



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
المدرسة الوطنية العليا للمناجم والمعادن - عمار العسكري - عنابة  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET DE LA METALLURGIE  
AMAR LASKRI- ANNABA

**Département Science et Génie des Matériaux**

## **Mémoire de Fin d'Etudes**

*En vue de l'obtention du Diplôme de MASTER*

Domaine : Sciences et Techniques  
Filière : Science et Génie des Matériaux  
Spécialité : Ingénierie des Surfaces

Thème

**Caractérisation structurale et optique des couches  
minces TiO<sub>x</sub> élaborées par pulvérisation cathodique à  
différents débits de gaz O<sub>2</sub>**

Présenté par : **Manel YAZLI**

Encadré par : **Dr. Yasmina TAIBI**

Jury de Soutenance

**Mehdi BELHANI**

**MCA. ENSMM**

**Président**

**Tarek TAHRAOUI**

**MCB. ENSMM**

**Examineur**

**Yasmina TAIBI**

**Dr. ENSMM**

**Encadrante**

**Septembre 2021**



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Supérieure des Mines et de la Métallurgie

Département : Sciences et génie des matériaux

**AUTORISATION DE DEPOT FINAL DU  
MEMOIRE DE MASTER**

*Belhanni Mehdi*

Je soussigné (e) Mr. BENOUDIA Mohamed Cherif .....

Président(e) du jury de soutenance de mémoire de Master, déclare avoir autorisé  
Melle **Manel YAZLI** à déposer son mémoire de Master après avoir apporté les  
corrections signalées par les membres du jury.

**Avis du Promoteur :**

Favorable

*الدكتور  
طوبى يسيدي  
Le 30/09/21*

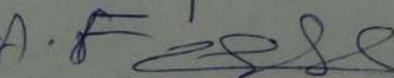
**Avis de l'Examineur :**

*Dr. TAREK TAHRAOUI  
A.F. *

**Président du Jury**

Le 30/09/2021

*Dr. Belhanni Mehdi*

*A.F. *

## *Dédicace*

*En guise d'amour et de reconnaissance ;*

*Je dédie ce travail à mes chers parents Nadia AMOURA et Madjid YAZLI,  
merci pour le soutien que vous m'avez apporté tout au long de mon cursus.*

*Une particulière dédicace à ma sœur aînée Sabrina YAZLI,  
merci pour ton implication et ton aide dans tout ce que j'entreprends.*

*Ce mémoire est également dédié*

*À mes sœurs ; Anaïs, Massilia et Sisseem.*

*À mon beau-frère Nassim AROUA*

*À mon adorable nièce Dorine AROUA.*

*Tous, à votre manière, vous avez participé à ce manuscrit.*

## ***REMERCIEMENTS***

Je remercie tout d'abord ceux qui ont contribué à la réalisation ce mémoire de MASTER;

**Dr. Yasmina TAIBI**, enseignante à l'ENSMM – Annaba et directrice de ce mémoire, merci pour vos remarques pertinentes.

**M. Boussad NAIT AHMED**, mon tuteur au niveau de l'entreprise MFG, chef d'unité verre feuilleté. Les discussions toujours fructueuses que nous avons eu ensemble, ainsi que l'espace de liberté qu'il a créé m'ont permis de m'épanouir dans ce travail.

**M. Ryad HAMAMMOUCHE**, chef laboratoire de l'unité Float chez MFG, merci pour vos encouragements et pour l'intérêt que vous avez porté au bon déroulement de mon stage.

**M. Mourad OUARED**, chef unité verre à couches – MFG, merci de m'avoir permis de réaliser les tests de pulvérisation maintes et maintes fois.

**M. Nourredine GABOUZE**, directeur de recherche au centre de recherche en technologie semi-conducteur pour l'énergétique (CRTSE- Alger), merci de m'avoir ouvert les portes de votre service et de m'avoir permis d'effectuer la partie caractérisation de ce mémoire.

J'adresse ensuite ma profonde gratitude à ceux qui n'ont pas hésité à me prêter main forte lorsque j'en avais besoin, **M<sup>lle</sup>. Hedda GUEROUI** et **M. Hamid GOUCHENE**.

Je remercie infiniment les membres du jury de soutenance **Dr. Mehdi BELHANI** et **Dr. Tarek TAHRAOUI**, enseignants-chercheurs à l'ENSMM - Annaba pour l'honneur qui m'ont fait en acceptant d'examiner et de juger ce travail.

Je remercie l'Ecole Supérieur Nationale des Mines et Métallurgie pour ces trois années de formation.

***YAZLI MANEL***

## Liste des figures et tableaux

Fig.I. 1. Schéma système de pulvérisation magnétron.....	5
Fig.I. 2. Instabilité de l'évolution de la pression partielle de gaz réactif en atmosphère réactive [3]. .....	8
Fig.I. 3. Diagramme schématique illustrant l'évolution microstructurale observée lors de la formation d'un film sur une surface (vue en coupe) [4]. .....	10
Fig.I. 4. La microstructure d'une couche mince par le modèle Mochvan-Demchishin.....	13
Fig.I. 5. Diagramme binaire Ti-O [7].....	13
Fig.II. 1. Illustration de la géométrie de mesure par diffraction de rayon X.....	17
Fig.II. 2. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau. ....	18
Fig.II. 3. Schéma DRX des films minces de TiOx déposés. ....	21
Fig.II. 4. . Spectres de transmittance et de reflectance des dépôts TiOx.....	22
Fig.II. 5. Tracés de Tauc et détermination des Eg.....	23
Tab.II. 1. Paramètres de pulvérisation.....	20

## Table des matières

Resumé .....	1
Introduction générale.....	3
<b>I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>4</b>
I.1 Rappel sur la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence.....	5
I.2 L'instabilité du régime de pulvérisation : phénomène d'hystérésis .....	6
I.3 Mécanismes physiques de formation d'une couche mince .....	8
I.4 Paramètres de pulvérisation et composition chimique des couches minces.....	11
I.5 Microstructure des couches PVD .....	11
I.6 Les oxydes de titane .....	13
I.6.1 Le monoxyde de titane.....	14
<b>II. PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>15</b>
II.1 Techniques expérimentales.....	16
II.1.1 Diffraction des rayons X .....	16
II.1.2 Spectrophotométrie UV-VIS .....	18
II.2 Travail pratique.....	20
II.3 Résultats et discussion.....	21
II.3.1 Détermination de la structure des couches par DRX .....	21
II.3.2 Analyse optique par spectrophotométrie UV-Vis .....	22
II.3.3 Détermination de l'énergie de gap.....	23
Conclusion générale .....	25
Références bibliographiques .....	26
Annexe 1. Certificat de conformité cible Ti – MFG .....	28

## Résumé

Des films minces d'oxyde de titane (TiOx) ont été préparés en industrie par pulvérisation magnétron réactive. Les dépôts sont réalisés sur substrat en verre à partir d'une cible en titane à 99,99% de pureté dans une atmosphère de gaz (Ar + O<sub>2</sub>).

L'objectif étant la caractérisation structurale et optique des couches minces déposées à différents débits massique de gaz support injecté (O<sub>2</sub>) ; L'analyse des échantillons a été effectuée à l'aide de deux techniques de caractérisation :

La diffraction des rayons X (DRX) et la spectrophotométrie Ultraviolet-Visible.

La croissance des films minces TiOx a donné lieu à des films amorphes avec légère différence en termes de transmission, de réflexion et de largeur de bande interdite (E<sub>g</sub>). Pour un débit de gaz réactif plus important la transmittance du TiOx est relativement plus élevée et son énergie de gap moins large.

**Mots clés :** Oxyde de titane (TiOx), pulvérisation réactive, DRX, amorphe, UV-visible, bande interdite (E<sub>g</sub>), débit d'O<sub>2</sub>.

## Abstract

Thin films of titanium oxide (TiO<sub>x</sub>) have been prepared in industry by reactive magnetron sputtering. Depositions are made on glass substrate from a titanium target at 99.99% purity in a gas atmosphere (Ar + O<sub>2</sub>).

The objective is the structural and optical characterization of the deposited thin films at different mass flow rates of injected support gas (O<sub>2</sub>).

