



Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate

Abdellah Moustaghfir

► To cite this version:

Abdellah Moustaghfir. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004. Français. NNT: . tel-00012168

HAL Id: tel-00012168

<https://theses.hal.science/tel-00012168>

Submitted on 21 Apr 2006

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.

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL

(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°: 434

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

(SPÉCIALITÉ : Chimie, Sciences des Matériaux)

PAR

Abdellah MOUSTAGHFIR

Diplômé d'Études Approfondies

Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc.

Application à la photoprotection du polycarbonate.

Soutenue publiquement le 25 novembre 2004, devant la commission d'examen :

Président : J.-L. Gardette, Professeur, LPMM, Université Blaise Pascal.

Rapporteurs : J. Davenas, Directeur de Recherche, LMPB, Université de Lyon.
M.A. Djouadi, Professeur, LPCM, Université de Nantes.

Examineurs : M. Jacquet, Professeur, LMI, Université Blaise Pascal.
B. Mailhot, Maître de conférences, LPMM, Université Blaise Pascal.
A. Rivaton, Chargée de recherche, LPMM, Université Blaise Pascal.
L. Thomas, Maître de conférences, PROMES, Université de Perpignan.
E. Tomasella, Maître de conférences, LMI, Université Blaise Pascal.

A mes parents,

A mes frères et sœurs,

A ma famille,

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe "Matériaux sous forme de couches minces" du Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, en collaboration avec le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) de cette même université.

Je tiens d'abord à remercier Monsieur le Professeur M. Jacquet qui m'accueilli dans son équipe du LMI et qui a dirigé l'ensemble de ce travail. Je remercie également Monsieur le Professeur J.-L. Gardette qui m'a permis de réaliser les études de photochimie au sein du LPMM et qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur E. Tomasella, Maître de Conférences au LMI, Mademoiselle A. Rivaton, Chargée de Recherche du CNRS au LPMM, et Madame B. Mailhot, Maître de Conférences au LPMM, qui ont encadré ces travaux dans leurs laboratoires respectifs et qui, par leurs conseils éclairés m'ont été d'une aide très précieuse.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur M. A. Djouadi, Professeur au Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces de l'Institut des Matériaux de l'Université de Nantes, et à Monsieur J. Davenas, Directeur de Recherches du CNRS au Laboratoire des Matériaux Polymères et des Biomatériaux de l'Université Claude Bernard Lyon 1, qui me font l'honneur d'être les rapporteurs scientifiques de ce travail. Je suis également reconnaissant à Monsieur L. Thomas, Maître de Conférences au Laboratoire PROMES de l'Université de Perpignan d'avoir accepté de participer au jury.

Monsieur E. Bêche, Ingénieur du CNRS, au Laboratoire PROMES s'est chargé des analyses par XPS ; Messieurs T. Sauvage et Y. Tessier, Ingénieurs du CNRS au CERI d'Orléans m'ont aidé pour effectuer les analyses RBS. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur J. Cellier, Technicien au LMI pour sa contribution aux mesures de diffractions de rayons X et pour son aide technique précieuse. Je remercie également mes camarades de laboratoire et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche.

Je n'oublie pas non plus de remercier chaleureusement mes parents qui m'ont toujours soutenu affectivement et moralement, ainsi que mes frères et mes sœurs pour leur soutien financier tout au long de ce travail. A eux, je dédie ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	9
CHAPITRE I : L'oxyde de zinc : propriétés et élaboration des couches minces.....	12
I-1 - L'oxyde de zinc : propriétés et applications	13
I-1.1 - Propriétés structurales	13
I-1.2 - Propriétés électriques	14
I-1.3 - Propriétés optiques et luminescence	15
I-1.4 - Propriétés chimiques et catalytiques	17
I-2 - Applications de l'oxyde de zinc.....	17
I-2.1 - Utilisation de poudres de ZnO	17
I-2.2 - Utilisation de ZnO en couche mince	18
I-3 - Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO.....	19
I-3.1 - Dépôts chimiques en phase vapeur	19
I-3.2 - Dépôts physiques en phase vapeur	20
I-4 - La pulvérisation cathodique.....	22
I-4.1 - Choix d'une technique de dépôt en couches minces	22
I-4.2 - Les plasmas.....	22
I-4.3- Caractéristiques de la pulvérisation magnétron en radiofréquence.....	23
I-4.4 - Interaction ions–cible	27
I-4.5 - Pulvérisation cathodique à effet magnétron	32
I-4.6 - Croissance de la couche mince.....	32
I-5 - Dispositif de dépôt.....	34
I-5.1 - L'enceinte de dépôt	35
I-5.2 - Le groupe de pompage	35
I-5.3 - Système d'introduction des gaz.....	35
I-5.4 - Alimentation électrique de la décharge	35
I-5.5 - Conditions expérimentales	36

I-6 - Caractérisation du plasma par spectrométrie d'émission optique.....	37
I-6.1 - Théorie	37
I-6.2 - Appareillage	39
I-6.3 - Résultats et interprétation.....	41
I-7 -Conclusion.....	49
CHAPITRE II : Caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc	50
II-1 - Analyse en composition par RBS	51
II-1.1 - Principe de la RBS	51
II-1.2 - Appareillage et exploitation des données	53
II-2 - Caractérisation par diffraction de rayons X.....	56
II-2.1 - Principe des mesures de diffraction des rayons X	57
II-2.2 - Etude structurale	59
II-2.3 - Etude des contraintes	64
II-2.4 - Caractérisation microstructurale	67
II-3 - Caractérisations optiques des couches minces.....	68
II-3.1 - Méthodes expérimentales.....	68
II-3.2 - Détermination de l'indice de réfraction	69
II-3.3 - Détermination des coefficients d'absorption et d'extinction	71
II-3.4 - Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach....	73
II-4 - Microdureté et propriétés élastiques des dépôts de ZnO.....	77
II-4.1. Principe de la mesure de la dureté et du module d'Young.....	77
II-4.2 - Dispositif expérimental	78
II-4.3 - Résultats expérimentaux	79
II-5 - Conclusion	81

Chapitre III : Le polycarbonate de bisphénol A : adhésion, traitement de surface et caractérisations.....	82
III-1 - Le polycarbonate de bisphénol-A : formule et propriétés physiques.....	83
III-1.1 - Formule chimique.....	83
III-1.2 - Propriétés physiques du PC	83
III-1.3 - Matériau d'étude.....	84
III-2 - Etude de l'adhésion d'un revêtement de ZnO sur le polycarbonate.....	85
III-2.1- Généralités sur l'adhésion	85
III-2.2 - Mesure de l'adhérence.....	85
III-2.3 - Conditions expérimentales	86
III-2.4 - Résultats expérimentaux et interprétation	87
III-3 - Traitements de surface du polycarbonate	90
III-4 - Caractérisation par mouillabilité	90
III-4.1 - Energie libre de surface	90
III-4.2 - Principe de la méthode à deux liquides	91
III-4.3 - Energie libre de surface du polycarbonate	93
III-4.4 - Energie libre de surface du PC traité par plasma.....	94
III-5 - Analyse par spectroscopie XPS.....	97
III-5.1 - Généralités	97
III-5.2 - Analyse XPS du PC non traité.....	99
III-5.3 - Analyse XPS du PC traité.....	103
III-5.4 - Caractérisation de l'interface PC/ZnO par XPS	106
III-6 - Conclusion	109
CHAPITRE IV : Etude de la photoprotection du polycarbonate	110
IV-1 - Comportement photochimique du polycarbonate	111
IV-1.1- Mécanismes réactionnels de photodégradation du polycarbonate	111
IV-1.2 - Conséquences de la photodégradation	119
IV-2 - Techniques expérimentales et analytiques.....	121

IV-2.1 - Photovieillissement accéléré	121
IV-2.2 - Thermovieillissement	123
IV-2.3. Techniques analytiques.....	123
IV-3 - Etude analytique et cinétique de la photooxydation du PC	123
IV-3.1 - Evolution des spectres infrarouge	124
IV-3.2 - Evolution des spectres UV-visible	127
IV-3.3 - Vitesse de photooxydation du PC	127
IV-4 - Influence d'un revêtement céramique sur la photodégradation du PC.....	129
IV-5 - Influence de l'épaisseur du revêtement de ZnO sur la photoprotection du PC	135
IV-6 - Influence des conditions de pulvérisation de ZnO sur la photoprotection du PC.....	138
IV-6.1 - Influence de la pression totale	138
IV-6.2 - Influence de la puissance surfacique	140
IV-6.3 - Influence de la composition du plasma	141
IV-6.4 - Interprétation et optimisation des conditions de pulvérisation.....	142
IV-7 - Photoprotection du polycarbonate par une multicouche alumine -oxyde de zinc	144
IV-7.1 - Rappel de l'effet photoactif de l'oxyde de zinc	144
IV-7.2 -Effet barrière d'une couche d'alumine	145
IV-8 - Comportement mécanique des revêtements	148
IV-8.1 - Dispositif expérimental	148
IV-8.2 - Résultats et discussions	150
IV-9 - Thermo-oxydation.....	154
IV-10 - Conclusion.....	157
Conclusion générale	158
ANNEXES.....	161
Références bibliographiques	173

INTRODUCTION

Les matériaux polymères font constamment l'objet de développements industriels. Cependant, lorsqu'ils sont utilisés à l'extérieur, ils sont sensibles à différents types d'agressions, au premier rang desquelles on peut citer l'action conjuguée de l'oxygène, de la chaleur et de la lumière. L'oxydation thermique ou photochimique qui est alors induite conduit à une sévère altération de leurs propriétés d'usage. Afin d'augmenter la durée de vie du matériau, il convient alors de mettre en place une stratégie de stabilisation adaptée au polymère et à ses conditions d'usage.

Notre attention s'est portée sur le polycarbonate de bisphénol-A (PC) qui possède d'excellentes propriétés physiques et mécaniques, telles que la transparence et la rigidité [1]. Cependant, exposé à la lumière solaire, ce polymère subit une importante dégradation de ses propriétés. En particulier, il jaunit, ce qui est rédhibitoire pour la plupart de ses utilisations potentielles. Rivaton [2] a montré que les réactions photochimiques responsables de cette évolution peuvent être décrites par une phototransformation directe et une oxydation photo induite. Par nature, les méthodes classiques de photostabilisation par l'incorporation d'agents anti-UV ne sont pas efficaces dans le cas du PC. De nouvelles méthodes sont donc développées, comme par exemple l'application d'un filtre ultraviolet externe. Ce filtre est constitué par une couche mince d'un polymère organique dans lequel est incorporé un agent anti-UV. Il peut aussi être réalisé au moyen d'un revêtement céramique particulier. C'est cette solution qui fait l'objet de l'étude que nous rapportons dans ce mémoire.

Nous avons choisi de réaliser des revêtements d'oxyde de zinc (ZnO) car ce matériau possède des propriétés qui, a priori, doivent permettre d'atteindre l'objectif fixé : protéger photochimiquement le PC tout en maintenant sa transparence. En effet, l'oxyde de zinc massif est transparent dans le visible et absorbe les radiations ultraviolettes au dessous de 380 nm.

Cependant, deux difficultés dans la réalisation d'assemblages PC/ZnO se présentent : la faible tenue en température et la faible réactivité de surface du polymère. La solution passe donc par l'emploi d'une méthode de dépôt adaptée et par le traitement de la surface du substrat. Nous avons réalisé nos revêtements de ZnO par pulvérisation cathodique, méthode déjà utilisée avec succès au laboratoire [3-6].

Nous nous sommes d'abord intéressés au matériau céramique et à ses propriétés en couches minces, puis nous avons considéré le polycarbonate et la caractérisation de sa photostabilisation. La présentation de notre travail comprend quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous faisons une présentation assez générale des propriétés de l'oxyde de zinc et de ses applications sous forme de couches minces. Nous précisons ensuite nos conditions de dépôt avant d'aborder l'étude du plasma de pulvérisation par spectrométrie d'émission optique.

Le deuxième chapitre est consacré aux caractérisations des dépôts. Nous examinons plus particulièrement l'influence des traitements thermiques sur la composition, la structure, la microstructure et les propriétés optiques des couches minces de différentes épaisseurs.

L'étude de l'adhérence entre une couche de ZnO et un film de polycarbonate fait l'objet du troisième chapitre. Cette propriété est optimisée par des traitements de surface du polymère dont les effets sont caractérisés par des mesures de mouillabilité et par analyse XPS.

La photoprotection du polycarbonate, objectif de notre étude, est présentée dans le quatrième chapitre.

CHAPITRE I :
L'oxyde de zinc : propriétés
et élaboration des couches minces

Après une présentation des principales propriétés de l'oxyde de zinc et des nombreuses applications qui en découlent, nous portons notre attention sur quelques méthodes, parmi les plus utilisées, pour obtenir ce matériau sous forme de couches minces. Nous développerons ensuite le procédé de dépôt par pulvérisation cathodique, qui sera utilisé ultérieurement pour réaliser les revêtements photoprotecteurs sur le polycarbonate. Nous présentons enfin une étude du plasma par spectrométrie d'émission optique.

I-1 - L'oxyde de zinc : propriétés et applications

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

I-1.1 - Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [7-9] , représentée dans la figure 1, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 3,25 \text{ \AA}, \quad c = 5,12 \text{ \AA}.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace $P6_3mc$ [1].

$$\text{Zn : } 0,0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$\text{O : } 0,0,\mu ; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \quad \text{avec } \mu = 0,375$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons $\text{Zn} - \text{O}$ [10].

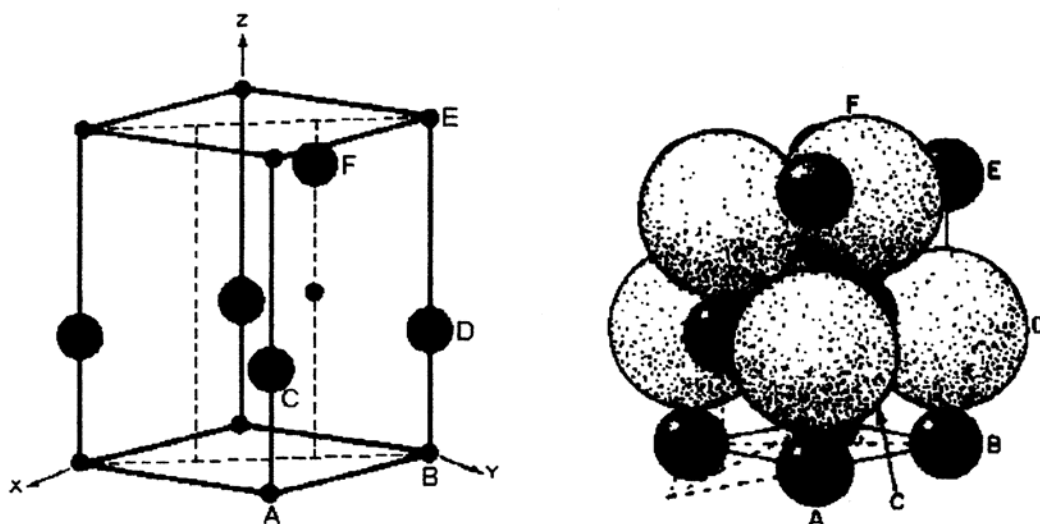


Figure 1. Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau 1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [10], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [11].

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

Tableau 1. Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn^{2+} : 0,70 Å	O^{2-} : 1,32 Å (Pauling) [12]
	Zn^{2+} : 0,78 Å	O^{2-} : 1,24 Å (Goldsmith) [13]
	Zn^{2+} : 0,60 Å	O^{2-} : 1,38 Å (Shannon) [14]

I-1.2 - Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe $A^{II}B^{IV}$ qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [15]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation

et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [16,17]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [11] ;
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F⁻, Cl⁻).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [18]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [19].

I-1.3 - Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [20]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [21-22]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [16,17]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (*transparent conductive oxide*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes

d'oxygène [23]. Fons et *al.* [24] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [25] et de plus, ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

Les films de ZnO peuvent être déposés par plusieurs techniques : épitaxie par jet moléculaire [26], pulvérisation r.f. magnétron [27], dépôt par ablation laser (PLD) [28]... Le but des recherches en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation [29-31]. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film de ZnO tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel [32,33].

Pour des films polycristallins de ZnO élaborés par pulvérisation r.f. magnétron sur des substrats de silicium, Wang et *al.* [34] ont mis en évidence l'apparition de deux bandes situées à 402 et 384 nm. Après recuit à haute température, l'émission violette diminue, alors que celle de bande ultraviolette augmente. Les auteurs expliquent ces résultats par des transitions d'électrons des états de queue de la bande de conduction aux états de queue de la bande de valence pour le violet, et de la transition d'électrons de la bande de conduction à la bande de valence pour l'ultraviolet.

B. J. Jin et *al.* [35] ont déposé, quant à eux, des couches minces de ZnO sur silicium par ablation laser. Ils ont observé que les propriétés de photoluminescences sont liées aux propriétés électriques et à la stœchiométrie des films. L'intensité d'émission croît lorsque la concentration des défauts électroniques augmente et lorsque le nombre de défauts cristallins diminue.

Lorsqu'on chauffe ZnO entre 900 °C et 1000 °C, il émet un rayonnement bleu-vert. Ce rayonnement est rouge, si le chauffage a lieu dans une flamme d'hydrogène à 750 °C [10].

I-1.4 - Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [36].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [37,38]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [39], ou encore l'oxydation des phénols [40]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [41].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [42].

I-2 - Applications de l'oxyde de zinc

I-2.1 - Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [43]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes

propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [44].

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

I-2.2 - Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [45], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [46], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [47]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [48]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [49]. Nanto *et al.* [50] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [51,52].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [53] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* [54] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [55].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour

protéger le poly(éthylène-téréphtalate) (PET) [56] ou le poly(éther éther cétone) (PEEK) [57] contre la photodégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [58]. D'autres polymères, comme le polyester [59] et le poly(éthylène-naphthalate) (PEN) [60], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

Après avoir montré les nombreuses propriétés et applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant décrire quelques méthodes de préparation qui permettent d'élaborer des couches minces de cet oxyde.

I-3 - Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution [61], l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [62], la voie sol-gel [63]. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD ».

Dans le cadre de cette thèse, nous présenterons d'abord les quelques techniques utilisant la voie vapeur tout en réservant un développement plus approfondi à la pulvérisation cathodique, technique qui a été choisie pour ce travail.

I-3.1 - Dépôts chimiques en phase vapeur

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [64] ou à basse pression [65] ;
- le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [66,67] ;

- le dépôt par couche atomique (ALD) [68] ou epitaxiée (ALE) [69] et la photo-ALE [70] ;
- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [71], la photo-CVD [72], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [73].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

I-3.2 - Dépôts physiques en phase vapeur

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

I-3.2.1 - L'évaporation sous vide

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [74] dans le but d'augmenter sa vitesse.

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [75]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- la dissociation des oxydes,
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact,
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer,
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitanie par jets moléculaires [76,77]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

Différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [78-80].

I-3.2.2 - L'ablation laser

L'ablation laser (PLD pour *Pulsed Laser Deposition*) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [81]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [82].

Matsubara *et al.* [83] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de ZnO. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [84].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique que nous allons présenter ci-dessous.

I-4 - La pulvérisation cathodique

1-4.1 - Choix d'une technique de dépôt en couches minces

La réalisation de couches minces de ZnO nécessite la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères :

- la nature du matériau à déposer,
- la vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées,
- les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximale,...),
- la stoechiométrie désirée,
- la qualité cristalline et la densité des couches,
- l'adhérence du dépôt sur le substrat,
- enfin, la reproductibilité et le coût de la réalisation.

Pour notre étude, nous avons retenu une méthode qui permet d'obtenir un dépôt sur un polymère pratiquement à température ambiante : la pulvérisation cathodique. Ce procédé présente aussi plusieurs avantages par rapport à ses concurrents [85].

1-4.2 - Les plasmas

La pulvérisation cathodique du matériau à déposer est obtenue à l'aide de plasmas dont l'émission lumineuse sera pour nous un moyen de contrôle pendant le dépôt. Nous nous intéressons plus particulièrement aux plasmas froids, c'est à dire aux plasmas dont le degré d'ionisation est faible, typiquement inférieur à 10^{-4} . Ce sera aussi de tels plasmas que nous considérons pour le traitement de surface de notre polymère.

Nous allons présenter brièvement les principales caractéristiques des plasmas qui sont des milieux extrêmement complexes car composés de nombreuses espèces chimiques. Ils sont constitués par un gaz ionisé sous l'influence d'un champ électrique. Le système qui est hors équilibre thermodynamique, peut être considéré comme le quatrième état de la matière. Il est constitué de particules neutres et de particules chargées.

- Les neutres stables

Ce sont des atomes ou molécules qui, pour des temps de l'ordre du temps de séjour dans la chambre d'ionisation, ne se dissocient pas spontanément, ne réagissent ni entre eux ni avec les parois. En général, ils dominent en nombre toutes les autres espèces de particules.

- Les électrons

Les électrons libres représentent le véritable moteur des décharges électriques. Du fait de leur masse très faible, ils se déplacent beaucoup plus vite, à énergie égale, que les autres espèces. Ils répondent, comme nous le verrons par la suite, aux perturbations électromagnétiques sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que les ions. Ce sont aussi les électrons qui, du fait de leur grande mobilité, sont responsables de la conductivité des plasmas.

- Les ions

Dans une décharge très puissante, les ions sont en général de composition chimique simple mais peuvent être multichargés. Par exemple pour un plasma à base d'argon, on peut avoir des ions Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} . Par contre, dans les décharges réactives usuelles, les ions sont en général une fois chargés mais peuvent se présenter sous forme d'édifices moléculaires plus complexes à cause des réactions ion-molécule qui conduisent à une polymérisation dans la phase gazeuse.

- Les fragments moléculaires, ou radicaux libres

Un plasma réactif contient un grand nombre de fragments moléculaires qui, au bout d'un temps assez court réagissent soit avec une autre molécule, soit avec la paroi.

- Les photons

Les photons sont le plus souvent émis par désexcitation des états électroniques : ils sont donc d'énergie bien définie. Les spectres de raies sont caractéristiques des espèces émissives et sont donc porteurs d'informations sur la composition du plasma. Nous verrons l'utilisation des spectres d'émission dans le chapitre II.

I-4.3- Caractéristiques de la pulvérisation magnétron en radiofréquence

La fréquence ionique

Lorsqu'on applique une différence de potentiel élevée entre deux électrodes situées dans un gaz à pression réduite, il se produit une décharge électrique qui donne naissance à un plasma. Une de ces électrodes porte la cible, c'est-à-dire le matériau à pulvériser, et l'autre le substrat à recouvrir. Nous allons décrire les différents transferts d'énergie électron-atome nécessaires à la production d'espèces participant à la pulvérisation de la cible.

L'excitation électrique est produite par une tension radio-fréquence qui contrairement à une tension continue permet de maintenir la décharge lorsqu'on a une cible isolante. Toutefois comme toutes les fréquences ne permettent pas à la décharge de s'instaurer, il

convient d'introduire une grandeur physique caractéristique de l'amorçage et du maintien de la décharge : la fréquence ionique ou fréquence de coupure (f_{pi}). Cette fréquence caractérise la capacité des ions à répondre à un champ électrique alternatif. Elle a une expression qui dépend de n_i , nombre d'ions par unité de volume (ou densité d'ions), et m_i la masse des ions :

$$f_{pi} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{n_i e}{m_i \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

e étant la charge électrique élémentaire et ϵ_0 la permittivité du vide.

La figure 2 [86] représente la variation de f_{pi} en fonction de la masse de certains ions pour une densité donnée.

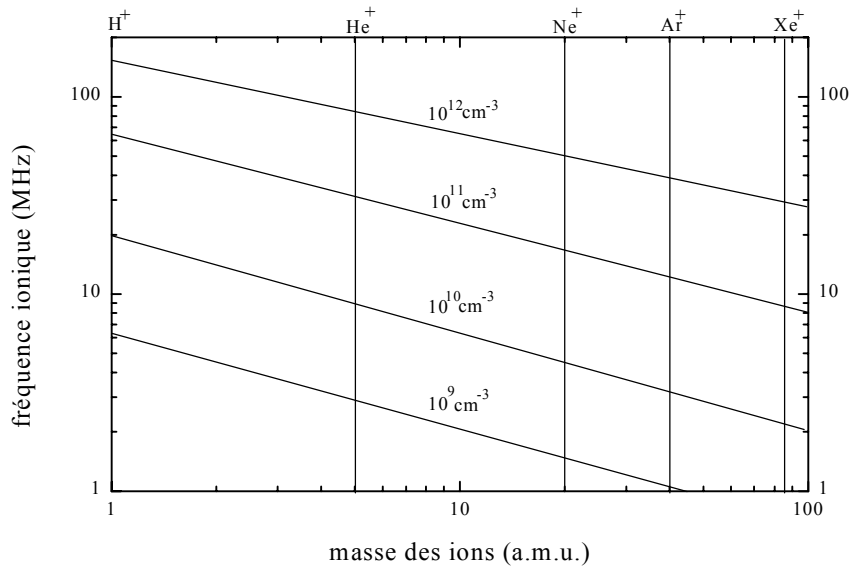


Figure 2. Fréquence ionique en fonction de la masse de l'ion exprimée en unité de masse atomique [86].

Pour des fréquences appliquées inférieures à f_{pi} , les ions suivent les variations du champ électrique, les décharges sont alors assimilables au phénomène en courant continu, mais avec une polarité qui s'inverse à chaque demi-période. Pour des fréquences supérieures à f_{pi} , les ions répondent uniquement à la moyenne temporelle du champ électrique.

De manière analogue, on définit la notion la fréquence de plasma électronique f_{pe} par

l'équation suivante : $f_{pe} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{n_e e}{m_e \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}$. Pour que les électrons suivent les variations du

champ électrique et que le mouvement des ions ne soit dû qu'au champ électrique moyen, il faut que la fréquence appliquée soit comprise entre f_{pi} et f_{pe} . Parmi les fréquences autorisées par les instances des communications, on choisit en général 13,56 MHz pour satisfaire à l'exigence précédente.

Autopolarisation

Dans le cas d'une alimentation électrique radiofréquence on établit un couplage capacitif entre le générateur et les électrodes entre lesquelles se produit le plasma en plaçant un condensateur de blocage en série avec l'électrode portant la cible, l'autre électrode portant le substrat étant au potentiel zéro. Lors de l'alternance négative (figure 3) les ions de charge positive (Ar^+ , en général) viennent frapper la cible qui se charge positivement si elle est isolante ou s'il y a un condensateur de blocage. Si on restait dans cet état le bombardement de la cible par les ions positifs s'arrêterait. Lors de l'alternance positive, comme les ions sont très peu mobiles, seul le flux électronique change de sens et vient décharger la cible et la capacité de blocage. Il se crée de fait une différence de potentiel moyenne stable et négative par rapport au potentiel du plasma de valeur V_p (figure 4). Le potentiel moyen de la cible de valeur V_b est connu sous le nom de tension d'autopolarisation. On peut donc dire que la cible est située sur la cathode du dispositif et le substrat à recouvrir sur l'anode. Cette distinction n'est donc valable que pour les espèces chargées dont le mouvement ne dépend que du champ électrique moyen, c'est-à-dire les ions.

La chute de potentiel ($|V_b| + V_p$) s'établit entre la gaine cathodique et la cathode c'est-à-dire sur une très courte distance au voisinage de la cathode. Le champ électrique intense qui règne dans cet espace communique une grande énergie cinétique aux ions situés à la lisière de la gaine cathodique, le flux ionique en direction de la cible reste pratiquement constant au cours des deux alternances de la tension appliquée (figure 3). Pendant un très court instant, lors de l'alternance positive, les électrons situés au voisinage de la cible viennent la décharger.

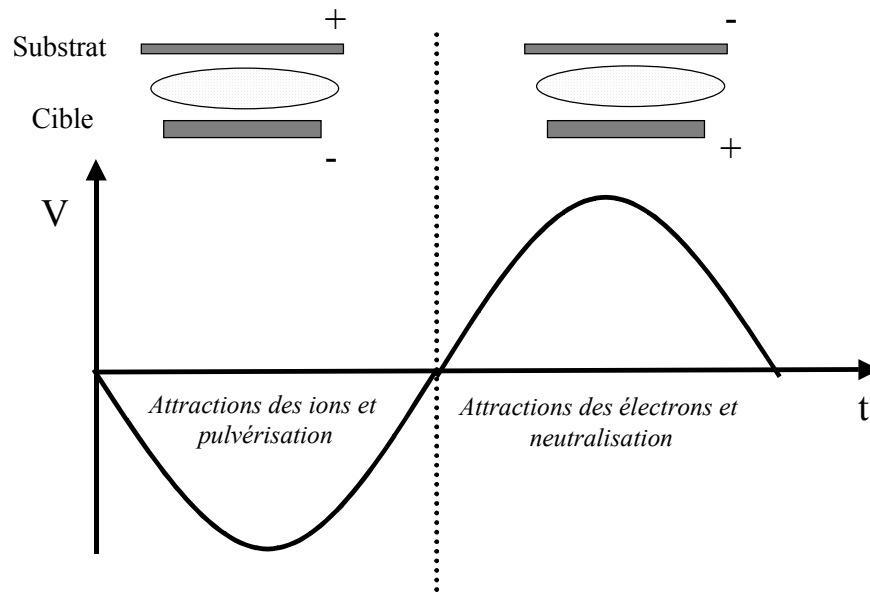


Figure 3. Différence de potentiel à la sortie du générateur radiofréquence pendant une alternance (le porte-substrat est relié à la masse). Mouvement des ions et des électrons par rapport à la cible.

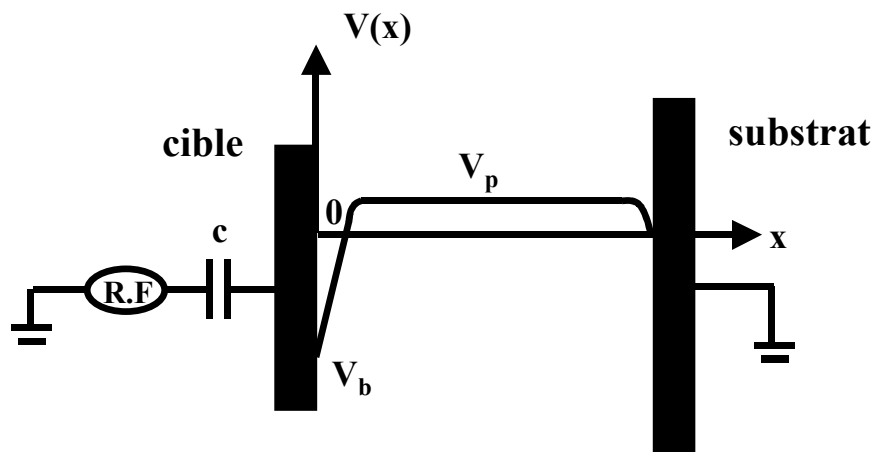


Figure 4. Représentation du potentiel moyen entre les électrodes. V_p est de l'ordre de quelques volts et V_b de l'ordre de quelques centaines volts.

Les ions positifs soumis au champ électrique arrivent sur la cible avec une énergie cinétique $E_i = e (|V_b| + V_p)$. Au cours d'une interaction élastique (choc élastique), ils transfèrent cette énergie cinétique aux atomes de la cible. Si des atomes de la surface de la cible acquièrent une énergie supérieure à leur énergie de liaison, ils sont éjectés dans l'espace interélectrodes.

Variation de la tension d'autopolarisation

Pour illustrer le développement précédent, nous avons représenté dans la figure 5, l'évolution de la tension d'autopolarisation dans notre dispositif de pulvérisation cathodique en fonction de la puissance pour différentes compositions gazeuses et pressions. Nous remarquons que cette tension croît de 80 à 300 V lorsque la puissance par unité d'aire de la cible appelée puissance surfacique passe 0,38 à 2,55 W.cm^{-2} . Les valeurs obtenues sont peu sensibles aux variations de pression et à la composition du gaz plasmagène.

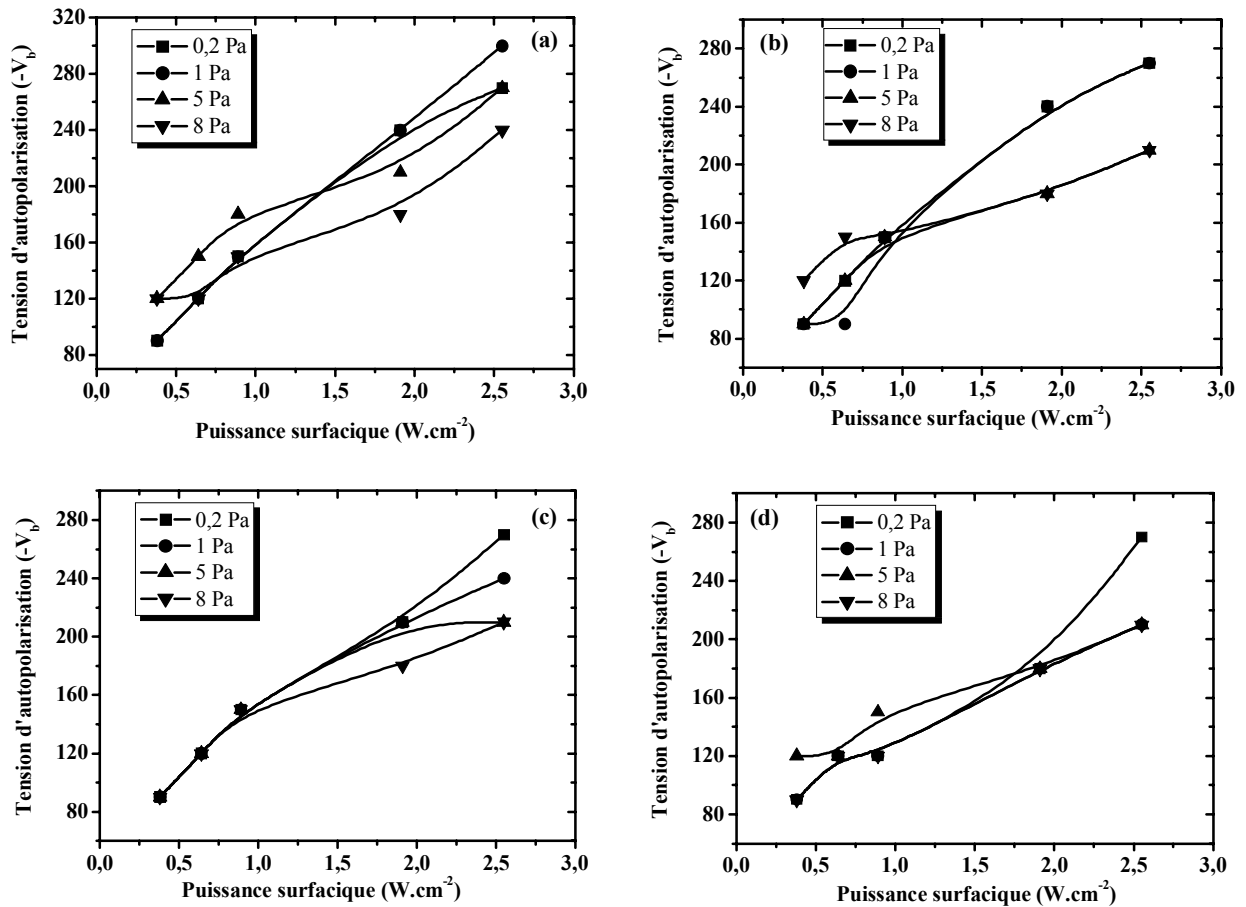


Figure 5. Variations de la tension d'autopolarisation en fonction de la puissance surfacique, pour différentes pressions et pour différents plasma : (a) argon pur, (b) argon oxygène (1%), (c) argon oxygène (5%), (d) argon oxygène (10%).

Nous allons maintenant décrire plus précisément les phénomènes physiques de pulvérisation et les interactions ion-matériau.

I-4.4 - Interaction ions-cible

Les différents phénomènes d'interaction ions-cible sont schématisés dans la figure 6 [87]. Les ions incidents peuvent soit s'implanter en créant des défauts interstitiels ou des

lacunes soit donner des espèces qui se retrouvent dans la phase gazeuse. Dans cette phase, on peut trouver :

- des atomes de la cible,
- des ions rétrodiffusés,
- des atomes rétrodiffusés résultant de la neutralisation des ions incidents,
- des ions et des électrons secondaires,
- des photons et des rayons X.

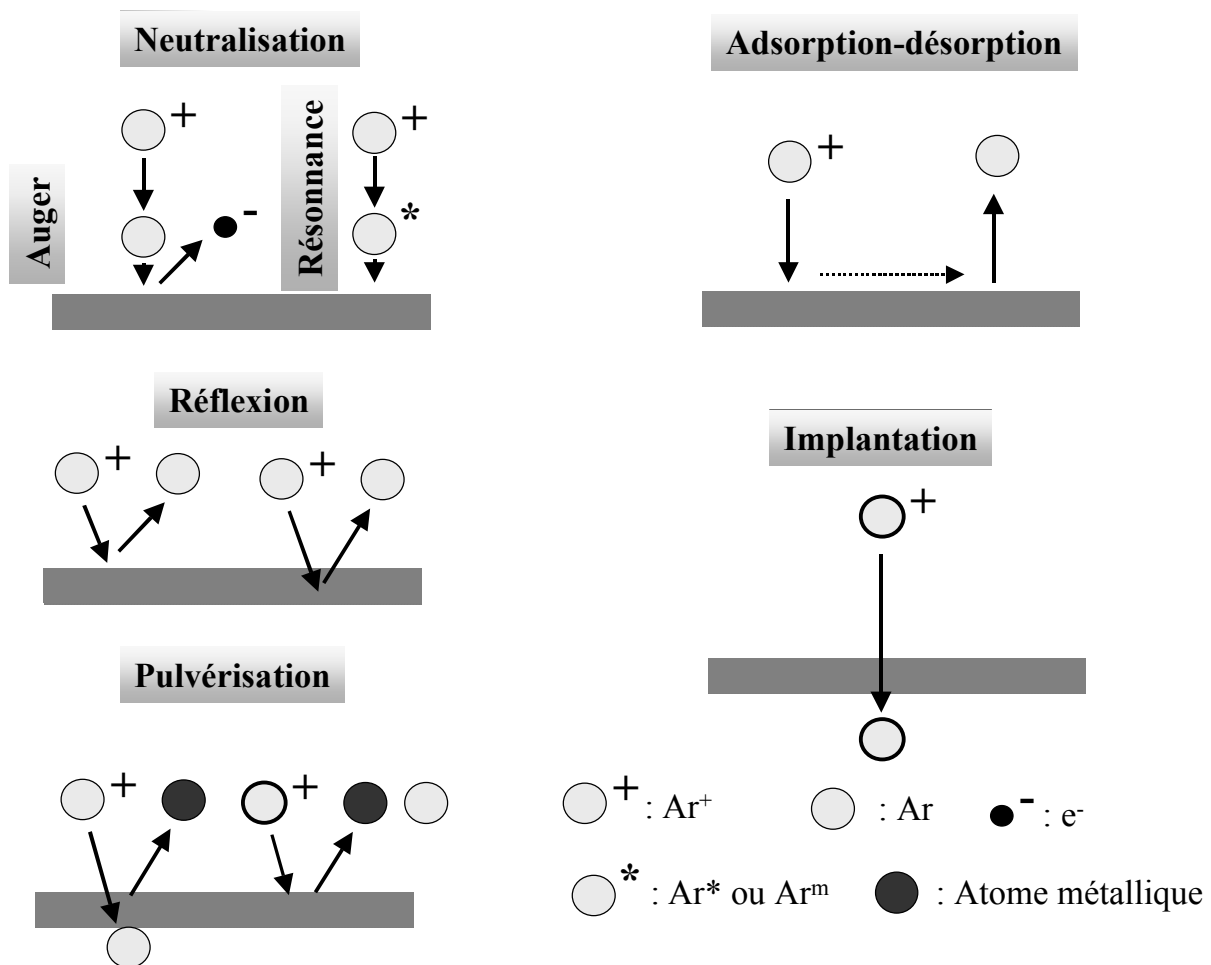


Figure 6. Phénomènes d'interaction ions-cible.

Neutralisation

La neutralisation d'un ion incident par une surface métallique, peut se produire suivant deux mécanismes majoritaires : la neutralisation résonante et la neutralisation Auger. Dans la neutralisation résonante l'électron migre de la bande de conduction du métal vers un état excité de l'ion incident. La neutralisation Auger est un processus à deux électrons. Un premier électron migre, par effet tunnel, du métal vers le niveau fondamental de l'ion incident.

L'énergie potentielle perdue par cet électron primaire est récupérée sous forme d'énergie cinétique par un deuxième électron du métal, situé sur un autre niveau d'énergie de la bande de conduction. Grâce, à cette énergie cinétique, ce deuxième électron va pouvoir se libérer de la bande de conduction, et même pouvoir être éjecté du solide.

Réflexion de particules

Après neutralisation, les ions incidents peuvent être réfléchis et donc se retrouver dans le plasma sous forme de particules neutres [88,89]. Toutefois, si leur énergie est trop importante, les ions s'implantent dans la cible.

Pulvérisation et implantation

Un ion incident d'énergie E qui interagit avec un atome de la cible lui transfère une énergie τ . Si N est le nombre d'atomes de la cible et $d\sigma(E, \tau)$ la section efficace différentielle de collision, la distance parcourue dans la cible par l'ion incident ayant initialement l'énergie E_1 est donnée par l'expression [90] :

$$d = \int_0^{E_1} \frac{dE}{N \int_0^{\tau_m} \tau \cdot d\sigma(E, \tau)},$$

τ_m étant l'énergie maximale transférée à un atome.

Lorsque l'ion incident pénètre dans le matériau celui-ci peut subir soit une interaction avec l'atome soit avec le cortège électronique en fonction de son énergie. Pour les faibles énergies, c'est-à-dire dans le cadre où nous travaillons ($E_i < 1$ keV), ce sont les interactions ions-noyau qui dominent. Pour des énergies plus élevées, ce sont les interactions ions-electrons qui deviennent prépondérantes.

Le pouvoir d'arrêt est caractérisé par la grandeur $\frac{dE}{dx}$, c'est-à-dire la variation d'énergie dE de la particule incidente lorsqu'elle parcourt la distance dx . La figure 7 qui représente le pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique d'un ion argon dans une cible de zinc en fonction de l'énergie de cet ion incident, montre bien la prédominance de l'interaction de l'ion avec les noyaux des atomes de la cible.

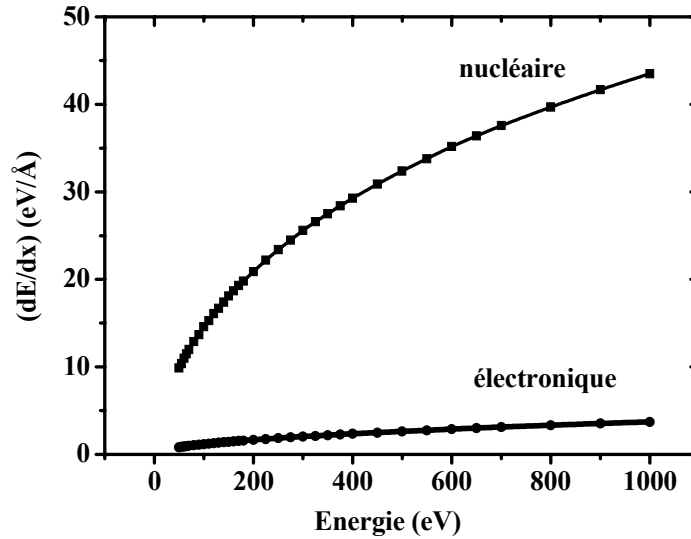


Figure 7. Pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique d'une cible de zinc bombardée par des ions argon d'énergie comprise entre 50 et 1000 eV. La simulation a été réalisée à l'aide du logiciel SRIM 2003.

Les différents mécanismes de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions incidents sont schématisés dans la figure 8 [91]. Lorsque l'énergie des ions est inférieure à 100 eV, l'énergie transférée est suffisante pour éjecter les atomes de la cible mais trop faible pour provoquer des collisions en cascade. Ce mécanisme est appelé le régime de collision simple. Pour des ions possédant une énergie comprise entre 100 eV et 1 keV, les atomes de la cible acquièrent assez d'énergie pour entrer en collisions avec leurs voisins : le régime de cascades collisionnelles. Si l'énergie est supérieure à 1 keV, il se produit un important mouvement des atomes situés dans la zone d'interaction de l'ion incident ce qui peut provoquer une forte élévation de température locale (10^3 à 10^4 K) ; c'est le régime de porosité thermique.

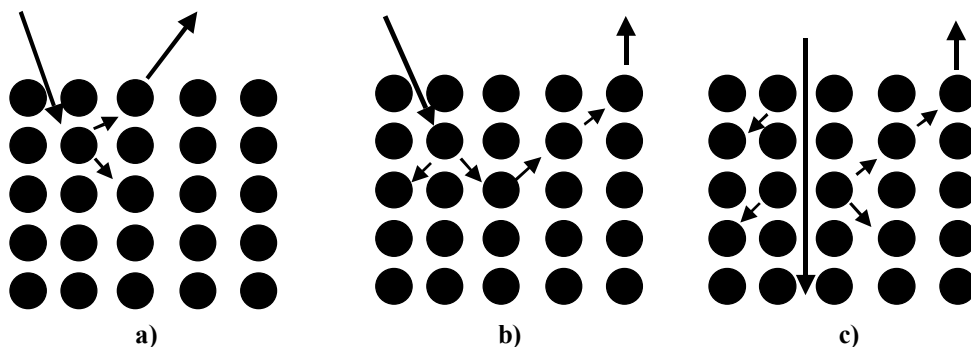


Figure 8. Mécanismes de pulvérisation : (a) régime de collision simple ; (b) régime de cascades collisionnelles ; (c) régime de porosité thermique.

Rendement de pulvérisation

On définit le rendement de pulvérisation (S) comme le nombre moyen de particules du solide éjectées par impact d'ion primaire. S dépend bien évidemment de la nature et de l'énergie E de l'ion incident, de la nature du matériau pulvérisé et de l'angle d'incidence des ions. Cette grandeur S peut alors s'exprimer sous la forme :

$$S = \frac{3 a^2}{4 \pi} \times \frac{\alpha \left(\frac{M_2}{M_1}, \theta \right)}{C_0} \times \frac{\tau_m S_n(\varepsilon)}{U_s E}.$$

α est une fonction du rapport des masses atomiques (M_1 et M_2) des particules en interaction et de l'angle d'incidence θ des ions, U_s est assimilé à l'énergie de sublimation du matériau, C_0 est un coefficient numérique et enfin $S_n(\varepsilon)$ la section efficace de ralentissement nucléaire réduite [90].

Influence de la nature de l'ion incident

L'influence de la nature de l'ion incident sur le rendement de pulvérisation peut être examinée en considérant le rapport $\gamma = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$ qui donne la fraction d'énergie transférée à l'atome de la cible [92]. Le transfert est d'autant plus élevé que les masses M_1 et M_2 sont proches ($\gamma = 1$, $M_1 = M_2$) [93,94]. Cet effet est illustré dans la figure 9 pour deux faisceaux d'ions incidents différents et une cible de zinc.

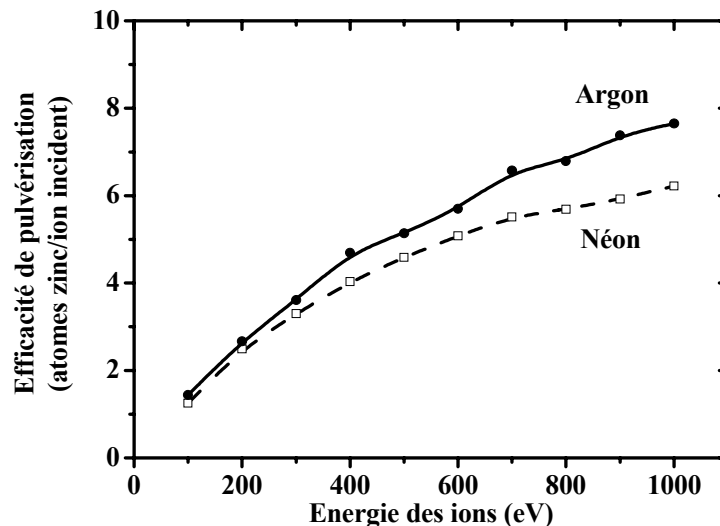


Figure 9. Efficacité de pulvérisation d'une cible de zinc en fonction de l'énergie des ions incidents. La simulation a été réalisée à l'aide du logiciel SRIM 2003.

Dans le cas d'une cible constituée de plusieurs types d'atomes, la spécificité des rendements de pulvérisation se traduira par une composition des couches obtenues par pulvérisation différente de celle de la cible. La détermination de la composition sera donc une caractérisation obligatoire dans toute étude. Si on veut rétablir la stœchiométrie initiale, il faudra agir par exemple sur la pression totale ou certaines pressions partielles dans la phase gazeuse.

I-4.5 - Pulvérisation cathodique à effet magnétron

Quand on place derrière la cible des aimants de la manière présentée dans la figure 10, on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique. Dans cet espace, les électrons ont des trajectoires cycloïdales qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique. Les électrons sont donc retenus au voisinage de la cible ce qui augmente leur probabilité d'interaction avec les atomes de la phase gazeuse et favorise l'ionisation. L'augmentation de la concentration ionique se concrétise par une augmentation de la vitesse de pulvérisation donc de dépôt [94]. De plus, il est possible de maintenir la décharge à plus faible pression, ce qui permet d'obtenir des dépôts de plus grande pureté. Le seul inconvénient de cette pulvérisation cathodique dite à effet magnétron est l'apparition d'une érosion non-uniforme de la cible [95].

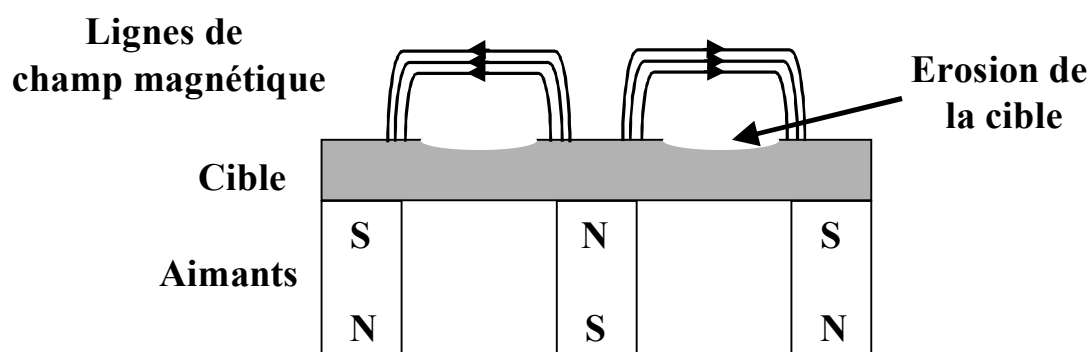


Figure 10. Principe de la cathode à effet magnétron.

I-4.6 - Croissance de la couche mince

Comme les particules éjectées de la cible sont majoritairement neutres, elles traversent l'espace interélectrode sans être soumises à l'action du champ électrique. Lorsqu'elles arrivent sur le substrat, elles lui cèdent de l'énergie. Comme elles sont d'abord adsorbées, elles sont connues sous le nom d'adatomes [96]. Les adatomes ont un degré de mobilité sur la surface qui est fonction de leur énergie cinétique, de la force et du type d'interaction. Ils se

regroupent pour former des îlots de croissance dont la densité dépend de leur interaction avec la surface. L'arrivée d'autres particules de la phase gazeuse permet la coalescence des îlots et progressivement on assiste à la formation d'un dépôt continu sur la surface du substrat. Une première description de la morphologie de couches minces obtenues par dépôt physique en phase vapeur a été présentée par Movchan *et al.* [97]. Elle permet de corréler les propriétés de la couche avec les conditions d'élaboration. Comme le montre la figure 11, on distingue principalement trois zones en fonction du rapport T/T_m de la température T du substrat et la température T_m de fusion du matériau déposé.

- Zone 1. Dans ce domaine de basse température ($T/T_m < 0,3$), l'énergie des adatoms est trop faible pour qu'ils diffusent notablement. Les dépôts présentent une structure colonnaire et une faible compacité.
- Zone 2. Lorsque le rapport T/T_m est compris entre 0,3 et 0,5, la mobilité des adatoms devient importante en surface. La taille des grains et la compacité augmentent. La structure reste colonnaire mais la surface est plus lisse.
- Zone 3. A haute température ($0,5 < T/T_m < 1$), la mobilité des atomes devient importante dans le volume, ce qui permet la diffusion, la relaxation et la recristallisation dans le dépôt. Les couches deviennent très compactes avec des grains équiaxiaux sur toute l'épaisseur.

