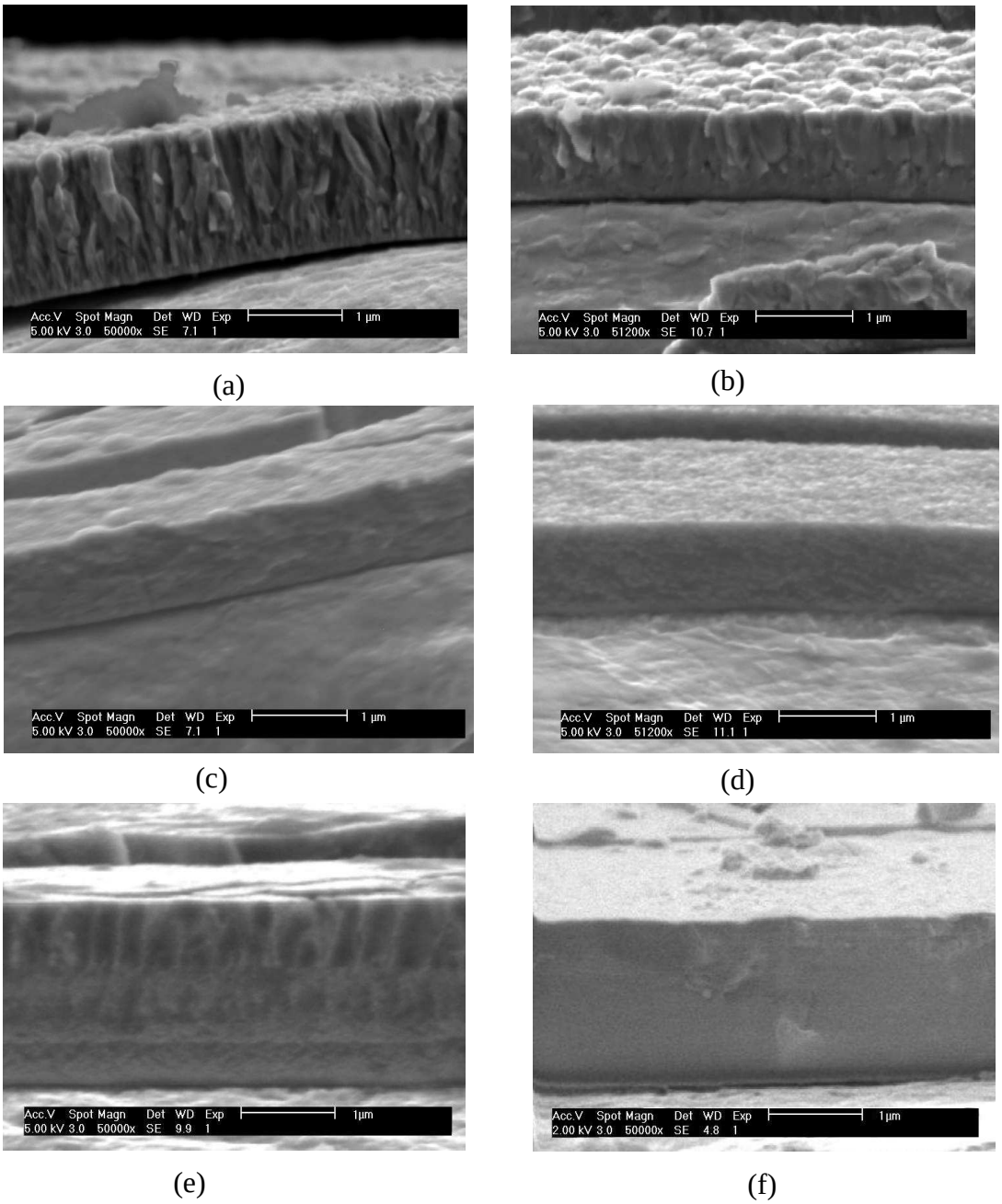


Figure 14 :*: Morphologie des sections des revêtements de compositions égales à celles représentées sur la figure 13.*

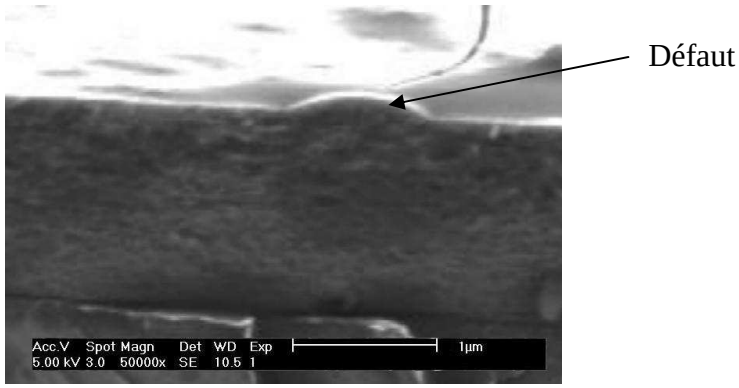


Figure 15 : *Morphologie d'une autre section selon l'épaisseur du revêtement 7(f) montrant la présence d'un défaut.*

3-2-2-2 Dépôts de type Ti-Si-O

La morphologie des films de type Ti-Si-O observés au MEB est représentée sur la figure 16. Les micrographies montrent la présence de grains d'environ 50 à 100 nm. Ces grains sont présents dans les cas (a), (b) et (c), mais leur densité semble diminuer avec l'enrichissement du film en silice. Pour le revêtement le plus riche en silice (figure 16(d)) on peut observer, malgré un effet de charge marqué, une morphologie proche de celle constatée dans le cas du revêtement de type Zn-Si-O riche en silice (figure 13(f)). Le TiO_2 synthétisé par pulvérisation cathodique montre d'une manière générale et sur une gamme de conditions expérimentales assez large une croissance colonnaire, de même que celle observée pour le ZnO [Zem01, Ben01].

Les micrographies effectuées sur les sections de ces revêtements permettent de visualiser le revêtement et de mesurer son épaisseur mais nous choisissons de montrer l'évolution de la morphologie des sections transverses sur les dépôts d'épaisseur plus importante réalisés par la suite (cf § 3-3-3-2).

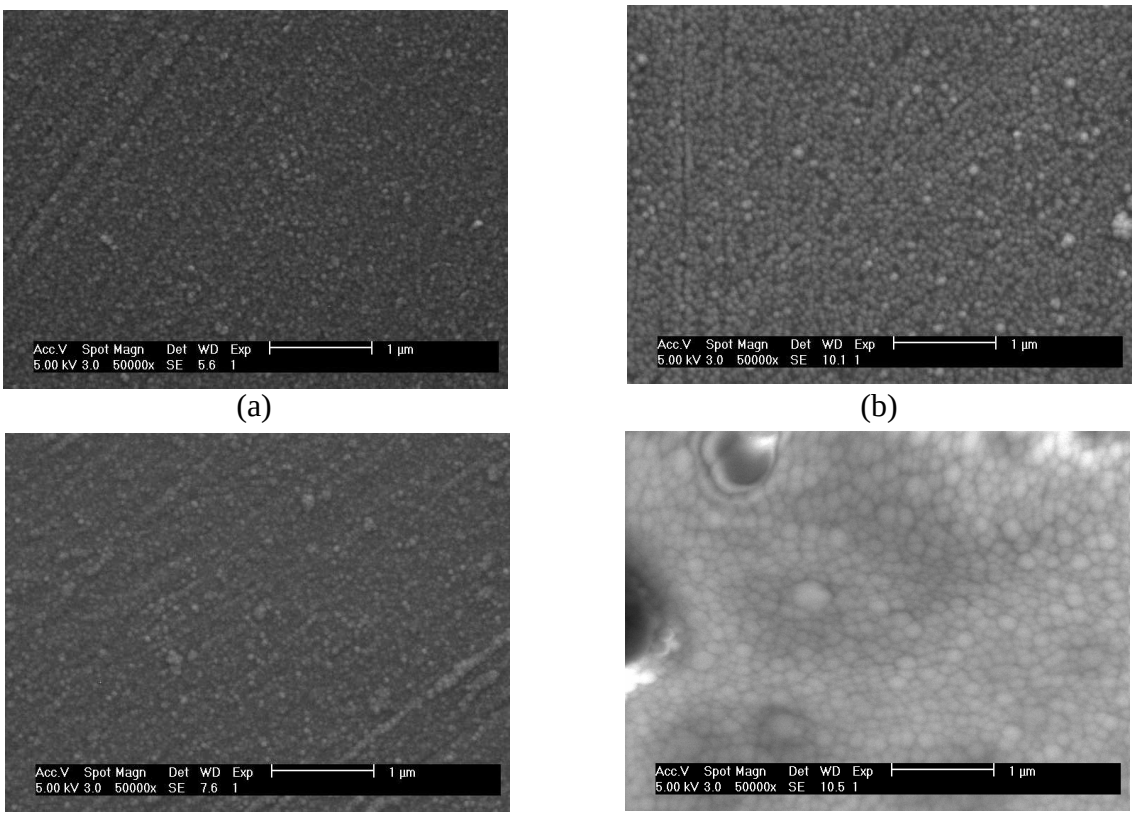


***Figure 16** : Morphologies des revêtements Ti-Si-O correspondantes aux conditions : (a) pulvérisation seule R = 1, (b) R ≈ 0,67 (c) R ≈ 0,22 (d) R ≈ 0,09. Distance cible-substrat fixée à 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

3-3 Influence de la distance cible-échantillon

3-3-1 Évolution des compositions des revêtements et des vitesses de dépôt

Une seconde série de revêtements de type Zn-Si-O et Ti-Si-O a été effectuée à une distance cible – échantillon de 2,2 cm. La figure 17 montre l'évolution des rapports R pour chaque type de composite et pour les deux distances testées, en fonction du débit d'HMDSO employé.

Pour un débit fixé d'HMDSO l'introduction de l'élément de la cible dans le revêtement est plus importante à courte distance. Dans le cas du zinc par exemple, pour un débit de 0,3 sccm d'HMDSO, le pourcentage de zinc mesuré dans le revêtement est de 80 % à 2,2 cm, tandis qu'il est proche de 0 à 3,8 cm.

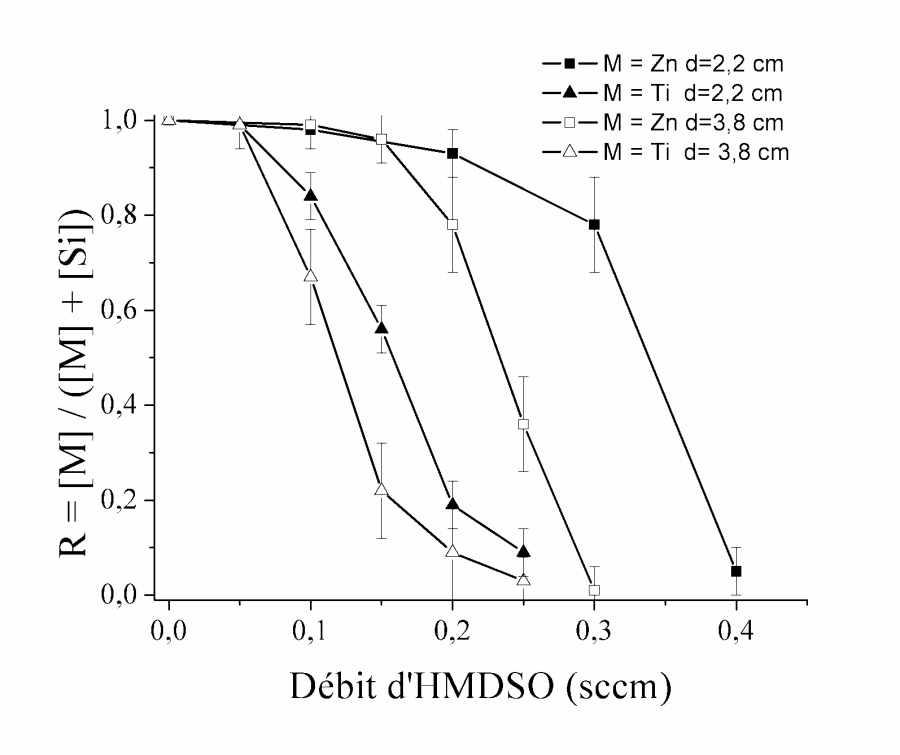


Figure 17 : *Comparaison de l'évolution des rapports R en fonction du débit d'HMDSO à des distances cible-substrat de 3,8 cm et 2,2 cm en plasma HMDSO-Oxygène.*

La loi d'émission des atomes pulvérisés est décrite comme possédant une allure cosinusoïdale. Cependant la pression de travail utilisée ici est relativement élevée par rapport aux dispositifs de pulvérisation généralement employés. A cette pression le libre parcours moyen des atomes pulvérisés est de l'ordre du millimètre et les espèces atteignent le substrat principalement par diffusion. On peut penser néanmoins que la géométrie du flux initial est conservée, comme représenté schématiquement sur la figure 18. La concentration et le flux des atomes métalliques doit donc devenir moins importants au niveau de la surface du substrat lorsque la distance entre celui-ci et la cible augmente. Si on observe le cas des oxydes élaborés par pulvérisation seule, la vitesse de dépôt doit donc augmenter en rapprochant le substrat de la cible.

Ce résultat se retrouve de manière courante dans les expériences de pulvérisation cathodique. Pour l'oxyde de zinc par exemple Jeong et al. observent dans un système magnétron une vitesse de dépôt multipliée par 7 lorsqu'ils diminuent la distance cible-substrat d'un facteur 1,5 [Jeo04]. Les figures 19 et 20 représentent les évolutions des vitesses de dépôt des revêtements Ti-Si-O et Zn-Si-O en fonction de la distance, du débit d'HMDSO et de la composition des revêtements. Pour les deux types de revêtements, on observe que sans HMDSO, la vitesse de dépôt est environ trois fois plus élevée à la distance cible-substrat de 2,2 cm qu'à 3,8 cm.

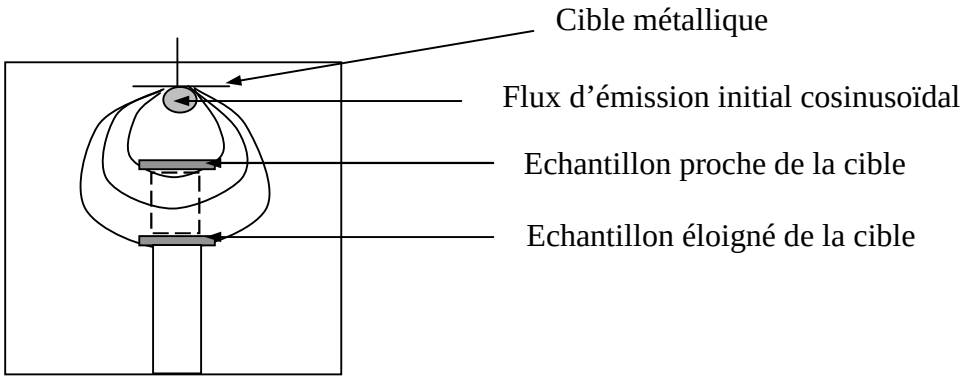
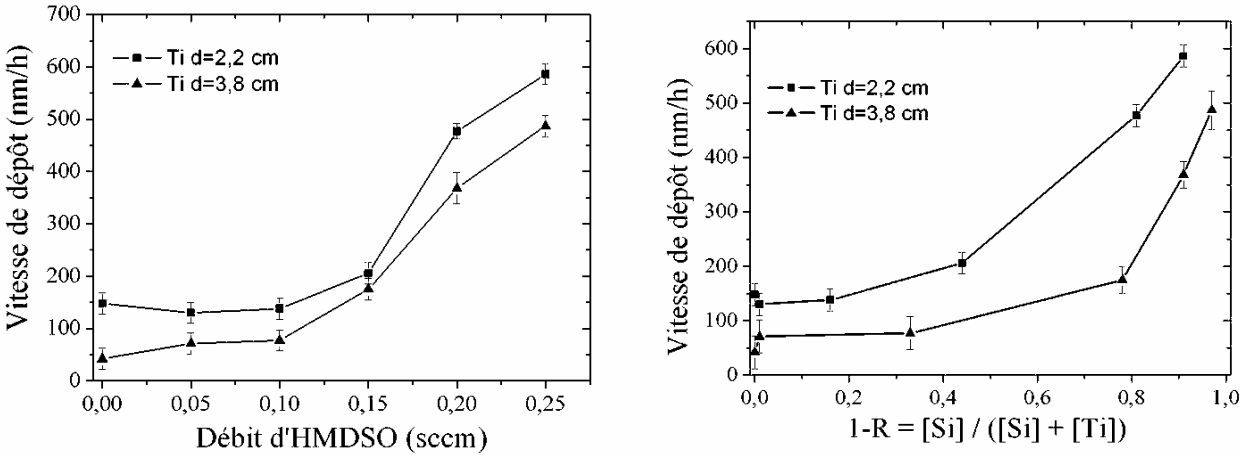


Figure 18 *: Allure schématisée du flux d'espèces arrivant à la surface du substrat à recouvrir.*

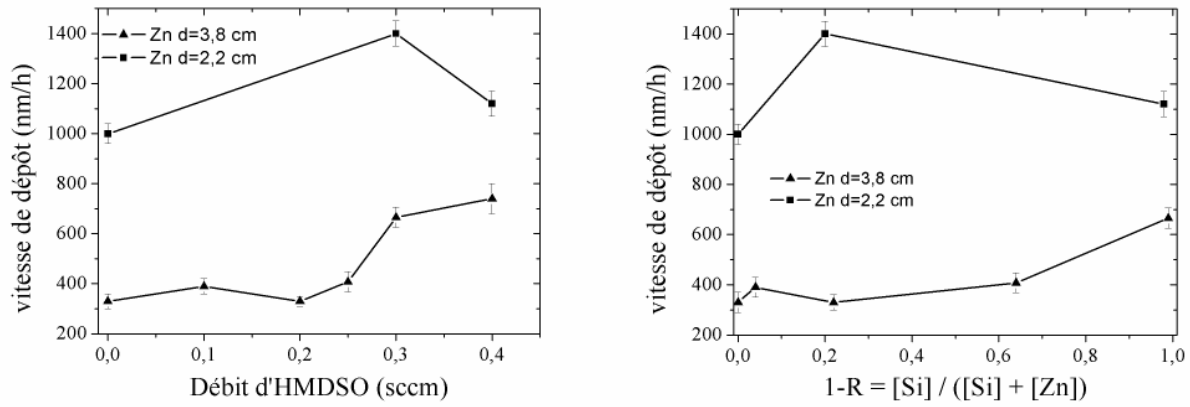
En introduisant une plus grande quantité d'organométallique dans le plasma, on peut remarquer que, comme pour une distance de 3,8 cm, la vitesse de dépôt augmente. Lorsqu'on tend vers un dépôt de silice en revanche, le rapport des vitesses de dépôts entre courte distance et plus grande distance semble plus faible.

Dans le cas des revêtements Ti-Si-O on constate que la contribution du dépôt due à la pulvérisation reste faible, même pour l'élaboration à 2,2 cm car l'augmentation significative de la vitesse de dépôt n'a lieu qu'avec une augmentation conséquente du débit d'HMDSO.
Pour les dépôts contenant du zinc, comme l'a montré la figure 17, la diminution de la distance cible-substrat influence fortement la composition du revêtement et la contribution de la pulvérisation cathodique, ce qui conduit à une vitesse de dépôt nettement plus élevée. Lorsque le débit d'organométallique atteint une certaine valeur, l'introduction de zinc par pulvérisation devient négligeable et les vitesses de dépôt sont du même ordre de grandeur quelle que soit la distance.



(a) (b)

Figure 19 : *Évolution des vitesses de dépôt des films composites Ti-Si-O en fonction de la distance et du débit d'HMDSO (a) et de la composition du revêtement (b) pour des expériences réalisées en plasma HMDSO-Oxygène.*



(a) (b)

Figure 20 : *Évolution des vitesses de dépôt des films composites Zn-Si-O en fonction de la distance et du débit d'HMDSO (a) et de la composition du revêtement (b)* pour des expériences réalisées en plasma HMDSO-Oxygène.

3-3-2 Évolution des morphologies des revêtements

3-3-2-1 Dépôts de type Zn-Si-O

La morphologie des revêtements composites Zn-Si-O est présentée sur la figure 21. Les micrographies montrent une évolution semblable à celle observée dans les élaborations effectuées pour une distance inter-électrode de 3,8 cm. La morphologie d'un revêtement de ZnO est un agglomérat de grains de quelques centaines de nanomètres dont les formes sont moins bien définies lorsque le revêtement est enrichi en silice. Le revêtement le plus riche en

silice (figure 21(d)) révèle des grains de formes arrondies d'une taille de 100 nm environ. Cependant, les revêtements de type ZnO_x (figure 21(a) et 21(b)), comparés à ceux réalisées à 3,8 cm, semblent présenter moins de porosités, mais également une distribution en taille de grains plus importante.

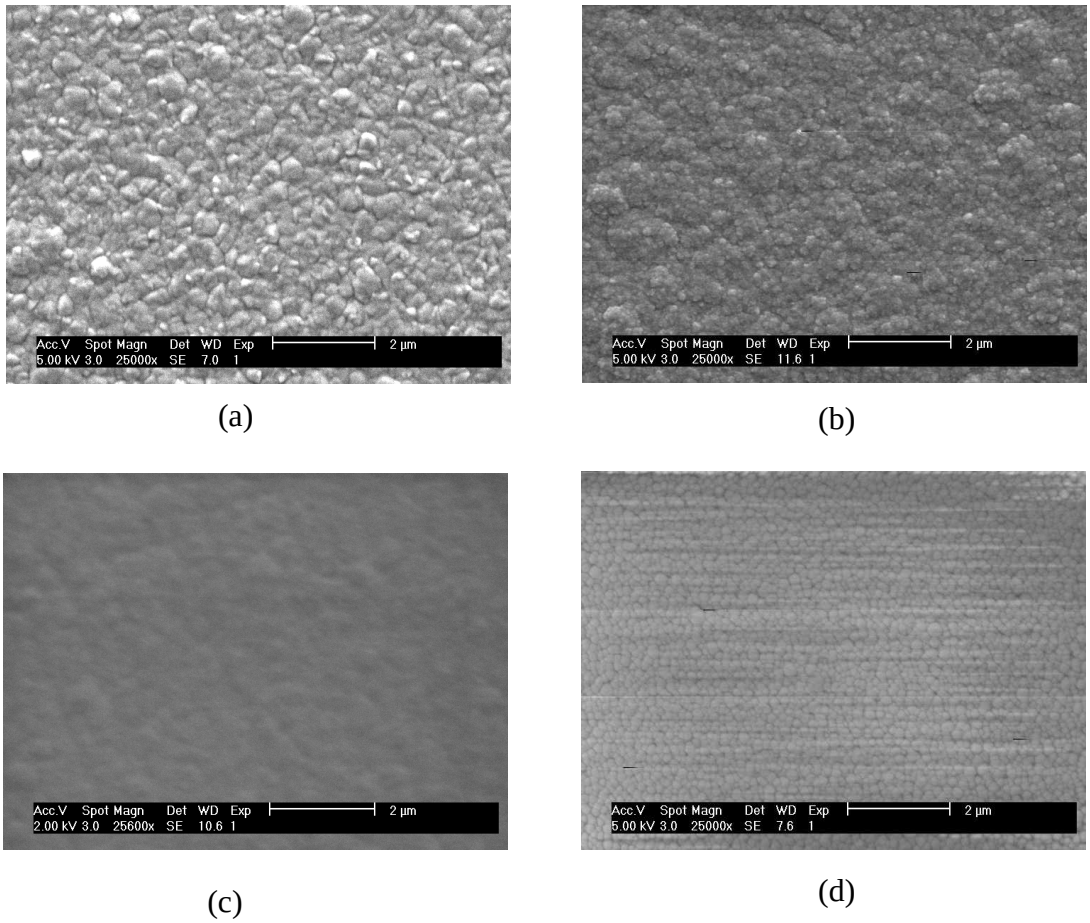
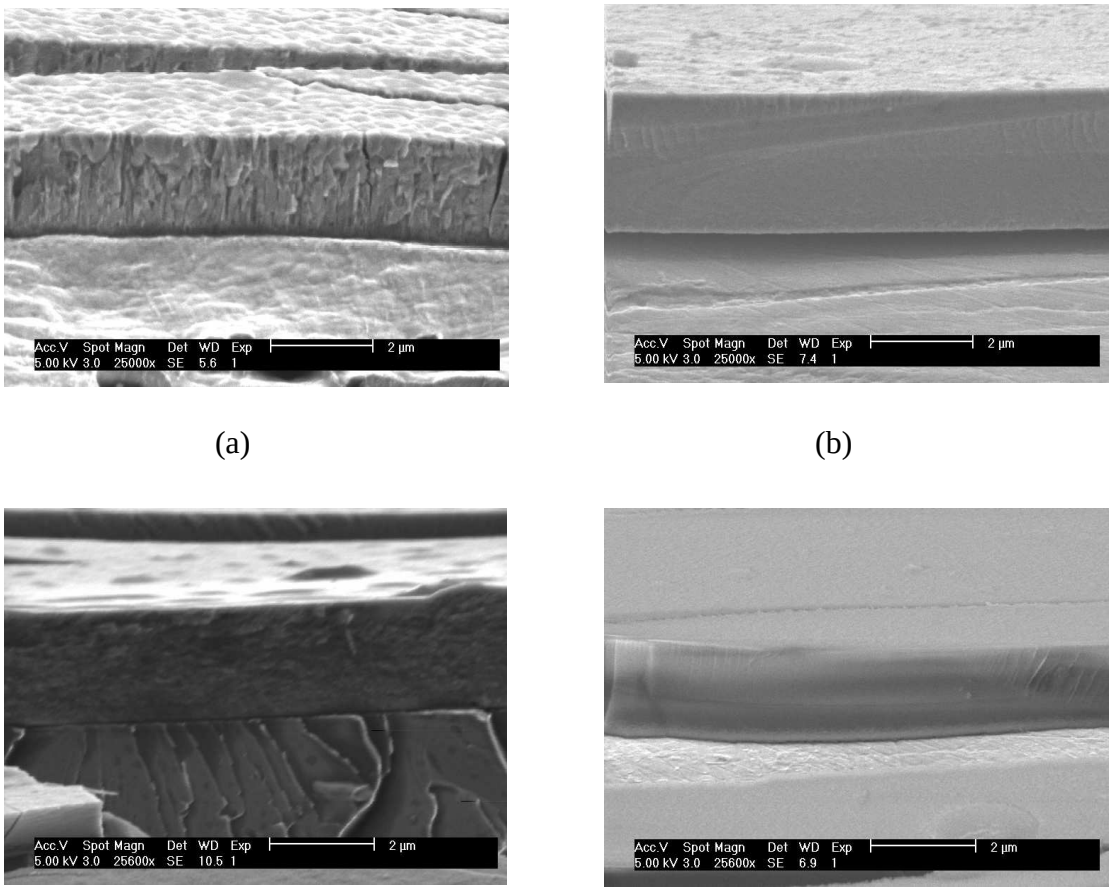


Figure 21 : *Évolution des morphologies en surface des revêtements de type Zn-Si-O.(a) R = 1, (b) R ≈ 1, (c) R ≈ 0,78,(d) R ≈ 0,04. Distance cible-substrat fixée à 2,2 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

La figure 22 montre les observations de la morphologie des revêtements selon leur épaisseur. On peut observer une croissance colonnaire pour le revêtement de ZnO. L'introduction de silice, même en très faible quantité conduit à une structure d'aspect plus dense (figure 21(b)). Dans les élaborations réalisées à 3,8 cm nous avions en revanche observé une morphologie colonnaire pour le plus faible niveau de dopage en silice (figure 14(b)). Excepté sur la micrographie 22(b) il ne semble pas y avoir présence de deux zones de morphologies différentes comme observé pour les revêtements élaborés à 3,8 cm. En approchant le substrat de la cible, on peut mesurer une élévation de température de l'ordre de 40 à 50 °C au niveau du point de mesure. La morphologie des revêtements d'oxyde de zinc

peut varier en effet avec cette élévation non négligeable de la température et on observe que la densité du revêtement ainsi que la taille des cristallites augmentent avec la température.



(a) (b)

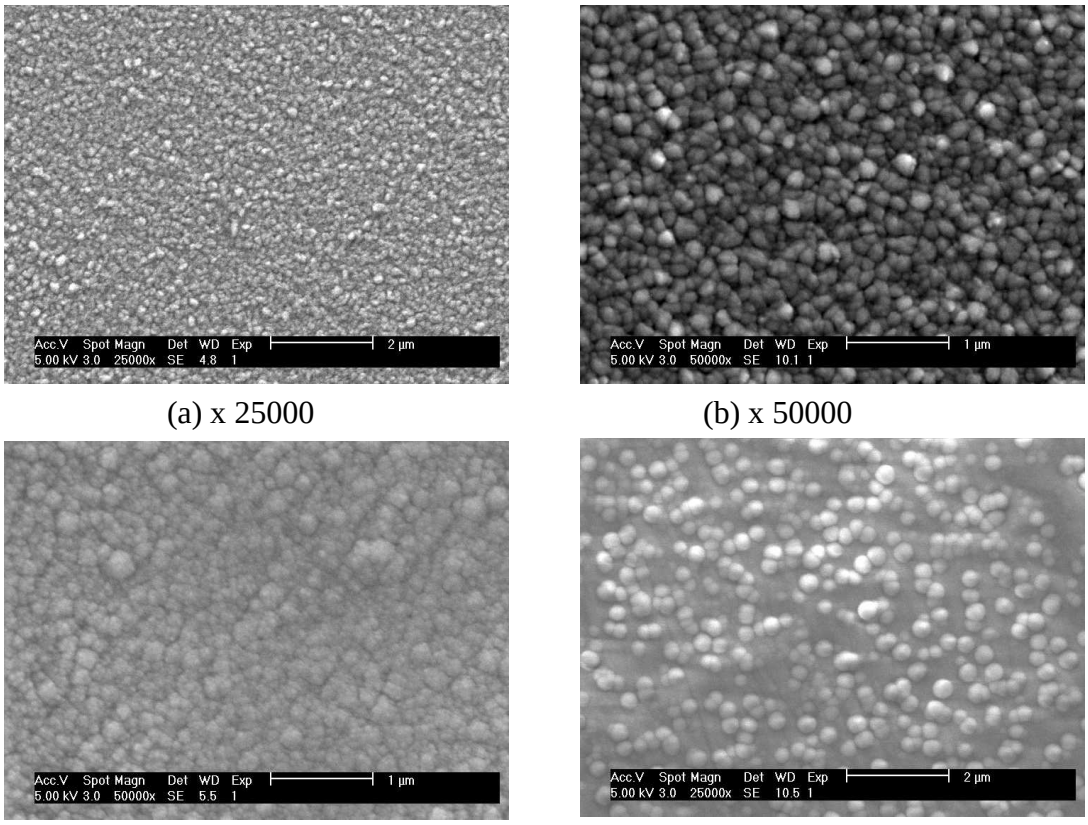
(c) (d)

Figure 22 : *Observation selon leur épaisseur de la morphologie des revêtements de type Zn-Si-O de compositions égales à celles présentées sur la figure 2 et obtenus dans les mêmes conditions expérimentales.*

Les dépôts réalisés à température proche de l'ambiante possèdent de plus une rugosité plus élevée que ceux élaborés à 300°C [Wat02, Cha04]. On peut penser que dans notre cas l'effet de la température est accru dans la mesure où l'épaisseur du dépôt isolant devient nettement plus importante dans les élaborations réalisées à courte distance.

3-3-2-2 Dépôts de type Ti-O-Si

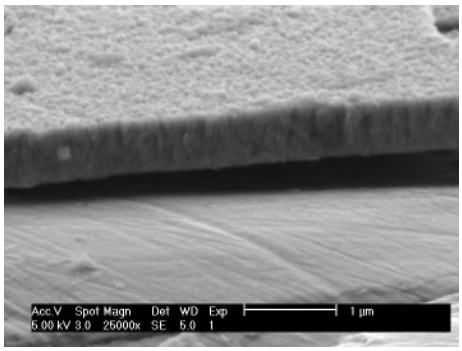
La figure 23 montre les morphologies des revêtements Ti-Si-O élaborés à distance cible – échantillon de 2,2 cm. Sur ces revêtements, d'épaisseur supérieure à celle obtenue à 3,8 cm, on peut observer une taille des grains plus importante. Sur la figure 24 sont montrées les micrographies des revêtements selon leur épaisseur. On peut observer comme dans le cas des revêtements de type Zn-Si-O, une évolution d'une structure colonnaire à une structure plus dense avec l'enrichissement en silice.



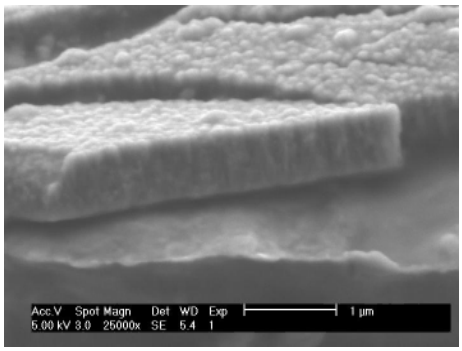
(a) x 25000 (b) x 50000

(c) x 50000 (d) x 25000

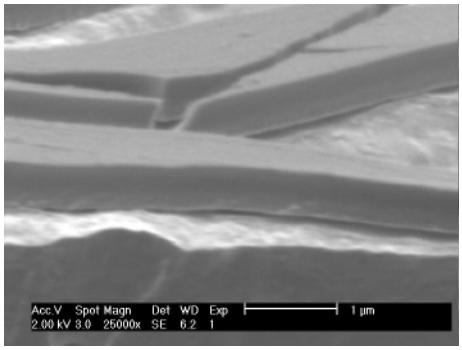
Figure 23 : *Évolution de la morphologie en surface des revêtements de type Ti-Si-O élaborés à 2,2 cm en plasma HMDSO-Oxygène :(a) R'=1, (b) R'≈ 0,97, (c) R'≈ 0,53 (d) R'≈ 0,10.*



(a)



(b)



(d)

Figure 24 : *Observations des sections transverses correspondant aux cas de la figure 23, micrographies (a), (b), et (d).*

3-4 <u>Influence du mélange gazeux sur la composition des films Zn-Si-O</u>

L'influence du mélange gazeux, et en particulier du rapport des concentrations molaires $\frac{[O_2]}{[Ar]}$ a été étudiée dans le cas des films Zn-Si-O. Les analyses EDS ont permis de tracer les évolutions des compositions représentées sur la figure 25, en fonction de la proportion d'oxygène introduite dans le plasma et du débit d'HMDSO. La proportion d'oxygène introduite dans le plasma s'avère avoir une influence sur le dépôt de SiO_x dont la composition, à puissance donnée, dépend du taux de dilution de l'HMDSO dans l'oxygène. Elle influence également la nature de l'oxyde métallique dont la stoechiométrie dépend de la pression partielle d'oxygène. On peut observer que pour un débit fixé d'organométallique, la quantité de zinc dans le revêtement est d'autant plus importante que le mélange gazeux devient est riche en oxygène. Ceci implique qu'en travaillant en atmosphère riche en oxygène, il est possible d'avoir accès à toute la gamme de compositions des revêtements composites Zn-Si-O sur une plage beaucoup plus large de débits d'HMDSO. L'évolution d'un film de type ZnO_x à un film de type SiO_x peut alors être contrôlée avec plus de précision.