The analysis of the samples was performed using two characterization techniques:

X-ray diffraction (XRD) and Ultraviolet -Visible spectrophotometry.

The growth of TiO<sub>x</sub> thin films resulted in amorphous films with slight difference in transmission, reflection and band gap (E<sub>g</sub>). For higher reactive gas flow rate the transmittance of TiO<sub>x</sub> is relatively higher and its gap energy is less wide.

**Keywords:** Titanium oxide (TiO<sub>x</sub>), reactive sputtering, DRX, amorphous, UV-visible, band gap (E<sub>g</sub>), O<sub>2</sub> flow rate.

## المخلص

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>x</sub>) في الصناعة عن طريق رش المغنطرون التفاعلي. يتم إجراء الترسيبات على الركيزة الزجاجية من هدف التيتانيوم عند درجة نقاء 99.99% في جو غازي (Ar + O<sub>2</sub>).

الهدف هو التوصيف الهيكلي والبصري للأغشية الرقيقة المترسبة بمعدلات تدفق كتلة مختلفة من غاز الدعم المحقون (O<sub>2</sub>). تم إجراء تحليل العينات باستخدام طريقتين للتوصيف:

حيود الأشعة السينية (XRD) والقياس مطيافية الضوء المرئي/فوق البنفسجي.

أدى نمو الأغشية الرقيقة TiO<sub>x</sub> إلى ظهور أفلام غير متبلورة مع اختلاف طفيف في الإرسال والانعكاس وفجوة النطاق. بالنسبة لمعدل تدفق الغاز التفاعلي الأعلى ، تكون نفاذية TiO<sub>x</sub> أعلى نسبياً وتكون فجوة طاقتها أقل اتساعاً.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>x</sub>) ، رشاش تفاعلي ، DRX ، غير متبلور ، مرئي للأشعة فوق البنفسجية ، فجوة نطاق ، معدل تدفق O<sub>2</sub>.

## Introduction générale

Le domaine de la pulvérisation cathodique constitue un tournant majeur dans le développement de matériaux d'applications diverses, ceci tant au niveau des laboratoires de recherche qu'à l'échelle industriel. Afin de pouvoir les utiliser dans des dispositifs technologiques fiables, il est nécessaire de contrôler le processus de déposition en couches minces, la croissance de ces dernières, leur composition chimique.

La pulvérisation réactive de cibles métalliques par plasma froid sur substrat verre a été réalisée au niveau de l'industrie. Cette méthode de revêtement étant encore méconnue, beaucoup de questions quant aux caractéristiques des films produits subsistent cependant. A travers ce travail, nous souhaitons contribuer à une meilleure compréhension concernant les phénomènes mis en jeu lors de ce procédé et leur influence sur le matériau produit.

Dans le cadre de ce travail, nous avons donc choisi la pulvérisation de cible de titane dans une atmosphère ( $\text{Ar}+\text{O}_2$ ). Le débit de gaz réactif ( $\text{O}_2$ ) a été modifié dans l'installation afin d'identifier l'éventuelle différence en terme de structure et d'optique des dépôts ( $\text{TiO}_x$ ) formés.

Ce travail a montré que les films d'oxyde de titane déposés et analysés dans leur état brut d'élaboration sont amorphes. L'évolution des caractéristiques de transmission avec le changement du débit d'oxygène au cours du procédé a également été démontrée. Pour promouvoir la formation des phases cristallines du  $\text{TiO}_x$ , la littérature suggère le control du rapport atomique O/Ti lors de la pulvérisation, la pulvérisation à de haute puissance ou encore un apport en énergie par chauffage [1] [2] [3].

## **I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

### I.1 Rappel sur la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence

La pulvérisation, comme son nom l'indique, est un mécanisme physique qui correspond à un transfert de quantité de mouvement entre les ions d'un plasma et les atomes de la cible. C'est une méthode de dépôts en phase vapeur par application des plasmas froids [4].

Cette technique de dépôt sous vide consiste à créer des collisions entre les ions d'un plasma et un matériau cible solide. La cible (la cathode) est alors pulvérisée. Les agrégats éjectés se condensent sur le substrat placé en vis à vis afin de former le film. Il existe deux types de générateurs couplés au bâti de PVD :

- Un générateur de tension continue (DC sputtering) utilisé uniquement pour la pulvérisation de cible conductrice.
- Un générateur alternatif (RadioFréquence ou RF sputtering) utilisé pour déposer des matériaux conducteurs ou isolants.

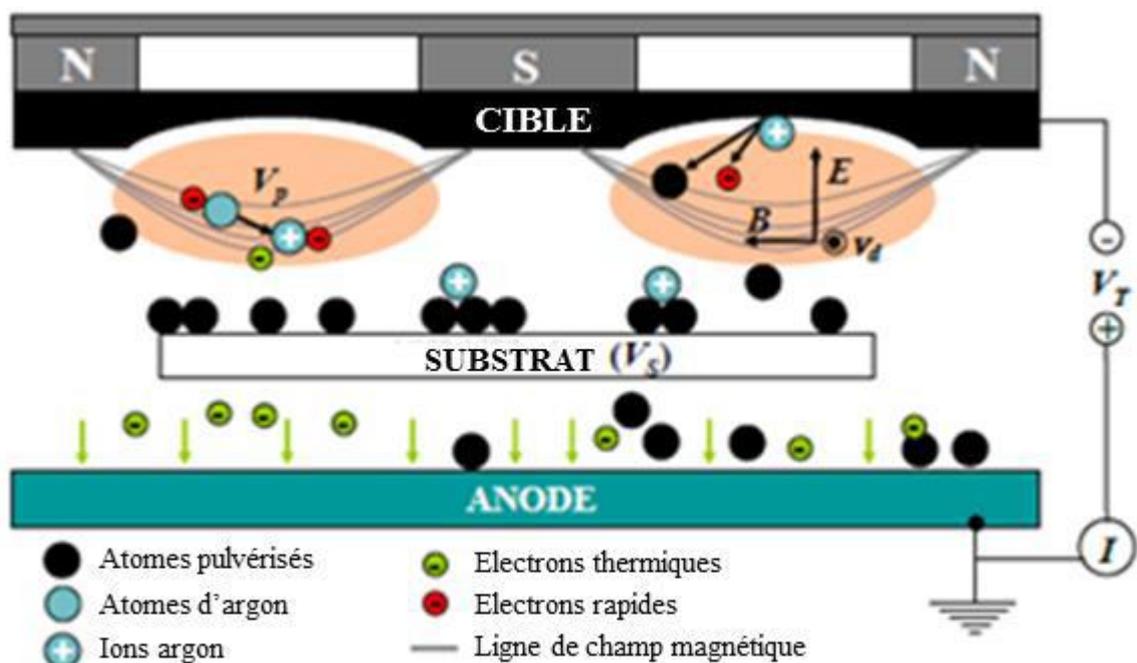


Fig.I. 1. Schéma système de pulvérisation magnétron : les lignes grises représentent le champ magnétique formé par les aimants.

L'énergie des ions au niveau de la cible est de l'ordre de quelques électrons-volt ce qui leur permet de pénétrer légèrement la cible afin d'éjecter (pulvériser) la matière. Afin d'améliorer la pulvérisation, un signal alternatif radiofréquence de l'ordre de 13.56 MHz est alors utilisé dans le but d'éviter les accumulations de charges positives sur la cathode.

Quant à la mobilité des électrons plus importante que celle des ions positifs (plus lourds), elle entraîne un excès de charges négatives à la surface de la cible engendrant la création d'un potentiel négatif appelé potentiel d'auto polarisation favorisant l'attraction des ions positifs par la cible. La valeur de ce potentiel dépend de la puissance radiofréquence transmise au plasma.

Le système magnétron de la cible permet d'engendrer un champ magnétique parallèle à la surface de la cible (Fig.I.1). Les électrons favorisant l'ionisation du gaz vont s'enrouler autour des lignes de champ et densifier le plasma près de la cible. Ce type de dispositif permet l'augmentation du degré d'ionisation du plasma, ainsi que le flux d'ions bombardant la cible pour accroître la vitesse de dépôt de la couche sur le substrat. On parle alors d'effet magnétron.