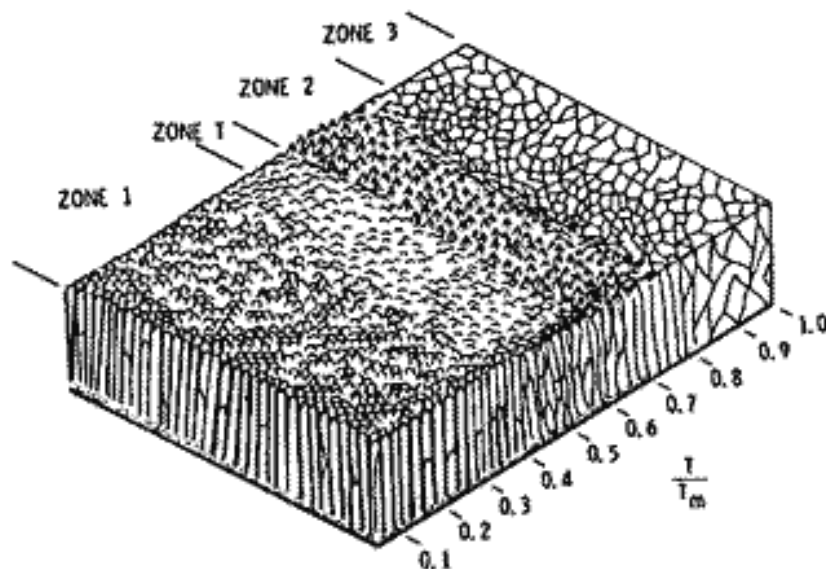
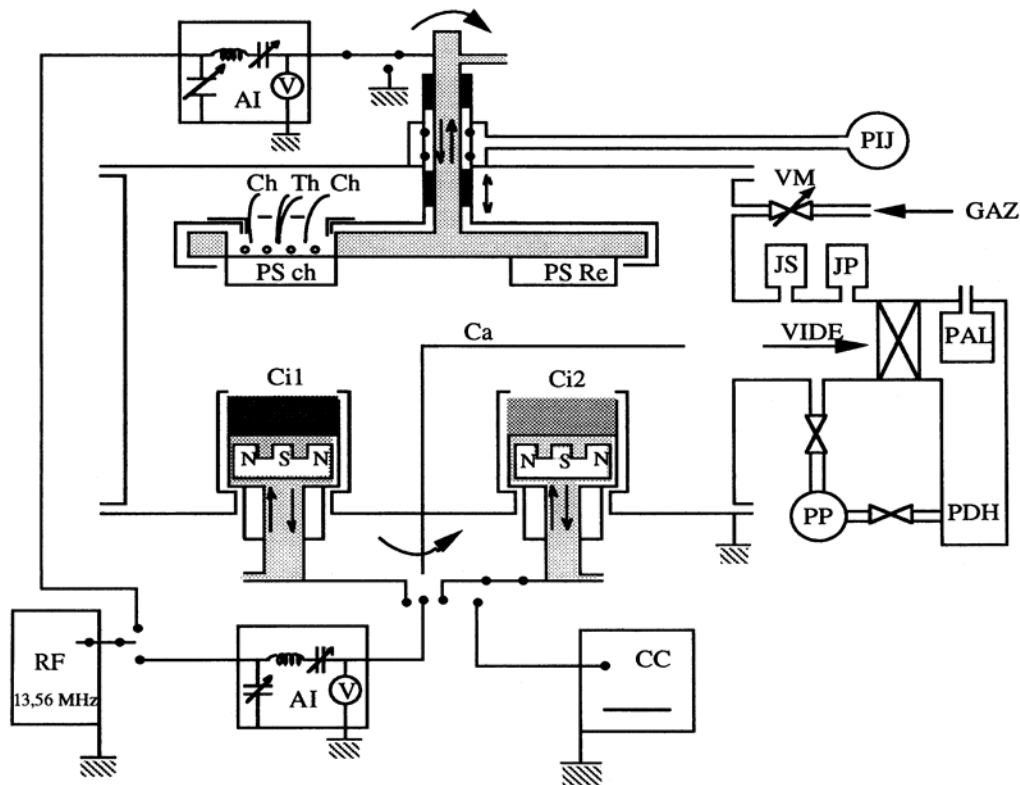


Figure 11. Modèle structural proposé par Movchan et Demchischin et repris par Thornton [97,98].

Thornton [98] a complété le modèle précédent en prenant en compte la pression d'argon. Il a mis en évidence une zone de transition, appelée zone T, entre les zones 1 et 2. Dans cette zone les grains ont une forme fibreuse sans microporosités.

I-5 - Dispositif de dépôt

L'appareillage que nous avons utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc par pulvérisation cathodique est la station de dépôt Alcatel SCM 450 dont le schéma de principe est présenté dans la figure 12.



AI : adaptateur d'impédance
 PU: pompe inter-joints
 Ch: système chauffant
 Th : Thermocouple
 PS Ch: porte-substrat chauffant
 PS Re: porte-substrat refroidi
 JP : jauge primaire
 JS : jauge secondaire

PAL : piège à azote liquide
 Ca: cache
 Ci 1, Ci 2 : cibles
 N, S : pôles des aimants
 P : pompe primaire
 PDH : pompe à diffusion d'huile
 RF : générateur radiofréquence
 CC: générateur à courant continu

Figure 12. Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt de couches minces de ZnO.

Ce dispositif est constitué de cinq parties :

- Une enceinte de dépôt,
- Un groupe de pompage,
- Un dispositif d'introduction des gaz,
- Un circuit d'alimentation électrique de la décharge,
- Une armoire de commande munie d'un automate qui permet de gérer les diverses opérations à effectuer pour réaliser un dépôt.

I-5.1 - L'enceinte de dépôt

A l'intérieur de la chambre de pulvérisation sont disposés :

- trois cathodes à effet magnétron planes et circulaires, de diamètre 100 mm;
- une cathode simple plane et circulaire, de diamètre 50 mm ;
- quatre postes porte-substrats, (trois postes sont refroidis et l'autre est chauffant) situés sur un plateau circulaire qui est réglable en hauteur et en rotation et qui permet d'amener en regard le substrat et la cathode choisis.
- un cache déplaçable situé entre les porte-substrats et les cathodes.

I-5.2 - Le groupe de pompage

Le groupe de pompage comporte une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion d'huile ce qui permet d'atteindre un vide limite proche de 10^{-6} Pa avec une pression relais de 10^{-1} Pa. La pression à l'intérieur de l'enceinte est mesurée à l'aide de jauges de types Pirani et Penning.

I-5.3 - Système d'introduction des gaz

Ce système est constitué de lignes amenant soit un gaz pur (Ar) soit un mélange (Ar-O₂) qui converge vers une entrée unique de l'enceinte. Le mélange gazeux est réalisé à aide de régulateurs de débit massique Hastings HFC 202 permettant de fournir des débits dans une gamme 0-20 sccm (centimètre cube standard par minute).

I-5.4 - Alimentation électrique de la décharge

Le circuit d'alimentation électrique est composé d'un générateur radiofréquence Alcatel ARF601 (13,56 MHz) pouvant délivrer une puissance de 600 W sur une impédance de sortie de 50 Ω . Ce générateur est relié à un adaptateur d'impédance qui permet d'ajuster et de

maintenir l'impédance du circuit d'utilisation à $50\ \Omega$ car le plasma a des caractéristiques qui varient en fonction de sa nature. Cet adaptateur est un filtre en L (figure 13) constitué d'une self-inductance fixe L et de deux condensateurs cylindriques variables C_1 et C_2 .

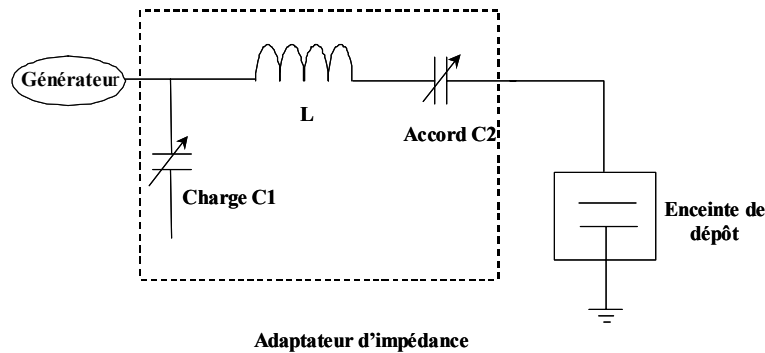


Figure 13. Description de l'adaptateur d'impédance.

L'adaptation est faite en ajustant les condensateurs de façon à obtenir le signal réfléchi minimal au niveau du générateur r.f.. Ce système permet de corriger les dérives d'impédance au cours de la mise en œuvre de la pulvérisation cathodique.

On peut aussi noter que la tension de sortie du générateur radiofréquence peut être connectée au porte substrat au lieu de la cible. Ceci est fait par l'intermédiaire d'un autre adaptateur d'impédance et permet de réaliser le décapage du substrat ou son traitement par un plasma réactif.

I-5.5 - Conditions expérimentales

Les couches minces d'oxyde de zinc ont été déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à partir d'une cible de ZnO de diamètre 100 mm, d'épaisseur 6 mm et de pureté 99,99%. La distance cible-substrat est de 90 mm. Au départ, considérant les résultats obtenus par Bachari [6], nous avons travaillé avec un mélange gazeux argon-oxygène à 5% d'oxygène, une pression totale de 1 Pa et une puissance surfacique de $0,89\text{ W.cm}^{-2}$.

Les couches minces ont été déposées sur différents substrats choisis en fonction de l'étude envisagée c'est-à-dire :

- des lames de verre (pour microscope) pour la détermination des vitesses de dépôt et les mesures optiques,
- des plaques de carbone vitreux pour l'analyse en composition,

- des plaquettes de silicium pour l'étude de la structure,
- des films polycarbonate pour l'évaluation de la photoprotection de ce polymère.

Les substrats de verre et de carbone ont été nettoyés dans une cuve à ultrasons contenant de l'éthanol. Pour éliminer toute trace de solvant, les plaques de carbone vitreux ont été séchées en les portant à 100 °C. En raison des résultats de mesures de XPS, la surface des films de polycarbonate a été nettoyée en utilisant l'isopropanol de préférence à l'éthanol. Après avoir été séchés, tous les substrats ont été conservés dans des dessiccateurs sous vide afin d'éviter leur contamination. Avant d'effectuer le dépôt, certains substrats ont été soumis à un traitement de surface par un plasma d'argon pur de manière à éliminer les pollutions résiduelles possibles.

I-6 - Caractérisation du plasma par spectrométrie d'émission optique

Un contrôle de la phase gazeuse par spectrométrie d'émission optique a été réalisé de manière à avoir une information sur la composition chimique du plasma en fonction des différents paramètres de dépôt fixés. Ceci doit permettre une meilleure compréhension de l'effet de ces paramètres sur la composition des couches déposées.

I-6.1 - Théorie

La spectrométrie d'émission optique permet une analyse en composition des espèces émettant dans le plasma. L'intensité I_{ij} , d'une radiation de longueur d'onde λ correspondant au passage d'un atome d'un niveau d'énergie i vers un niveau d'énergie inférieure j , est donnée par :

$$I_{ij} = K_{ij} n_i h \nu_{ij} A_{ij},$$

avec :

- K_{ij} : constante dépendant du volume gazeux détecté, de la réponse du système de mesure ainsi que de l'angle solide sous lequel on observe le volume gazeux,
- n_i : densité du niveau i (en particules m^{-3}),
- A_{ij} : probabilité d'émission spontanée de la transition i à j (s^{-1}),
- h : constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s,
- ν_{ij} : fréquence de transition de i vers j .

L'intensité d'un rayonnement émis par le plasma peut aussi être exprimée sous la forme :

$$I_{ij} = K_{ij} \cdot [X] \cdot k_{ij} n_e.$$

si on introduit :

$[X]$: la concentration de l'espèce X à l'état fondamental,

n_e : la densité électronique,

k_{ij} : la constante d'émission de la radiation de l'espèce X définie par :

$$k_{ij} = \int_0^{\infty} \left(\frac{2E}{m} \right)^{1/2} \sigma_{ij}(E) f(E) dE$$

où E est l'énergie cinétique des électrons,

m est la masse de l'électron,

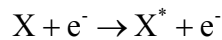
$\sigma_{ij}(E)$ la section efficace d'émission de la radiation X_{ij} à la suite d'un impact électronique,

$f(E)$ est la fonction de distribution énergétique des électrons.

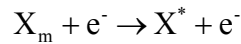
Les principales raies d'émission des espèces chimiques peuvent être identifiées à l'aide de tables de référence [99].

Les processus d'émission optique dans une décharge peuvent être de différentes natures [100-102] :

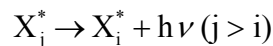
- Excitation par collision électronique d'un état fondamental :



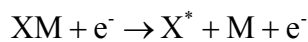
- Excitation par collision électronique d'un état métastable :



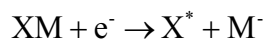
- Excitation par cascade radiative à partir de niveaux supérieurs :



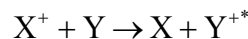
- Excitation dissociative par collision électronique :



- Attachement dissociatif avec excitation :



- Excitation par collision ion atome neutre (échange de charge) :



Les diagrammes des niveaux excités de l'argon et de l'oxygène, gaz utilisés dans cette étude, sont représentés dans la figure 14.

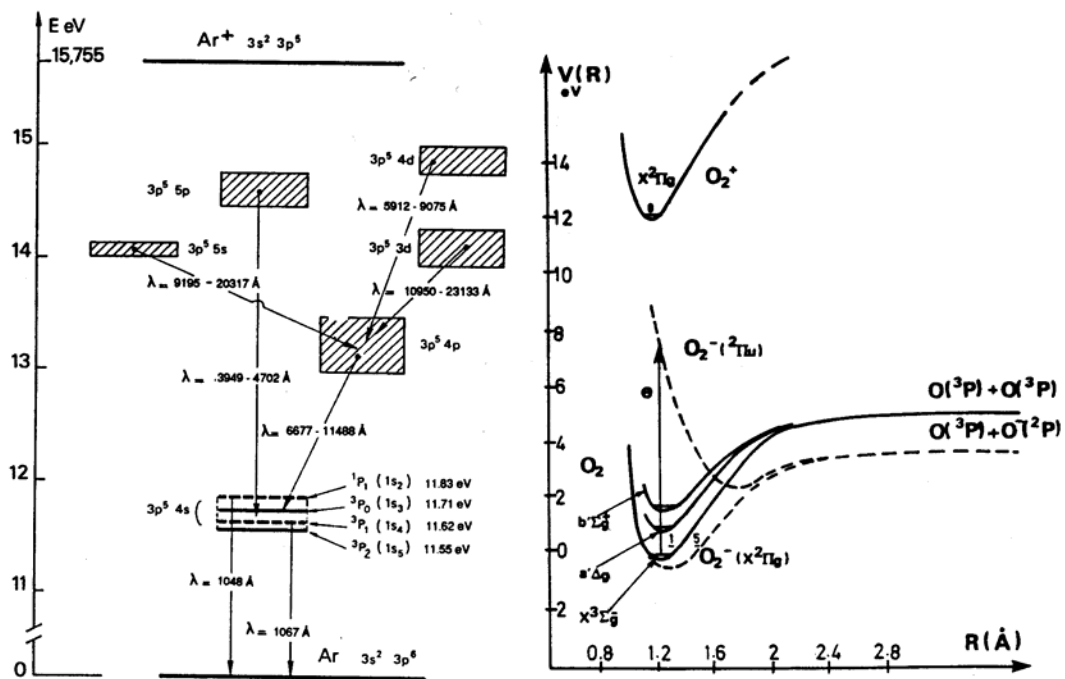


Figure 14. Diagramme des niveaux d'énergie d'excitation de l'argon et de l'oxygène.

I-6.2 - Appareillage

Le dispositif expérimental (Jobin-Yvon 270M) permettant l'acquisition de spectres d'émission optique est composé de quatre grandes parties :

- Une fibre optique,
- Un spectrophotomètre,
- Un détecteur,
- Un système d'acquisition et de traitement de l'information.

- La fibre optique

La fibre optique est chargée de guider la lumière depuis sa source jusqu'au spectromètre. Elle est constituée de deux parties. La partie centrale cylindrique ou cœur, d'indice de réfraction n_1 est entourée par la gaine optique, d'indice de réfraction n_2 plus faible. Le guidage de la lumière est assuré par la réflexion totale qui se produit à l'interface entre ces deux milieux.

- Le spectromètre

C'est l'élément essentiel de l'appareillage car il sépare, en fonction de la longueur d'onde, les rayonnements émis par la source lumineuse. La figure 15 en présente le schéma de principe. La lumière amenée par la fibre est focalisée sur un premier miroir qui la renvoie sous forme d'un faisceau parallèle sur le réseau de diffraction. Cet élément possède 1200

traits par millimètre ce qui permet d'atteindre une résolution de 0,1 nm sur une plage de 200 à 1000 nm. Un deuxième miroir fait converger les radiations sur le détecteur. Un contrôleur permet de réguler la vitesse du moteur du détecteur assurant le balayage des spectres, la position du réseau et le temps d'exposition du détecteur.

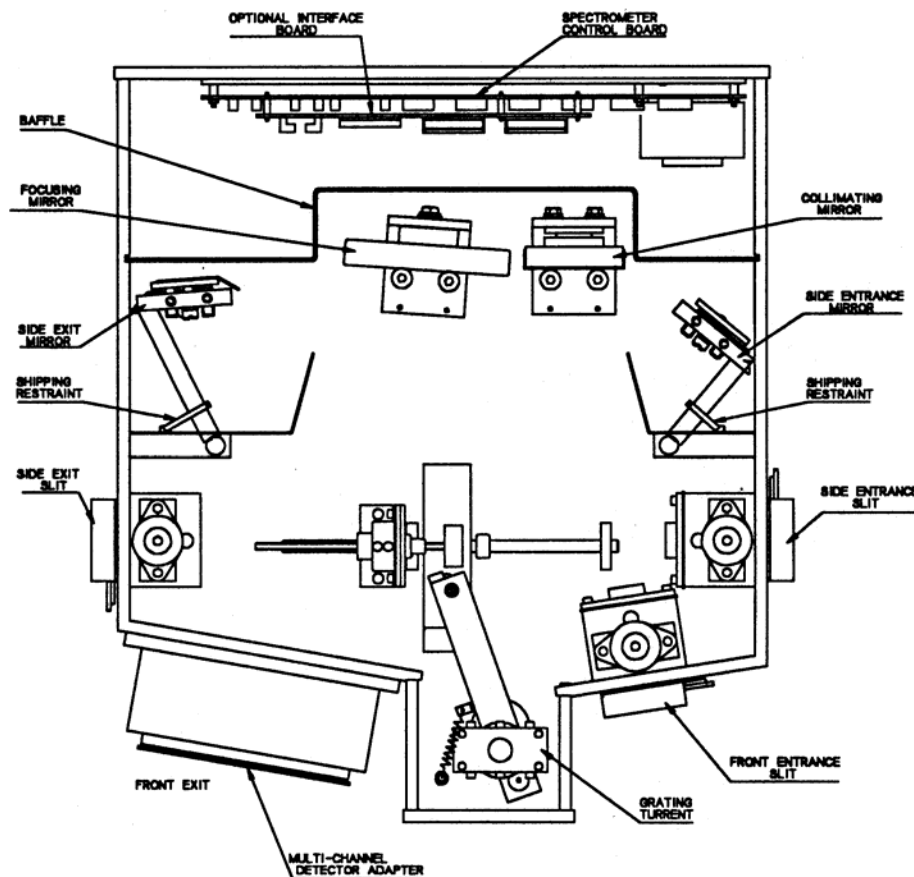


Figure 15. Principe du spectrophotomètre.

- Le détecteur

Il s'agit d'une caméra CCD constituée de phototransistors qui captent la lumière et la transforment en information électrique. Chaque transistor forme un pixel de l'image obtenue. La caméra utilisée est refroidie à l'eau.

- Le système d'acquisition

L'acquisition et le traitement de l'information se font à l'aide du logiciel Spectramax. Il permet d'obtenir des spectres représentant l'intensité de la transition en fonction de la longueur d'onde de celle-ci.

I-6.3 - Résultats et interprétation

I-6.3.1 - Raies caractéristiques

Nous avons choisi la raie la plus intense pour caractériser la présence de chaque espèce dans les plasmas étudiés. Ainsi pour la pulvérisation de l'oxyde de zinc nous avons sélectionné la raie du zinc située à 636,23 nm, celle de l'oxygène à 777,41 nm et enfin celle de l'argon à 751,46 nm [99]. La figure 16 donne un exemple de spectre d'émission optique obtenu lors de la pulvérisation par un plasma d'argon à la pression 5 Pa et avec une puissance surfacique de $2,54 \text{ W.cm}^{-2}$.

La composition et la structure d'un matériau étant corrélées aux espèces présentes dans le plasma de pulvérisation, nous avons suivi l'intensité des différentes bandes représentatives en fonction des conditions d'élaboration à savoir la puissance surfacique, la pression totale et la composition du mélange plasmagène.

I-6.3.2 - Influence de la pression totale et de la puissance surfacique

Les figures 17, 18, et 19 montrent la variation de l'intensité des bandes représentatives de l'argon, du zinc et de l'oxygène en fonction de la pression totale et de la puissance surfacique pour trois plasmas différents : argon pur, argon-oxygène à 1 % et argon-oxygène à 5 %.

Pour tous les plasmas utilisés, nous observons une augmentation de l'intensité des raies représentatives des espèces argon, oxygène et zinc lorsque la pression totale et la puissance surfacique augmentent. Ces variations sont explicables en prenant en compte les densités et les températures électroniques. En effet, la puissance surfacique dépend de la différence de potentiel radiofréquence appliquée, donc son augmentation entraîne celle de la tension d'autopolarisation de la cible (cf. chapitre I). Il en résulte un accroissement de l'énergie cinétique des électrons, donc de l'efficacité du processus collisionnel électron-atome neutre. L'augmentation de la densité des électrons [103] entraîne celle des ions argon. On assiste à la fois à l'accroissement du flux d'ions argon arrivant sur la cible et à leur rendement de pulvérisation dû au potentiel d'autopolarisation qui les accélère. Cette pulvérisation de la cible plus importante se traduit par une augmentation de l'émission du zinc et de l'oxygène en même temps que de celle du gaz de pulvérisation.

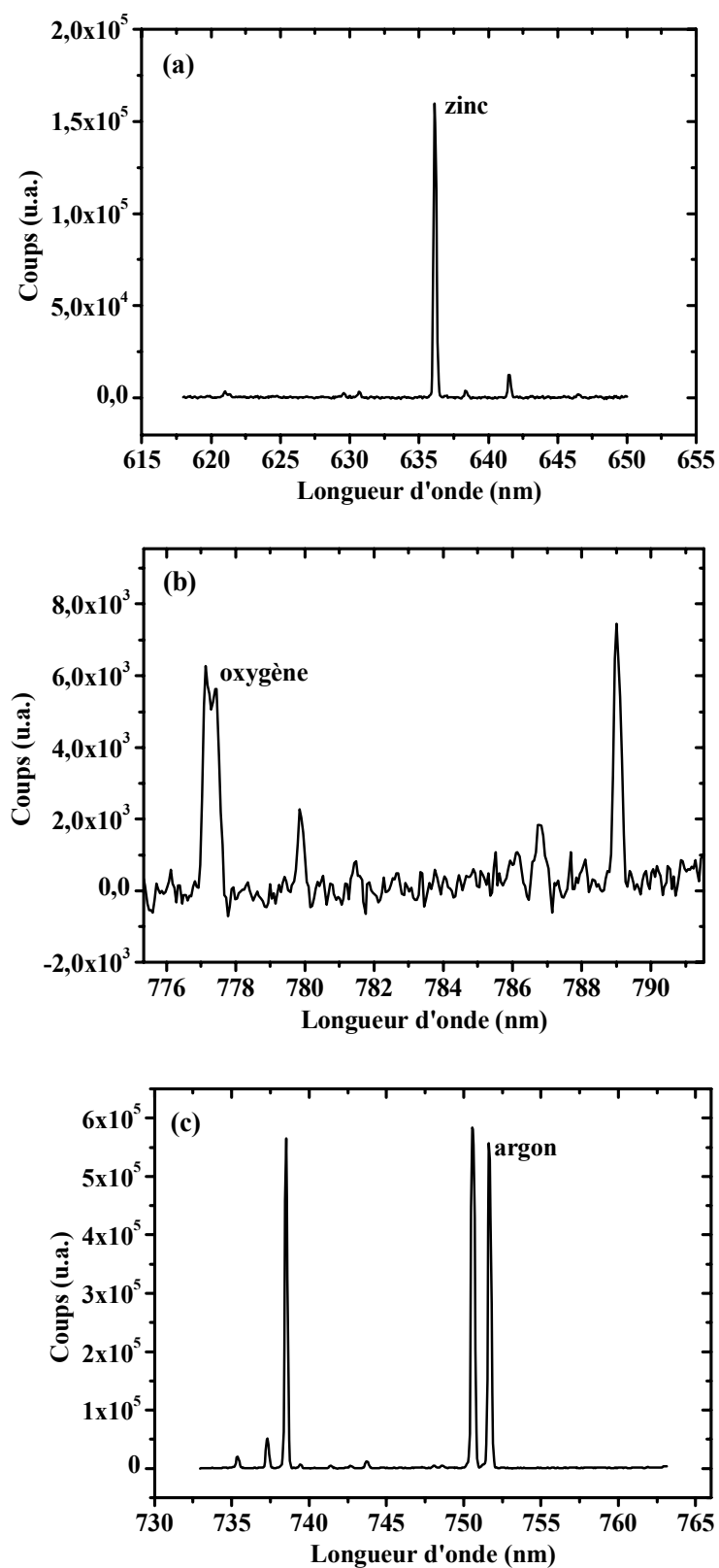


Figure 16. Régions du spectre d'émission optique au voisinage des principales raies au cours de la pulvérisation d'une cible de ZnO par un plasma argon : a) région du zinc, b) région de l'oxygène, c) région de l'argon.

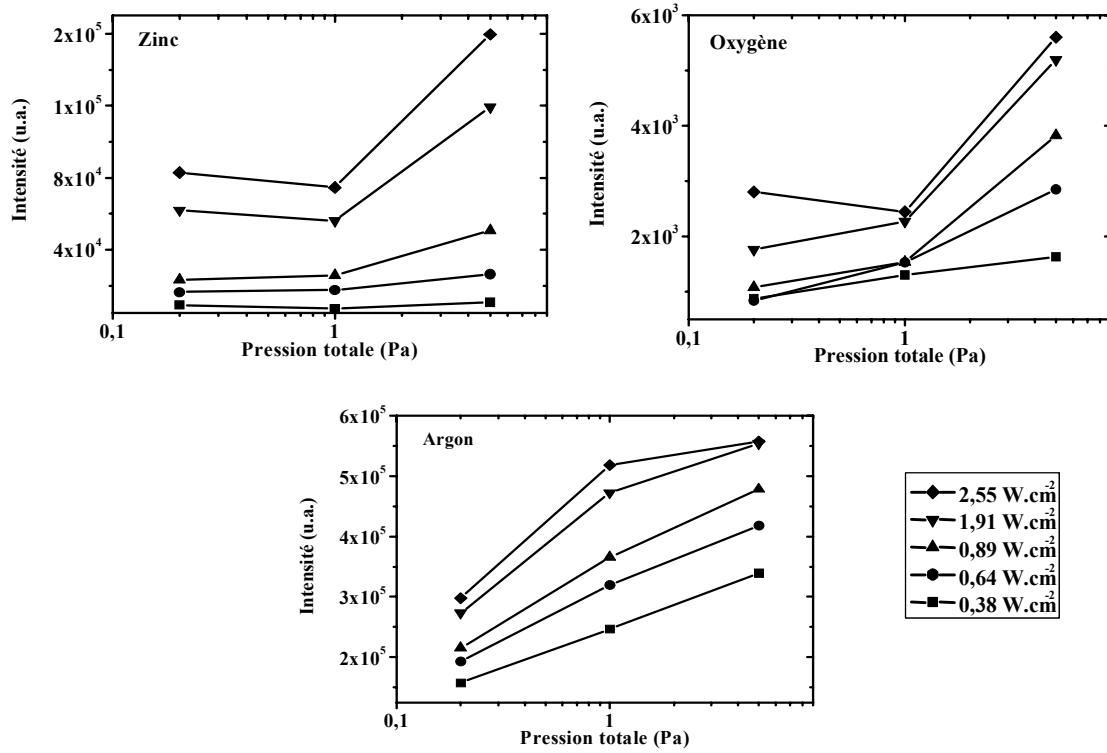


Figure 17. Variations des intensités des raies caractéristiques (argon, zinc et oxygène) en fonction de la pression totale pour différentes puissances surfaciques dans le cas de l'utilisation de l'argon pur comme gaz plasmagène.

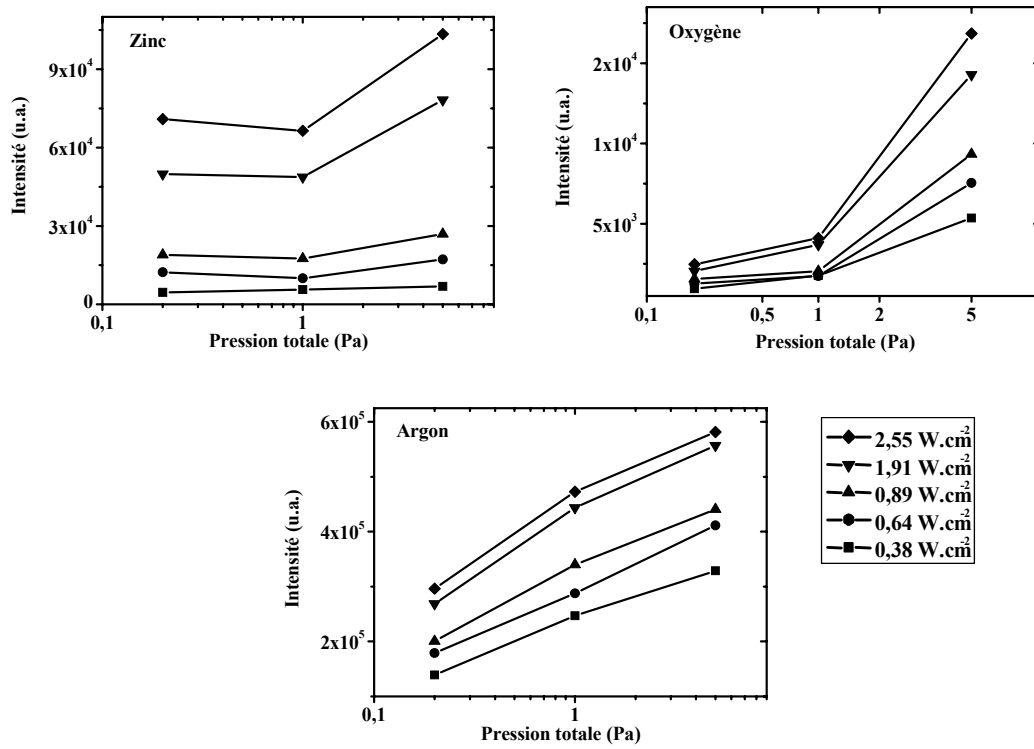


Figure 18. Variations des intensités des raies caractéristiques (argon, zinc et oxygène) en fonction de la pression totale pour différentes puissances surfaciques dans le cas de l'utilisation d'un mélange Ar -O₂ (99%-1%) comme gaz plasmagène.

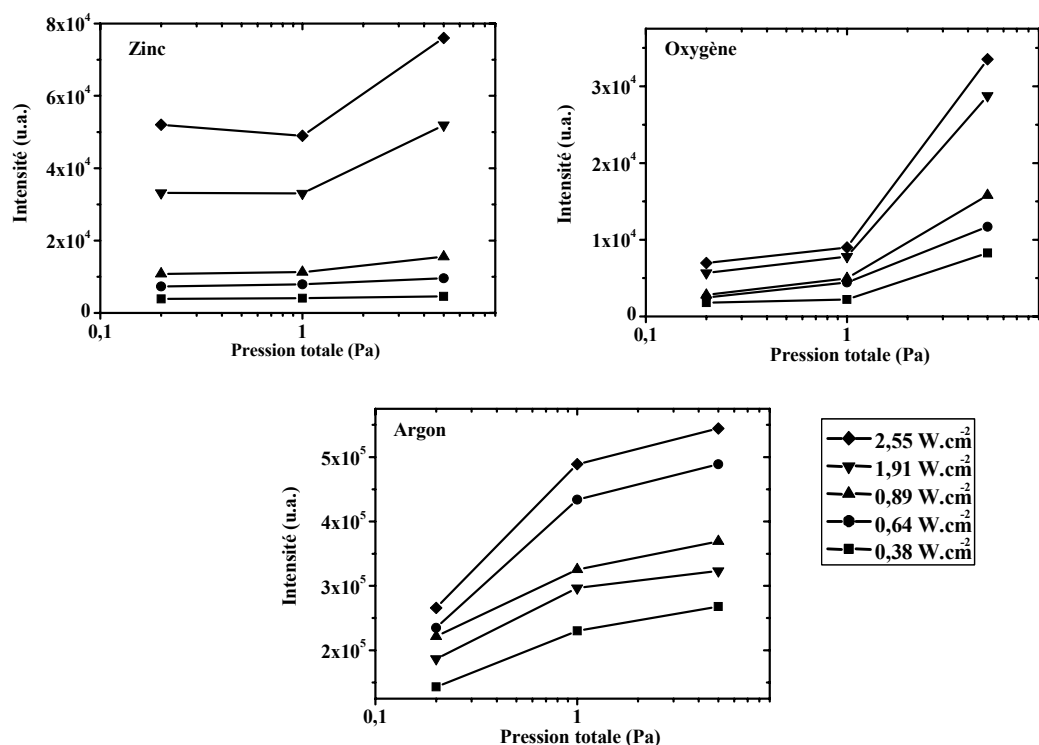


Figure 19. Variations des intensités des raies caractéristiques (argon, zinc et oxygène) en fonction de la pression totale pour différentes puissances surfaciques dans le cas de l'utilisation d'un mélange Ar-O₂ (95%-5%) comme gaz plasmagène.

Dans le domaine exploré, l'augmentation de pression favorise la fréquence de collision des électrons avec les atomes neutres d'argon et donc l'ionisation de ces atomes. Cependant, contrairement à l'effet dû à l'augmentation de la puissance, la tension d'autopolarisation a tendance à diminuer. De cette compétition entre l'augmentation du flux ionique incident et une légère diminution du rendement de pulvérisation, c'est le premier effet qui l'emporte puisque nous assistons à une augmentation de l'intensité des raies de tous les éléments.

I-6.3.3 - Influence de la composition du plasma

L'influence de la composition du gaz plasmagène sur les raies d'émission du plasma peut être constatée dans les figures 20, 21 et 22 qui représentent la variation de l'intensité en fonction de la puissance à pression constante.

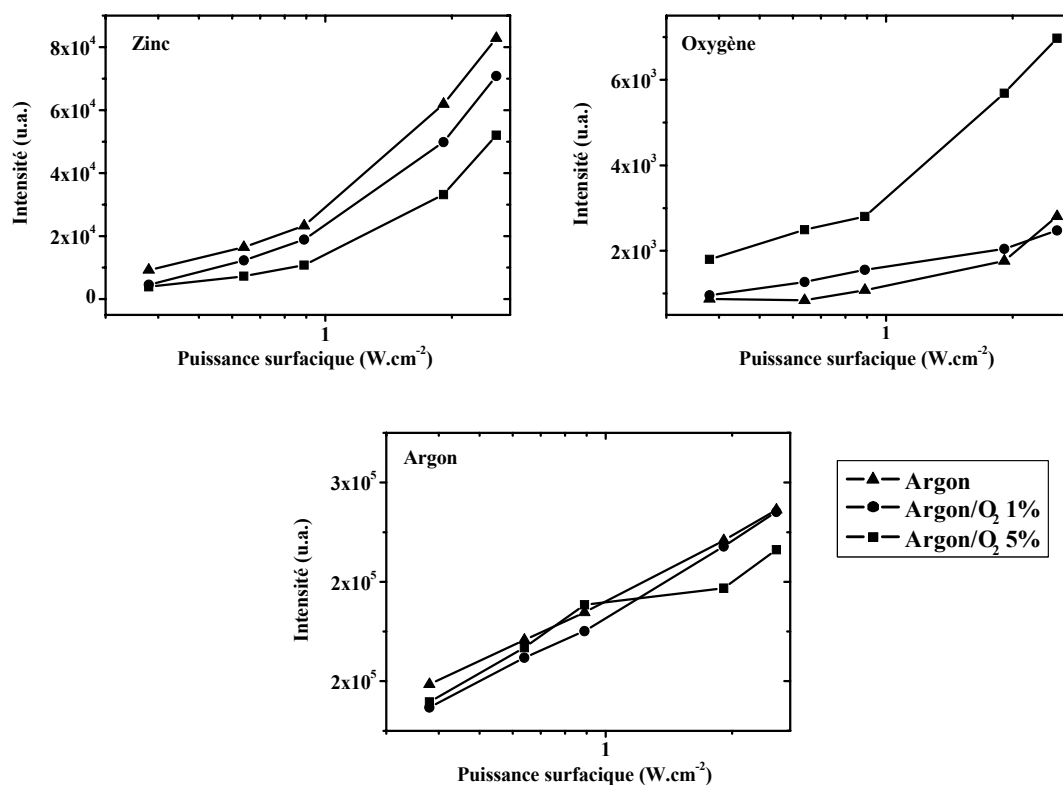


Figure 20. Variations des intensités des raies (argon, zinc et oxygène) en fonction de la puissance surfacique pour différentes compositions du plasma et à la pression totale de 0,2 Pa.

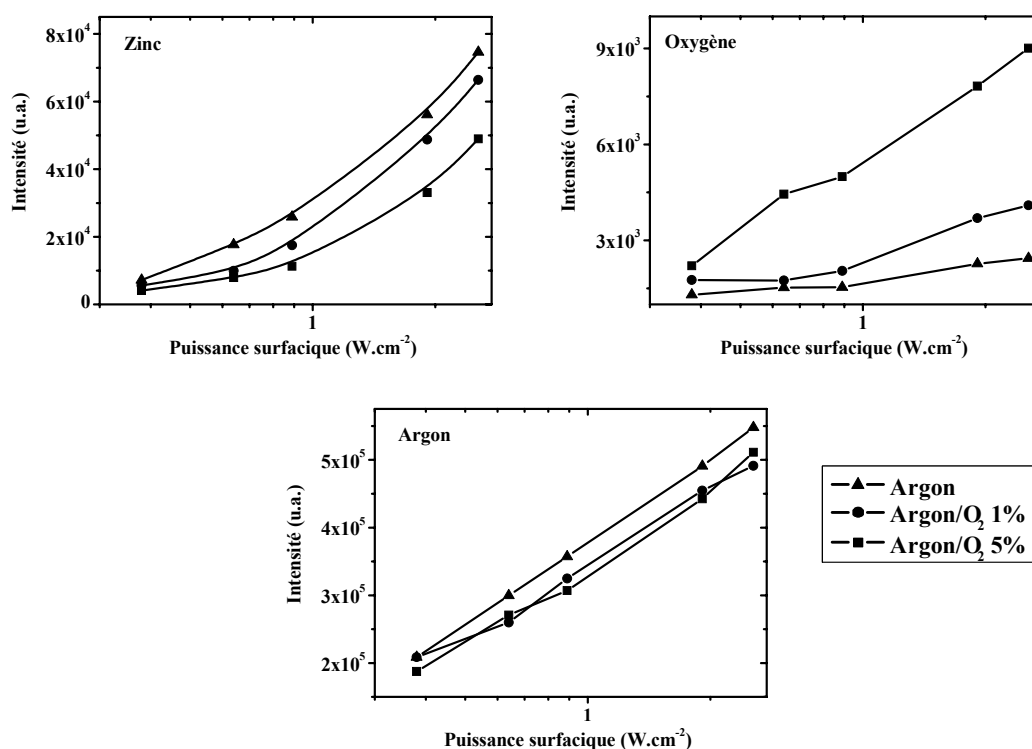


Figure 21. Variations des intensités des raies (argon, zinc et oxygène) en fonction de la puissance surfacique pour différentes compositions du plasma et à la pression totale de 1 Pa.

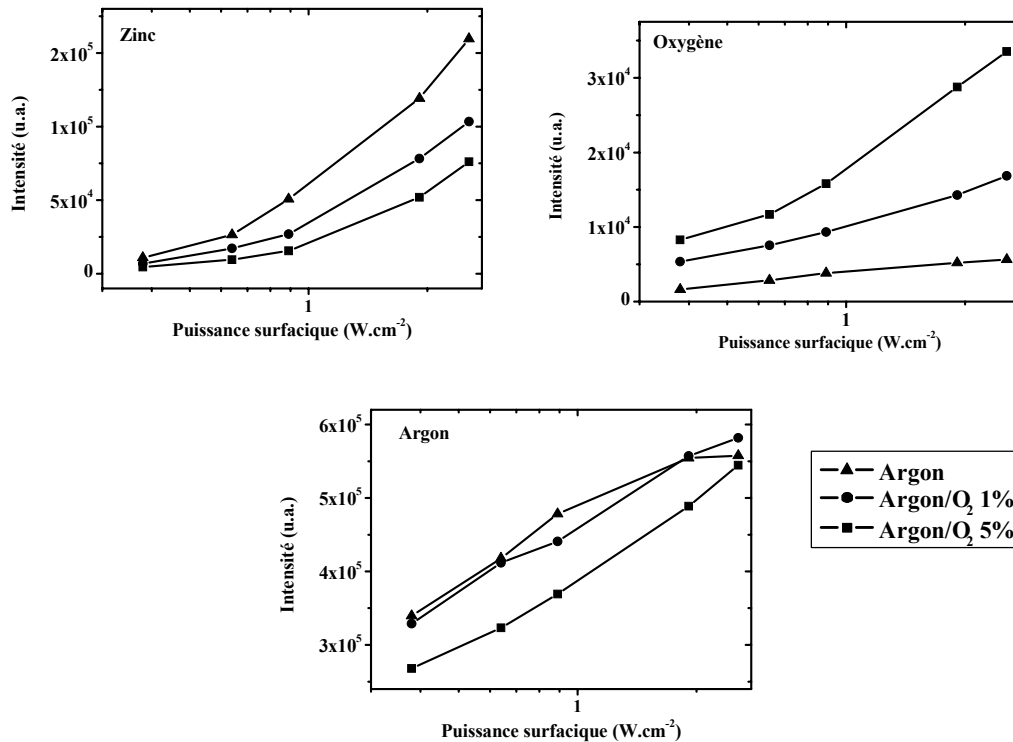


Figure 22. Variations des intensités des raies (argon, zinc et oxygène) en fonction de la puissance surfacique pour différentes compositions du plasma et à la pression totale de 5 Pa.

D'une manière générale, pour une pression et une puissance données, le fait d'ajouter une certaine proportion d'oxygène dans le plasma a pour conséquence la diminution de l'intensité de la raie de l'argon et évidemment une augmentation de l'intensité de la raie de l'oxygène. Lorsque le flux des ions argon incidents diminue, il en est de même pour la pulvérisation de la cible, donc aussi pour l'intensité de la raie d'émission du zinc.

Comme les paramètres de pulvérisation de l'oxyde de zinc agissent sur le flux des ions incidents et sur le rendement de pulvérisation, leurs variations vont se concrétiser par la variation de la vitesse de dépôt. De plus, comme nous venons de le voir, l'intensité des raies du zinc, de l'oxygène et de l'argon dépendent des conditions opératoires. Nous pouvons donc établir une corrélation entre la vitesse de dépôt d'une couche mince de ZnO et l'émission du plasma de pulvérisation.

I-6.3.4 - Vitesse de dépôt

Nous avons mesuré la vitesse de dépôt de ZnO en fixant la concentration d'oxygène à 5 %, selon les travaux de Bachari [6] ce mélange gazeux étant le plus favorable pour une microstructure dense, compacte et homogène. La figure 23 montre l'influence de la puissance et de la pression totale sur la vitesse de croissance de la couche mince de ZnO.

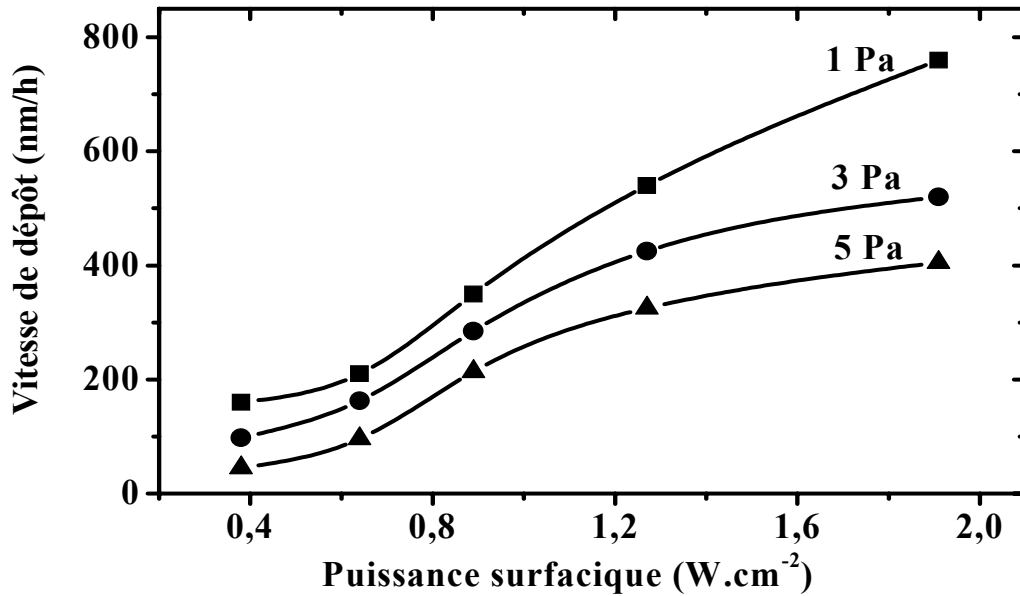


Figure 23. Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance surfacique pour différentes pressions totales et avec un plasma Ar-O₂ (95%-5%).

Pour une pression donnée, la vitesse de dépôt augmente avec la puissance pour la raison que nous avons développée précédemment. Si on examine l'influence de la pression, il apparaît qu'à une puissance donnée, la vitesse décroît lorsque la pression augmente. Ceci peut paraître contradictoire avec notre conclusion précédente déduite des mesures de spectrométrie optique. En réalité, ce résultat révèle seulement qu'une fois éjectées de la cible, toutes les espèces constituant le plasma ne participent pas à la croissance de la couche. Ceci est dû à ce que l'augmentation de la pression dans l'enceinte se traduit par la diminution du libre parcours moyen. Des atomes éjectés de la cible, et en particulier le zinc qui est lourd, perdent toute leur énergie cinétique au cours des chocs contre les autres espèces et ne peuvent pas atteindre le substrat.

I-6.3.5 - Corrélation entre l'intensité de la raie représentative du zinc et la vitesse de croissance

D'après ce qui précède, une variation dans le même sens de l'intensité de la raie du zinc et la vitesse de croissance du dépôt ne peut être établie que dans le cas de la variation de la puissance de pulvérisation. La figure 24 montre cette corrélation pour deux pressions totales (1 et 5 Pa) lors de l'utilisation d'un mélange plasmagène : Ar-O₂ (95 %-5 %). On constate que l'intensité de la raie d'émission du zinc augmente quasi linéairement avec la vitesse de croissance lorsque la pression est 1 Pa. Pour une pression de 5 Pa, la variation plus éloignée de la linéarité est une conséquence du faible parcours moyen des particules

pulvérisées. Après étalonnage, la spectrométrie d'émission optique peut donc permettre de suivre in situ de la vitesse de croissance du dépôt.

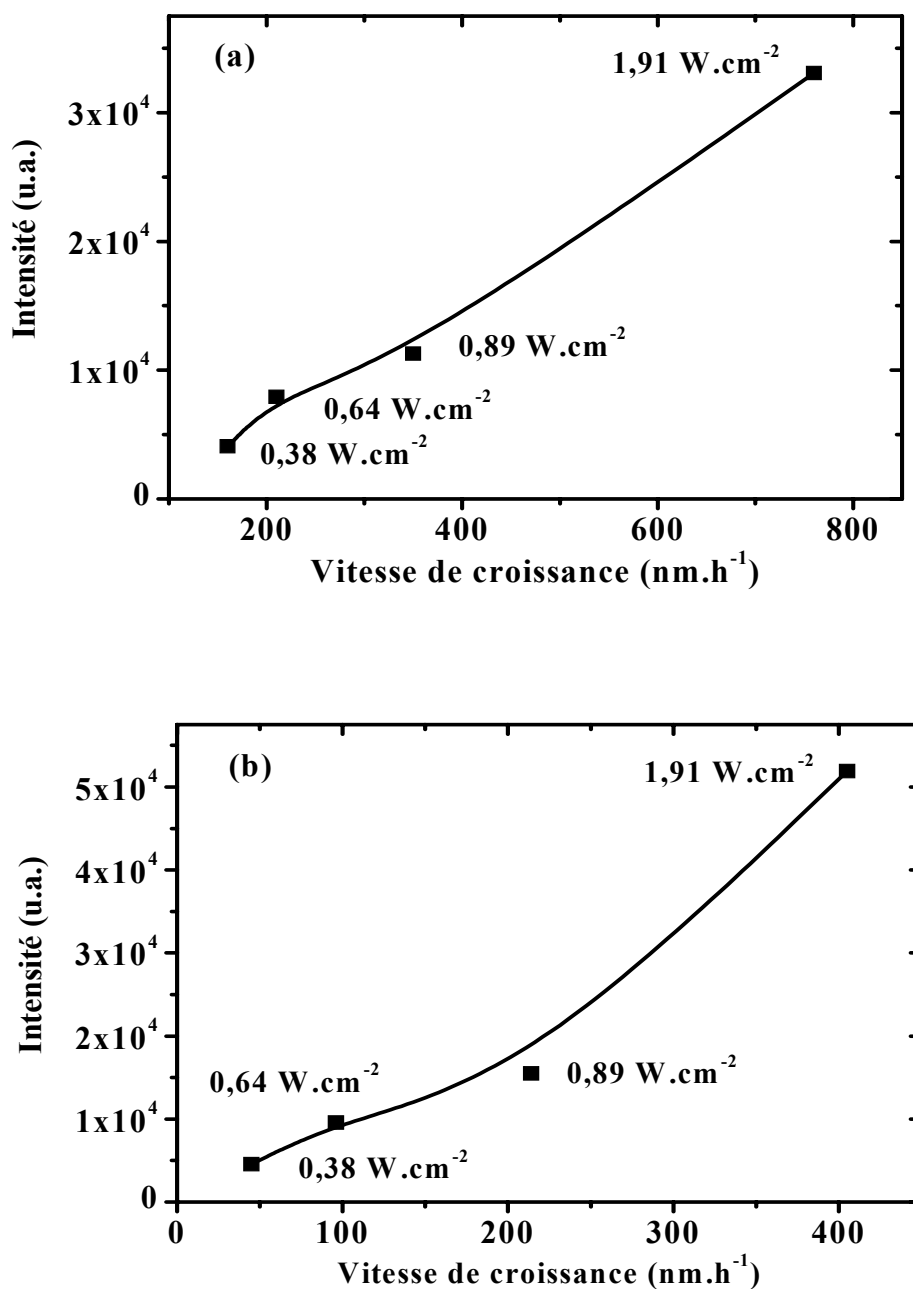


Figure 24. Variation de la vitesse de croissance d'une couche mince de ZnO en fonction de l'intensité de la raie du zinc un plasma Ar-O₂ (95-5%) et pour une pression totale : a) 1 Pa, b) 5 Pa.

I-7 -Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés variées, avait une multitude d'applications. Dans le cas où il se présente sous forme de couche mince, ses propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration.

Le contrôle de la phase plasma par spectrométrie d'émission optique a permis de montrer que l'augmentation de la puissance surfacique et de la pression produisent une augmentation de la densité électronique et de l'intensité des raies représentatives du zinc de l'oxygène et de l'argon. En augmentant la proportion d'oxygène dans le mélange gazeux, on accroît l'intensité du pic d'oxygène au détriment de celui de l'argon. Ceci se traduit par une diminution de la vitesse de dépôt. Enfin, la spectrométrie d'émission optique peut être un excellent outil de suivi de la vitesse de croissance des couches lorsqu'on fait varier la puissance radiofréquence.

CHAPITRE II :
Caractérisations des couches minces
d'oxyde de zinc

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) pour l'analyse en composition, la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la microstructure, la spectroscopie UV-visible et l'ellipsométrie pour l'étude des propriétés optiques, et enfin la nanoindentation pour la caractérisation mécanique.

Comme l'influence des paramètres de dépôts (puissance, pression, composition du gaz plasmagène) a déjà fait l'objet de plusieurs travaux du laboratoire, nous avons plus particulièrement porté notre attention sur l'influence de traitements thermiques post-dépôt. En conséquence, ce chapitre est principalement consacré à l'étude de l'évolution de couche mince de différentes épaisseurs. Les principales conclusions sur l'influence des conditions d'élaboration seront rappelées à propos des propriétés photoprotectrices des couches minces de ZnO qui feront l'objet du quatrième chapitre.

II-1 - Analyse en composition par RBS

II-1.1 - Principe de la RBS

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S. pour *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) est une méthode d'analyse élémentaire utilisant un faisceau incident de particules alpha d'une énergie de quelques MeV. C'est une méthode non destructive et indépendante de l'environnement des atomes étudiés du fait de l'interaction directe entre les ions incidents (He^+) et les noyaux des atomes cibles. L'analyse en énergie des particules rétrodiffusées élastiquement par ces atomes va permettre de les identifier, de connaître leur position en profondeur ainsi que leur concentration.

La figure 25 permet de définir les principaux concepts nécessaires pour l'analyse par RBS de couches minces déposées sur un substrat de faible masse atomique.

Considérons le faisceau incident de particules alpha d'énergie cinétiques E_0 dont la direction fait l'angle θ_1 par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. L'énergie E_0 doit être inférieure à une certaine limite pour que les réactions nucléaires et les résonances n'apparaissent pas, c'est-à-dire que les collisions de la particule incidente avec les atomes de la cible soient seulement de type élastique.