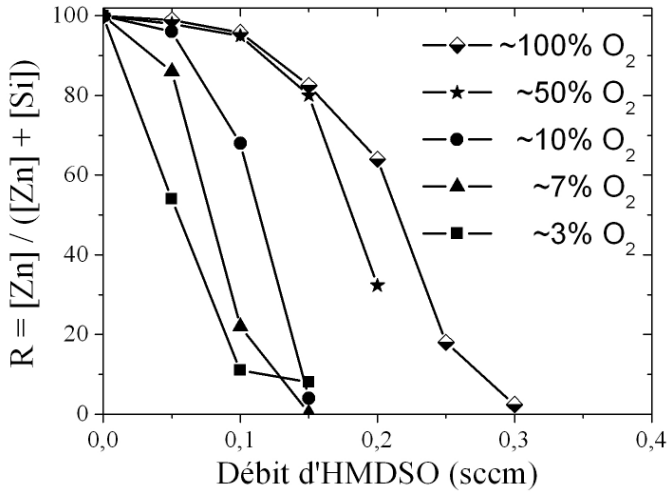


Figure 25 : *Évolution des compositions des revêtements de type Zn-Si-O en fonction du débit d'HMDSO et de la proportion d'oxygène dans le mélange gazeux. Distance cible-substrat fixée à 3,8 cm.*

Ce résultat semble à première vue contradictoire avec les résultats obtenus couramment en pulvérisation cathodique réactive. D'une manière générale, on distingue en effet un régime de pulvérisation élémentaire, pour des faibles débits de gaz réactifs, pour lequel a lieu la pulvérisation de la cible à l'état métallique, et un régime de pulvérisation de composé, lorsque le débit de gaz réactif dépasse une valeur critique de pression partielle d'oxygène et pour lequel a lieu la pulvérisation de la cible à l'état oxydé.

La vitesse de dépôt en régime élémentaire est nettement plus élevée qu'en régime de composé car le rendement de pulvérisation du métal est supérieur à celui de son oxyde [Ber05]. Ceci devrait se traduire par une contribution forte de la composante PVD à faible pression partielle d'oxygène qui conduirait à une incorporation de zinc plus importante dans le revêtement. Cependant il est vraisemblable que dans notre cas, même aux faibles pourcentages d'oxygène introduit, c'est un oxyde de zinc qui est pulvérisé, et que nous nous situons donc en régime de pulvérisation de composé. En effet, étant donné l'affinité du zinc avec l'oxygène, des pressions partielles d'oxygène très faibles sont suffisantes pour basculer en régime de pulvérisation de composé [Tom00].

La figure 26 montre la comparaison des vitesses de dépôt des revêtements Zn-Si-O entre les cas extrêmes de composition de mélange plasmagène. Les vitesses de dépôts obtenues en mélange Ar/O_2/HMDSO sont plus faibles que celles obtenues en plasma O_2/HMDSO, à faible débit d'HMDSO.

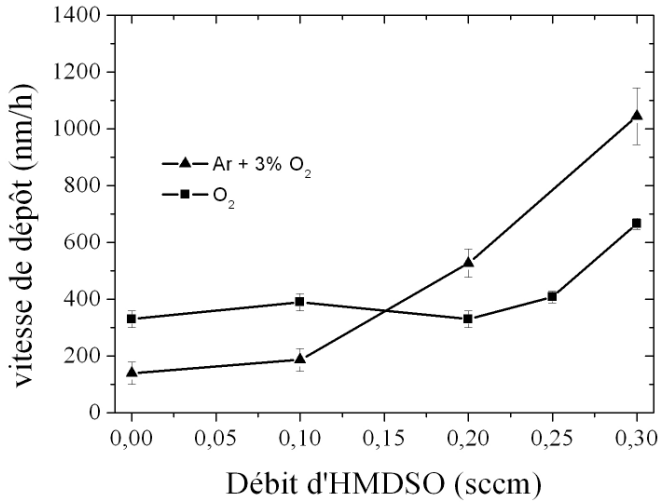


Figure 26 : *Évolution des vitesses de dépôt des revêtements Zn-Si-O en fonction du débit d'HMDSO pour deux compositions du gaz plasmagène. La distance cible-substrat est fixée à 3,8 cm et l'autopolarisation à –800 V.*

En revanche aux débits élevés d'HMDSO, la vitesse de dépôt augmente pour atteindre des valeurs équivalentes ou même supérieures à celles mesurées dans le mélange oxygène-HMDSO. Nous rappelons ici que les vitesses de dépôt des revêtements sont déduites de l'épaisseur et du temps de dépôt. Or la méthode de mesure des vitesses de dépôt de polymères plasma organosiliciés peut conduire à des résultats contradictoires. Ainsi une mesure par prise de masse montre que la vitesse de dépôt d'une silice de type SiO_x est plus élevée que celle d'un polymère de type $SiO_xC_yH_z$ [Heg03] tandis qu'une mesure d'épaisseur peut conduire au résultat inverse car dans le premier cas on s'affranchit de la porosité du revêtement. En effet la masse volumique du polymère plasma organosilicié est voisine de 1,3 $g.cm^{-3}$ tandis que celle des revêtements SiO_x est proche de 2,2 $g.cm^{-3}$ [Aum00]. Dans cette étude on peut donc s'attendre à mesurer des vitesses de dépôt (exprimées en $nm.h^{-1}$) plus élevées en mélange riche en argon par rapport à celles obtenues en mélange riche en oxygène. En effet un faible taux de dilution dans l'oxygène de l'organométallique doit conduire à un film de silice plus riche en carbone et moins dense.

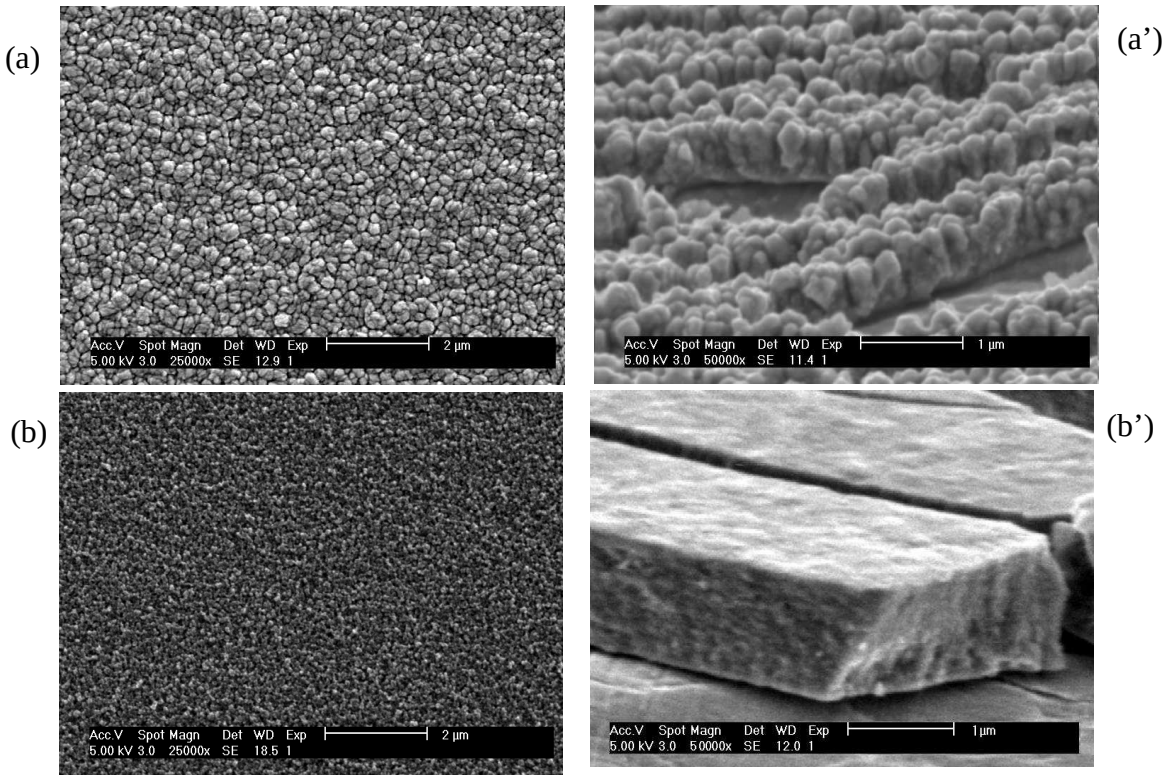


Figure 27: *Morphologie des surfaces des revêtements Zn-Si-O réalisés dans un mélange Ar-O_2-HMDSO (3% O_2) (a) R=1, (b) R= 0,5 et de leurs sections transverses respectivement associées (a'), (b').Distance cible-substrat fixée à 3,8 cm.*

Pourtant comme il sera vu par la suite à travers les analyses par SNMS, les revêtements synthétisés dans ces conditions sont proches eux aussi du type SiO_x et contiennent très peu de carbone (moins de 1 at.%), y compris au plus fort débit d'HMDSO employé qui correspond à une dilution du précurseur dans l'oxygène de 20%. Ceci laisse présumer d'une forte dissociation du précurseur organométallique avec une élimination des groupements carbonés qui sont introduits en très faible quantité dans le dépôt. La figure 27 montre les morphologies des revêtements obtenus dans un mélange HMDSO – Ar – 3% O_2. La structure évolue de colonnaire à dense comme observé précédemment.

3-5 Influence de l'autopolarisation de la cible sur la composition des films Ti-Si-O

La figure 28 montre les compositions obtenues pour les revêtements Ti-Si-O à une distance cible-substrat de 3,8 cm et pour deux autopolarisations de -800 V et -900 V.

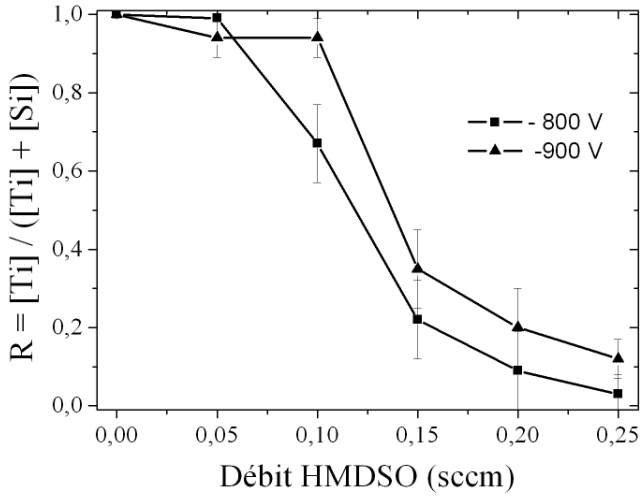


Figure 28 : *Évolution des compositions des revêtements Ti-Si-O en fonction du débit d'HMDSO pour deux valeurs d'autopolarisation.Distance cible-substrat fixée à 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

L'évolution des compositions est très semblable dans les deux cas et il semble que l'augmentation de la polarisation (en valeur absolue) a peu d'influence sur la composition des revêtements. On note que pour un débit fixé d'HMDSO, le revêtement élaboré à une autopolarisation de –900 V contient une quantité de titane légèrement supérieure à celle obtenue à -800 V. De ce fait le seuil de début de dépôt de silice dans le revêtement est décalé vers les débits d'HMDSO plus élevés lorsque la valeur absolue de l'autopolarisation augmente. La chute observée dans la valeur du rapport R se produit en effet à partir de 0,05 sccm d'HMDSO lorsque l'autopolarisation est de –800 V tandis qu'elle a lieu au-delà de 0,10 sccm lorsque l'autopolarisation est de –900 V.

Étant donné l'incertitude sur la mesure des rapports R, on peut considérer que le comportement est ensuite très semblable pour les deux cas dans l'évolution des compositions des revêtements. En augmentant la valeur absolue de l'autopolarisation sur la cible, l'énergie des ions incidents est augmentée. D'autre part l'augmentation de l'autopolarisation s'accompagne d'une élévation de la puissance RF de 20 à 30 W et donc de la densité surfacique de puissance sur la cible. Nous aurions donc pu nous attendre à favoriser la

contribution de la composante pulvérisation par rapport au dépôt par PECVD, et à observer dans le revêtement une quantité de titane plus élevée à –900 V qu'à –800 V pour un débit fixé d'HMDSO. Il semble cependant que l'effet de cette modification de polarisation sur la cible ne soit non négligeable que lorsque le débit d'HMDSO est faible. La figure 29 montre l'évolution des vitesses de dépôt en fonction du débit d'HMDSO et de l'autopolarisation. On peut observer que la vitesse de dépôt, comme constaté précédemment, augmente globalement avec le débit d'HMDSO. Cette évolution se fait en deux parties. Tout d'abord la vitesse de dépôt évolue peu avec l'augmentation du débit d'HMDSO. A partir d'une valeur seuil de débit d'organométallique, qui peut être déterminée par extrapolation des courbes, l'augmentation de la vitesse de dépôt devient nettement plus importante. Comme pour les courbes décrivant les évolutions du rapport R, on peut observer que l'augmentation de la polarisation semble décaler le seuil à partir duquel se produit l'augmentation de la vitesse de dépôt.

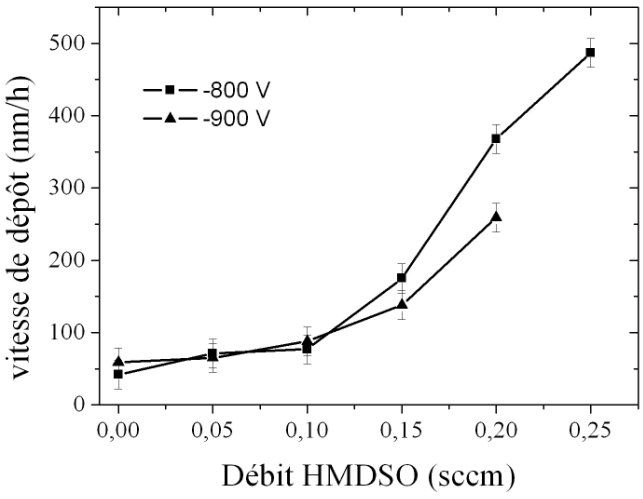


Figure 29 : *Évolution des vitesses de dépôt en fonction du débit d'HMDSO et de l'autopolarisation pour les revêtements Ti-Si-O. Distance cible-substrat fixée à 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

3-6 Discussion sur l'évolution des vitesses de dépôt

3-6-1 Phénomènes de contamination au niveau de la cible et caractéristiques électriques du procédé

3-6-1-1 Phénomènes non liés à la composante PECVD

Le procédé d'élaboration repose sur une composante de pulvérisation cathodique réactive et une composante PECVD. De ce fait deux types de contamination sont susceptibles de se produire sur la cible à pulvériser : d'une part, l'oxydation du métal de la cible (zinc ou titane) et d'autre part, une contamination par un dépôt de silice sur la cible.

Intéressons-nous dans un premier temps au cas où l'HMDSO n'intervient pas dans l'élaboration. Comme il a été évoqué précédemment, il existe en pulvérisation cathodique réactive un régime de pulvérisation élémentaire lorsque la pression partielle de gaz réactif est faible et un régime de pulvérisation de composé lorsque cette même pression partielle dépasse un certain seuil. Pour les revêtements contenant du titane, les élaborations ont été effectuées dans une atmosphère contenant uniquement de l'oxygène et il semble donc évident que nous nous situons en régime de pulvérisation de composé. Pour les revêtements contenant du zinc plusieurs compositions du mélange gazeux ont été testées (figure 25). Les analyses des compositions de ces revêtements par EDS ont montré qu'un oxyde de zinc est synthétisé même au débit d'oxygène le plus faible. Cependant l'évaluation précise de sa stoechiométrie n'est pas possible par cette technique. Au niveau de la cible il est probable que la pression partielle en oxygène soit suffisante même pour le mélange le plus riche en argon testé, pour former également un oxyde sur la cible. Tominaga et al. ont étudié l'oxydation de cibles de titane et de zinc dans des plasmas de mélanges argon-oxygène. Ils montrent que de très faibles pressions partielles d'oxygène sont suffisantes pour atteindre le recouvrement de la cible par un oxyde [Tom00, Tom06].

Aita et al. [Ait81] ont observé qu'il existe une composition du mélange gazeux argon-oxygène qui permet une oxydation optimale de la cible métallique de zinc. Ainsi à partir d'un système de pulvérisation en RF d'une cible de zinc ils observent que dans un mélange composé de 85% d'argon et de 15% d'oxygène la production d'atomes d'oxygène assurant l'oxydation du zinc est plus importante, du fait de la possibilité d'interactions pour cette proportion de mélange gazeux entre les atomes d'argon métastables et les molécules d'oxygène, par un transfert d'excitation quasi-résonant du type $Ar^m + O_2^0 \rightarrow O_2^* + Ar^0$, la

molécule d'oxygène dans l'état excité conduisant à la formation d'oxygène atomique. Ces résultats peuvent donc laisser même envisager que la cible de zinc puisse être oxydée plus complètement (c'est-à-dire plus proche de la stoechiométrie) dans un mélange argon-oxygène que dans une atmosphère composée uniquement d'oxygène.

Nous considérons donc dans la suite en première approche que nous nous situons en régime de pulvérisation de composé. Cependant il faut remarquer, toujours selon Tominaga et al., que l'oxydation de la cible de zinc, (le même phénomène se produit pour le titane), se fait d'abord par création d'îlots d'oxyde à la surface du métal pour de faibles pressions partielles d'oxygène avant de recouvrir entièrement la cible pour des pressions partielles d'oxygène plus élevées. Il existe donc un domaine de pression partielle de gaz réactif que nous supposons inférieur aux conditions dans lesquelles nous travaillons, pour lequel peuvent être pulvérisés à la fois du zinc métallique et de l'oxyde de zinc. Il faut alors raisonner en terme de surfaces équivalentes oxydées ou non.

Regardons maintenant par observations en spectroscopie d'émission optique, l'évolution de l'intensité d'émission de la raie du zinc à 481,1 nm ($3S \rightarrow 3P_0$) en fonction de la proportion d'oxygène dans le mélange gazeux. Ces expériences sont réalisées en maintenant une autopolarisation constante de –800 V. Cette évolution, ainsi que celle de la puissance RF qui est nécessaire pour maintenir une autopolarisation de –800 V sont représentées sur la figure 30. On peut observer que l'augmentation de la proportion d'oxygène dans le plasma s'accompagne d'une élévation de la puissance RF, celle-ci variant d'une valeur de 135 W dans l'argon pur à 165 W dans l'oxygène pur.

De plus l'augmentation de puissance s'accompagne d'une augmentation de l'intensité de la raie d'émission du zinc. Ceci est également montré sur la figure 31. On peut observer la présence de zinc en phase gazeuse même lorsque le mélange plasmagène contient uniquement de l'oxygène. Le zinc à l'état excité peut être formé à partir de ZnO par impact électronique, ou bien par dissociation de l'oxyde de zinc lors de l'impact avec l'atome incident au niveau de la cible. En effet l'énergie de la liaison Zn – O est d'environ 3 eV, à comparer avec celle de la liaison Ti – O qui est supérieure à 7 eV [Chap80]. Notons que nous ne sommes pas parvenus à observer la présence de ZnO en phase gazeuse par spectroscopie d'émission optique. L'émission du ZnO, observable sous la forme d'une bande dégradée vers le rouge à 343,58 nm, semble cependant difficile et soumises à certaines conditions expérimentales [Pea76].

Le fait que la puissance RF, pour une autopolarisation fixe de –800 V, est plus élevée en atmosphère d'oxygène qu'en atmosphère riche en argon peut expliquer que nous mesurons une vitesse de dépôt plus élevée pour l'oxyde de zinc pour les élaborations dans l'oxygène (figure 26). D'autre part cette élévation de puissance peut également être à l'origine du décalage du seuil de la valeur de débit d'HMDSO à partir de laquelle on dépose de la silice (figure 26). Il reste cependant à connaître la raison de l'élévation de la puissance à autopolarisation fixée, lorsqu'on modifie la composition du mélange gazeux en substituant l'argon par de l'oxygène.

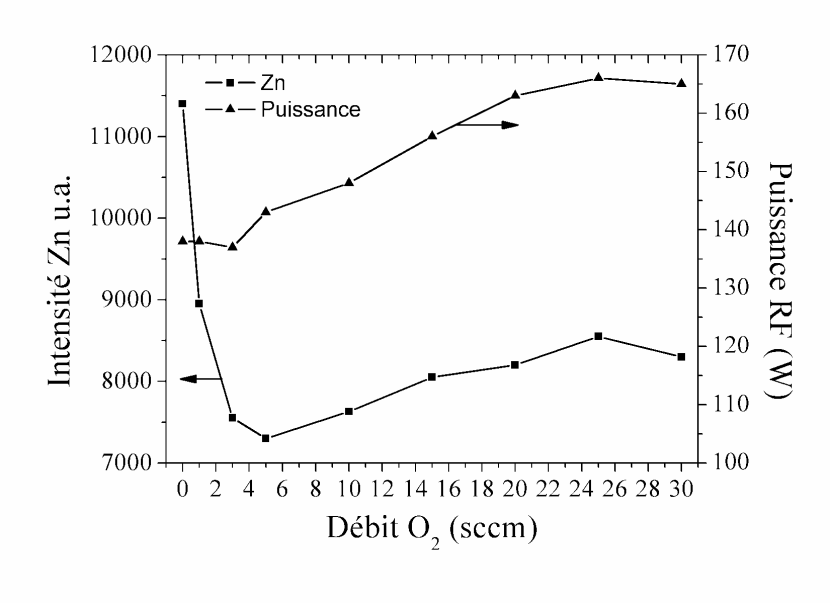


Figure 30 : *Évolution de l'Intensité de la raie à 481,1 nm du Zn et de la puissance RF en fonction de la composition du mélange gazeux. Distance cible-substrat fixée à 3,8 cm et autopolarisation à –800 V.*

L'évolution de la tension de polarisation sur la cible est un phénomène relativement complexe qui est toujours en cours d'investigation et qui peut dépendre de plusieurs facteurs. Les études menées sur des dispositifs de pulvérisation en conditions réactives dans l'oxygène mettent en évidence l'importance du coefficient d'émission d'électrons secondaires induits par le bombardement ionique (ISEE) [Ber05, Dep05]. L'empoisonnement de la cible se traduit par une modification de la composition de sa surface par oxydation, ce qui provoque une modification dans le coefficient ISEE.

Le sens de la modification dépend du matériau de la cible et du gaz réactif [Ber05] mais fait cependant l'objet de discussion car lors de ces expériences, la modification de la composition

du plasma peut provoquer également une variation de la tension de polarisation. L'augmentation de cette émission peut conduire à une augmentation de la densité électronique, donc à une chute de la tension de polarisation si on travaille à puissance constante.

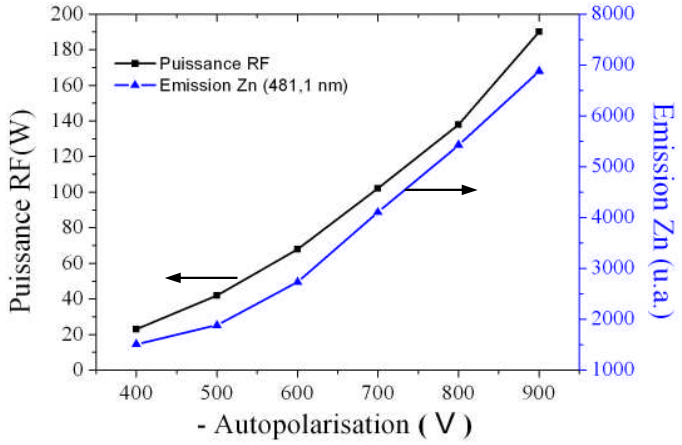


Figure 31 : *Évolution de la puissance RF et de l'intensité d'émission de zinc excité en fonction de l'autopolarisation. Distance cible-substrat fixée à 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

Cependant les expériences de Berg et al. sont menées dans un système de pulvérisation DC et dans le cas du zinc, Ellmer et al. notent que dans un système fonctionnant en RF la tension de décharge est indépendante de l'émission des électrons secondaires [Ell00]. Ainsi en régime RF ce n'est plus seulement le coefficient d'émission des électrons secondaires qui permet l'entretien de la décharge mais il faut prendre en compte le mécanisme de wave-riding, qui assure le chauffage des électrons par un mouvement d'oscillations des gaines électrostatiques [Gou04]. Il est donc peu probable qu'une modification de la nature de l'oxyde formé sur la cible soit à l'origine des changements notés dans la valeur de la puissance.

Une possibilité à confirmer et qui peut être à l'origine de ces phénomènes est la différence de mobilité entre les ions Ar^+ et O_2^+ qui participent au bombardement de la cible et sont à l'origine du courant ionique. En effet la mobilité ionique dépend de la masse de l'ion et plus celle-ci est importante, moins l'ion est capable de suivre les variations du champ électrique radiofréquence, et plus le courant de décharge attendu sur la cible sera faible. Si on conserve une polarisation constante sur la cible, alors avec un ion de masse plus élevée, on peut s'attendre à mesurer une puissance plus faible. Dans notre cas nous avons en effet observé que la puissance mesurée est plus faible lorsque la décharge est réalisée avec de l'argon qui

produit des ions Ar^+ (masse atomique 40) que lorsqu'elle est créée à partir d'oxygène produisant des ions O_2^+ (masse 32). Pour confirmer ce résultat il faudrait réaliser des mesures des évolutions de la puissance, toujours à autopolarisation fixée, en substituant l'argon par un gaz produisant des ions positifs de masse plus faible que celle des ions O_2^+ (décharge à partir d'hydrogène par exemple).

3-6-1-2 Phénomènes de contamination liés à la composante PECVD

L'utilisation du procédé qui nous intéresse ici particulièrement est la synthèse de revêtements composites. Il est donc également nécessaire de s'intéresser à la contamination susceptible d'être produite par la silice sur la cible à pulvériser.

Intuitivement nous pouvons penser qu'il se produit un phénomène de compétition entre la pulvérisation de la cible et le dépôt de silice par PECVD sur la cible, phénomène lié à la valeur du débit d'HMDSO. Ainsi, tant que le débit d'HMDSO est suffisamment faible, d'une part il y a pulvérisation de la cible de zinc ou de titane et dépôt d'un oxyde métallique sur le substrat, et d'autre part dépôt de silice par PECVD sur le substrat. Cet état est satisfait tant que la vitesse de pulvérisation de l'oxyde métallique est supérieure à la vitesse de dépôt de silice sur la cible.

Lorsqu'on augmente le débit d'organométallique, la vitesse de dépôt de la silice augmente, et si elle devient supérieure à la vitesse de pulvérisation de la cible, il se produit un dépôt de silice sur la cible. Dans ce cas ce n'est plus l'oxyde métallique de la cible qui est pulvérisé mais l'oxyde de silicium. La conséquence attendue est qu'il n'est pas possible dans ces conditions de synthétiser des revêtements composites.

Pour pouvoir mettre en évidence les conditions dans lesquelles se produit ce dépôt de silice contaminant nous avons réalisé une expérience simple qui consiste à mesurer l'évolution de la puissance RF à fournir pour conserver une autopolarisation fixe en fonction du débit d'HMDSO. Les expériences sont réalisées avec la cible de zinc et sont présentées sur la figure 32. En effet on peut s'attendre à mesurer une modification des caractéristiques électriques de la décharge lorsqu'un film de silice est déposé sur la cible.

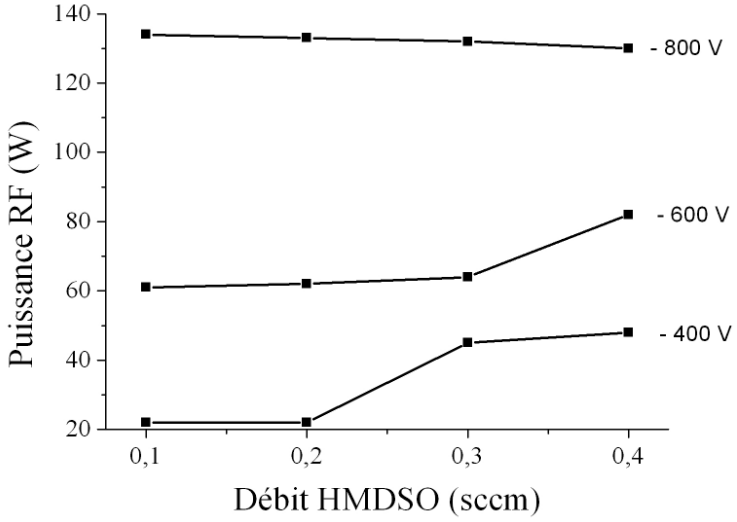


Figure 32 : *Évolution de la puissance RF dissipée en fonction du débit d'HMDSO pour différentes autopolarisations. Cas d'une cible de zinc, pour une distance cible-substrat de 3,8 cm en plasma HMDSO-Oxygène.*

Sur la figure 32 on peut observer que dans les conditions dites standard d'élaborations, c'est-à-dire une autopolarisation de -800 V et un débit d'HMDSO compris entre 0 et 0,4 sccm, il n'est pratiquement pas nécessaire d'effectuer des ajustements sur la puissance RF pour conserver la valeur de l'autopolarisation lorsque le débit d'HMDSO augmente. Ceci laisse supposer que la cible reste exempte de toute contamination par un dépôt de silice. En revanche lorsqu'on travaille à des autopolarisations de –600 V et –400V, on remarque que pour des débits d'HMDSO supérieurs à 0,3 sccm et 0,2 sccm, il est nécessaire d'augmenter la valeur de la puissance RF pour maintenir l'autopolarisation constante. Dans le cas contraire, l'autopolarisation chute et la cible se recouvre d'un dépôt par PECVD qui rend impossible l'introduction de métal dans le revêtement. Pour pouvoir travailler à puissance et autopolarisation constantes il est donc nécessaire de se placer à une autopolarisation suffisamment élevée (en valeur absolue).

En nous plaçant dans les conditions expérimentales standard d'élaboration des revêtements de type Zn-Si-O, nous avons également mesuré, par spectroscopie d'émission optique, l'évolution en fonction du débit d'HMDSO de l'intensité d'émission du zinc (481,1 nm), de l'hydrogène H_α (n=3 → n=2) à 656,6 nm et de CO, transition ($B^1\Sigma$-$A^1\ \Pi$ ($v = 0$, $v' = 3$)) observée à 561,0 nm. Les résultats sont présentés sur la figure 33.

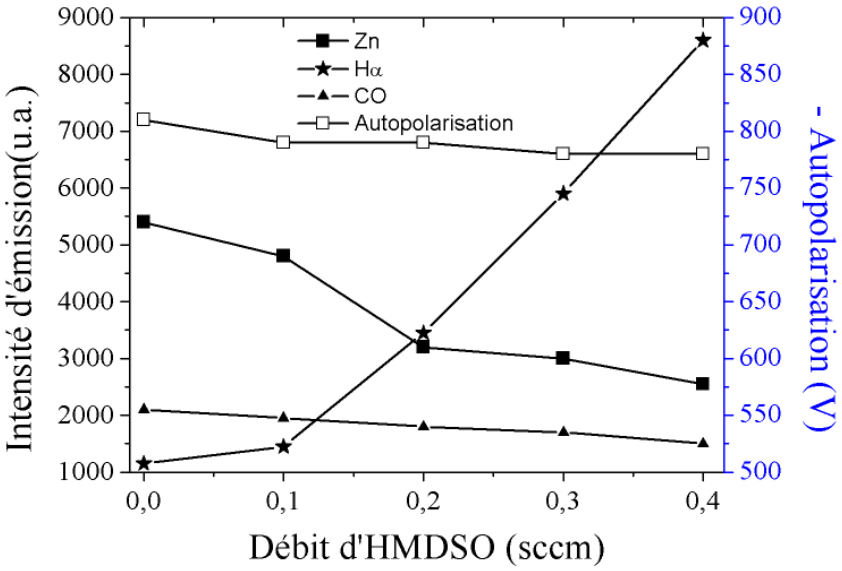


Figure 33 : *Évolution de l'intensité des raies d'émission de H, CO, Zn et de l'autopolarisation en fonction du débit d'HMDSO à puissance RF constante. Distance cible-substrat fixée à 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

Comme évoqué plus tôt, on constate que si la puissance est maintenue constante à une valeur suffisamment élevée, l'autopolarisation de la cible ne diminue que très légèrement lorsque le débit d'HMDSO augmente. On observe en revanche une chute significative de l'intensité d'émission du zinc dans le plasma avec l'élévation du débit d'organométallique. Cependant l'observation de zinc même dans la condition de débit d'HMDSO la plus élevée confirme que la cible n'est pas totalement contaminée et recouverte d'un dépôt de silice. L'évolution de l'intensité de l'hydrogène avec la quantité de monomère est conforme à celle observée par d'autres auteurs sur cette gamme de débit. En effet dans le cas des plasmas O_2/HMDSO on distingue habituellement deux zones correspondant aux fortes et aux faibles dilutions d'HMDSO dans l'oxygène. Dans la partie des fortes dilutions, la molécule d'HMDSO est fortement dissociée et la densité de l'hydrogène atomique croît avec le débit d'HMDSO [Aum00, Ben99, Gou04].