### **I.2 L'instabilité du régime de pulvérisation : phénomène d'hystérésis**

La pulvérisation cathodique en atmosphère réactive consiste à introduire un gaz réactif en plus du gaz inerte qui amorce et entretient le plasma.

En atmosphère mixte ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ), le flux de gaz réactif détermine les propriétés du système et peut engendrer des phénomènes non-linéaires lors de la pulvérisation de cibles métalliques. En effet, l'apparition d'une zone instable de transition entre les deux régimes de pulvérisation (élémentaire et de composé) peut se manifester pour les systèmes de réactivité suffisamment élevée et créer une boucle d'hystérésis due au fait que le système réagit différemment suivant que l'on débute la pulvérisation avec une surface de cible métallique ou oxydée. La formation d'une couche de composé (fine couche céramique) à la surface de la cible est à l'origine de ce phénomène. Deux phénomènes entrent alors en compétition : la pulvérisation de la cible et sa contamination. Ainsi, le processus peut se diviser en trois modes [5] (Fig.I.2).

- À faible pression partielle de gaz réactif, un mode de pulvérisation métallique dit élémentaire est observé. Ce régime est généralement lié à un rendement de pulvérisation élevé. Dans ce cas, une fraction importante du gaz réactif interagit avec les atomes pulvérisés au niveau des diverses surfaces disponibles (parois du réacteur, surface de l'échantillon, surface de la cible) et avec la vapeur pulvérisée. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Getter. La fraction complémentaire est évacuée par le groupe de pompage du système. Les conditions de synthèse de ce mode et les propriétés du film sont proches de celles obtenues lors d'un dépôt en conditions non réactives. Malgré tout, le film déposé s'enrichit légèrement en élément non métallique.

- Pour un débit critique de gaz réactif, la teneur en élément réactif de la surface de la cible et la pression partielle du gaz réactif vont considérablement augmenter, et ce, de manière brusque. Ceci est lié à un phénomène d'emballement dans lequel l'augmentation de la pression partielle de gaz réactif augmente le taux de couverture de la surface de la cible par une couche de céramique. Cela provoque une diminution de la vitesse de pulvérisation, un effet Getter moins prononcé et donc une évolution vers la couverture complète de la surface de la cible par une couche de céramique. Cette valeur de débit de gaz correspond à la limite haute de la zone instable (DRE-C). Au-delà de cette valeur, une évolution linéaire s'établit entre la pression partielle et le débit de gaz réactif. Ce domaine correspond au régime de pulvérisation de composé. Dans ce domaine, des films de composés stœchiométriques sont formés. Lors de la diminution du débit de gaz réactif depuis ce domaine, la couche céramique à la surface de la cible se déstabilise au débit critique (DRC-E). La décontamination de la cible se produit par pulvérisation et la pression partielle du gaz réactif chute. Cette diminution brusque correspond à la limite basse de la zone d'instabilité. La figure I.2 schématise l'évolution de la pression partielle de gaz réactif dans le cas d'un système chimique à forte réactivité.

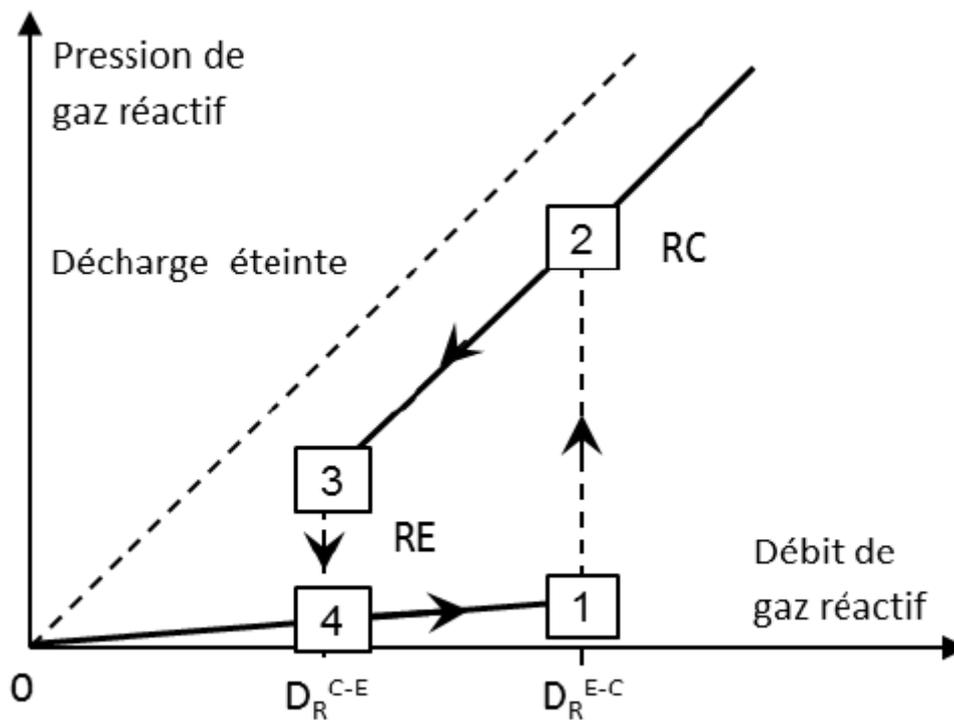


Fig.I. 2. Instabilité de l'évolution de la pression partielle de gaz réactif en atmosphère réactive [6].

*Pour garder une bonne vitesse de dépôt, la pulvérisation doit rester en régime RPE [6].*

*Pour cela, il existe des systèmes de régulation basés sur la mesure de la tension par exemple et qui jouent sur le débit d'oxygène. Cependant, le film élaboré dans ces conditions sont souvent pas cristallisé, est en général sous stœchiométrique en oxygène ce qui impose un recuit sous air ou oxygène.*

### I.3 Mécanismes physiques de formation d'une couche mince

La croissance de films minces est un processus résultant de la condensation de la vapeur ou de la phase pulvérisée d'un matériau. La formation d'un film peut se diviser en plusieurs étapes (Fig.I.3) ;

- **Formation d'amas (1)**

Les atomes incidents transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat et deviennent des adatoms (atomes adsorbés en surface du substrat) faiblement liés. Les adatoms diffusent sur la surface, jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation,

éjectés par rétro-pulvérisation, ou bien piégés sur d'autres espèces adsorbées créant ainsi des amas (clusters).

- **Nucléation (2)**

Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit alors que le seuil critique de nucléation a été franchi.

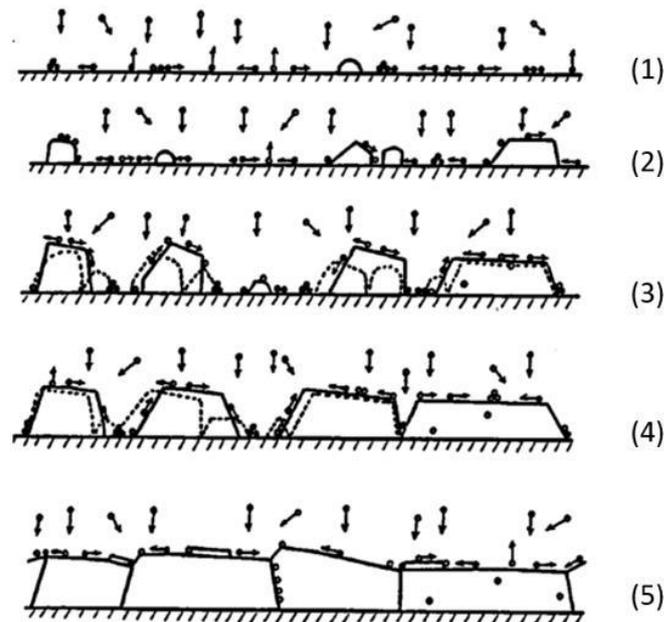
- **Saturation (3)**

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

- **Coalescence (4)**

Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Selon les conditions de dépôt, la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens peut être observée lors de cette étape. Les îlots continuent alors à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faible dimension entre eux. La structure de la couche passe du type discontinu à un type plus ou moins poreux selon les paramètres de dépôts mis en jeu.