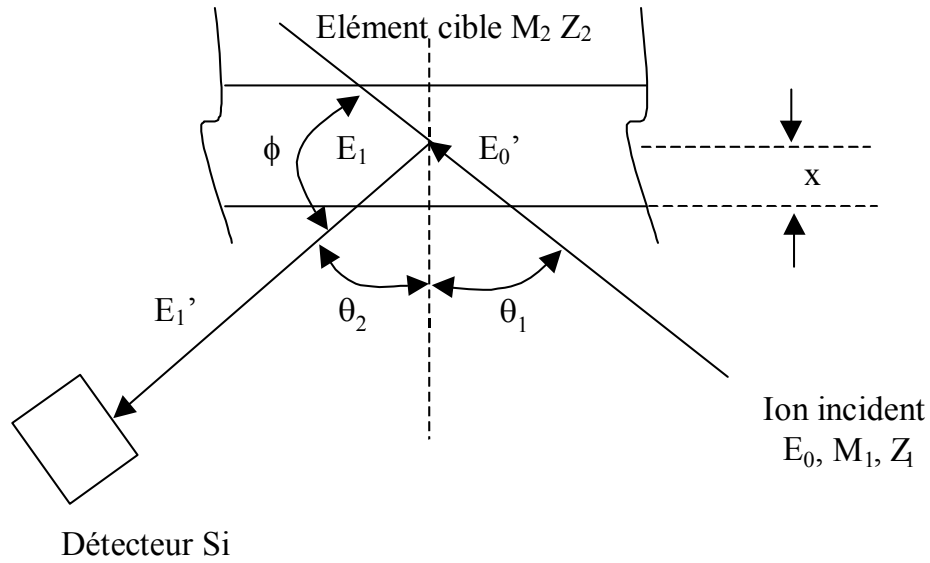


Figure 25. Représentation schématique d'une analyse par RBS indiquant les différentes énergies prises en compte lors de l'interaction faisceau incident-matériau.

L'interaction de la particule incidente de masse M_1 et de numéro atomique Z_1 se produit avec un atome de masse M_2 et de numéro atomique Z_2 situé à la distance x de la surface de la cible. Avant le choc, la particule incidente a pour énergie $E_0' < E_0$. Après le choc, elle est diffusée sous un angle ϕ avec l'énergie cinétique $E_1 < E_0'$. Les deux énergies sont reliées par le facteur cinématique K : $E_1 = K.E_0'$. Les expressions du facteur cinématique K et de la section efficace de diffusion σ sont données dans le tableau 1.

La particule α rétrodiffusée ressort de l'échantillon avec l'énergie cinétique $E_1' < E_1$. Elle est collectée par le détecteur situé dans la direction θ_2 . Sa perte d'énergie dans l'échantillon dépend de la distance x et du facteur S dont l'expression est donnée dans le tableau 2 :

$$\Delta E = [S] x.$$

Entre les différents angles introduits, on a la relation :

$$\phi = \pi - (\theta_1 + \theta_2).$$

Tableau 2. Expression des principales grandeurs physiques intervenant en RBS.

Grandeur physique	Expression
Facteur cinématique K	$K = \left[\frac{\left((M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi)^{1/2} + M_1 \cos \phi \right)}{M_1 + M_2} \right]^2$
Section efficace	$\sigma_R(E_0, \phi) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \times \frac{4 \left[\left((M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi)^{1/2} + M_2 \cos \phi \right) \right]^p}{M_2 \sin^4 \phi \left((M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi)^{1/2} \right)}$
Facteur de perte en énergie	$[S] = \left[K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} \frac{1}{\cos \theta_1} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \frac{1}{\cos \theta_2} \right]$
Densité atomique détectée	$N_i = \frac{A_i \cos \theta_1}{Q \Omega \sigma_{r,e}(E_0, \phi)}$

II-1.2 - Appareillage et exploitation des données

Les analyses R.B.S des couches minces ont été réalisées au Centre d'Etudes et de Recherches par Irradiation (CERI-CNRS) situé à Orléans. Le faisceau de particules α énergétique (2 MeV pour la plupart de nos analyses) est produit par un accélérateur de type Van de Graaff.

Le faisceau incident est normal à la surface de l'échantillon ($\theta_1 = 0$). Les particules diffusées sont collectées à 165° de cette direction. Un détecteur Si dispersif en énergie permet de les compter et de les attribuer à un canal.

Après étalonnage, le numéro du canal est corrélé à l'énergie de la particule rétrodiffusée. Sur le spectre de rétrodiffusion apparaissent les pics caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon étudié.

Les données expérimentales R.B.S. ont été analysées à l'aide du programme de simulation SIMNRA et en utilisant les paramètres regroupés dans le tableau 2. Pour une meilleure simulation, la couche mince à analyser est subdivisée en sous-couches parallèles à la surface. L'épaisseur et la composition des sous-couches sont ajustées pour reproduire le spectre expérimental.

Considérons une couche de composition A_mB_n . Le nombre N_i d'atomes par unité d'aire (ou densité atomique) pour l'élément i peut être calculé au moyen de l'expression figurant dans le tableau 2 à partir de la connaissance de l'angle solide de détection Ω , de l'intégrale du pic A_i pour une fluence Q et de la section efficace $\sigma_i(E, \phi)$. La concentration relative des éléments de cette couche est calculable du moyen de la relation simple :

$$\frac{n}{m} = \frac{N_b}{N_a} = \frac{A_b}{A_a} \times \frac{\sigma_a(E, \phi)}{\sigma_b(E, \phi)}.$$

Si par ailleurs on a mesuré l'épaisseur de la couche, on peut en calculer la masse volumique :

$$\rho_{AB} = \frac{N_A m_A + N_B m_B}{e},$$

m_A et m_B étant respectivement la masse des atomes A et B.

La figure 26 montre un exemple d'analyse en composition par RBS d'une couche mince d'oxyde de zinc déposée sur un substrat de carbone vitreux et la simulation réalisée.

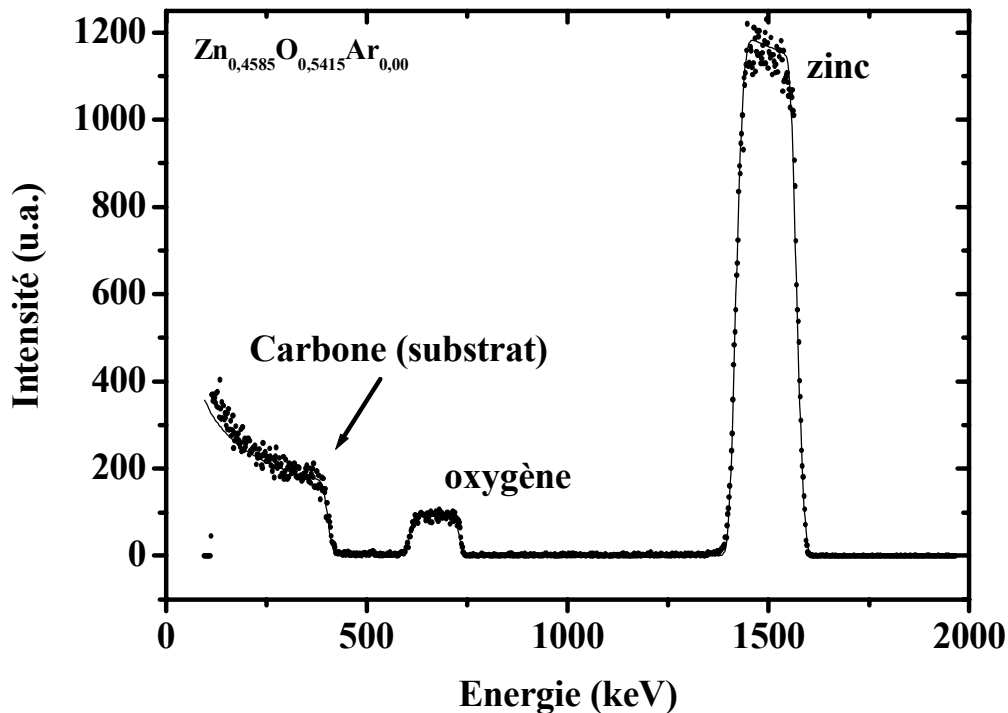


Figure 26. Spectre expérimental et simulation de la composition d'une couche mince d'oxyde de zinc d'épaisseur de 200 nm ayant subi un recuit sous air à 373K.

Résultats expérimentaux :

Les résultats obtenus par RBS pour la composition et la masse volumique des couches minces d'oxyde de zinc de différentes épaisseurs, avant et après des traitements thermiques sous trois atmosphères différentes, sont présentés dans la figure 27.

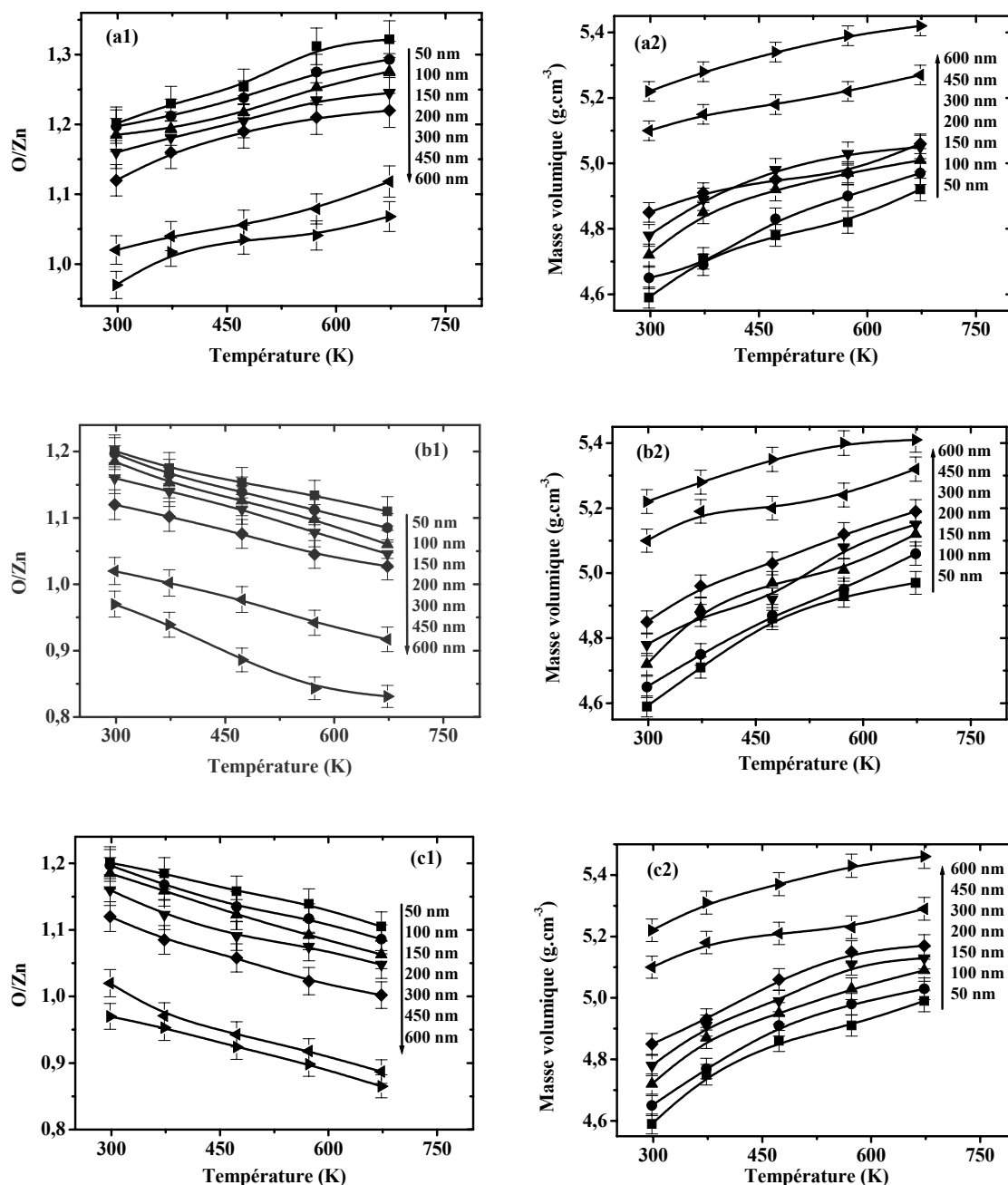


Figure 27. Variation de la composition et de la masse volumique de couches minces de l'oxyde de zinc de différentes épaisseurs en fonction de la température de recuit pour des traitements thermiques effectués dans diverses atmosphères : (a) : air ; (b) : azote ; (c) : vide.

Les couches minces d'oxyde de zinc qui ont été déposées possèdent un rapport O/Zn qui diminue de 1,20 à 0,97 lorsque l'épaisseur des couches passe de 50 à 600 nm. Pour cette même variation d'épaisseur, leur masse volumique croît de 4,59 à 5,22 g/cm³. Cette variation de la composition mesurée avec l'épaisseur peut avoir plusieurs origines. Si on s'intéresse à ce qui se passe au niveau de la cible, le transfert d'énergie est différent pour les systèmes argon-oxygène et argon-zinc (respectivement 0,81 et 0,94 d'après Winters et Sigmund [104]). Cette différence n'est pas dans le sens constaté puisqu'on obtient en général un excès d'oxygène. Il faut souligner ici que la cible de ZnO est pulvérisée dans une atmosphère d'argon enrichie en oxygène. Les coefficients de collage sur la couche des différentes espèces présentes dans le plasma ainsi que les vitesses d'oxydation évoluent en fonction de l'épaisseur du dépôt : elles peuvent ainsi modifier la stœchiométrie [105]. En effet, l'augmentation du temps de dépôt, nécessaire pour accroître l'épaisseur de la couche mince, engendre une élévation significative de la température du substrat. Celle-ci peut atteindre près de 100 °C pour un dépôt d'épaisseur de 600 nm. En ce qui concerne la masse volumique calculée à partir des mesures de RBS et de l'épaisseur des dépôts, on constate que comme la plupart des matériaux déposés en couches minces, elle est plus faible que celle du matériau massif (5,7 g/cm³). Cependant, elle augmente avec l'épaisseur et atteint la valeur 5,22 g/cm³ pour une couche de 600 nm [106].

La nature de l'atmosphère de recuit a une grande influence sur la composition de la couche mince d'oxyde de zinc. Lorsque le traitement thermique est effectué dans l'air, la concentration d'oxygène augmente avec la température. Il s'agit ici d'une chimisorption de cet élément. Au contraire, le chauffage sous atmosphère d'azote ou sous vide produit une perte d'oxygène.

En ce qui concerne la masse volumique, on constate que, quelle que soit l'atmosphère de traitement, l'élévation de température produit une densification de la couche.

L'analyse RBS a été complétée par une étude structurale en faisant appel à la diffraction des rayons X.

II-2 - Caractérisation par diffraction de rayons X

Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts.

II-2.1 - Principe des mesures de diffraction des rayons X

II-2.1.1 - Appareillage

Les acquisitions sont effectuées à l'aide d'un goniomètre θ - 2θ (X'PERT MPD Philips) par pas de $2,5 \cdot 10^{-3}$ degrés et en utilisant un détecteur linéaire (PSD) possédant 801 canaux actifs. La radiation X utilisée est la raie K_{α} d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$). Le schéma de l'appareillage est présenté dans la figure 28.

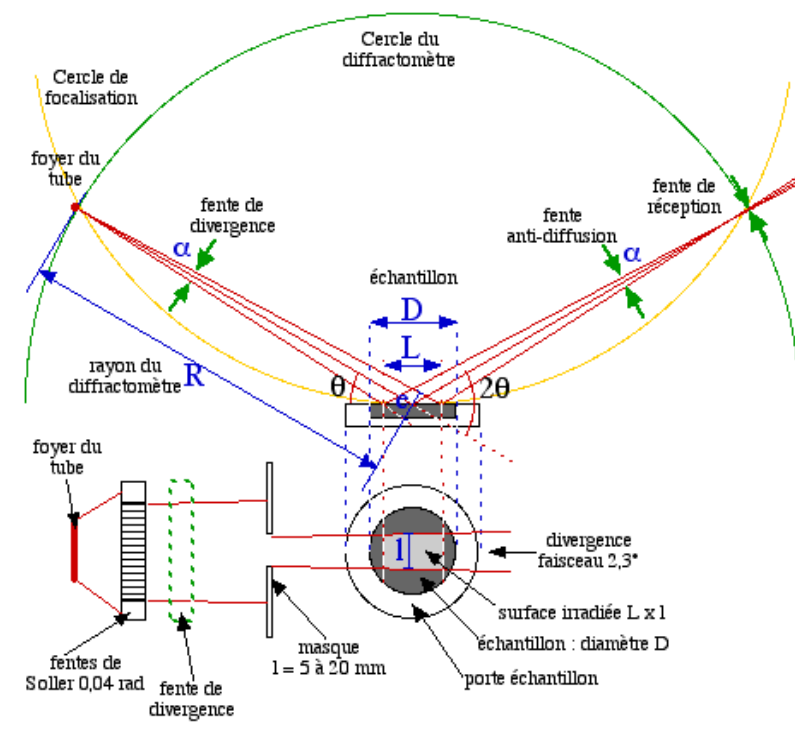


Figure 28. Schéma de principe du diffractomètre.

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances interréticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

II-2.1.2- Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan d_{hkl} sont calculées au moyen de la relation de Bragg :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}.$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques ($a_0 = 3,249 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$ dans la fiche JCPDS No. 5-664) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

II-2.3.3 - Détermination des contraintes et de la taille des grains

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille c_0 pour un cristal de ZnO non contraint devient c pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [107,108] :

$$\sigma = \left(2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{\text{couche}}}{C_{13}} \right) e_{zz},$$

$$\text{avec } C_{33}^{\text{couche}} = \frac{0,99 C_{33}^{\text{cristal}}}{(1 - e_{zz})^4} \text{ et } e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0},$$

Pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{33} apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209,7, 121,1, 105,1 et 210,9 GPa [109].

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Scherrer [110] :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}.$$

où D désigne la taille des cristallites en $\text{\AA}$, $\Delta(2\theta)$ la largeur à mi-hauteur exprimé en radian et θ la position du pic de diffraction considéré.

Dans ce travail, nous n'avons pas pris en compte, la correction due à l'élargissement instrumental car elle est difficile à obtenir. Seule l'évolution qualitative de la taille des domaines cohérents a été examinée en fonction des conditions d'élaboration.

II-2.2 - Etude structurale

La figure 29 représente le diffractogramme ($10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$) d'une couche mince de ZnO d'épaisseur 300 nm n'ayant subi aucun recuit.

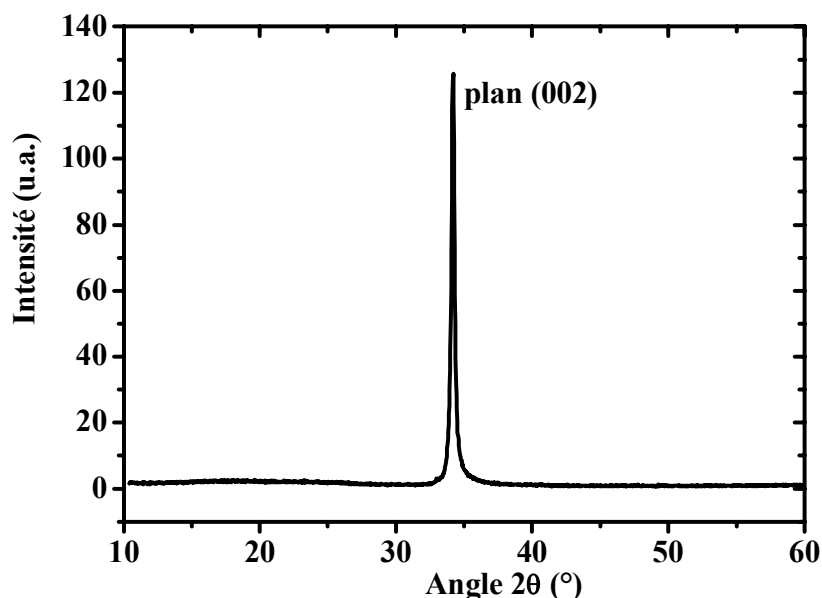


Figure 29. Diffractogramme *X* d'un dépôt d'oxyde de zinc élaboré à partir d'une cible de ZnO dans les conditions suivantes : puissance surfacique : $0,89 \text{ W cm}^{-2}$; pression totale 1 Pa, plasma Ar-O₂ (95-5 %).

On n'observe qu'un seul pic, celui-ci apparaissant à un angle proche de 34° . Cette remarque est valable quelle que soit l'épaisseur de la couche. Ce pic correspond au plan (002) de la maille hexagonale de ZnO. La couche se développe donc, par rapport au plan du substrat, suivant une direction cristallographique préférentielle. De plus, on peut constater qu'aucun autre pic de diffraction n'apparaît avec l'augmentation de température de recuit et ceci quelle que soit l'atmosphère utilisée. L'orientation préférentielle initiale n'est donc pas modifiée lors des traitements thermiques. Cependant, l'évolution des caractéristiques de ce pic unique (position, intensité, largeur à mi-hauteur...) doit nous permettre de déterminer l'influence des conditions de recuit sur le paramètre de maille *c* et l'état de contrainte dans la couche.

Le figure 30 montre la variation du pic (002) d'une couche mince de ZnO en fonction de son épaisseur. La figure 31 présente l'effet de la température de recuit dans trois atmosphères différentes pour l'échantillon d'épaisseur 300 nm.

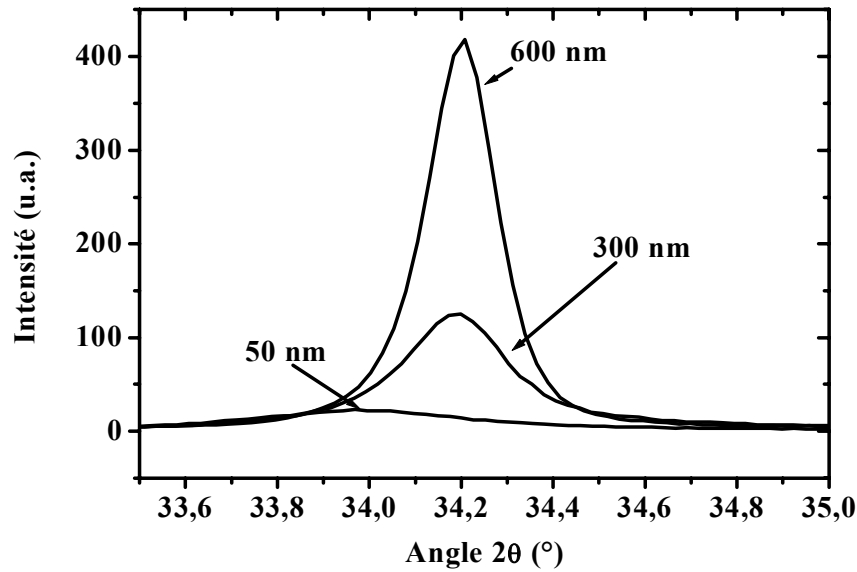


Figure 30. Pic représentatif du plan (002) pour trois échantillons de ZnO d'épaisseur différente.

Lorsque l'épaisseur de la couche de ZnO augmente, on assiste à une augmentation rapide de l'intensité du pic (002). En même temps, on constate l'affinement de ce pic et son déplacement vers les grands angles c'est-à-dire la diminution de la distance interréticulaire. Ces résultats traduisent une augmentation de la cristallinité du matériau et de la taille des grains. L'augmentation de la température de recuit dans les trois atmosphères se caractérise par un effet dans le même sens (figure 31).

On constate que le pic (002) se déplace vers la position de celui de la poudre de ZnO à savoir $2\theta=34,42^\circ$ lorsque l'épaisseur de l'échantillon augmente ou que la température de recuit s'élève quelle que soit l'atmosphère utilisée. Ceci se concrétise évidemment par une valeur du paramètre de maille c qui se rapproche de celle de la poudre à savoir $5,206 \text{ \AA}$.

La figure 33 montre que, corrélativement à la variation du paramètre c , la taille des grains évolue. Elle augmente avec l'épaisseur de l'échantillon et la température de recuit. Cette modification du réseau cristallin a pour origine la coalescence de cristallites plus petits et la diminution des joints de grains.

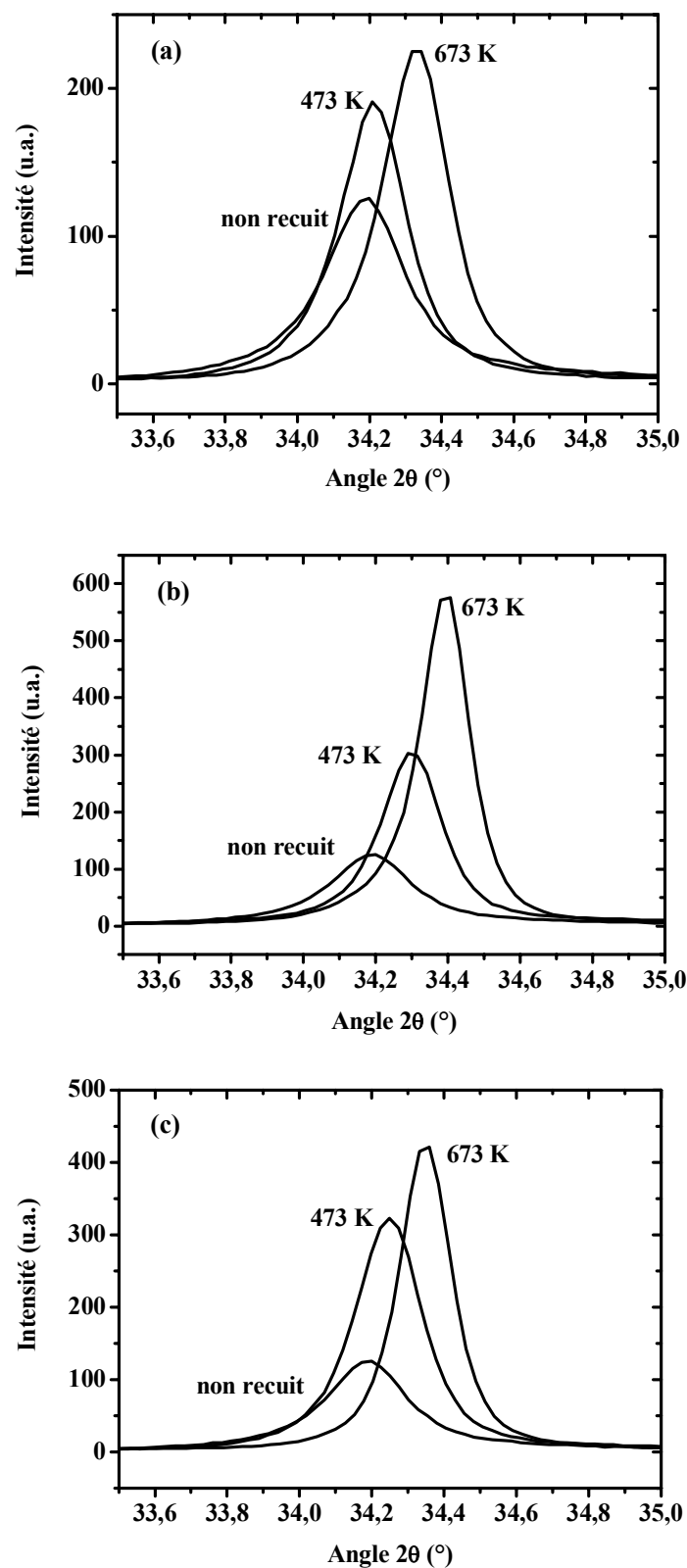


Figure 31. Evolution du pic (002) en fonction de la température de recuit pour un échantillon de ZnO de 300 nm d'épaisseur en faisant les traitements dans différentes atmosphères : a) air ; b) azote ; c) vide.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux relatifs à l'épaisseur des couches minces et aux traitements thermiques sont présentés dans la figure 32.

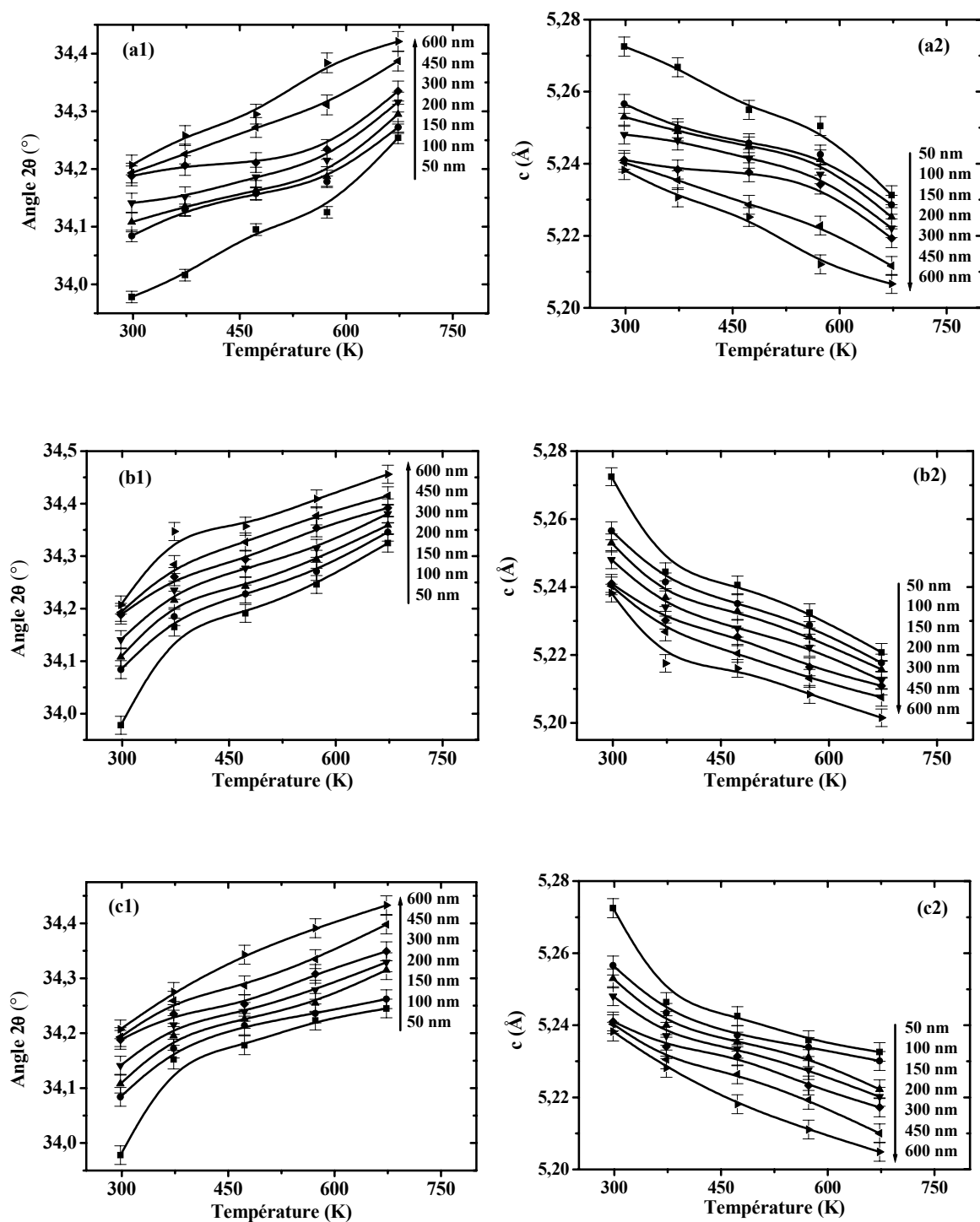


Figure 32. Variation de l'angle 2θ et du paramètre de maille c de couches minces d'oxyde de zinc de différentes épaisseurs en fonction de la température de recuit pour des traitements thermiques effectués dans diverses atmosphères : a) air ; b) azote ; c) vide.

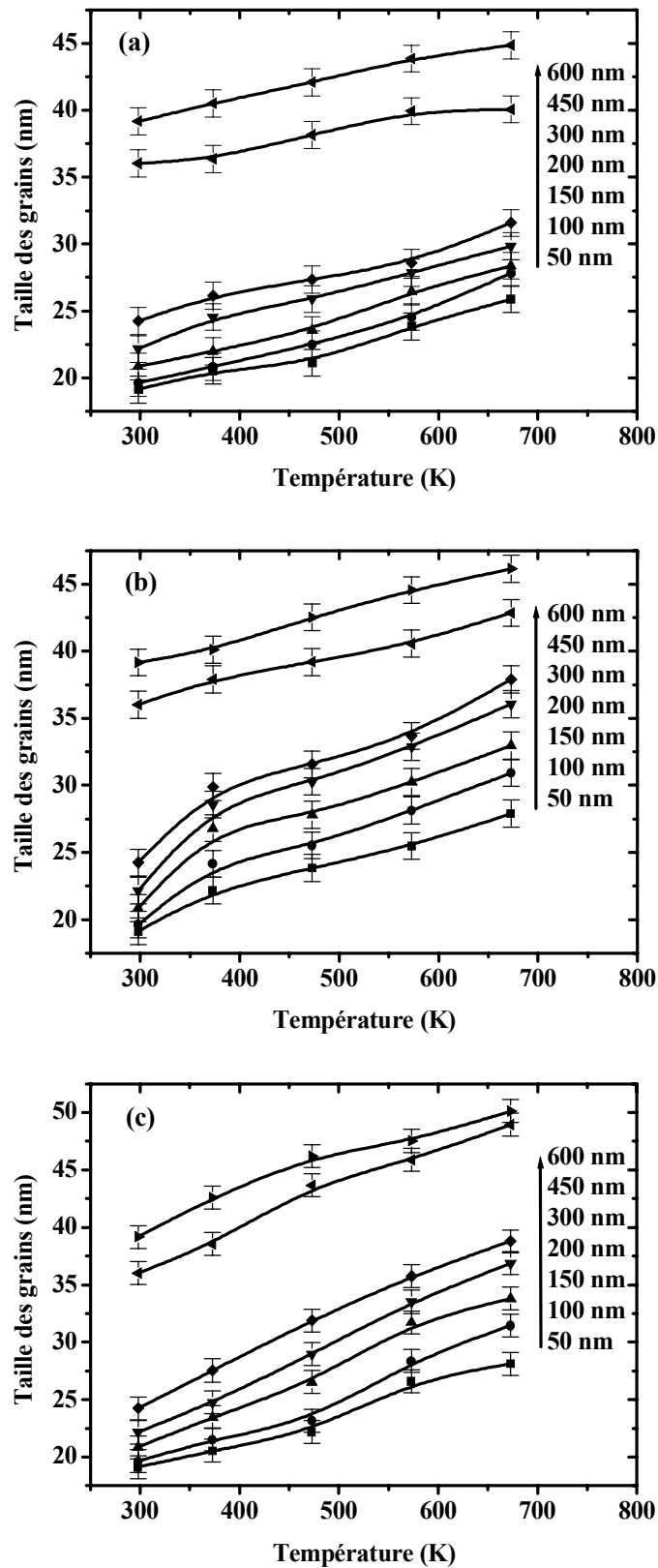


Figure 33. Variation de la taille des grains en fonction de la température de recuit pour des couches minces de ZnO de différentes épaisseurs et pour des traitements thermiques effectués dans différentes atmosphères : a) air ; b) azote ; c) vide.

La diminution du paramètre de maille et des microvides d'une part et l'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains d'autre part, sont les différents aspects d'une même évolution qui se caractérise du point de vue macroscopique par l'augmentation de la densité du dépôt [111]. Nous présenterons dans le paragraphe II-3.4. une étude microstructurale qui conforte ces remarques.

Pour expliquer les résultats des traitements thermiques, certains chercheurs [112,113] considèrent l'énergie de surface qui se trouve être la plus faible pour le cristal dans le cas d'une orientation (002). Lorsque la température augmente, les atomes ont suffisamment d'énergie pour diffuser et occuper une position normale dans le réseau, ce qui a pour conséquence une augmentation de la cristallinité et de la taille des grains qui composent la couche.

Si nous considérons les résultats de l'étude en composition, nous pouvons dire que la teneur en oxygène des couches et leur cristallinité augmentent avec l'épaisseur du dépôt. Pour les traitements thermiques sous air, la teneur en oxygène et la cristallinité augmentent aussi avec la température de recuit. L'excès d'oxygène enregistré par la sur-stœchiométrie pourrait être contenu dans les joints de grains [114,115].

Pour les recuits sous vide et sous azote, la cristallinité a le même sens de variation alors que la teneur en oxygène diminue. Dans ce cas, l'augmentation de la cristallinité ne peut être produite que par la migration d'atome d'oxygène, déjà présents dans la couche, vers un site lacunaire.

II-2.3 - Etude des contraintes

D'une manière générale, les traitements thermiques après dépôt sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes de matériaux élaborés sous forme de couches minces. Le fait que la position du pic relatif au plan (002) soit inférieure à la position du pic de référence de la poudre indique la présence de contraintes de compression dues à la possible insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin (ions argon rétrodiffusés lors de la pulvérisation, atomes de zinc en position interstitielle...).

La figure 34 montre que ces contraintes compressives sont d'autant plus faibles que l'épaisseur de la couche est élevée. On peut aussi constater que, lors des traitements thermiques, cette différence de contrainte suivant l'épaisseur se maintient en partie. L'aspect le plus important est que, quelle que soit l'atmosphère de recuit, ces contraintes de compression diminuent lorsque la température augmente. Alors qu'elles sont de l'ordre de 5,5 GPa dans la couche la plus mince (50 nm) qui vient d'être déposée, elles passent à moins

de 3 GPa lorsque le recuit a été effectué à 673K. Pour l'échantillon le plus épais (600 nm), les contraintes d'une valeur proche de 3 GPa à température ambiante sont annulées par le même traitement à 673K. L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est donc suivie d'une diminution des contraintes.

Nous devons tout de même préciser que nous n'avons pas pris en compte les contraintes thermiques liées au refroidissement de l'échantillon de la température de recuit jusqu'à la température ambiante. Comme le coefficient de dilatation de ZnO ($4,75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est plus élevé que celui du silicium ($2,59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), il doit en résulter des contraintes en tension dans la couche. Mais étant donné que nos températures de recuit sont inférieures à 673K, ces contraintes thermiques sont insuffisantes pour annihiler les contraintes intrinsèques et on peut les négliger [111,116].

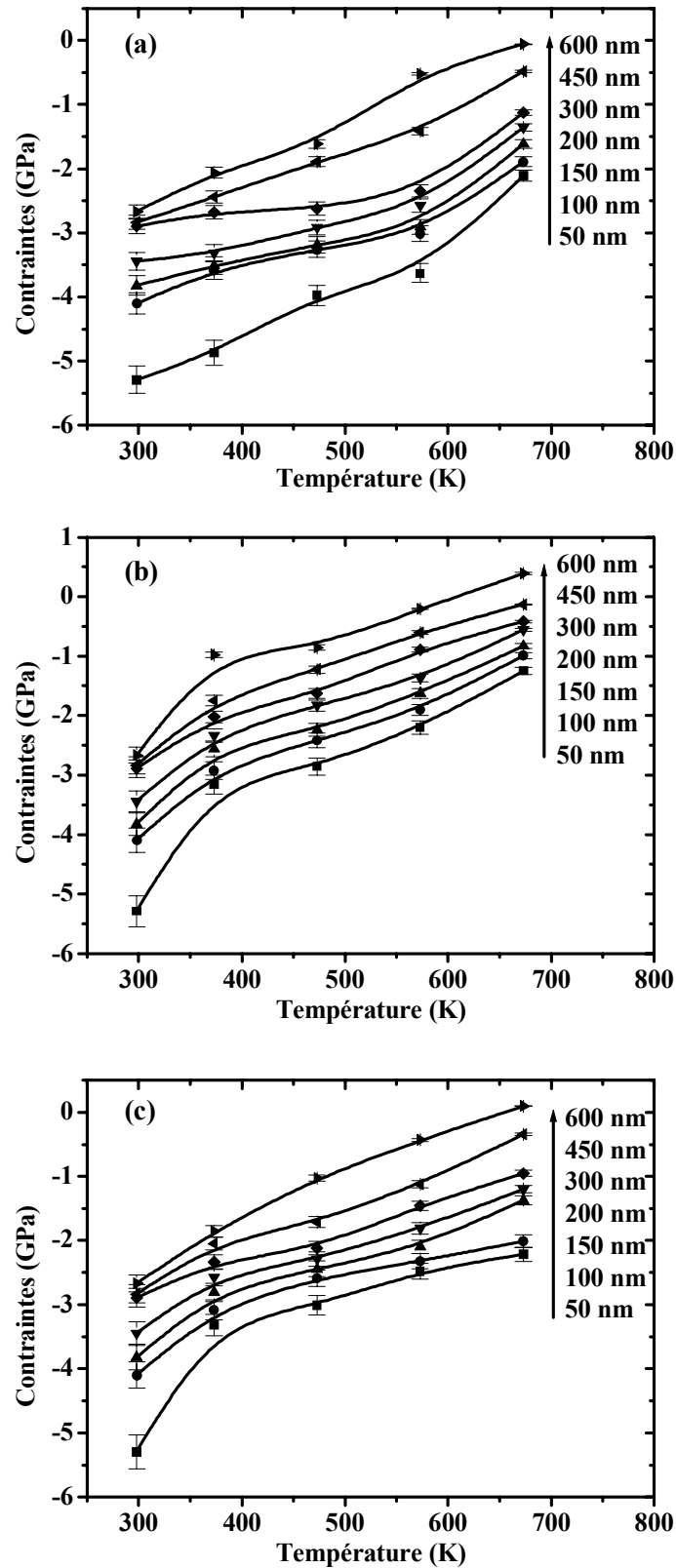


Figure 34. Variation des contraintes internes en fonction de la température de recuit pour des échantillons de différentes épaisseurs et pour des traitements thermiques effectués dans diverses atmosphères : a) : air ; b) : azote ; c) : vide.

II-2.4 - Caractérisation microstructurale

Nous avons réalisé des études microstructurales des couches minces de ZnO pour mettre en évidence certains effets dus au changement d'épaisseur et de température de recuit. Les micrographies de la surface de la couche obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) (annexe I) et présentées dans la figure 35 révèlent que la croissance du dépôt doit être de type colonnaire. La taille des colonnes dont l'extrémité apparaît à la surface du dépôt, augmente avec l'épaisseur de celui-ci.

L'effet du recuit à 673K dans l'air est bien visible sur les micrographies MEB (figure 35), l'augmentation de la taille des colonnes qui correspond à une coalescence de grains se trouve ainsi confirmée.

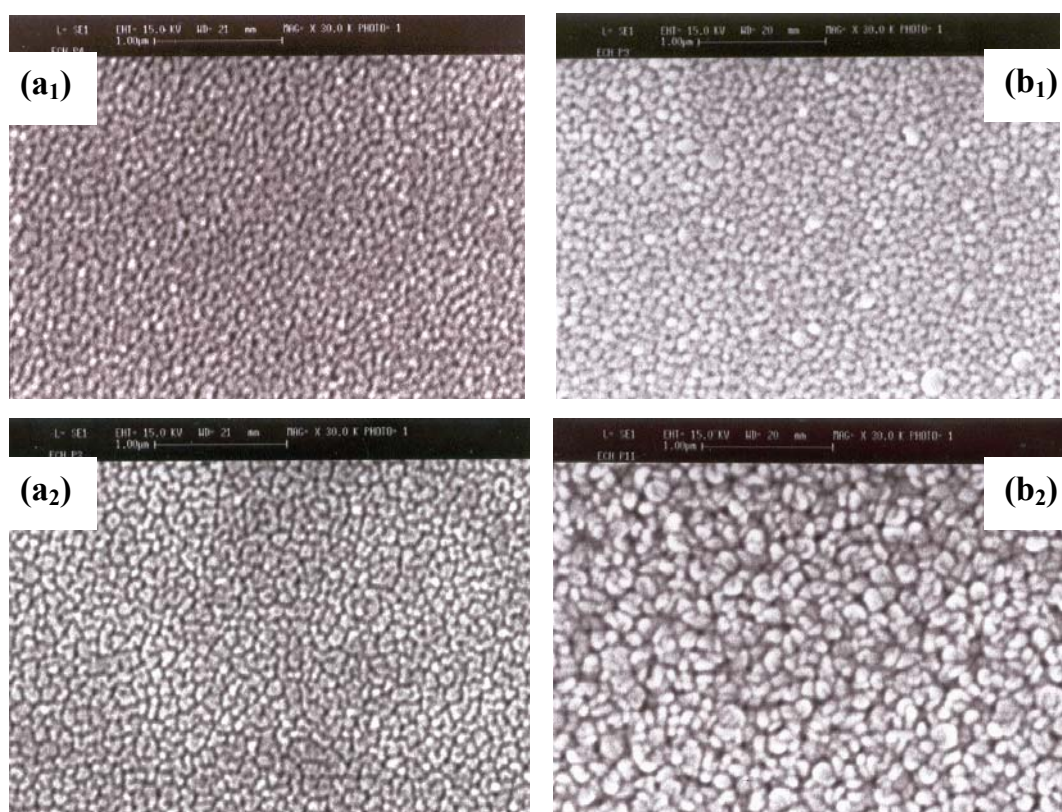


Figure 35. Micrographies MEB de la surface de couches de ZnO d'épaisseur différente : a) 300 nm, b) 600 nm, réalisées avant recuit (indice 1) et après recuit à 673K dans l'air (indice 2).

II-3 - Caractérisations optiques des couches minces

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le premier chapitre, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications, en particulier pour les revêtements photoprotecteurs, ce qui est l'objectif de notre travail.

Dans ce sous-chapitre, nous allons caractériser les principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach. Cette étude portera sur plusieurs dépôts et considérera l'influence de la température et de l'atmosphère de recuit sur ces propriétés optiques.

II-3.1 - Méthodes expérimentales

Nous avons utilisé la méthode de Swanepoel [117] qui permet la détermination des constantes optiques à partir des données du spectre de transmission dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Pour cela, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer UV-visible utilisable dans la gamme 200-1100 nm. Le principe de cette méthode est développé dans l'annexe II.

La figure 36 présente la transmission optique de couches minces de ZnO dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 200 nm. On remarque que tous les échantillons présentent une transmission moyenne à l'ordre de 90 % dans le domaine du visible. La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

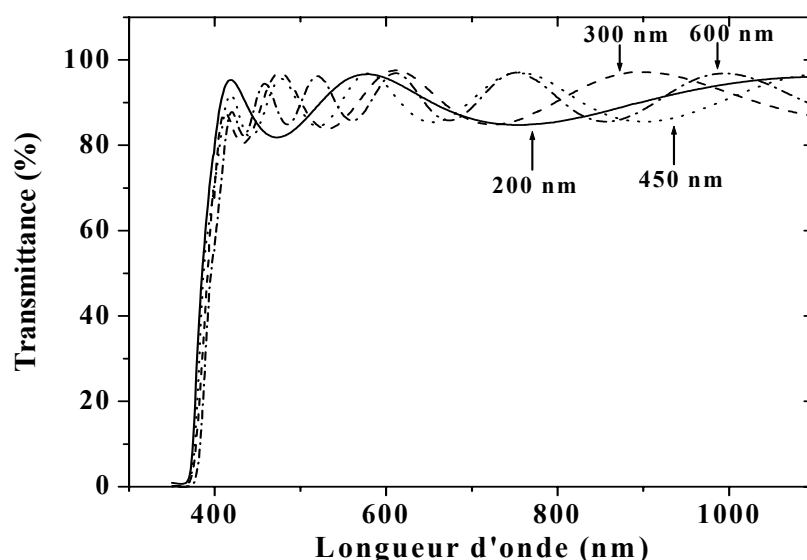


Figure 36. Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO ($0,89 \text{ W cm}^{-2}$, 1 Pa , $5 \% \text{ O}_2$) pour différentes épaisseurs.

Pour les faibles épaisseurs ($e \leq 200$ nm), on n'observe pas les franges d'interférence nécessaires au calcul d'épaisseur. Nous avons fait appel à l'ellipsométrie dont le principe est présenté dans l'annexe III. Dans ce cas, nous n'avons travaillé qu'à la longueur d'onde 632,8 nm, correspondant à l'émission du laser source.

II-3.2 - Détermination de l'indice de réfraction

Comme la technique utilisée ne permet de mesurer l'indice de réfraction n d'une couche qu'à $\lambda = 632,8$ nm, nous n'indiquons par la suite que l'indice à cette longueur d'onde.

La figure 37 montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit (sous air, azote et vide) pour des couches de ZnO élaborées dans les mêmes conditions de dépôts : puissance surfacique : $0,89 \text{ W cm}^{-2}$, pression totale : 1 Pa, plasma : Ar-O₂ (95 %-5 %). Les valeurs de n obtenues sont situées entre 1,91 et 2,05 et sont donc assez proche de l'indice du matériau massif $n_{\text{ZnO}} = 2,0$ [20].

Quelle que soit l'atmosphère sous laquelle on fait les traitements thermiques, l'indice de réfraction d'un échantillon donné augmente avec la température de recuit. Nous avons vu que ces traitements augmentent la densité d'une couche et comme l'indice de réfraction est fonction de la densité électronique du matériau considéré, la variation constatée pour l'indice est tout à fait logique.

Si on considère des échantillons de diverses épaisseurs, l'indice de réfraction mesuré diminue lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Bien que cette variation apparaisse très régulière, il ne faut pas oublier que les valeurs obtenues à faible épaisseur sont les moins précises. Néanmoins, comme on a vu que l'excès d'oxygène dans les couches diminuait lorsque l'épaisseur de la couche augmentait, on peut émettre l'hypothèse que la valeur de l'indice de réfraction est légèrement dépendante de cette présence d'oxygène et donc conduire à l'évolution constatée.

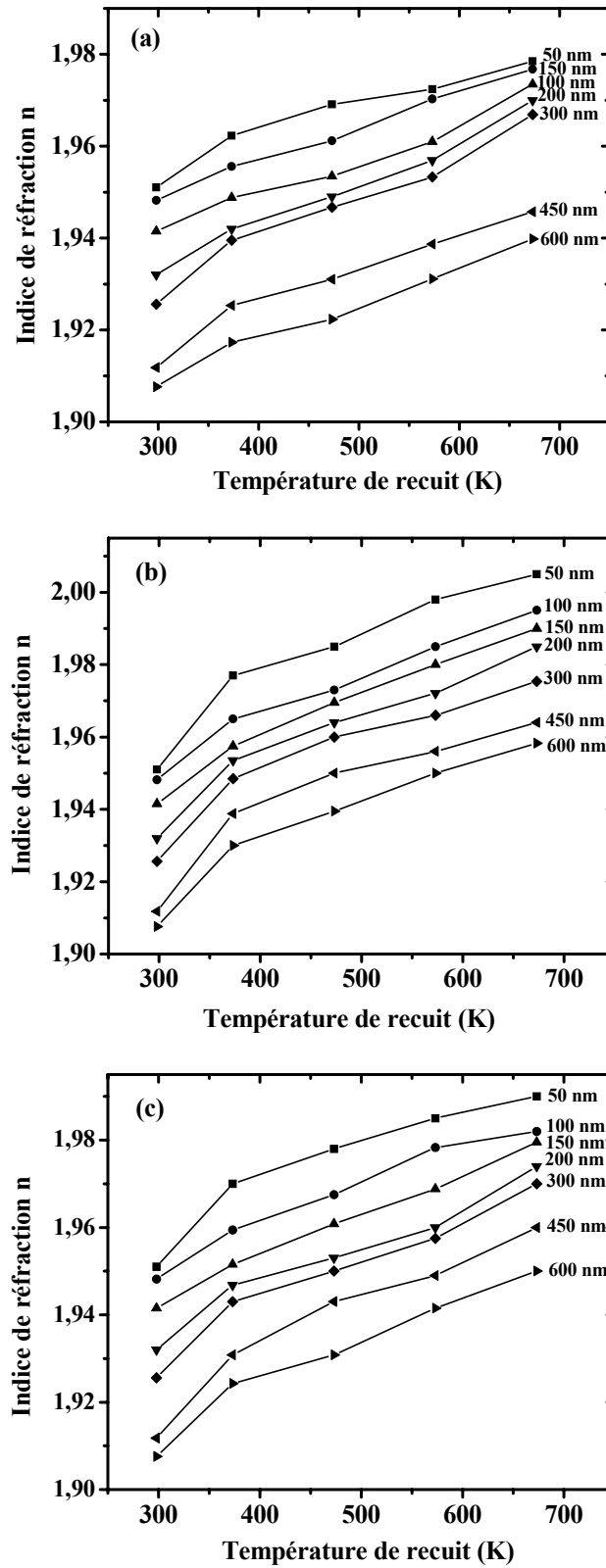


Figure 37. Variation de l'indice de réfraction (à $\lambda=632,8$ nm) de couches minces de ZnO en fonction de la température de recuit pour des dépôts de différentes épaisseurs et pour des traitements thermiques effectués dans diverses atmosphères : a) : air ; b) : azote ; c) : vide.

$$\Delta n_{50-200 \text{ nm}} = 0,005, \Delta n_{300-600 \text{ nm}} = 0,002$$

II-3.3 - Détermination des coefficients d'absorption et d'extinction

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant les deux relations suivantes :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}.$$

où e est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

Il faut remarquer que ce calcul sous-entend que $1-T$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchie. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

Les résultats des calculs des coefficients α et k des différentes couches d'oxydes de zinc ayant subi des traitements thermiques sont présentés dans la figure 38.