Néanmoins, dans tous les raisonnements précédents nous avons considéré un modèle dans lequel on bascule d'une situation où la cible n'est pas contaminée à une situation où la cible se recouvre de silice, et où la pulvérisation de l'oxyde métallique devient par conséquent impossible. Pourtant il est possible d'envisager aussi que, comme pour le phénomène de contamination d'une cible métallique, le recouvrement de la cible se fasse par des ilôts de

silice. En effet on observe d'après la figure 33 que dans des conditions où un revêtement qui se compose de silice à presque 100% est synthétisé, on observe encore une émission de zinc excité en phase gazeuse non négligeable. De plus les observations des morphologies des revêtements d'oxyde de zinc laissent penser que la rugosité de la cible oxydée est importante, et de ce fait le film mince de silice venant contaminer la cible peut ne pas être totalement couvrant. La conséquence de ceci est qu'il y aurait possibilité dans une certaine gamme de débits d'HMDSO, de pulvériser à la fois la silice et l'oxyde métallique de la cible.

3-6-2 Discussion sur le comportement des vitesses de dépôt

Dans ce paragraphe nous voyons plus en détail le comportement des vitesses de dépôt en fonction des conditions expérimentales.

D'après les remarques effectuées dans le paragraphe précédent, il convient de distinguer trois grandeurs en terme de vitesse de dépôt sur le substrat : la vitesse de dépôt de silice par PECVD V_{SiO2}^{CVD}, la vitesse de dépôt de l'oxyde métallique MO_x du fait de la pulvérisation de la cible V_{MOx}^{PVD} où M =Zn, Ti, et la vitesse de dépôt de silice issue de la pulvérisation de la silice qui s'est déposée sur la cible V_{SiO2}^{PVD}.

A ce stade il semble utile de s'interroger sur l'éventualité d'une contribution au dépôt par évaporation de la cible, en particulier dans le cas des dépôts Zn-Si-O. La température minimale d'évaporation du zinc, c'est-à-dire la température pour laquelle la pression de vapeur est de 10^{-4} torr est de 250°C [Ohr92]. Cependant dans nos conditions de travail la cible est vraisemblablement couverte d'une couche d'oxyde de zinc. Kim et al. ont étudié l'évaporation d'un film de ZnO soumis à un recuit à 800°C. Ils mesurent des vitesses d'évaporation de l'ordre de 1 angström par minute [Kim04b]. Il semble donc justifié de négliger l'effet de l'évaporation de ZnO devant la gravure de la cible par les ions du plasma.

Les figures 12a et 19a montrent à la fois pour les revêtements contenant du zinc et pour ceux contenant du titane un comportement comparable. En effet on peut observer dans un premier temps pour les débits d'HMDSO faibles une vitesse de dépôt relativement faible et constante puis une croissance de la vitesse de dépôt quasiment linéaire.

Dans le domaine de débits d'HMDSO compris entre 0 et 0,4 sccm et pour des autopolarisations en valeurs absolues supérieures ou égales à 800 V, nous avons vu que la cible peut être contaminée. La vitesse de dépôt peut donc être exprimée comme :

$$V_{dépôt} = V_{SiO2}^{CVD} + V_{MOx}^{PVD}$$

Raisonnons maintenant en considérant l'hypothèse (émise dans le paragraphe 3-6-1-2) que la cible est, soit totalement exempte d'un dépôt de silice, soit totalement recouverte d'un dépôt de silice empêchant la pulvérisation de l'oxyde métallique de la cible. Cela implique donc que le terme V_{MOx}^{PVD} ne dépend pas du débit d'HMDSO et est une constante qui peut être déterminée par exemple au point du débit nul d'HMDSO. Le terme V_{SiO2}^{CVD} est quant à lui proportionnel au débit d'HMDSO. L'allure de la vitesse de dépôt globale attendue en fonction du débit d'HMDSO est donc une droite d'ordonnée à l'origine V_{MOx}^{PVD} . Or expérimentalement nous observons que la croissance linéaire de la vitesse de dépôt s'amorce au-delà d'une valeur seuil du débit d'HMDSO d_{seuil} comme schématisé sur la figure 34.

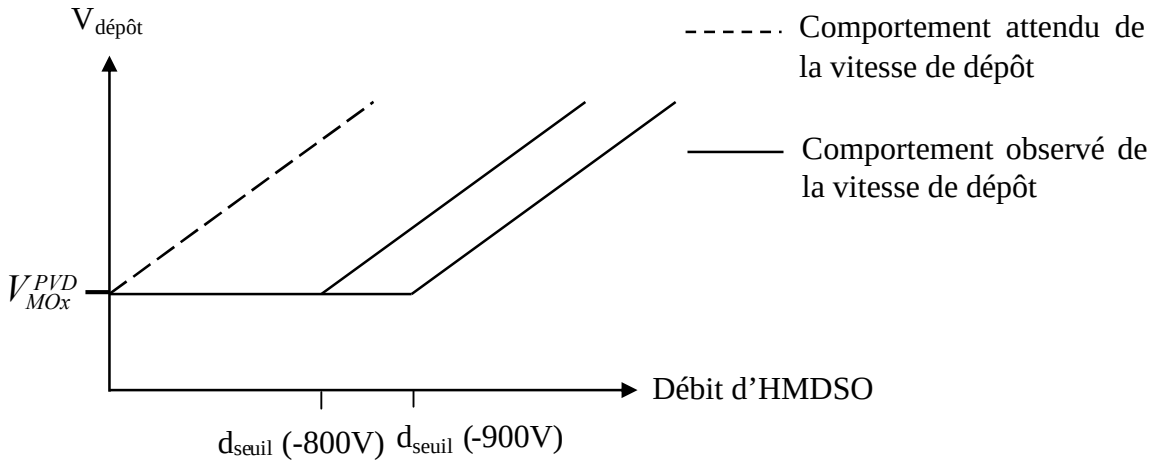


Figure 34 : *Allures des vitesses de dépôts attendues et observées expérimentalement en fonction du débit d'HMDSO.*

D'autre part, les figures 28 et 29 suggèrent que l'augmentation de la valeur de l'autopolarisation de –800 V à –900 V provoque une augmentation de la valeur de d_{seuil}. Ceci laisse penser que le flux d'espèces pulvérisées, qui devient plus important lorsque la polarisation augmente sur la cible, est susceptible de perturber le transport de l'HMDSO à la surface du substrat tant que le flux d'HMDSO est relativement faible. Sur la figure 26 on observe également que pour les revêtements de type Zn-Si-O réalisés en atmosphère HMDSO/Ar/O_2, le débit seuil est décalé vers les faibles débits. Or nous avons observé que les vitesses de dépôt du ZnO en HMDSO-Ar-O_2 sont plus faibles (figure 26), ce qui est cohérent avec le fait que le flux d'espèces pulvérisées arrivant sur le substrat est plus faible également. L'influence du flux d'HMDSO peut être observée sur les photographies des revêtements Ti-Si-O présentées figure 35. La figure 36 montre schématiquement les flux d'espèces en

présence dans l'enceinte de dépôt. Les revêtements ont été élaborés à –800 V et à une distance inter-électrode de 2,2 cm et ont une épaisseur de l'ordre de 1 micromètre. Ils montrent des franges d'interférences dues aux inhomogénéités d'épaisseur. Les revêtements élaborés à débit faible ou nul d'HMDSO (figure 35a-35b-35c) montrent des cercles concentriques. L'apparence de ces franges se modifie à partir d'un débit supérieur à 0,10 sccm (figure 35d) ce qui rejoint l'observation faite pour la valeur seuil de débit qui peut être relevée d'après la figure 19a.

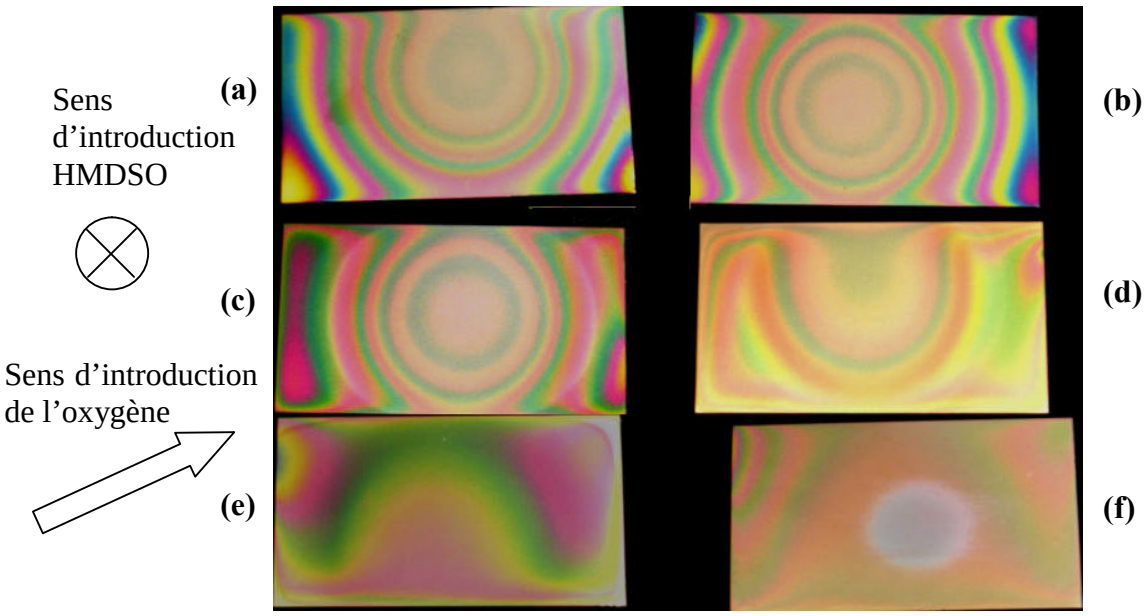
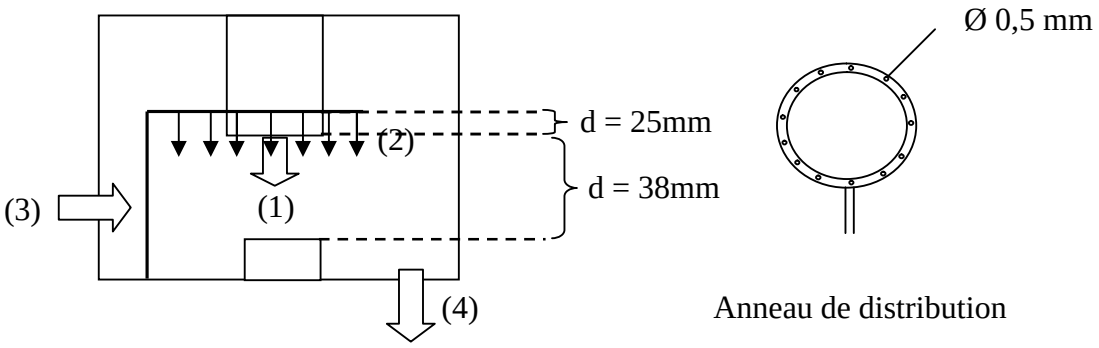


Figure 35 : *Visualisation par le biais des franges d'interférences sur les revêtements de type Ti-Si-O, de l'effet supposé du flux d'HMDSO sur le flux d'espèces issues de la cible pulvérisée. Les dépôts ont été synthétisés pour des débits d'HMDSO respectivement de : (a) 0 sccm, (b) 0,05 sccm, (c) 0,10 sccm, (d) 0,15 sccm, (e) 0,20 sccm, (f) 0,25 sccm. Distance cible-substrat fixée à 2,2 cm, plasma HMDSO-O_2, autopolarisation fixée à –800 V.*



(1) flux d'espèces pulvérisées
(2) HMDSO
(3) argon, oxygène
(4) pompage primaire

Anneau de distribution d'HMDSO : détail vue de dessous

Figure 36 : *Vue schématique des flux d'espèces gazeuses dans l'enceinte d'élaboration.*

Ce phénomène de perturbation du flux de précurseur par le flux PVD est en partie lié à la géométrie choisie pour assurer l'injection de l'HMDSO comme montré sur la figure 36.
Les données expérimentales des figures 19 et 20 sur les vitesses de dépôt permettent de quantifier le terme V_{MOx}^{PVD} de la relation (1) dont les valeurs sont données dans le tableau 3.

Tableau 3 : *Valeurs des vitesses de dépôts par pulvérisation pour les oxydes de zinc et de titane aux distances inter-électrodes de 2,2 cm et 3,8 cm (terme V^{PVD}_{Mox}). Données recueillies d'après les figures 19 et 20.*

V^{PVD}_{MOx}	2,2 cm	3,8 cm
M = Zn	1000 $nm.h^{-1}$	330 $nm.h^{-1}$
M = Ti	150 $nm.h^{-1}$	50 $nm.h^{-1}$

A partir de là on peut décrire la vitesse de dépôt en fonction du débit d'HMDSO de la manière suivante :

- <u>pour les dépôts Ti-Si-O</u>

$$V_{dépôt}^{Ti-Si-O} = V_{TiOx}^{PVD} + V_{SiOx}^{CVD} = V_{TiOx}^{PVD} + (d_{HMDSO} - d_{seuil}) \times k \qquad \forall\, d_{HMDSO} \rangle d_{seuil} \qquad (2)$$

où k est le coefficient directeur de la droite extrapolée pour la zone de croissance des vitesses de dépôts, soit encore en remplaçant les termes par leurs valeurs :

- pour la distance inter-électrode de 2,2 cm

$$V_{dépôt}^{Ti-Si-O} = 150 + (d_{HMDSO} - 0,1) \times 3000 \qquad \forall\ d_{HMDSO} \rangle 0,1 \qquad (3)$$

- pour la distance inter-électrode de 3,8 cm

$$V_{dépôt}^{Ti-Si-O} = 50 + (d_{HMDSO} - 0,1) \times 3000 \qquad \forall\ d_{HMDSO} \rangle 0,1 \qquad (4)$$

- pour les dépôts Zn-Si-O

$$V_{dépôt}^{Zni-Si-O} = V_{ZnOx}^{PVD} + V_{SiOx}^{CVD} = V_{ZnOx}^{PVD} + (d_{HMDSO} - d_{seuil}) \times k' \qquad \forall d_{HMDSO} \rangle d_{seuil} \qquad (5)$$

où k' est le coefficient directeur de la droite extrapolée pour la zone de croissance des vitesses soit encore en remplaçant les termes par leurs valeurs :

- pour la distance inter-électrode de 3,8 cm

$$V_{dépôt}^{Zn-Si-O} = 330 + (d_{HMDSO} - 0,2) \times 3000 \qquad \forall\ d_{HMDSO} \rangle 0,2 \qquad (6)$$

On peut remarquer que les pentes des courbes de vitesse de dépôt pour les débits supérieurs à d_{seuil} semblent être équivalentes (égales à 3000 $nm.h^{-1}.sccm^{-1}$ environ), d'une part pour les dépôts Ti-Si-O et Zn-Si-O et d'autre part pour les distances inter-électrodes de 2,2 cm et 3,8 cm. Ceci indique donc que la vitesse de dépôt de la silice par PECVD ne semble pas être dépendante de la distance inter-électrode.

Ces relations sont valables dans le domaine où la cible n'est pas contaminée par un dépôt de silice. Lorsque, pour les débits d'HMDSO importants, la cible se recouvre d'un dépôt de silice, alors le terme V_{MOx}^{PVD} devient nul et il faut prendre en compte le terme V_{SiOx}^{PVD} qui correspond à la pulvérisation de la silice déposée sur la cible par PECVD. Ce terme n'est pas accessible directement à partir des mesures de vitesses de dépôt car le dépôt sur le substrat se fait simultanément par pulvérisation et par PECVD. Une manière d'obtenir

expérimentalement cette vitesse est de laisser volontairement la cible de zinc (ou de titane) être contaminée par un dépôt de silice, puis de pulvériser ce dépôt. On peut également le déterminer par extrapolation. Il faut pour cela s'appuyer sur les courbes de composition des revêtements.

En effet si on se place à débit d'HMDSO suffisamment élevé pour que le rapport R soit égal à 0 et que le revêtement ne contienne plus de métal, alors la vitesse de dépôt peut s'exprimer comme :

$$V_{dépôt} = V_{SiO2}^{CVD} + V_{SiO2}^{PVD} \qquad (7)$$

Les courbes de composition montrent que pour le zinc, à un débit de 0,4 sccm d'HMDSO, on obtient un revêtement uniquement composé de silice. La relation (7) doit donc être vérifiée pour ce débit d'HMDSO. D'après la figure 20 pour le zinc, à 2,2 cm on mesure une vitesse globale de dépôt de 1100 nm.h^{-1} environ. Or d'après la relation (6) la valeur de la vitesse de dépôt de silice par PECVD est de :

$$V_{SiO2}^{CVD} = (0{,}4 - 0{,}2) \times 3000 = 600 nm.h^{-1}$$

D'après la relation (7) la vitesse de dépôt par pulvérisation de la silice à 2,2 cm est donc d'environ 500 nm.h^{-1}.

D'une manière plus générale nous pouvons donc écrire que la vitesse de dépôt s'exprime par la relation :

$$V_{dépôt} = V_{PVD} + V_{SiO2}^{CVD} \quad (8)$$

où $V^{PVD} = V_{ZnO}^{PVD}$ si la cible n'est pas contaminée par la silice

$V_{PVD} = V_{SiO2}^{PVD}$ si la cible est contaminée par la silice, autrement dit si $V_{SiO2}^{CVD} \geq V_{SiO2}^{PVD}$

De plus nous constatons qu'à distance inter-électrode fixée l'ordre des vitesses de pulvérisation est le suivant : $V_{TiO2}^{PVD} < V_{SiO2}^{PVD} < V_{ZnO}^{PVD}$.

Il est possible d'après ces relations de décrire l'évolution des vitesses de dépôt dans l'oxygène pour les distances inter-électrodes de 3,8 cm et 2,2 cm.

Tableau 4 : *Évolution des vitesses de dépôt exprimées en $nm.h^{-1}$ en fonction du débit d'HMDSO (sccm) d'après la relation (8) appliquée aux revêtements Zn-Si-O élaborés pour une distance inter-électrode de 3,8 cm en plasma HMDSO-O_2.*

d_{HMDSO}	V^{CVD}_{SiO2}	V^{PVD}_{ZnO}	V^{PVD}_{SiO2}	$V_{dépôt}$
0	0	330	0	**330**
0,10	0	330	0	**330**
0,20	0	330	0	**330**
0,25	150	330	0	**480**
0,30	300	330	0	**630**
0,40	600	0	170	**770**

Tableau 5 : *Évolution des vitesses de dépôt exprimées en $nm.h^{-1}$ en fonction du débit d'HMDSO (sccm) d'après la relation (8) appliquée aux revêtements Zn-Si-O élaborés pour une distance inter-électrode de 2,2 cm en plasma HMDSO-O_2.*

d_{HMDSO}	V^{CVD}_{SiO2}	V^{PVD}_{ZnO}	V^{PVD}_{SiO2}	$V_{dépôt}$
0	0	1000	0	**1000**
0,1	0	1000	0	**1000**
0,2	0	1000	0	**1000**
0,3	300	1000	0	**1300**
0,4	600	0	500	**1100**

Les tableaux 4 et 5 rassemblent les valeurs attendues pour les vitesses de dépôt d'après les relations précédemment établies pour les distances cible-substrat de 3,8 cm et 2,2 cm. La vitesse de dépôt de silice par pulvérisation (Tableau 3) est déterminée sur l'hypothèse que, comme pour l'oxyde de zinc, elle est trois fois moins élevée à une distance cible-substrat de 3,8 cm qu'à 2,2 cm.

Ainsi notons d_c le *débit de contamination* d'HMDSO pour lequel se produit la contamination de la cible qui annule la contribution d'une vitesse de dépôt par PVD de ZnO ou TiO_2.

Si lorsque d = d_c la relation $V_{MOx}^{PVD} \geq V_{SiO2}^{PECVD} + V_{SiO2}^{PVD}$ est vérifiée alors la courbe des vitesses de dépôt passe par un maximum pour d = d_c et au-delà on observe une diminution de la vitesse de dépôt globale qui conserve une valeur inférieure à $V_{d=dc}$ tant que le débit d'HMDSO ne permet pas d'avoir une valeur de dépôt par PECVD qui compense la suppression de V_{MOx}^{PVD} .

C'est ce qui se produit pour les élaborations à distance inter-électrode faibles pour les dépôts Zn-Si-O qui mènent à des vitesses de dépôt de ZnO élevées. En revanche pour les élaborations à distance inter-électrode plus élevée, on observe une croissance continue de la vitesse de dépôt. Les évolutions des vitesses de dépôts prévues par les relations établies précédemment sont comparées aux vitesses de dépôt mesurées expérimentalement et présentées sur la figure 37. La valeur seuil de débit d'HMDSO appliquée dans le modèle est 0,2 sccm.

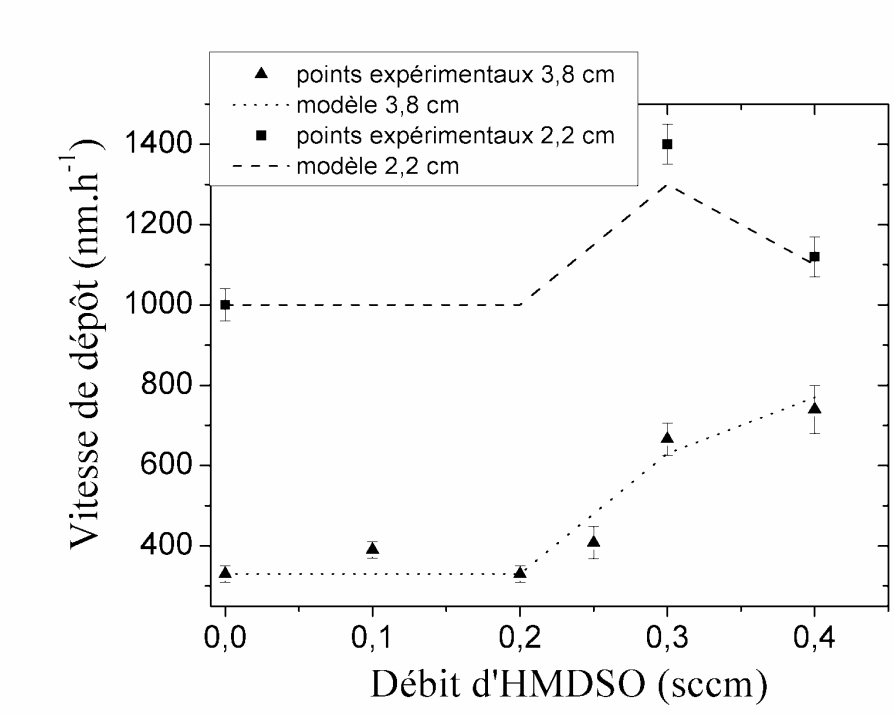


Figure 37 : *Comparaison des vitesses de dépôt mesurées et des vitesses de dépôt attendues d'après le modèle en fonction du débit d'HMDSO et de la distance cible-substrat pour les revêtements Zn-Si-O.*

Appliquons maintenant le même raisonnement aux dépôts de type Ti-Si-O. Les relations (3) et (4) nous permettent de calculer les vitesses de dépôt globales attendues. Celles-ci sont présentées dans les tableaux 6 et 7. Dans le cas des revêtements Ti-Si-O, aux deux distances inter-électrodes testées, étant donné que $V_{TiO2}^{PVD} < V_{SiO2}^{PVD}$, on doit s'attendre à observer une croissance continue de la vitesse de dépôt. Les valeurs calculées d'après le modèle sont présentées en comparaison aux valeurs expérimentales sur la figure 38.

Tableau 6 : *Évolution des vitesses de dépôt exprimées en $nm.h^{-1}$ en fonction du débit d'HMDSO (sccm) d'après la relation (3) appliquée aux revêtements Ti-Si-O élaborés pour une distance inter-électrode de 3,8 cm.*

d_{HMDSO} (sccm)	V^{CVD}_{SiO2}	V^{PVD}_{TiO2}	V^{PVD}_{SiO2}	Vdépôt
0	0	50	0	**50**
0,05	0	50	0	**50**
0,1	0	50	0	**50**
0,15	150	50	0	**200**
0,2	300	50	0	**350**
0,25	450	50	0	**500**

Tableau 7 : *Évolution des vitesses de dépôt exprimées en $nm.h^{-1}$ en fonction du débit d'HMDSO (sccm) d'après la relation (4) appliquée aux revêtements Ti-Si-O élaborés pour une distance inter-électrode de 2,2 cm.*

d_{HMDSO} (sccm)	V^{CVD}_{SiO2}	$V^{PVDTiO2}$	V^{PVD}_{SiO2}	Vdépôt
0	0	150	0	**150**
0,05	0	150	0	**150**
0,1	0	150	0	**150**
0,15	150	150	0	**300**
0,2	300	150	0	**450**
0,25	450	150	0	**600**

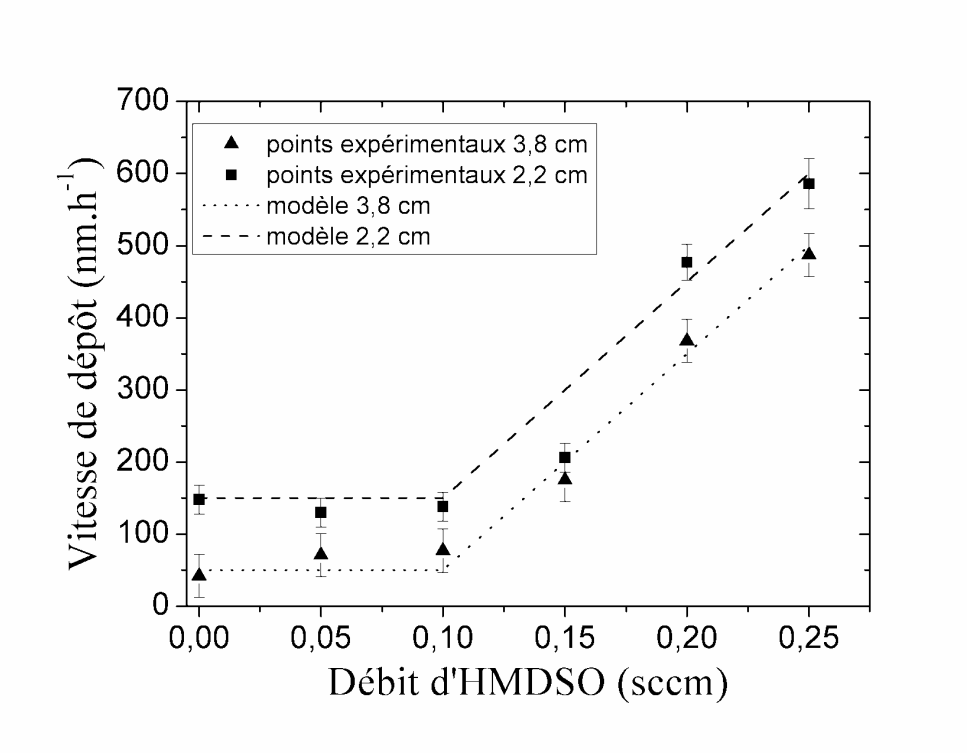


Figure 38 : *Comparaison des vitesses de dépôt mesurées et des vitesses de dépôt attendues d'après le modèle en fonction du débit d'HMDSO et de la distance cible-substrat pour les revêtements Ti-Si-O.*

Nous devons cependant constater qu'il n'y a pas une correspondance exacte entre les courbes décrivant l'évolution de la composition des revêtements et les courbes de vitesses de dépôt, notamment dans le cas des revêtements Zn-Si-O dans la zone de débit d'HMDSO proche du débit seuil. En effet si on compare les figures 20(a) et 37, on peut constater qu'entre 0,15 sccm et 0,20 sccm d'HMDSO, le revêtement contient du silicium, autrement dit que le dépôt de silice par PECVD se produit. Cependant nous considérons dans le modèle que le débit seuil d'HMDSO a une valeur de 0,20 sccm, c'est à dire que le dépôt de silice par PECVD ne se produit pas en dessous de ce seuil. Le désaccord entre la composition du revêtement et le modèle décrivant les vitesses de dépôt est donc dû à une incertitude sur la valeur exacte du débit seuil, en raison de l'approche binaire qui a été adoptée, sans doute pas assez précise dans cette zone, considérant que sous le débit seuil d'HMDSO, aucun dépôt de silice n'est réalisé.

Cependant on observe également que les hypothèses réalisées pour décrire l'évolution de la vitesse de dépôt sont en bon accord avec les mesures expérimentales, y compris dans la zone de débit seuil. Ceci est certainement dû au fait que pour l'introduction de quelques pourcents de silicium dans le revêtement, une densification du film mince se produit. Ceci a été mis en évidence sur l'observation des morphologies des films (figure 14). De ce fait l'épaisseur du

revêtement reste constante alors que sa composition change, et la vitesse de dépôt mesurée est de même constante.

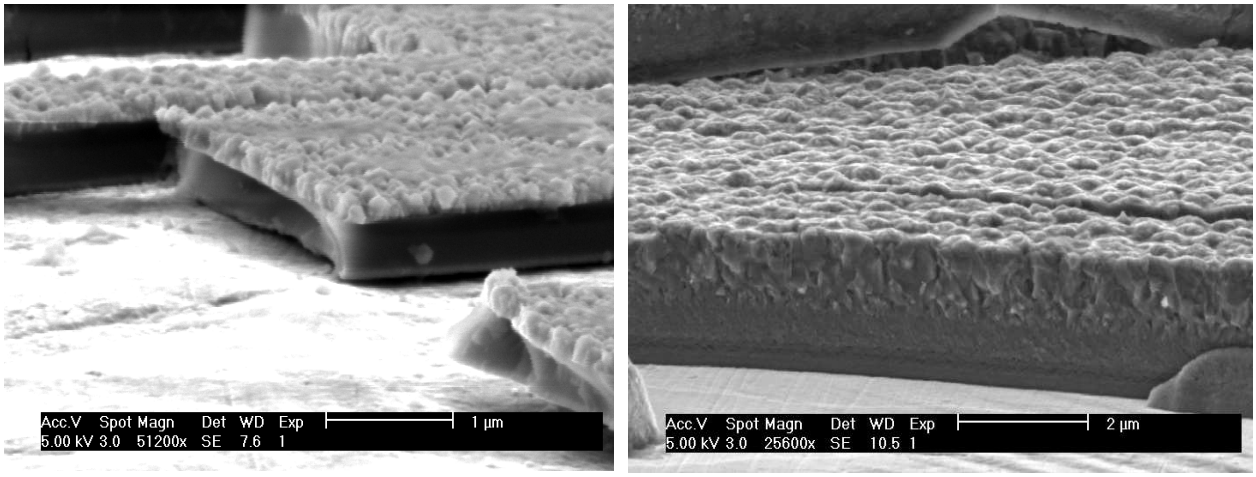
4 - Possibilité d'élaboration de films multicouches

Dans la partie bibliographique sur les procédés combinés, il a été évoqué la possibilité, à partir d'un tel dispositif d'élaborer des revêtements multicouches. Dans ce paragraphe sont présentés des essais simples permettant de réaliser des revêtements bicouches ou à gradient de propriétés basés sur le système Zn-Si-O. En effet en tenant compte des données obtenues dans l'étude paramétrique sur l'évolution des compositions des revêtements en fonction du débit d'HMDSO, il est possible de réaliser des films minces dont la composition évolue selon l'épaisseur en agissant sur ce seul paramètre.

Les deux exemples présentés ci-dessous montrent un dépôt constitué d'une couche de silice sur laquelle est déposée une couche d'oxyde de zinc. On reconnaît les deux structures caractéristiques, denses pour SiO_2 et colonnaire pour ZnO sur l'image en microscopie électronique (figure 39a). Pour obtenir ce type de revêtement, le procédé est placé dans des conditions initiales ne permettant pas l'introduction d'oxyde de zinc (débit d'HMDSO élevé) puis après un temps choisi, l'alimentation en précurseur organométallique est coupée pour laisser le dispositif fonctionner en pulvérisation cathodique seule. On peut comprendre que le revêtement basé sur la superposition de deux couches puisse présenter certains désavantages au niveau de l'adhérence entre sous-couches en raison de la nature différente des oxydes.

Une autre solution consiste donc à faire évoluer la composition du revêtement de manière progressive par modification par palier du débit d'HMDSO. Dans ce cas le revêtement est alors globalement composé, en allant du substrat vers la surface, d'une couche de silice puis de dépôts composites Zn-Si-O et enfin d'une couche d'oxyde de zinc (figure 39b).

Les courbes de composition tracées en fonction du débit d'HMDSO (figure 25) montrent qu'il est possible à partir d'un tel procédé d'obtenir un revêtement dont on peut contrôler la nature chimique selon l'épaisseur à partir du moment où on est capable d'ajuster de manière précise et reproductible le débit d'HMDSO.



(a) (b)

Figure 39 : *Élaboration de revêtements bicouches (a) et à gradient de propriétés (b).*

5 - Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le dispositif expérimental de dépôt des films minces composites de type Zn-Si-O et Ti-Si-O. Les analyses par EDS ont montré la possibilité de synthétiser des films dont la composition s'échelonne de l'oxyde métallique ZnO_x ou TiO_x à un film de silice. Cette évolution peut être provoquée en agissant sur les paramètres expérimentaux tels que le débit d'HMDSO, la distance cible-substrat, l'autopolarisation et le mélange plasmagène, permettant d'obtenir une gamme de compositions étendue.

L'évolution d'un mode de dépôt de pulvérisation à un mode de dépôt par PECVD s'accompagne d'une évolution dans les vitesses globales de croissance des revêtements. Ainsi, le basculement du procédé d'un mode PVD dominant à un mode PECVD s'accompagne de l'augmentation des vitesses de dépôts globales des revêtements.

A débit nul ou faible d'HMDSO la vitesse de dépôt correspond à celle de l'oxyde métallique ZnO ou TiO_2 par pulvérisation réactive. La vitesse de dépôt ne croît pas linéairement dès l'introduction de l'HMDSO mais à partir d'une certaine valeur seuil du débit. D'autre part la vitesse de dépôt de silice par PECVD semble être indépendante de la distance inter-électrode. Il peut se produire alors deux types de comportement en fonction de la distance cible-substrat et du matériau:

- pour les revêtements Zn-Si-O, à distance courte, il se produit une diminution de la vitesse de dépôt lorsque le débit de contamination d_c pour lequel la cible est contaminée est atteint. En revanche à distance inter-électrode plus élevée on observe une croissance continue pour la vitesse de dépôt globale

- pour les revêtements Ti-Si-O, la vitesse de dépôt croît de manière continue en fonction du débit d'HMDSO car la vitesse de dépôt par pulvérisation de la silice est toujours supérieure à celle du TiO_2.