- **Formation d'un film continu progressivement (5)**



**Fig.I. 3. Diagramme schématisant l'évolution microstructurale observée lors de la formation d'un film sur une surface (vue en coupe) [7].**

La taille des grains des films minces obtenus par pulvérisation cathodique RF dépend donc de la température du substrat ainsi que de l'énergie cinétique des particules incidentes.

L'augmentation de ces deux paramètres, pris séparément ou conjointement, aura tendance à accroître la mobilité de surface des adatoms (atomes adsorbés) et donc à favoriser la croissance des grains. Toutefois, il est à noter que pour des énergies cinétiques suffisamment élevées, la mobilité sera réduite à cause de la pénétration des espèces incidentes dans le substrat. L'augmentation du nombre de sites de nucléation, qui résulte de l'effet d'ancrage, mène alors à des grains de plus faible diamètre.

La particularité de la pulvérisation cathodique réside dans le bombardement continu de la couche en croissance par un flux de particules très énergétiques (atomes et cations provenant de la cible, atomes d'argon rétro-diffusés, électrons secondaires, ...). Ainsi, le mode de croissance du dépôt dépend du flux de matière incident, de la probabilité d'adsorption des atomes, de la densité de sites de surface, et de la mobilité des adatoms. Ces paramètres dépendent à leur tour de l'énergie des atomes incidents, de l'angle d'incidence et de la température du substrat qui sont réglés par les conditions de dépôt telles que la pression du gaz de décharge, la puissance RF et la distance cible-substrat [8].

### I.4 Paramètres de pulvérisation et composition chimique des couches minces

En pulvérisation cathodique, les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont tels La pression du gaz partiel ,La composition du gaz partiel , la puissance appliquée sur la cible, La tension de polarisation du porte-substrat ,La densité de courant ; L'angle d'incidence des particules de bombardement ; La présence ou non des champs magnétiques influence sur la composition chimique des couches minces [6].

la pression du gaz de décharge et/ou la puissance RF conditionnent en effet le nombre et l'énergie des différentes particules présentes au sein du plasma. Ainsi, quand la pression d'argon diminue, le nombre de collisions entre les atomes pulvérisés et les ions Ar<sup>+</sup> diminue. De cette manière, les différentes espèces du plasma (atomes pulvérisés, ions Ar<sup>+</sup>, électrons secondaires, ...) possèdent une énergie cinétique plus élevée. L'augmentation de la puissance RF engendre le l'augmentation de l'énergie cinétique des électrons et des ions argon.

La configuration magnétron permet de limiter le départ en oxygène de la couche en croissance. En effet, le confinement des électrons près de la cible a pour conséquence une diminution du bombardement de la couche en croissance, mais également une augmentation du nombre de particules. Le nombre de collisions subies aux abords de la cible augmente alors, ce qui engendre une diminution de l'énergie des particules.

### I.5 Microstructure des couches PVD

Contrairement aux dépôts galvaniques qui ont généralement une structure lamellaire, les dépôts PVD présentent une structure plutôt colonnaire avec des tendances plus ou moins marquées en fonction des conditions de dépôt.

Cette croissance préférentielle normale au substrat qui conduit à une construction cristalline colonnaire est due aux principaux paramètres suivants [9]:

- La répartition de dépôt qui se fait à partir d'ilots de croissance,
- Les effets d'ombre ou d'exposition préférentielle du substrat par rapport à la cible et la rugosité de substrat.

Les physiciens Mochvan-Demchishin et Thornton ont proposé un modèle qui démontre que la structure d'un dépôt PVD obtenu dans ce cas par pulvérisation cathodique dépend essentiellement de deux paramètres ;

La température du substrat et la pression du gaz de décharge.

Cette représentation, encore appelée *modèle de zone de structure*, fait apparaître sur l'un des axes le rapport entre la température du substrat ( $T$ ) et la température de fusion de ce même substrat ( $T_m$ ), l'autre axe représente la pression dans la chambre de pulvérisation exprimée en Pa.

➤ Cette modélisation fait apparaître 4 zones assez distinctes (Fig.I.4).

- **Zone I (structure poreuse)** : elle est obtenue à basse température et à des pressions de travail élevées. C'est une structure en aiguilles ou à colonnes très fine dont le diamètre des cristaux s'affine au cours de la croissance. Les colonnes sont séparées par de nombreuses porosités ; la structure est colonnaire fine voire aiguilles, mais poreuse.

- **Zone II (transition)** : c'est une zone de transition à structure fibreuse mal définie.

- **Zone III (structure colonnaire)** : elle est obtenue à température plus élevée et donne une structure colonnaire jointive ; les colonnes sont beaucoup plus denses que dans la zone I.

- **Zone IV (recristallisation)** : c'est une zone de recristallisation marquée. Elle est formée de grains équiaxiaux.

- En résumé, on peut dire que plus la pression est élevée, moins les colonnes sont jointives, donc moins le dépôt est dense et compact.

- Plus la température est élevée plus les colonnes sont grosses et jointives et les défauts structurels diminuent. Si la température est suffisante la couche peut croître de manière épiaxiale.

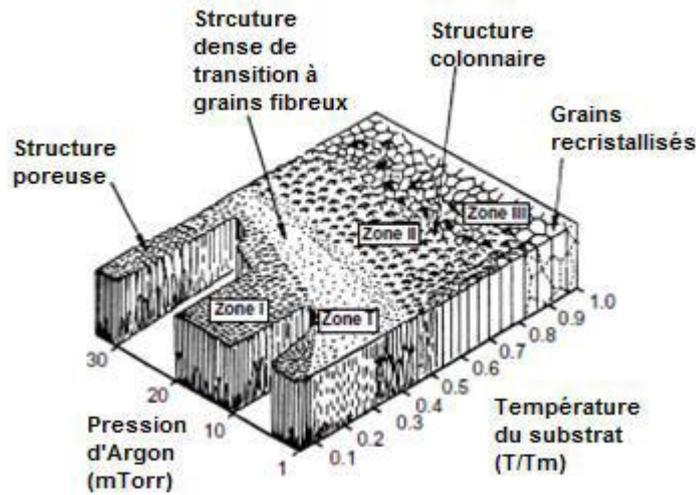


Fig.I. 4. La microstructure d'une couche mince par le modèle Mochvan-Demchishin [6].

### I.6 Les oxydes de titane

Le diagramme de phase du système Ti-O ( Fig I.5) décrit par Murray et Wriedt [10] en 1987 présente les différentes phases qu'un oxyde de titane peut former;