Pour une couche épaisse (300 à 600 nm), les coefficients α et k sont pratiquement indépendants de la température de recuit ; ils augmentent très légèrement avec celle-ci. Le coefficient d'absorption est de l'ordre de $2 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ et le coefficient d'extinction de l'ordre de 10^{-3} . Pour les échantillons les moins épais, qui sont aussi les moins compacts, l'augmentation en fonction de la température de recuit est beaucoup plus importante. Nous pensons que leur structure plus ouverte permet l'incorporation d'impuretés présentes à leur surface ou dans les joints de grains. De telles variations de α et de k ont déjà été observées précédemment [118,119].

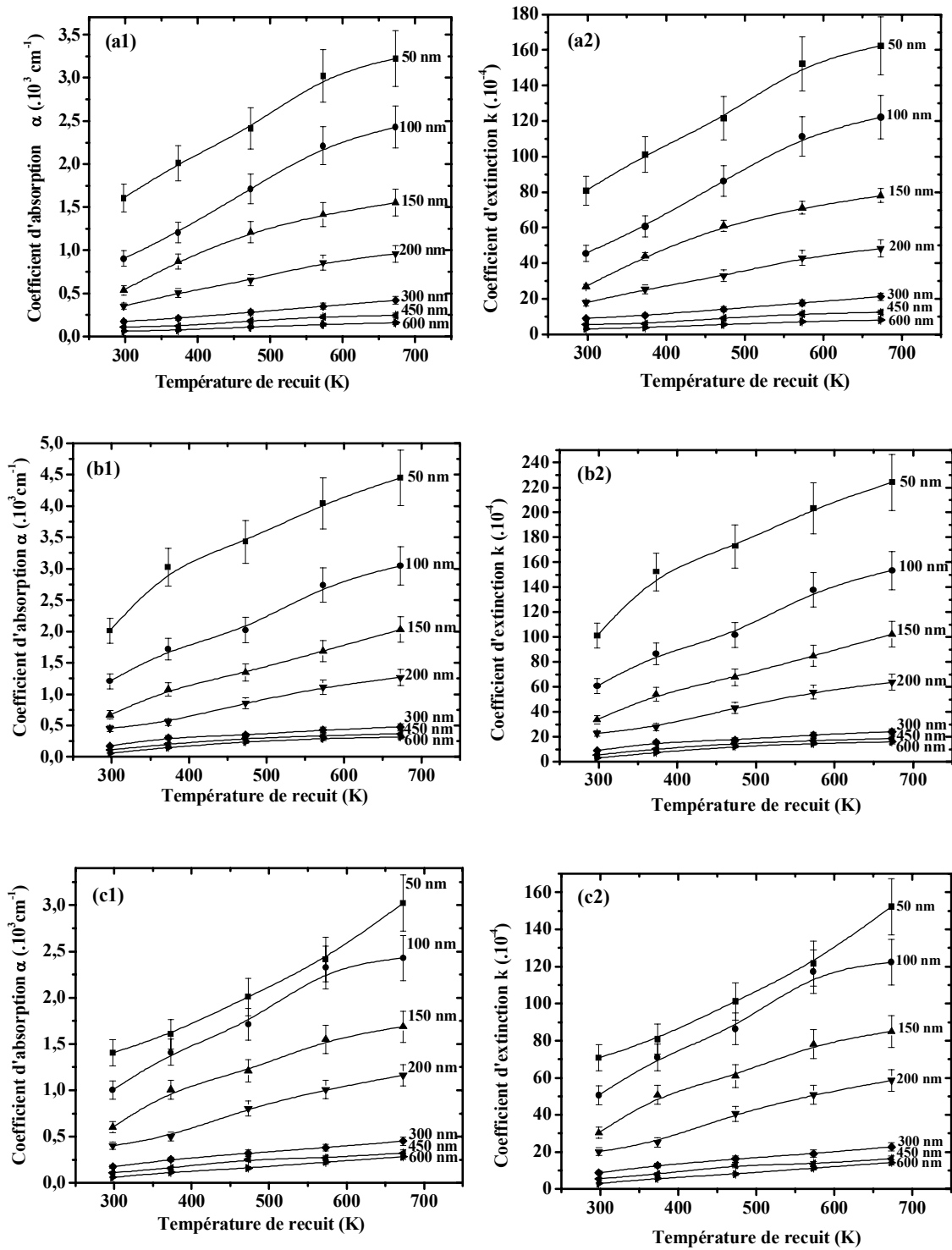


Figure 38. Coefficients d'absorption et d'extinction de couches minces de ZnO de différentes épaisseurs en fonction de la température du recuit pour des traitements thermiques effectués dans diverses atmosphères : a) : air ; b) : azote ; c) : vide.

II-3.4 - Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Rappels concernant les bandes d'énergie dans les matériaux amorphes et cristallins

De nombreux auteurs se sont intéressés à décrire les fonctions de distribution des états d'énergie $g(E)$ dans les bandes d'énergie. Nous citerons entre autres les travaux de Mott *et al.* [120] ainsi que ceux de Spear *et al.* [121]. Dans le cas de matériaux cristallins, l'énergie séparant la bande de valence de la bande de conduction est parfaitement définie par E_v et E_c . L'énergie $E_c - E_v$ correspond à l'énergie de la bande interdite. L'allure des fonctions de distribution des états d'énergie est une parabole (figure 39).

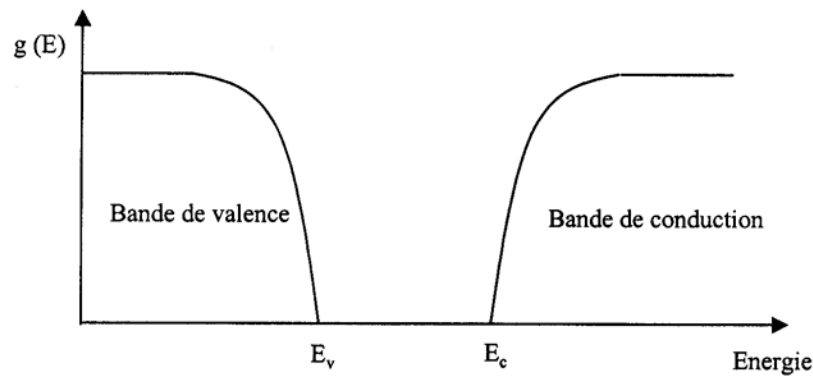


Figure 39. Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [86] pour un semi-conducteur cristallin.

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure 40).

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_u) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

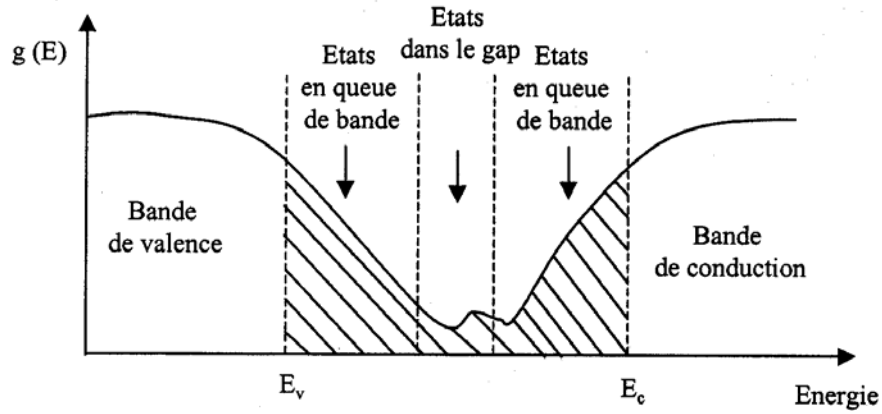


Figure 40. Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [86] : Empiètement des queues dans les bandes.

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [122], où E_g est relié au coefficient d'absorption α par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g)$$

A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe,

E_g est le gap optique exprimé en eV,

$h\nu$ est l'énergie photonique en eV.

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, la valeur du gap optique E_g , comme le montre l'exemple de la figure 41.

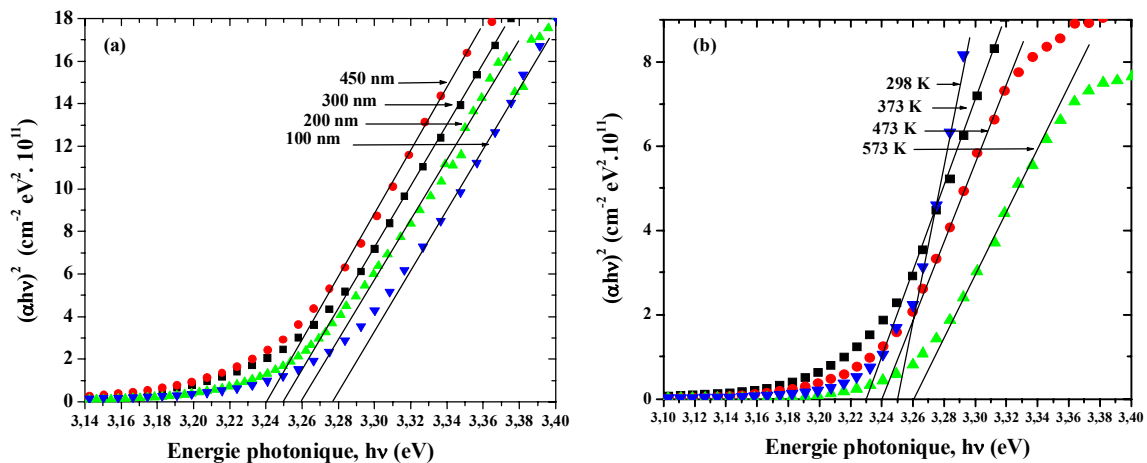


Figure 41. Largeur de la bande interdite : a) pour des couches de ZnO de différentes épaisseurs ; b) pour la couche de ZnO d'épaisseur 600 nm recuite à différentes températures sous air.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [123] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right).$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder la valeur de E_u .

A partir des représentations graphiques utilisant les valeurs du coefficient d'absorption α calculées précédemment, on obtient les valeurs de gap optique et d'énergie d'Urbach et leurs variations en fonction de la température représentées dans la figure 42.

Pour une couche d'oxyde de zinc donnée, la bande interdite augmente avec la température de recuit. Ceci suggère que des défauts et des impuretés provenant d'atome interstitiel de zinc disparaissent lorsque la température s'élève [124]. Le recuit provoque donc une réorganisation de la structure comme nous l'avons montré précédemment. L'augmentation de E_g peut aussi être corrélée avec la taille de grains [125] qui augmente avec la température.

Les valeurs de la bande interdite dans nos couches de ZnO se situent entre 3,23 et 3,32 eV. Elles sont en parfait accord avec les valeurs annoncées par d'autres auteurs [126,127] et restent proches celles de ZnO massif : 3,3 eV.

De même nos valeurs de l'énergie d'Urbach sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (0,08-0,1 eV). Srikant *et al.* [128] ont interprété l'énergie d'Urbach E_u comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite. La diminution de E_u montre qu'en effectuant un traitement thermique des couches le désordre structural diminue et que la stoechiométrie s'améliore [129]. Natsume *et al.* [130] ont pu proposer une explication concernant cette variation des états localisés provenant des niveaux donneurs des atomes interstitiels de zinc.

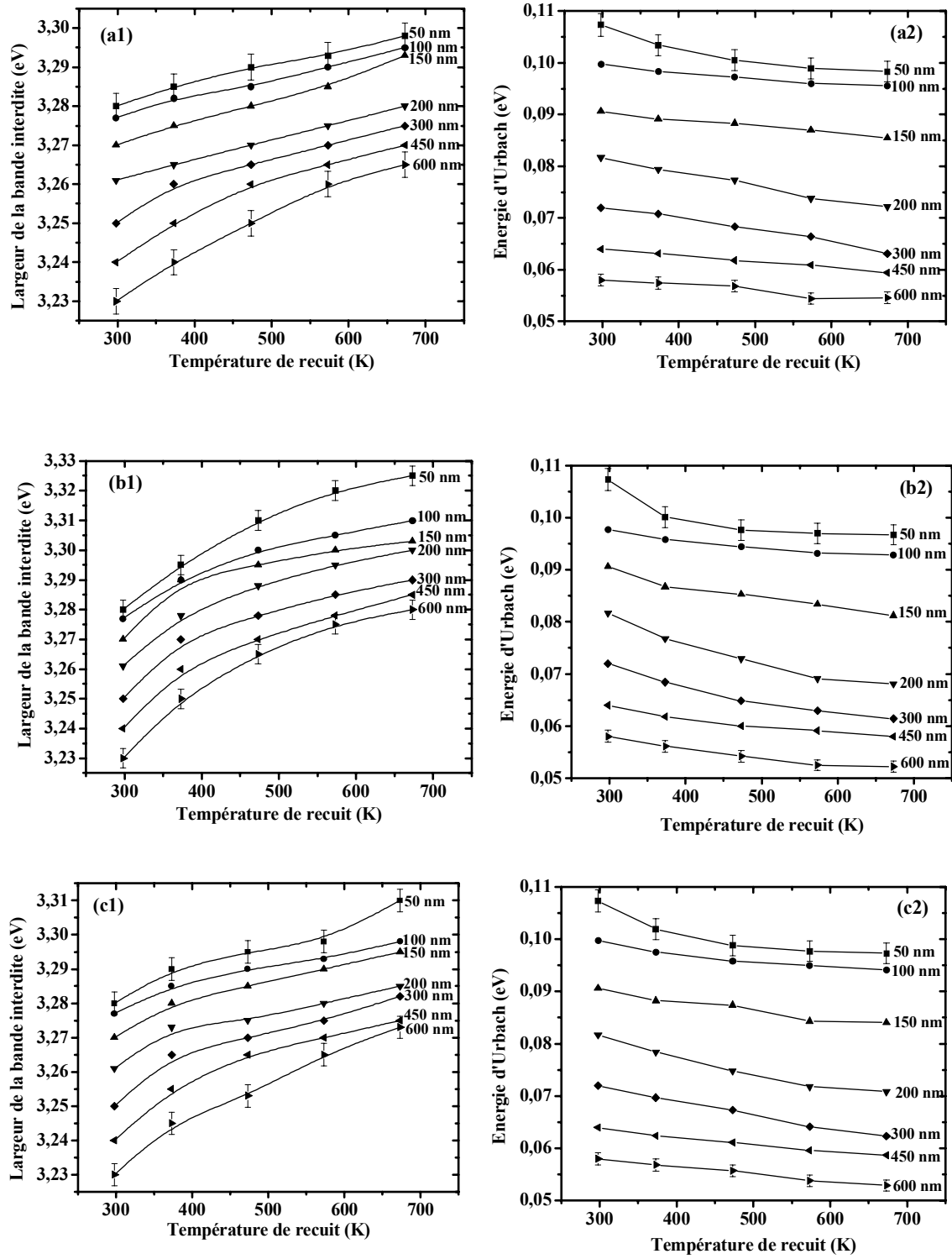


Figure 42. Largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach de couches de ZnO de différentes épaisseurs en fonction de la température du recuit pour des traitements thermiques effectués dans diverses atmosphères : a) air ; b) azote ; c) vide.

$$\Delta E_g = 3 \times 10^{-3} \text{ eV}, \Delta E_u = 2 \times 10^{-3} \text{ eV}.$$

II-4 - Microdureté et propriétés élastiques des dépôts de ZnO

II-4.1. Principe de la mesure de la dureté et du module d'Young

Dans cette partie, nous présentons une première caractérisation mécanique des couches d'oxyde de zinc par micro-indentation. Nous présenterons ultérieurement dans le chapitre IV des mesures de nanoindentation réalisées à l'aide d'un microscope à force atomique sur des échantillons irradiés ou non.

Les propriétés mécaniques d'un matériau sont déduites de son comportement sous l'action d'un indenteur soumis à une force connue. L'indentation d'un milieu homogène se traduit par une profondeur totale de pénétration h qui varie en fonction de la force appliquée et qui est la somme d'une déformation élastique (h_e) et d'une déformation plastique (h_p) (figure 43). Lorsque la force diminue (décharge), la déformation devient purement élastique. Après suppression de la charge, la microdureté H est calculée à partir du rapport entre la force maximale F appliquée et l'aire projetée A de l'empreinte rémanente qui correspond à la déformation plastique, soit :

$$H = F/A.$$

Lorsque l'indenteur est de type Vickers (pyramide en diamant à base carrée et à angle au sommet 136°), l'aire A est obtenue à partir d'une relation liant la géométrie de cet indenteur à la profondeur plastique de pénétration h_p .

$$A = 26,43 h_p^2.$$

Pour que la mesure représente la dureté du dépôt, il faut que le volume perturbé par l'empreinte n'atteigne pas le substrat. En général, cette condition est respectée si la profondeur d'indentation est inférieure au 1/7 de l'épaisseur totale de la couche. En raison de l'épaisseur des couches étudiées, on doit parler de microindentation et de mesures de microdureté.

L'enregistrement réalisé permet de calculer le module d'élasticité (ou module d'Young) E puisque la courbe de décharge ne dépend que des propriétés élastiques du matériau testé. Si le contact entre l'indenteur et le matériau était parfait, la courbe de décharge devrait être une droite mais généralement ceci n'est observé qu'au début de la décharge (figure 43). En traçant la tangente à la courbe de décharge à partir du point de charge maximum, on obtient une droite dont la pente est proportionnelle au module d'Young du matériau :

$$\frac{dF}{dh} = \frac{2E}{1-\nu^2} \left(\frac{A}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}},$$

ν est le coefficient de Poisson du matériau considéré.

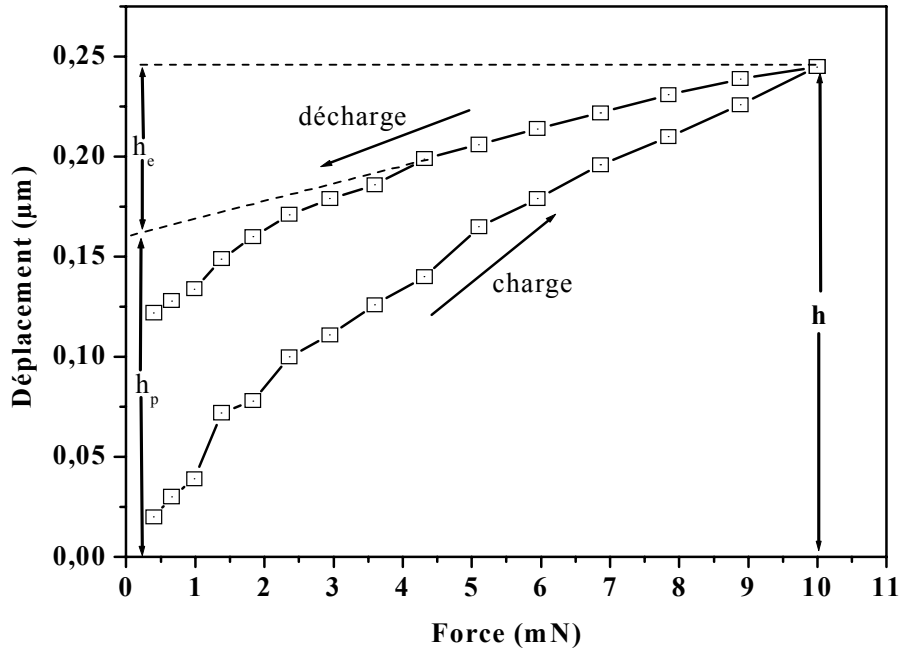


Figure 43. Courbe déplacement-force obtenue par microindentation d'une couche mince de ZnO.

II-4.2 - Dispositif expérimental

Nous avons utilisé un microduromètre Fisher équipé d'un indenteur de type Vickers sur lequel on peut appliquer les charges allant de 0,4 à 1000 mN (résolution de 0,01 mN). Un détecteur de distance (résolution de 2 nm) permet de mesurer le déplacement de l'indenteur dans le matériau à tester. L'appareil est piloté par un système informatique dont le logiciel permet d'obtenir directement les valeurs de dureté et du module d'Young. Un programme faisant intervenir une correction mathématique est appliqué pour tenir compte de l'influence des imperfections géométrique de l'indenteur sur les valeurs de dureté et du module d'élasticité obtenues sous faibles charges.

Nos mesures ont porté sur des couches minces d'oxyde de zinc d'épaisseur de 2 µm déposées sur des lames de verre. La charge à appliquer à l'indenteur a été optimisée afin de rester dans le domaine de validité de la mesure de dureté c'est-à-dire en ne dépassant pas 0,3 µm pour la profondeur d'indentation. Une charge de 10 mN est appliquée en 15 secondes. Les valeurs données correspondent à la moyenne de cinq indentations réalisées en différents endroits du dépôt. La précision est de 5% pour la dureté 10 % pour le module d'Young.

II-4.3 - Résultats expérimentaux

Les variations de la microdureté et du module d'Young des dépôts obtenus en modifiant les conditions de pulvérisation sont présentées dans les figures 44, 45 et 46.

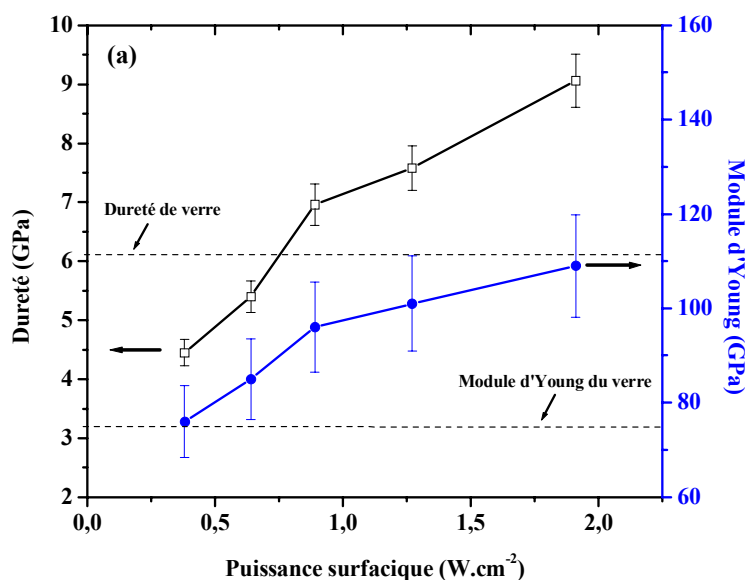


Figure 44. Microdureté et module d'élasticité d'une couche mince de ZnO, déposée sur lame de verre (pression totale 1 Pa ; plasma Ar-O₂ (5%)) en fonction de la puissance surfacique.

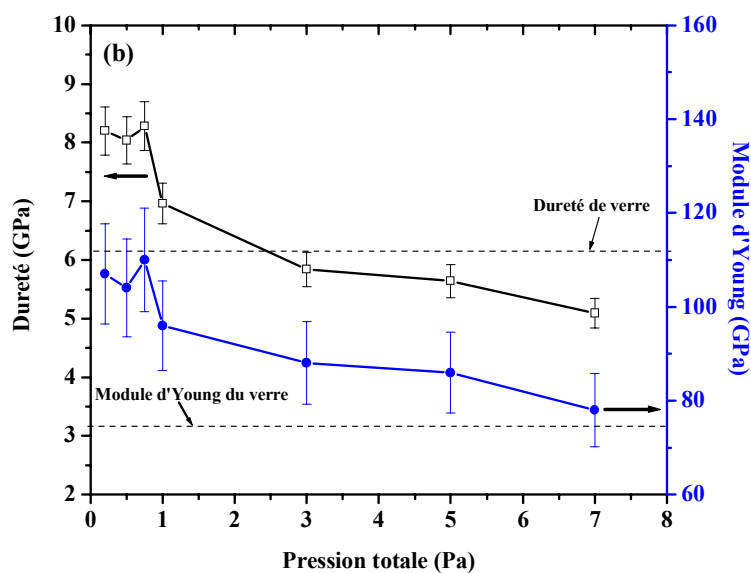


Figure 45. Dureté et module d'élasticité d'une couche mince de ZnO déposée sur lame de verre (puissance surfacique 0,89 W.cm⁻² ; plasma Ar-O₂ (5%)) en fonction de la pression totale.

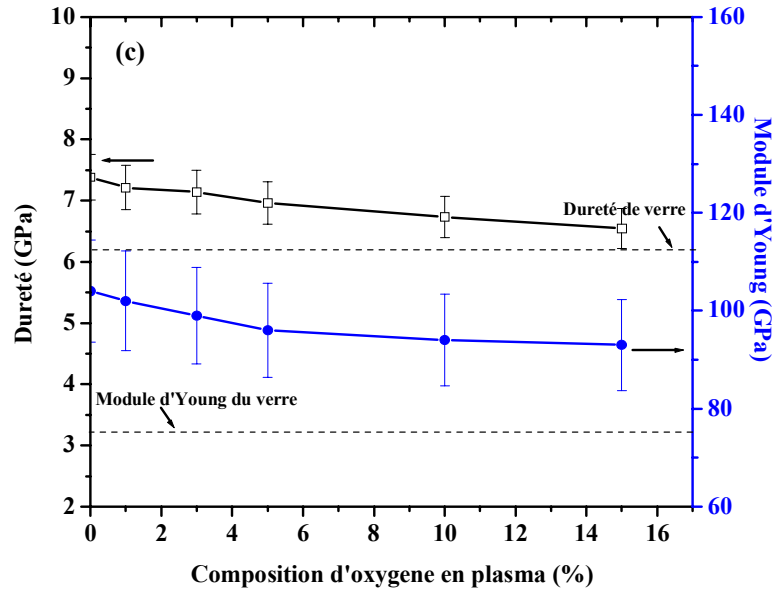


Figure 46. Dureté et module d'élasticité d'une couche mince de ZnO déposée sur lame de verre (puissance surfacique $0,89 \text{ W.cm}^{-2}$; pression totale 1 Pa) en fonction de la concentration en oxygène dans le plasma.

On constate que l'augmentation de la puissance radiofréquence entraîne une augmentation de la dureté et du module d'élasticité respectivement de 50% et de 30%. Cette évolution est liée à la densification du dépôt.

Les propriétés mécaniques des couches de ZnO sont les meilleures pour une pression totale voisine de 1 Pa. La dégradation de ces propriétés lorsque la pression augmente correspond à une augmentation de la porosité des dépôts.

La dureté et le module d'élasticité sont peu influencés par l'augmentation de la concentration d'oxygène dans le plasma. Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature [131] même si des valeurs supérieures de ces grandeurs ont été obtenues.

Il est important de souligner que la dureté et le module d'élasticité des couches ne dépendent pas seulement de la compacité mais également du degré de cristallinité de la couche. Le bombardement de la couche pendant la pulvérisation améliore sa dureté [132]. Au contraire, une valeur trop élevée de la pression totale et une faible valeur de la puissance surfacique conduisait à l'amorphisation des dépôts de ZnO [6], ce qui diminue leur dureté.

II-5 - Conclusion

Nous venons de mettre en évidence l'influence des principaux paramètres de dépôt sur la composition, la structure, la microstructure et les contraintes dans les couches minces d'oxyde de zinc que nous avons réalisées par pulvérisation cathodique. Cette influence se manifeste de manière sensible sur les propriétés optiques et mécaniques des couches. Les traitements thermiques que nous avons effectués produisent une modification des propriétés optiques, mais ils ne peuvent être appliqués que dans le cas d'un substrat ayant une tenue en température suffisante.

Nous allons examiner maintenant le dépôt de couches minces d'oxyde de zinc sur le polymère dont nous désirons réaliser la photoprotection : le polycarbonate de bisphénol-A.

Chapitre III :
Le polycarbonate de bisphénol A :
adhésion, traitement de surface
et caractérisations

Le chapitre est essentiellement consacré à l'adhésion d'un revêtement d'oxyde de zinc sur un film de polycarbonate de bisphénol-A. L'adhérence est évaluée au moyen d'un test mécanique : le pelage. La surface du polymère est traitée par différents plasmas froids de manière à optimiser les conditions d'adhésion. Les effets de ces traitements sont caractérisés par des mesures de mouillabilité et par des analyses XPS de la surface.

III-1 - Le polycarbonate de bisphénol-A : formule et propriétés physiques

III-1.1 - Formule chimique

Le polycarbonate de bisphénol-A (PC) est un thermoplastique transparent et polymère amorphe. Sa formule chimique est donnée dans la figure 47.

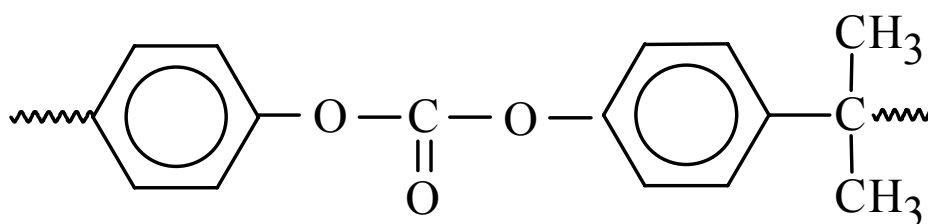


Figure 47. Unité monomère du polycarbonate de bisphénol-A.

III-1 2 - Propriétés physiques du PC

Le polycarbonate est un des polymères les plus utilisés car il allie des propriétés intéressantes [133] :

- une excellente transparence dans le visible,
- une remarquable résistance aux chocs,
- une haute rigidité comparée aux autres thermoplastiques,
- une grande légèreté (il est plus léger de 50% par rapport au verre et 43% par rapport à l'aluminium),
- une excellente stabilité en température,
- et une grande résistivité électrique.

Comme les autres polycarbonates, le polycarbonate de bisphénol-A est insoluble dans l'eau, les alcools et les acides organiques. Ses meilleurs solvants sont le chloroforme, le 1,2-

dichloroéthane, le tétrachloréthane et le chlorure de méthylène. Ce dernier est un très bon solvant (350 g de polymère par litre de solvant) tout en étant moins inflammable et moins toxique [134].

Le PC a une température de transition vitreuse de 148 °C, et au-delà de 220 °C il devient suffisamment fluide pour être transformé. Sa décomposition thermique commence au-dessus de 320 °C. Il est amorphe mais peut présenter sous certaines conditions un faible taux de cristallinité. En augmentant sa température jusqu'à 320°C, on peut obtenir après refroidissement un taux de cristallinité de 22% [135]. Cela lui confère une meilleure résistance à l'attaque de solvants et aussi une meilleure imperméabilité aux gaz. Il a une masse volumique de l'ordre de 1,2 à 1,25 g/cm³ et un module d'élasticité d'environ 2300 MPa.

Le polycarbonate de bisphénol-A est transparent dans le visible, avec une transmittance de 86 à 90% lorsque son épaisseur est de 1 mm. Son indice de réfraction est de 1,584, ce qui en fait un bon matériau pour l'optique. En contrepartie, son absorption dans l'ultraviolet est importante, ce qui le rend sensible photochimiquement lorsqu'il est exposé à la lumière solaire.

La photodégradation du PC se traduit par des modifications de la structure chimique qui provoquent un photo-jaunissement et une perte des propriétés mécaniques.

Le polycarbonate est souvent utilisé pour remplacer le verre et les métaux. On le trouve dans les domaines du bâtiment (vitres antichoc), de l'automobile (vitres de phare, pièces de carrosserie, casque de moto), de l'appareillage médical (objets stérilisables), de l'optique (lentilles, appareils photos), des loisirs (disques compacts, articles de sport), de l'emballage rigide....

III-1.3 - Matériau d'étude

Pour ce travail de recherche, nous avons principalement utilisé des films de polycarbonate de bisphénol-A fournis par la société Technifilm sous le nom commercial Macrofol DE-6-2. Ces films sont amorphes, transparents et ne possèdent aucun antioxydant ou additif stabilisant. Nous avons aussi utilisé des films fournis par la société Goodfellow de qualité DE1 possédant un bon état de surface.

III-2 - Etude de l'adhésion d'un revêtement de ZnO sur le polycarbonate

III-2.1- Généralités sur l'adhésion

Quelle que soit la qualité d'un revêtement, celui-ci ne sera efficace que s'il adhère suffisamment au substrat. Il convient d'abord de définir les termes d'adhésion et d'adhérence. L'adhésion représente l'ensemble des phénomènes physiques et/ou physico-chimiques lors de la mise en contact intime de deux surfaces : elle correspond à l'énergie de rupture des forces de liaison. L'adhérence correspond au travail à fournir au système pour séparer mécaniquement les deux constituants.

L'adhésion dépend des liaisons au niveau de la zone interfaciale, des contraintes locales auxquelles sont soumises cette zone et des causes qui peuvent entraîner une rupture (cisaillement, variations de températures, fatigue, arrachage,...). Le domaine d'étude de l'adhésion est à la frontière entre diverses disciplines. Il fait appel à des concepts de la physique et de la chimie des matériaux, de la physico-chimie des surfaces et des interfaces, et de la mécanique et de la micromécanique des fractures. Différentes approches théoriques de l'adhésion ont été développées [136] ; leur pertinence dépend du système étudié. Parmi ces théories, citons celles de l'ancrage mécanique, de la liaison chimique, de l'adsorption, de la diffusion, des couches interfaciales de faible cohésion,...

Les performances adhésives d'un assemblage sont généralement évaluées par des tests mécaniques destructifs. Ceux-ci appliquent au système étudié une sollicitation qui provoque une fissure se propageant à l'interface : on dit alors qu'on a affaire à une rupture adhésive. Si la rupture se produit dans un des deux constituants de l'assemblage, elle est qualifiée de cohésive.

III-2.2 - Mesure de l'adhérence

Pour quantifier l'adhérence de notre revêtement céramique sur son substrat polymère, nous avons utilisé le test de pelage. Il permet de déterminer l'énergie de séparation des deux constituants à partir de la mesure de la force F nécessaire à la rupture.

Le travail fourni pour détacher une longueur L de revêtement sous un angle α constant (figure 48) est donné par la relation :

$$W = F X = F L (1 - \cos\alpha).$$

Il est égal à l'énergie nécessaire pour séparer les deux surfaces d'aire $A = L \cdot \ell$, ℓ étant la longueur du front de séparation.

Lorsque le pelage est fait avec un angle $\alpha = 180^\circ$, le travail a pour valeur :

$$W = 2 F L,$$

ce qui permet de calculer l'énergie de séparation par unité d'aire interfaciale :

$$w = \frac{W}{A} = \frac{2F}{\ell}.$$

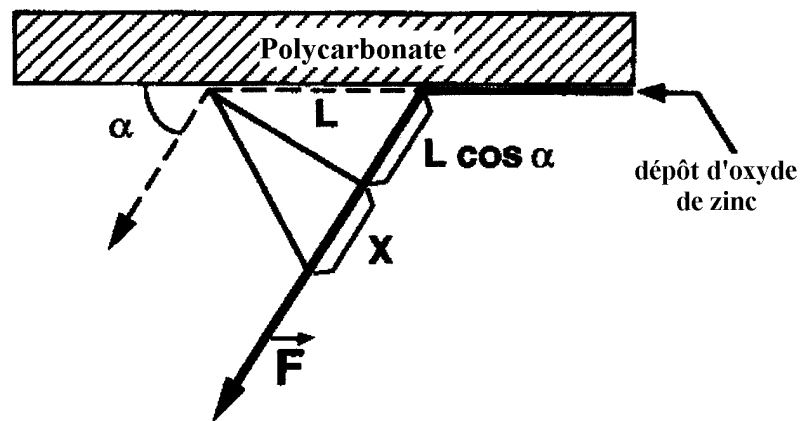


Figure 48. Principe du test de pelage sous un angle α .

III-2.3 - Conditions expérimentales

En raison de la grande fragilité de la céramique et de la déformabilité du polymère, il n'est pas possible d'appliquer directement la force de pelage au revêtement pour séparer le film de son substrat. On doit donc d'abord rigidifier le film de polycarbonate en le collant sur une plaque support en aluminium (épaisseur 2 mm) au moyen d'un adhésif à double faces. Ensuite, on thermocolle sur le dépôt un film de copolymère d'éthylène et d'acide acrylique (EAA) ; cette opération effectuée en appliquant, sur l'échantillon porté à la température 100°C , une pression de 5×10^5 Pa pendant 90 secondes.

Le pelage de l'échantillon ainsi constitué (figure 49) est effectué en tirant ce film EAA sous un angle de 180° avec une vitesse de traction de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. L'opération est réalisée à l'aide d'un appareil de traction équipé d'un capteur de force de 10 daN.

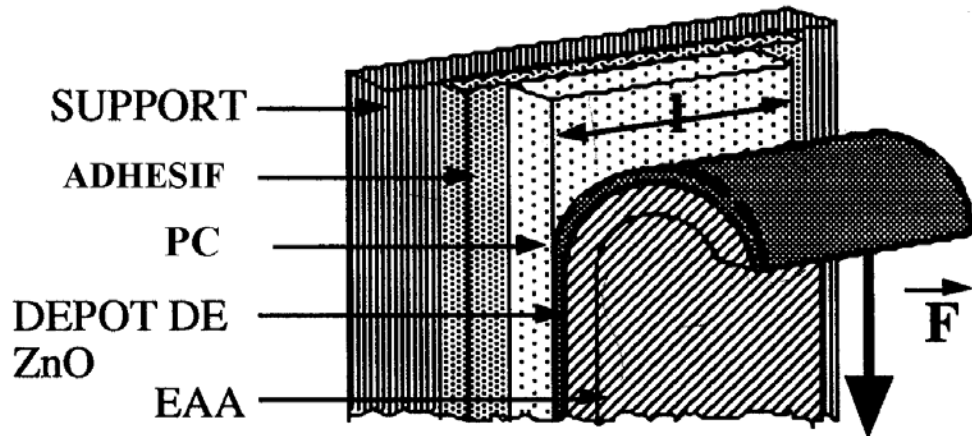


Figure 49. Echantillons utilisé pour le test de pelage à 180°.

III-2.4 - Résultats expérimentaux et interprétation

Pour valider cette mesure d'adhérence, il faut s'assurer que la séparation de l'assemblage a bien lieu entre le film de polycarbonate et le dépôt de ZnO. Les valeurs de l'énergie de pelage obtenues doivent représenter l'adhérence de l'assemblage ZnO/PC (rupture adhésive) et non la résistance à la décohésion de l'un des deux matériaux (rupture cohésive dans la céramique ou le polycarbonate). Pour effectuer cette vérification, après chaque test de pelage, nous avons procédé à l'analyse des deux éléments séparés par spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie. Quand il ne reste pas de trace de ZnO à la surface du film de PC et que le dépôt est totalement collé au film de copolymère EAA, la rupture est bien adhésive et l'énergie obtenue est bien caractéristique de l'adhérence.

L'influence des principaux paramètres de dépôt de ZnO (puissance, pression totale, composition du plasma) sur l'adhérence de ce revêtement sur un film de polycarbonate a été examinée. La figure 50 montre que l'énergie de pelage augmente avec la puissance de pulvérisation. La faible adhésion revêtement/polymère constatée aux faibles puissances est à rapprocher de la faible énergie des atomes de zinc et d'oxygène pulvérisés, celle-ci se traduisant par croissance colonnaire du dépôt. Pour les puissances surfaciques supérieures à $0,51 \text{ W.cm}^{-2}$, l'adhésion est si forte que la rupture devient cohésive.

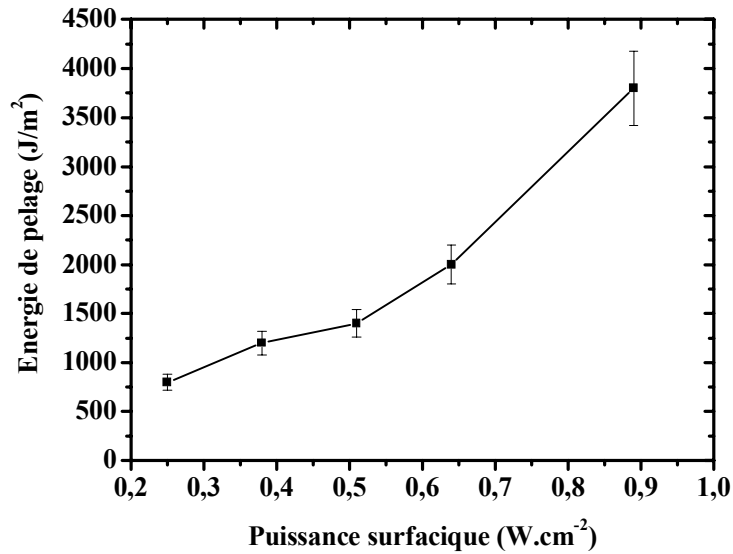


Figure 50. Evolution de l'énergie de pelage en fonction de la puissance surfacique (pression totale : 1 Pa ; plasma Ar- O_2 (5%)).

Lorsqu'on fait varier la pression totale, l'énergie de pelage passe par une valeur maximale pour la pression 1 Pa (figure 51). A cette pression, le dépôt a une microstructure compacte alors que pour les pressions plus élevées, il évolue vers une microstructure colonnaire ouverte et poreuse. L'adhésion est donc la meilleure pour les dépôts compacts réalisés avec une grande énergie cinétique des particules pulvérisées.

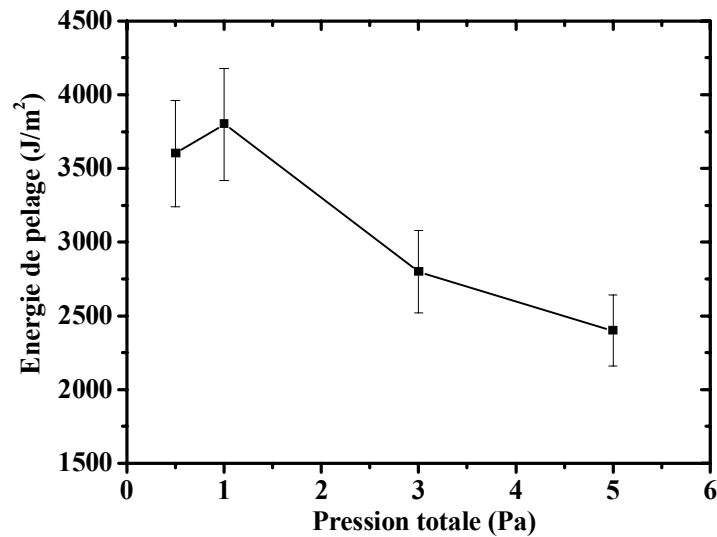


Figure 51. Evolution de l'énergie de pelage en fonction de la pression totale (Puissance surfacique : $0,89 \text{ W.cm}^{-2}$; plasma Ar- O_2 (5%)).

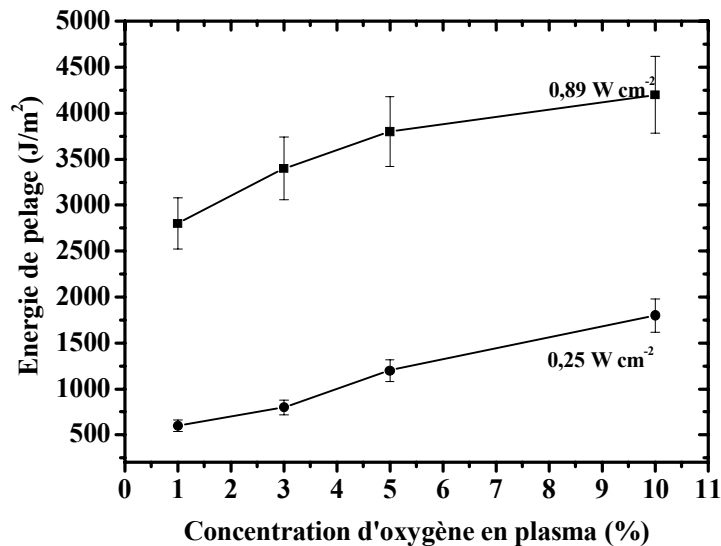


Figure 52. Evolution de l'énergie de pelage en fonction de la concentration d'oxygène en plasma (pression totale : 1 Pa).

La figure 52 montre que pour une puissance donnée l'énergie de pelage augmente légèrement avec la concentration d'oxygène dans le plasma. L'étude précédente a montré que cette augmentation de la concentration d'oxygène améliore la stoechiométrie des dépôts et contribue à la formation de structures plus denses. Aux faibles taux d'oxygène dans le plasma correspond un déficit en oxygène dans l'oxyde de zinc et à une adhérence très mauvaise si de plus la puissance est faible.

On peut donc conclure que l'adhésion n'est mauvaise que pour certaines valeurs des paramètres de dépôts qui ne sont pas habituellement utilisées car elles correspondent à des couches poreuses et non stœchiométriques. Ceci se produit essentiellement lorsque la puissance est faible et la pression élevée.

Pour obtenir des revêtements d'oxyde de zinc bien adhérents sur polycarbonate, il suffit de travailler avec des puissances surfaciques moyennes ($0,89 \text{ W.cm}^{-2}$), une pression totale de 1 Pa et des concentrations en oxygène assez élevées (5%).

Dans ces conditions de dépôt, l'adhérence est trop forte pour être caractérisée par un test mécanique. Il est très important de favoriser au maximum les liaisons entre les deux constituants de l'assemblage ZnO/PC. Or l'adhésion du revêtement dépend non seulement des propriétés de la couche déposée (microstructure, inclusion d'impuretés, contraintes internes) mais aussi des caractéristiques de la zone interfaciale qui sont conditionnées par les propriétés de surface du polycarbonate. Ceci va nous amener à optimiser l'énergie de surface du polymère par un traitement spécifique puis à caractériser la surface traitée par mesures de mouillabilité et par spectrométrie XPS.

III-3 - Traitements de surface du polycarbonate

Comme les polymères présentent une énergie superficielle faible et une réactivité chimique relativement réduite, la mise en oeuvre de leur surface nécessite un traitement ou une activation préalable. Le traitement a pour but d'augmenter l'énergie superficielle, d'éliminer les contaminants de surface et les couches de faible cohésion. Plusieurs méthodes sont employées. Elles font appel aux traitements chimiques, mécaniques, et thermiques (flamme) à l'action de rayonnements UV, X ou γ , au bombardement par faisceau d'électrons ou d'ions et enfin aux traitements par décharge corona et par plasma froid.

L'action d'un plasma froid est bien adaptée pour traiter la surface des polymères car le plasma est une source d'espèces chimiquement actives qui peuvent provoquer des réactions chimiques à la surface du matériau. De plus, ces traitements se font à température ambiante, ce qui exclut les dommages d'ordre thermique. Enfin, on peut les réaliser dans l'enceinte de pulvérisation ce qui limite les contaminations pendant et après le traitement.

La modification de la surface des polymères par traitements plasma se traduit en général par la formation de radicaux et de doubles liaisons, par la fonctionnalisation de la surface et la réticulation ou la dégradation des chaînes. Bien que le choix de la nature du gaz de traitement et des conditions expérimentales puissent favoriser l'un des effets, les autres ne sont jamais totalement absents et devront toujours être pris en compte.

Dans le cadre de notre étude sur le polycarbonate, nous avons examiné les effets de traitements par plasmas froids obtenus à partir de gaz de différentes natures : argon pur, mélange argon-oxygène, dioxyde de carbone, azote, air.

III-4 - Caractérisation par mouillabilité

Les modifications physico-chimiques de la surface du PC résultant d'un traitement plasma peuvent être mises en évidence par la méthode dite de l'adsorption thermodynamique effectuée à partir de mesures de mouillabilité. Nous allons commencer par exposer brièvement le principe de cette méthode avant de présenter nos principaux résultats.

III-4.1 - Energie libre de surface

La théorie thermodynamique considère que les interactions interatomiques et intermoléculaires constituent la base de l'adhésion. Elle est actuellement le modèle le plus utilisé dans l'approche des phénomènes d'adhésion. D'une manière générale, on considère que l'adhésion est assurée à l'échelle moléculaire grâce aux interactions de Van Der Waals

(constituées essentiellement d'interactions dispersives) et aux interactions acido-basiques. C'est le déficit des liaisons et des interactions d'un atome en surface qui constitue la force motrice des phénomènes. L'énergie peut être reliée aux grandeurs thermodynamiques fondamentales telles que la tension et l'énergie libre superficielle.

L'énergie libre de surface γ est définie comme étant le travail réversible W qu'il faut fournir pour augmenter l'aire A d'une surface solide ou liquide d'une quantité égale à l'unité :

$$\gamma = \frac{\partial W}{\partial A}. \quad (1)$$

Dans le cas des liquides, cette énergie est directement mesurable par tensiométrie. Dans le cas des solides, l'absence de mobilité des molécules ne permet pas une mesure directe. On a alors recours à l'étude des interactions interfaciales entre un liquide et un solide.

Dans l'énergie libre de surface du solide γ_s , on distingue une composante dispersive γ_s^D et une composante non dispersive (ou polaire) γ_s^P :

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P. \quad (2)$$

III-4.2 - Principe de la méthode à deux liquides

Plusieurs méthodes développées par Girifalco et Good [137], Zisman [138], Fowkes [139], et Schultz [140] permettent de caractériser l'énergie libre de surface. La mesure de la mouillabilité par la méthode à deux liquides présente l'avantage de s'affranchir de la pression d'étalement. En plus, elle s'applique aussi bien aux solides de faible ou de haute énergie superficielle. Elle fait intervenir la mesure de l'angle de contact d'un liquide L_1 avec la surface du solide S , L_1 et S étant en présence d'un liquide L_2 non miscible avec L_1 . La figure 53 représente le modèle de Young pour un système à deux liquides dans lequel les $\gamma_{i,j}$ sont les énergies interfaciales entre les différentes phase i, j : W (eau), H (hydrocarbure) et S (solide).

Les énergies interfaciales peuvent être calculées par le modèle de Fowkes :

$$\gamma_{SH} = \gamma_s + \gamma_H - 2(\gamma_s^D \times \gamma_H^D)^{1/2} - W_{SH}^P \quad (3)$$

$$\gamma_{SW} = \gamma_s + \gamma_W - 2(\gamma_s^D \times \gamma_W^D)^{1/2} - W_{SW}^P \quad (4)$$

W_{SH}^P et W_{SW}^P représentent les interactions polaires spécifiques entre le solide et les liquides, le terme W_{SH}^P est nul pour un alcane normal apolaire (hydrocarbure).

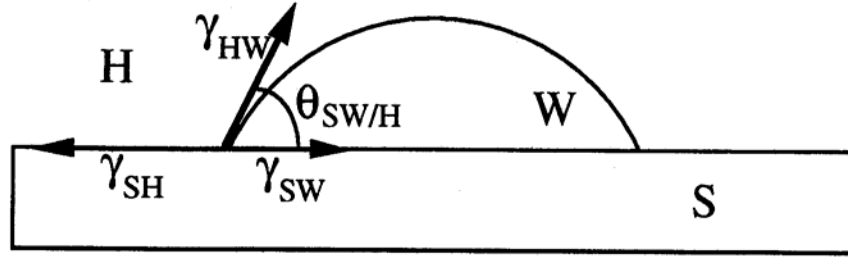


Figure 53. Schéma du dispositif de mesure d'angle de contact S/L avec deux phases liquides.

Pour ce système la relation d'Young s'écrit :

$$\gamma_{SH} = \gamma_{SW} + \gamma_{HW} \cos \theta_{SW/H} \quad (5)$$

En substituant les relations (3) et (4) dans la relation (5), on obtient :

$$\gamma_W + \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta_{SW/H} = 2(\gamma_S^D)^{1/2}[(\gamma_W^D)^{1/2} - (\gamma_H)^{1/2}] + W_{SW}^P \quad (6)$$

Les seules inconnues dans cette équation sont γ_S^D , la composante dispersive de l'énergie superficielle du solide, et W_{SW}^P l'énergie des interactions non dispersives entre le solide et l'eau, représentative de la polarité superficielle du solide. Les autres grandeurs sont soit connues à l'aide de tables, soit mesurables. Si on utilise différents hydrocarbures d'énergie libre de surface connue, cette approche thermodynamique prévoyant la linéarité entre les termes $\gamma_W + \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta_{SW/H}$ et $(\gamma_W^D)^{1/2} - (\gamma_H)^{1/2}$ permet de tracer une droite (figure 55). Cette droite a pour pente $2(\gamma_S^D)^{1/2}$ et pour ordonnée à l'origine W_{SW}^P . La composante dispersive γ_S^D vaut :

$$\gamma_S^D = \frac{(\text{pente})^2}{4},$$

La composante polaire γ_S^P de l'énergie libre de surface du solide peut être calculée à partir de la formule empirique de Owens [141] :

$$\gamma_S^P = \frac{(W_{SW}^P)^2}{4\gamma_W^P}.$$

Les valeurs d'énergie libre de surface des hydrocarbures que nous avons utilisés sont rassemblées dans le tableau 3.

Tableau 3. Grandeurs caractéristiques des hydrocarbures utilisés.

	γ_H (mJ/m ²)	γ_{HW} (mJ/m ²)	$(\gamma_W^D)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_H)^{\frac{1}{2}}$ (mJ ^{1/2} .m ⁻¹)
Heptane	20,3	51	0,142
Octane	21,3	51	0,032
Décane	23,4	51	-0,19
Dodécane	25,4	51	-0,392

III-4.3 - Energie libre de surface du polycarbonate

Pour mesurer un angle de contact, nous introduisons l'échantillon du PC dans une cuve qui contient l'hydrocarbure puis nous déposons une goutte d'eau d'environ 2 μ l à sa surface à l'aide d'une micro-seringue (figure 54).

La courbe qui permet d'accéder aux composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface d'un échantillon du PC est représentée dans la figure 55.