Ces interprétations sont basées sur l'approximation faite que la cible passe d'un état non contaminé par la silice à un état totalement contaminé pour un débit critique d'HMDSO d_c, ce qui est une description assez simpliste. Néanmoins ce modèle décrit bien les allures observées expérimentalement.

Les observations en microscopie électronique à balayage montrent que l'introduction de silice dans les films d'oxyde métallique, même dans une proportion faible, de l'ordre de quelques pourcents, induisent une évolution d'une morphologie colonnaire à une structure plus dense. La modification du mélange gazeux par introduction d'argon en substitution de l'oxygène provoque une chute de puissance RF à autopolarisation constante, ce qui conduit à une pulvérisation moins efficace de la cible. On observe par conséquent un basculement vers la synthèse de revêtements de silice pour des débits d'organométalliques plus faibles que lorsque les élaborations ont lieu en atmosphère d'oxygène.

Cette première partie a permis de déterminer les conditions nécessaires à la synthèse de revêtements de composition et de morphologies choisies, et de comprendre les principaux mécanismes gouvernant la formation d'un revêtement composite. Dans un second temps, nous allons effectuer une caractérisation plus fine des matériaux élaborés et révéler l'existence de phénomènes transitoires plus complexes sur les cibles.

Chapitre III

Caractérisation des revêtements Zn-Si-O et Ti-Si-O

1 - Introduction

Ce chapitre est centré sur la caractérisation des revêtements de type Zn-Si-O et Ti-Si-O élaborés par le procédé combinant pulvérisation cathodique et PECVD décrit dans le chapitre précédent. Les revêtements sont composés de deux types d'oxyde en proportion variable et dont la composition s'échelonne de ZnO_x (TiO_x) à SiO_x, selon les conditions d'élaboration. Les observations préliminaires ont montré que la modification, même légère, de la composition chimique du revêtement par introduction d'oxyde de silicium conduisait à un changement de morphologie significatif. Nous sommes donc amenés à nous interroger sur l'évolution de la structure cristallographique des revêtements en fonction de leur composition, ce qui sera abordé par diffraction des rayons X en incidence faible. La composition des revêtements a déjà été évaluée de manière globale par dispersion en énergie des rayons X. Dans ce chapitre nous décrirons l'évolution de la concentration atomique des éléments en fonction de l'épaisseur à l'aide de la spectrométrie de masse des neutres secondaires. Cela permettra d'apporter une information sur la répartition des éléments dans les revêtements et d'évaluer la stabilité du procédé et de ses composantes de dépôt l'une par rapport à l'autre au cours du temps.

La synthèse de mélange d'oxydes réalisée par des voies d'élaboration alternatives telles que le sol-gel par exemple montre qu'il peut exister des liaisons chimiques entre les oxydes de natures différentes, mettant en jeu un partage de l'oxygène entre les deux éléments métalliques. La présence de ces liaisons sera recherchée ici par spectroscopie vibrationnelle en réalisant des mesures de spectroscopie Raman et de spectroscopie infrarouge en réflexion. L'objectif n'est cependant pas ici de pouvoir décrire l'arrangement des structures atomiques avec précision mais de pouvoir expliquer des différences de comportements macroscopiques qui seront décrits dans la dernière partie de ce travail.

2 - Analyses par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X sont réalisées sur un diffractomètre INEL à détecteur courbe. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cobalt à une longueur d'onde λ = 1,78897 Å. Le dispositif est adapté pour travailler avec un angle de faisceau incident faible qui sera fixé pour l'ensemble de nos caractérisations à 4°. La profondeur de pénétration des rayons X est telle que l'épaisseur sondée est de l'ordre de 5 micromètres environ, ce qui explique la présence des pics de diffraction caractéristiques du substrat en acier sur les diffractogrammes.

2-1 Revêtements de type Zn-Si-O

2-1-1 Diffractogrammes

Nous présentons dans ce paragraphe les diffractogrammes obtenus pour les revêtements de type Zn-Si-O en fonction des conditions expérimentales testées : le débit d'HMDSO (la valeur de R), la distance cible-substrat, la composition du mélange plasmagène. L'oxyde de zinc cristallise dans un réseau hexagonal compact selon la structure wurtzite. Celle-ci peut être décrite comme une maille hexagonale d'atomes d'oxygène dans laquelle la moitié des sites tétraédriques sont occupés par des atomes de zinc. Les orientations cristallines sont déterminées à l'aide de la fiche JCPDS n° 036-1451.

- conditions standard d'élaboration

Les diffractogrammes des revêtements élaborés dans les conditions dites standard, soit une distance cible-substrat de 3,8 cm, une autopolarisation de -800 V et un mélange plasmagène HMDSO/O_2 sont représentés sur la figure 40 en fonction du rapport R. Nous rappelons que le rapport R = 1 correspond à une élaboration par pulvérisation cathodique de la cible de zinc en atmosphère d'oxygène.

On peut constater que l'oxyde de zinc est cristallisé excepté pour la composition correspondant au rapport R = 0,06. Dans ce cas, on peut en revanche distinguer une bande large centrée autour d'un angle 2 théta de 27° correspondant à la silice. Pour les autres spectres montrant les compositions allant de R = 1 à R = 0,35 on peut identifier plusieurs pics de diffraction caractéristiques du ZnO parmi lesquels les pics $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$ montrent les

intensités relatives les plus importantes. L'intensité des pics de diffraction relatifs à l'oxyde de zinc diminue avec la valeur de R

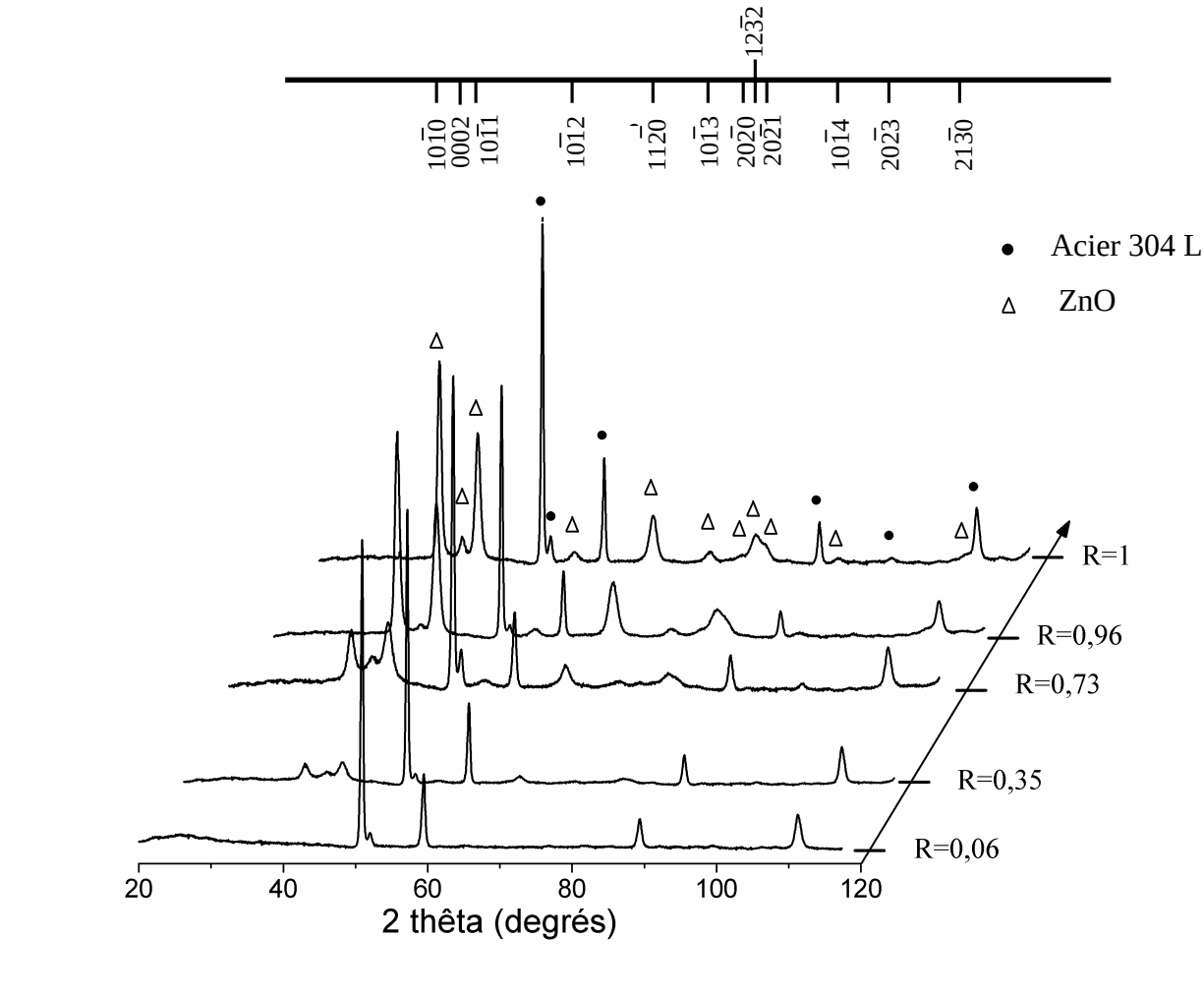


Figure 40 : *Spectres de diffraction des rayons X des revêtements de type Zn-Si-O en fonction du rapport R.. Distance cible-substrat fixée 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

Les positions des pics de diffraction $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$ ainsi que les valeurs de leur largeur à mi-hauteur ΔL sont rassemblées dans le tableau 8. La mesure n'est pas effectuée sur le pic (0002) qui présente une intensité trop faible. On peut observer un élargissement des pics avec la diminution de R. Cet élargissement peut être attribué à une déformation de la maille cristallographique de l'oxyde de zinc due à l'introduction de silice dans le revêtement.

Tableau 8 : *Positions et largeurs à mi-hauteur (ΔL) des pics de diffraction* $(10\bar{1}0)$ *et* $(10\bar{1}1)$ *pour les revêtements Zn-Si-O élaborés dans l'oxygène à une distance cible-substrat de 3,8 cm, en fonction du rapport R.*

R	pic de diffraction	ΔL (degré)	2 thêta (degrés)
1	$(10\bar{1}0)$	0,72	36,6
	$(10\bar{1}1)$	0,74	41,9
0,96	$(10\bar{1}0)$	0,54	36,5
	$(10\bar{1}1)$	0,71	41,8
0,73	$(10\bar{1}0)$	1,11	36,8
	$(10\bar{1}1)$	1,42	41,9
0,35	$(10\bar{1}0)$	1,12	36,8
	$(10\bar{1}1)$	1,33	41,8

- Élaborations à courte distance cible-substrat

Les spectres de diffraction des rayons X des revêtements élaborés à une distance cible-substrat de 2,2 cm sont présentés sur la figure 41. Les positions des trois pics les plus intenses ainsi que leur largeur à mi-hauteur sont indiquées dans le tableau 9.

Les diffractogrammes des revêtements montrent, comme pour les revêtements élaborés à 3,8 cm, des orientations multiples. Cependant on peut observer un changement significatif dans l'intensité du pic (0002) lorsqu'une faible modification du rapport R intervient. La largeur à mi-hauteur mesurée pour ces trois pics augmente globalement avec la présence de silice dans le revêtement. Pour la faible valeur du rapport R analysée, aucun pic de diffraction n'est détecté suggérant que le revêtement est amorphe.

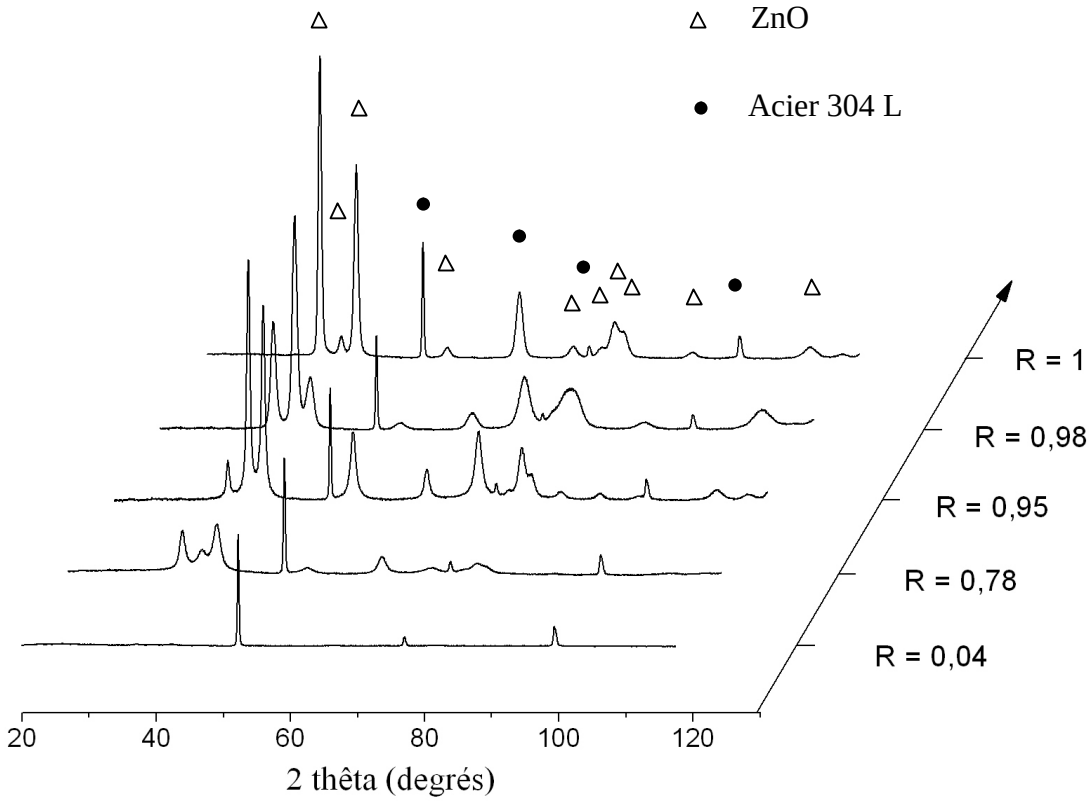


Figure 41 : *Comparaison des spectres de diffraction des rayons X des revêtements élaborés à une distance cible-substrat de 2,2 cm en fonction du rapport R, en plasma HMDSO-Oxygène.*

Tableau 9 : *Positions et largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction* (0002), $(10\bar{1}0)$ *et* $(10\bar{1}1)$ *pour les revêtements de type Zn-Si-O élaborés dans l'oxygène à une distance cible-substrat de 2,2 cm.*

R	$(10\bar{1}0)$		(0002)		$(10\bar{1}1)$	
	2 thêta	ΔL	2 thêta	ΔL	2 thêta	ΔL
1	36,9	0,56	40,1	0,74	42,3	0,69
0,99	36,9	0,96	40,1	0,83	42,4	1,39
0,96	37,0	0,66	40,1	0,59	42,2	0,66
0,78	37,1	0,96	40,1	1,71	42,2	1,38

- Élaborations en atmosphère Ar/O_2/HMDSO

La figure 42 montre les résultats des analyses pour les revêtements élaborés en atmosphère Ar/O_2/HMDSO. De même que pour les conditions expérimentales précédentes, plusieurs orientations cristallines sont observées pour R = 1 et R = 0,53, tandis que le dépôt est

amorphe quand R = 0,1. Les largeurs à mi-hauteur des pics $(10\bar{1}0)$et $(10\bar{1}0)$ évoluent respectivement de 0,66° à 1,34° et de 0,87° à 1,23° lorsque R diminue de 1 à 0,53 et sont comparables aux valeurs relevées pour les revêtements élaborés en atmosphère O_2 / HMDSO.

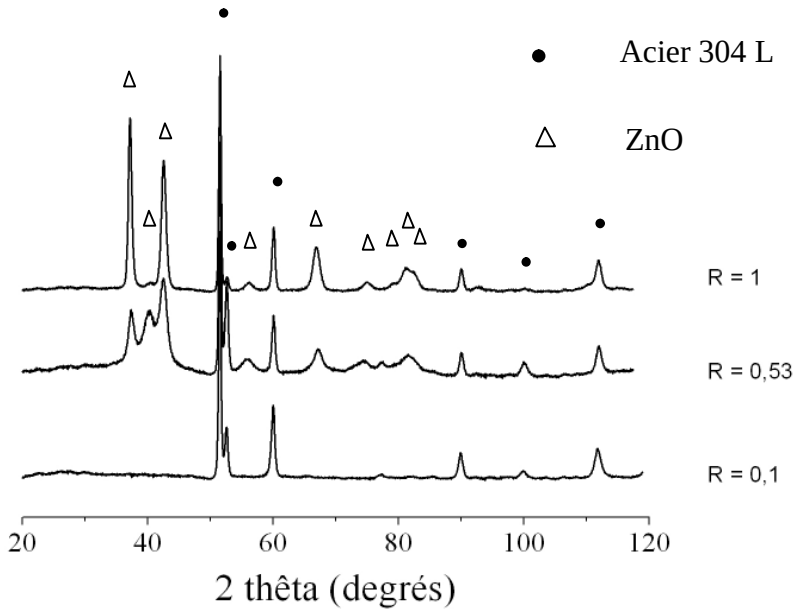


Figure 42 : *Comparaison des spectres de diffraction des rayons X des revêtements élaborés en atmosphère HMDSO-Ar-O_2 en fonction de R. Distance cible-substrat fixée à 3,8 cm.*

2-1-2 Discussion sur les résultats de DRX

La synthèse de film mince d'oxyde de zinc par pulvérisation cathodique a été étudiée dans de nombreux travaux en particulier dans les domaines de l'optique et l'optoélectronique afin d'établir les conditions permettant d'obtenir des films texturés selon l'axe (0002). Il apparaît que dans la plupart des études, les films élaborés par pulvérisation cathodique présentent à la base une orientation largement prédominante suivant l'axe (0002), aussi bien en pulvérisation radiofréquence à partir d'une cible de ZnO [Kim04, Chu03] qu'en pulvérisation DC réactive à partir d'une cible de zinc [Li04]. Il convient de distinguer deux phénomènes : la largeur plus ou moins importante des pics de diffraction, et la présence d'une ou plusieurs orientations cristallines.

L'élargissement des pics de diffraction traduit l'amorphisation du matériau ou la diminution de la taille des grains cristallisés. Divers travaux ont montré que ce phénomène pouvait être liée à une faible pression partielle d'oxygène dans le plasma, qui conduit à l'obtention d'un

film non stoechiométrique [Ell00, Li04]. D'autre part une forte pression partielle d'oxygène semble conduire à des défauts de cristallinité du fait du bombardement du revêtement en cours de croissance induisant des contraintes [Sri89]. La comparaison des échantillons de composition R=1 élaborés dans les différentes conditions expérimentales ne semble pas montrer qu'un élargissement des pics se produit lorsque la pression partielle d'oxygène varie (figure 40 et figure 42). En revanche l'introduction de silice dans les revêtements provoque cet élargissement.

Le second point concerne la présence d'orientations multiples dans nos revêtements. Un certain nombre de phénomènes liés aux conditions expérimentales peuvent conduire à la présence de ces orientations. Parmi ces phénomènes, l'effet de la température, la présence de contraintes et l'effet de la pression sont susceptibles d'intervenir dans nos élaborations.

Considérons tout d'abord l'effet de la température sur l'orientation cristallographique de l'oxyde de zinc. Nous rappelons que le substrat n'est pas régulé en température lors des élaborations. La température peut s'élever du fait de l'augmentation de la puissance dissipée dans le plasma et du bombardement énergétique de la surface de l'échantillon par des ions et neutres. L'augmentation de la température du substrat permet de faciliter le mouvement des atomes pulvérisés à sa surface vers des sites énergétiquement stables et de conduire à une cristallisation préférentielle selon la direction (0002). Chaabouni et al. estiment qu'au-delà de 400°C l'oxyde de zinc sera systématiquement orienté préférentiellement suivant l'axe c [Cha04].
Les élaborations effectuées ici montrent que la variation de température sur une gamme de 130 à 150°C ne favorise pas la prédominance de l'orientation (0002). En effet de multiples orientations sont observées aussi bien dans les échantillons élaborés dans le mélange argon-oxygène à 3,8 cm (figure 42), où la température relevée est la moins élevée, que dans les revêtements élaborés dans l'oxygène à 2,2 cm pour lesquels les températures sont les plus élevées (figure 41). Ceci correspond à une gamme de températures comprises entre 150°C et 300°C environ.

Un second phénomène pouvant influencer l'orientation cristalline est la présence de contraintes. Les contraintes dans les revêtements peuvent avoir ici principalement deux origines : le bombardement de la surface par des espèces énergétiques et l'introduction de silice dans le film. Les spectres de diffraction des échantillons de composition R=1 montrent cependant que sans silice les multiples orientations sont également présentes. D'autre part

comme évoqué précédemment, en supposant qu'une atmosphère riche en oxygène conduit à un bombardement plus important, on pourrait attendre que les revêtements élaborés dans le mélange argon-oxygène conduise à une synthèse de films présentant une orientation prédominante suivant la direction (0002), ce qui n'est pas le cas. Il est donc peu vraisemblable que ce bombardement et l'introduction de silice soient seuls responsables des orientations observées.

Le troisième phénomène concerne les conditions de pression totale sous lesquelles sont réalisées les élaborations. En effet la pression de travail fixée dans nos élaborations est environ un ordre de grandeur plus élevée que dans la majorité des travaux cités. Ainsi il a été observé que l'augmentation de la pression totale conduit à l'apparition des orientations $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$ [Mit01]. Il est également possible d'obtenir des films texturés suivant l'orientation $(10\bar{1}1)$ en travaillant à haute pression [Min92]. En travaillant à pression élevée, les espèces atteignent la surface du substrat avec une énergie plus faible, ce qui peut conduire à des défauts de cristallinité et à l'apparition des orientations observées. C'est probablement ce phénomène qui est prédominant dans notre cas pour expliquer les différences observées avec les synthèses de ZnO réalisées par pulvérisation sous vide secondaire.

2-2 Revêtements de type Ti-Si-O

Dans ce paragraphe sont présentées les analyses en DRX de deux séries de revêtements de type Ti-Si-O. La première concerne des échantillons qui seront caractérisés par spectroscopie Raman dans la suite du chapitre. La seconde est relative aux échantillons dont on caractérisera les propriétés d'hydrophilie. Les dépôts sont élaborés à une distance cible-substrat de 2,2 cm, une autopolarisation de -800 V et dans une atmosphère O_2/HMDSO. La figure 43 montre les diffractogrammes des échantillons de la première série.

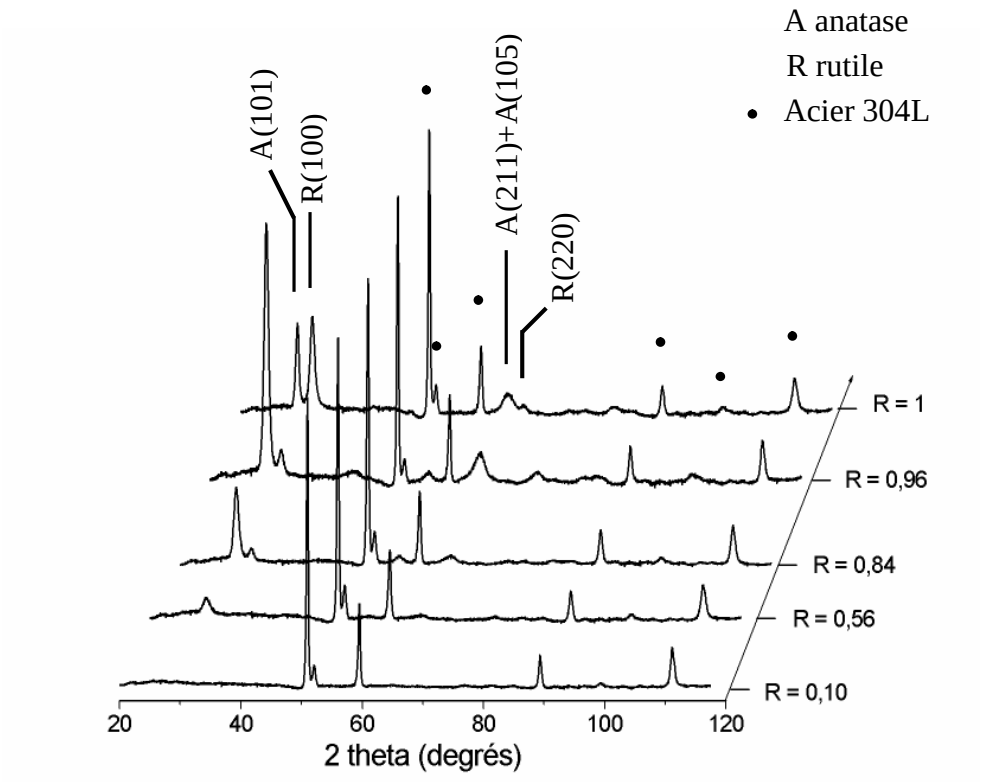


Figure 43 : *Comparaison des spectres de diffraction des rayons X de la première série de revêtements élaborés à une distance cible-substrat de 2,2 cm à -800 V en plasma HMDSO-Oxygène, en fonction du rapport R. Ces revêtements sont aussi caractérisés par spectrométrie Raman.*

Le dépôt par pulvérisation cathodique de dioxyde de titane peut conduire à la synthèse de films minces amorphes ou cristallisés. Il existe trois variétés cristallographiques du TiO_2. L'anatase, phase thermodynamiquement stable à basse température, le rutile thermodynamiquement stable à haute température, cristallisant l'une et l'autre dans une maille quadratique, et la brookite cristallisant dans une maille orthorhombique. Cette dernière n'est observée que dans des conditions particulières. D'après la figure 43, il est possible d'identifier les phases rutile (JCPDS 021-1276) et anatase (JCPDS 021-1272) pour les revêtements correspondant aux cas R = 1, R = 0,96 et R = 0,84. Dans le revêtement possédant un rapport R = 0,56, seule la phase anatase est observée, tandis que pour une valeur de R = 0,10 le dépôt apparaît comme amorphe. Nous nous intéressons en particulier aux pics les plus intenses de l'anatase et du rutile, soit respectivement (101) référencé à 29,44° et (100) à 31,98°.

On observe de plus que la proportion de rutile diminue relativement à celle d'anatase avec la baisse du rapport R. L'ajout de silice semble donc favoriser la phase anatase.

L'obtention de phases relativement bien cristallisées directement après élaboration brute peut paraître surprenante. En effet Ben Amor et al. par exemple n'observent pas de début de

cristallisation dans les revêtements de TiO_2 élaborés par pulvérisation cathodique en dessous de 350°C [Ben02].

Cependant dans notre dispositif expérimental, les températures mesurées sont de l'ordre de 230-260°C au niveau du porte-échantillon. Les températures sur la surface de l'échantillon directement exposée au plasma sont certainement un peu supérieures aux températures relevées par le thermocouple. Il est toutefois probable qu'elles n'atteignent pas les 300°C. Le différentiel d'énergie est donc apporté par un autre phénomène. Comme nous l'avons déjà évoqué, il est possible que le bombardement de la surface par des espèces énergétiques soit ce phénomène. Une manière de le vérifier consiste à changer la surface des échantillons traités de manière à modifier la loi des aires. Ainsi on agit sur le potentiel plasma et donc sur le flux d'espèces sur le substrat. C'est ce qui a été réalisé avec la deuxième série d'échantillons. Avant d'examiner le résultat de ces expériences, remarquons que la présence prédominante de la phase anatase est généralement observée lors des élaborations par pulvérisation cathodique. Cependant Zeman et al. [Zem02] ont montré que les proportions et les domaines d'existence des phases rutile et anatase pouvaient être liées à la fois à la pression partielle d'oxygène lors de l'élaboration, mais également à la pression totale de travail. Ils observent en effet que l'anatase est préférentiellement formée par rapport au rutile lorsque la pression totale est élevée, ce qui semble s'opposer à nos observations. Cependant lorsque la pression partielle d'oxygène augmente dans le mélange gazeux, le domaine d'existence de la phase rutile est élargie en pression totale. Le fait de travailler en atmosphère composée d'oxygène uniquement (cas de R = 1) pourrait donc expliquer la présence de rutile. D'autre part le rutile étant, à l'équilibre thermodynamique, la phase stable à haute température, et nécessitant une énergie d'activation plus élevée que l'anatase pour être formé, il est possible que l'énergie soit apportée par le bombardement de la surface de l'échantillon. Il convient donc de s'intéresser à présent à une modification de l'aire des échantillons.

Les diffractogrammes des échantillons qui seront caractérisés par la suite par mesures de mouillabilité sont présentés sur la figure 44.

On peut observer sur ces spectres principalement la présence de la phase rutile. Un léger pic de diffraction de l'anatase est présent pour les revêtements possédant un rapport R = 0,99 et R = 0,96 mais ne devient significatif que dans l'échantillon pour lequel R = 0,60. L'apparition de l'anatase en fonction de l'enrichissement en silicium des revêtements semble donc retardée par rapport aux revêtements de la première série, bien que les températures d'élaboration soient du même ordre de grandeur tandis que les pressions totales, pressions partielles d'oxygène et distance cible-substrat sont identiques.

Une explication qui peut être avancée sur ce phénomène est la modification du bombardement énergétique de la surface du revêtement au cours de l'élaboration, entre les deux séries de revêtement. En effet les dimensions des substrats utilisés pour synthétiser les dépôts de la deuxième série sont assez nettement supérieures en terme de surface à ceux de la première série (40x30 mm^2 contre 20x20 mm^2 dans la première série).

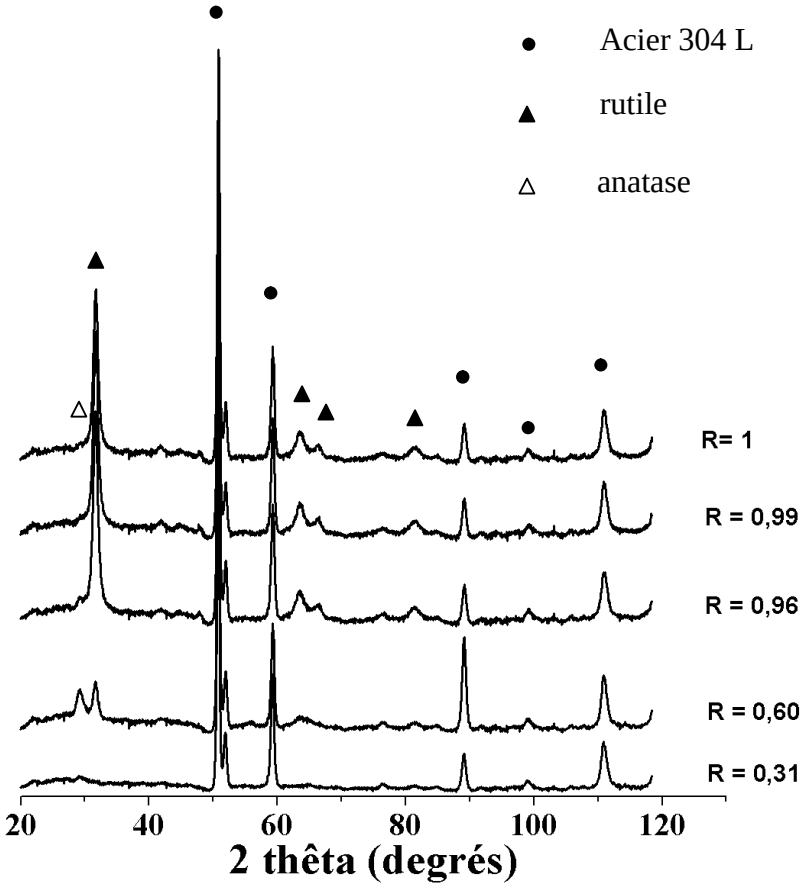


Figure 44 : *Comparaison des spectres de diffraction des rayons X de la deuxième série de revêtements élaborés à une distance cible-substrat de 2,2 cm à -800 V, en fonction du rapport R, en plasma HMDSO-Oxygène. Ces revêtements sont aussi caractérisés par mouillabilité.*

Comme observé sur les photographies du plasma présentées dans le chapitre 2 (Chap 2 § 2-3), le diamètre de la colonne de plasma est légèrement supérieur aux dimensions du porte-échantillon sur lequel est placé l'échantillon. La colonne peut donc atteindre la contre-électrode d'aire A_1, très supérieure à l'aire de la cathode A_2 (A_1 et A_2 sont définies dans le chapitre précédent).

Lorsqu'un échantillon d'aire supérieure à celui du porte-substrat est utilisé, la colonne de plasma est interceptée par l'échantillon, et l'aire de la contre-électrode devient

significativement inférieure à A_1. Le flux d'espèces bombardant la surface de l'échantillon est donc plus important.

Les positions et largeurs à mi-hauteurs des pics de diffraction les plus intenses mesurés pour les revêtements de type Ti-Si-O, c'est-à-dire le pic (101) de l'anatase pour la première série et le pic (110) du rutile pour la deuxième série sont présentées dans le tableau 10. On observe un élargissement des pics de diffraction avec la diminution du rapport R comme il avait été constaté pour les revêtements de type Zn-Si-O.

Tableau 10 : *Positions et largeurs à mi-hauteur ΔL des pics de diffraction (101) de l'anatase (1ère série (a)) et (110) du rutile (2ème série (b)).*

(a)

R	Anatase	
	2 thêta	**ΔL**
1	29,3	0,62
0,96	29,2	0,85
0,84	29,2	0,95
0,54	29,2	1,37
0,1	pas de signal	non mesuré

(b)

R	Rutile	
	2 thêta	**ΔL**
1	31,7	0,84
0,99	31,6	0,84
0,96	31,6	0,86
0,60	31,7	0,95
0,31	pas de signal	non mesuré

Enfin un point qui n'a pas été abordé est la stabilisation de la phase anatase par l'introduction de silice qui est révélée sur la figure 43. D'autres auteurs observent également dans des revêtements élaborés par pulvérisation à partir de TiO_2 et SiO_2 que l'enrichissement du film de titane en silice provoque l'apparition de l'anatase par rapport au rutile [Wak00]. Ceci pourrait être dû aux contraintes induites sur la maille cristallographique du rutile par la silice. Nous reviendrons sur cette hypothèse lors des caractérisations par spectroscopie Raman.