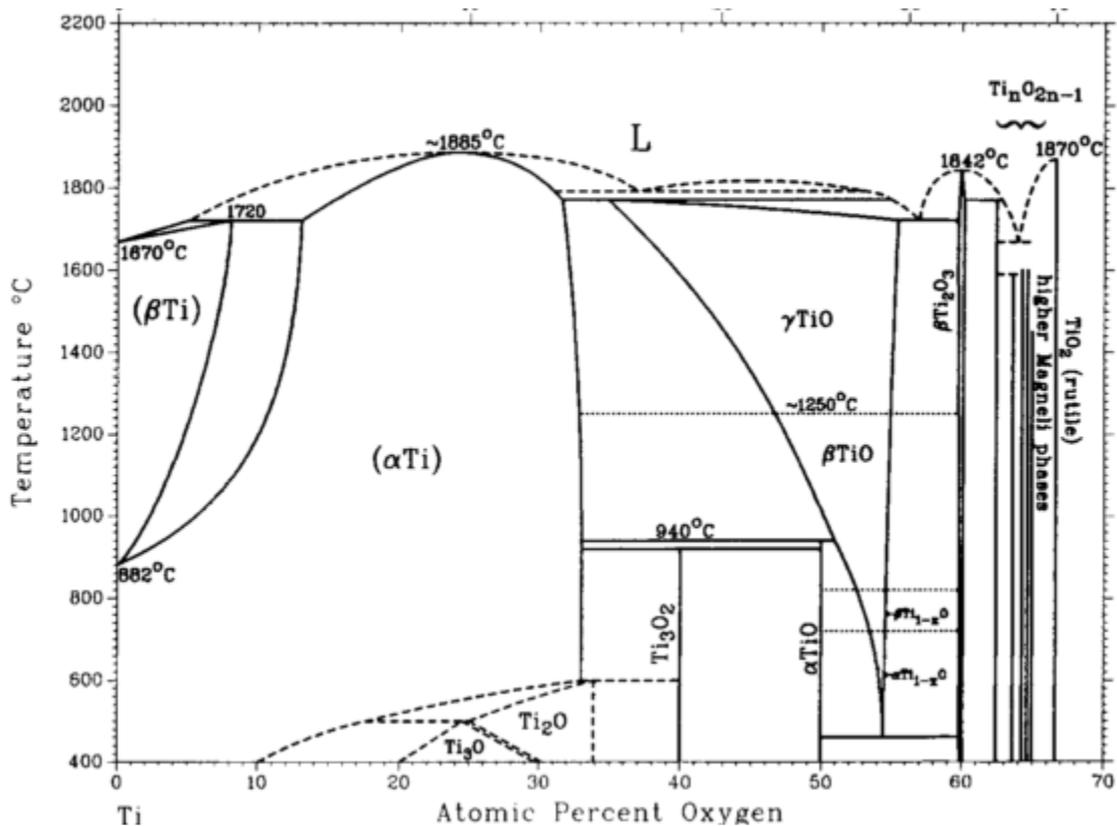


Fig.I. 5. Diagramme binaire Ti-O [11].

- Les oxydes de titanes sont usuellement classés en trois groupes distincts :
  - L'oxyde de titane  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ti}_3\text{O}_5$
  - Les phases de Magnéli  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $4 < n < 10$ )

L'oxyde supérieur  $\text{TiO}_2$ , dont il existe trois principales variétés polymorphiques : le rutile, l'anatase et la brookite.

### I.6.1 Le monoxyde de titane

Le monoxyde de titane  $\text{TiO}$  est un matériau qui se présente avec une structure cubique proche de la structure  $\text{NaCl}$ . C'est une solution solide qui possède un grand domaine de stabilité, que l'on peut donc noter  $\text{TiO}_x$ , avec  $0,75 \leq x \leq 1,25$  [11].

Une caractéristique structurale importante de  $\text{TiO}_x$  est que les deux sous-réseaux d'oxygène et de titane contiennent un grand nombre de lacunes. Ainsi le monoxyde de titane stoechiométrique  $\text{TiO}$  peut accommoder jusqu'à 15 % de lacunes anioniques et cationiques. Enfin, il présente une dureté élevée d'environ 20 GPa, qui est fonction du rapport O/Ti [12].

A ce jour, certaines propriétés du  $\text{TiO}_x$  semblent peu connues. Probablement à cause de sa synthèse particulièrement difficile. Par exemple, le caractère semi-conducteur ou métallique n'est pas toujours bien clarifié [11] [12].

Les films d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_x$ ) constituent un nouveau matériau thermosensible potentiel en raison de sa stabilité chimique et de sa stabilité physique.

De nombreuses méthodes de dépôt ont été rapportées pour préparer des films d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_x$ ), telles que la méthode d'évaporation réactive, la pulvérisation magnétron, la méthode sol-gel et le dépôt par laser pulsé, etc [13].

## **II. PARTIE EXPERIMENTALE**

### II.1 Techniques expérimentales

#### II.1.1 Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X est une technique très répandue en science des matériaux. Ceci peut notamment être attribué à la richesse des informations qui en dérivent ainsi qu'à son caractère non destructif, plus particulièrement lorsque l'on s'intéresse à la caractérisation des films minces qui présentent souvent une surface plane. Les rayons X sont émis lors du bombardement d'une cible métallique (en général du cuivre ou du cobalt), appelée anticathode ou anode, par un faisceau d'électrons. Le rayonnement émis est composé d'un spectre polychromatique dont il est nécessaire d'isoler des radiations monochromatiques intenses, en règle générale le doublet  $K\alpha$  ( $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ ).

Cette voie d'analyse permet, entre autres, l'identification de phases cristallines, de textures cristallographiques, la mesure des tailles de cristallites.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une ré-émission d'ondes électromagnétiques de même fréquence : ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Angström), les interférences des rayons diffusés par les atomes constitutifs de la matière cristallisée vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2.d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{Eq.II.1.}$$

Où :

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire des plans (hkl) (Å)

$\theta$  : angle de diffraction (degré)

n : ordre de réflexion = 1

$\lambda$  : longueur d'onde des photons émis par l'anticathode (Å)

Cette loi indique qu'une famille de plan ne produira que des interférences constructives selon un angle d'incidence  $\theta$  précis et que ces interférences ne pourront être détectées que selon une direction précise. Un même faisceau de rayons X peut également être diffracté par plusieurs familles de plan cristallin. A chaque famille de plan correspond un angle d'incidence spécifique et donc un angle de diffraction.

### ➤ Appareil de mesure : principe

Les spectromètres DRX possèdent une source de rayons X (cathode métallique ou tube en Cu, Co) et un détecteur de rayons X. Le contrôle des angles entre le faisceau incident de RX,

La surface de l'échantillon et le détecteur est un paramètre clé de cette technique.

Il existe deux méthodes répandues, appelées montage Bragg-Brentano (figure II.1) pour la diffraction :

- Mode  $\theta$ - $\theta$  consiste à déplacer le tube et le détecteur simultanément selon un angle  $\theta$  et à laisser fixe l'échantillon.
- Mode  $\theta$ - $2\theta$  quant à lui laisse fixe le tube mais l'échantillon et le détecteur se déplacent respectivement d'un angle  $\theta$  et d'un angle  $2\theta$ .

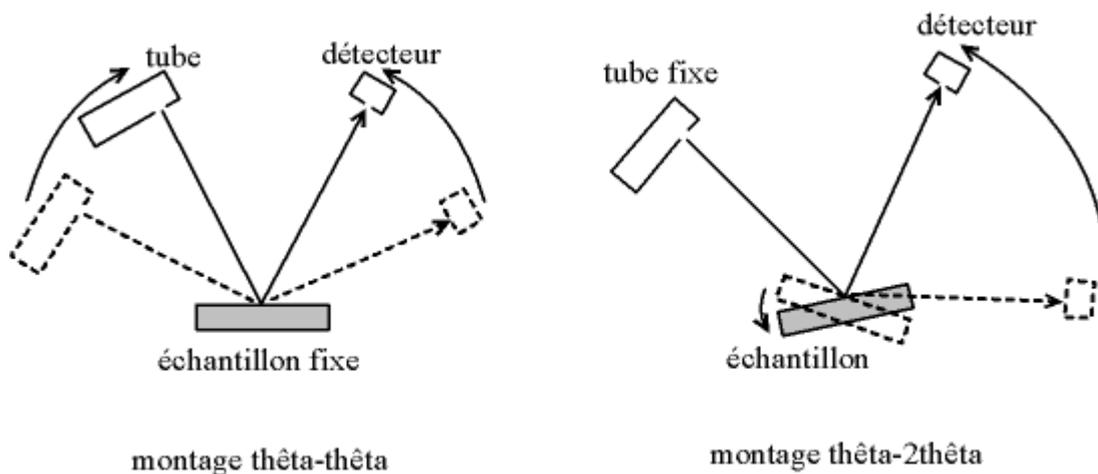


Fig.II. 1. Illustration de la géométrie de mesure par diffraction de rayon X.