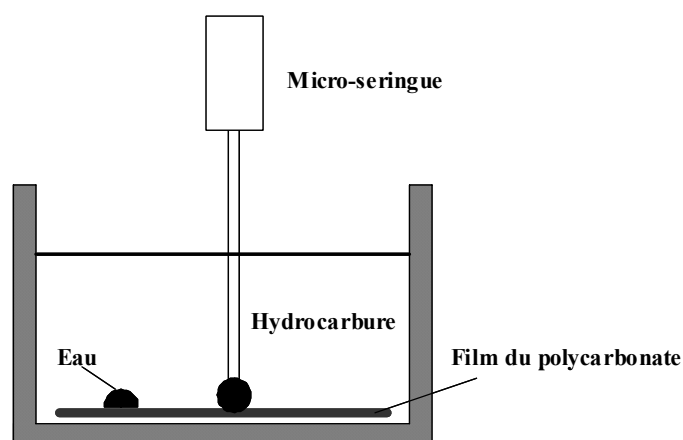


Figure 54. Technique utilisée pour les mesures de mouillabilité à deux phases liquides.

Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

$$\gamma_S^P = 4,0 \text{ mJ.m}^{-2} \quad \text{et} \quad \gamma_S^D = 38,4 \text{ mJ.m}^{-2}$$

ce qui donne pour l'énergie totale de surface :

$$\gamma_S = 42,4 \text{ mJ.m}^{-2}$$

Cette valeur de l'énergie libre de surface du PC est en bon accord avec la littérature [142,143].

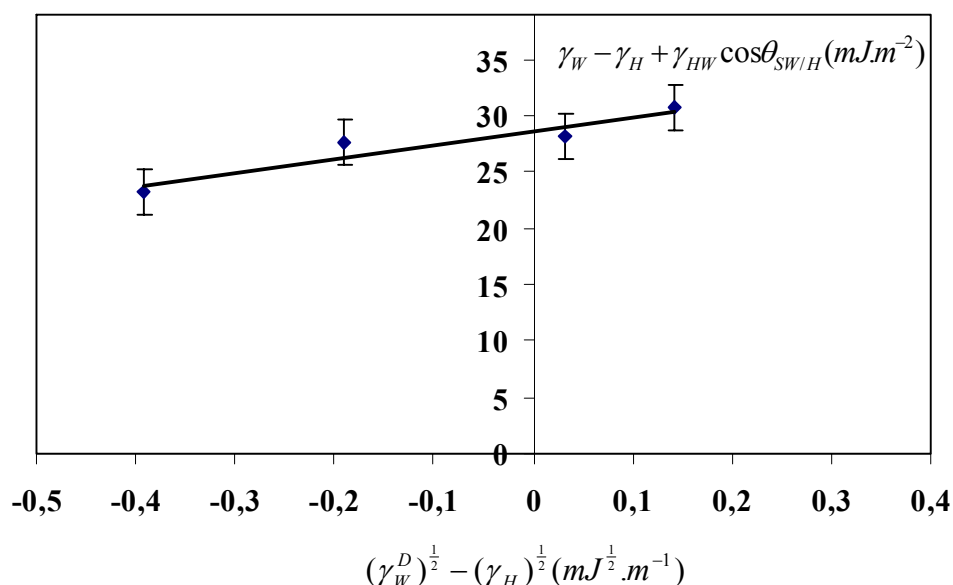


Figure 55. Détermination de l'énergie libre de surface du PC par la méthode à deux phases liquides.

III-4.4 - Energie libre de surface du PC traité par plasma

Pour cela, nous avons caractérisé différents états de surface du PC après l'avoir soumis à différents traitements par plasmas froids. Ces traitements ont été effectués dans l'enceinte de pulvérisation à la pression de 1 Pa après avoir réalisé un vide poussé (pression 10^{-6} Pa de manière à éliminer toute sorte de pollution (gaz résiduel, poussières, ...). Le générateur délivre une puissance radiofréquence qui porte l'ensemble porte-substrat à un potentiel négatif. La puissance utilisée est de 30 W, ce qui correspond à une puissance surfacique d'environ $5 \times 10^{-2} \text{ W.cm}^{-2}$. Les échantillons traités sont immédiatement sortis de l'enceinte et caractérisés par mouillabilité.

Nous avons effectué des traitements par plasma à partir d'un gaz inerte (argon), de gaz oxygénés (mélange argon-oxygène, dioxyde de carbone), air et d'azote.

L'évolution des composantes polaires γ_s^p , dispersives γ_s^d et de l'énergie libre de surface du polycarbonate en fonction du temps de traitement pour trois de ces gaz est reportée dans la figure 56. On constate que la composante polaire γ_s^p augmente rapidement dans les 10 premières secondes du traitement et qu'ensuite son évolution est très faible. La composante dispersive γ_s^d augmente de manière appréciable seulement pendant les 5 premières secondes

de traitement par plasma. C'est le traitement effectué en utilisant le CO_2 comme gaz plasmagène qui conduit à des valeurs de l'énergie de surface et de sa composante polaire les plus élevées.

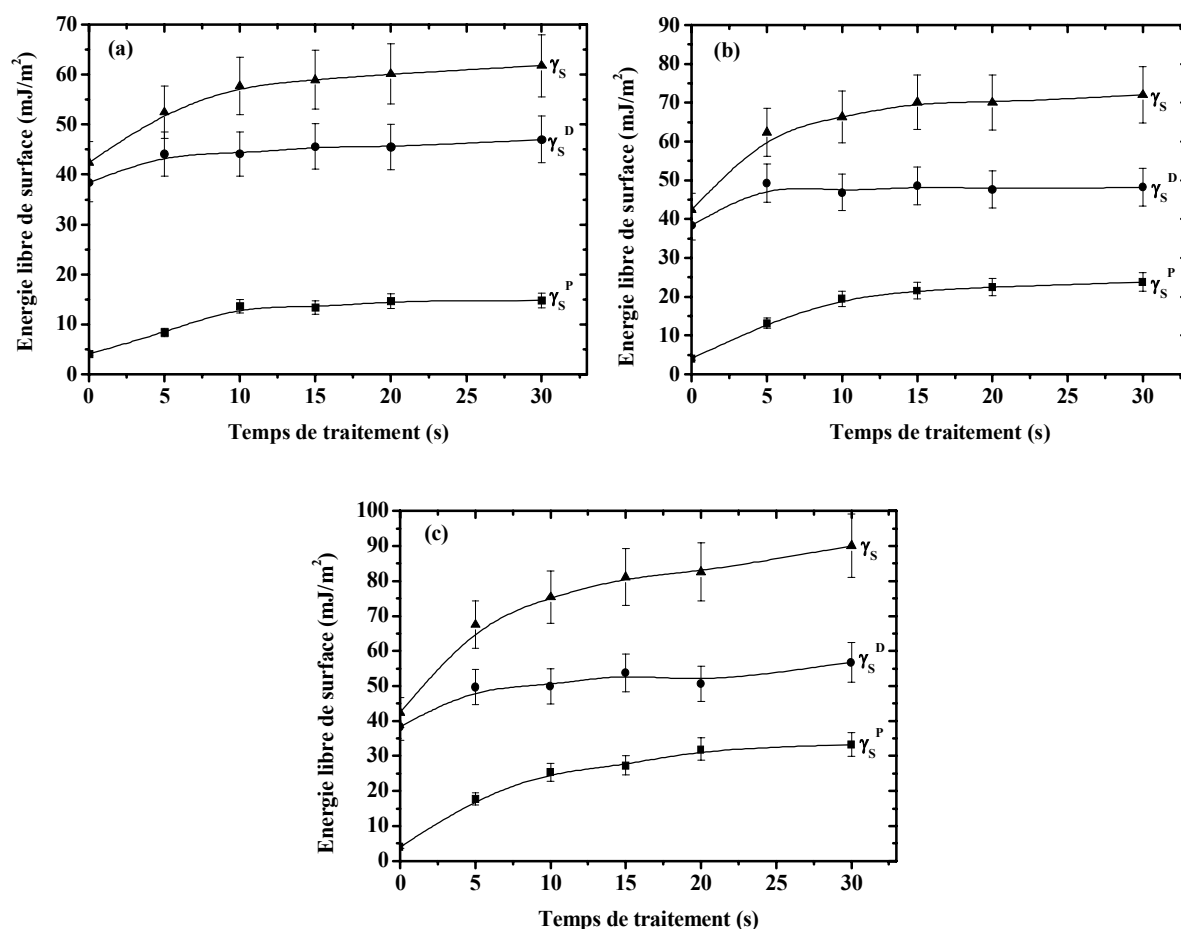


Figure 56. L'évolution de γ_s , γ_s^P et γ_s^D en fonction du temps de traitement pour différents plasmas : (a) argon pur; (b) azote pur et (c) dioxyde de carbone.

Pour examiner l'effet d'une action du plasma prolongée, nous avons réalisé des traitements d'une durée allant jusqu'à 300 secondes (figure 57). On peut considérer que la composante polaire de l'énergie de surface atteint un palier après 20 secondes de traitement et qu'elle conserve cette valeur même après 300 secondes. La forte augmentation de cette composante pendant les premières secondes de traitement traduit l'apparition de groupements polaires à la surface du PC donc à une fonctionnalisation. La saturation qui se produit lorsque le traitement est prolongé doit traduire une compétition entre la fonctionnalisation et une dégradation de la surface.

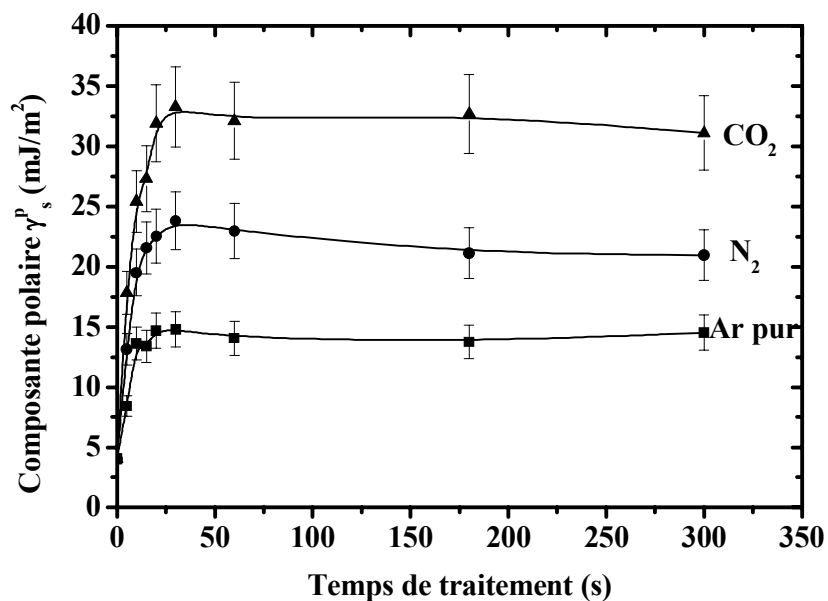


Figure 57. Influence sur γ_s^p d'un traitement plasma prolongé pour différents gaz.

Les effets maximums des divers traitements plasmas sur l'énergie de surface du polycarbonate sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4. Valeur de l'énergie de surface du polycarbonate et de ses composantes après 30 s de traitement plasma par différents gaz.

Traitement plasma	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^D (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)
aucun (PC référence)	4,04	38,37	42,41
Ar-O ₂ (5%)	27,22	48,09	75,31
Ar-O ₂ (10%)	28,83	49,21	78,04
Ar-O ₂ (20%)	29,03	49,21	78,24
air	26,84	51,98	78,82
CO ₂	33,26	56,78	90,04
Ar	14,8	46,99	61,79
N ₂	23,80	48,23	72,03

On constate que tous les traitements augmentent l'énergie de surface du PC, mais que les plasmas oxygénés sont les plus efficaces, le meilleur étant celui utilisant le dioxyde de carbone. Cette activation de la surface est due à une fonctionnalisation de la surface du PC. La spectroscopie XPS doit nous permettre d'en préciser la nature.

III-5 - Analyse par spectroscopie XPS

III-5.1 - Généralités

III-5.1.1 - Principe

La spectroscopie de photoélectrons X, ou XPS, est une méthode de caractérisation qui consiste à analyser en énergie cinétique les électrons émis par un échantillon, sous l'effet de l'irradiation par un faisceau monoénergétique de photons X. Si E_l est l'énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, cette énergie de liaison est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie :

$$E_l = h\nu - E_{\text{cin}},$$

où $h\nu$ est l'énergie excitatrice fixée et E_{cin} l'énergie cinétique mesurée. Le principe de cette émission de photoélectrons est schématisé dans la figure 58.

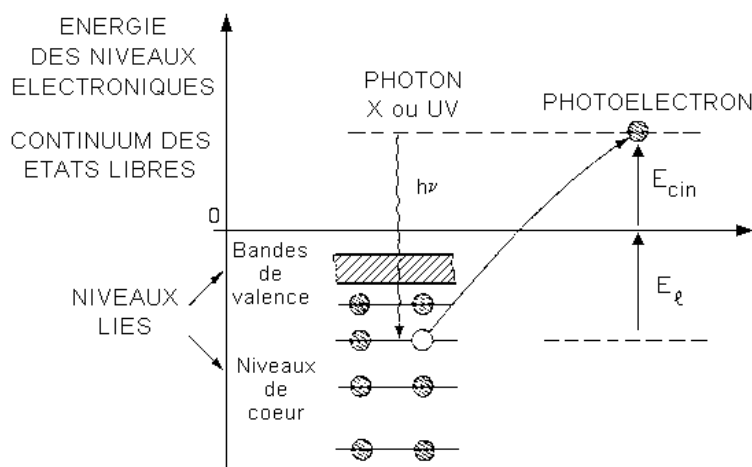


Figure 58. Principe de la spectroscopie de photoélectrons.

Tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ peut être extrait, ce qui permet d'accéder au diagramme des énergies électroniques. Le spectre des énergies de liaison des électrons de cœur est spécifique d'un atome, ce qui conduit à son identification et à son dosage dans un composé donné.

Le déplacement chimique des niveaux de cœur (de l'ordre de l'électronvolt) d'un atome dépend de son environnement chimique, ce qui renseigne sur son "état chimique" dans le matériau analysé. Par ailleurs le libre parcours moyen des électrons dans la matière étant faible, la profondeur analysée peut varier de quelques dixièmes à quelques nanomètres.

III-5.1.2 - Sources de rayonnement

Pour être idéale, une source devrait émettre un rayonnement parfaitement monochromatique. En pratique, comme il ne faut pas que la largeur de la raie à mi-hauteur (FWHM) dépasse 1 eV, on utilise les raies Mg K α ($E_1 = 1253,6$ eV ; FWHM = 0,75 eV) et Al K α ($E_1 = 1486,6$ eV ; FWHM = 0,9 eV). Pour améliorer la résolution et éliminer la contribution gênante des raies satellites, il est possible de monochromatiser la source de photons X. Cela permet d'atteindre une résolution de l'ordre de 0,2-0,3 eV mais se traduit par la division de l'intensité par un facteur de l'ordre de 10.

Des précautions particulières doivent être prises pour l'analyse des polymères. Comme ce sont des matériaux fragiles, il ne faut pas que le rayonnement provoque une dégradation de la surface. De plus, comme ce sont des isolants, il faut compenser la charge de surface résultant du départ des photoélectrons.

III-5.1.3 - Exploitation des spectres

Le spectre XPS, c'est-à-dire les pics qui apparaissent en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons, reflète directement la structure électronique des atomes. L'intensité relative des pics est liée à la section efficace de photoionisation caractéristique de l'orbitale atomique. La forme d'un pic photoélectrique peut être décrite par le produit de convolution d'une fonction représentant la raie naturelle (lorentzienne) par la fonction représentant la contribution de l'appareillage (gaussienne).

La décomposition d'un pic en plusieurs composantes consiste à représenter le spectre expérimental par une fonction théorique, somme de plusieurs composantes décrites par des fonctions analytiques ou expérimentales. Chaque composante est caractérisée par plusieurs paramètres : position, largeur, intensité... Cependant, il faut souligner que plusieurs hypothèses différentes sur les composantes peuvent conduire à un bon ajustement. Les résultats doivent donc être analysés de façon critique en examinant la validité physique de certains paramètres comme la largeur des pics.

III.5.1.4 - Conditions expérimentales

Après leur élaboration, les échantillons sont stockés dans des boîtes étanches en présence de desséchant.

Les analyses XPS ont été réalisées par le Dr Eric Bêche à l'Institut de Sciences et de Génie des Matériaux et Procédés (IMP) du CNRS (UPR 8521) situé à Odeillo. Elles ont été

effectuées à l'aide d'un appareillage SIA 200 RIBER CAMECA UHV en utilisant comme source d'excitation X la raie Mg K α non monochromatisée. Dans ce dispositif, les énergies cinétiques des photoélectrons sont mesurées par un spectromètre à deux étages RIBER CAMECA MAC 2. La résolution de l'analyseur est fixée à 1 eV. Les spectres de photoélectrons et d'électrons Auger, collectés en XPS sont enregistrés en mode direct N(E_{cin}).

La soustraction du fond continu des spectres a été faite par la méthode de Shirley. Pour le calibrage de l'énergie de liaison, on a utilisé :

- le niveau de Fermi, zéro de la bande de valence,
- le pic O2s détecté à 25 eV en énergie de liaison,
- le pic de photoélectrons C1s de contamination détecté à 285 eV en énergie de liaison, sans effet de charge.

L'ajustement des spectres expérimentaux a été réalisé à partir de composantes de forme gaussienne. Les compositions atomiques ont été calculées en utilisant les coefficients de Scofield corrigés par la fonction de transmission de l'analyseur.

III-5.2 - Analyse XPS du PC non traité

III-5.2.1 - Remarques générales

Les différents états de liaison des atomes constituant le motif du polycarbonate sont précisés dans la figure 59.

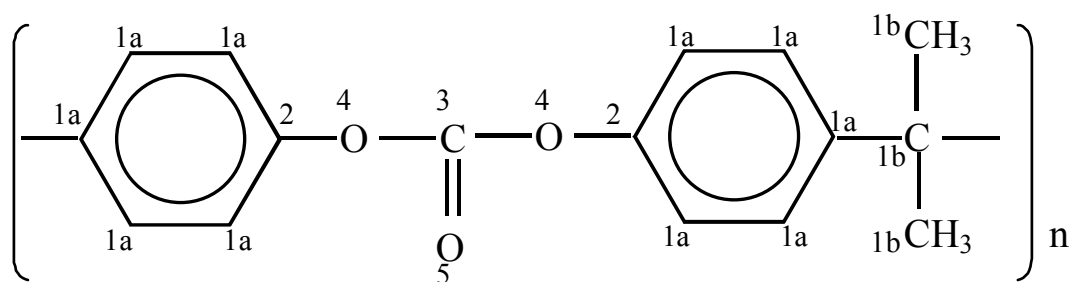


Figure 59. Identification des différentes énergies de liaison dans le polycarbonate.

Des valeurs des énergies de liaison correspondantes ont été données par plusieurs auteurs [144,145]. Par exemple, on trouve pour le niveau C1s du carbone :

- C aromatique (1a) : 284,5 eV;
- C-C et CH aliphatique (1b) : 285 eV;
- C-O aromatique (2) : 286,26 eV;

- -O-(C=O)-O- (3) : 290,44 eV ;

et pour le niveau O1s de l'oxygène :

- O-C (4) : 533,95 eV;
- O=C (5) : 532,35 eV.

Le pic C1s majoritaire contient les contributions (1a) et (1b) qu'il est difficile de distinguer en raison de leur très faible écart énergétique (0,5 eV). Nous les avons considérées globalement comme il est souvent fait dans la littérature [146]. Ce choix peut légèrement modifier les valeurs absolues des autres composantes mais il n'affecte pas notre interprétation car elle s'appuie sur les décalages entre les composantes et leur évolution résultant des traitements de surface du polymère et du dépôt de ZnO.

III-5.2.2 - Echantillons étudiés

Notre analyse du polycarbonate vierge a porté sur trois échantillons différents dénommés G1, G2 et T3. Comme les feuilles de PC d'origine Goodfellow sont protégées sur chaque face par un film de polyéthylène, l'échantillon G1 a été obtenu tout simplement en enlevant les films protecteurs avant l'introduction dans la chambre d'analyse. Pour les polymères non protégées, il est nécessaire de faire un nettoyage pour éliminer les contaminations de surface. Des expériences préalables, nous ont montré que certains solvants ne convenaient pas. En particulier, après un nettoyage à l'alcool éthylique, les proportions des composantes C-O sont nettement supérieures aux valeurs théoriques. Nous avons utilisé l'alcool isopropylique (produit conseillé par Goodfellow) en opérant dans un laveur à ultrasons pendant 10 minutes. Ceci a été en particulier le mode opératoire pour l'échantillon G2 d'origine Goodfellow et l'échantillon T3 d'origine Technifilm.

III-5.2.3 - Résultats et discussion

Les figures 60 et 61 montrent les spectres des pics C1s et O1s et leurs décompositions pour l'échantillon G2. Les résultats de la décomposition pour les trois échantillons sont rassemblés dans le tableau 5. Le pic C1s a les trois composantes dont la nature a été précisé précédemment et une composante notée Sat qui correspond aux satellites de shake-up (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) associés aux entités aromatiques. Les caractéristiques de cette composante et sa proportion par rapport au pic carbone sont indiquées entre parenthèses dans le tableau 5. Pour faciliter la comparaison des autres composantes entre elles, il n'est tenu compte de l'intensité de la composante Sat dans le calcul des proportions figurant dans le tableau 5.

Les composantes C1s et O1s des échantillons G1 et G2 ont des intensités relatives très proches des valeurs théoriques. Ceci montre que les feuilles de polycarbonate de cette origine sont convenables pour des mesures XPS et que leur nettoyage a peu d'influence visible sur la composition de leur surface. Ceci ne veut pas obligatoirement dire que le nettoyage n'a pas d'effet sur l'état de la surface avant dépôt. Quant à l'échantillon d'origine Technifilm, il présente des écarts par rapport aux valeurs théoriques, en particulier pour sa composante C=O. Nous pensons que cette différence est due à sa rugosité de surface.

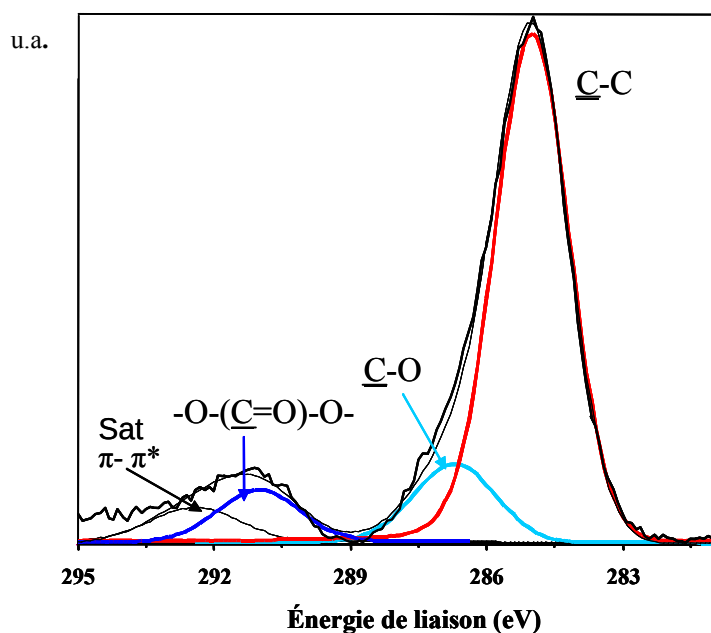


Figure 60. Décomposition du pic C1s du polycarbonate de référence (échantillon G2).

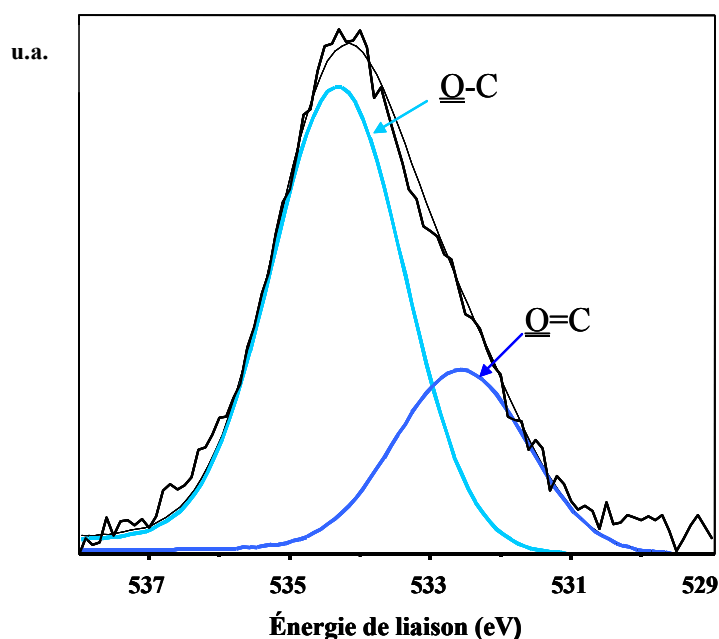


Figure 61. Décomposition du pic O1s du polycarbonate de référence (échantillon G2).

Tableau 5. Intensités relatives des composantes des pics C1s et O1s du polycarbonate pour les échantillons G1 (Goodfellow non nettoyé), G2 (Goodfellow nettoyé à l'isopropanol), T3 (Technifilm nettoyé à l'isopropanol).

C1s	Paramètres d'ajustement		Théorie (%)	G1 (%)	G2 (%)	T3 (%)
	E ₁ (eV)	FWHM (eV)				
<u>C</u> -C, C-H	285,0	1,9	81,25	79,8	80,0	71,3
<u>C</u> -O	286,6	2,0	12,50	13,8	12,3	16,3
O(<u>C</u> =O)O	291,0	2,1	6,25	6,4	7,7	12,4
<u>Sat</u>	(293,3)	(2,3)		(1,8)	(3,0)	(3,0)

O1s	Paramètres d'ajustement		Théorie (%)	G1 (%)	G2 (%)	T3 (%)
	E ₁ (eV)	FWHM (eV)				
<u>O</u> -C	534,2	2,1	67	68,6	69	68,1
<u>O</u> =C	532,6	2,2	33	31,4	31	31,9

La composition des échantillons calculée à partir des mesures XPS est donnée dans le tableau 6. On constate que la valeur de la concentration en oxygène est légèrement plus faible que la valeur théorique. Néanmoins les valeurs trouvées peuvent servir de référence pour examiner les modifications résultant d'un traitement de surface.

Tableau 6. Analyse élémentaire par XPS des échantillons de polycarbonate

Concentration	Théorie (%)	G1 (%)	G2 (%)	T3 (%)
C	82,4	84,4	88,1	87,3
O	17,6	15,6	11,9	12,7

La caractérisation par XPS des traitements plasma et de l'interface PC/ZnO a été réalisée sur des films de polycarbonate d'origine Goodfellow nettoyés à l'isopropanol. La position des composantes des pics de photoélectrons et leurs largeurs à mi-hauteur étant déterminées à 0,1 eV près, les écarts plus importants seront considérés comme dus à des modifications de surface.

III-5.3 - Analyse XPS du PC traité

Pour caractériser par XPS les traitements du polycarbonate, nous avons étudié l'action de plasmas froids obtenus à partir du gaz neutre, l'argon, et deux gaz oxygénés : le mélange argon-oxygène contenant 5 % d'oxygène et le dioxyde de carbone. Pour chacun des plasmas, nous avons appliqué le traitement pendant un temps très court : 10 secondes. Nous avons aussi examiné l'influence de la durée de traitement en faisant agir le plasma à base de CO₂ pendant un temps plus long : 30 secondes.

Les figures 62 et 63 présentent respectivement les pics C1s et O1s et leurs composantes pour le polycarbonate ayant subi un traitement par un plasma CO₂ pendant 10 secondes. Pour les quatre traitements réalisés, les caractéristiques des composantes des pics obtenues par ajustement sont rassemblées dans le tableau 7. Les décompositions qui ont conduit à ces valeurs ont été faites en conservant, pour chaque composante, la même énergie de liaison et la même largeur à mi-hauteur que celle de l'échantillon de référence.

Sur le pic C1s dont les composantes sont bien séparées, on note des modifications importantes. C'est d'abord l'augmentation de la composante C-O et l'apparition d'une composante située à 288,6 eV. Cette nouvelle composante est située entre les composantes carbone-oxygène du polymère vierge. Son énergie de liaison correspond à celle des liaisons carbonyle libre. Les modifications du pic C1s sont les plus importantes pour le traitement par CO₂. L'allongement du temps de traitement produit leur diminution. Les modifications signalées sont accompagnées par la diminution de la composante due aux liaisons C-C et C-H et par la disparition de la composante de shake up. Ceci montre qu'il doit y avoir à la fois scission de chaînes carbonées et ouverture de cycles aromatiques.

Le pic O1s traduit aussi l'existence de modifications structurales de la surface. Cependant bien qu'il soit sensible aux modifications, sa décomposition reste complexe car la composante supplémentaire mise en évidence dans le pic C1s n'est pas séparable de celles qui sont caractéristiques du polycarbonate vierge. La modification du pic O1s se traduit essentiellement par l'augmentation de la composante O=C par rapport à la composante O-C.

Les résultats de l'analyse en composition présentés dans le tableau 8 montrent bien que lors de tous les traitements, et plus particulièrement pour le traitement par le plasma CO₂, la concentration en oxygène à la surface de l'échantillon augmente.

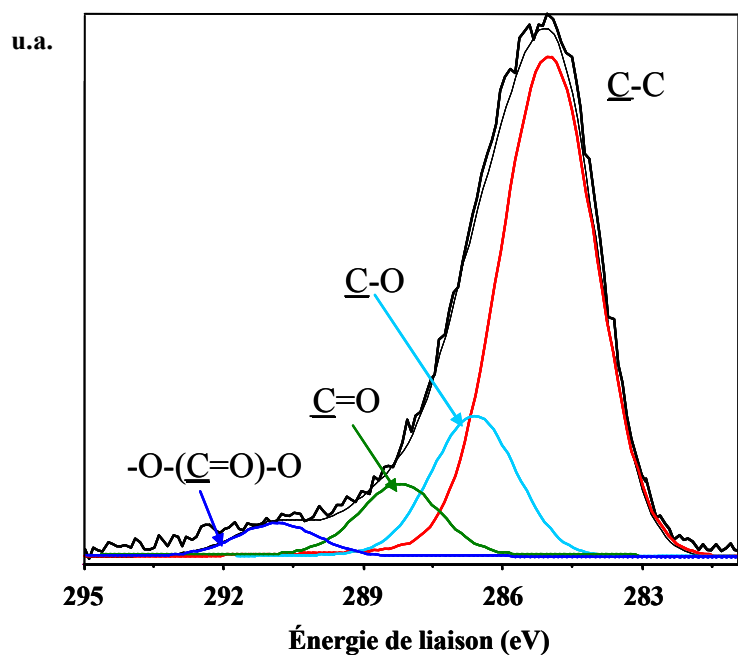


Figure 62. Décomposition du pic $C1s$ du polycarbonate traité par un plasma CO_2 pendant 10 s.

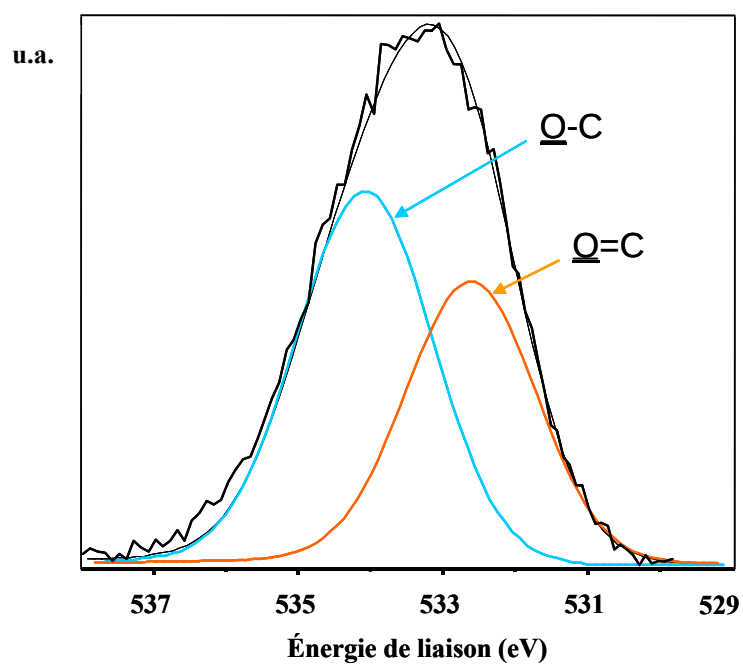


Figure 63. Décomposition du pic $O1s$ du polycarbonate traité par un plasma CO_2 pendant 10 s.

Tableau 7. Intensités relatives des composantes des pics C1s et O1s du polycarbonate après traitements de surface par plasma froid en atmosphère d'argon, de mélange Ar-O₂ (5%) et de CO₂ (deux temps de traitement : 10 s et 30s).

C1s	Référence			Ajustements		Traitements			
	E _i (eV)	FWHM (eV)	(%)	E _i (eV)	FWHM (eV)	Ar (%)	Ar-O ₂ (5%) (%)	CO ₂ (10s) (%)	CO ₂ (30s) (%)
<u>C</u> -C	285,0	2,1	80,0	285,0	2,1	77,1	76,8	67,3	72,4
<u>C</u> -O	286,6	2,1	12,5	286,6	2,1	16,8	16,9	19,4	18,3
C=O				288,6	2,2	2,1	2,3	10,1	6,1
O(C=O)O	291,0	2,2	7,7	290,9	2,2	3,9	4,0	3,2	3,2

O1s	Référence			Ajustements		Traitements			
	E _i (eV)	FWHM (eV)	(%)	E _i (eV)	FWHM (eV)	Ar (%)	Ar-O ₂ (5%) (%)	CO ₂ (10s) (%)	CO ₂ (30s) (%)
<u>O</u> -C	534,2	2,2	67	534,2	2,2	59,9	60,1	57,2	48,8
<u>O</u> =C	532,6	2,3	33	532,6	2,3	40,1	39,9	42,8	51,2

Tableau 8. Analyse élémentaire par XPS des échantillons de polycarbonate ayant subi un traitement plasma.

Concentration	Référence (%)	Tr. Ar (%)	Tr. Ar-O ₂ (5%) (%)	Tr. CO ₂ (10s) (%)	Tr. CO ₂ (30s) (%)
C	88,1	82,4	80,1	77,8	77,9
O	11,9	17,6	19,9	22,2	22,1

L'analyse XPS vient d'abord confirmer que les traitements par plasma produisent une importante modification de la surface du polycarbonate. De plus, elle montre qu'il s'agit d'une fonctionnalisation de la surface. Celle-ci provient de la rupture de chaînes et l'ouverture de cycles aromatiques, permettant ainsi la fixation d'oxygène supplémentaire. Le traitement par un plasma de CO₂ de courte durée produit l'effet le plus important. Non seulement l'allongement de la durée de traitement ne permet pas d'obtenir une fonctionnalisation supplémentaire mais il la diminue.

III-5.4 - Caractérisation de l'interface PC/ZnO par XPS

Les photoélectrons ayant un libre parcours moyen de l'ordre du nanomètre, il faut des dépôts de très faible épaisseur pour avoir accès à une information sur l'interface d'un assemblage ZnO/PC. En faisant varier l'épaisseur du revêtement, il est possible de faire varier la proportion entre les photoélectrons issus de l'interface et ceux produits dans le polymère et le revêtement. On peut ainsi donner plus ou moins d'importance à l'interface dans le spectre enregistré. Dans ce but, nous avons réalisé des échantillons de différentes épaisseurs de revêtement en utilisant comme substrat des films de polycarbonate nettoyés à l'isopropanol et traités par un plasma CO₂ pendant 10 secondes.

Les figures 64, 65 et 66 présentent respectivement les pics C1s, O1s et Zn2p_{3/2} pour un échantillon dont l'épaisseur de ZnO est de l'ordre de 1 nm. On constate que le pic C1s (figure 64) est modifié par rapport au pic du polycarbonate non traité (figure 60) et du polycarbonate traité par un plasma de CO₂ (figure 62), ce dernier devant en principe servir de référence pour la comparaison. A ce propos, il faut souligner que comme le dépôt est fait directement après le traitement plasma l'état de l'interface ne doit plus évoluer, alors que, comme la surface de l'échantillon non revêtu passe à l'air avant d'être introduite dans la chambre d'analyse XPS, on ne peut pas affirmer que l'on a maintenu l'état de la surface traitée. Le pic O1s est fortement modifié car il fait intervenir en plus les liaisons oxygène dans ZnO.

Les caractéristiques des composantes des pics C1s et O1s sont regroupées dans le tableau 9. Pour le pic C1s, on constate qu'il y a une diminution de composante C-O et une légère augmentation de la composante située à 288,6 eV. Ce résultat est confirmé par une variation des composantes du pic O1s : la composante O-C diminue au profit de la composante O=C. Comme la montre l'augmentation de l'épaisseur de dépôt, cet effet est d'autant plus visible que l'interface a une importance plus grande dans la zone de polymère analysé. Le pic O1s total s'élargit et on voit aussi émerger, à faible énergie de liaison, une composante ayant pour origine les liaisons oxygène dans ZnO.

Le pic des photoélectrons Zn2p_{3/2} situé à 1022,6 eV est caractéristique des liaisons ZnO dans lesquelles le zinc est engagé (tableau 10). La forme de ce pic ne varie pas de manière significative avec l'épaisseur de ZnO.

Le tableau 11 montre la variation de la proportion des éléments (C, O, Zn) présents dans la zone d'analyse XPS lorsque l'épaisseur du revêtement augmente. La proportion du zinc et celle de l'oxygène augmentent. La proportion de carbone diminue lors que le substrat polymère s'éloigne de la surface libre de l'échantillon. Il faut noter que la variation de

l'intensité du pic O1s est le résultat de deux variations en sens contraire : l'augmentation des photoélectrons créés dans ZnO et la diminution de ceux issus du polycarbonate.

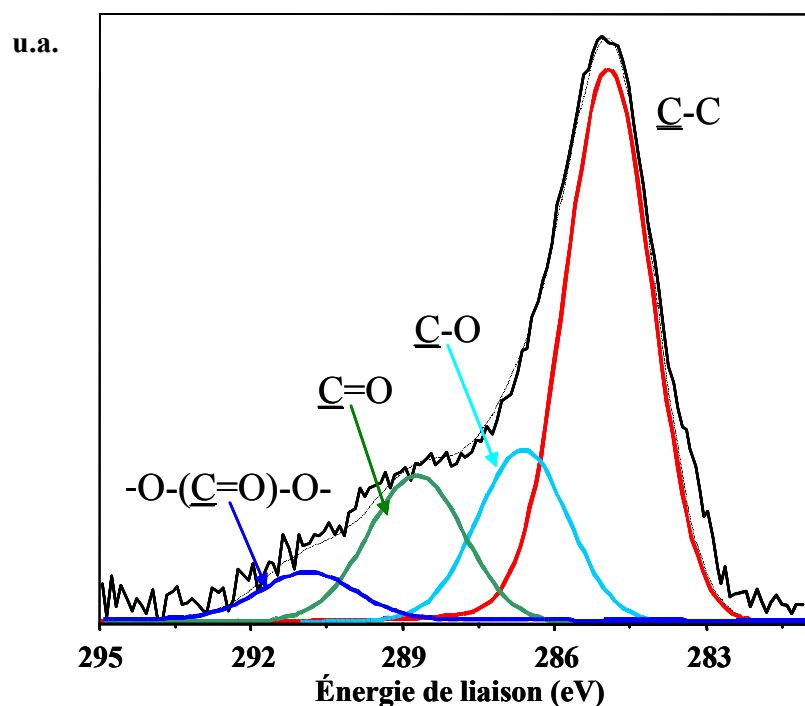


Figure 64. Décomposition du pic Cls du polycarbonate recouvert d'un dépôt de ZnO d'épaisseur 1 nm.

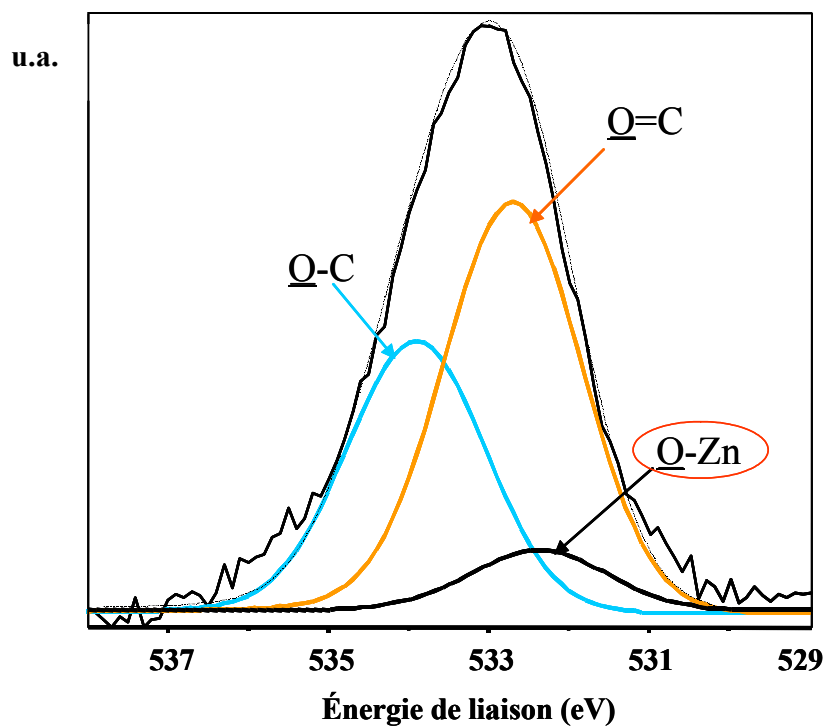


Figure 65. Décomposition du pic O1s du polycarbonate recouvert d'un dépôt de ZnO d'épaisseur 1 nm.

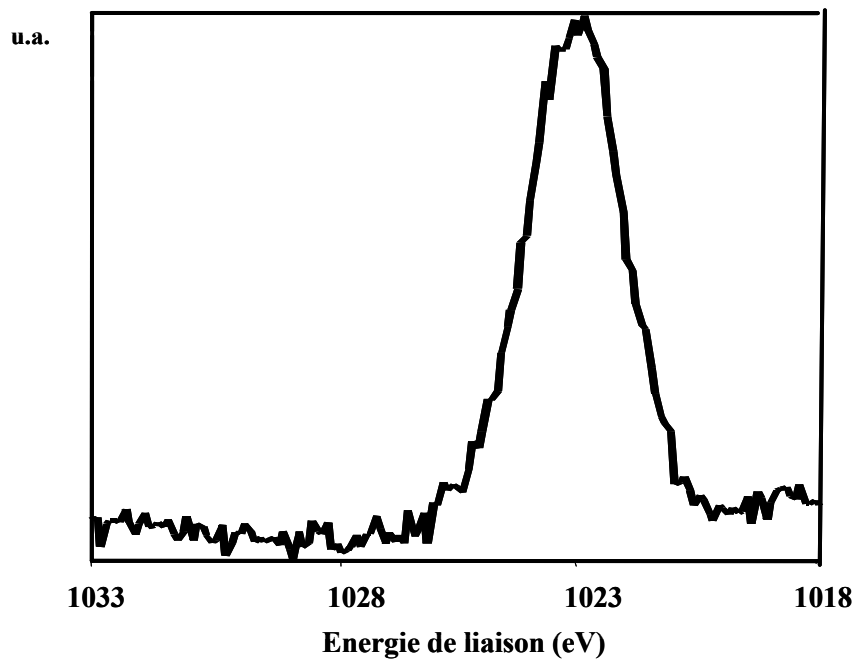


Figure 66. Pic $Zn2p_{3/2}$ d'un dépôt de ZnO d'épaisseur 1 nm réalisé sur polycarbonate

Tableau 9. Intensités relatives des composantes des pics C1s et O1s pour des assemblages PC/ZnO avec des revêtements ZnO de différentes épaisseurs.

C1s	Référence			Ajustements		ZnO	
	E_l (eV)	FWHM (eV)	(%)	E_l (eV)	FWHM (eV)	0,5 nm (%)	1 nm (%)
$\underline{C}-C$	285,0	2,1	67,3	285,0	2,1	72,2	73,3
$\underline{C}-O$	286,6	2,1	19,4	286,6	2,1	14,1	14,0
$\underline{C}=O$	288,6	2,2	10,1	288,6	2,2	10,8	11,2
$O(C=O)O$	291,0	2,2	3,2	290,9	2,2	2,9	1,8

O1s	Référence			Ajustements		ZnO	
	E_l (eV)	FWHM (eV)	(%)	E_l (eV)	FWHM (eV)	0,5nm (%)	1 nm (%)
$\underline{O}-C$	534,2	2,2	57,2	533,5	2,2	51,7	30,5
$\underline{O}=C$	532,6	2,3	42,8	532,4	2,2	48,3	58,3
O-Zn				531,3	2,2		11,2

Tableau 10. Caractéristiques du pic Zn2p des échantillons ZnO/PC

ZnO	0,5 nm	1 nm
Zn2p _{3/2} (eV)	1022,6	1022,5
FWHM (eV)	2,6	2,2

Tableau 11. Analyse élémentaire par XPS des échantillons ZnO/PC.

Concentration	PC (%)	PC/ZnO (0.5 nm) (%)	PC/ZnO (1 nm) (%)
C	88,1	70,8	63,5
O	11,9	26,4	32,3
Zn		2,8	4,2

Les caractérisations de l'interface PC/ZnO précédentes suggèrent qu'il pourrait y avoir des liaisons chimiques entre les deux matériaux en présence, celles-ci apparaissant avec une énergie voisine de 288,6 eV dans le pic C1s. Cependant le nombre restreint d'échantillons analysés actuellement est insuffisant pour étayer une telle hypothèse. En conséquence, nous avons réalisé une série d'échantillons plus étendue qui est en cours d'étude.

III-6 - Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre avait pour objectif l'optimisation de l'adhérence des revêtements de ZnO destinés à la photoprotection du polycarbonate. Le test de pelage s'est révélé insuffisant pour pouvoir caractériser une adhérence élevée. Les mesures de mouillabilité et l'analyse XPS nous ont montré qu'un traitement par un plasma froid oxygéné produisait une fonctionnalisation de la surface du polycarbonate. Un tel effet crée donc les conditions favorables pour l'établissement de liaisons chimiques entre les deux matériaux en présence et favorise donc l'adhérence.

Nous allons maintenant la possibilité d'étudier la photostabilisation du polycarbonate par un revêtement de ZnO.

CHAPITRE IV :
Etude de la photoprotection du
polycarbonate

Après avoir fait le point sur le comportement photochimique du polycarbonate et rappelé les techniques expérimentales, nous présentons une étude analytique de la photooxydation du PC s'appuyant sur l'analyse des modifications des spectres IR et UV-visible. L'influence de l'épaisseur et des conditions de pulvérisation sur la photoprotection du PC par un revêtement de ZnO a été suivie. Nous examinons aussi l'incorporation de couches supplémentaires d'alumine et le comportement mécanique des revêtements. L'étude de la thermooxydation des échantillons a également été effectuée.

IV-1 - Comportement photochimique du polycarbonate

IV-1.1- Mécanismes réactionnels de photodégradation du polycarbonate

L'évolution photochimique de polycarbonate a fait l'objet de nombreux travaux. En effet, sous l'action cumulée de contraintes extérieures que sont essentiellement le rayonnement UV et l'oxygène atmosphérique, le polycarbonate subit une perte de sa résistance à l'impact, de sa rigidité et de sa transparence. Les phénomènes responsables de ces évolutions sont localisés à la surface du polymère, ce qui réduit l'efficacité d'une stabilisation anti-UV réalisée dans la masse du matériau.

Le mécanisme de photodégradation du PC est complexe, comme celui de tous les polymères aromatiques, du fait des différentes voies réactionnelles qui peuvent être mises en jeu au cours du processus de photodégradation en milieu oxygéné. En effet le mécanisme d'évolution photochimique peut impliquer à la fois des réactions de photolyse directe, qui interviennent en absence et en présence d'oxygène, et des réactions photooxydatives. L'évolution photochimique du PC s'interprète essentiellement en terme de double réarrangement de photo-Fries impliquant la liaison carbonate, d'oxydation photo-induite du groupe isopropylidène ainsi que d'oxydation des noyaux aromatiques [147,2].

IV-1.1.1 - Photolyse du PC à courte longueur d'onde (254 nm)

Sous irradiation en absence d'oxygène à courte longueur d'onde et par exemple à 254 nm, longueur d'onde totalement absorbée par les groupes chromophores "carbonate aromatique" (il s'agit de la transition $\pi-\pi^*$ du carbonyle dans la structure diphenylcarbonate [148], qui donne lieu à une bande d'absorption centrée à 264 nm), la photo-excitation directe du PC est susceptible d'intervenir.

Le mécanisme de photolyse directe mis en jeu est schématisé sur la figure 67. L'absorption de la lumière incidente entraîne la dissociation directe de la molécule excitée et l'apparition de macroradicaux phénoxy et acyle. Les radicaux restent maintenus proches l'un de l'autre jusqu'à leur recombinaison en "cage" suivant un mécanisme de photo-Fries pour conduire à la formation de motifs phénylsalicylate (L1). Ces derniers vont à leur tour subir un réarrangement de photo-Fries conduisant à la formation de motifs dihydroxybenzophénone (L2). Les entités L1 et L2 ont été caractérisées tant par leur bande d'absorption UV, respectivement à 320 nm et à 355 nm, que dans le domaine IR, par la fréquence de vibration de leur groupe C=O respectif : à 1689 cm^{-1} pour L1 et à 1629 cm^{-1} pour L2. Dans le domaine des hydroxyles, les groupements OH intramoléculairement liés des deux produits de photo-Fries sont caractérisés par une bande de vibration large centrée à 3217 cm^{-1} .

Parallèlement à la formation des deux produits de photo-Fries, un faible pourcentage des radicaux issus de la photo-scission de la liaison CO-O peut subir une décarbonylation ou une décarboxylation avant de se recombiner en différentes entités regroupées sous le terme générique L3 sur la figure 67. Les entités constitutives de L3 ont été caractérisées par une bande d'absorption UV dont le maximum est observé à 284 nm, et en IR par les bandes de vibration des groupes hydroxyles à 3547 cm^{-1} (OH libres) et à 3490 cm^{-1} (OH liés).

Il convient aussi de noter le caractère superficiel de la photochimie du PC sous irradiation à 254 nm : 90% de la lumière incidente est absorbée dans les trois premiers microns du film de PC soumis à irradiation.

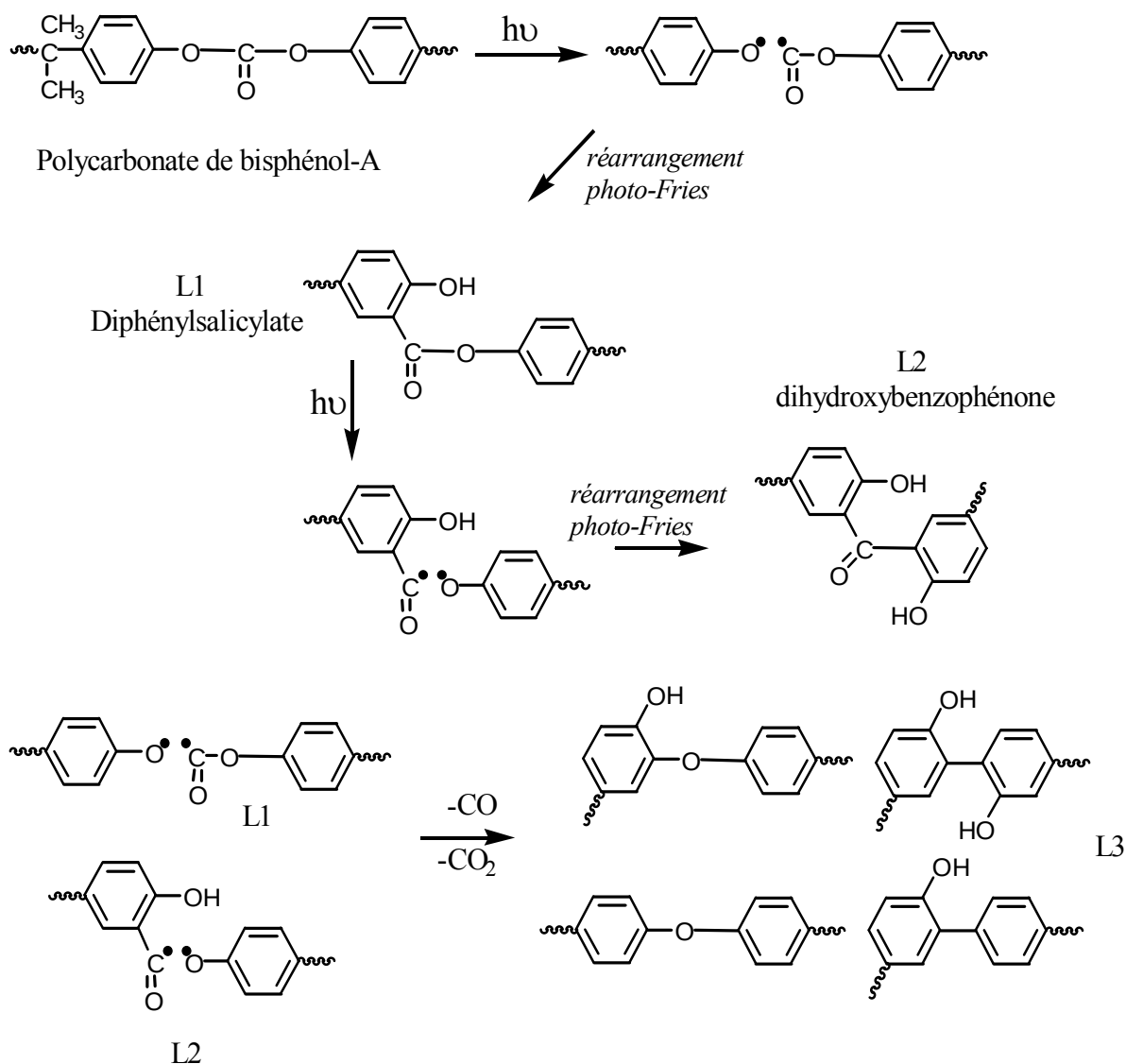


Figure 67. Mécanisme de photolyse directe du PC à 254 nm [2].