3 - Analyses des revêtements par SNMS

La spectrométrie de masse des neutres secondaires (SNMS) permet de déterminer de manière semi-quantitative la concentration atomique en élément constitutif d'un matériau en fonction de sa profondeur. C'est une technique destructive puisqu'elle consiste à pulvériser à l'aide d'un canon ionique, à argon par exemple, le matériau à analyser. Lors d'une analyse par SNMS la matière neutre éjectée du matériau par pulvérisation est ionisée puis triée selon la masse des éléments dans un spectromètre de masse. C'est une variante du SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires) où dans ce cas c'est la matière directement ionisée par l'impact des espèces bombardant la surface qui est analysée. La surface pulvérisée est de l'ordre de 10 μm^2 et les résultats obtenus présentent les évolutions des concentrations atomiques des éléments en fonction de la profondeur. Les mesures par SNMS sont réalisées au Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) à l'École des Mines de Nancy. La surface des échantillons est soumise à un bombardement d'ions Ar^+ d'une énergie de l'ordre de 8 keV.

3-1 Analyses des revêtements de type Zn-Si-O

3-1-1 Revêtements élaborés en atmosphère O_2/HMDSO

Les profils SNMS des revêtements de type Zn-Si-O sont représentés sur la figure 45. Sur les graphiques sont représentés les évolutions des pourcentages atomiques du zinc, de l'oxygène, et du silicium. La concentration atomique en fer est également suivie pour repérer la fin de la pulvérisation du dépôt. La concentration en carbone n'a pas été ici représentée pour plus de lisibilité, pour information elle est mesurée inférieure à 1%.

Dans chaque cas il est possible de distinguer deux zones. Dans la zone proche de l'interface avec le substrat, qui débute à une profondeur de 0,7 à 1,1 micromètre suivant les échantillons, on remarque des fluctuations dans les concentrations des éléments. On peut observer en effet des pics dans la concentration du zinc dans les revêtements (b) et (c) et dans la concentration du silicium pour chaque cas.

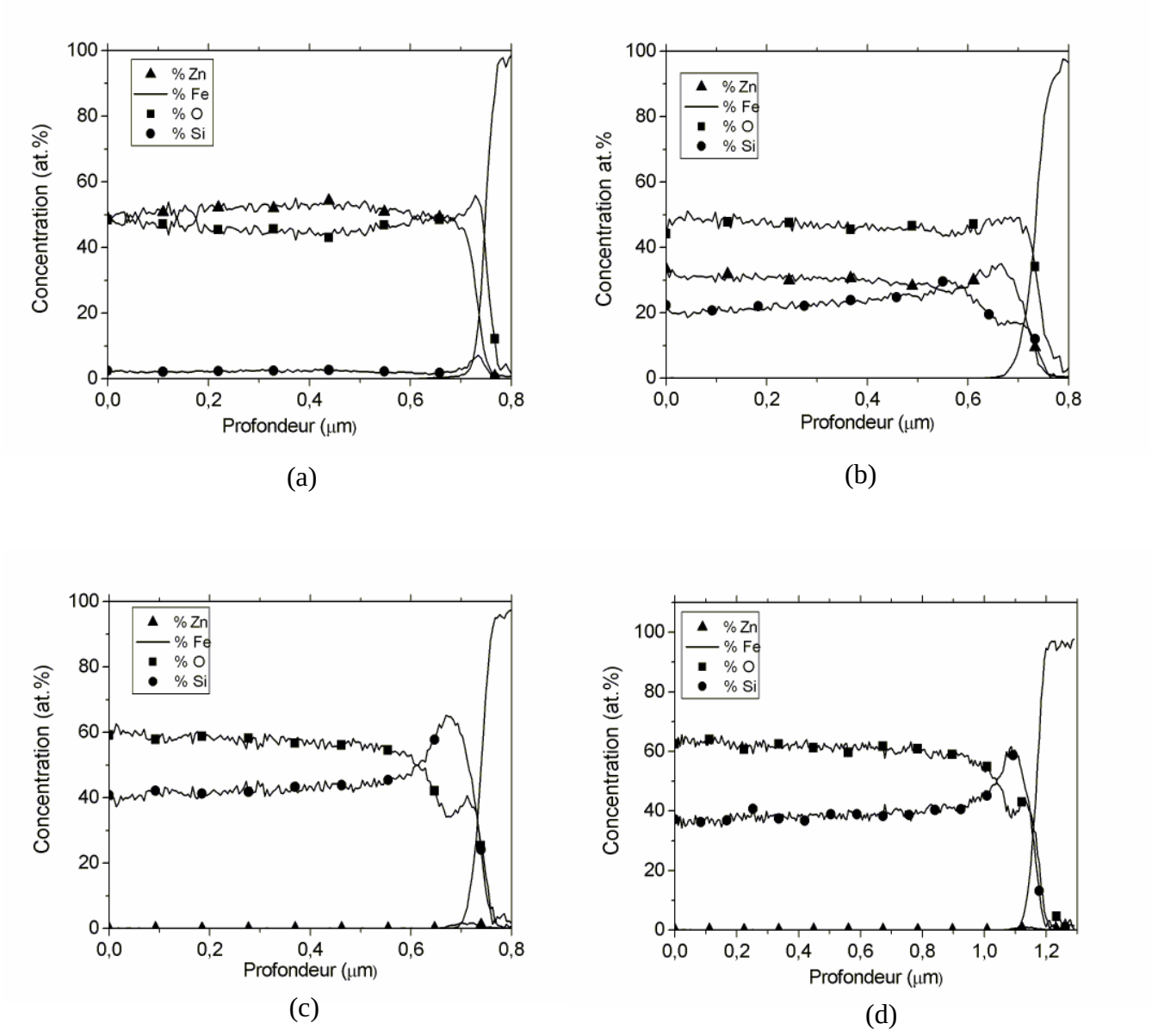


Figure 45 : *Comparaison des profils SNMS des revêtements de type Zn-Si-O synthétisés pour des débits d'HMDSO de (a) 0,10 sccm-R=0,96 (b) 0,20 sccm-R=0,70 (c) 0,30 sccm-R=0,05 et (d) 0,40 sccm-R=0,01. Distance cible-substrat fixée à 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

Ce domaine est d'autre part plus ou moins étendu en profondeur selon les revêtements. Après cette zone de fluctuations les concentrations en éléments semblent se stabiliser.

La zone de fluctuation du silicium est d'environ 100 nm pour les deux revêtements contenant peu de zinc (c) et (d) tandis qu'elle est plus étendue pour le revêtement (b). D'autre part, il est intéressant d'observer pour les revêtements (c) et (d) que le zinc présente un maximum local de concentration de faible intensité. Pour les revêtements (b), (c) et (d) la position de ce pic précède le maximum observé pour le silicium. L'allure particulière de ces profils dans la centaine de nanomètres du revêtement au voisinage de l'interface avec l'acier nous amène à penser que les oxydes de zinc et de silicium ne sont pas présents en tant que deux phases

distinctes de ZnO et SiO_2 dans le revêtement. En effet considérons dans un premier temps la zone perturbée du revêtement (b). Vers 0,55 µm de profondeur la concentration en silicium atteint une valeur maximale de 30% tandis que la concentration en zinc est à ce même point de 25% environ. Un mélange de ZnO et de SiO_2 devrait donc donner une concentration en oxygène de l'ordre de 60 %, or elle atteint 45 à 50 %. Même en gardant à l'esprit que le dosage d'un élément léger comme l'oxygène par cette technique présente une incertitude, la quantité d'atomes d'oxygène semble de loin insuffisante pour assurer la présence des deux oxydes stœchiométriques. Il est alors possible d'envisager plusieurs hypothèses qui peuvent expliquer que la valeur de l'oxygène soit plus faible que celle attendue. Ainsi l'existence de liaisons Zn-O-Si permettrait d'expliquer cette observation. Une autre possibilité est qu'un des deux éléments métalliques ne soit pas totalement oxydé dans le revêtement. Sur les profils des revêtements (c) et (d) le phénomène est encore plus prononcé avec une concentration de silicium qui atteint une valeur maximale de 60 à 65 % vers 0,65 µm et 1,1 µm de profondeur tandis que l'oxygène est présent à hauteur de 35 à 40 % et le zinc de 1 à 2 %. Dans ces deux revêtements le zinc est présent en faible quantité et pourtant la composition du revêtement est fortement perturbée par rapport à celle obtenue lorsque le régime stationnaire est atteint. En considérant ces valeurs, il est donc vraisemblable de penser que dans cette zone de fluctuation il existe un mélange du type Si + SiO_2 ou plus généralement SiO_x + SiO_2. D'autre part le fait que les fluctuations du zinc et du silicium sont associées laisse penser qu'il peut exister également des liaisons Zn-O-Si. Cependant des techniques de caractérisations complémentaires telles que la spectroscopie Raman ou infrarouge sont nécessaires pour pouvoir décrire plus précisément l'arrangement des différents éléments dans cette zone.

Le pic de zinc observé pour les revêtements (b), (c) et (d) pourrait être lié au procédé et notamment à la contamination progressive de la cible par de la silice. On peut en effet penser que la cible est contaminée partiellement par un dépôt de silice, autorisant la pulvérisation simultanée de zinc et de silicium. On peut d'ailleurs remarquer que lorsque le débit d'HMDSO augmente de 0,20 à 0,30 sccm, le pic de concentration du zinc est plus restreint en épaisseur car probablement la contamination de la cible est plus rapide à débit élevé d'organométallique. D'autre part, dans le cas des revêtements (b) et (c) on peut remarquer que la courbe de concentration du silicium, passée la zone de fluctuation, ne semble cependant pas complètement stabilisée car elle décroît de manière lente. Ceci peut indiquer que le revêtement n'a pas atteint encore un équilibre permanent dans sa composition.

3-1-2 Revêtements élaborés en atmosphère Ar/O_2/HMDSO

Les spectres des analyses par SNMS des revêtements de type Zn-Si-O élaborés en atmosphère Ar/O_2/HMDSO sont représentés sur la figure 46. Dans ce cas également le carbone a été analysé mais n'est pas représenté, sa valeur est constante et inférieure à 1% sur l'ensemble du revêtement y compris pour les revêtements tendant vers la silice (cas (c) et (d)). Les conditions expérimentales du procédé de dépôt mènent donc, lorsque le débit d'HMDSO est suffisant, à des revêtements de silice de type SiO_x où x est proche de 2, comme il avait été affirmé au chapitre 2, et non à des polymères organosiliciés. L'observation des profils de concentration révèle des fluctuations moins importantes en comparaison de celles décrites sur les profils présentés au paragraphe 3-1-1. Les concentrations mesurées suffisamment loin de l'interface avec le substrat pour le revêtement (a) en zinc, silicium et oxygène peuvent correspondre à la présence des deux oxydes proches de la stœchiométrie, ZnO et SiO_2. L'interprétation de la zone proche du substrat est rendue difficile car perturbée par la présence de fer dû au substrat sur une épaisseur assez importante en comparaison des autres échantillons. Ceci peut être dû à l'état de la surface de l'échantillon qui peut notamment ne pas être suffisamment plan ou posséder une rugosité plus élevée que celle normalement obtenue après polissage. Lorsque la zone analysée est proche du substrat, il est possible de pulvériser alors à la fois des éléments du revêtement et des éléments du substrat.

Dans les cas des revêtements (b) et (c) on peut retrouver un pic de concentration en zinc dans la zone proche du substrat tandis que dans le reste du dépôt la quantité de zinc est à peine détectée. Cependant contrairement aux élaborations réalisées dans l'oxygène, la concentration totale en oxygène au niveau de ce pic semble suffisante pour assurer la quasi- stœchiométrie des deux oxydes ZnO et SiO_2. Pour le revêtement (d) la zone proche du substrat est à nouveau perturbée par la présence de fer. Il est toutefois probable que l'on ait également un petit pic de zinc.

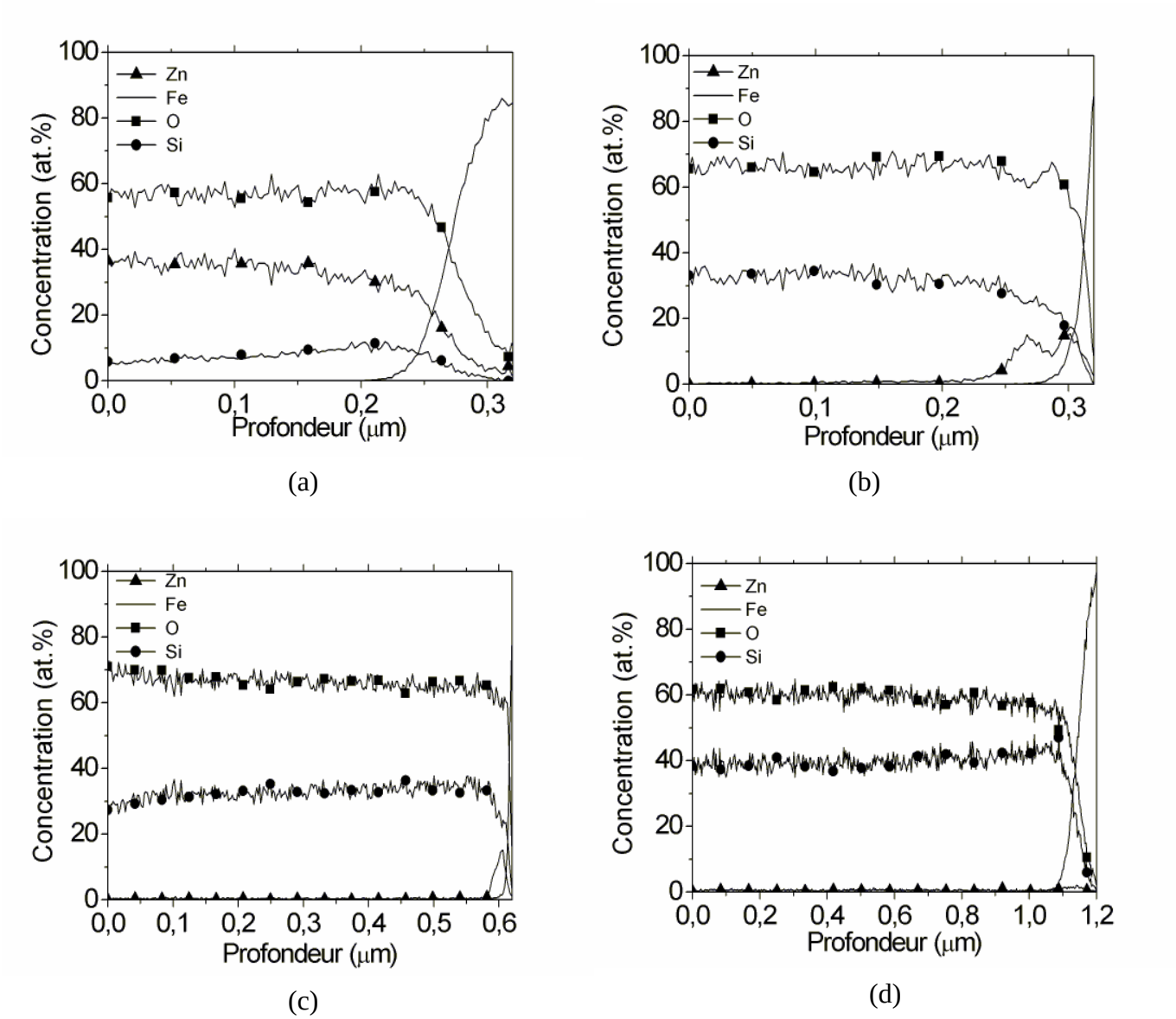


Figure 46 : *Comparaison des profils SNMS des revêtements de type Zn-Si-O synthétisés pour des débits d'HMDSO de (a) 0,05 sccm-R=0,80,(b) 0,10 sccm-R=0,18,(c) 0,15 sccm-R=0,07 et(d) 0,20 sccm-R~0. Distance cible-substrat fixée à 3,8 cm, plasma HMDSO-Ar-O_2.*

3-2 Analyses des revêtements de type Ti-Si-O

Les résultats des analyses par SNMS d'une série de revêtements de type Ti-Si-O élaborés en atmosphère O_2/HMDSO, à une distance de 3,8 cm et une autopolarisation de –800V sont présentés sur la figure 47. On peut observer, de la même manière que sur les revêtements de type Zn-Si-O, globalement deux zones pour chaque dépôt. Une première zone proche du substrat avec des fluctuations de concentration, qui s'étend sur une épaisseur plus ou moins importante en fonction des revêtements, et une seconde zone où les concentrations en éléments se stabilisent et où la composition du dépôt s'approche d'un mélange SiO_2 + TiO_2. Le revêtement (a) correspond à un dépôt référence de TiO_2 et dans les 150 à 200 premiers nanomètres la stoechiométrie n'est pas respectée. Cependant on oberve la présence de fer dans cette zone à hauteur de 3 à 5 % qui perturbe la mesure. Le revêtement (b) est très similaire au précédent et ne contient qu'une très faible concentration de silicium. En revanche dans les dépôts (c), (d), (e) et (f) on peut détecter la présence simultanée de Ti et Si. Par comparaison aux revêtements de type Zn-Si-O, on peut remarquer que la concentration en silicium est très rapidement stable tandis que c'est pour le titane que se produisent des fluctuations importantes avec à chaque fois un pic de concentration.

Ainsi pour le dépôt (b), les concentrations de silicium, de titane et d'oxygène sont respectivement mesurées aux alentours de 3%, 45% et 55%. Il existe donc un manque d'atomes d'oxygènes pour assurer la stœchiométrie d'un mélange de phases SiO_2 + TiO_2 et le bilan nous amène donc à considérer l'existence de liaisons de type Ti-O-Si, la présence d'oxyde de titane TiO_x où x est significativement inférieur à deux, voire même la présence de titane non oxydé. En effet même en considérant que le silicium est non oxydé et en attribuant tout l'oxygène présent aux atomes de titane, l'oxyde de titane présent aurait une stoechiométrie du type TiO. La possibilité de l'existence de liaisons complexes faisant intervenir le titane, le silicium et l'oxygène dans un motif de type Ti-O-Si-O-Ti a également été prédite dans la littérature. Cependant les techniques expérimentales utilisées dans ce travail ne permettent pas de mettre en évidence ce type de liaisons [Gao99].

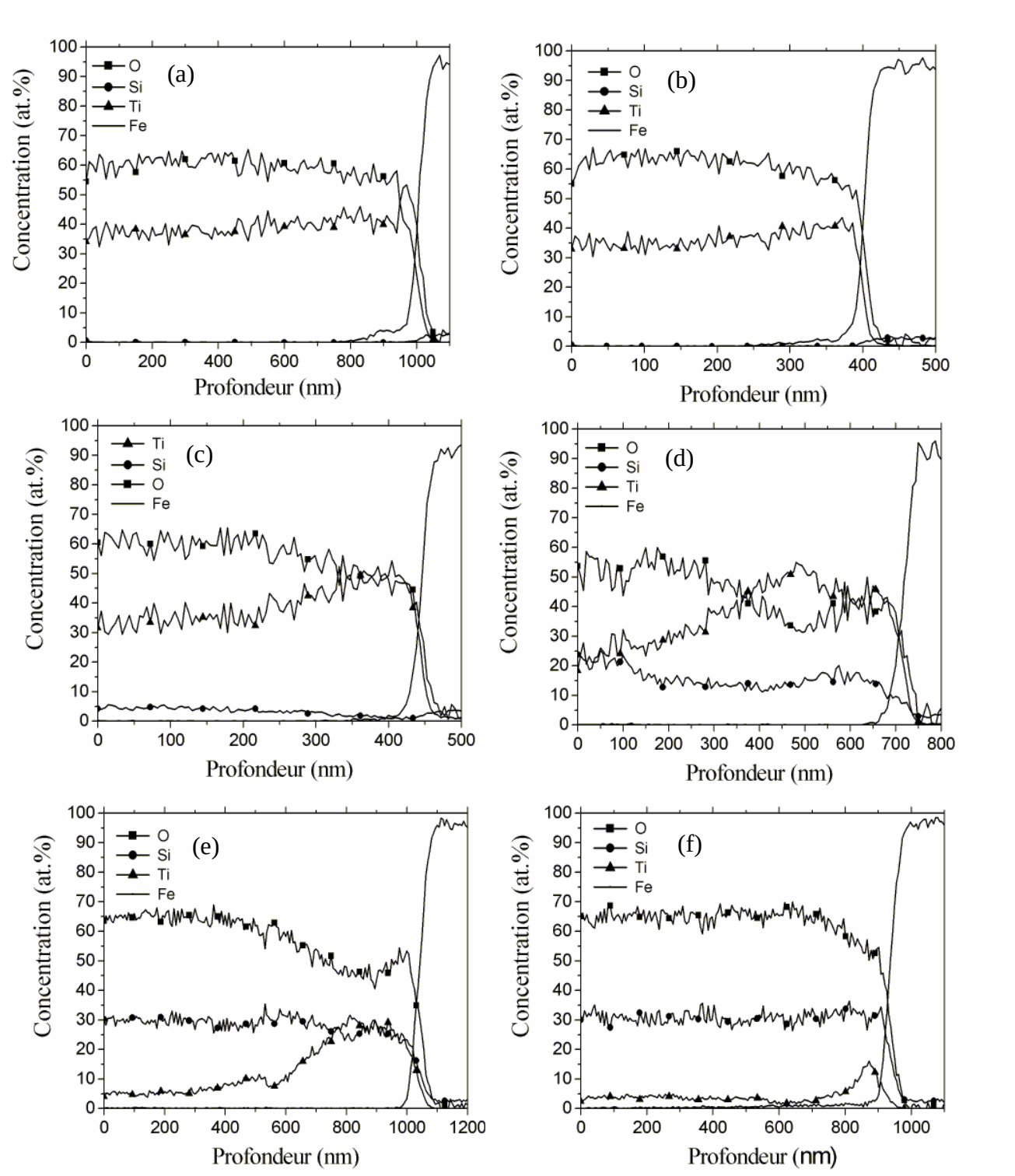


Figure 47 : *Comparaison des profils SNMS des revêtements de type Ti-Si-O synthétisé avec des débits d'HMDSO de 0 sccm – R = 1 (a), 0,05 sccm – R = 0,99 (b), 0,10 sccm – R = 0,84 (c), 0,15 sccm – R = 0,56 (d), 0,20 sccm – R = 0,19 (e) et 0,25 sccm – R = 0,09 (f). Distance cible-substrat fixée à 2,2 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

Dans le cas du revêtement (d) le même comportement est observé mais de manière encore plus prononcée en ce qui concerne l'écart à une composition de type TiO_2. Ainsi la

concentration de titane atteint à son maximum une valeur supérieure à celle de l'oxygène, ce qui implique la présence de titane non oxydé dans cette zone.

Pour les revêtements (e) et (f) enfin, on peut toujours observer l'excès de titane par rapport à l'oxygène dans la zone qui correspond à la première phase de dépôt. Le débit d'HMDSO augmentant d'un traitement à l'autre et la concentration globale en titane diminuant, l'intensité de ce pic devient logiquement moins importante. D'autre part, la zone de fluctuation est de moins en moins épaisse lorsque le débit d'HMDSO augmente et la zone de concentrations constantes est atteinte plus rapidement. Ainsi pour le revêtement (d), on peut considérer que la zone de stabilité n'est jamais atteinte puisqu'à la surface (profondeur = 0) les concentrations de titane, silicium et oxygène sont respectivement de 22%, 23% et 55%. On peut noter que ce revêtement est celui qui contient du silicium et du titane dans les proportions les plus équilibrées car le rapport R a été évalué par analyse EDX à 0,56. On peut donc penser que dans ce type de dépôt, le silicium et le titane ont le plus de possibilités d'interagir, par le biais de liaisons Ti-O-Si par exemple. Dans le cas des films (e) et (f) les zones d'instabilité peuvent être estimées d'après la figure 47 respectivement à 400 nm et 100 nm.

3-3 Discussion sur les caractérisations par SNMS

Les analyses par SNMS ont donc montré que les revêtements ne sont pas uniquement constitués de deux phases distinctes ZnO et SiO_2 ou TiO_2 et SiO_2 comme pouvaient le laisser penser les analyses par diffraction des rayons X qui montraient la présence de ZnO cristallisé ainsi que de TiO_2. En effet il existe, d'une part, des fluctuations importantes dans la concentration atomique des éléments en fonction de l'épaisseur et, d'autre part, des écarts à la stoechiométrie. Ceci est observé notamment dans la zone proche du substrat où des fluctuations importantes de la concentration en silicium et en titane sont observées respectivement pour les revêtements de type Zn-Si-O et Ti-Si-O.

Pour interpréter ces fluctuations, il faut s'interroger sur l'existence de liaisons Zn-O-Si ou Ti-O-Si dans cette zone proche du substrat, ou bien encore sur la présence d'éléments partiellement ou non oxydés. Sur ce point, il semble exister une différence de comportement entre les revêtements Zn-O-Si et Ti-O-Si. Pour les premiers, les interprétations des profils de concentration mènent à considérer que des atomes de silicium peuvent être présents avec un nombre d'oxydation inférieur à IV dans la structure du revêtement. Pour les seconds les profils de concentration semblent montrer que ce sont les atomes de titane qui sont présents avec un nombre d'oxydation inférieur à IV. La présence de fluctuations de compositions dans

une zone proche de l'interface avec le substrat avant une stabilisation des concentrations atomiques suggère l'intervention de phénomènes transitoires. Interrogeons-nous sur l'origine de ces phénomènes.

Les résultats des analyses SNMS montrent que les revêtements Zn-Si-O présentent d'abord une courte augmentation de la concentration atomique en silicium sur 50 nm environ, puis une décroissance progressive en parcourant le revêtement de la zone proche de l'interface avec le substrat vers la surface du revêtement. Considérons tout d'abord à cette décroissance de la concentration atomique en silicium. On peut supposer que la cible est contaminée dès les premiers instants de l'expérience et se décape progressivement pendant une durée assez longue. En effet, si l'on rappelle le protocole opératoire appliqué, le flux des gaz est d'abord stabilisé avant l'amorçage du plasma qui démarre la phase de dépôt. La présence d'HMDSO au voisinnage de la cible peut alors contribuer à contaminer la surface de la cible, qui est un oxyde de zinc, par de la silice.

Cette description ne s'applique pas au cas des revêtements Ti-Si-O. En effet, la décroissance observée, qui apparaît dès 0,1 sccm d'HMDSO, affecte non plus le silicium, mais le titane. Tout se passe alors comme si la cible se contaminait au cours du temps. Il est remarquable que ces effets apparaissent dès les seuils identifiés au-delà desquels la vitesse devient linéaire avec l'HMDSO, c'est-à-dire lorsque la composante PECVD du procédé n'est plus négligeable devant la composante pulvérisation. Il semble donc que la cible de ZnO se décontamine au cours du temps contrairement à ce qui se passe dans le cas du titane. Il convient toutefois de remarquer que le profil du titane n'est plus monotone contrairement à celui du silicium. La décroissance de ce profil ne se produit pas dès les premiers instants de l'expérience, mais après un certain temps que l'on peut clairement visualiser sur les films 8d et 8e. En d'autres termes, la cible de titane semble d'abord être décontaminée pendant environ 30 minutes, soit encore 200 nm depuis l'interface, puis contaminée au-delà. Ces temps sont proches de ceux nécessaires aux équilibres thermiques mis en évidence sur la figure 48. Il convient donc de comparer les vitesses de dépôts PECVD qui dépendent de la température du gaz, aux vitesses de pulvérisation qui sont très différentes pour TiO_2 et ZnO.

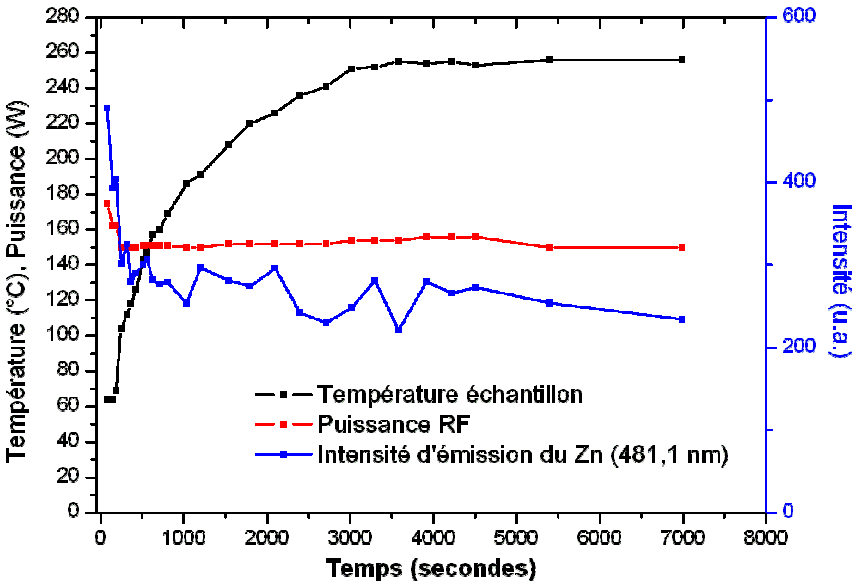


Figure 48 : *Évolution de l'intensité d'émission du zinc, de la température de l'échantillon et de la puissance RF en fonction du temps pendant l'élaboration d'un revêtement de type Zn-Si-O à débit fixe d'HMDSO (0,2 sccm).*

L'accroissement progressif de la température conduit dans un plasma HMDSO-Oxygène à une augmentation de la composante PECVD de la vitesse de dépôt. C'est cette évolution qu'il convient de situer par rapport à celles de la composante pulvérisation de la vitesse de dépôt. Cette dernière n'est pas sensible à la température, du moins dans une gamme aussi étroite. Au vu des résultats établis au chapitre 2, on peut donc estimer comment évoluent les vitesses de dépôts en fonction de la température. En effet, lorsque la température augmente de 330 K environ à 500 K (figure 48), la vitesse de dépôt augmente en proportion de $\exp\left(\frac{500}{330}\right)$ soit environ 4,5. Ceci suppose que le régime limitant le dépôt PECVD est cinétique plutôt que diffusionnel, ce qui semble être acceptable compte tenu des températures faibles mises en jeu. Par conséquent, l'augmentation de la vitesse de dépôt PECVD à 330 K serait de 700 $nm.h^{-1}.sccm^{-1}$ au lieu de 3000 $nm.h^{-1}.sccm^{-1}$ à 500 K, et ce, au-delà des débits seuil précédemment établis. Supposons à présent que dans les premiers instants de traitement, les cibles soient contaminées par de la silice. On peut décrire ce qui se passe alors en fonction du débit d'HMDSO pour les deux types de revêtements (tableau 11a, 11b et 12a, 12b).

- Cas du système Zn-Si-O

Tableau 11a : *Vitesses de dépôt des composantes PVD et PECVD à la température du début de l'expérience (330 K) et en fonction du débit d'HMDSO pour les revêtements de type Zn-Si-O. Distance cible-substrat : 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

Débit HMDSO (sccm)	V^{PVD}_{SiO2} (nm.h^{-1})	Comparaison	V^{PECVD} (nm.h^{-1})	V_{totale} (nm.h^{-1})
0	170	>	0	170
0,1	170	>	0	170
0,2	170	>	0	170
0,3	170	>	70	240

Tableau 11b : *Vitesses de dépôt des composantes PVD et PECVD à la température du régime permanent (500K) en fonction du débit d'HMDSO pour les revêtements de type Zn-Si-O. Distance cible-substrat :3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

Débit HMDSO (sccm)	V^{PVD}_{ZnO} (nm.h^{-1})	Comparaison	V^{PECVD} (nm.h^{-1})	V_{totale} (nm.h^{-1})
0	330	>	0	330
0,1	330	>	0	330
0,2	330	>	0	330
0,3	330	>	300	630

- Cas du système Ti-Si-O

Tableau 12a : *Vitesses de dépôt des composantes PVD et PECVD à la température du début de l'expérience (330 K) et en fonction du débit d'HMDSO pour les revêtements de type Ti-Si-O. Distance cible-substrat : 2,2 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

Débit HMDSO (sccm)	V^{PVD}_{SiO2} (nm.h^{-1})	Comparaison	V^{PECVD} (nm.h^{-1})	V_{totale} (nm.h^{-1})
0	500	>	0	500
0,1	500	>	0	500
0,15	500	>	35	535
0,2	500	>	70	570
0,25	500	>	105	605

Tableau 12b : *Vitesses de dépôt des composantes PVD et PECVD à la température du régime permanent (500K) en fonction du débit d'HMDSO pour les revêtements de type Ti-Si-O. Distance cible-substrat : 2,2 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

Débit HMDSO (sccm)	V^{PVD}_{TiO2} ($nm.h^{-1}$)	Comparaison	V^{PECVD} ($nm.h^{-1}$)	V_{totale} ($nm.h^{-1}$)
0	150	>	0	150
0,1	150	>	0	150
0,15	150	≈	150	300
0,2	150	<	300	450
0,25	150	<	450	600

On observe en comparant les évolutions des deux composantes de la vitesse de dépôt que les rapports des vitesses PVD et PECVD conditionnent l'état de la cible. Les variations de température permettent donc d'influencer l'état de la cible.

Évidemment, ces raisonnements restent très qualitatifs mais permettent de comprendre l'importance des phénomènes thermiques sur le contrôle du procédé. Il semble donc indispensable pour maîtriser l'élaboration de ces composites, d'attendre avant le début de la phase de dépôt que les équilibres thermiques soient établis. Cela nécessiterait par exemple d'utiliser un cache sur l'échantillon ou un système de chauffage supplémentaire. Dans notre situation, la longueur des transitoires est probablement due à la masse importante d'acier qui constitue la platine sur laquelle reposent les échantillons.

Intéressons-nous maintenant à la zone correspondant aux premiers instants de l'expérience. Les profils SNMS réalisés sur les revêtements Zn-Si-O montrent que la concentration atomique en silicium augmente sur quelques dizaines de nanomètres avant d'atteindre la zone de décroissance décrite précédemment. Dans les tous premiers instants de la phase de dépôt il semble que la cible n'est pas contaminée par le dépôt de silice PECVD. Un autre transitoire probablement lié à la variation de la puissance radiofréquence est ici mis en jeu. En effet comme le montre la figure 48, la valeur de la puissance RF diminue pendant un temps de 300 à 400 secondes avant de se stabiliser. La puissance élevée mesurée dans ces premières minutes de l'expérience pourrait suffire à empêcher le dépôt de silice sur la cible et provoquer le dépôt de ZnO. On peut noter d'ailleurs que compte tenu des vitesses de dépôt du ZnO, ce transitoire mène à un dépôt d'une épaisseur de 20 à 30 nm. L'origine du transitoire lié à la puissance RF n'est toutefois pas connu. Nous pouvons seulement émettre l'hypothèse qu'il est lié à une stabilisation électrique du plasma.