### II.1.2 Spectrophotométrie UV-VIS

- **Principe générale** : Un spectrophotomètre comporte de 4 éléments principaux (Fig.II.2) ;

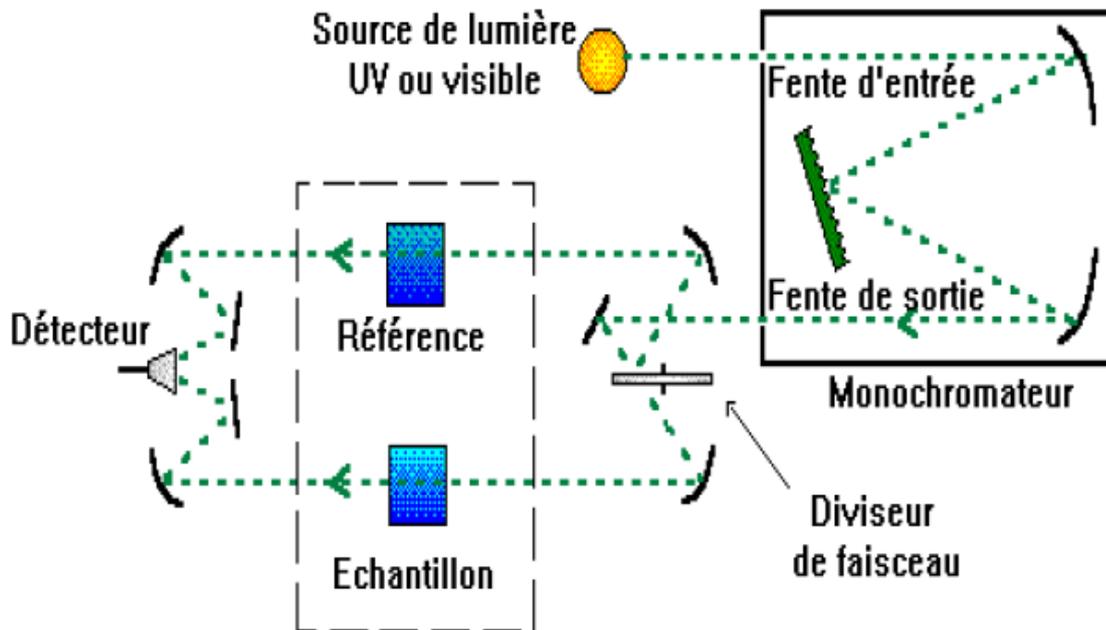


Fig.II. 2. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

- **Source lumineuse** : Constituée de :

- Une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine UV (190 à 400 nm avec un maximum d'émission à 652,1nm).
- Une lampe à filament de tungstène pour la région allant de 350 à 800 nm (Visible).
- Une lampe à décharge au xénon utilisée dans le domaine UV et visible. Ce type de lampe est très énergétique. Elle fonctionne sous forme de flash, juste au moment de faire une mesure.

- **Monochromateur**

L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

### ➤ **Compartiment échantillon**

Contient l'échantillon, la référence et les accessoires.

### ➤ **Détecteur**

- **Photodiode** (semi-conducteur)

Lorsqu'un photon rencontre un semi-conducteur, celui-ci peut transférer un électron de la bande de valence (niveau énergétique bas) vers la bande de conduction (niveau énergétique haut) en créant des paires électron-trou. Le nombre de paires électrons - trous est fonction de la quantité de lumière reçue par le semi-conducteur qui peut donc être utilisé en tant que détecteur optique.

- **Photomultiplicateur**

Une radiation incidente arrache un électron de la cathode par effet photoélectrique. Cet électron est alors accéléré vers une seconde électrode appelée dynode portée à un potentiel supérieur. L'énergie de l'électron incident est suffisante pour arracher plusieurs autres électrons et ainsi de suite, d'où l'effet multiplicatif. Pour un électron arraché sur la cathode on peut récupérer jusqu'à  $10^6$  électrons sur l'anode.

Le faisceau issu de la source est envoyé vers un monochromateur puis vers un rupteur qui envoie alternativement le faisceau vers la référence puis vers l'échantillon.

Un système de miroir permet d'envoyer ces deux faisceaux vers le même capteur qui reçoit donc alternativement le faisceau de puissance de référence et le faisceau de puissance  $P$  transmis par l'échantillon.

Le signal du capteur est alors traité par un microprocesseur qui permet d'afficher la transmittance, l'absorbance et la réflectance.

### II.2 Travail pratique

Des films minces de TiOx ont été déposés sur du verre à température ambiante à l'aide du système de pulvérisation magnétron de l'installation industrielle COATER MFG (Méditerranéen Float Glass : industrie de production et transformation du verre plat architecturale), la chambre à vide évacuée par une pompe turbomoléculaire assistée d'une pompe mécanique donnant un vide de l'ordre de  $1 \times 10^{-6}$  mbar. La cible en métal Ti d'une pureté  $\geq 99,77$  (voir annexe 1) a été pulvérisée en moyennes fréquences dans des mélanges de gaz réactifs argon-oxygène. Au cours de la pulvérisation, une variation du débit d'oxygène (O<sub>2</sub>) a été opérée à l'aide des régulateurs de débit massique. Avant tout revêtement, les substrats ont été nettoyés par une eau adoucie dans la machine de lavage de verre de l'unité du coating MFG.

Ci-dessous sont mentionnés (Tableau II.1) les différents paramètres de dépôt.

**Tab.II. 1. Paramètres de pulvérisation.**

	Puissance de pulvérisation (KW)	Débit O <sub>2</sub> (sccm)	Débit Ar (sccm)	Fréquence (KHz)	Tension (V)
échantillon n°1	89	180	500	28	530
échantillon n°2	89	200	500	28	530

Les films minces de TiOx ont été analysés par un diffractomètre à rayons X. Les spectres de transmission optiques et de réflectance des films minces de TiOx ont été enregistrés à température ambiante par un spectrophotomètre à double faisceau. La longueur d'onde utilisée dans l'expérience était comprise entre 350 et 2000 nm.

L'énergie de gap des deux couches est estimée à partir des spectres de réflectance en utilisant la fonction de Kubelka-Munk ainsi que la méthode de Tauc.

## II.3 Résultats et discussions

## II.3.1 Détermination de la structure des couches par DRX

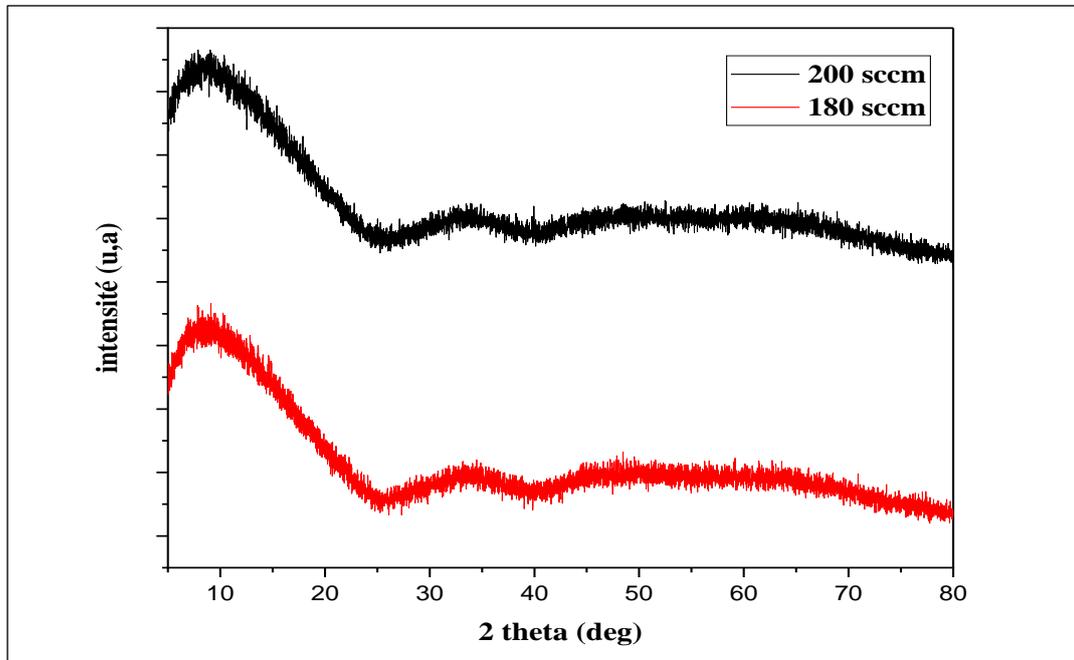


Fig.II. 3. Schéma DRX des films minces de TiOx déposés.

La figure ci-dessus montre le diagramme DRX des films de TiOx déposés et préparés dans différents débits d'oxygène. Les bosses de diffraction des films dans la gamme  $2\theta = 5-25^\circ$  peuvent être attribuées à des organisations amorphes de la matière, aucun pic de diffraction net d'une quelconque phase cristalline n'apparaît dans les films déposés, ce qui indique que tous les films déposés à température ambiante sont de structure amorphe. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [2] [1] [14].