IV-1.1.2 - Photooxydation du PC à courte longueur d'onde (254 nm)

La présence d'oxygène pendant l'irradiation perturbe ce mécanisme. La photooxydation du PC à 254 nm se déroule en effet en deux étapes [2] :

- à faible taux de conversion du film de PC irradié à 254 nm en présence d'oxygène, les photoproduits de photo-Fries sont formés jusqu'à obtention d'un état photostationnaire. L'oxygène perturbe cependant ces processus photolytiques primaires : l'oxygène inhibe la conversion de L1 en L2, et la concentration de L3 détectée dans les films photooxydés est moindre en comparaison avec celle dosée dans les films photolysés.

- à taux de conversion important du film de PC photooxydé, différents produits d'oxydation ont été détectés en faible concentration. L'identification de ces photoproduits a permis de proposer un mécanisme global de photooxydation du PC irradié à courte longueur d'onde. Sous irradiation à 254 nm en présence d'oxygène, le réarrangement de photo-Fries doit être considéré comme étant le processus photochimique primaire et prépondérant. Il conduit à la formation de L1 et L2, photoproduits qui s'accumulent dans la matrice jusqu'à obtention d'un état photostationnaire. Ces photoproduits de photo-Fries sont peu photooxydables.

Parallèlement certains radicaux issus de la photo-scission de la liaison CO-O de L1 ne se recombinent pas en L2 ou L3 mais sont susceptibles de s'oxyder. Certaines entités incluent sous le terme générique L3, et tout particulièrement les éthers aromatiques, sont très photooxydables. Toutes ces espèces radicalaires, formées dans les cinq premiers microns des films oxydés, sont susceptibles d'amorcer l'oxydation de l'unité isopropylidène en arrachant un atome d'hydrogène au groupement CH₃. Le mécanisme d'oxydation photo-induite ainsi amorcée est reporté sur la figure 68. Les principales étapes peuvent être ainsi brièvement décrites :

- L'arrachement d'un atome d'hydrogène au groupe CH₃ conduit à la formation d'un radical alkyle primaire qui s'isomériserait rapidement en un macroradical tertiaire.

- Les macroradicaux alkyles réagissent rapidement avec l'oxygène pour former des macroradicaux peroxydes. Ces derniers réagissent à leur tour sur la chaîne macromoléculaire, conduisant ainsi à la formation d'hydroperoxydes tertiaires et de nouveaux radicaux alkyles, propageant ainsi la réaction d'oxydation.

- Compte tenu de leur faible stabilité photochimique et thermique, les hydroperoxydes se décomposent facilement. L'homolyse de la liaison O-OH conduit à la formation d'un radical alkoxy et d'un radical hydroxyle.

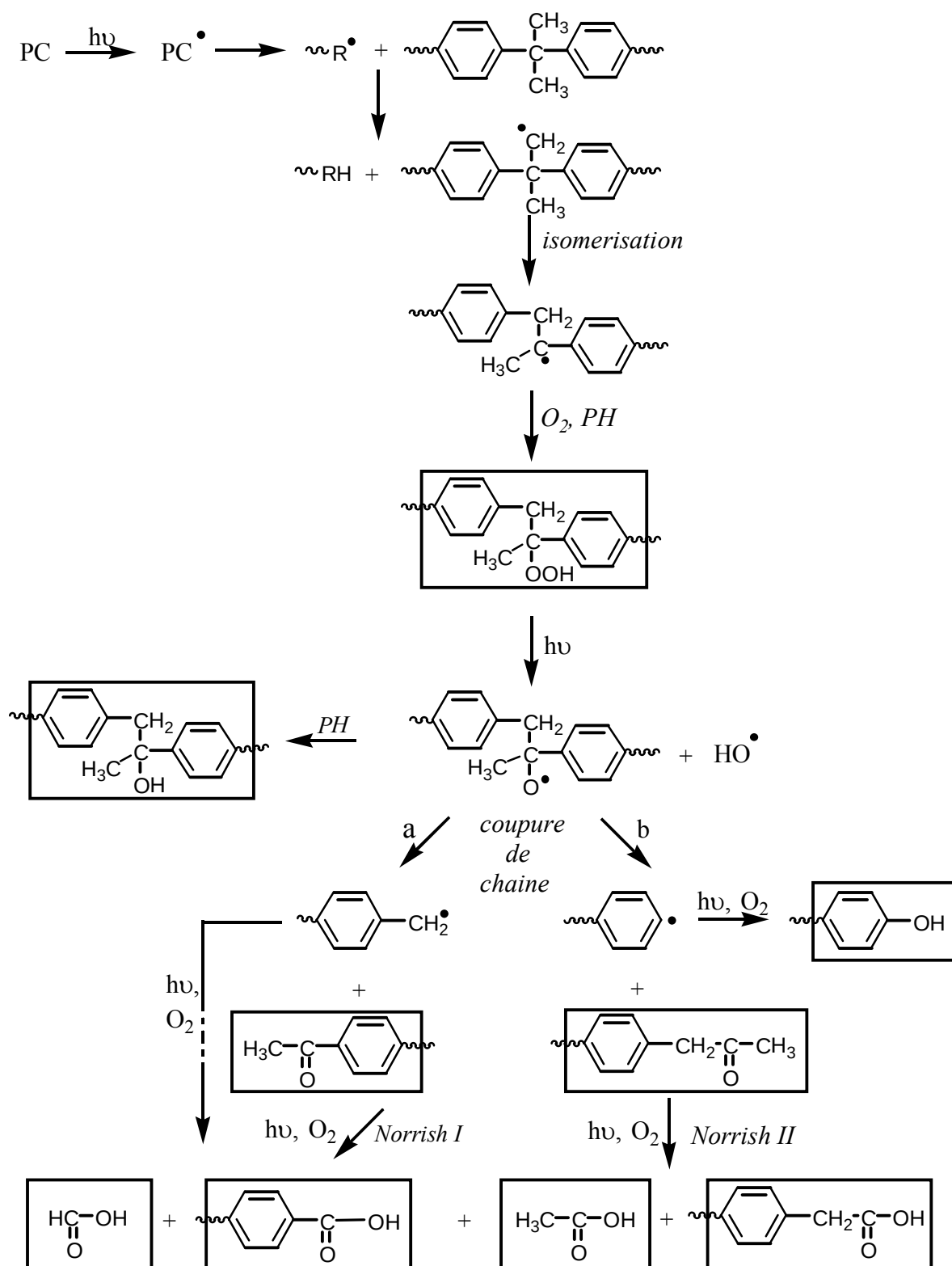


Figure 68. Mécanisme de photooxydation du PC à 254 nm.

- Les radicaux alkoxydes conduisent à la formation de photoproduits secondaires d'oxydation, soit par fragmentation en β (a et b), soit par arrachement d'un hydrogène sur la

chaîne macromoléculaire. Dans le cas du PC, les réactions de fragmentation en β , conduisant à la formation de cétones aromatiques (1690 cm^{-1}) et aliphatique (1723 cm^{-1}), sont très majoritaires.

- Par des réactions de Norrish type I, les cétones donnent naissance à la formation d'acides carboxyliques, produits terminaux du processus de photooxydation. Les structures carboxyliques identifiées sont des acides aromatiques de bout de chaîne (1696 cm^{-1}) et des acides aliphatiques moléculaires (1713 cm^{-1}) : l'acide acétique et l'acide formique qui sont piégés dans la matrice mais ces acides sont aussi susceptibles de migrer dans la phase gazeuse sous l'effet de la température. La fragmentation en β (b) conduit aussi à la formation d'un radical phényle qui est photooxydé en groupe phénolique terminal (3490 cm^{-1}).

Il convient cependant de retenir en conclusion que le mécanisme de photo-Fries reste cependant prépondérant à des courtes longueurs d'onde comme l'ont montré Rivaton *et al.* [2] et Webb *et al.* [149].

IV-1.1.3 - Photolyse du PC à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300\text{ nm}$)

Un des points le plus controversé concernant l'évolution photochimique du PC est de savoir si les réactions de photo-Fries sont mises en jeu sous irradiation en lumière naturelle, c'est à dire savoir si le double réarrangement peut encore intervenir sous irradiation à $\lambda > 300\text{ nm}$ [149]. La difficulté réside dans la détection précoce de L1, photoproduit formé en faible concentration et dont l'apparition peut être masquée par celle d'autres espèces.

La longueur d'onde maximale sous laquelle peut se produire le réarrangement de photo-Fries est assez discutée. Pour Webb [149] aucun réarrangement n'est observé à 308 nm tandis que pour Torikai [150] cette limite se situe à 320 nm , certains auteurs observant même la présence de réactions de photo-Fries jusqu'à 340 nm [151].

Néanmoins, Rivaton [2], Factor [152] et Tjandraatmadja [153] ont mis en évidence la présence de composés L1 prouvant ainsi que le réarrangement de photo-Fries peut intervenir lorsque le PC est irradié en lumière naturelle.

Il a été montré qu'une photolyse à grandes longueurs d'onde favorisait l'accumulation des groupes L3 aux dépens de L1 et L2.

En conclusion, il a été montré que les photoproduits sont essentiellement formés dans les quarante premiers microns superficiels du film irradié [2]. Ce gradient de concentration peut être directement relié à la forte absorption d'un film de PC dans le domaine 300-340 nm, zone critique pour la photolyse du PC. Sous irradiation en lumière naturelle, un film de PC se comporte donc initialement comme un réacteur hétérogène du fait de l'atténuation de l'intensité lumineuse au sein de l'échantillon.

IV- 1.1.4 - Photooxydation du PC à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm)

A très faible taux de conversion du film photooxydé [2], les analyses spectroscopiques ont permis de mettre en évidence la formation de L1. Cette structure peut être considérée comme un chromophore impliqué dans l'amorçage de la réaction d'oxydation photo-induite.

Dès que le taux de conversion augmente, tous les photoproduits issus de l'oxydation du groupe isopropylidène sont alors rapidement formés, ainsi que cela a été décrit dans le schéma d'oxydation photo-induite reporté sur la figure 68. A la différence d'une excitation à 254 nm, les photoproduits d'oxydation hydroxylés et carbonylés s'accumulent en forte concentration dans la matrice irradiée provoquant ainsi une forte augmentation de l'absorbance en IR.

Il a donc été conclu que le mécanisme de photooxydation proposé dans le cas d'une irradiation à 254 nm est aussi valable sous irradiation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) en présence d'oxygène.

La différence entre les deux types d'irradiation est la probabilité respective des processus photochimiques impliqués : le processus prépondérant mis en jeu sous irradiation à grandes longueurs d'onde est l'oxydation photo-induite du groupe isopropylidène alors que c'est le réarrangement de photo-Fries dans le cas d'une irradiation à 254 nm.

Une autre différence réside bien sûr dans le profil d'oxydation : la répartition des produits d'oxydation est beaucoup plus superficielle à 254 nm (5 μ m) qu'elle ne l'est à grandes longueurs d'onde (40 μ m). Cet effet est une conséquence directe de la limitation de la pénétration des photons au sein des échantillons irradiés.

Il a été cependant mis en évidence la formation d'un photoproduit d'oxydation spécifique d'une irradiation à grandes longueurs d'onde. Ce photoproduit est caractérisé par

une bande d'absorption IR à 1840 cm^{-1} et a été identifié comme étant un anhydride cyclique. Il a été montré que la thermolyse sous vide à 100°C d'un film pré-photooxydé, ou une élévation de température lors de l'irradiation, avaient pour conséquence d'augmenter la concentration de l'anhydride dans l'échantillon aux dépens des acides carboxyliques aliphatiques (1713 cm^{-1}).

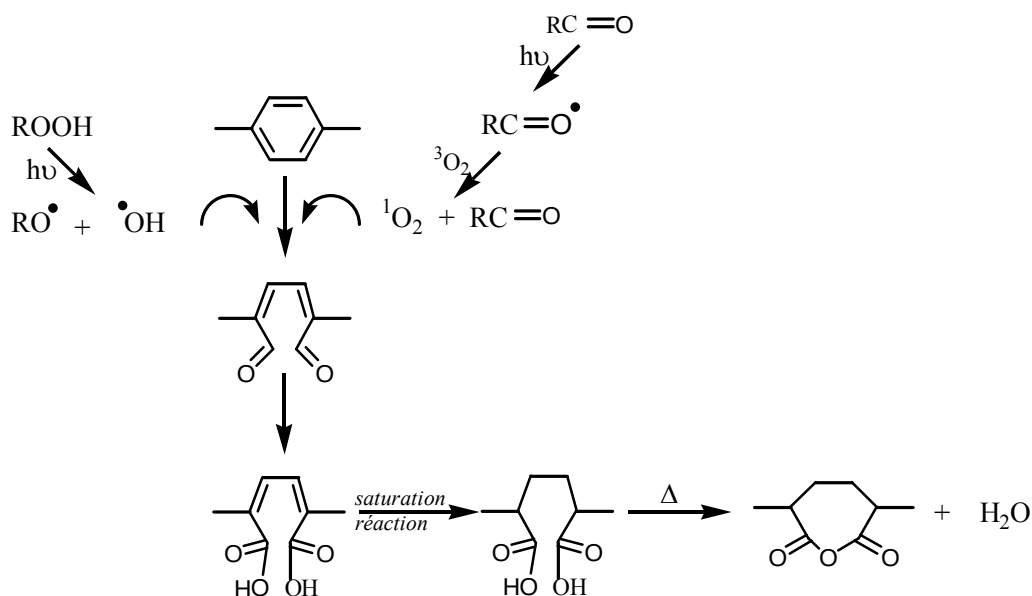


Figure 69. Mécanisme d'oxydation des cycles aromatiques.

L'ouverture des cycles aromatiques du polycarbonate par un radical hydroxyle ou par l'oxygène singulet a été discutée par plusieurs auteurs [152,154-156]. Il a alors été suggéré [2], comme indiqué sur la figure 69, un mécanisme qui conduit à la formation d'anhydride cyclique, via l'acide muconique directement issu de l'ouverture des cycles aromatiques.

En conclusion, sous irradiation en lumière polychromatique émise par des sources émettant des photons de courte et grandes longueurs d'onde, le mécanisme de photooxydation du PC peut être décrit en terme de réarrangement de photo-Fries, d'oxydation photo-induite sur le groupe isopropylidène ainsi que d'oxydation et d'ouverture des cycles aromatiques.

C'est la distribution spectrale de la lumière polychromatique incidente qui va déterminer l'importance relative de chacun de ces trois processus : les courtes longueurs d'onde ($\lambda < 340\text{ nm}$) conduisent essentiellement au réarrangement de photo-Fries alors que les grandes longueurs d'onde ($\lambda > 340\text{ nm}$) induisent l'oxydation du groupe isopropylidène et des cycles aromatiques.

Il a été montré [2] que le comportement photochimique du PC sous irradiation $\lambda > 300$ nm ne résulte pas d'une superposition simple de réactions de photochimie directe et d'oxydation photo-induite. Si L1 participe à l'amorçage de l'oxydation du groupe isopropylidène, par contre L₂ inhibe le mécanisme d'oxydation photo-induite. L'effet inhibiteur de L₂, qui a une structure de type hydroxy-2 benzophénone, a été attribué à ses propriétés potentiellement anti-UV. En conclusion, le comportement photochimique du PC lors d'irradiations à grandes longueurs d'onde, n'est pas la superposition de deux phénomènes mais la combinaison de deux mécanismes.

IV-1.2 - Conséquences de la photodégradation

En absence de toute protection, le PC se dégrade rapidement et perd ses propriétés initiales. La perte des propriétés d'usage du matériau est le résultat, d'une modification de la structure chimique des macromolécules entraînée par les réactions de réticulation et de coupures de chaînes.

Factor [157] a proposé le mécanisme de photo-Fries comme origine de la photodégradation du PC, lors de l'irradiation à grandes longueurs d'onde en présence d'oxygène. Ce mécanisme permettrait la formation de radicaux très réactifs favorisant la réticulation et catalysant la photooxydation. Adams *et al.* [158] ont constaté le même résultat lors de l'exposition du PC aux courtes longueurs d'onde en absence d'oxygène. Les auteurs ont observé en effet la formation d'une fine couche superficielle insoluble de couleur jaune qu'ils estiment s'étendre sur 50 nm. En présence d'oxygène [159], la formation de cette couche n'est pas observée et Adams postule qu'elle est dégradée par érosion de la surface lors des irradiations.

IV-1.2.1 - Le jaunissement du PC

Parmi les conséquences les plus visibles du photovieillissement du PC, il y a le changement de couleur des échantillons qui apparaît sous irradiation. L'origine du jaunissement est assez discutée. Pour Pickett [160], le jaunissement résulte des réactions de photo-Fries qui conduisent à la formation de produits colorés (L2 et L3) (figure 67), alors que pour Factor [152] la photooxydation fournit la majeure partie des composés colorés.

L'évolution du jaunissement est influencée par la longueur d'onde d'irradiation et la durée d'exposition. Sous irradiation à courtes longueurs d'onde et sous atmosphère inerte [161], le jaunissement apparaît dès les premières heures d'exposition. En présence d'oxygène, la coloration jaune est faible pour des temps d'irradiation courts mais elle devient très intense lorsque la durée d'exposition augmente [153,160-161]. Rivaton [2] explique cette différence aux temps courts en démontrant que la présence d'oxygène perturbe le passage du produit L1 au produit L2. Il y a alors formation de radicaux oxydés qui vont amorcer la dégradation oxydative.

Sous irradiation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm), la photooxydation constitue le principal mécanisme responsable du jaunissement. Ceci provient de l'oxydation des produits de dégradation en raison de la forte absorption du PC dans ce domaine spectral [2,152], alors que le jaunissement n'est plus significatif pour des longueurs d'onde d'irradiation supérieures à 340 nm [161].

IV-1.2.2 - Modification des propriétés physiques

Outre les modifications de la structure chimique du polymère, causé par le rayonnement proche UV de la lumière solaire, des études signalent la variation de propriétés physiques telles que la modification du volume libre [162,163], l'abaissement de la température de fusion et la variation de la rigidité [164], la diminution de la masse molaire [150,162], l'évolution de la dureté [165], l'augmentation de la rugosité [166].

IV-2 - Techniques expérimentales et analytiques

IV-2.1 - Photovieillissement accéléré

Les irradiations des films de PC en condition de photovieillissement accéléré ont été effectuées dans une enceinte de type SEPAP 12-24, à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm afin que le vieillissement soit représentatif du comportement en exposition naturelle.

Ce dispositif, conçu par le laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire [167,168], se présente sous la forme d'une enceinte parallélépipédique à base carrée dont les quatre angles sont équipés d'une lampe à mercure à moyenne pression de puissance 400 W (figure 70). Ces quatre lampes dont l'enveloppe en borosilicate filtre les radiations de longueurs d'onde inférieures à 300 nm émettent un rayonnement intense dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 750 nm environ, ce qui permet une accélération du processus de vieillissement. Elles fournissent un niveau de rayonnement constant pendant une durée d'environ 4000 heures ainsi qu'une répartition spectrale reproductible (figure 71).

L'enceinte est équipée, en son centre, d'une tourelle cylindrique animée d'un mouvement de rotation circulaire uniforme (4 tours par minute) pouvant recevoir jusqu'à 48 échantillons placés à 20 cm environ des lampes. La température à la surface des échantillons est contrôlée et régulée à l'aide d'une sonde de platine (Pt100) en contact avec un échantillon de référence. La sonde commande le fonctionnement de trois ventilateurs placés sur les parois de l'unité ce qui permet de régler, à 1°C près, une température comprise entre 50°C et 80°C. Dans notre étude la température est fixée à 60°C.

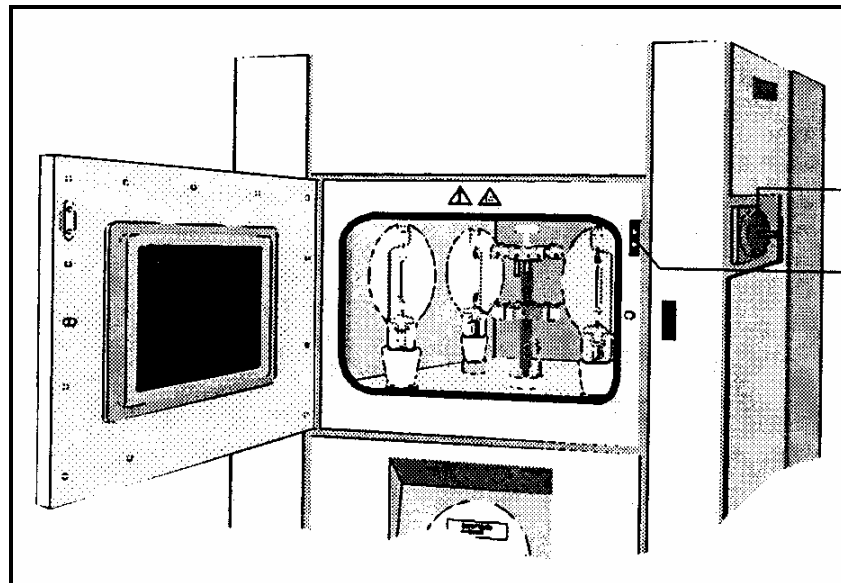
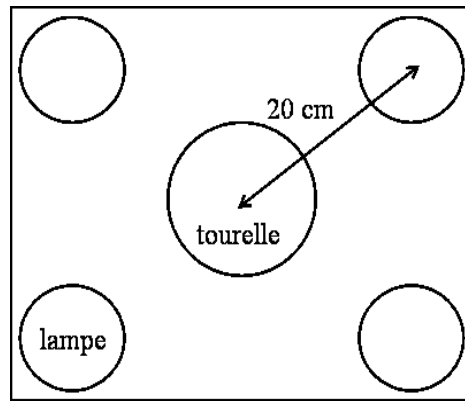


Figure 70. Schéma de l'enceinte SEPAP 12.24.

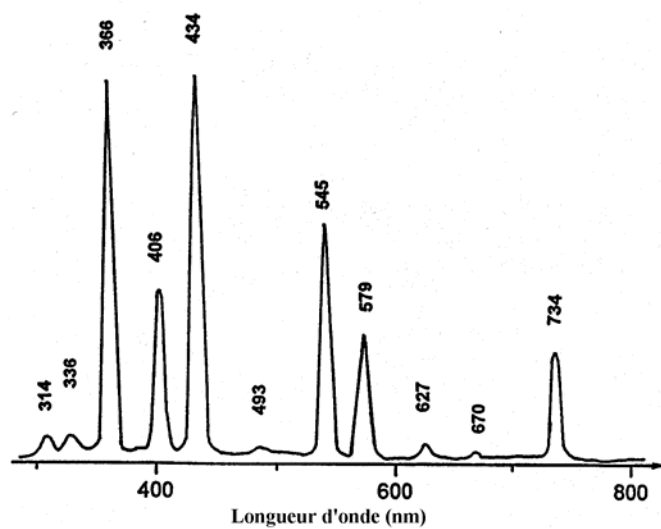


Figure 71. Spectre d'une lampe à vapeur de mercure, moyenne pression, 400 W filtrée.

IV-2.2 - Thermovieillissement

Pour cette étude, les échantillons sont portés à une température de 170°C en les plaçant dans une étuve ventilée Ehret de type TK3023.

IV-2.3. Techniques analytiques

IV-2.3.1 - Spectrométrie Infrarouge

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse par transmission qui permet de fournir des informations sur la structure chimique des macromolécules et la composition du polymère. C'est aussi un outil bien adapté aux études de suivi de l'évolution chimique et de la cinétique de photooxydation des matériaux polymères : elle permet de caractériser et de quantifier l'apparition et la disparition des fonctions chimiques à partir des modes de vibration des liaisons des molécules.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF Nicolet de type Magna 760 dont le banc optique est purgé à l'air sec. La résolution est fixée à 4 cm⁻¹ et le nombre d'accumulations à 32.

IV-2.3.2 - Spectrométrie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Shimadzu de type UV-2101PC équipé d'une sphère d'intégration qui permet de recueillir la totalité de l'intensité transmise. En revanche, l'intensité réfléchie à la surface des films de polymère est perdue.

Les échantillons de films polymères sont analysés sur les mêmes supports que ceux sur lesquels ils sont exposés (plaque en aluminium évidée en son centre). Ceci permet un bon maintien de l'échantillon et évite les risques d'endommagement dus aux différentes manipulations, surtout lorsqu'il y a un revêtement céramique.

IV-3 - Etude analytique et cinétique de la photooxydation du PC

En s'inspirant de la littérature, notre premier objectif a été de caractériser par spectroscopie IRTF et UV-visible le photovieillissement des films de PC non revêtus que

nous tenterons par la suite de protéger de la dégradation par dépôt d'une couche mince de céramique.

IV-3.1 - Evolution des spectres infrarouge

Le photovieillissement du PC se traduit par des modifications importantes du spectre IR (figure 72) des films irradiés, notamment dans les deux zones spectrales suivantes :

- entre 3800 et 3100 cm^{-1} : domaine de vibration de valence des liaisons O-H traduisant l'apparition des photoproduits hydroxylés (alcools, hydroperoxydes, acides carboxyliques...)
- entre 1950 et 1550 cm^{-1} : domaine de vibration de valence des liaisons C=O traduisant l'apparition des photoproduits d'oxydation carbonylés (cétones, aldéhydes, acides carboxyliques et esters).

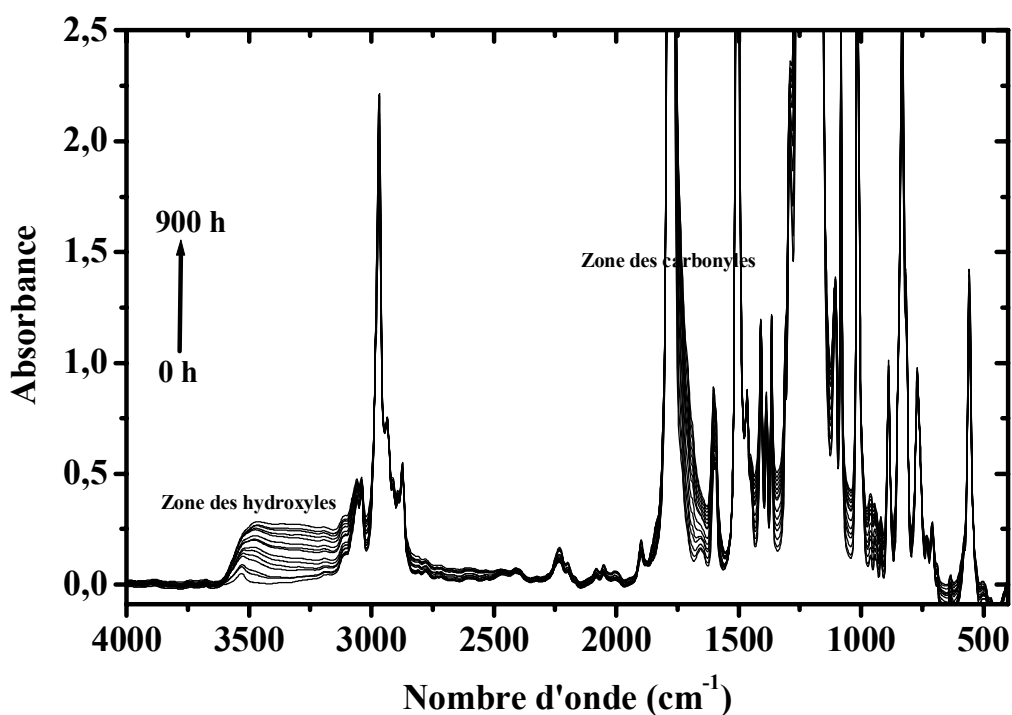


Figure 72. Evolution des spectres IR du PC photooxydé.

En examinant ces deux régions spectrales, plusieurs modifications peuvent être remarquées. En enregistrant les spectres de différence entre le film photooxydé et le film à l'état initial, il est possible d'observer plus facilement l'apparition et l'évolution des photoproduits.

Dans la région d'absorption des produits hydroxylés (figures 73 et 74) se forme une bande large centrée vers 3470 cm^{-1} ; un épaulement vers 3530 cm^{-1} est observé pour des

durées d'irradiation courtes. L'absorption centrée à 3470 cm^{-1} augmente régulièrement avec la durée d'irradiation et a été attribuée à l'apparition des composés phénoliques. Pour des durées d'irradiation importantes, le maximum qui se développe autour de 3230 cm^{-1} traduit la formation d'acides carboxyliques.

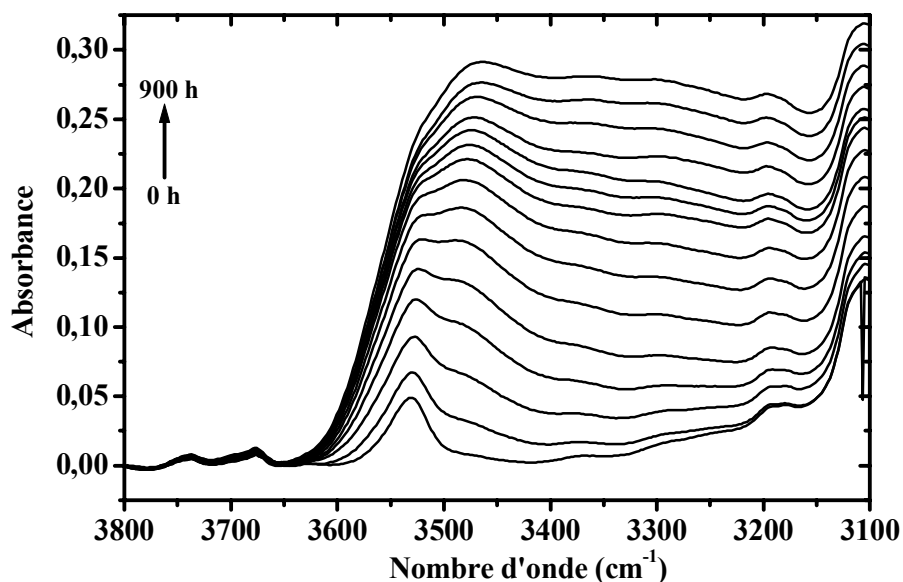


Figure 73. Evolution du spectre IR du PC photooxydé dans la zone $3800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$.

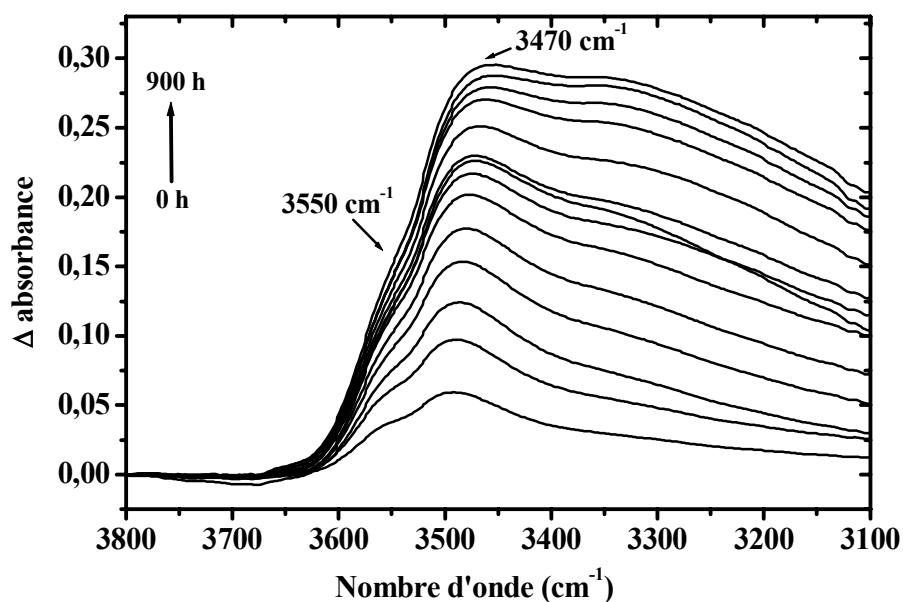


Figure 74. Evolution du spectre de différence (irradié – initial) du PC photooxydé dans la zone $3800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$.

Dans la région d'absorption des produits carbonylé (figures 75 et 76), on observe au cours de l'irradiation un développement de la bande d'absorption à 1689 cm^{-1} . D'après Rivaton [147], cette fréquence de vibration est attribuée à des structures de types

acétophénone résultant de l'oxydation du groupe isopropylidène. On note aussi le développement d'une bande à 1713 cm^{-1} qui correspond aux produits terminaux de la photooxydation à grandes longueurs d'onde : ce sont des acides carboxyliques de bout de chaînes. L'augmentation de l'absorbance vers 1600 cm^{-1} et le doublet vers $1840\text{-}1860\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement à une modification de la substitution des cycles et à l'oxydation/ouverture des noyaux aromatiques.

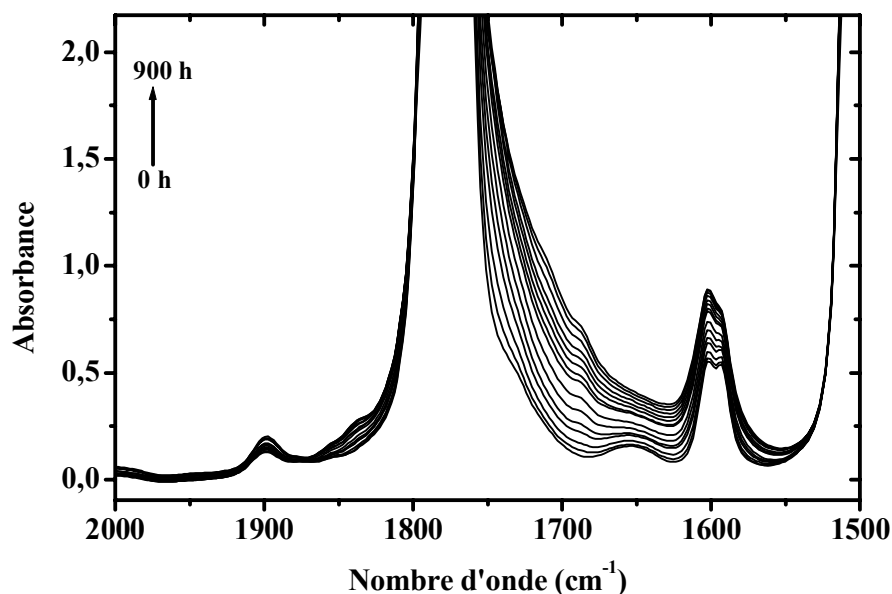


Figure 75. Evolution du spectre IR du PC photooxydé dans la zone $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

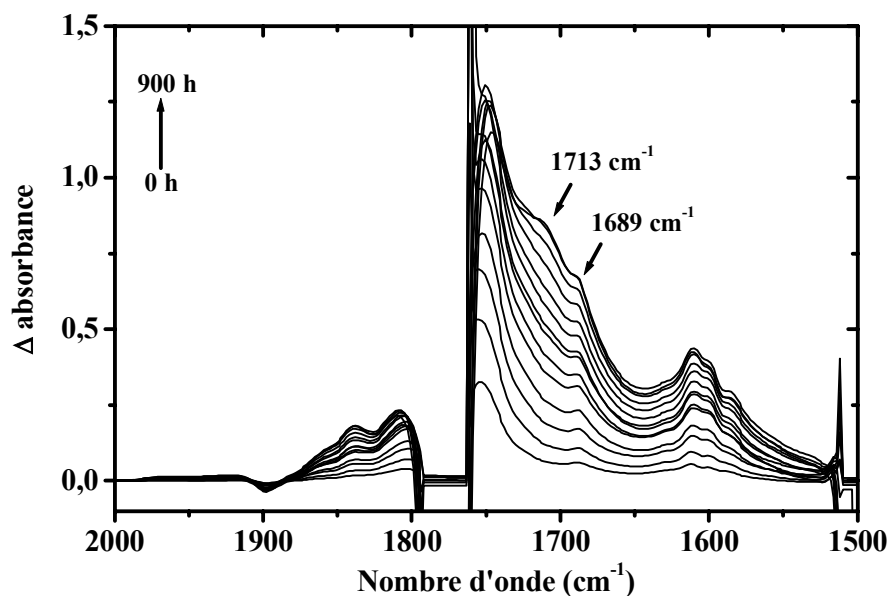


Figure 76. Evolution du spectre de différence (irradié – initial) du PC photooxydé dans la zone $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

IV-3.2 - Evolution des spectres UV-visible

Sur la figure 77 est représenté l'évolution du spectre d'absorption dans le domaine UV-visible d'un film de PC photooxydé en enceinte SEPAP 12.24. La bande d'absorption qui apparaît dans un premier temps à 320 nm, ainsi que l'épaule qui se développe vers 355 nm, traduisent l'intervention du réarrangement de photo-Fries du PC photooxydé. Au fur et à mesure que l'irradiation se poursuit, l'absorbance augmente de façon importante entre 300 et 450 nm et les deux maximums à 320 et 355 nm ne sont plus observés sur le spectre UV-visible. L'augmentation de l'absorbance dans le domaine visible se traduit par un jaunissement du film de PC photooxydé.

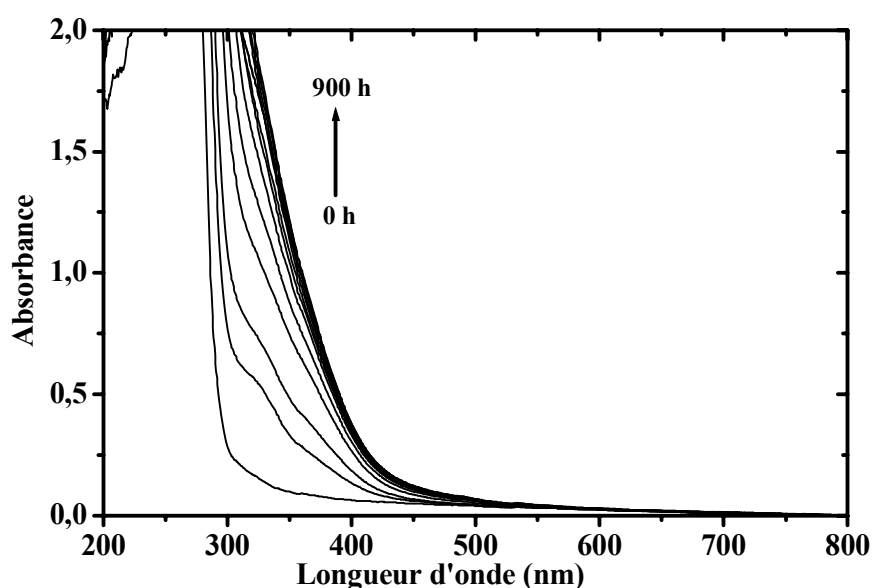


Figure 77. Evolution du spectre UV-visible du PC soumis à irradiation.

IV-3.3 - Vitesse de photooxydation du PC

Le degré d'avancement de l'oxydation des polymères peut être caractérisé par la détermination de certains photoproduits stables qui s'accumulent dans la matrice polymère au cours de l'irradiation. Pour cela, nous représentons la variation de l'absorbance dans les domaines caractéristiques du vieillissement du PC en fonction de la durée d'irradiation. En ce qui concerne les photoproduits d'oxydation, l'augmentation de l'absorbance est mesurée à 3470 cm^{-1} (structures phénoliques) et à 1689 cm^{-1} (structures de type acétophénone de bout de chaîne). Pour ce qui est du jaunissement, l'augmentation de l'absorbance est mesurée à 400 nm.

La figure 78 montre la vitesse d'accumulation des photoproduits hydroxylés (3470 cm^{-1}) et carbonylés (1689 cm^{-1}) d'un film de PC photooxydé en enceinte SEPAP 12.24. Dans le domaine des hydroxyles, nous remarquons que la vitesse augmente rapidement avec le temps d'exposition pendant les 400 premières heures. Ensuite l'augmentation est beaucoup plus lente : 75 % des photoproduits hydroxylés sont formés pendant les 400 premières heures. Dans le domaine des carbonyles, la vitesse de photooxydation est quasi-linéaire.

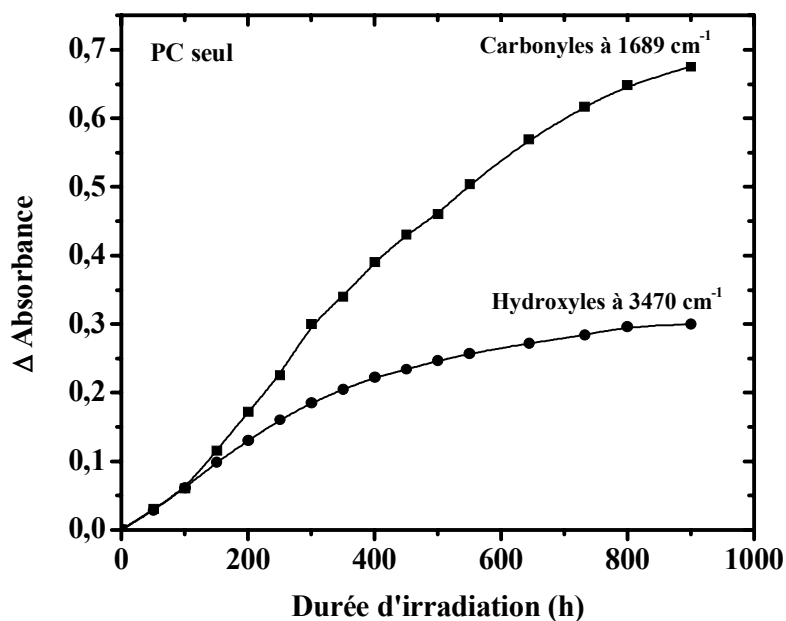


Figure 78. Vitesse d'apparition des photoproduits carbonylés et hydroxylés dans un film de PC photooxydé.

La figure 79 montre l'augmentation de l'absorbance à 400 nm , et donc le photojaunissement du film de PC, en fonction de la durée d'irradiation. L'allure de la courbe de photojaunissement est analogue à celle de formation des photoproduits carbonylés.

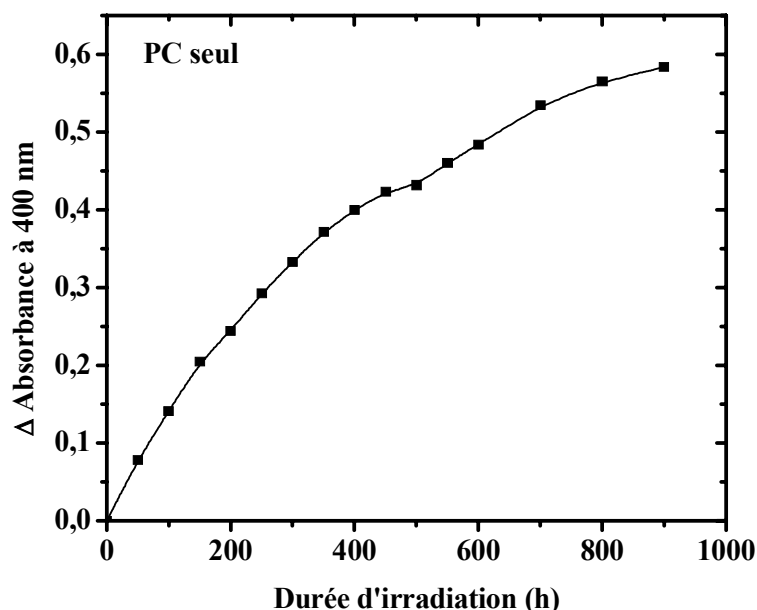


Figure 79. Vitesse de jaunissement d'un film de PC photooxydé.

Il est à noter que les courbes tracées sur les figures 78 et 79 ne font apparaître aucune période d'induction, c'est-à-dire aucune période initiale sans augmentation de l'absorbance.

IV-4 - Influence d'un revêtement céramique sur la photodégradation du PC

L'absorption directe du rayonnement proche UV de la lumière solaire par le PC se traduit par des réactions de photolyse (sans intervention d'oxygène, c'est à dire le réarrangement de photo-Fries) et de photooxydation (fixation d'oxygène) provoquant une modification de la structure chimique du polymère, qui a comme conséquence la perte des propriétés d'usage du matériau. Les phénomènes responsables de ces évolutions se produisent à la surface du PC (40 premiers microns environ), ce qui réduit l'efficacité d'une stabilisation par absorbeur UV.

Nous avons précédemment montré [4,5] que la photodégradation des matériaux polymères pouvait être fortement ralentie par l'utilisation d'une couche photoprotectrice de faible épaisseur déposée à la surface du film polymère. Les revêtements céramiques, notamment ZnO, offrent de bonnes propriétés barrières au rayonnement ultraviolet et à la diffusion d'oxygène; ils sont de plus transparents dans le domaine visible. Cependant, comme cela a été montré précédemment [169], la couche de ZnO est susceptible d'induire une

oxydation photocatalytique à l'interface céramique/polymère, ce qui a pour effet de diminuer l'effet photoprotecteur. L'alumine est de son côté inerte photochimiquement et connue de plus pour jouer un rôle barrière à la diffusion d'oxygène. Dans une première expérience, nous avons déposé des couches minces d'oxyde de zinc et d'alumine sur chacune des deux faces du film de PC (afin de supprimer l'absorption directe des photons par la face arrière du film de PC). Ces dépôts de même épaisseur (200 nm) ont été réalisés dans les conditions de pulvérisation optimisées par Bachari [6] et Cueff [3] pour l'obtention de revêtements compacts, homogènes et denses.

Ces échantillons, ainsi que du PC non revêtu, ont été soumis à un photovieillissement en enceinte SEPAP 12.24. Notre premier objectif a été de savoir si les photoproduits formés dans du PC non-revêtu et revêtus étaient analogues ; en outre, il convenait de savoir si le choix de ces deux céramiques était judicieux en terme de photoprotection du PC.

Nous avons représenté ci-dessous l'évolution des spectres IR et UV-visible d'un film de PC revêtu d'une couche mince de ZnO de 200 nm. Dans le domaine IR (figures 80 et 81), les évolutions spectrales sont analogues à celles représentées sur les figure 73 et 75 correspondant au PC non revêtu.

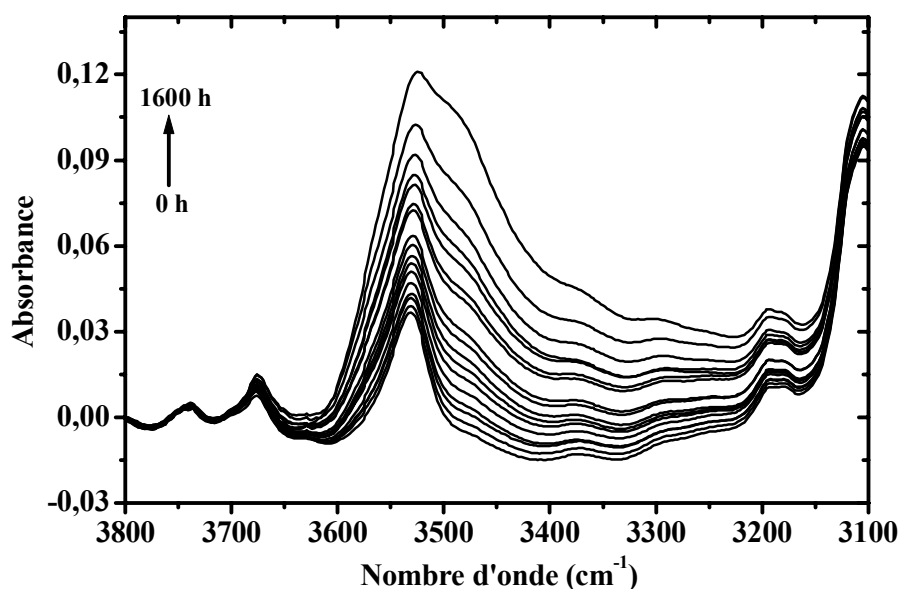


Figure 80. Evolution du spectre IR dans la zone des hydroxyles pour un film de PC revêtu d'une couche d'oxyde de zinc d'épaisseur 200 nm.

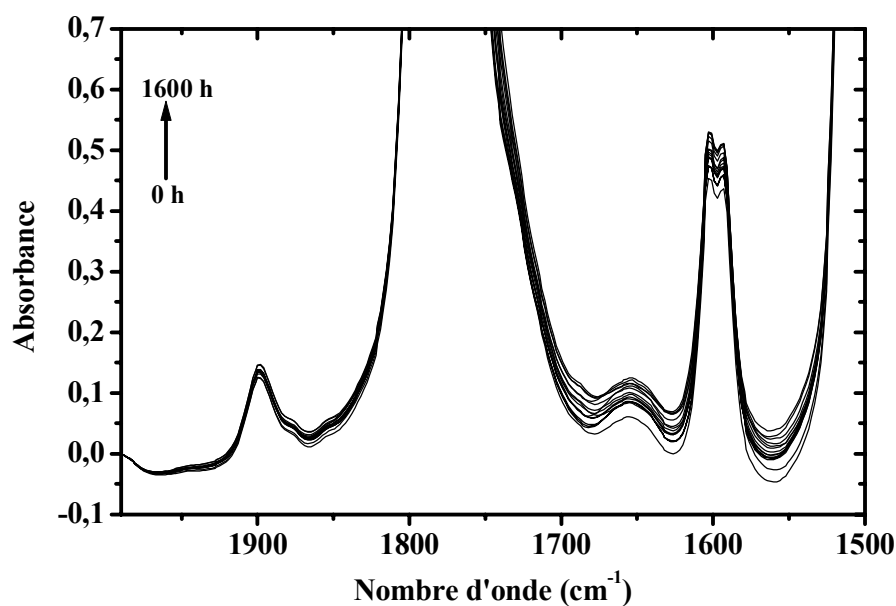


Figure 81. Evolution du spectre IR dans la zone des carbonyles pour un film de PC revêtu d'une couche d'oxyde de zinc d'épaisseur 200 nm.

En ce qui concerne le spectre UV, lorsqu'une couche mince de l'oxyde de zinc est déposée sur le PC (figure 82), l'absorption propre à ZnO ne permet pas d'observer la formation des produits de photo-Fries pour des durées d'irradiation courtes. Cependant on observe, comme dans le cas du PC non revêtu, une augmentation de l'absorbance entre 300 et 450 nm responsable du jaunissement du film irradié.

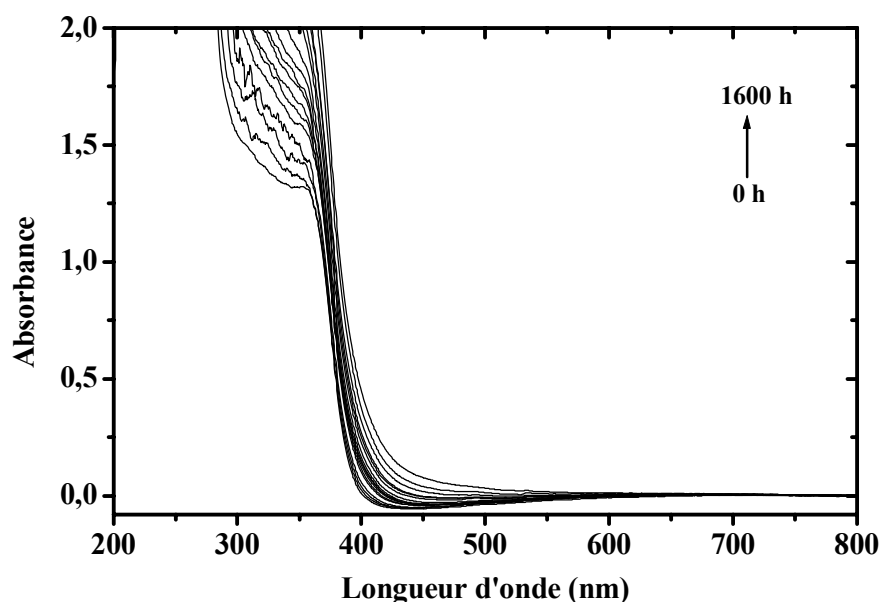


Figure 82. Evolution, au cours de l'irradiation, du spectre UV-visible d'un film de PC revêtu d'une couche de ZnO d'épaisseur 200 nm sur chacune des faces.

Cette étude préliminaire montre donc que la nature des photoproduits d'oxydation du PC n'est pas modifiée par la présence d'une céramique à la surface de l'échantillon ; des conclusions analogues ont été obtenues quand le PC est recouvert d'alumine. On peut donc comparer la vitesse de photodégradation du PC, avec ou sans dépôt à sa surface, en suivant l'évolution de la concentration d'un même photoproduit en fonction de la durée d'irradiation.

La figure 83, montre les courbes représentant l'augmentation de l'absorbance dans le domaine des produits hydroxylés en fonction de la durée d'irradiation pour le PC seul et le PC recouvert par les deux types des dépôts.