La description proposée pour l'origine des variations de compositions observées n'explique cependant pas la non-stoechiométrie de certaines zones des revêtements. Dans le cas du titane par exemple, il faut imaginer qu'une compétition entre la formation de TiO_2 à partir de TiO et de SiO_2 à partir des fragments de l'HMDSO parvienne à produire une déplétion suffisante en oxygène au voisinage de la cible. C'est un des aspects intéressants de ce travail car il est connu en PVD notamment que l'on utilise du titane pour piéger l'oxygène par effet Getter de manière à favoriser le dépôt d'un autre élément métallique. Ici l'effet Getter semble être assuré par des fragments moléculaires de l'HMDSO. Nous n'avons pas pu disposer de profils inter-électrodes résolus temporellement de l'émission des atomes d'oxygène. Ce travail, qui sera prochainement réalisé, serait probablement un moyen de fournir des indications sur les mécanismes qui gouvernent la formation des sous-oxydes pendant les phases transitoires observées.

4 - Analyses par spectrométrie infrarouge

Les revêtements de type Zn-Si-O ont été analysés par spectroscopie infrarouge en incidence rasante à transformée de Fourier (FT-IRRAS : Fourier Transformed Infrared Reflectance Absorption Spectrometry) à l'aide d'un spectromètre Nexus Nicolet. Ces caractérisations ont été effectuées en collaboration ave l'IRSID (groupe Arcelor) à Maizières-les-Metz. L'incidence du faisceau par rapport à la surface est de 40° et chaque mesure est une accumulation de 16 balayages. La résolution est de 4 cm^{-1}.

Les échantillons sont élaborés sur des substrats d'acier inoxydables 304L dans les conditions standard, c'est-à-dire dans une atmosphère O_2/HMDSO, à une distance de 3,8 cm et une autopolarisation de –800 V. Les débits d'HMDSO ont été fixés de telle sorte qu'on obtienne une large gamme de compositions et de valeurs du rapport R. D'autre part, des dépôts référence de ZnO (débit d'HMDSO nul) et de silice (0,40 sccm d'HMDSO, autopolarisation de –600 V) ont été étudiés.

Les revêtements ont une épaisseur de l'ordre de 1 micromètre. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 49.

Les deux revêtements référence permettent d'identifier les bandes de vibrations caractéristiques de l'oxyde de zinc et de la silice.

La liaison Zn-O absorbe dans la zone située entre 400 et 600 cm^{-1} [Kas98]. On peut identifier le mode de vibration transverse optique (TO) autour de 380 cm^{-1} et longitudinal optique (LO) autour de 570 cm^{-1} sur le dépôt référence noté ZnO_x. Les intensités des bandes de vibration de

ces modes décroissent lorsque le débit d'HMDSO et la quantité de silicium augmentent au sein du revêtement. On peut distinguer la présence du mode (LO) du ZnO jusqu'au revêtement élaboré à 0,30 sccm d'HMDSO sous forme d'un léger épaulement. D'autre part, sur le revêtement référence noté SiO_x, on identifie des bandes de vibration caractéristiques de la silice avec des positions à 450 cm^{-1} et 510 cm^{-1} qui sont attribuées à la déformation et à des mouvements d'élongation de la liaison Si-O-Si.

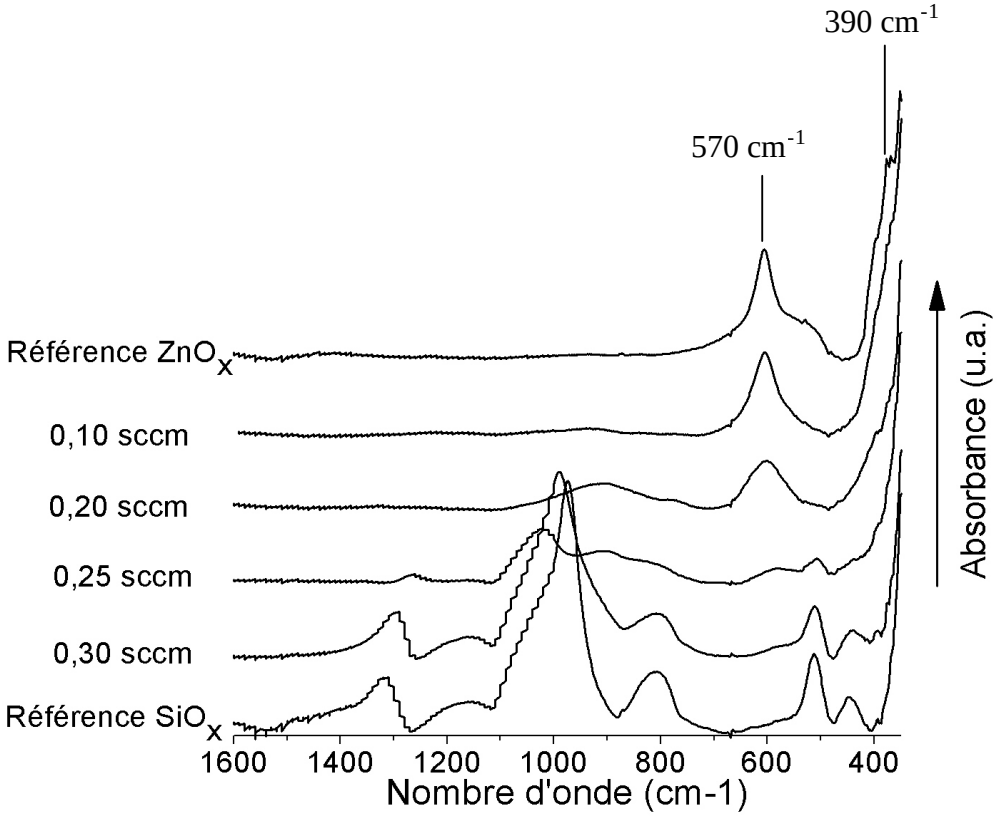


Figure 49 : *Spectres FT-IRRAS obtenus pour les revêtements de type Zn-Si-O en fonction du débit d'HMDSO. Distance cible-substrat : 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

La bande relevée autour de 800 cm^{-1} est attribuable à l'élongation symétrique de Si-O-Si tandis que la bande large et intense située autour de 1000 cm^{-1} est caractéristique de l'élongation asymétrique de Si-O-Si (LO). La bande de vibration mesurée autour de 1150 cm^{-1} est attribué au mode transverse optique (TO) de la silice. La bande observée enfin autour de 1320 cm^{-1} est attribuée à la présence de groupements carbonés et à la torsion de la liaison Si-CH_2. Ces bandes de vibration voient leurs intensités diminuer avec le débit d'HMDSO et l'augmentation de la proportion de zinc dans le revêtement. Si on s'intéresse maintenant aux revêtements élaborés à des débits d'HMDSO de 0,20 et 0,25 sccm d'HMDSO dont les compositions globales font apparaître la présence simultanée de zinc et de silicium, on note

l'apparition d'une bande assez large et centrée autour de 900 cm^{-1}. Cette bande n'est attribuée ni à la vibration de la liaison Si-O-Si ni à celle de la liaison Zn-O. Dans la zone de 900-1000 cm^{-1} une bande est classiquement attribuée à la présence de groupements silanols. Yuan et al. observent cette bande dans des dépôts de silane (R-Si-(OR')) sur du zinc à 920-930 cm^{-1} [Yuan96]. Cependant cette bande ne semble apparaître que dans les dépôts contenant à la fois du zinc et du silicium, et n'est pas observée par exemple dans le dépôt référence SiO_x. Or ce dépôt est élaboré avec le débit d'HMDSO le plus élevé et on pourrait s'attendre à y trouver également la présence de liaison Si-OH. On peut donc suggérer une autre origine de cette bande de vibration, comme les analyses par SNMS l'ont déjà laissé entrevoir, à savoir une contribution de liaisons Zn-O-Si.

Il est relativement difficile de trouver des informations sur la vibration infrarouge de l'ensemble Zn-O-Si dans les mélanges du type ZnO/SiO_2. Cependant il existe des travaux sur un composé minéral, la willemite de formule Zn_2SiO_4, qui identifient des bandes de vibrations typiques du composé entre 900 et 930 cm^{-1} attribuées à la vibration de motifs SiO_4 [Roy04, Lin94, Pat04]. D'autre part, Roy et al. attribuent une bande relevée à 940 cm^{-1} à la vibration de la liaison Zn-O-Si.

Contrairement au système Zn-O-Si, le système Ti-O-Si a été beaucoup plus étudié et les résultats bibliographiques sur ce sujet vont nous permettre d'interpréter nos résultats sur le système Zn-O-Si.

D'après les travaux réalisés sur les matériaux pour la catalyse basés sur des mélanges d'oxyde de titane et des silicates, d'oxydes de silicium ou encore de verres de silice, on peut confirmer que cette zone de nombre d'ondes de 900 à 960 cm^{-1} est typique de l'existence de liaison Si-O-Si perturbées, notamment par la présence d'un élément métallique (dans ce cas le titane). Cependant les modèles décrivant ces liaisons sont encore discutés. Smirnov et al. ont étudié en particulier la bande observée autour de 960 cm^{-1} dans de nombreuses études [Smi96] et ils relèvent dans la littérature qu'elle est attribuée à un certain nombre de liaisons telles que Ti = O, (= SiO_2), $Si\text{-}O^{\delta-}\ldots Ti^{\delta+}$, $Si\text{–}O^-$, Ti-O-Si. Dans leurs travaux ils simulent le spectre de vibration moléculaire de zéolites contenant des atomes de titane en substitution. L'ajout d'atomes de titane fait apparaître une bande à 930-935 cm^{-1} qu'ils attribuent à la vibration localisée de la liaison Si-O dans un environnement Ti-O-Si. D'autre part Abdel-Baki et al. ont étudié le spectre infrarouge de verres contenant différentes proportions de TiO_2 [Abd06]. Ils observent des modifications du spectre notamment en ce qui concerne les bandes de vibration typiques de SiO_2 avec une bande relevée à 930 cm^{-1} qui devient plus intense lorsque la proportion de TiO_2 augmente dans le verre. L'introduction de titane modifie le réseau Si-O-Si et ils attribuent cette bande à l'élongation des motifs $Si\text{-}O^-$. D'autres travaux montrent

également l'augmentation de l'intensité de cette bande avec l'ajout d'oxyde de titane dans un mélange d'oxydes de silicium et de titane synthétisés par sol-gel [Dut95, Gua03].
D'une manière générale, dans les matériaux mettant en jeu la présence de silicium, d'oxygène et de titane, la bande de vibration relevée dans la zone 910-960 cm^{-1} est attribuée à des interactions entre Si-O et Ti soit directement au travers d'une liaison Ti-O-Si soit par la perturbation que la proximité de Ti induit sur la vibration de la liaison Si-O. Cette perturbation peut être vue comme une modification de l'énergie de la liaison du fait du remplacement d'un atome de silicium par un atome de titane. Abdel-Baki et al. soulignent le fait que ce remplacement du silicium par un atome d'électronégativité inférieure modifie la polarisabilité de la liaison. De ce point de vue on peut noter que l'électronégativité du zinc selon l'échelle de Pauling est voisine de celle du titane, et toutes les deux inférieures à celle du silicium. La position de la bande dépend alors du type d'élément métallique introduit et des proportions relatives de cet élément et de silicium.

Les analyses par SNMS laissent supposer que les liaisons de type Zn-O-Si se situent vraisemblablement dans une zone de fluctuation des concentrations atomiques, c'est-à-dire dans une épaisseur de l'ordre de 100 à 200 nm. Pour accéder de manière plus directe à cette zone par spectroscopie infrarouge, des films d'épaisseurs estimées à 50 et 150 nm ont été analysés.
Les résultats sont présentés sur la figure 50. Pour les deux épaisseurs choisies, trois conditions de débits d'HMDSO (0,10 sccm, 0,20 sccm et 0,30 sccm) ont été testées menant à des revêtements contenant diverses proportions de silicium et en zinc. Si on compare les spectres des revêtements de 50 nm d'épaisseur par exemple, on note la présence de la bande caractéristique du ZnO (LO) centrée à 560 cm^{-1} pour la condition d'élaboration 0,10 sccm d'HMDSO. Cette bande est très large et dénote un caractère amorphe de l'oxyde de zinc. Quand le débit est augmenté à 0,20 sccm il y a apparition de contributions à 490 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} typique de la silice. Par ailleurs on peut remarquer que les intensités relatives des modes de vibration LO et TO de la silice sont inversées par rapport à ce qui était observé sur la figure 49. Ceci est probablement dû au fait que l'apparition du mode de vibration TO est favorisé par rapport au LO dans les films de faible épaisseur. La bande de vibration de l'oxyde de zinc est encore élargie et on observe de plus l'apparition d'une bande centrée autour de 950 cm^{-1}. Selon les commentaires effectués précédemment, cette contribution pourrait être caractéristique d'une liaison Si-O-Zn. En effet lorsque le débit d'HMDSO est à nouveau augmenté et que le film devient plus riche en silicium, on observe que la bande de vibration

de ZnO décroît encore en intensité et que la contribution à 950 cm^{-1} disparaît. En revanche on ne détecte pas la bande à 950 cm^{-1} dans les revêtements d'épaisseurs 150 nm.

On peut également observer un autre phénomène qui avait été également constaté dans les analyses SNMS. En effet en comparant les revêtements de 50 nm et 150 nm élaborés à des débits de 0,15 sccm, on peut remarquer que les bandes caractéristiques de la silice à 490 cm^{-1} et du ZnO à 560 cm^{-1} voient leurs intensités relatives s'inverser. Ainsi pour le dépôt d'épaisseur 50 nm, la bande typique de ZnO est prédominante sur celle de la silice tandis que pour le revêtement d'épaisseur 150 nm, la bande de la silice est plus intense que celle de ZnO.

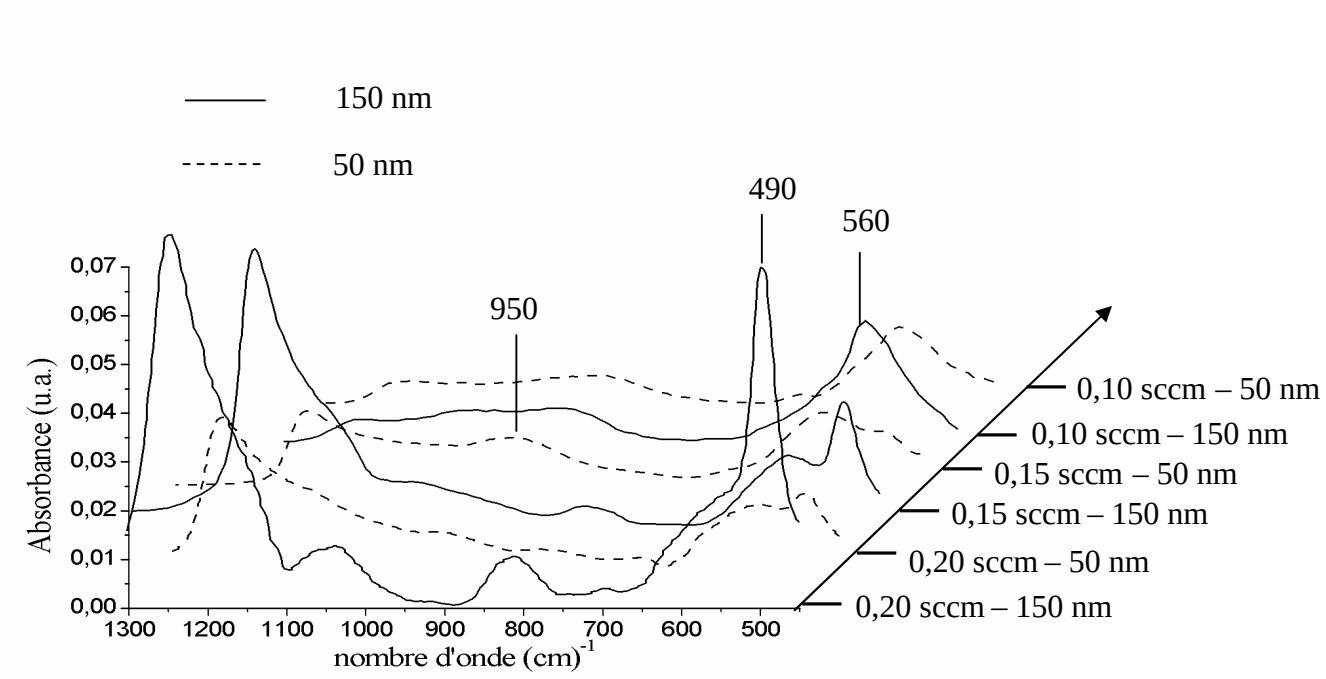


Figure 50 : *Comparaisons des spectres IR des revêtements de type Zn-Si-O de 50 nm et 150 nm en fonction du débit d'HMDSO. Distance cible-substrat : 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène.*

Le même phénomène est observé sur les spectres obtenus pour un débit de 0,20 sccm d'HMDSO où l'intensité relative de la bande de vibration à 490 cm^{-1} de la silice devient plus importante dans le revêtement de 150 nm. Ceci confirme alors le fait que dans les dépôts où la silice et l'oxyde de zinc sont simultanément présents, une plus grande proportion d'oxyde de zinc est située à proximité de l'interface avec le substrat, et que l'oxyde de silicium vient se former par-dessus. Ensuite le dépôt évolue vers une structure SiO_2.

5 - Analyses par spectroscopie Raman

Les films minces de type Zn-Si-O et Ti-Si-O déjà caractérisés par diffraction des rayons X en incidence faible, synthétisés en atmosphère O_2/HMDSO, ont été caractérisés par microscopie Raman. Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie Pour l'Environnement (LCPME) de l'Université de Nancy 1. La source utilisée est un laser à argon (λ = 514,5 nm) dont la puissance au niveau de l'échantillon peut être modulée et s'élève à une valeur de l'ordre d'une dizaine de milliwatts. Le spectromètre est équipé d'un triple monochromateur avec des réseaux de diffraction de 1800 traits/mm conduisant à une résolution de 2 cm^{-1}. Pour chaque zone spectrale analysée on effectue deux accumulations de cinq minutes. Les valeurs de R des échantillons analysés sont rappelées dans le tableau 13. Nous rappelons qu'une valeur de R = 1 correspond à un revêtement référence élaboré par pulvérisation cathodique, ZnO ou TiO_2.

Tableau 13 : *Valeurs des rapports R pour les échantillons analysés.*

R, M = Ti	R, M = Zn
1	1
0,95	0,96
0,84	0,73
0,56	0,36
0,10	0,06

Après un balayage du spectre de 100 cm^{-1} à 3800 cm^{-1}, les deux zones retenues pour l'acquisition des données sont centrées autour de 430 cm^{-1} et 1050 cm^{-1}.

5-1 <u>Analyses des revêtements de type Ti-Si-O</u>

Les phases cristallines obtenues le plus couramment dans la synthèse de films minces de TiO_2 par procédés de dépôts assistés par plasma sont l'anatase et le rutile qui possèdent toutes deux une maille quadratique. Leurs groupes d'espaces sont respectivement D_{4h}^{19}= $I4_1/_{amd}$ et D_{4h}^{14}=$P4_2/_{mnm}$. La théorie des groupes permet de distinguer 15 modes de vibrations optiques

dont six modes Raman actifs pour l'anatase, $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$, et quatre modes actifs pour le rutile $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$ [Rig06].
Le tableau 14 récapitule des données de la littérature sur les bandes de vibration Raman du rutile et de l'anatase.

Tableau 14 : *Comparaison des positions des bandes de vibration (cm^{-1}). Mesures effectuées sur des monocristaux [Zha98, Por67] et des poudres [Zha06].*

Anatase		**Rutile**
[Zha06]	**[Zha98]**	**[Por67]**
143 (Eg)	144 (Eg)	143 (B1g)
195 (Eg)	196 (Eg)	447 (Eg)
395 (B1g)	396 (B1g)	612 (A1g)
515 (A1g)	515 (A1g)	826 (B2g)
	516 (B1g)	
638 (Eg)	638 (Eg)	

D'autre part une bande associée à un processus de vibration à deux phonons est observée à 238 cm^{-1}.

5-1-1 <u>Zone de 100 cm^{-1} à 700 cm^{-1}</u>

Les spectres acquis pour nos échantillons dans la zone 100-700 cm^{-1} sont présentés sur la figure 51 tandis que les positions des bandes observées pour les revêtements en fonction du rapport R et leur identification effectuée d'après les données précédentes sont rassemblées dans le tableau 15.
On peut relever la présence des structures rutile et anatase dans les dépôts. Cependant les valeurs mesurées dans nos analyses sont systématiquement décalées vers les nombres d'onde élevés d'une valeur plus ou moins grande suivant le mode de vibration par rapport aux valeurs indiquées dans la littérature. La plupart des travaux portent sur les matériaux massifs. Xu et al. [Xu99], en étudiant des films minces de TiO_2 d'une épaisseur de l'ordre d'une dizaine d'angströms, observent également des positions de bandes de vibration semblables à celles du matériau massif avec en revanche l'extinction des modes de vibration perpendiculaires au plan du film. Le pic d'étalonnage effectué à partir d'un échantillon de silicium polycristallin est lui observé à une position de 520 cm^{-1} en bon accord avec la littérature.

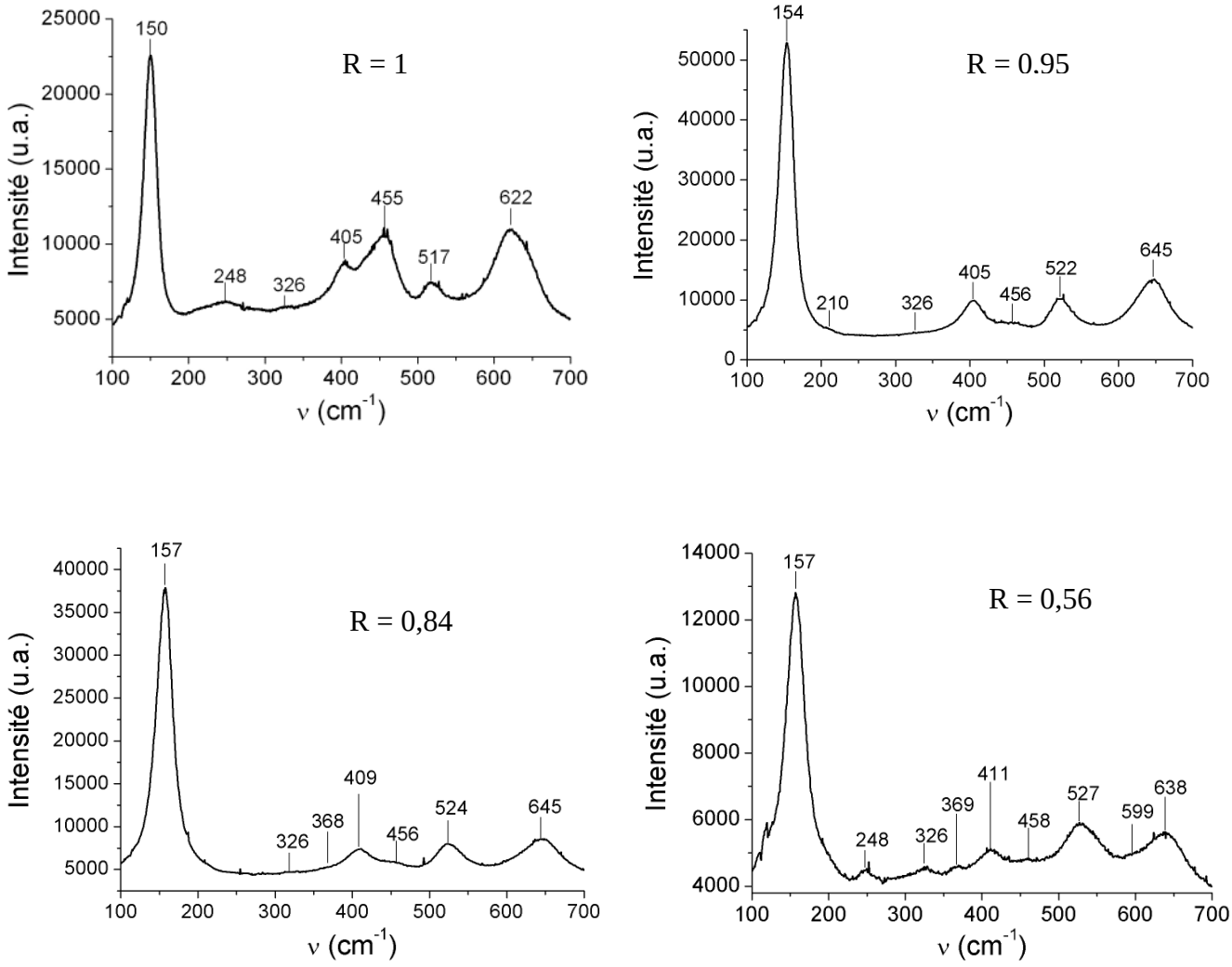


Figure 51 : *Spectres Raman obtenus pour les revêtements de type Ti-Si-O en fonction du rapport R. Distance cible-substrat : 2,2 cm, plasma HMDSO-Oxygène, autopolarisation : -800 V.*

Les analyses des profils de composition des revêtements en profondeur réalisés par SNMS ont montré que les dépôts présentaient des inhomogénéités, avec une concentration atomique du titane variant en fonction de l'épaisseur sur une zone plus ou moins étendue selon la valeur du rapport R. Le revêtement n'est donc vraisemblablement pas globalement constitué de TiO_2 et de silice mais peut être formé sur une certaine épaisseur de sous-oxydes pouvant être à l'origine de ces décalages.

Une autre possibilité de l'observation d'un décalage en fréquence des bandes observées par rapport aux valeurs de la littérature est la présence de contraintes. Ces contraintes peuvent être de deux origines. Ainsi un chauffage de l'échantillon dû à une trop longue exposition au faisceau du laser pourrait dilater le revêtement. Cependant on peut remarquer, en se basant sur la valeur de la position de la bande E_g de l'anatase, que le décalage n'est pas le même en fonction des échantillons (tableau 15). En particulier il devient plus important lorsque du silicium est introduit dans la structure. Ceci pourrait traduire la mise en tension de l'anatase par des domaines de silice. D'autre part, en se basant sur l'observation de la bande située autour de 455-458 cm^{-1}, on observe que le rutile est peu affecté par le phénomène de décalage.

De plus les signaux correspondant à l'anatase sont exacerbés relativement à ceux du rutile lorsque le rapport R diminue. Autrement dit, lorsque la quantité de silicium dans le revêtement augmente, l'anatase semble être stabilisée par rapport au rutile. Ceci est bien visible sur l'augmentation de l'intensité de la bande à 150 cm^{-1} (anatase, mode E_g). Ce phénomène avait également été observé dans les analyses par DRX qui montrait la disparition du pic de diffraction (100) du rutile. Pour le revêtement le plus riche en silice (R = 0,1), il est très difficile de mettre en évidence un signal exploitable.

D'autre part nous observons des bandes de vibrations peu intenses à 326 cm^{-1}, 368 cm^{-1} pour R = 0,84 et R = 0,56, et 599 cm^{-1} pour R = 0,56. Les deux signaux à 326 cm^{-1} et 368 cm^{-1} semblent être attribués à l'anatase [1].

Tableau 15 : *Positions (cm^{-1}) et identification d'après les données du tableau 14, des bandes de vibrations dans les revêtements de type Ti-Si-O pour les différents rapports R (A = anatase, R = rutile).*

R = 1			**R = 0,95**		
150	très intense	A (Eg)	**154**	très intense	A (Eg)
248	peu intense	R phonons	**210**	très peu intense	R phonons
405	intense	A (B1g)	**405**	intense	A (B1g)
455	intense	R (Eg)	**456**	peu intense	R (Eg)
517	peu intense	A (A1g)	**522**	intense	A (A1g)
622	élargie vers n élevés	R (A1g) + A (Eg)	**645**	élargie vers n faibles	R (A1g) + A (Eg)
R = 0,84			**R = 0,56**		
157	très intense	A (Eg)	**157**	très intense	A (Eg)
409	intense	A (B1g)	**248**	peu intense	phonons
456	peu intense	R (Eg)	**411**	intense	A (B1g)
524	intense	A (A1g)	**458**	peu intense	R (Eg)
645	élargie vers n faibles	R (A1g) + A (Eg)	**527**	intense	A (A1g)
			638	élargie vers n faibles	R (A1g) + A (Eg)

D'après le tableau 14 on constate qu'il y a superposition des modes E_g de l'anatase et B_{1g} du rutile à 143 cm^{-1} et 144 cm^{-1}. Cependant le signal du rutile dans cette zone présente une intensité très faible et il est donc peu probable qu'il intervienne dans l'allure de la bande de vibration observée dans nos revêtements.

La taille des cristallites peut avoir un effet sur la position des bandes de vibrations et la largeur à mi-hauteur. Lorsque la taille des cristallites diminue, la largeur à mi-hauteur des bandes de vibration augmente et le pic est décalé vers les nombres d'ondes élevés. Ces observations ont été faites sur des nanopoudres de TiO_2 avec des observations de décalages de 1 à plusieurs cm^{-1} suivant les auteurs [Zha98]. Les positions centrales relevées pour la bande de vibration du mode Eg de l'anatase ainsi que leurs largeurs à mi-hauteurs sont indiquées pour nos échantillons dans le tableau 16.

Tableau 16 : *Évolution de la position centrale de la bande de vibration du mode E_g de l'anatase et de sa largeur à mi-hauteur ΔL en fonction du rapport R.*

R	**1**	**0,96**	**0,84**	**0,56**
ν (cm^{-1})	150	154	157	157
ΔL (cm^{-1})	19,8	23,0	25,6	29,0

5-1-2 Zone de 750 cm^{-1} à 1300 cm^{-1}

Les spectres acquis dans la fenêtre de fréquence 750-1300 cm^{-1} sont représentés sur la figure 52. Cette zone a été étudiée pour révéler la présence de silice. Les intensités des bandes de vibration relevées sont très faibles et bruitées. La bande caractéristique de la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si est présente autour de 1070 cm^{-1} avec une intensité d'abord faible et qui augmente lorsque les revêtements deviennent plus riches en silice. Cette bande, typique de la silice, se scinde en deux lorsqu'elle devient suffisamment intense. Les deux composantes qui apparaissent ainsi correspondent aux modes longitudinal optique (LO) et transverse optique (TO).

On peut identifier également une bande avec un maximum à 823 cm^{-1} assez intense pour les cas R = 0,96 et R = 0,84 et très peu intense pour R = 0,56 et R = 0,10. L'intensité de cette bande de vibration diminue donc lorsque R diminue. Autrement dit, la quantité de titane présente dans le revêtement devient plus faible. Cette bande est vraisemblablement liée à la vibration de Ti-O dans le rutile (mode (B_{2g}) référencé à 826 cm^{-1} (cf tableau 14).

Les caractérisations par SNMS ont laissé envisager la possibilité de la présence de liaisons de type Ti-O-Si dans l'épaisseur proche de la surface du substrat. Plusieurs travaux de caractérisation par spectrométrie Raman révèlent l'existence de ce type de liaisons. Ainsi la synthèse de films mixtes d'oxydes de titane et de silicium par voie sol-gel semble conduire à un mélange des deux oxydes, avec la présence de titane dans la structure de la silice et la possibilité de former des liaisons Ti-O-Si lorsque le rapport atomique Si/Ti est supérieur à 7,5 [Gao99].

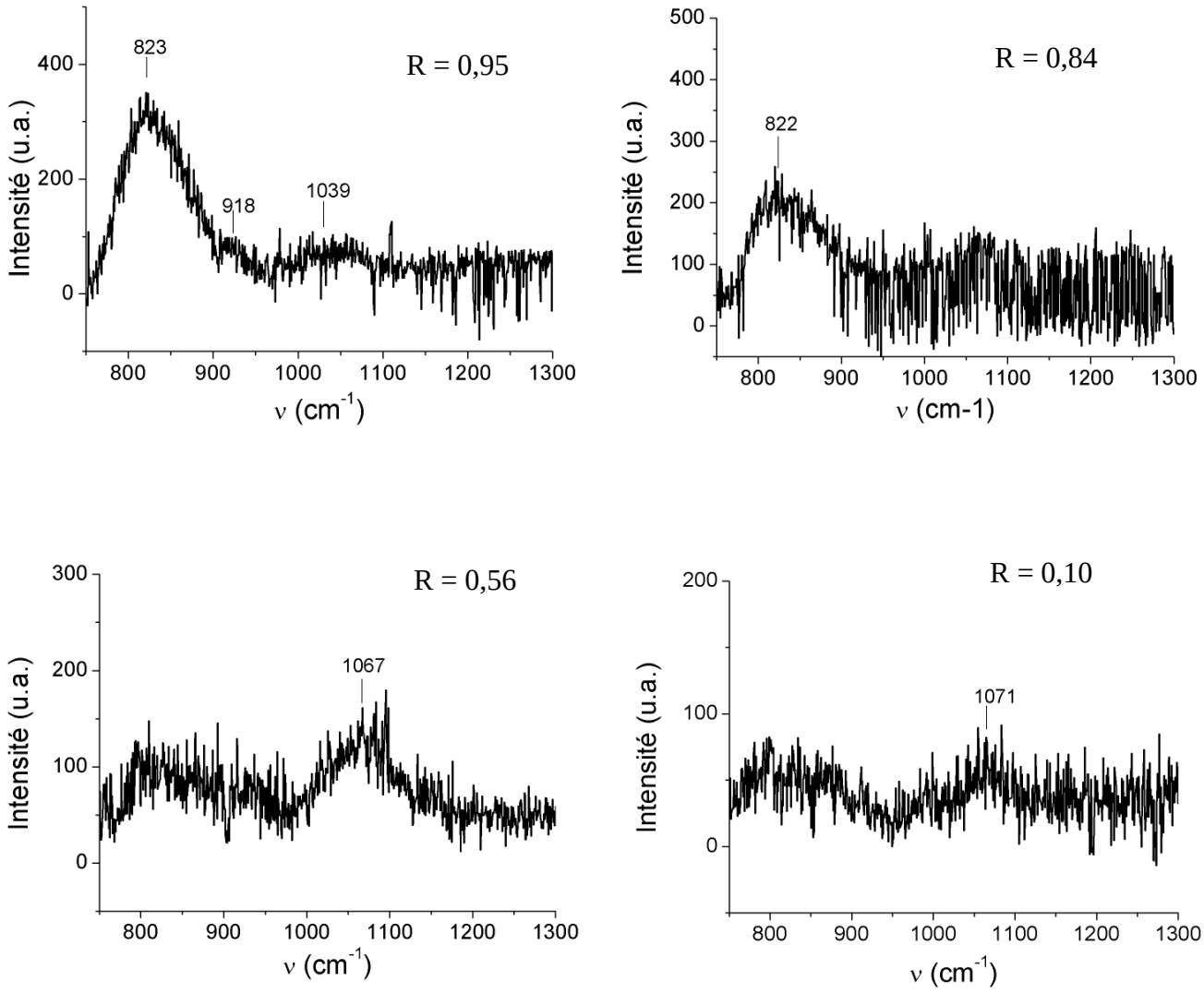


Figure 52 : *Spectres Raman acquis dans la zone 750-1300 cm^{-1} pour les revêtements de type Ti-Si-O.*

Lorsque la quantité de titane augmente, il se produit une séparation des deux oxydes (soit un mélange SiO_2 + TiO_2). En établissant une équivalence avec nos revêtements, le seul dépôt respectant la condition Si/Ti > 7,5 est celui correspondant à R = 0,1. Le spectre correspondant à R = 0,1 n'a en effet révélé aucun signal caractéristique du TiO_2.