### II.3.2 Analyse optique par spectrophotométrie UV-VIS

La Figure.II.4 (a, b) montre les spectres de transmittance et réflectance des films minces de TiOx tels que déposés à différents débits d'O<sub>2</sub> ;

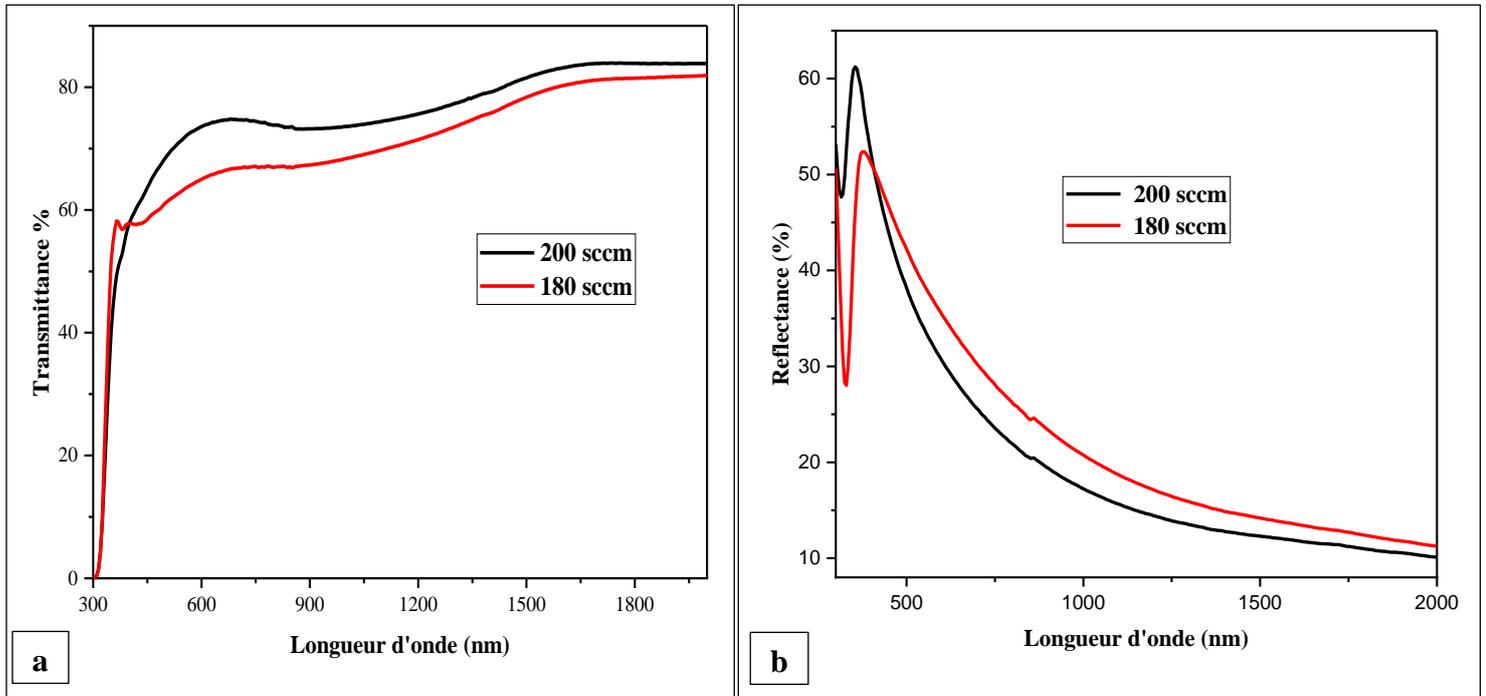


Fig.II. 4. . Spectres de transmittance (a) et de réflectance (b) des dépôts TiOx.

On observe une transmission de l'ordre de 60 à 80%. On peut voir que la transmittance des films minces de TiOx augmente lorsque le débit d'oxygène augmente. Lorsque la quantité d'oxygène augmente, la structure du film passe de dense à poreuse, dans ce cas, le film a plus de vides et une partie de la lumière peut passer à travers le film sans diffusion et entraîne une augmentation de la transmittance.

Les courbes de réflectance possèdent chacune un épaulement pour une longueur d'onde inférieure à 400 nm caractéristique d'une brute augmentation de la réflexion et la position maximale de cette dernière est décalée vers le rouge pour 200 sccm en gaz O<sub>2</sub>, mais pour des longueurs d'onde supérieures, on observe une décroissance plus accrue de la réflectance comparé au dépôt à 180 sccm (O<sub>2</sub>).

Les films TiOx déposés à une teneur d'oxygène élevée ont une transmittance plus élevée et une réflectance la plus faible. Ceci est en parfaite concordance avec la littérature [14].

### II.3.3 Détermination de l'énergie de gap

La fonction K-M (Kubelka-Munk) est appliquée pour estimer la valeur de la bande interdite optique en fonction des données de réflectance et de l'énergie des photons [15] [16].

$$L'equation\ de\ la\ courbe\ est\ : (F(R) \ h\nu)^2 = f(\ h\nu) \quad Eq.II.2$$

Le modèle de Kubelka-Munk utilise un coefficient de diffusion effectif S et un coefficient d'absorption effectif K pour décrire les propriétés optiques du revêtement.

F(R) est connue sous le nom de fonction de « Kubelka-Mink » et est égale à :

$$F(R) = K/S \quad Eq.II.3$$

$$\text{où } K = (1-R)^2 \quad Eq.II.4$$

$$S = 2R. \quad Eq.II.5$$

Et R est la réflectance du matériau,

$$R = \%R / 100 \quad Eq.II.6$$

$$h\nu = 1240 / \lambda. \quad Eq.II.7$$

$\lambda$  : longueur d'onde

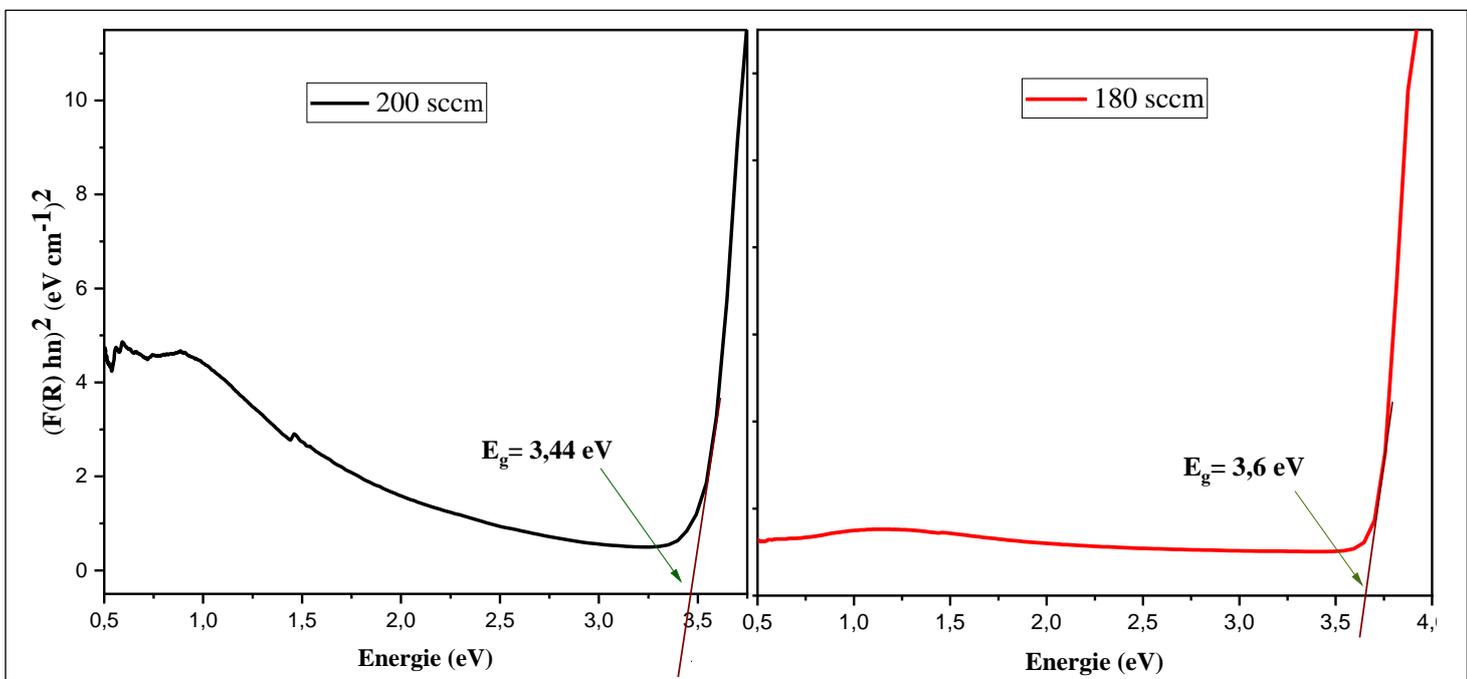


Fig.II. 5. Tracés de Tauc et détermination des Eg.