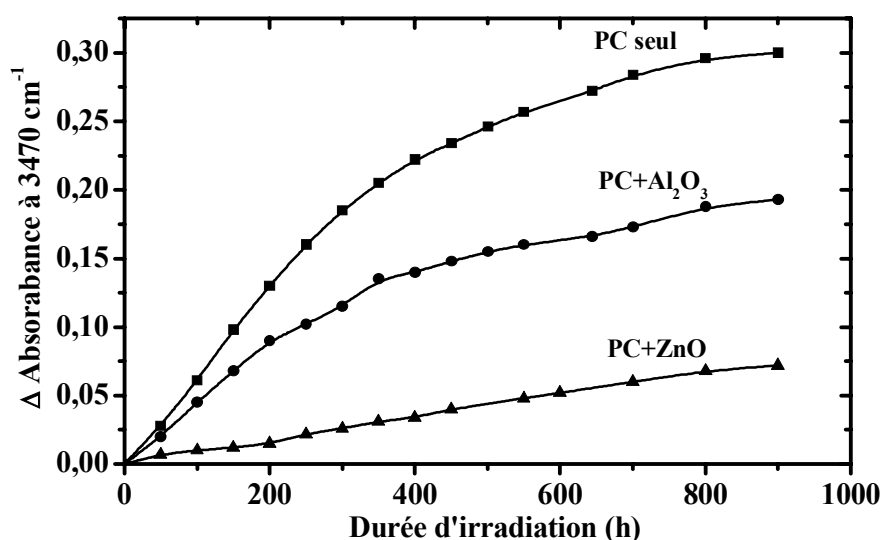


Figure 83. Augmentation de l'absorbance à 3474 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation pour des films de PC seul ou revêtus de dépôts d'oxyde de zinc ($0,89\text{ W.cm}^{-2}$, 1 Pa , Ar-O_2 (5 %)) ou d'alumine ($1,27\text{ W.cm}^{-2}$, 1 Pa , Ar pur).

On remarque une diminution très nette de la vitesse de photooxydation lorsque le PC est recouvert d'une couche mince d'oxyde de zinc : la concentration en produits de photooxydation est divisé par 4,8 après 700 heures d'irradiation. Lorsque le film de PC est recouvert d'une couche mince d'alumine, ce facteur n'est plus que de 1,6.

La différence entre l'efficacité photoprotectrice de ces deux céramiques déposées en couches minces peut être interprétée à partir de leur propriété très différente de transmission dans l'ultraviolet. La figure 84, présentant les spectres du PC et des ensembles PC/ZnO et PC/Al₂O₃ avant irradiation, reflète cette différence de propriétés optiques.

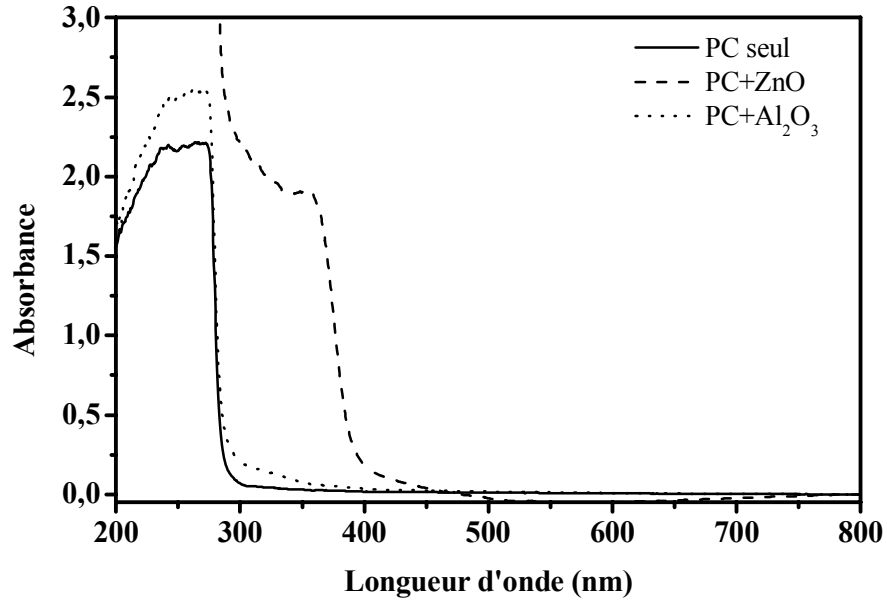


Figure 84. Spectres UV-visible avant irradiation du PC seul et des systèmes PC/céramiques.

ZnO absorbe fortement les radiations dans le domaine 300-400 nm alors qu'il n'en est rien pour l'alumine. A partir de la mesure d'absorbance dans ce domaine, il est possible d'évaluer directement le pourcentage de photons absorbés uniquement par le revêtement.

Considérons le système constitué de la couche céramique déposée sur le film de polymère. En première approximation ce qui différencie ce système optique du système optique constitué par le PC seul et l'absorbance de deux couches au lieu d'une seule.

Si A_1 est l'absorbance du dépôt et A_2 celle du film de PC, il en résulte que l'absorbance du système dépôt/PC est :

$$A = A_1 + A_2. \quad (5)$$

En réalité, pour protéger la face arrière de l'échantillon, nous y avons aussi déposé une couche céramique identique à celle de la face avant. Pour ce système à trois couches l'expression de l'absorption totale est :

$$A_t = 2 A_1 + A_2. \quad (6)$$

A partir de la figure 84, on peut calculer la différence d'absorption ΔA entre le système à trois couches et le film de PC :

$$\Delta A = A_t - A_2 = 2 A_1 \quad (7)$$

et en déduire le pourcentage d'absorption du flux incident par un revêtement céramique :

$$\text{Absorption (\%)} = (1 - 10^{-\Delta A/2}) \times 100 \quad (8)$$

Pour les deux revêtements céramiques considérés, les valeurs de la différence ΔA entre l'absorbance du système PC/céramique étudié et celle du PC seul sont données dans le tableau 12 pour différentes longueurs d'onde situées dans le domaine de l'UV et du visible. Par application de la relation (8) nous en avons déduit l'absorption d'une couche céramique d'épaisseur 200 nm.

Tableau 12. Différence d'absorbance ΔA due à la présence de deux couches minces de ZnO ($0,89 \text{ W.cm}^{-2}$, 1 Pa, Ar-O₂ (5 %)) et de Al₂O₃ ($1,27 \text{ W.cm}^{-2}$, 1 Pa, Ar pur) et évaluation de l'absorption d'une seule couche. L'épaisseur de chaque couche céramique est 200 nm.

Revêtement	ZnO		Al ₂ O ₃	
λ (nm)	ΔA	Absorption (%)	ΔA	Absorption (%)
320	1,964	89,6	0,099	10,8
340	1,875	88,5	0,064	7,1
360	1,838	87,9	0,037	4,2
380	0,740	57,3	0,025	2,8
390	0,309	29,9	0,022	2,5
400	0,168	17,6	0,018	2,1
420	0,081	8,9	0,011	1,3

Le tableau 1 montre l'efficacité de ZnO pour filtrer les photons, en particulier pour les longueurs d'onde comprises entre 320 et 370 nm, longueurs d'onde qui peuvent être directement absorbées par le PC. Le dépôt de ZnO absorbe près de 90 % des photons incidents alors que le dépôt de Al₂O₃ en absorbe environs 10 %. L'oxyde de zinc permet donc d'assurer une bonne photoprotection du PC.

Dans le but d'obtenir une meilleure photoprotection du film de polycarbonate, il est nécessaire d'optimiser les conditions d'élaboration. Nous avons d'abord fait varier l'épaisseur de la couche photoprotectrice puis ensuite les paramètres de pulvérisation qui sont susceptibles d'influer sur l'absorption c'est-à-dire la puissance surfacique, la composition de plasma et la pression totale.

IV-5 - Influence de l'épaisseur du revêtement de ZnO sur la photoprotection du PC

Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur du dépôt de ZnO en élaborant dans des conditions identiques, une série d'échantillons d'épaisseur allant de 50 nm à 600 nm.

Il est évident que l'absorbance d'un revêtement augmente avec son épaisseur. C'est ce que nous constatons sur les spectres initiaux UV-visible des systèmes PC/ZnO présentés dans la figure 85.

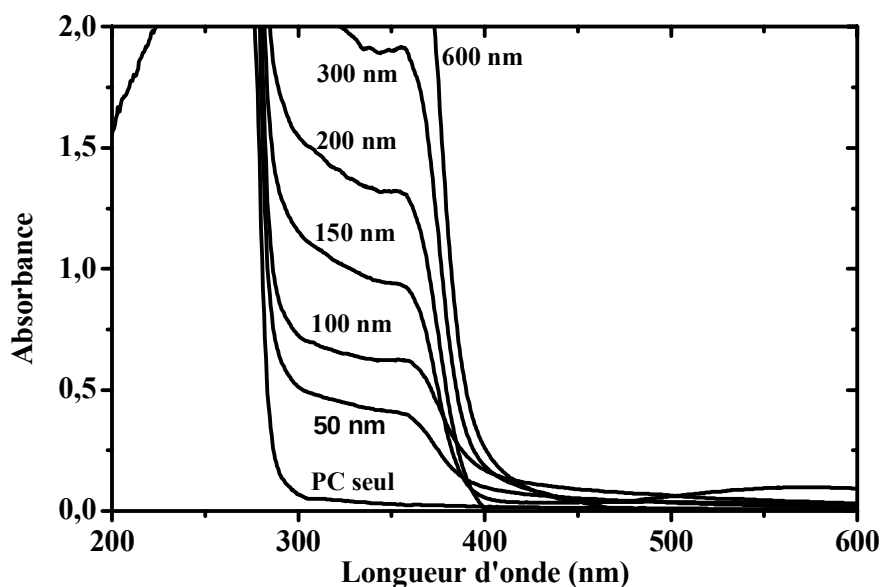


Figure 85. Spectres UV-visible du PC seul et du PC revêtu de différentes épaisseurs des dépôts de ZnO ($0,89 \text{ W.cm}^{-2}$, 1 Pa , Ar- O_2 (5%)).

L'évolution du spectre IR de ces échantillons soumis au photovieillissement en enceinte SEPAP 12.24 nous a permis de quantifier l'accumulation des photoproduits formés.

Les variations de l'absorbance dans le domaine des hydroxyles à 3470 cm^{-1} et dans celui des carbonyles à 1689 cm^{-1} sont représentées respectivement sur les figures 86 et 87. Le

jaunissement, caractérisé par l'augmentation de l'absorbance à 400 nm, est représenté sur la figure 88.

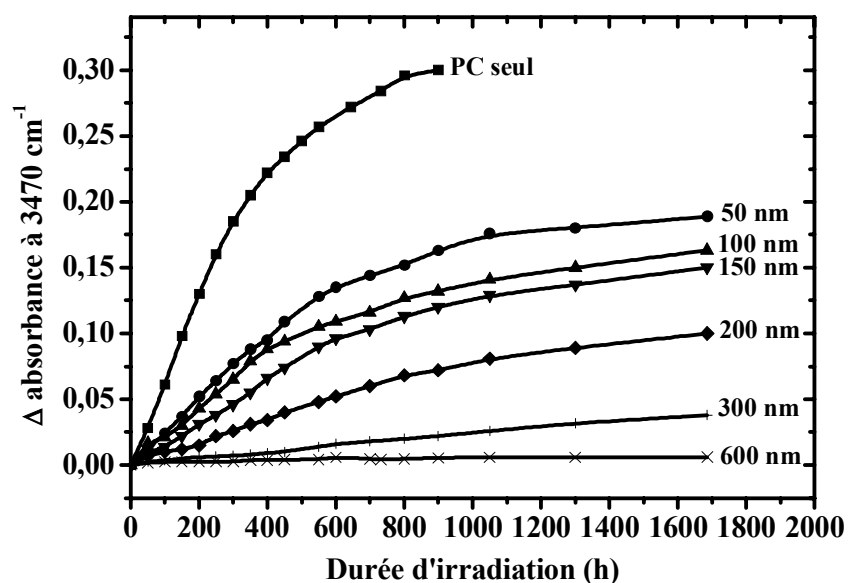


Figure 86. Influence de l'épaisseur du revêtement de ZnO ($0,89 \text{ W.cm}^{-2}$, 1 Pa , Ar- O_2 (5%)) sur l'augmentation de l'absorbance à 3470 cm^{-1} de systèmes PC/ZnO photooxydés.

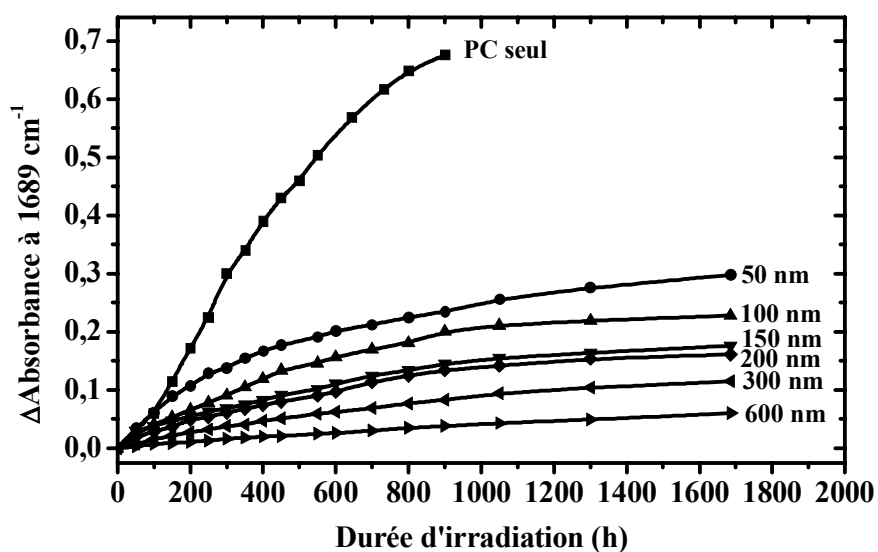


Figure 87. Influence de l'épaisseur du revêtement de ZnO ($0,89 \text{ W.cm}^{-2}$, 1 Pa , Ar- O_2 (5%)) sur l'augmentation de l'absorbance à 1689 cm^{-1} de systèmes PC/ZnO photooxydés.

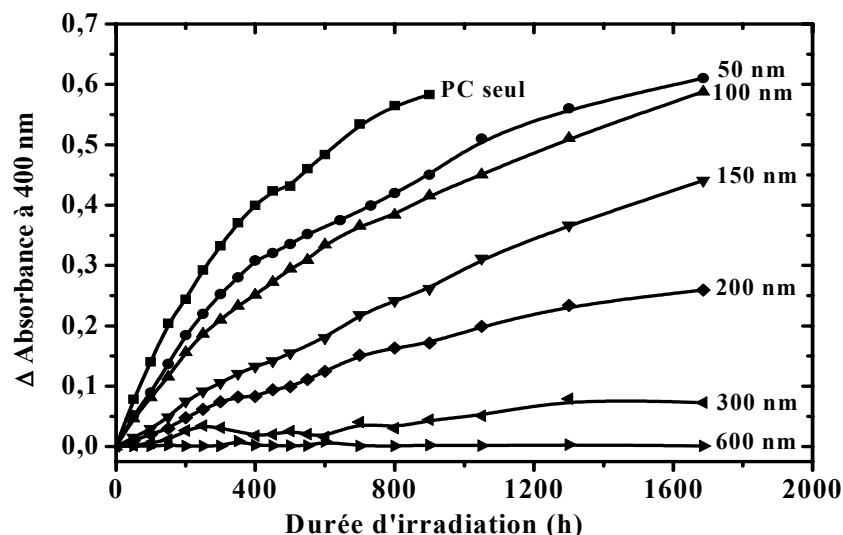


Figure 88. Influence de l'épaisseur du revêtement de ZnO ($0,89 \text{ W.cm}^{-2}$, 1 Pa , Ar-O_2 (5%)) sur le jaunissement sur PC.

Comme on pouvait le supposer au vu de la figure 85, la quantité de photoproduits formés diminue lorsque l'épaisseur de la couche de ZnO augmente.

Il convient de constater que si la formation des produits d'oxydation hydroxylés et carbonylés est très ralentie par une couche de 50 nm de ZnO seulement, la photoprotection en terme de jaunissement est nettement moindre. Cette différence peut être expliquée à partir du mécanisme complexe de photodégradation du PC qui met en jeu des réactions de photooxydation (fixation d'oxygène) et de photolyse (réarrangement de photo-Fries sans intervention d'oxygène). Les effets "barrière" à la lumière et "barrière" à l'oxygène ne suivent pas les mêmes lois. A faible épaisseur, ZnO peut limiter le passage l'oxygène et donc la formation de produits d'oxydation hydroxylés et carbonylés [170], sans former un écran très efficace au rayonnement UV.

Pour quantifier l'efficacité de la protection contre le photovieillissement, nous avons calculé les pentes des courbes de la figure 86 pour les 300 premières heures d'irradiation c'est-à-dire pendant la période où la variation de l'absorbance est linéaire. Les valeurs reportées dans la figure 89 confirment le résultat précédent. La photoprotection est pratiquement totale dès que le revêtement de ZnO a une épaisseur qui atteint 300 nm. Des résultats analogues ont été obtenus à partir des courbes de formation des photoproduits carbonylés et de photojaunissement (figures 87 et 88).

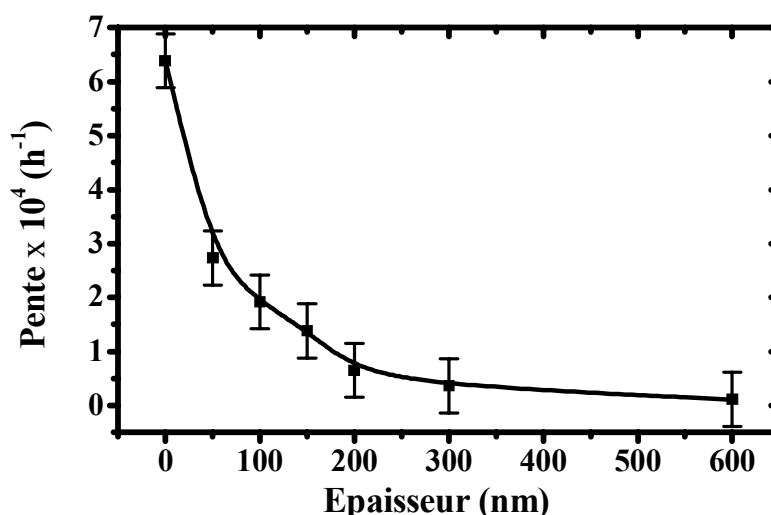


Figure 89. Pente des courbes « variation d'absorbance en fonction du temps d'irradiation » au début de l'irradiation en fonction de l'épaisseur du revêtement.

IV-6 - Influence des conditions de pulvérisation de ZnO sur la photoprotection du PC

Cette étude a été réalisée avec des couches minces de ZnO de 200 nm d'épaisseur, car cette épaisseur nous permet d'obtenir une précision suffisante pour la mesure de l'absorbance, et ce pour des durées d'irradiation pas trop importantes. Nous avons ainsi examiné l'influence de trois paramètres de pulvérisation : la pression totale, la puissance surfacique et la composition du plasma. Pour l'étude de l'influence d'un paramètre, chacun des deux autres est fixé à une valeur ayant donné de bons résultats au niveau de la microstructure et de l'adhésivité.

IV-6.1 - Influence de la pression totale

Nous avons fait varier la pression totale entre 0,2 et 8 Pa et fixé la puissance surfacique à $0,89 \text{ W.cm}^{-2}$, le plasma d'argon contenant 5% d'oxygène comme précédemment. La figure 90 représente la variation de l'absorbance du PC dans les domaines caractéristiques des hydroxyles et du jaunissement.

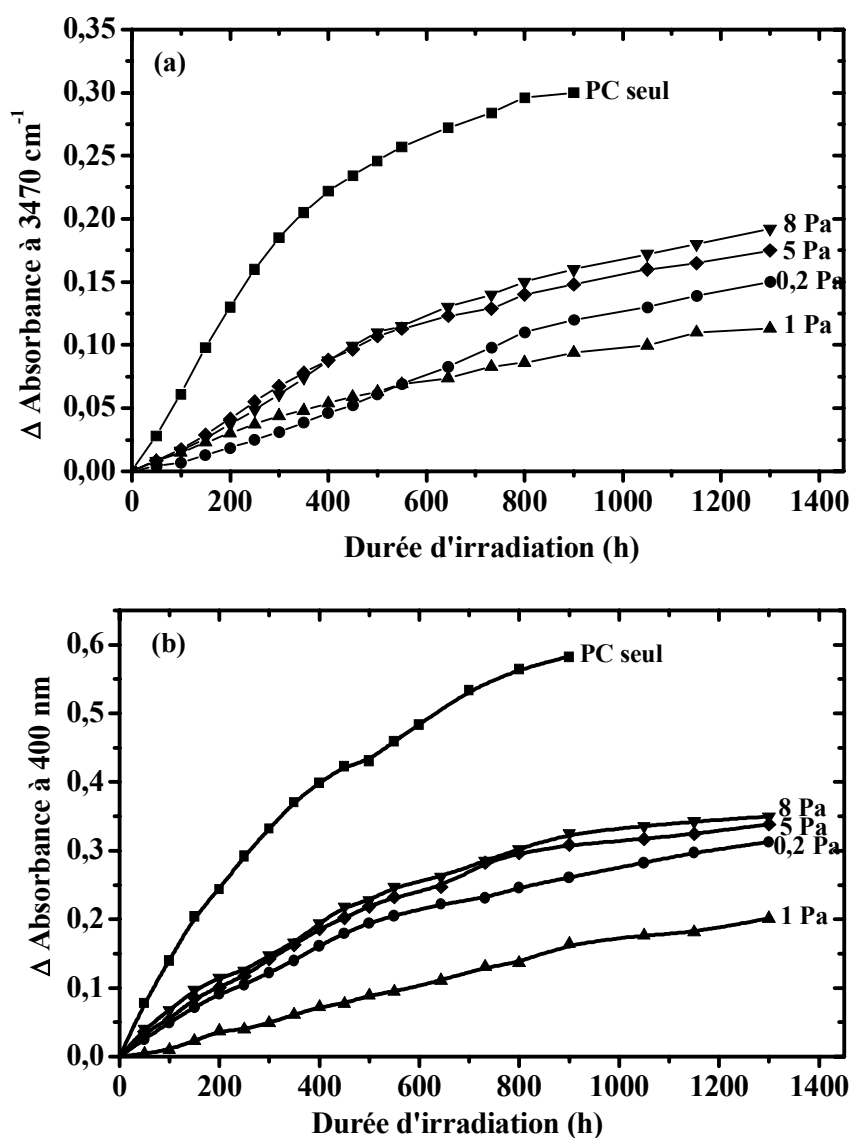


Figure 90. Variation de l'absorbance à 3470 cm^{-1} (a) et à 400 nm (b) en fonction du temps d'irradiation pour les films de PC revêtus d'oxyde de zinc déposé à différentes pressions totales (puissance surfacique : $0,89\text{ W.cm}^{-2}$, plasma : Ar-O_2 (5 %)).

On constate que le dépôt réalisé à la pression totale de 1 Pa assure la meilleure photoprotection du PC. Un tel revêtement a une structure très compacte et homogène. Au contraire lorsque la pression totale augmente, la structure devient moins dense, car elle contient un taux de pores important [21]. Les dépôts réalisés à 0,2 Pa ont une structure colonnaire compacte mais une surface rugueuse.

IV-6.2 - Influence de la puissance surfacique

Pour la pression totale de 1 Pa et la même composition du plasma (O_2 (5%)) nous avons fait varier la puissance surfacique entre $0,38$ et $1,27 \text{ W.cm}^{-2}$.

Les évolutions des échantillons dans les domaines caractéristiques des hydroxyles et du jaunissement sont représentées sur la figure 91.

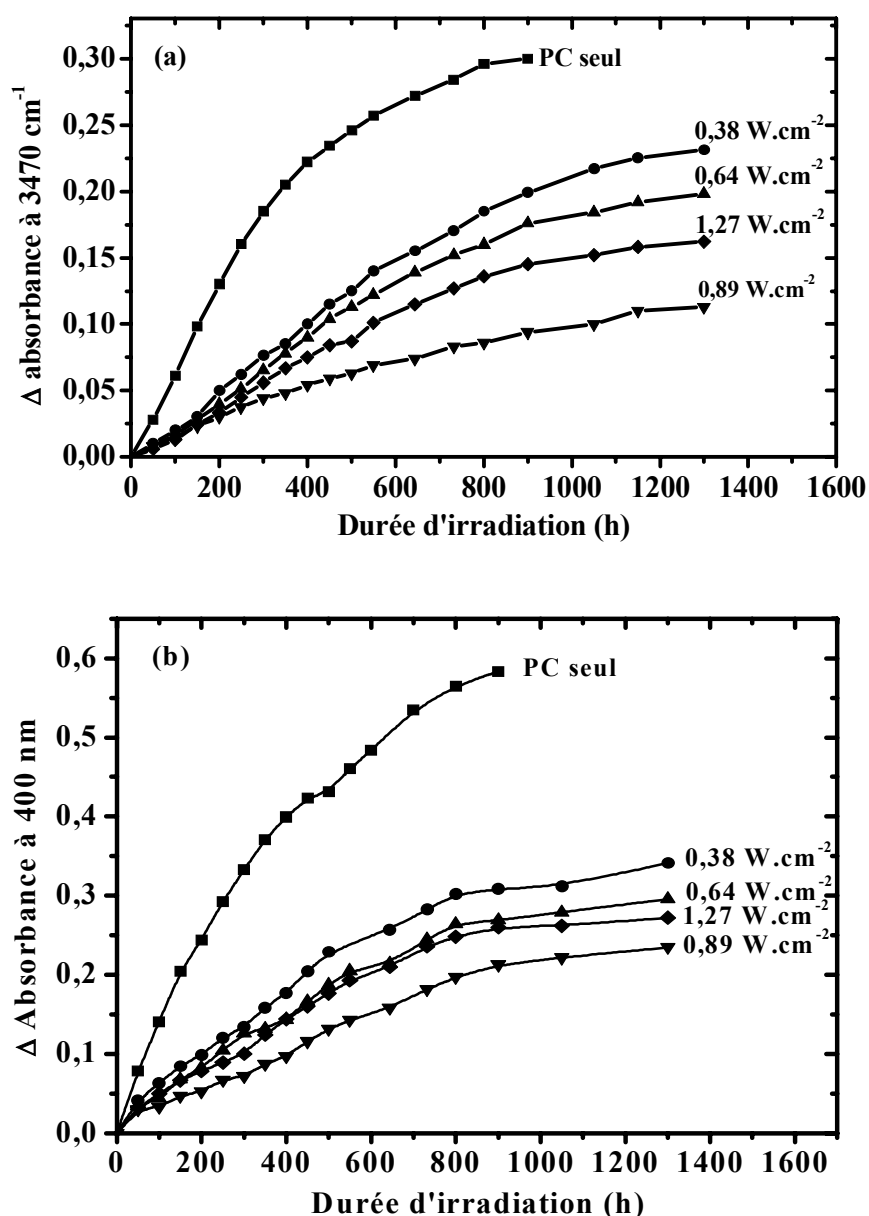


Figure 91. Variation de l'absorbance à 3470 cm^{-1} (a) et 400 nm (b) en fonction du temps d'irradiation pour les films de PC revêtus d'oxyde de zinc déposé à différentes puissances surfaciques (pression 1 Pa, plasma $Ar-O_2$ (5%)).

La qualité photoprotectrice du revêtement de ZnO augmente avec la puissance de pulvérisation jusqu'à la valeur $0,89 \text{ W.cm}^{-2}$ pour ce paramètre. Un dépôt obtenu à une puissance plus élevée est moins performant. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'aux fortes puissances, il se produit une élévation importante de la température qui peut modifier les propriétés du polycarbonate.

IV-6.3 - Influence de la composition du plasma

Nous avons étudié l'influence de la composition du plasma pour les paramètres précédemment optimisés c'est-à-dire pour une pression totale de 1 Pa et une puissance surfacique de $0,89 \text{ W.cm}^{-2}$. Les figures 92 et 93 montrent que la vitesse de formation des photoproduits d'oxydation décroît lorsque le taux d'oxygène décroît. Les dépôts réalisés avec un plasma de faible concentration en oxygène (1 %) assurent la meilleure photoprotection.

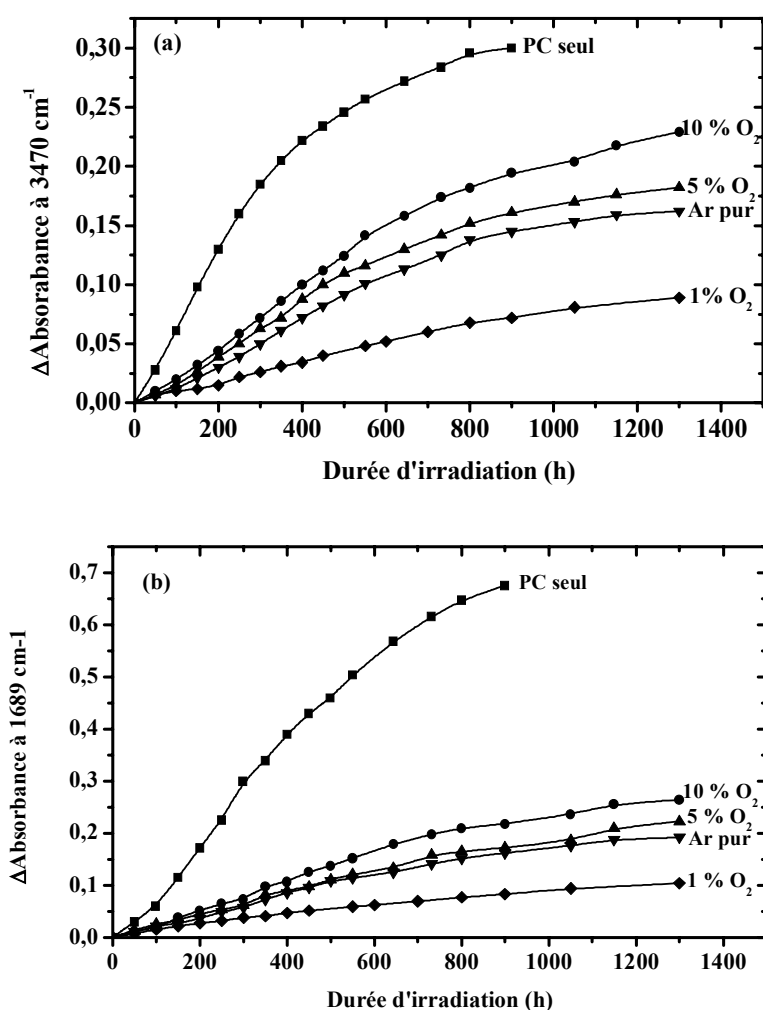


Figure.92. Variation de l'absorbance à 3470 cm^{-1} (a) et à 1689 cm^{-1} (b) en fonction de la durée d'irradiation pour un film de PC revêtu de ZnO ($0,89 \text{ W.cm}^{-2}$, 1 Pa).

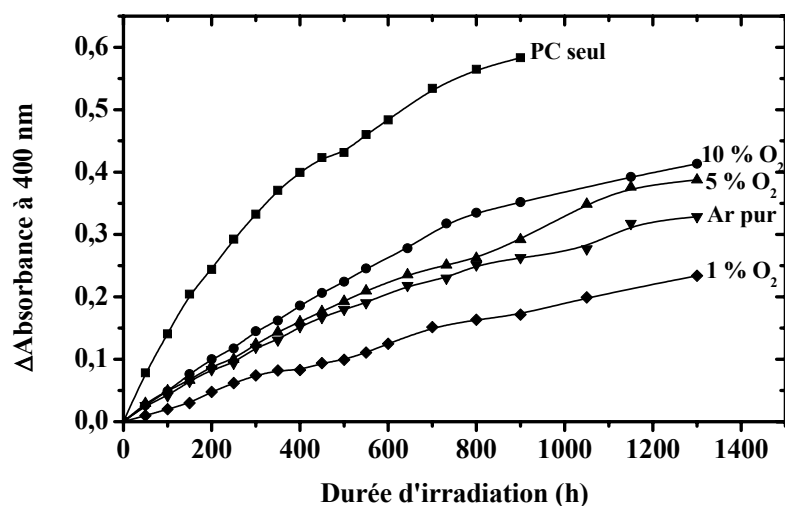


Figure 93. Variation de l'absorbance à 400 nm en fonction de la durée d'irradiation pour un film de PC revêtu de ZnO ($0,89 \text{ W.cm}^{-2}$, 1 Pa).

IV-6.4 - Interprétation et optimisation des conditions de pulvérisation

A partir des résultats présentés précédemment, on voit que l'effet photoprotecteur est directement lié à l'épaisseur du revêtement de ZnO et à ses conditions d'élaboration. La modification de la composition et des propriétés physiques du revêtement peut intervenir de manière sensible sur son pouvoir réflecteur et son pouvoir absorbant mais aussi sur sa perméabilité à l'oxygène puisque le mécanisme de photovieillissement dépend de la présence de cet élément chimique.

Un revêtement de ZnO d'épaisseur égale ou supérieure à 300 nm est très efficace pour protéger le PC contre la photodégradation. Les analyses en composition montrent que le rapport atomique O/Zn diminue lorsque l'épaisseur du revêtement augmente (figure 94). Il est possible de suggérer que des liaisons Zn-O seraient rompues par l'action incessante du bombardement des atomes pulvérisés. La densité des dépôts augmente avec l'épaisseur déposée : le bombardement incessant favorise la disparition des pores. Nous avons aussi constaté que la taille des grains augmentait avec l'épaisseur du dépôt. Les couches épaisses sont les plus denses et ont le plus haut degré de cristallinité (figure 95)

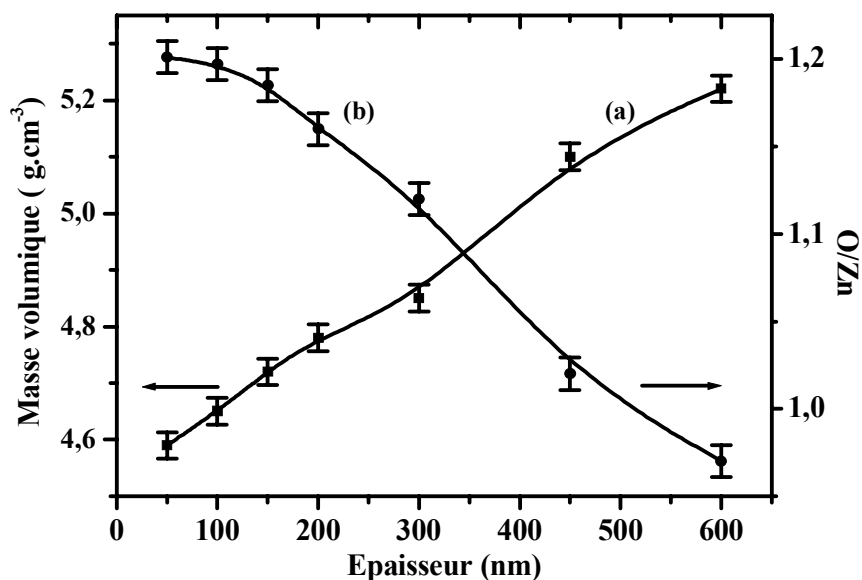


Figure 94. Variation (a) de la masse volumique et (b) du rapport atomique O/Zn en fonction de l'épaisseur du dépôt de ZnO.

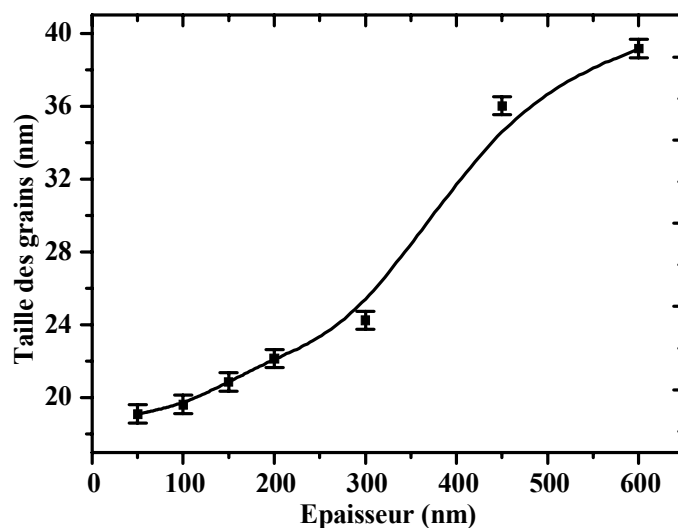


Figure 95. Variation de la taille des grains en fonction de l'épaisseur du dépôt de ZnO.

Une valeur plus faible de la compacité et de la cristallinité des dépôts de faible épaisseur est la conséquence de la formation d'îlots et d'une température plus faible au début de la croissance. Les particules pulvérisées ont une faible mobilité donc diffusent plus difficilement à la surface de substrat [170].

En conclusion, les couches le plus denses présentent les meilleures propriétés de barrière à la diffusion des gaz et notamment de l'oxygène. Elles filtrent efficacement les rayonnements ultraviolets. Un tel résultat est obtenu en déposant l'oxyde de zinc à une

puissance moyenne de $0,89 \text{ W.cm}^{-2}$ et à des pressions totales et partielles relativement faibles respectivement de 1 Pa et de 1 % d'oxygène [171].

IV-7 - Photoprotection du polycarbonate par une multicouche alumine -oxyde de zinc

IV-7.1 - Rappel de l'effet photoactif de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc déposé sur le polymère pourrait être à l'origine d'un effet photoactif résultant du mécanisme reporté sur la figure 96.

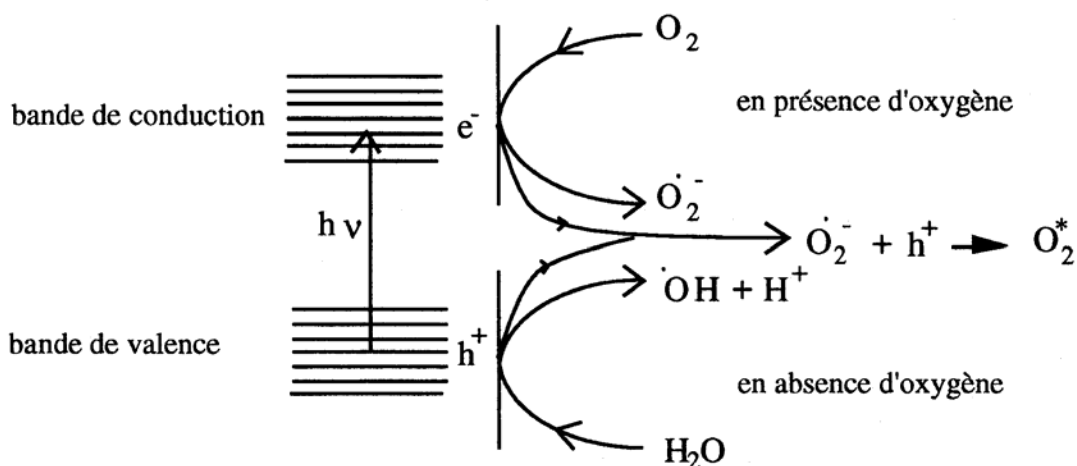
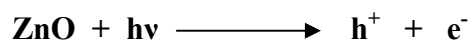
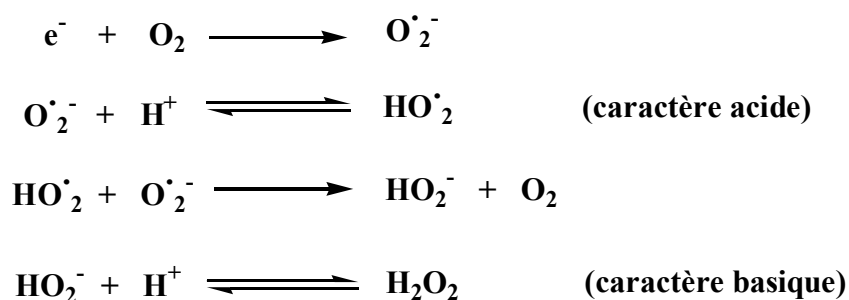


Figure 96. Mécanisme conduisant à la formation des espèces actives à la suite de l'excitation de ZnO.

Par absorption d'un photon dont l'énergie $h\nu$ est supérieure à la largeur de la bande interdite, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction donnant ainsi naissance une paire électron (e^-)- trou (h^+).



Après la création de cette paire, l'électron libre est capté par l'oxygène ce qui conduit à la formation d'ions superoxyde puis après protonation et dismutation entraîne la formation de peroxyde d'hydrogène [172,173].



Il a également été suggéré que l'oxydation des ions superoxyde par les trous positifs pouvait conduire à la formation d'oxygène singulet [174] :



Le trou positif peut réagir aussi directement avec le PC. La formation de ces radicaux très actifs favorise donc les réactions de photooxydation dans le PC.

IV-7.2 -Effet barrière d'une couche d'alumine

Nous avons vu qu'un revêtement de ZnO permettait de réduire efficacement la dégradation. Cependant, on peut penser que cette protection pourrait être en partie diminuée par l'effet photocatalytique de ZnO à l'interface avec le PC. Afin d'éliminer cet effet, nous avons inséré une couche d'alumine entre les deux matériaux. Nous avons ainsi élaboré des revêtements où la couche d'alumine est déposée à la surface de ZnO pour pouvoir par comparaison, identifier sans ambiguïté l'effet dû au contact direct de ZnO et du polycarbonate.

Dans les systèmes PC/Al₂O₃/ZnO et PC/ZnO/Al₂O₃ que nous avons réalisés, chaque couche céramique avait une épaisseur de 50 nm. Cette épaisseur a été choisie car elle est optimale pour la perméabilité à l'oxygène de l'alumine [3]. Ces systèmes à double couche ont été comparés à des systèmes à simple couche de même épaisseur totale c'est-à-dire 100 nm.

Le tableau 13 résume et explique les différentes notations utilisées dans les figures 97 et 98 qui représentent respectivement les cinétiques de photooxydation du PC mesurées à 3470 cm⁻¹ et à 400 nm de ces différents systèmes de revêtements céramiques simple et double couche.

Tableau 13. Notations des revêtements

Notation	Nature de la couche et épaisseur.
A100	Al ₂ O ₃ 100 nm
Z50	ZnO 50 nm
Z100	ZnO 100 nm
Z50A50	ZnO 50 nm / Al ₂ O ₃ 50 nm
A50Z50	Al ₂ O ₃ 50 nm / ZnO 50 nm
Z150	ZnO 150 nm
A50Z50A50	Al ₂ O ₃ 50 nm / ZnO 50 nm / Al ₂ O ₃ 50 nm
Z600	ZnO 600 nm

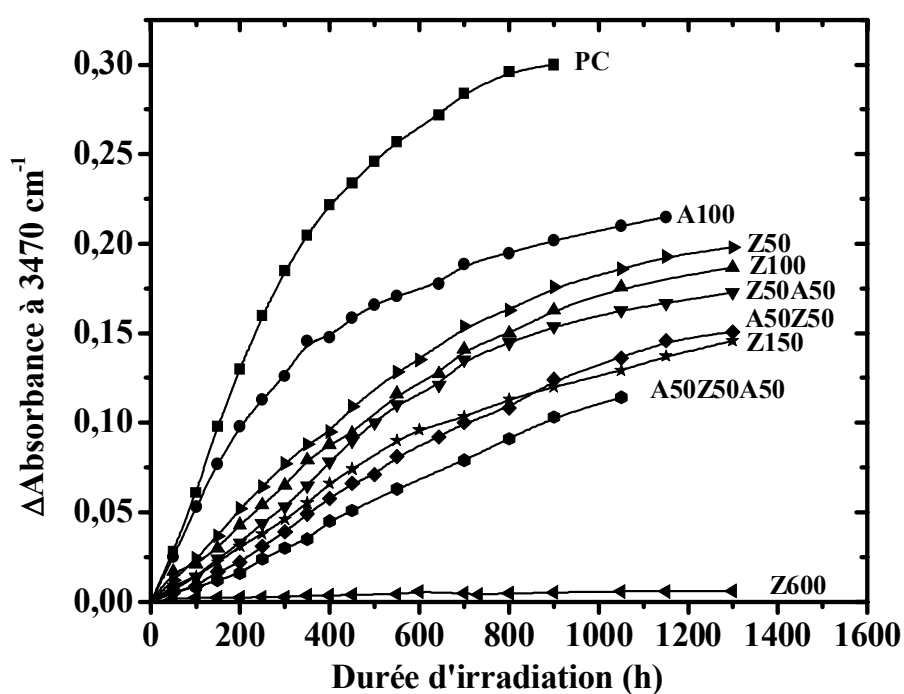


Figure 97. Variation de l'absorbance à 3470 cm⁻¹ en fonction du temps d'irradiation pour différents revêtements.

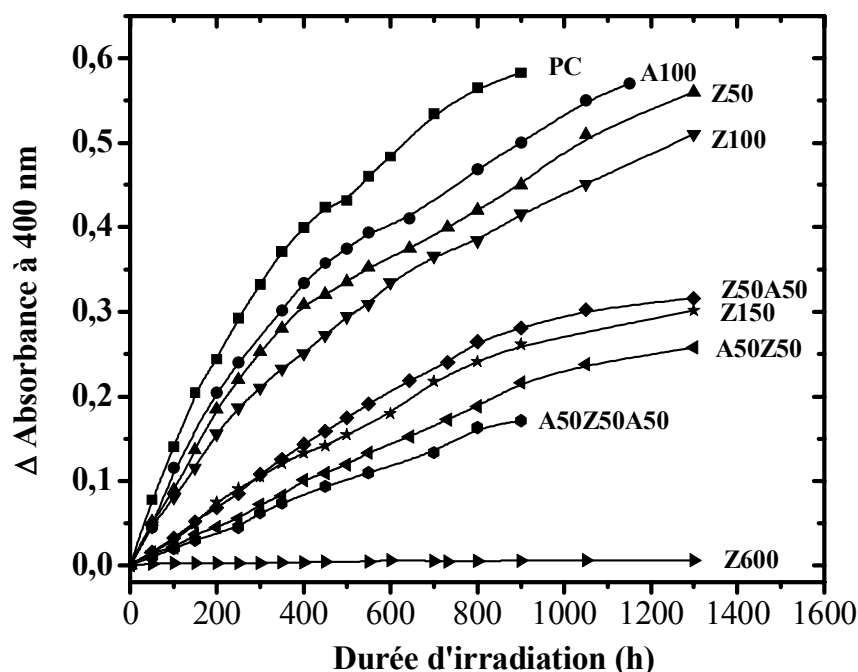


Figure 98. Variation de l'absorbance à 400 nm en fonction du temps d'irradiation pour différents revêtements.

- L'analyse des courbes reportées sur la figure 97 montres qu'à faible degré de conversion ($t < 100$ h) la photooxydation du PC n'est pas inhibée par Al_2O_3 . Cependant, pour des durées d'irradiation plus longues, Al_2O_3 provoque une diminution de la vitesse de photooxydation du PC. La même tendance est observée en ce qui concerne le jaunissement (figure 98), mais à moindre degré. Ces résultats peuvent être expliqués en considérant le mécanisme complexe de photodégradation du PC dans lequel des processus photolytiques (sans intervention de l'oxygène) et des réactions de photooxydation (avec fixation d'oxygène) sont mis en jeu. Comme cela a déjà été expliqué, le spectre UV-visible reporté sur la figure 84 montre clairement que Al_2O_3 ne peut protéger le PC contre les radiations incidentes. En conséquence, le réarrangement de photo-Fries du PC, qui ne met pas en jeu l'oxygène, n'est pas inhibé par un dépôt de Al_2O_3 en surface. Par contre, les réactions d'oxydation ultérieures, amorcées par les produits de photo-Fries, sont quant à elles inhibées par Al_2O_3 de part ses propriétés barrière à la diffusion d'oxygène. En d'autres termes, Al_2O_3 ne peut pas protéger le PC contre l'intervention des processus photolytiques du PC (sans intervention d'oxygène) mais inhibe les réactions d'oxydation puisque ce dépôt est imperméable à l'oxygène.

- On constate qu'à même épaisseur, la bicouche $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ donne une meilleure photoprotection qu'une simple couche de l'un des constituants. Cependant, cette bicouche

assure une moins bonne protection que la bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ où ZnO n'est pas en contact avec le polymère. Un tel résultat confirme l'effet photocatalytique de ZnO lorsqu'il est en contact avec le polycarbonate et montre que la couche d'alumine élimine cet effet néfaste.

Ainsi, nous montrons que la bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ assure la meilleure photoprotection du PC car cet assemblage combine l'effet d'écran de la lumière UV-visible de ZnO avec les propriétés barrière à l'oxygène de Al_2O_3 sans que l'effet photocatalytique ne se manifeste.

Puisque le dépôt d'une couche d'alumine sur un revêtement de ZnO améliore l'effet photoprotecteur, nous avons aussi réalisé des systèmes à trois couches de céramiques $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. L'objectif est d'obtenir une couche très dure en surface susceptible de résister aux agressions mécaniques (rayures...). Comme le montrent les figures 97 et 98, le système tri-couche apporte un gain d'efficacité. Ceci peut s'expliquer par une réduction de la diffusion de l'oxygène due à l'introduction de la couche supérieure d'alumine. Cependant l'augmentation de la photoprotection n'est pas proportionnelle à l'augmentation d'épaisseur (33%). L'intérêt de la troisième couche réside plus dans l'amélioration des propriétés mécaniques de surface comme cela va être montré dans le paragraphe suivant.

IV-8 - Comportement mécanique des revêtements

L'étude précédente a été focalisée sur des modifications chimiques du polycarbonate qui se produisent lors de son irradiation en présence d'oxygène. Il est également important de considérer le comportement mécanique du matériau car la photooxydation entraîne couramment des changements de propriétés telles que la dureté, l'élasticité, la ténacité...

Cette étude a été faite par nanoindentation et nanorayure dans le département « Mechanical Engineering » de l'Université de Californie à Berkeley (USA) dans le cadre d'une collaboration entre le Professeur Kyriakos Komvopoulos et Madame Bénédicte Mailhot, chercheur au Laboratoire de Photochimie de l'Université Blaise Pascal.

IV-8.1 - Dispositif expérimental

Les tests d'indentation et de rayure (scratch) ont été réalisés avec un microscope à force atomique (Nanoscope II de Digital Instruments) équipé avec un transducteur de force capacitif (Triboscope de Hysitron Inc) qui permet de contrôler la force appliquée. Pour ces

mesures de nanomécanique, on a utilisé une pointe en diamant de forme conique dont l'extrémité sphérique à un rayon de courbure de 850 nm environ.

Dans le test d'indentation, la pointe tout d'abord est engagée à la surface avec une force faible égale à 3 μN . La courbe d'approche est obtenue en augmentant linéairement la force appliquée (ou charge) de 3 μN jusqu'à une valeur maximale variable, en 5 s. Le retrait s'effectue également en 5 s.

Dans le cas du polycarbonate, le module d'élasticité (E) et la dureté (H) ont pu être évalués à partir des courbes d'indentation. Lors du retrait de l'indenteur, les phénomènes qui s'opèrent dans le matériau étant élastiques, il est possible d'utiliser la théorie de l'élasticité pour déterminer les valeurs de E et H . En effet, d'après Pharr [175], la rigidité de contact S pour un indenteur axisymétrique et un demi-espace isotropique est donnée par :

$$S = \frac{dP}{dh} = 2E_r \sqrt{\frac{A}{\pi}}$$

La pente de la tangente à la courbe de retrait au maximum d'indentation représente la rigidité de l'échantillon. Dans la relation précédente, h est le déplacement vertical de l'indenteur par rapport à la surface de l'échantillon (profondeur d'indentation), P est la force appliquée, A est l'aire de contact pointe/échantillon projetée et E_r est le module d'élasticité réduit. E_r est défini par :

$$E_r = \left[(1 - \nu_s^2) E_s + (1 - \nu_i^2) E_i \right]^{-1}$$

E et ν sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson et les indices s et i indiquent respectivement l'échantillon et l'indenteur.

L'aire de contact pointe/échantillon projetée dépend de la profondeur d'indentation. Elle est définie à partir de la relation suivante :

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots$$

$A(h_c)$ est une fonction polynomiale dont les coefficients sont déterminés par un étalonnage préalable qui permet de connaître l'aire de contact projetée pour une profondeur d'indentation donnée. Dans notre étude, l'étalonnage a été réalisé avec un échantillon de PC de module d'élasticité 2,95 GPa possédant un coefficient de Poisson de 0,38.

La dureté de l'échantillon peut également être évaluée à partir des courbes d'indentation. Elle est définie comme étant le rapport de la force maximale appliquée sur l'aire maximale de contact calculée :

$$H = P_{max}/A_{max}$$

Il est important de noter que pour mesurer les propriétés nanomécaniques intrinsèques d'une couche mince, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser 10 à 25 % de l'épaisseur de la couche sinon le substrat intervient dans les mesures. Ceci doit impérativement être pris en compte quand on a affaire à une couche dure déposée sur un substrat tendre [176]. Dans le cas de nos expériences, nous avons pu montrer que cette limite se situait vers 15%, soit environ 7,5 nm pour un dépôt de 50 nm d'épaisseur. Cependant, l'expérience montre que lorsque la profondeur d'indentation est inférieure à 10 nm, le contact est instable ce qui rend le calcul des grandeurs mécaniques peu fiable. Les valeurs de module d'élasticité et de dureté n'ont donc pas été déterminées dans le cas des dépôts.