Les liaisons Ti-O-Si peuvent être observées en spectroscopie Raman dans deux régions de nombre d'ondes. Toutefois l'attribution des bandes observées à ce type de liaison nécessite le recours à des caractérisations complémentaires apportées par la spectroscopie infrarouge, et

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

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

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

L'oxyde de zinc cristallise dans un système hexagonal avec une structure wurtzite. Il appartient au groupe d'espace $C_{6v}^4 = P6_3mc$. La théorie des groupes prévoit six modes de vibration actifs en Raman, $2E_2 + 2E_1 + 2A_1$. Les phonons de symétries A1 et E1 sont polaires et sont observés à deux fréquences différentes pour le mode transverse optique (TO) et longitudinal optique (LO). Les phonons de symétrie E2 sont non polaires et ont deux fréquences correspondant aux atomes d'oxygène E2 (haut) et aux atomes de zinc E2 (bas) [Ali97]. Les positions typiques de ces bandes sont rassemblées dans le tableau 17.

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

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

5-2-1 Zone de 150 à 700 cm^{-1}

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

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

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

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

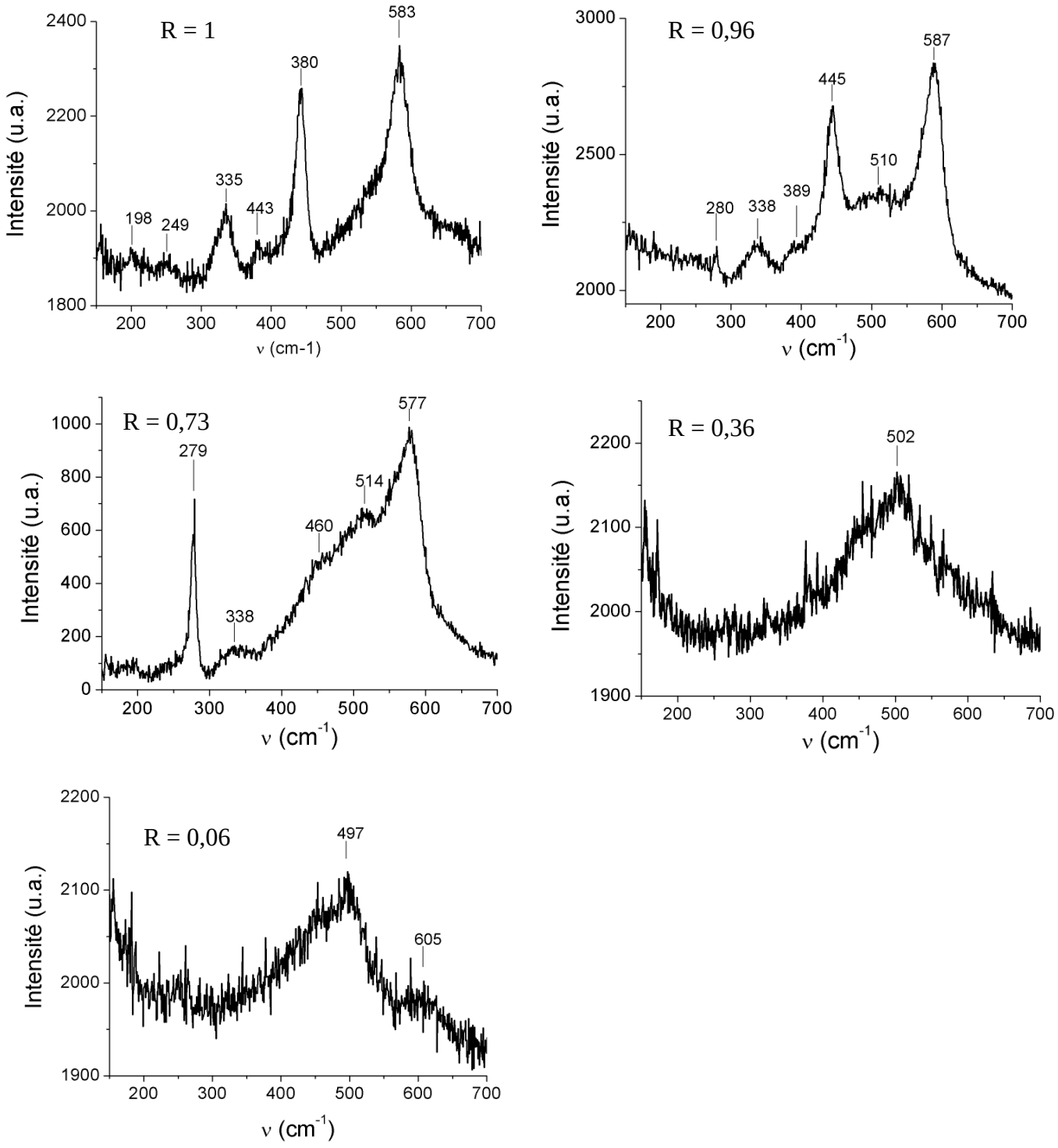


Figure 53 : *Spectres Raman acquis dans la zone 100-700 cm^{-1} pour les revêtements de type Zn-Si-O. Distance cible-substrat : 3,8 cm, plasma HMDSO-Oxygène, autopolarisation : -800 V.*

5-2-2 Zone de 750 cm^{-1} à 1300 cm^{-1}

Les spectres acquis dans la zone 750-1300 cm^{-1} sont présentés sur la figure 54. Comme dans le cas des revêtements Ti-Si-O les signaux sont faibles en intensité et bruités dans cette zone. On peut distinguer une bande large autour de 800 cm^{-1} avec deux composantes visibles vers 785 cm^{-1} et 860 cm^{-1} apparaissant pour R = 0,96 et R = 0,73. On peut remarquer que l'intensité de cette deuxième composante évolue de la même manière que la contribution relevée à 280 cm^{-1} (figure 53) et passe par un maximum pour R = 0,73. Elle pourrait également être la signature de Zn_2SiO_4 [1]. La composante visible à 785-800 cm^{-1} est elle associée à la flexion de la liaison Si-O-Si. En effet cette contribution devient plus intense lorsqu'on se rapproche d'un dépôt de silice (R = 0,06).
Une bande large et assez intense apparaît autour de 1150 cm^{-1} pour R = 0,96 et se décale vers les nombres d'onde plus faibles lorsque R diminue. L'observation de cette bande à des valeurs de nombre d'onde de 1065 cm^{-1} est typique de l'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si. Cependant cette bande n'est probablement plus attribuable aux liaisons Si-O-Si lorsqu'elle est observée à 1150 cm^{-1} (R = 0,96).
Les observations effectuées d'après ces spectres permettent de distinguer pour les revêtements de type Zn-Si-O un comportement différent de celui observé pour les revêtements Ti-Si-O.
En effet l'observation de la bande à 510 cm^{-1} semble montrer le comportement d'un oxyde de zinc perturbé par la présence de silicium. Cependant celui n'est pas dans une configuration de liaisons Si-O-Si. Dans les cas des mélanges R = 0,96 et R = 0,73 il semble donc y avoir un mélange intime des deux oxydes SiO_2 et ZnO. D'autre part, l'apparition des bandes de vibrations à 280 cm^{-1} et 860 cm^{-1}, également observées pour les revêtements R = 0,96 et R = 0,73 et qui semblent liées au composé Zn_2SiO_4 suggèrent la présence de motifs tétraédriques SiO_4 isolés (donc non caractéristiques) d'un milieu continu formé de liaisons Si-O-Si, ce qui renforce l'hypothèse d'un mélange des deux oxydes.

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

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

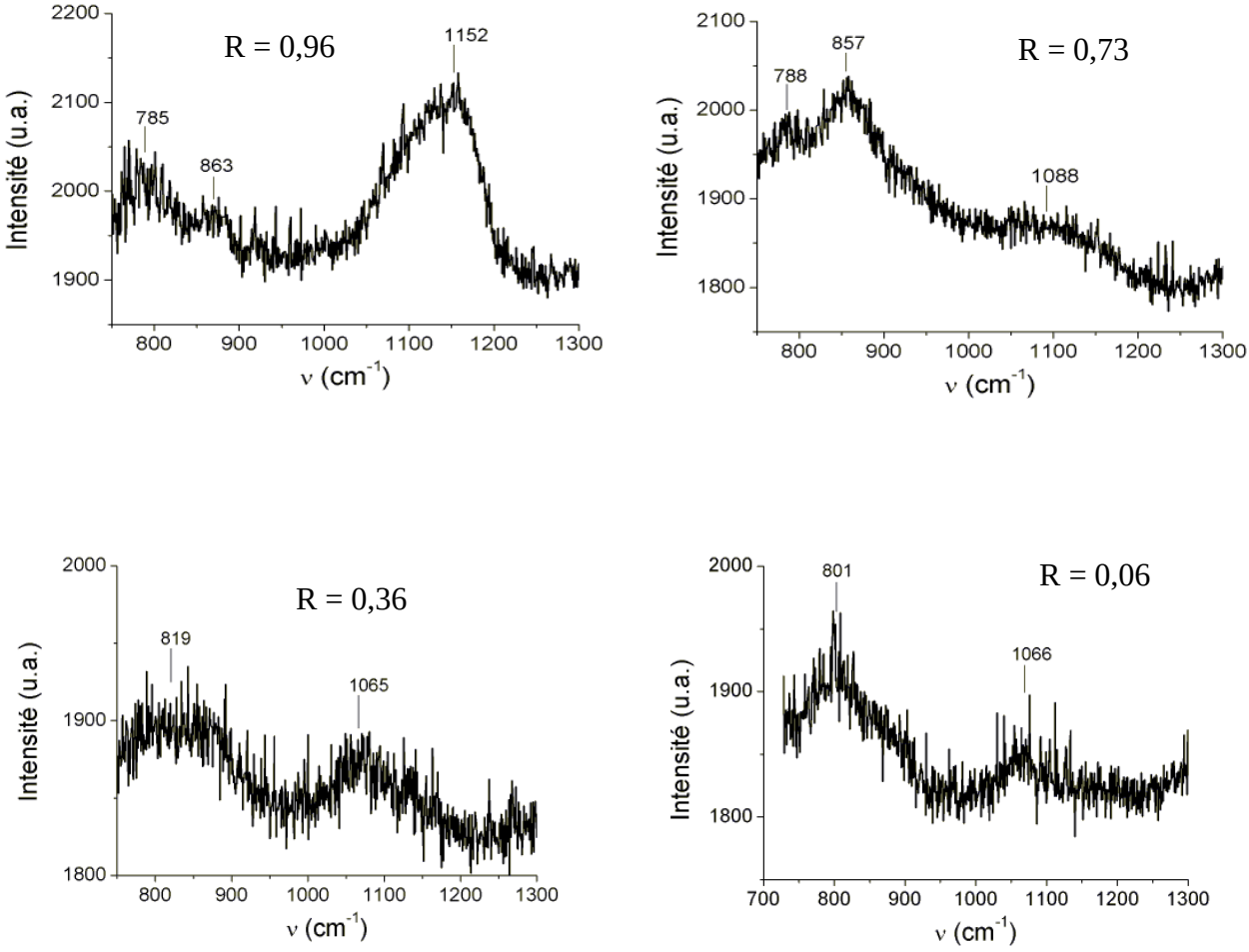


Figure 54 : *Spectres Raman acquis dans la zone 750-1300 cm^{-1} pour les revêtements de type Zn-Si-O.*

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

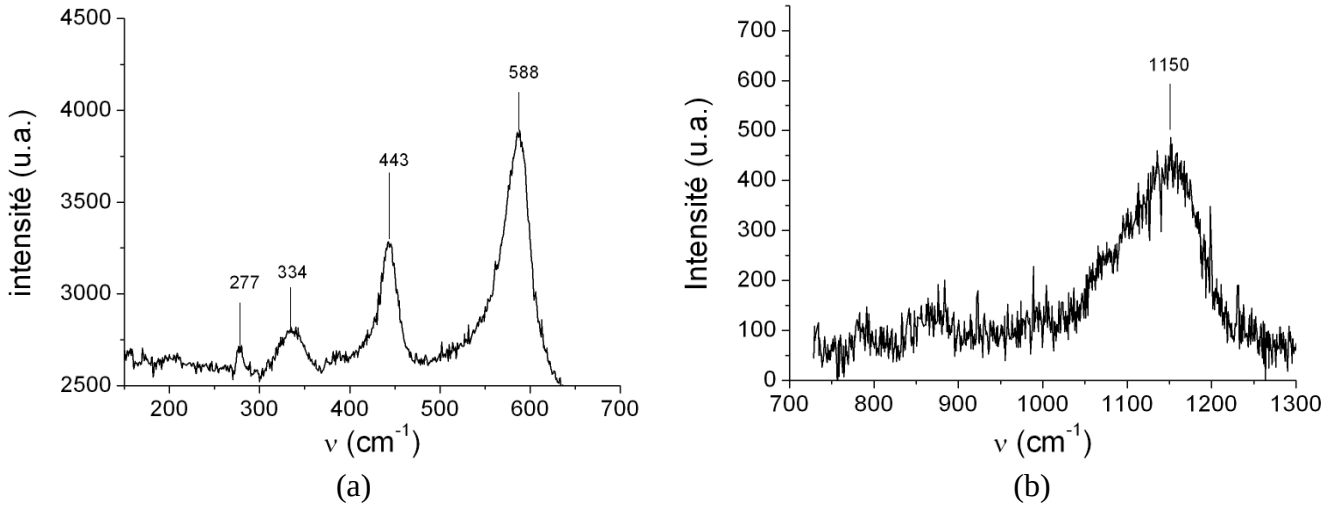


Figure 55 : *Spectres Raman d'un revêtement de type bicouche (silice + oxyde de zinc) déposé sur acier dans les zones 100-700 cm^{-1} et 750-1300 cm^{-1}.*

6 - Conclusion

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

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

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

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

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

Chapitre IV

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

1 - Introduction

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

L'utilisation principale des revêtements de TiO_2 concerne les applications en photocatalyse. Comme évoqué dans la partie bibliographique l'intérêt s'est porté plus récemment sur les mélanges TiO_2-SiO_2 qui ont montré leur potentialité à être de bons photocatalyseurs dans certaines gammes de compositions. Une première approche pour évaluer la photoactivité d'une surface de TiO_2 consiste à tester son hydrophilie pendant ou après l'exposition à un rayonnement ultraviolet. Des mesures de mouillabilité à l'eau seront donc ici réalisées sur les revêtements Ti-Si-O élaborés par le procédé hybride.

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

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

2 - Mouillabilité des revêtements composites Ti-Si-O

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

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

Bien que les deux mécanismes soient ici distingués, ils se produisent généralement simultanément. Comme évoqué dans la partie bibliographique, un certain nombre d'études ont été également consacrées aux propriétés photocatalytiques de mélanges TiO_2-SiO_2. Dans ce paragraphe nous nous proposons d'évaluer les propriétés d'hydrophilie des films minces de type Ti-Si-O par mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur la surface, avant et après irradiation de celle-ci par une lampe produisant un rayonnement UV. Les informations recueillies par cette méthode ont pour but d'observer des tendances éventuelles en fonction de la composition du film mince traduite par la valeur du paramètre R introduit au chapitre précédent.

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

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

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

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

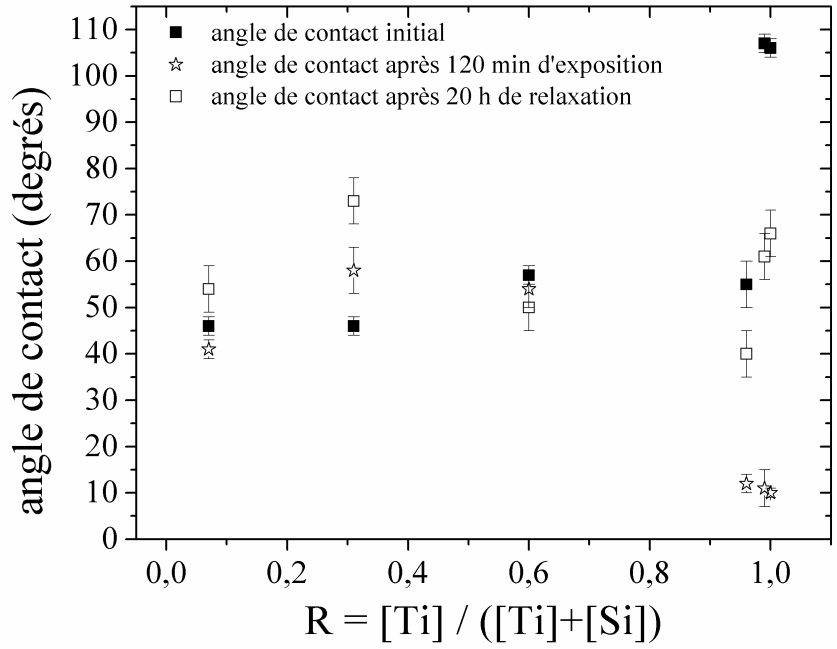


Figure 56 : *Évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec le revêtement de type Ti-Si-O en fonction de R avant et après excitation sous UV.*

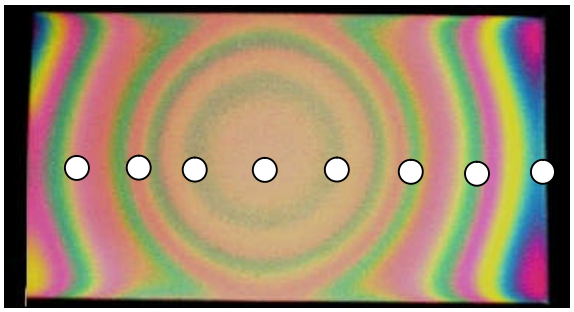


Figure 57 : *Méthode de mesure de la mouillabilité sur les échantillons de type Ti-Si-O avec les positions des gouttes d'eau.*

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

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

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

de silice. Ceci pourrait être lié au protocole expérimental. Rappelons en effet que pour terminer l'expérience, le choix est fait de couper le plasma puis l'arrivée des différents gaz. Il n'est pas totalement exclu qu'une partie de l'HMDSO entrant dans le réacteur pendant le bref instant où l'arrivée des gaz est encore ouverte puisse réagir sur le substrat encore chaud.
Après exposition au rayonnement UV, seuls les échantillons de compositions R=1, R=0,99 et R=0,96 présentent une surface superhydrophile avec un angle de contact de l'ordre de 10°. Pour les autres valeurs de R aucune hydrophilie n'est induite après l'exposition au rayonnement UV. D'après certains auteurs [Gua03], un maximum de l'hydrophilie est pourtant attendu autour d'une composition correspondant à R=0,60. Ceci est cependant valable pour des mélanges TiO_2-SiO_2. Dans notre cas, les analyses réalisées par SNMS laissent penser que, sur une certaine épaisseur du revêtement, la stoechiométrie des oxydes n'est pas respectée. Ainsi même à la surface de l'échantillon de composition R=0,56 analysé au chapitre 3, le bilan de matière ne correspond pas à un mélange TiO_2 + SiO_2 Ceci pourrait donc expliquer l'absence de propriétés photocatalytiques dans le cas de ce revêtement qui pourrait ne posséder qu'une faible proportion de TiO_2 et la plus grande part de titane en tant que sous oxyde ou en élément métallique.

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

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

3 - Propriétés barrières à la corrosion

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

3-1 Stabilité des revêtements dans l'eau

La stabilité dans l'eau est évaluée en immergeant les échantillons pendant 24 heures dans l'eau à pH neutre. La solution est ensuite dosé par ICP (Inductively Coupled Plasma) consistant en une torche plasma permettant d'ioniser les espèces métalliques contenues dans la solution, couplée à un spectromètre de masse pour le dosage. Les quantités de zinc et de fer passées en solution sont ainsi mesurées.
Les revêtements sont élaborés sur des substrats d'acier inoxydable 304L pour différents débits d'HMDSO. Une série d'échantillon est préparée en atmosphère HMDSO/O_2 et une seconde en atmosphère HMDSO/Ar 97 vol. % /O_2 3 vol.% . Pour chacune de ces séries, les conditions d'élaboration sont ajustées pour obtenir des revêtements dont les épaisseurs sont estimées à 50 nm pour un premier lot et 150 nm pour le second.

Les résultats du dosage des éléments sont présentés dans le tableau 18. Les valeurs références mesurées sur le substrat d'acier inoxydable non revêtu sont de 0,02 µg/cm^2 pour le zinc et 0,19 µg/cm^2 pour le fer. La valeur de la concentration en zinc qui passe en solution décroît lorsque le débit d'HMDSO augmente. Ceci suit logiquement le fait que lorsque le débit d'organométallique augmente, la valeur de R décroît et le film devient plus riche en silice. On note cependant que dans le cas des films de 50 nm d'épaisseur, la quantité de zinc dissoute est quasi constante quelle que soit la quantité d'HMDSO. Ceci peut s'expliquer par l'existence de fluctuations dans la composition des revêtements suivant l'épaisseur. Les analyses par SNMS (Chapitre 3) révèlent en effet des épaisseurs transitoires dans lesquelles la proportion de zinc attendue est différente de celle mesurée en surface d'un revêtement de 150 nm. Les mesures par spectrométrie infrarouge présentées dans le chapitre 3 ont été effectuées sur les revêtements testés dans ce paragraphe. Elles semblaient montrer également que lors de l'élaboration, la couche de silice vient se superposer à celle d'oxyde de zinc. Une analyse de la composition du dépôt par EDX peut être envisagée pour vérifier que la proportion de zinc est plus importante dans un film de 50 nm par rapport à un revêtement de 150 nm. Cependant

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

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

plasma	épaisseur estimée (nm)	débit d'HMDSO (sccm)	[Zn] $\mu g/cm^2$	[Fe] $\mu g/cm^2$
$HMDSO/O_2$	50 nm	0,1	1,42	0,03
		0,2	1,10	0,05
		0,3	1,18	0,04
	150 nm	0,1	1,47	0,06
		0,2	1,51	0,03
		0,3	0,42	0,04
$HMDSO/Ar/O_2$	150 nm	0,05	0,29	0,08
		0,1	0,14	0,05
		0,15	0,06	0,07

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

3-2 Courbes de polarisation

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

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

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

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

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

plasma	épaisseur estimée (nm)	débit d'HMDSO (sccm)	intensité de corrosion (mA)	potentiel de corrosion (V)
$HMDSO/O_2$	50 nm	0,1	0.0005	-0.345
		0,2	0.0012	-0.35
		0,3	0.0042	-0.495
	500 nm	0,1	0.0007	-0.395
		0,2	0.0009	-0.405
		0,3	0.0017	-0.415
HMDSO/Ar/O2	500 nm	0,1	0.0001	-0.54
		0,15	0.0002	-0.4
		0,2	0.0001	-0.34

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

Les valeurs du courant de corrosion les plus faibles sont mesurées pour les échantillons élaborés en atmosphère $HMDSO/Ar/O_2$. Ces films semblent être de bonnes barrières à la corrosion. En revanche les résultats concernant les dépôts réalisés en atmosphère HMDSO / O_2 paraissent surprenants. En effet le courant de corrosion pour les revêtements de 150 nm n'est pas significativement plus faible que pour la référence. Pour les revêtements de 50 nm on observe même que le courant de corrosion devient supérieur à celui de la référence au plus fort débit d'HMDSO. D'autre part pour les deux épaisseurs, il semble y avoir une tendance néfaste de l'augmentation du débit d'HMDSO, autrement dit de l'enrichissement du film en silicium. Les observations en microscopie électronique à balayage ont pourtant montré que le film semble se densifier lorsqu'il évolue de l'oxyde de zinc à la silice. Les analyses par SNMS ont montré que sur les premières dizaines de nanomètres, on ne peut pas considérer que le film est de type $ZnO\text{-}SiO_2$, mais possède une structure sous stoechiométrique en oxygène. En revanche le comportement observé pour les films de 150 nm et surtout la

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

4 - Indice de réfraction

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

4-1 Revêtements de type Zn-Si-O

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

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

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

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

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

- une loi de mélange linéaire : $n = R\ n_{ZnO} + (1-R)\ n_{SiO_2}$,

- un modèle de Drude : $n^2 = R\, n_{ZnO}^2 + (1-R)\, n_{SiO2}^2$,

- un modèle de Lorentz-Lorentz : $\frac{n^2-1}{n^2+2} = R\left(\frac{n_{ZnO}^2-1}{n_{SiO2}^2+2}\right) + (1-R)\left(\frac{n_{SiO2}^2-1}{n_{SiO2}^2+2}\right)$.

où n est l'indice de réfraction totale du film mince, n_{ZnO} l'indice de réfraction de l'oxyde de zinc et n_{SiO2} l'indice de réfraction de la silice.

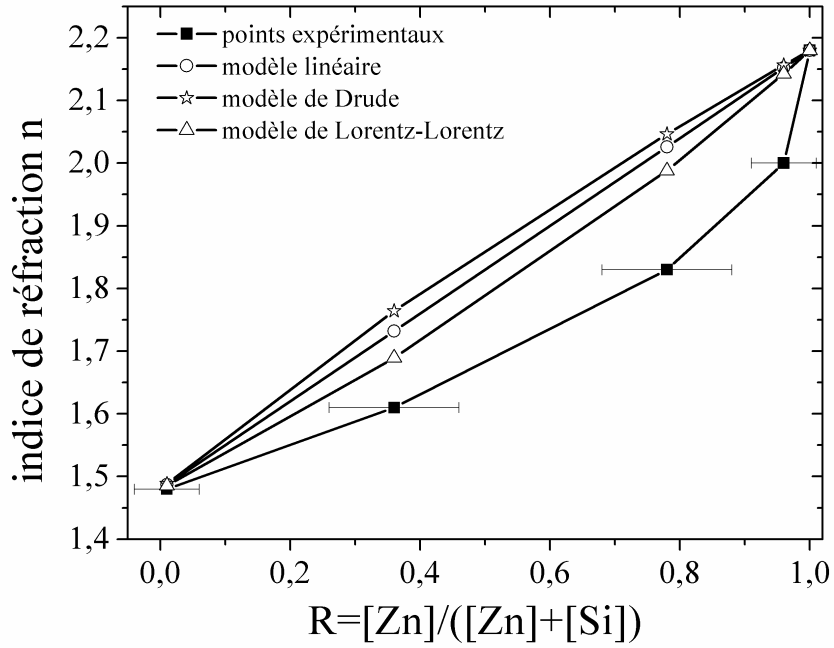


Figure 58 : *Évolution de l'indice de réfraction à 550 nm en fonction de la valeur de R pour les revêtements de type Zn-Si-O. Courbes expérimentales et lois de mélange.*

n_{ZnO} est déterminé à partir de l'analyse de l'échantillon de composition R=1 et n_{SiO2} est issu de l'analyse de l'échantillon de composition R=0,01. Ces trois modèles sont représentés sur la figure 3 pour comparaison avec la courbe expérimentale.

En comparaison avec les modèles, on observe que la valeur de R décroît fortement entre 1 et 0,8 puis diminue de manière quasi linéaire ensuite pour atteindre la valeur de l'indice n de la silice. Ce type de comportement a été également observé par d'autres auteurs dans des revêtements composites SiO_2/TiO_2 [Gra05]. Ils attribuent cet écart par rapport à une

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

4-2 Revêtements de type Ti-Si-O

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

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

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

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

L'indice de réfraction du TiO_2 synthétisé en pulvérisation seule est de 2,56. Cette valeur correspond à l'indice de réfraction pour le rutile. L'indice de réfraction pour le revêtement le plus riche en silice est de 1,57. Les modèles sont tracés en utilisant pour n_{SiO2} la valeur trouvée pour le revêtement Zn-Si-O de composition R=0,01. On peut noter que les valeurs d'indice de réfraction mesurées sont relativement élevées par rapport à celles trouvées dans la littérature pour les films minces [Oki01, Gra05]. En effet l'indice de réfraction des films minces possède une valeur inférieure au massif en raison des porosités qui peuvent y être incluses. Les valeurs mesurées ici sont proches de celles référencées pour les matériaux massifs rutile (2,72) et anatase (2,52) [Oki01]

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

possède une composition pour laquelle les fluctuations dans les concentrations atomiques du titane et de l'oxygène sont les plus importantes et occupent une forte épaisseur. Il est par conséquent vraisemblable que ce comportement puisse être expliqué par le fait que cet échantillon ne corresponde pas à un mélange d'oxydes de titane et de silicium stoechiométriques TiO_2 + SiO_2.

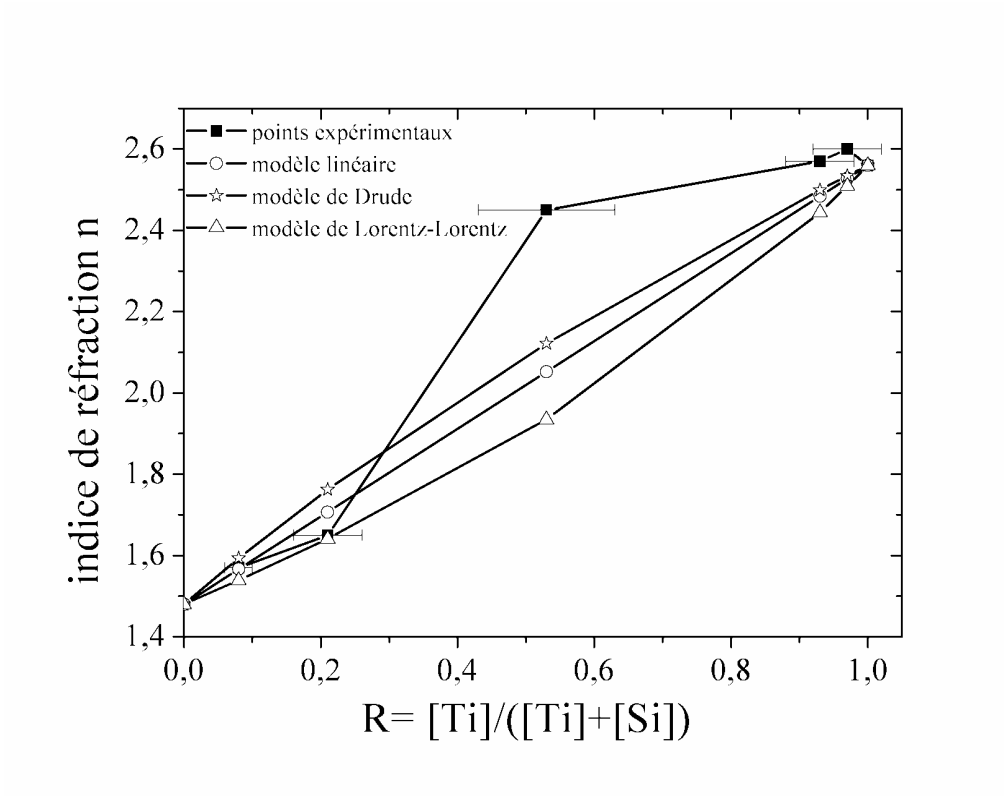


Figure 59 : *Évolution de l'indice de réfraction à 550 nm en fonction de la valeur de R pour les revêtements de type Ti-Si-O. Courbe expérimentale et lois de mélanges.*

5 - Conclusion

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

Un certain nombre de comportements semblent cependant pouvoir être reliés aux observations effectuées précédemment sur la structure des revêtements. Ainsi il apparaît que les mélanges Zn-Si-O et Ti-Si-O montrent des propriétés intermédiaires entre l'oxyde métallique et la silice et pourtant relativement différentes de celles d'un mélange d'oxydes stoechiométriques ZnO_2-SiO_2 et TiO_2-SiO_2. Ainsi l'indice de réfraction des revêtements composites se situe à des valeurs intermédiaires entre l'oxyde métallique et la silice mais sans suivre la tendance attendue pour un mélange.

De plus les mesures de mouillabilité sur les revêtements Ti-Si-O montrent que l'ajout de quelques pourcents de silicium provoque un effet néfaste sur l'effet photocatalytique, contrairement aux travaux réalisés par d'autres auteurs sur les films TiO_2-SiO_2 qui conduisent après excitation sous UV à des surfaces superhydrophiles.

Les résultats sur les tests de propriétés barrière montrent que les revêtements réalisés en atmosphère HMDSO/Ar/O_2 sont de bonnes barrières à la corrosion en comparaison avec les films élaborés en atmosphère HMDSO/O_2. La raison de ce comportement est à approfondir et tient peut être au fait que les dépôts réalisés par ce procédé montrent des différences de composition à l'interface avec le substrat.

CONCLUSION GÉNÉRALE

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

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

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

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

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

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

qualitativement les variations de concentration observées, car elle provoque une augmentation de la cinétique de dépôt PECVD. De plus les profils obtenus dans cette zone proche de l'interface impliquent que dans les deux familles de revêtement, le dépôt n'est pas constitué d'un mélange d'oxydes stoechiométriques ZnO + SiO_2 ou TiO_2 + SiO_2. L'analyse par spectrométrie Raman et infrarouge permet d'apporter des informations complémentaires sur l'arrangement des éléments dans le dépôt.