La figure II.5 ci-dessus présente la variation de  $(F(R) (h\nu))^2$  en fonction de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) pour les films préparés à différents débits d'O<sub>2</sub>. L'extrapolation de la partie linéaire de ces courbes permet de déterminer les valeurs de l'énergie de gap ( $E_g$ ).

On constate que la bande interdite diminue avec une augmentation de la quantité de gaz O<sub>2</sub> dans l'atmosphère de pulvérisation. Ceci est interprété par l'augmentation du taux d'ionisation élevés conduisant à une transition métal - semi-conducteur accélérée, avec la formation d'un faible gap entre les bandes de valence et de conduction [17].

En raison de l'effet de taille quantique, la bande interdite optique des films de TiO<sub>x</sub> déposés présente un décalage vers le bleu lorsque le débit d'oxygène augmente, l' $E_g$  passe de 3,6 eV à 3,44 eV, Cet abaissement de 0,16 eV peut être attribué au désordre de la position de la bande de valence dû à l'augmentation des défauts d'oxygène.

## Conclusion générale

De manière à évaluer l'importance des phénomènes de pulvérisation cathodique en atmosphère réactives sur les couches minces d'oxyde de titane, les caractéristiques de structure et d'optique pour des TiO<sub>x</sub> déposés à différents débits d'O<sub>2</sub> ont été présentés dans ce travail.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des films de TiO<sub>x</sub> sont dépourvus de caractéristiques et les revêtements obtenus TiO<sub>x</sub> sont amorphes en raison de la pression totale élevée régnant dans l'enceinte et de la faible température de substrat [18].

Les films préparés à débit d'oxygène élevé ont montré une transmittance relativement élevée, par conséquent, la bande interdite optique diminue en augmentant le débit de l'oxygène, ici, il a été montré que la largeur du gap passe de 3,6 à 3,44 eV.

En résumé, nos études ont montré que les propriétés structurales et optiques des films d'oxyde de titane sont étroitement liées aux conditions de pulvérisation notamment la quantité d'O<sub>2</sub> injectée au cours du procédé.

Le contrôle du débit gazeux injecté permet le contrôle de la stoechiométrie  $x$  de l'échantillon pendant le processus de croissance et de ce fait le contrôle des propriétés optiques des films TiO<sub>x</sub>.

La pulvérisation magnétron du titane sous-stœchiométrique stimule la recherche de la corrélation entre leur microstructure, leur composition, la formation de défauts, le mécanisme de conduction et les propriétés optiques. L'utilisation de techniques d'analyse plus sophistiquées serait importante afin d'extraire davantage d'informations sur les caractéristiques et le comportement de cet oxyde déposé.

## Références bibliographiques

- [1] J. D. S. Konstantinidis, «Films minces d'oxyde de titane déposés par haute puissance pulvérisation magnétron à impulsions,» *Thin Solid Films*, 2006.
- [2] K. Z. H. C. T. S. A. S. D. M. Radecka, «The influence of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of  $\text{TiO}_2$  thin films,» *Applied surface science*, 1992.
- [3] J. M. J. V. K. N. J. H. P. Barocha, «Reactive magnetron sputtering of  $\text{TiO}_x$  films,» *Surface & Coatings Technology*, 2004.
- [4] L. Anthony, Élaboration et caractérisation de couches minces nanocomposites cuivre/carbone : Application à la dégradation de colorant en solution aqueuse., Université de Picardie Jules Verne, 2018.
- [5] M. Tresse, synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisations de films minces d'oxyde de tungstène électrochrome  $\text{WO}_3$  et  $\text{NaWO}_3$ , université de lorraine, 2016.
- [6] M. E. M. Halloumi, étude des transferts d'énergie plasma/surface dans différents régimes de pulvérisation magnétron, l'université d'Orléans, 2016.
- [7] B. Debièvre, pulvérisation cathodique magnétron sur substrats liquides pour la synthèse de nanoparticules, umons, 2016.
- [8] A. Chapelle, Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de  $\text{CO}_2$ , université Toulouse III – Paul Sabatier, 2012.
- [9] C. Manasterski, La pulvérisation cathodique industrielle, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
- [10] J. L. M. A. H. A. Wriedt, «The O–Ti (Oxygen-Titanium) system,» *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1987.
- [11] S. GROSSO, Revêtements architecturés de Ti, tin et  $\text{TiO}_x$  élaborés par pulvérisation cathodique au défilé sur des fils en acier inoxydable : relation entre la composition

chimique, la microstructure et les propriétés d'usage, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, 2017.

- [12] B. C. S. Anderson, «phase analysis studies on the titanium-oxygen system,,» *Acta Chem. Scand*, 1957.
- [13] Z. W. Y. J. C. C. Lin Li, «Effets du procédé sur les propriétés thermosensibles du film mince de tiox pulvérisé,» *Energy Procedia*, 2011.
- [14] L. L. Z. W. Y. J. Yongfeng Ju\*, «Effect of Oxygen Partial Pressure on the Optical Property of Amorphous Titanium Oxide Thin Films,» *Energy Procedia*, 2011.
- [15] A. A. Kokhanovsky, «physical interpretation and accuracy of the kubelka–munk theory,» *journal of physics d: applied physics*, 2007.
- [16] M. I. ., B. S. F. Jahan, «band gap and refractive index determination of mo-black coatings using several techniques,» *solar energy materials and solar cells*, 1994.
- [17] P. Simon, synthese de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - etude des proprietes optiques et de la structure, université paris sud xi, 2011.
- [18] E. Aubry, etude des relations entre les propriétés physicochimiques et photocatalytiques de etude des relations entre les propriétés physicochimiques et photocatalytique revêtements nanostructurés de dioxyde de titane de, ecole des mines de nancy, 2007.

# Annexe 1. Certificat de conformité cible Ti – MFG

## Certificate of Conformity



### DEPARTMENT : ADVANCED TARGETS

Certificate date	August 30, 2018
Purchase order Item	Contract N° 25/MFG/2018 1
Soleras Advanced Coatings Serial #	MO00073239
Soleras Advanced Coatings Spec #	09043734 00
Soleras Advanced Coatings Description #	Ti/3852/DSF/ST-9/EX/EX133

	PRODUCT	SPEC	STATUS
Target length (mm)	3852	3852	OK
Min diameter middle (mm)	151,3	151	OK
Min diameter dogbone left (mm)	151,25	151	OK
Min diameter dogbone right (mm)	151,2	151	OK
Target run out (mm)	0,3	<= 1	OK

Target material

Purity (%)

Material	%
Ti	100

Remarks:

- Certification of record keeping**  
 We hereby certify that we keep records on hard copy and in a computer database of all treatments done on the products mentioned.
- Certification of the Process used**  
 We hereby certify that all sputter Targets are treated as per Soleras Advanced Coatings N.V. procedures. These are integrated in our ISO 9001:2000 certified quality system.

**Global Director of Operations**  
 Jo Delbaere:  
 Signature:   
 August 30, 2018

**Department Quality**  
 Christophe Baeckelandt  
 Signature:   
 August 30, 2018

TA\SP\FO 127D