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

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

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

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

D'autre part des expériences complémentaires sur les propriétés de résistance à la corrosion des films Zn-Si-O seraient nécessaires pour la compréhension de l'origine des différences de comportement observées entre les revêtements élaborés en atmosphère HMDSO/Ar/O_2 et HMDSO/O_2.

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

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Abd06] M. Abdel-Baki, F.A. Abdel Wahab, F. El-Diasty, Materials Chemistry and Physics 96, (2006) 201-210

[Abd04] M. Abdullah, S. Shibamoto, K. Okuyama, Optical Materials 26 (2004) 95-100

[Ait81] C.R Aita, M.E Mahric, Journal of Applied Physics 52 (1981) 11

[Ali97] K.A Alim, V.A. Fonoberov, M. Shamsa, A.A Balandin, Journal of Applied Physics 97

[Ani05] V. Anita, T. Butsuda, N. Saito, O. Takai, Vacuum 80 (2006) 736-739

[Arm01] L. Armelao, M. Fabrizio, S. Gialanella, F. Zordan, Thin Solid Films 394 (2001) 90-96

[Arm06] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, S. Gross, C. Maragno, E. Tondello, Coordination Chemistry Reviews 250 (2006) 1294-1314

[Aum00a] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goullet, F. Gaboriau, G. Turban, Thin Solid Films 359 (2000) 188-196

[Aum00b] K. Aumaille, Thèse de doctorat de l'université de Nantes, Nantes (2000), « *Étude comparative des procédés de dépôt de couches minces par plasma d'organosiliciés : TEOS, HMDSO et HMDSN »*

[Bar05] P. Baroch, J. Musil, J. Vlcek, K.H. Nam, J.G. Han, Surface and Coatings Technology 193 (2005) 107-111

[Ben02] S. Ben Amor, L. Guedri, G. Baud, M. Jacquet, M. Ghedira, Materials Chemistry and Physics, 77 (2002) 903-911

[Ben99] N. Benissad, C. Boisse-Laporte, C.Vallée, A. Granier, A. Goullet, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 868-873

[Ber05] S. Berg, T. Nyberg, Thin Solid Films 476 (2005) 215-230

[Bie05] A. Bieder, A. Gruniger, Ph. Rudolf von Rohr, Surface and Coatings Technology 200 (2005) 928-931

[Cam92] E. Cambrill, Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse (1992), « *Films composites or-carbone obtenus par décharge luminescente radio-fréquence »*

[Can03] C. Cannas, M. Mainas, A. Musinu, G. Piccaluga, Composites Science and Technology 63 (2003) 1187-1191

[Car04] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33-177

[Cel99] J.P. Celis, D. Drees, M.Z. Huq, P.Q. Wu, M. de Bonte, Surface and Coatings Technology 113 (1999) 165-181

[Cha03] S. Chakrabarti, D. Das, D. Ganguli, S. Chaudhuri, Thin Solid Films 441 (2003) 228-237

[Cha04] F. Chaabouni, M. Abaab, B.Rezig, Materials Science and Engineering B 109 (2004) 236-240

[Cha80a] B. Chapman, « Glow Discharge Processes », Ed John Wiley (1980) p 181

[Cha80b] B. Chapman, « Glow Discharge Processes », Ed John Wiley (1980) p190

[Chu01] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, Applied Catalysis B : Environmental 30 (201) 277-285

[Chu03] S-Y Chu, W.Water, J-T Liaw, Journal of the Europan Ceramic Society 23 (2003) 1593-1598

[Dal00] D. Dalacu, L. Martinu, Journal of Applied Physics 87 (2000) 228-235

[Dep05] D. Depla, J. Haemers, R. De Gryse, Thin Solid Films (2005), *"Discharge voltage measurements during reactive sputtering of oxides"*, disponible en ligne sur www.sciencedirect.com

[Des89] B. Despax, J-L. Flouttard, Thin Solid Films 168 (1989) 81-88

[Die03] U. Diebold, Surface Science Reports 48 (2003) 53-229

[Dut95] D.C.M. Dutoit, M. Scneider, A. Baiker, Journal of Catalysis 153, (1995) 165-176

[Din94] Y. Ding, Z. Farhat, D.O. Northwood, A.T. Alpas, Surface and Coatings Technology 68-69 (1994) 459

[Ebi93] K. Ebihara, T. Fujishima, D. Kojyo, M. Murata, Plasma Sources Science Technology 2 (1993) 14-17

[Eli00] M. Elias, L. Zajickova, V. Bursikova, J. Janca, M. Lorenc, Diamond and Related Materials 9 (2000) 552-555

[Ell00] K. Ellmer, Journal of Physics D : Applied Physics, 33 (2000) 17-32

[Fra03] F. Fracassi, R. d'Agostino, F. Palumbo, E. Angelini, S. Grassini, F. Rosalbino, Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 107-111

[Gan99] P. Gantenbein, S. Brunold, U. Frei, J. Geng, A. Schüler, P. Oelhafen, Carnon 37 (1999) 843-846

[Gao99] X. Gao, I.E. Wachs, Catalysis Today 51 (1999) 233-254

[Gou04a] M. Goujon, T. Belmonte, G. Henrion, Surface and Coatings Technology 188-189 (2004) 756-761

[Gou04b] M. Goujon, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (2004), « *Modélisation et caractérisation expérimentale d'un procédé de dépôt de couches minces d'oxyde de silicium en plasma radiofréquence O_2/HMDSO à basse pression »*

[Gra05] F. Gracia, F. Yubero, J.P. Holgado, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, T. Girardeau, Thin Solid Films 500 (2006) 19-26

[Gua03] K. Guan, B. Lu, Y. Yin, Surface and Coatings Technology 173 (2003) 219-223

[Gua05] K. Guan, Surface and Coatings Technology 191 (2005) 155-160

[Guy99] C. Guyard, B. Despax, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 638-642

[Hat00] S. Hata, Y. Kai, I. Yamanaka, H. Oosaki, K. Hirota, S. Yamazaki, Society of Automotive Engineers of Japan 21 (2000) 97-102

[Heg01] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 849-855

[He03] H. He, Y. Wang, Y. Zou, Journal of Physics D: Applied Physics 36 (2003) 2972-2975

[Heg03] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 253-260

[Heg99] D. Hegemann, U. Vohrer, C. Oehr, R. Riedel, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 1033-1036

[Hub96] G.K. Hubbler, J.A. Sprague, Surface and Coatings Technology 81 (1996) 29-35

[Izu97] H. Izutsu, P.K. Nair, K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, Materials Research Bulletin 32, (1997) 1303-1311

[Jeo04] S.H Jeong, J.H Boo, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 105-110

[Kar03] P. Karvankova, M.G.J. Veprek-Heijman, O. Zindulka, A. Bergmaier, S. Veprek, Surface and Coatings Technology 163-164 (2003) 149-156

[Kas98] J. Kasperek, D. Verchere, D. Jacquet, N. Phillips, Materials Chemistry and Physics 56, (1998) 205-213

[Kim04a] N.H Kim, S.W Kim, Materials Letters, 58 (2004) 938-943

[Kim04b] I.W. Kim, S.J. Doh, C.C. Kim, J.H.J Je, J. Tashiro, M. Yoshimoto, Applied Surface Science 241 (2005) 179-182

[Kur06] S. Kurosawa, B-G Choi, J-W Park, H. Aizawa, K-B Shim, K. Yamamoto, Thin Solid Films 506-507 (2006) 176-179

[Kwo03] C.H. Kwon, J.H. Kim, I.S. Jung, H. Shin, K.H. Yoon, Ceramics International 29 (2003) 851-856

[Lam97] R. Lamendola, R. d'Agostino, F. Fracassi, Plasmas and Polymers 2 (1997) 147-164

[Laz02] G. Lazar, I. Vascan, I. Lazar, M. Stamate, Journal of Non-Crystalline Solids 299-302 (2002) 835-839

[Lee03] J.B. Lee, S.H. Kwak, H.J Kim, Thin Solid Films 423, (2003) 262-266

[Li03] Z. Li, W. Gao, Materials Letters 58, (2004) 1363-1370

[Li04] Y. Li, N-H Lee, E.G. Lee, J.S. Song, S-J Kim, Chemical Physics Letters 389 (2004) 124-128

[Lin04] S.S Lin, J.L Huang, D.F Lii, Surface andCoatings Technology, 176 (2004) 173-181

[Lin94] C-C Lin, P. Shen, Journal of Non-Crystalline Solids 171, (1994) 281-289

[Luc98] S. Lucas, P. Vanden Brande, A. Weymeersch, Surface and Coatings Technology 100-101 (1998) 251-259

[Mae05] M. Maeda, S. Yamasaki, Thin Solid Films 483 (2005) 102-106

[Mar00] D. Mardare, G.I. Rusu, Materials Science and Engineering B75, (2000) 68-71

[Mar98] N. Martin, C. Rousselot, Surface and Coatings Technology 110 (1998) 158-167

[Mar06] R.J. Martin-Palma, R. Gago, V. Torres-Costa, P. Fernandez-Hidalgo, U. Kreissig, J.M Martinez Duart, Thin Solid Films (2006), "*Optical and compositional analysis of functional SiO_xC_y:H coatings on polymers*", disponible en ligne sur www.sciencedirect.com.

[Mat00] D.M. Mattox, Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 517-521

[Mat95] A. Matthews, A. Leyland, Surface and Coatings Technology 71 (1995) 88-92

[Min92] T. Minami, H. Sato, S. Takata, N. Ogawa, T. Mouri, Japanese Journal of Applied Physics 31, L1106-9

[Mit01] A. Mitra, R.K. Thareja, V. Ganesan, A. Gupta, P.K. Sahoo, V.N. Kulkarni, Applied Surface Science 174, (2001) 232-239

[Mus05] J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K.H. Nam, J.G. Han, Thin Solid Films 475 (2005) 208-218

[Nad03] S.J. Nadel, P. Greene, J. Rietzel, J. Strümpfel, Thin Solid Films 442 (2003) 11-14

[Ngu04] T-V Nguyen, S. Kim, O-B Yang, Catalysis Communications 5 (2004) 59-62

[Ohr92] M. Ohring, « The Materials Science of Thin Films », Academic Press London (1992) p 132

[Oka01] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, K.J.D. MacKenzie, Journal of the American Ceramic Society 84 (2001) 1591

[Oki01] K. Okimura, Surface and Coatings Technology 135 (2001) 286-290

[Par03] I. Park, J. Lee, Y. Rhee, Y. Han, H. Kim, Applied Ctalysis A : General 253 (2003) 249-255

[Pau02] Y. Pauleau, F. Thiery, Materials Letters 56 (2002) 1053-1058

[Pat04] A. Patra, G.A. Baker, S.N. Baker, Optical Materials 27 (2004) 15-20

[Pau04] Y. Pauleau, F. Thiery, L. Latrasse, S.N. Dub, Surface and Coatings Technology 188-189 (2004) 484-488

[Pea76] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, « The Identification of Molecular Spectra », Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York (1976).

[Pen06] Y-Y Peng, T-E Hsieh, C-H Hsu, Nanotechnology 17 (2006) 174-180

[Por67] S.P.S. Porto, P.A. Fleury, T.C. Damen, Physical Review, 154 (1967) 522-526

[Res06] S. Restello, D. Boscarino, V. Rigato, Surface and Coatings Technology 200 (2006) 6230-6234

[Rig06] S.J. Rigby, A.H.R. Al-Obaidi, S-K Lee, D. McStay, P.K.J. Robertson, Applied Surface Science (2005), "*The application of Raman and anti-stokes Raman spectroscopy for in situ monitoring of structural changes in laser irradiated titanium dioxide materials*", disponible en ligne sur www.sciencedirect.com

[Riv02] J.P. Rivière, « Traitements de surfaces en phase vapeur », *Implantation ionique et dépôts assistés par faisceaux d'ions*, Ed. Lavoisier (2002) p140

[Roy04] A. Roy, S. Polarz, S. Rabe, R. Rellinghaus, H. Zähres, F.E. Cruiz, M. Driess, Chemistry A European Journal 10, (2004) 1565-1575

[Rui02] F. Ruiz, J.R. Martinez, J. Gonzalez-Hernandez, Journal of molecular Structure 641, (2002) 243-250

[Sah93] S. Sahli, M.A. Djouadi, S. Hadj-Moussa, F. Mansour, M.S. Aida, Materials Chemistry and Physics 33 (1993) 106-109

[Sas06] N. Sasirekha, S.J.S. Basha, K. Shanthi, Applied Catalysis B: Environmental 62, (2006) 169-180

[Sch80] H.P. Schreiber, M.R. Wertheimer, A.M. Wrobel, Thin Solid Films 72 (1980) 487-493

[Sin05] V. Singh, V. Palshin, R.C. Tittsworth, E.I. Meletis, Carbon 44 (2006) 1280-1286

[Smi96] K.S. Smirnov, B. Van de Graaf, Microporous Materials 7, (1996) 133-138

[Spr05] W.D. Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter, Thin Solid Films 491 (2005) 1-17

[Sri89] S. Srivastav, C.V.R. Vasant Kumar, A. Mansingh, Journal of Physics D: Applied Physics 22, (1989) 1768-1772

[Sub99] T.K Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Crystal Research Techology, 34 (1999) 981-988

[Sza04] T. Szabo, J. Németh, I. Dekany, Colloids ans Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 230 (2004) 23-35

[Tam98] S. Tamulevicius, Vacuum 51 (1998) 127-139

[Tom00] K. Tominaga, I. Mori, Vacuum 59 (2000) 574-580

[Tom06] K. Tominaga, D. Ito, Y. Miyamoto, Vacuum 80 (2006) 654-657

[Tia04] X.B. Tian, P.K. Chu, R. Fu, S.Q. Yang, Surface and Coatings Technology 186 (2004) 190-195

[Tan02] T. Tanaka, K. Teramura, T. Yamamoto, S. Takenaka, S. Yoshido, T. Funabiki, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 277-281

[Val99] C. Vallée, Thèse de doctorat de l'université de Nantes, Nantes (1999), « *Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène / organosilicié dans un réacteur hélicon ».*

[Van98] W.J. Van Ooij, K.D. Conners, P.J. Barto, « Mittal Festschrift » Ed. W.J. Van Ooij and H.R. Anderson, Jr 355-371

[Vas00] D.C.LVasconcelos, J.A.N. Carvalho, M. Mantel, W.L. Vasconcelos, Journal of Non-Crystalline Solids 273 (2000) 135-139

[Vas04] E. Vassallo, A. Cremona, L. Laguardia, E. Mesto, Surface and Coatings Technology 200 (2006) 3035-3040

[Vau00] C. Vautrin-Ul, C. Boisse-Laporte, N. Benissad, A. Chausse, P. Leprince, R. Messina, Progress in Organic Coatings 38 (2000) 9-15

[Vep95] S. Veprek, S. Reiprich, Thin Solids Films 268 (1995) 64

[Vis98] R.N. Viswanath, S. Ramasamy, Colloids and Surfaces A : Physichochemical and Engineering Aspects 133 (1998) 49-56

[Wak00] T. Wakasagi, Y. Morohashi, R. Ota, Journal of The Society of Materials Science Japan, 49 (2000) 617-621

[Wat02] W. Water, S.Y Chu, Materials Letters 55 (2002) 67-72

[Xu99] Y. Xu, W. Zheng, W. Liu, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 122 (1999) 57-60

[Yos03] H. Yoshida, T. Shimizu, C. Murata, T. Hattori, Journal of Catalysis 220 (2003) 226-232

[Yu06] J. Yu, H. Xing, Q. Zhao, H. Mao, Y. Shen, J. Wang, Z. Lai, Z. Zhu, Solid State Communications 138, (2006) 502-504

[Yua96] W. Yuan, W.J. Van Ooij, Journal of Colloid and Interface Science 185, (1997) 197-209

[Zem02] P. Zeman, S. Takabayashi, Surface and Coatings Technology, 153 (2002) 93-99

[Zha06] J. Zhang, M.L. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li, Journal of Physics and Chemistry B, 110 (2006) 927-935

[Zha98] Y-H. Zhang, C.K. Chan, J.F. Porter, W. Guo, Journal of Materials Reasearch, 13 (1998) 2602-2609

[1] http://rruff.geo.arizona.edu/rruff/ consulté le 10 juillet 2006

Annexe 1: COURBES DE POLARISATION

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

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

$M \rightarrow M^{2+} + 2e^{-} \Rightarrow$ courant anodique i_a

$2H_2O + O_2 + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \Rightarrow$ courant cathodique i_b

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

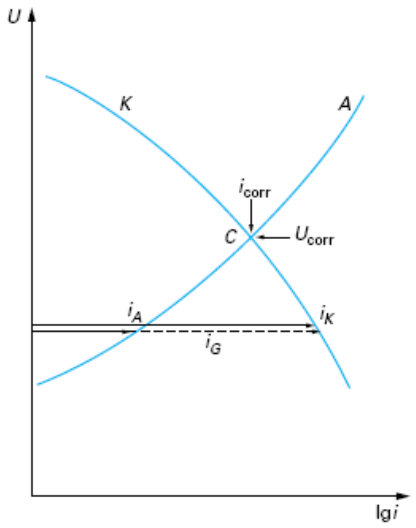


Figure A1.1 : *Allure des courbes de polarisation individuelles anodiques (A) et cathodiques (K) d'après Crolet et al. [1]*

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

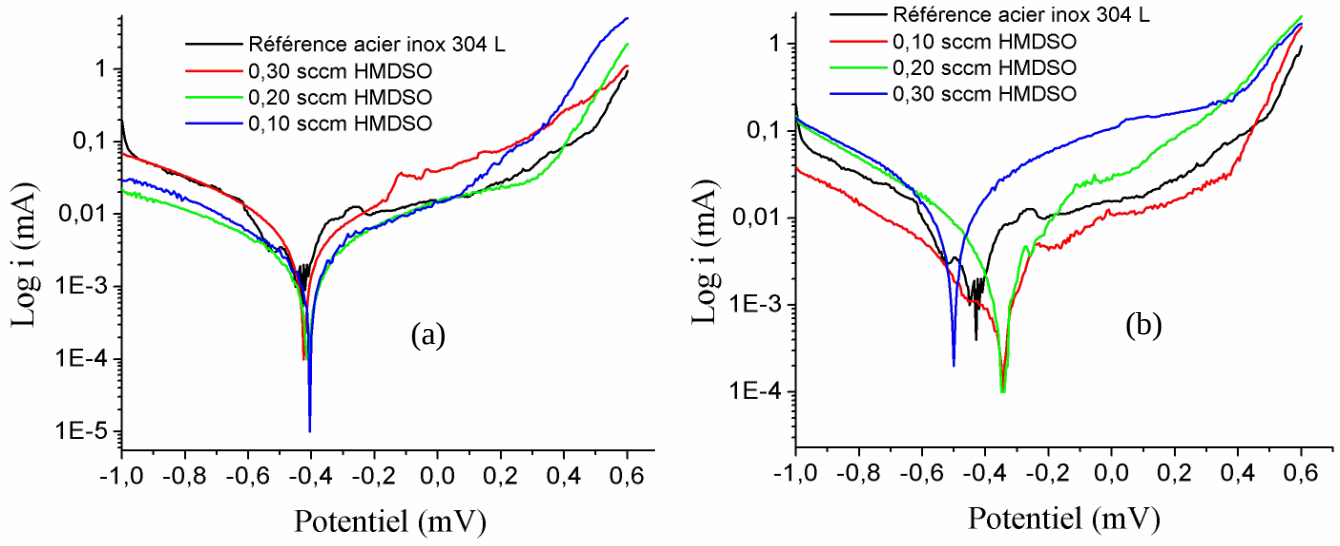
Le passage en échelle logarithmique conduit aux relations suivantes :

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

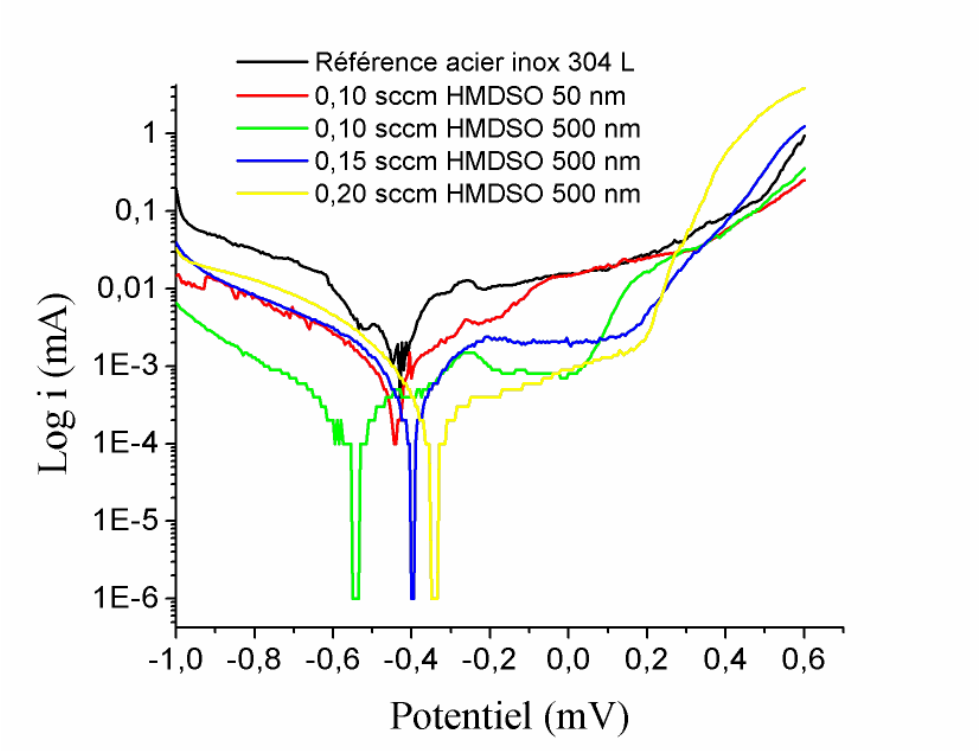
On peut donc assimiler Log i_G à Log i_a lorsque le courant anodique devient prépondérant et Log i_G à Log i_c lorsque le courant cathodique devient prépondérant.

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

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



Annexe 1.2 : *Comparaison des courbes de polarisation pour les revêtements de 500 nm (a) et 50 nm (b) élaborés en atmosphère HMDSO/O_2 en fonction du débit d'HMDSO.*



Annexe 1.3 : *Comparaison des courbes de polarisation pour les revêtements de 50 nm et 500 nm élaborés en atmosphère HMDSO/Ar/O_2 en fonction du débit d'HMDSO.*

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

Annexe 2: MESURES INFRAROUGES EN PHASE GAZEUSE

Des mesures d'absorption infrarouges en transmission dans le plasma ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Brucker de type Equinox 55. Les intensités des bandes de vibration Si-O-Si relevée à 1073 cm^{-1} et Si-CH_3 relevée à 1260 cm^{-1} sont mesurées à partir des spectres acquis avec une résolution de 2cm^{-1} et 32 fois accumulés. Les évolutions de ces intensités sont représentées en fonction de la puissance dissipée dans le plasma et pour différents mélanges gazeux sur les figures A2.1 et A2.2. L'évolution du rapport des intensités des bandes Si-O-Si et Si-CH_3 en fonction de la puissance et pour différentes compositions de mélange gazeux est représentée sur la figure 2.3. Le débit d'HMDSO introduit dans le réacteur est de 0,4 sccm.

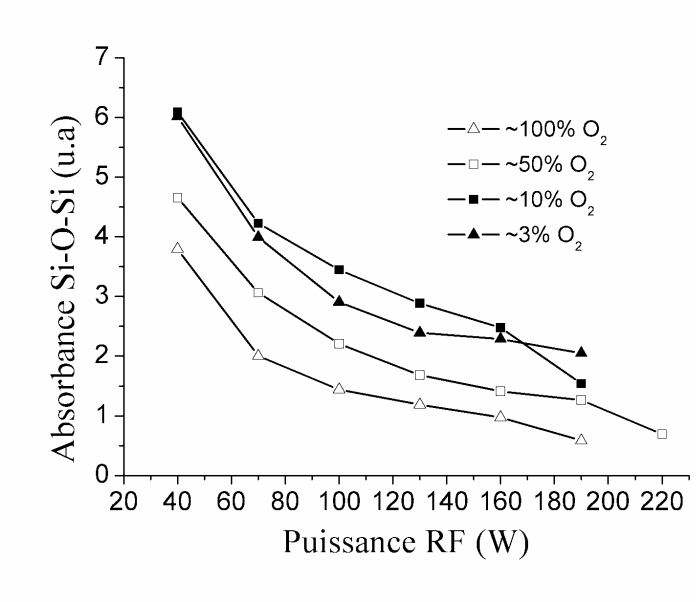


Figure A2.1 : *Intensité de la bande de vibration Si-O-Si dans le plasma en fonction de la puissance RF et pour différentes compositions du mélange gazeux.*

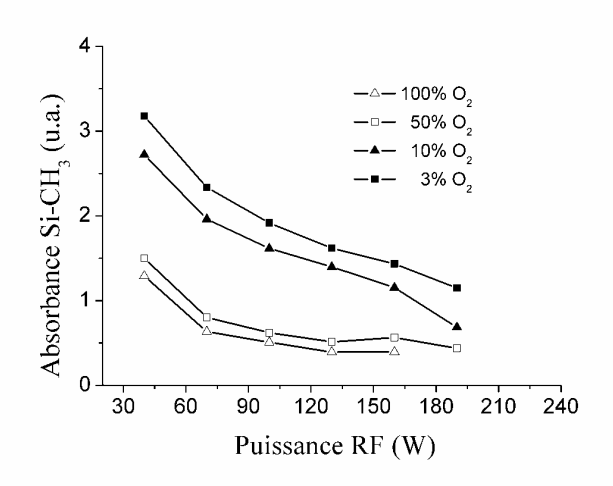


Figure A2.2 : *Intensité de la bande de vibration Si-CH_3 dans le plasma en fonction de la puissance RF et pour différentes compositions du mélange gazeux.*

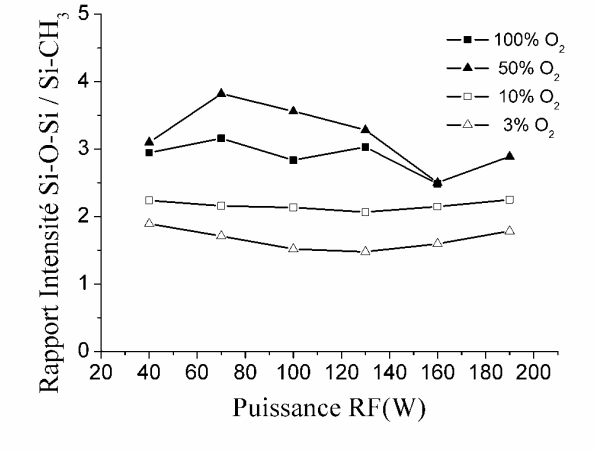


Figure A 2.3 : *Évolution du rapport des bandes Si-O-Si / Si-CH_3 en fonction de la puissance RF et pour différentes compositions du mélange gazeux*

Les tendances observées annexe 2.1 et annexe 2.2 montrent que les intensités des bandes Si-O-Si et Si-CH_3 diminuent lorsque la puissance dissipée dans le plasma augmente, ce qui traduit une plus forte dissociation du précurseur HMDSO. D'autre part à puissance fixe, les intensités des bandes sont plus faibles en mélange riche en oxygène, ce qui suggère que la dissociation de l'HMDSO est d'autant plus grande que sa dilution dans l'oxygène est importante.

Annexe 3 : STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES

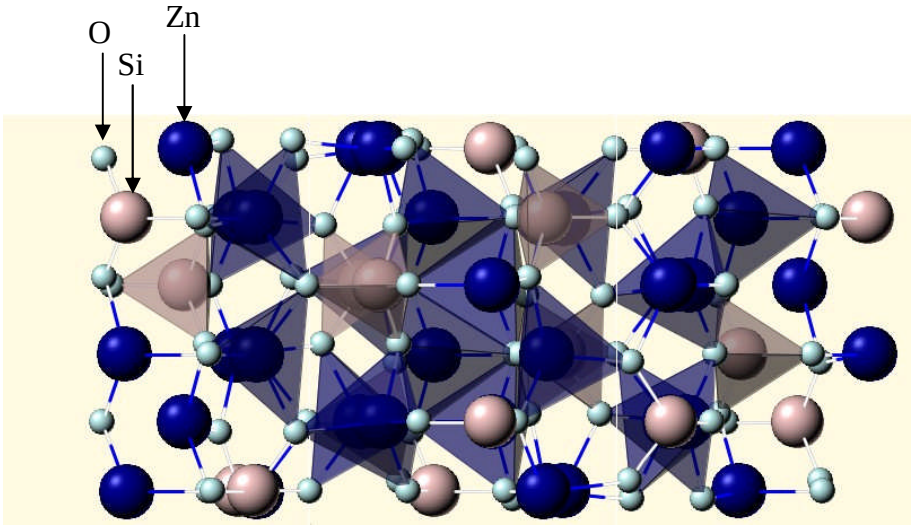


Figure A3.1 : *Structure cristallographique de la willemite-Zn_2SiO_4 [2].*

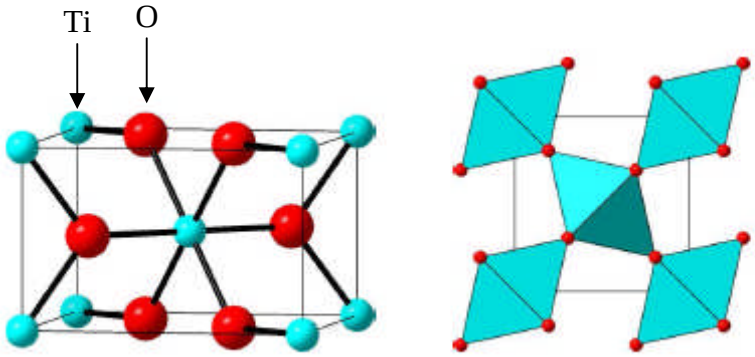


Figure A3.2 : *Structure cristallographique du rutile TiO_2.*

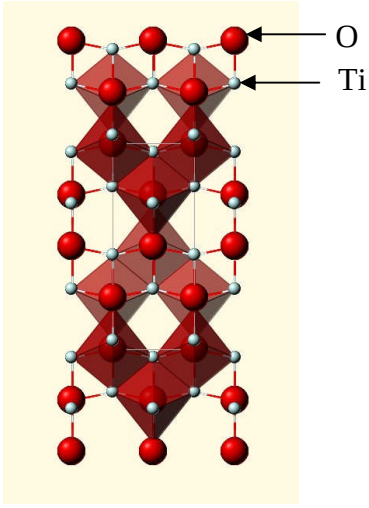


Figure A3.3 : *Structure cristallographique de l'anatase TiO_2 [2].*

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

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

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

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame Agnès GRANIER, Directeur de Recherche, Institut des Matériaux Jean Rouxel - Nantes

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

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

Monsieur DANIEL Alain

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

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

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Science et ingénierie des matériaux »**

Fait à Vandoeuvre, le 20 novembre 2006
Le Président de l'I.N.P.L.
L. SCHUFFENECKER

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Résumé

Ce travail s'intéresse à la synthèse de films minces composites Zn-Si-O et Ti-Si-O à l'aide d'un procédé hybride combinant le dépôt de silice par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) à partir du précurseur organométallique hexaméthyldisiloxane (HMDSO-$Si_2C_6H_{18}0$), et la pulvérisation réactive de zinc ou de titane. L'élaboration de revêtements dont la composition s'échelonne d'un oxyde métallique ZnO_x ou TiO_x à la silice est rendue possible en agissant sur le débit du précurseur. L'ajout de silicium dans le revêtement fait évoluer sa morphologie de colonnaire à dense. De plus un phénomène de compétition entre les composantes PECVD et pulvérisation du procédé est mis en évidence. Ainsi la mesure des vitesses de dépôt en fonction du débit d'HMDSO permet de déterminer les valeurs de débits critiques de précurseurs à partir desquelles le dépôt de silice par PECVD est initié, et pour lesquelles le recouvrement de la cible par le dépôt de silice se produit. Les caractérisations des revêtements montrent que ceux-ci sont constitués, dans une zone proche de l'interface avec l'acier d'un mélange d'oxydes non stoechiométriques qui diffère de manière importante d'un mélange ZnO+SiO_2 ou TiO_2+SiO_2. Pour les revêtements de type Ti-Si-O le titane est en excès dans la zone proche de l'interface tandis que dans les revêtements de type Zn-Si-O le silicium est en excès. On observe alors une décroissance progressive de la concentration atomique respectivement de titane et de silicium lorsqu'on approche de la surface du revêtement. Ces évolutions peuvent être reliées à un effet de l'augmentation de la température dans la première phase de l'élaboration, qui agit sur la cinétique de dépôt par PECVD et conditionne l'état de contamination de la cible.

Mot-clés : PECVD, pulvérisation cathodique, procédé hybride, hexamethyldisiloxane, ZnO, TiO_2, silice, films minces, composites

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

Abstract

The present work deals with the synthesis of Zn-Si-O and Ti-Si-O composite thin films by a hybrid process. The coatings are prepared by combining PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) of silicon oxide from hexamethyldisiloxane (HMDSO-$Si_2C_6H_{18}0$) and reactive sputtering of a zinc or a titanium target. Any composition of the deposited layer can be obtained from zinc oxide or titanium oxide to silicon oxide, by controlling the HMDSO flow rate in the reactor. The morphologies evolve from columnar to dense by adding silicon in the coating. Moreover, a competitive deposition process takes place between PECVD and sputtering. The critical flow rates above which the PECVD silicon oxide deposition takes place on the substrate and on the target can be described from measurements of the thin film deposition rates as a function of the HMDSO flow rate. The coating caracterisations show that they are, near the coating-substrate interface, made of a mixture of non-stoechiometric oxides whose composition is different from a ZnO+SiO_2 or a TiO_2+SiO_2 mixing. Titanium and silicon are in excess near the coating-substrate interface, respectively in the Ti-Si-O and Zn-Si-O thin films. Then the atomic concentrations of titanium and silicon progressively decrease when reaching the surface of the thin film. These behaviours are correlated with an increase of the temperature during the first phase of deposition that increases the PECVD deposition kinetics and determines the contamination state of the target.

Keywords: PECVD, sputtering, hybrid process, hexamethyldisiloxane, ZnO, TiO_2, silica, thin films, composites