Dans le test de friction, on trace des rayures de 2 μm de long sur la surface de l'échantillon en appliquant une charge qui croît linéairement jusqu'à la valeur maximale de 250 μN . Pendant cette opération, la vitesse de déplacement est de 0,2 $\mu\text{m/s}$. Le coefficient de friction est calculé en faisant le rapport entre la force de frottement et la force appliquée normalement à la surface.

IV-8.2 - Résultats et discussions

L'étude a porté sur quatre types d'échantillons : PC non revêtu, PC avec couche de ZnO, PC avec couche d'alumine, PC avec tricouche $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. Chaque couche avait une épaisseur de 50 nm. Les caractérisations par nanoindentation et nanorayure ont été effectuées avant et après une exposition de 200 heures en enceinte de photovieillissement.

IV-8.2.1 - Test de nanoindentation

La figure 99 représente la courbe du déplacement en fonction de la force appliquée pour un film de polycarbonate avant et après irradiation.

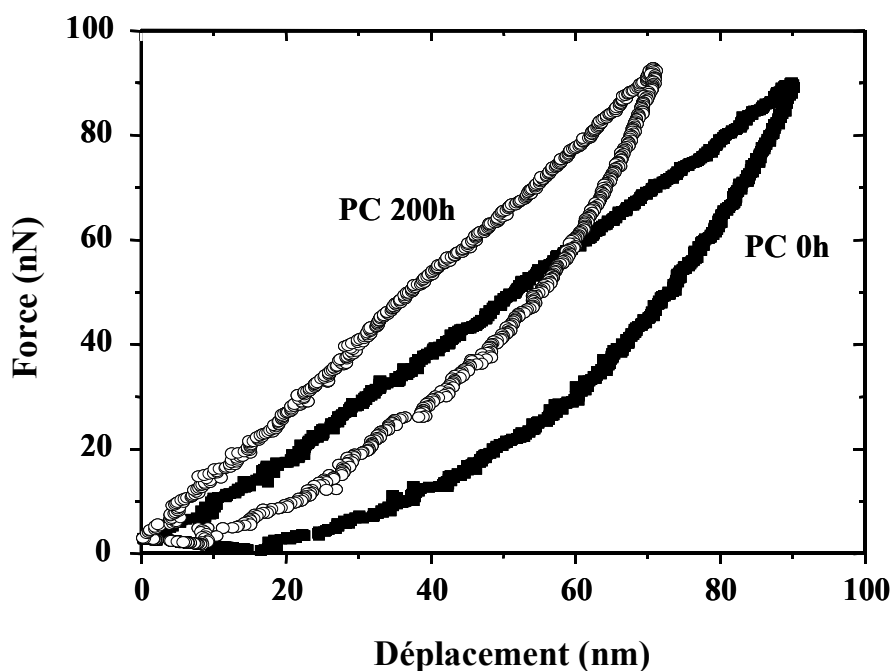


Figure 99. Courbe de nanoindentation pour le polycarbonate non revêtu avant et après irradiation.

Ces courbes d'approche/retrait montrent que pour la même force maximale appliquée, le déplacement normal de l'indenteur est plus faible lorsque le PC a subi l'irradiation. Le module d'élasticité et la dureté calculés à partir de ces courbes sont reportés dans le tableau 14.

Tableau 14. Caractéristiques mécaniques du polycarbonate avant et après irradiation. Les valeurs sont obtenues à partir des mesures de nanoindentation.

Durée d'irradiation (h)	Module d'élasticité (GPa)	Dureté (GPa)
0	5,01±0,22	0,46±0,06
200	5,08±0,32	0,53±0,03

L'irradiation produit une augmentation du module d'élasticité et de la dureté des films de PC. Le mécanisme de photovieillissement du polycarbonate met en jeu majoritairement des réactions de coupure de chaîne. L'effet de ces coupures de chaîne sur ce polymère linéaire aurait un effet opposé à ce qui a été précédemment observé dans le cas d'un réseau tridimensionnel. Il a été montré récemment avec une résine époxy, qu'à fort degré

d'avancement, les réactions de coupure de chaîne entraînaient une diminution de la rigidité [177]. L'augmentation des propriétés mécaniques observées dans le cas du PC ne peut donc pas être relié aux coupures de chaînes. Une étude récente menée par Soloukhin et *al.* [178] sur le vieillissement physique du PC à température ambiante pendant 6 mois environ a abouti à des résultats analogues aux nôtres. Le vieillissement physique correspond aux processus de relaxation des macromolécules vers un état d'équilibre. Ce phénomène s'observe à une température élevée [179,180] (exemple des processus d'annihilation) mais aussi à température ambiante, même si la température de transition vitreuse du polymère est supérieure à l'ambiante [181]. Soloukhin [178] conclut que l'augmentation du module d'élasticité et celle de la dureté sont liées à la densification du PC qui peut être due à un changement de l'orientation des chaînes de polymère.

Dans notre cas où le polycarbonate subit un vieillissement accéléré à 60°C, le réarrangement des chaînes macromoléculaires peut également être pris en compte. De plus, comme décrit précédemment, les réactions de photo-Fries entraînent un réarrangement chimique. En outre, la photooxydation produit des groupes oxydés avec des concentrations locales importantes et proches à la surface du PC [2]. Ces groupes oxydés (hydroperoxydes, alcool, acides carboxylique...) sont associés par des liaisons hydrogène qui peuvent être à l'origine de l'augmentation de la cohésion du matériau, donc conduire à une augmentation du module d'élasticité et de la dureté. La réorganisation des macromolécules dans le temps, sous l'action conjuguée de la lumière, de la température et de la formation de nouvelles fonctions chimique avec entre autre l'apparition de liaisons H, pourrait expliquer cette augmentation des valeurs nanomécaniques mesurées à la surface du matériau, et ceci malgré les réactions de coupure de chaîne [182].

Les courbes d'approche/retrait de la figure 100 permettent de comparer les quatre types d'échantillons. Le dépôt tricouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est le revêtement qui offre la meilleure protection mécanique du polymère car c'est celui qui possède à la fois l'élément le plus dur en surface (l'alumine) et la plus grande épaisseur de céramique.

Aucune différence n'a été observée entre les courbes de nanoindentation avant et après irradiation pour les échantillons revêtus des céramiques, ce qui montre que les propriétés mécaniques de surface apportés par les revêtements sont durables.

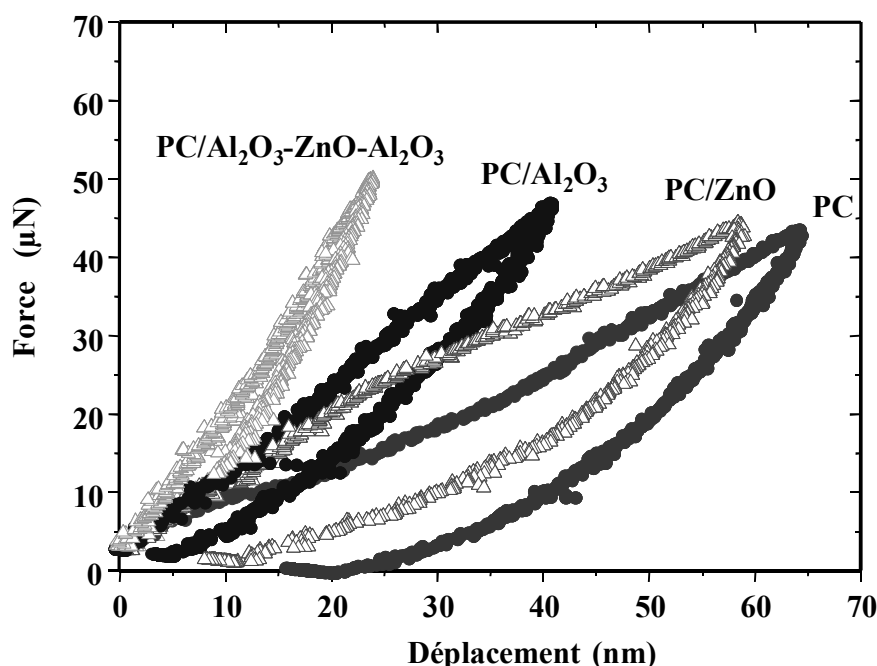


Figure 100. Force en fonction du déplacement pour les échantillons : PC, PC/ZnO (50nm), PC/Al₂O₃ (50nm) et PC/Al₂O₃/ZnO/Al₂O₃ (50-50-50 nm).

IV-8.2.2 - Test de nanorayure

Le test a été réalisé sur les divers échantillons en appliquant une force croissante de 25 à 250 μN . La variation des coefficients de friction en fonction de la charge normale appliquée est représentée sur la figure 101. Ces coefficients de friction augmentent quasi linéairement avec la charge normale appliquée, les courbes ayant des pentes similaires. Le PC présente le plus grand coefficient de friction. Quand on exerce la même charge sur les échantillons, l'indenteur pénètre plus profondément dans le PC seul que lorsque la couche céramique est présente. Comme l'indenteur rencontre plus de matière pour faire la rayure, la force latérale est plus grande et ceci se traduit par une plus grande valeur du coefficient de friction mesuré. On constate aussi que le coefficient de friction diminue lorsque la dureté de la couche augmente (l'alumine est plus dure que l'oxyde de zinc) et que l'épaisseur du revêtement est plus grande (tricouche par rapport à monocouche).

Les échantillons irradiés ont le même comportement tribologique que les échantillons initiaux, même lorsque la force appliquée est faible où en principe on peut observer l'influence des couches céramiques. On peut donc conclure que le processus chimique responsable de la photodégradation du PC ne modifie pas significativement les interactions

entre le polymère et le revêtement céramique. Les tests de nanorayure n'ont pas mis en évidence de modification de l'adhésion entre le polymère et le revêtement après irradiation.

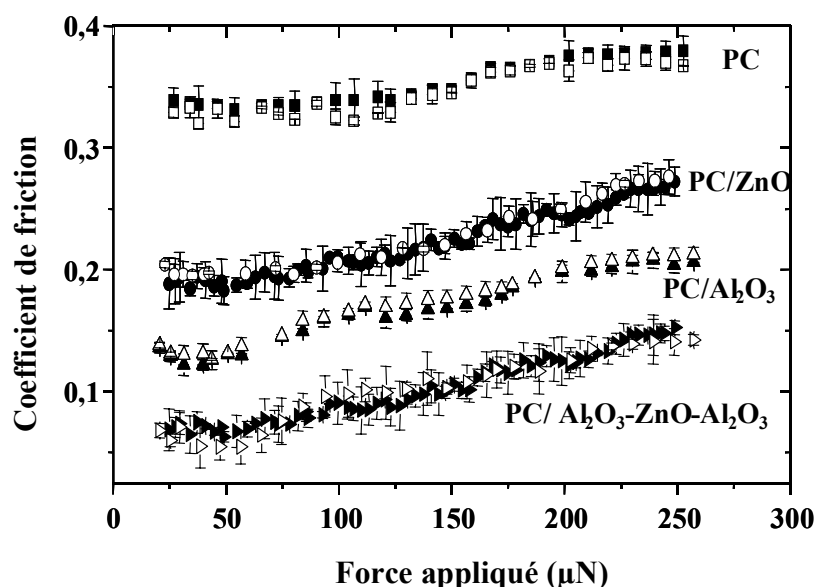


Figure 101. Coefficient de friction en fonction de la charge normale appliquée pour le PC seul ou recouvert avec différentes couches céramiques, avant irradiation (symbole noir) et après 200 h d'irradiation (symbole vide).

IV-9 - Thermo-oxydation

Afin de savoir si les dépôts de céramique pouvaient inhiber la thermo-oxydation du PC de part leur effet barrière à la diffusion d'oxygène, nous avons placé des échantillons de PC, seuls ou recouverts d'une mono-, bi-, tri- couche de céramiques de même type que celles étudiées précédemment, à une température de 170°C dans une étuvé ventilée pendant une durée de 400 jours environ.

La figure 102 représente l'évolution des spectres d'absorption UV-visible du PC seul et du PC recouvert d'une tricouche céramique au cours de la thermo-oxydation. L'absorbance augmente sans maximum spécifique, contrairement à la photooxydation où la formation des produits de photo-Fries se traduisait par l'apparition d'une bande d'absorption à 320 nm. Le jaunissement qui se développe en thermo-oxydation est sensiblement équivalent pour les films de PC revêtu que pour le PC seul.

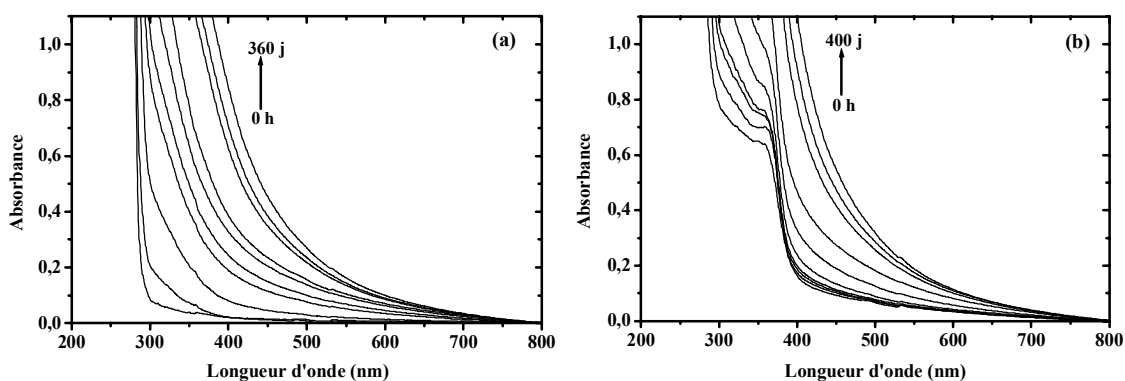


Figure 102. Evolution des spectres UV-visible (a) du PC seul et (b) du PC revêtu par la tricouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ au cours d'une thermo-oxydation à 170°C .

Les figures 103 et 104 représentent les spectres infra-rouge de ces échantillons thermo-oxydés dans le domaine des produits carbonylés et hydroxylés. Les bandes à 1724 et 1690 cm^{-1} sont attribuées respectivement à des cétones aliphatiques et aromatiques [156] ; quant au doublet à $1840 / 1860\text{ cm}^{-1}$, aussi observé en photooxydation (figure 76), il traduit l'oxydation du noyau aromatique [156]. Une des différences entre thermo- et photo-oxydation est la non-accumulation dans les films thermo-oxydés d'acides aliphatiques saturés détectés à 1713 cm^{-1} en photooxydation (figure 76).

Dans le domaine des hydroxyles, on observe la formation de produits hydroxylés (alcools et phénols) caractérisés par des bandes d'absorption à 3560 et 3514 cm^{-1} . Par contre, il n'y a pas l'apparition d'une bande d'absorption large entre $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux acides carboxyliques. Cette observation est en bon accord avec l'analyse du domaine carbonylé.

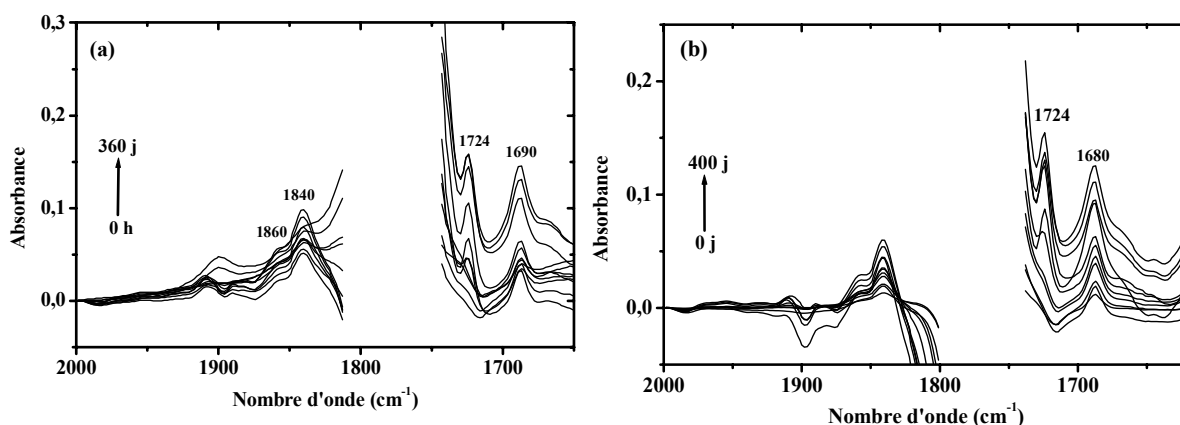


Figure 103. Evolution des spectres (a) du PC seul et (b) du PC revêtu avec la tricouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ au cours d'une thermo-oxydation à 170°C dans la zone des produits carbonylés.

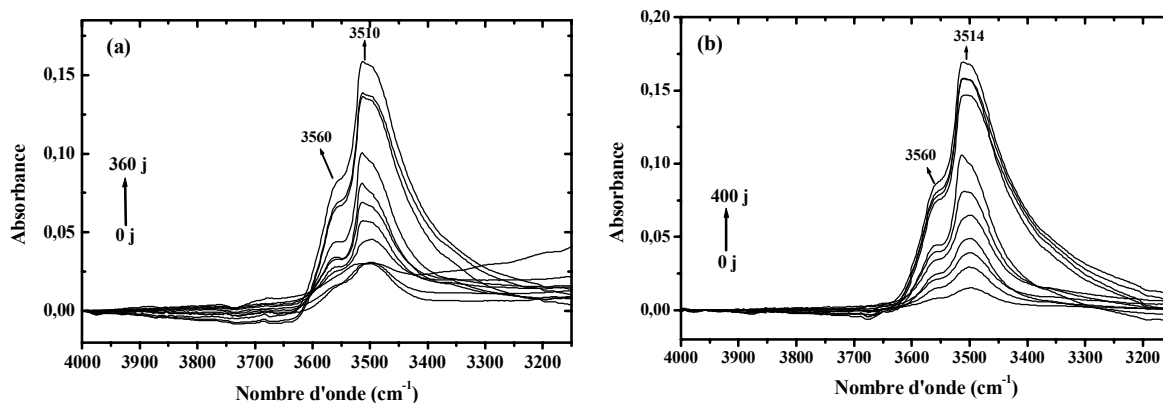


Figure 104. Evolution des spectres (a) du PC seul et (b) du PC revêtu avec la tricouche $Al_2O_3/ZnO/Al_2O_3$ au cours d'une thermo-oxydation à $170^\circ C$ dans la zone des produits hydroxylés.

L'état d'avancement de la thermo-oxydation du polycarbonate inclus dans les différents systèmes peut être caractérisé par la formation des produits hydroxylés et carbonylés. La figure 105 montre que la vitesse de thermo-oxydation est ralentie par la présence d'un revêtement céramique. Le revêtement le plus efficace est celui possédant les trois couches $Al_2O_3/ZnO/Al_2O_3$: le rôle de la céramique est de limiter la diffusion d'oxygène responsable du vieillissement thermique du PC et l'effet barrière augmente donc avec l'épaisseur du dépôt superficiel.

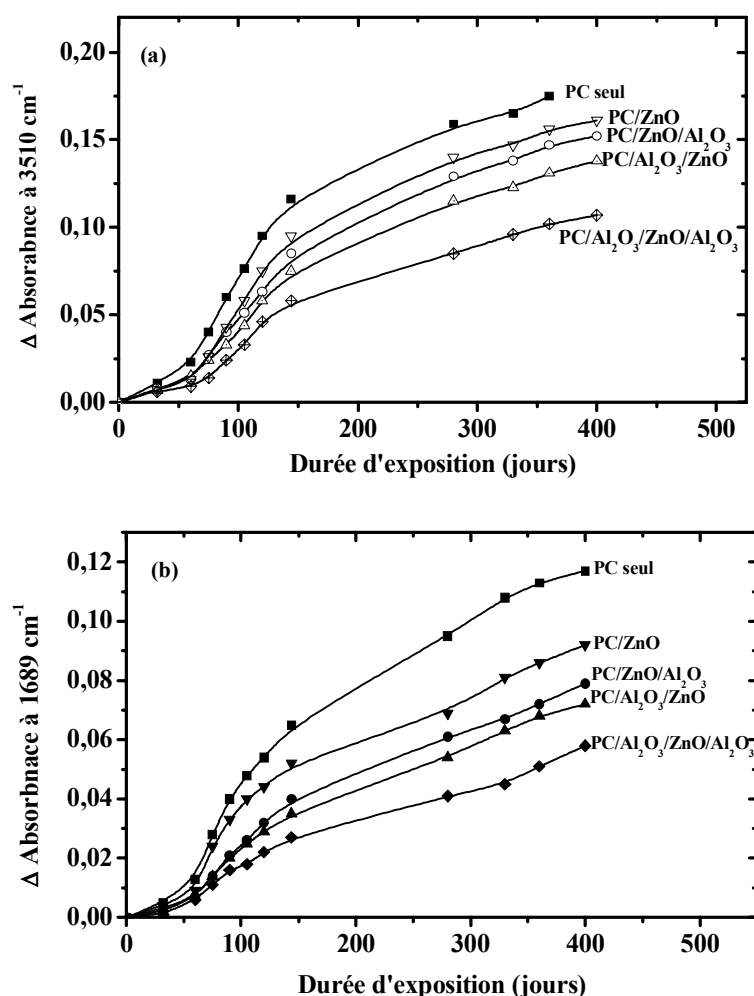


Figure 105. Cinétique d'apparition des produits de thermo-oxydation pour les échantillons : PC, PC/ZnO (100nm), PC/ZnO/Al₂O₃ (50-50 nm), PC/Al₂O₃/ZnO (50-50 nm) et PC/Al₂O₃/ZnO/Al₂O₃ (50-50-50 nm) : (a) domaine des hydroxyles ; (b) domaine des carbonyles.

IV-10 - Conclusion

L'étude de la photooxydation du polycarbonate que nous avons réalisée dans les conditions d'un vieillissement accéléré a montré qu'un revêtement d'oxyde de zinc permet de réduire de manière très importante la vitesse de dégradation de ce polymère. Le revêtement céramique apporte une photoprotection dont le niveau peut être adapté de différentes manières : en utilisant un revêtement d'épaisseur convenable, en optimisant les paramètres de pulvérisation et en introduisant des couches supplémentaires d'alumine.

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse a porté sur l'élaboration et l'étude des propriétés de revêtements d'oxyde de zinc afin d'augmenter la durabilité du polycarbonate en le protégeant contre la photodégradation. Pour réaliser ces revêtements, nous avons utilisé la pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à partir d'une cible de ZnO et dans un plasma argon-oxygène. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions opératoires.

Le contrôle de la phase gazeuse par spectrométrie d'émission optique nous a permis d'avoir des informations sur les espèces générées dans le plasma en fonction des paramètres de dépôt. Nous avons montré que les augmentations de puissance et de pression se traduisent par une augmentation de l'intensité des raies représentatives du zinc, de l'oxygène et de l'argon ce qui peut être expliqué par une élévation de la température électronique. Nous avons ensuite effectué des traitements thermiques dans différentes atmosphères (air, azote ou vide) afin d'étudier leurs effets sur la composition et la structure des couches minces réalisées. Sous air, le rapport atomique O/Zn augmente avec l'épaisseur des dépôts et la température de recuit. Au contraire, le recuit sous atmosphère d'azote ou sous vide produit une perte d'oxygène et par conséquent la diminution du rapport O/Zn. La masse volumique d'un dépôt augmente avec son épaisseur. Elle augmente aussi avec la température de traitement : les recuits permettent donc une densification des couches.

L'étude par DRX a montré que les dépôts ont une phase cristallisée hexagonale de type würtzite et qu'ils sont orientés préférentiellement selon l'axe c de la maille. Cette phase cristallisée avec orientation préférentielle augmente avec l'épaisseur de la couche de ZnO et la température de recuit. Cette variation a pour origine la coalescence des cristallites et la diminution des joints des grains. Les contraintes dans les revêtements sont de nature compressive et présentent des valeurs importantes. Elles diminuent nettement lorsque la température de recuit et l'épaisseur de dépôt augmentent. Ceci est bien corrélé à l'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO sont modifiées par les traitements thermiques. L'indice de réfraction et les coefficients d'absorption et d'extinction augmentent avec la température de recuit et diminuent avec l'épaisseur du dépôt. Ce résultat est lié à la variation de la compacité du matériau. L'augmentation de la largeur de la bande interdite avec la température de recuit suggère la disparition des défauts et des impuretés

telles que l'atome interstitiel de zinc. La diminution de l'énergie d'Urbach se traduit par la diminution du désordre structural et l'amélioration de la stoechiométrie.

L'adhésion d'un revêtement de ZnO sur PC dépend fortement des conditions de dépôt. Elle est la plus élevée lorsque les revêtements sont élaborés à une puissance surfacique de $0,89 \text{ W.cm}^{-2}$, avec une concentration en oxygène de 5 % et une pression totale de 1 Pa. Des traitements plasmas ont été effectués dans le but d'activer la surface du PC et d'améliorer l'adhérence des dépôts. Le plus efficace a été obtenu avec un plasma de dioxyde de carbone. L'activation est due à une fonctionnalisation de la surface du PC que nous avons mise en évidence par spectroscopie XPS.

L'utilisation de dépôts d'oxyde de zinc comme revêtement protecteur du PC contre la dégradation due au rayonnement ultraviolet, s'est avérée très efficace. Nous avons mis en évidence que l'effet photoprotecteur était dépendant de l'épaisseur du dépôt et de ses conditions d'élaboration. La meilleure efficacité est obtenue avec un dépôt de 300 nm élaboré à une puissance de $0,89 \text{ W.cm}^{-2}$, une pression totale de 1 Pa et une faible concentration en oxygène (1 %).

L'introduction de couches supplémentaires d'alumine apporte une meilleure protection au PC. En déposant un revêtement à trois couches $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, nous avons combiné l'effet d'écran photochimique aux propriétés de l'alumine servant de barrière à l'oxygène et évitant l'action photocatalytique de ZnO. De plus, l'assemblage réalisé présente une très bonne résistance aux agressions mécaniques comme le montrent les mesures de nanoindentation et de nanorayure effectuées sur des échantillons photooxydés.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la pulvérisation cathodique est une technique bien adaptée à l'élaboration de revêtements céramiques sur polymères. Cette technique est transposable sur le plan industriel, ce qui offre la possibilité de réaliser des assemblages assurant la photoprotection des polymères pour leur utilisation en milieu extérieur.

ANNEXES

Annexe I

Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, émission de rayons X... Le schéma de principe d'un MEB est représenté dans la figure 106.

L'échantillon est placé sur une platine goniométrique permettant la rotation, l'inclinaison et la translation dans les trois dimensions de l'espace. Dans le cas où l'échantillon n'est pas conducteur, on réalise préalablement sa métallisation par dépôt d'une fine couche d'or ou de platine sur sa surface afin de permettre l'écoulement vers la masse de la charge apportée par les électrons du faisceau et éviter la détérioration de l'image. On peut faire varier le grandissement de 20 à 10000.

Dans notre étude, nous nous sommes surtout intéressés à l'émission d'électrons secondaires car ils donnent essentiellement des renseignements sur la topographie de la surface. Ces électrons secondaires sont créés par l'interaction du faisceau primaire avec l'échantillon. Ils proviennent d'une profondeur limitée d'environ 10 nm et sont faiblement énergétiques (< 50 eV). Le détecteur d'électrons secondaires est constitué d'un scintillateur associé à un photomultiplicateur.

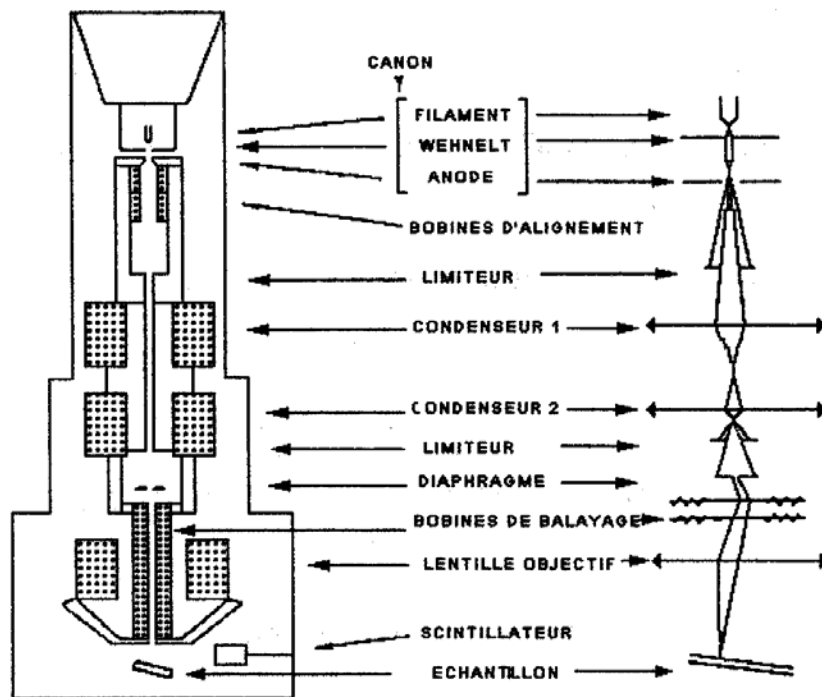


Figure 106 : schéma simplifié du microscope électronique à balayage.

Annexe II

Mesure de l'épaisseur par la méthode de SWANEPOEL

On utilise l'expression rigoureuse de la transmission d'un échantillon constitué d'une couche mince absorbante déposée sur un substrat transparent.

Théorie

La couche mince d'épaisseur d a un indice de réfraction complexe $\mathbf{n}' = n - ik$; n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction qui peut être exprimé en fonction du coefficient d'absorption α :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} . \quad (1)$$

Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieure à d , a un indice de réfraction s et un coefficient d'absorption $\alpha_s = 0$. L'indice de l'air est $n_0 = 1$ (figure 107).

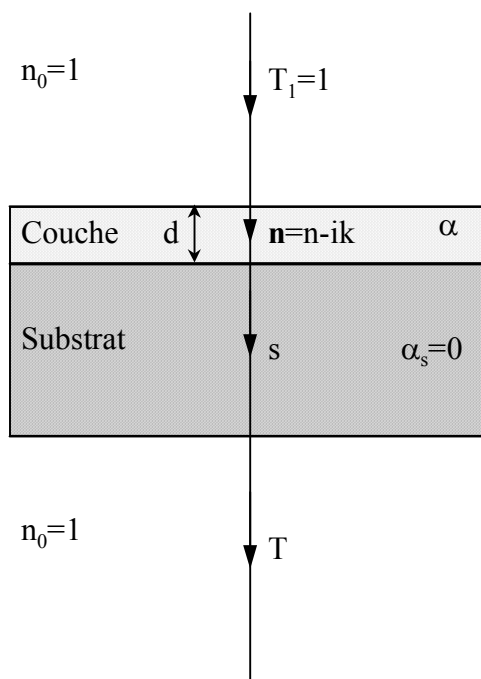


Figure 107. Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.

L'analyse rigoureuse du système optique couche-substrat doit tenir compte des réflexions multiples aux trois interfaces.

Si l'épaisseur d est uniforme, les phénomènes d'interférences donnent lieu à un spectre en transmission tel que celui présenté sur la figure 108.

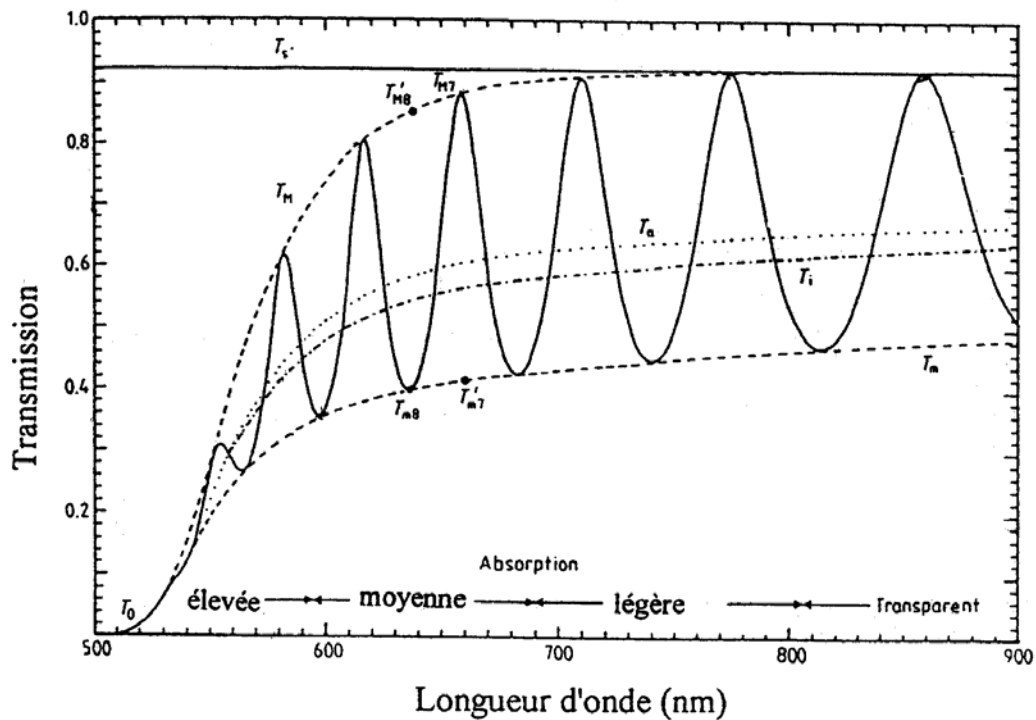


Figure 108. Spectre en transmission simulé pour une couche $a\text{-Si:H}$ (épaisseur de $1\ \mu\text{m}$) déposé sur un substrat en verre.

Ce spectre peut être divisé en quatre régions :

- dans la région transparente, ($\alpha=0$) la transmission est déterminée par n et s à travers des réflexions multiples ;
- dans la région de faible absorption, α est petit mais commence à réduire la transmission ;
- dans la région d'absorption moyenne, α est grand et la transmission diminue beaucoup à cause de α ;
- enfin, dans la région de forte absorption, la transmission décroît fortement exclusivement à cause de α .

Les franges qui apparaissent dans le spectre sont utilisées pour calculer les constantes optiques du dépôt.

On suppose que le système est éclairé en incidence normale par la radiation de longueur d'onde λ . Le coefficient de transmission en énergie du substrat seul, T_s , c'est-à-dire en l'absence de dépôt est donné par :

$$T_s = \frac{(1-R)^2}{1-R^2}. \quad (2)$$

Le coefficient de réflexion en énergie R ayant pour expression :

$$R = \left(\frac{s-1}{s+1} \right)^2,$$

d'où : $T_s = \frac{2s}{s^2+1}$ et $s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}.$

Les franges d'interférences satisfont à la relation :

$$2nd = m\lambda, \quad (3)$$

où m est un entier pour les maximums d'intensité transmise et un demi-entier pour les minimums.

Le coefficient de transmission en énergie du système optique couche/substrat est une fonction compliquée faisant intervenir λ , s, n, d et α :

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2}, \quad (4)$$

$$A' = 16s(n^2 + k^2), \quad (4a)$$

$$B' = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2], \quad (4b)$$

$$C' = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2\cos\varphi - k[2(n^2 - s^2 + k^2)(s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\varphi, \quad (4c)$$

$$D' = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-s^2) + k^2], \quad (4d)$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda, \quad (4e)$$

$$x = \exp(-\alpha d), \quad (4f)$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda. \quad (4g)$$

φ est la différence de phase entre deux ondes transmises successives.

Cette expression se simplifie beaucoup si $k=0$; une telle approximation est valable sur une grande partie du spectre. L'expression de T est alors :

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos\varphi + Dx^2}, \quad (5)$$

$$A = 16n^2s, \quad (5a)$$

$$B = (n+1)^3(n+s^2), \quad (5b)$$

$$C = 2(n^2-1)(n^2-s^2), \quad (5c)$$

$$D = (n-1)^3(n-s^2). \quad (5d)$$

Les valeurs extrémales du coefficient de transmission sont données par :

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad \text{lorsque } \varphi=0, \quad (6)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad \text{lorsque } \varphi=\pi. \quad (7)$$

Détermination de l'indice de réfraction

Pour calculer n , il faut obtenir les valeurs de T_M et T_m à différentes longueurs d'onde λ . Les valeurs de transmission à chaque longueur d'onde doivent être lues sur les courbes de T_M et T_m et non sur le spectre.

Dans la région de faible et de moyenne absorbance, l'indice de réfraction peut être calculé en faisant la différence des inverses de T_m et de T_M donnés par les équations (6) et (7) :

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A}. \quad (8)$$

Cette expression est indépendante de x .

En substituant l'équation (6) dans (8) et en résolvant pour n , on obtient :

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}} \quad \text{avec} \quad N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}, \quad (9)$$

on peut alors calculer $n(\lambda)$ à partir de T_M et T_m .

En ce qui concerne la précision des résultats, on peut faire les remarques suivantes :

- une erreur relative de 1% sur s conduit à une erreur relative de 0,5% sur n ;
- une erreur absolue de 1% sur T_M conduit à une erreur relative de 0,5% sur n dans la région de faible absorption mais de 1% dans la région d'absorption moyenne;
- une erreur absolue de 1% sur T_m donne une erreur relative de 1,5% sur n dans la région de faible absorption et 3% dans la région d'absorption moyenne;
- pour obtenir 1% de précision sur n , T_M et T_m doivent être mesurés à 0,2% de précision absolue.

Détermination de l'épaisseur

Soient n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . D'après l'équation (3), l'épaisseur de la couche est donnée par :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} . \quad (10)$$

Comme règle générale, les deux derniers extremums du spectre ne doivent pas être utilisés pour le calcul de n et donc de d .

Soit d_1 la valeur de d calculée à partir de l'équation (10), et n_1 la valeur de l'indice calculée à partir de l'équation (9), ces valeurs peuvent être utilisées pour calculer m dans l'équation (3). Une plus grande précision peut être obtenue en prenant pour m les valeurs entières ou demi-entières exactes pour chaque valeur de λ et en calculant l'épaisseur d_2 dans l'équation (3) en utilisant à nouveau les valeurs de n_1 . On obtient une précision supérieure à 1%.

En utilisant les valeurs précises de m et d_2 , l'indice de réfraction peut être recalculé pour chaque valeur de λ , toujours avec l'équation (3).

Annexe III

Mesure de l'épaisseur par ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode optique basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière polarisée, après réflexion en incidence oblique, sur la surface à étudier [183]. Ce changement permet d'obtenir deux grandeurs indépendantes et caractéristiques du matériau étudié.

Les paramètres ellipsométriques Ψ et Δ qui caractérisent la différence entre les états de polarisation des faisceaux incident et réfléchi en combinaison avec un modèle physique de la couche (figure 109) permettent le calcul des propriétés suivantes de la surface :

- pour une surface sans dépôt on obtient la partie réelle et la partie imaginaire de l'indice de réfraction (n_s et k_s) du substrat,
- pour une surface recouverte d'un film transparent, l'épaisseur d et l'indice de réfraction n du film si les constantes optiques du substrat sont connues,
- pour une surface recouverte de deux couches transparentes, l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche supérieure, si les constantes optiques du substrat ainsi que l'épaisseur et l'indice de réfraction de l'autre couche sont connus.

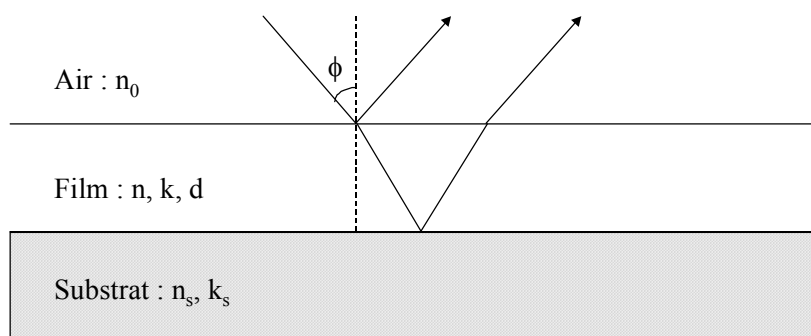


Figure 109. Réflexion de la lumière dans le modèle à une couche.

Les ellipsomètres fonctionnant avec une seule longueur d'onde, permettent de déterminer seulement deux paramètres (Ψ et Δ). Ceux-ci sont nécessaires pour déterminer l'état de polarisation.

Le champ électrique d'un faisceau incident monochromatique peut être décomposé en deux composantes, l'une parallèle au plan d'incidence, E_p , et l'autre perpendiculaire à ce plan,

E_s . La réflexion produit un changement dans la phase et l'amplitude des composantes du champ électrique. Les composantes R_p et R_s du champ électrique du faisceau réfléchi peuvent être décrites en fonction des composantes du champ électrique incident E_p et E_s . La relation entre R_p , R_s , E_p , E_s dépend des coefficients de réflexion de Fresnel. Elle est généralement appelée "équation de base de l'ellipsométrie".

$$\frac{(R_p/R_s)e^{j\delta_r}}{(E_p/E_s)e^{j\delta_i}} = \tan \Psi \cdot e^{j\Delta} \quad \text{où } \Delta = \delta_r - \delta_i \quad \text{et } \tan \Psi = (R_p/R_s)/(E_p/E_s),$$

$\tan \Psi$ représente le changement du rapport d'amplitude après réflexion. Δ représente le changement de la différence de phase entre les composantes parallèles et perpendiculaires causé par la réflexion.

L'angle Ψ peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 90°, et l'angle Δ celles comprises entre 0 et 360°.

Mesure de Ψ et Δ

Le faisceau source monochromatique (laser He/Ne, $\lambda=632,8\text{nm}$) étant partiellement polarisé, commence par la dépolariser en la faisant passer à travers un polariseur circulaire puis un polariseur qui permet définir un plan de polarisation. Ce faisceau traverse ensuite une lame biréfringente en rotation ce qui permet d'obtenir une lumière modulée en phase. Le faisceau réfléchi par l'échantillon passe à travers un analyseur ; son intensité est ensuite mesurée à l'aide d'un photodétecteur (figure 110) [184].

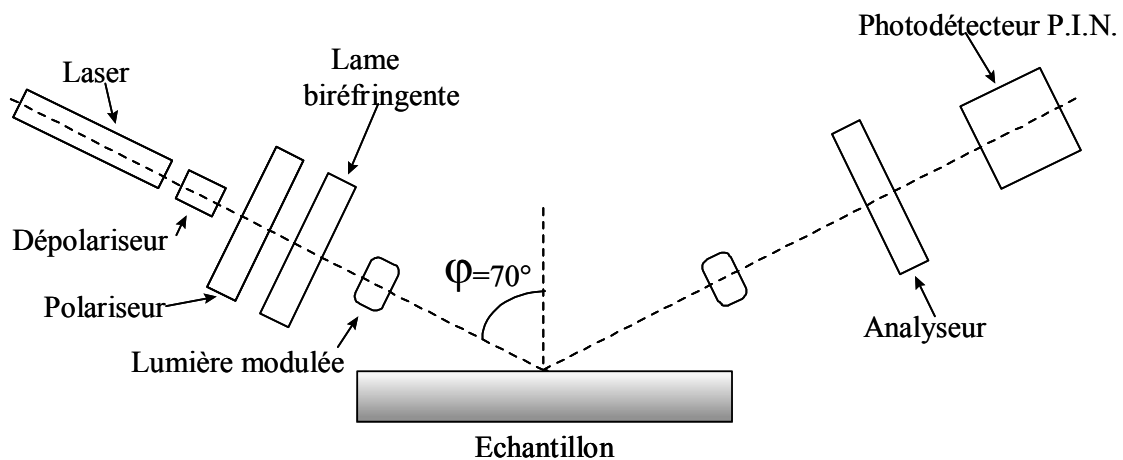


Figure 110. Principe de l'ellipsomètre.

L'angle d'incidence φ et l'angle de réflexion doivent être fixés à une valeur spécifique (70° en général), très précise qui demeure constante. Le signal du photodétecteur est analysé par un développement en série de Fourier et les coefficients obtenus à deux et quatre fois la fréquence de rotation lame biréfringente sont utilisés pour calculer Ψ et Δ .

Pour un angle d'incidence de 70° , Δ et Ψ dépendent fortement de l'indice de réfraction du film quand Ψ est supérieur à 20° . Dans ce cas, le calculateur incorporé au dispositif fourni l'épaisseur et l'indice de réfraction du film déposé. Quand Ψ est inférieur à 20° , il est faiblement dépendant de l'indice de réfraction. On doit alors considérer l'indice de réfraction du film comme une constante optique connue si on désire en calculer l'épaisseur.

Pour des dépôts sur silicium d'épaisseur décroissante, les paramètres Δ et Ψ convergent respectivement vers 178° et 10° , valeurs pour le silicium nu. En fait, l'ellipsomètre donne des valeurs de l'épaisseur à une valeur périodique près : D . Cette période D est fonction de l'indice de réfraction de la couche (n), de la longueur d'onde (λ) et de l'angle d'incidence (φ).

$$D = \frac{\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi}}.$$

Si d_0 est l'épaisseur indiquée par l'ellipsomètre, l'épaisseur réelle de la couche est de la forme :

$$d = d_0 + kD \quad \text{avec } k = 0, 1, 2, \dots$$

Il faut donc déterminer la valeur de k par une autre méthode.

Pour des mesures précises, l'angle d'incidence doit être connu avec une précision de $0,01^\circ$. Supposons que nous ayons affaire à des échantillons optiquement plans, spéculaires et hautement réfléchissants, dont l'indice de réfraction est uniforme (homogène et isotrope) et pour lesquels il y a une grande différence entre l'indice du substrat et celui du film. Dans ce cas idéal, une épaisseur comprise entre 0 et 3000 nm est mesurée avec une précision de 0,1 à 0,3 nm. L'indice de réfraction est obtenu simultanément avec une résolution de quelques millièmes.

Échantillons réels

La précision obtenue avec des échantillons non idéaux est beaucoup moindre. Les irrégularités de planéité provoquent des variations dans l'angle d'incidence. Une surface rugueuse provoque une diffusion du faisceau réfléchi si bien qu'une partie de la lumière est diffusée en dehors du faisceau et est perdue. Le faisceau devient partiellement dépolarisé, réduisant la précision de l'ellipsomètre en proportion de la lumière diffusé.

Si les échantillons présentent un gradient d'indice de réfraction dans l'épaisseur, l'interprétation des données n'est pas possible, à moins que le gradient soit connu.

Un autre problème est la réflexion du faisceau dans le modulateur (le faisceau passe à travers un axe de moteur) ou dans le polariseur. Ainsi, un faisceau multiple peut arriver sur le photodétecteur et donner de mauvais résultats.

Références bibliographiques

- [1] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, **38** (2002) 1349.
- [2] A. Rivaton, *Polym. Degrad. Stab.*, **49** (1995) 163.
- [3] R. Cueff, Thèse Université de Clermont-ferrand II (1995).
- [4] S. Ben Amor, Thèse Université de Clermont-ferrand II (1997).
- [5] S. Giancterina, Thèse Université de Clermont-ferrand II (2000).
- [6] M.L. Bachari, Thèse Université de Clermont-ferrand II (2000).
- [7] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. **1**, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [8] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995)
- [9] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, **58** (2004) 938.
- [10] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [11] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, **61** (2000) 15019.
- [12] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **49** (1927) 765.
- [13] V. M. Goldshmidt, *Chem. Ber.*, **60** (1927) 1263.
- [14] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32** (1974) 751.
- [15] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, **83** (1998) 5447.
- [16] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, **80** (2002) 3518.
- [17] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31** (1998) L71.
- [18] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, **386** (2001) 267.
- [19] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, **38** (1995) 533.
- [20] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press
- [21] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, **348** (1999) 165.
- [22] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, **35** (2000) 1193.
- [23] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, **B169** (2000) 59.
- [24] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* **201-202** (1999) 627
- [25] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, **79** (2001) 943.

- [26] Y. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Koh, K.T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao. J. App. Phys., **84** (1998) 3912.
- [27] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, Optical Materails, **26** (2004) 23.
- [28] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, Thin soild films, **366** (2000) 107.
- [29] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, Solid State Commun., **103** (1997) 459.
- [30] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, App. Phys. Lett., **75** (1999) 2761.
- [31] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, Chin. Phys. Lett., **16** (1999) 146.
- [32] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, App. Phys. Lett., **68** (1996) 403
- [33] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, J. Lumin., **54** (1992) 35.
- [34] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.T. Hao, App. Surf. Sci., **201** (2002) 123.
- [35] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im. Mat. Sci & Eng., **B71** (2000) 301.
- [36] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).
- [37] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. Ind. Eng. Chem. Res., **34** (1995) 2981.
- [38] G. Gordillo, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci & Tech., **70** (1997) 2230.
- [39] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J.Am.Chem., **57** (1953) 2850.
- [40] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans., J.Am.Chem.Soc., **76** (1954) 820.
- [41] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, J.Elctrochem.Soc., **142** (1995) 428.
- [42] Yasua Iida, AIST Today, **3** (2003) 14.
- [43] A.S. Perl, Am. Ceram.Soc. Bull., **73** (1994) 140.
- [44] K. Mukae, Ceramic Bulletin, **66** (1987) 1329.
- [45] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, Phys.Rev., **B 50** (1994), 10715.
- [46] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrics, **17** (1997) 339.
- [47] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, J.App.Phys., **85** (1999) 2595.
- [48] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control, **48** 1 (2001) 249.
- [49] J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., **349** (1994) 380.
- [50] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, J. Mater. Sc., **29** (1994) 6529.

- [51] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *J. App. Phys.*, **94** (2003) 7768.
- [52] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, **6** (1994) 379.
- [53] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2** (1999) 418.
- [54] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, **B75** (2000) 190.
- [55] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **451-452** (2004) 212.
- [56] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, *Mat. Sci. Eng.*, **B79** (2001) 165.
- [57] S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L. Gardette, M. Jacquet, C. Perrin, A. Rivaton, *Polymer*, **43** (2002) 6397.
- [58] H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka. Y. Hatanaka, *Jpn. J. App. Phys.*, **40** (2001) 6099.
- [59] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira and R. Martins, *Vacuum*, **64** (2002) 233.
- [60] E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, *Thin Solid Films*, **442** (2003) 121.
- [61] T.P. Niesen and M.R. deGruine, *Solid State Ionics*, **151** (2002) 61.
- [62] S. Peulon, D. Lincot. *J. Electrchem. Soc*, **145** (1998) 864.
- [63] Y. Natsume, H. Sakata, *Materials Chemistry & Physics*, **78** (2002) 170.
- [64] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, *J. Cryst. Growth*, **226** (2001) 123.
- [65] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, *J. Cryst. Growth*, **243** (2002) 151.
- [66] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Mater.Lett.*, **57** (2002) 573.
- [67] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, *J. Cryst, Growth*, **247** (2003) 497.
- [68] J.W. Elam, Z.A. Sechrist, S.M. George, *Thin Solid Films*, **414** (2002) 43.
- [69] E.B. Yousfi, J. Fouache, D. Lincot, *App. Surf. Sci.*, **153** (2000) 223.
- [70] K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konagai, *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, **49** (1997) 187-193.
- [71] J. Lu, Z. Ye, J. H. huang, L. Wang, B. Zhao, *App. Surf. Sci.*, **207** (2003) 295.
- [72] S.J. Baik, J.H. Jong, C.H. Lee, W.Y. Cho, &K.S. Lim, *App. Phys. Lett.*, **70** (1997) 3516.
- [73] Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, *J. App. Phys.*, **95** (2004) 1444.

- [74] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films, **445** (2003) 268.
- [75] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, Proceeding of the 5th International Display workshops, (1998) 511.
- [76] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto. App. Surf. Sci., **109-110** (1997) 514.
- [77] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe and H. Takasu. App. Phys. Lett., **77** (2000) 1801.
- [78] T. Miyata, S. Ida, T. Minami, J. Vac. Sci. Technol., **A 21** (4) (2003) 1404.
- [79] J. Ma, F. Ji, D.H. Zhang, L.L. Ma, S.Y. Li, Thin Solid Films, **357** (1999) 98.
- [80] A.A. Dakhel, Mat. Chem. Phys., **81** (2003) 56.
- [81] W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, Q.Q. Xu and D. Feng, Z.M. Ji, J. Phys. Chem. Solids, **58** (1997) 953.
- [82] S.S. Kim, B.-T. Lee, Thin Solid Films, **446** (2004) 307.
- [83] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, Thin Solid Films, **431-432** (2003) 369.
- [84] E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim and S.Y. Lee. App. Surf. Sci., **196** (2002) 474.
- [85] K. Ellmer. J. App. Phys., **33** (2000) R17-R-32.
- [86] B. Mebarki, Thèse Université de Toulouse, 1997.
- [87] I. Revel, Thèse Université de Toulouse III, 1999.
- [88] H. F. Winters, H. Coufal, C.T. Rettner, D.S. Bethune, Phys. Rev., **B 41** (1990) 6240.
- [89] J. W. Cuthbertson, W. D. Langer et R. W. Motley, J. Nucl. Materials, **196-198** (1992) 113.
- [90] P. Sigmound, sputtering by particle bombardment, Springer-Verlag, New-York, 1981
- [91] O. Durand-Drouhin, Thèse Université d'Amiens, 2001.
- [92] H.F. Lu, C. Zhang, Q. Y. Zhang, NIM B **206** (2003) 22.
- [93] H. H. Andersen, H. L. Bay, sputtering by particle bombardment, Springer-Verlag, New-York, 1981.
- [94] L. Combadière, Thèse Université de Limoges, 1992.
- [95] S. Ido, M. Kashiwagi, M. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 4450.
- [96] J.A. Montes de Oca, Thèse Université de Bordeaux I, 2002.
- [97] B. A. Movchan, S.V. Demchisin, Fiz. Met. Mettaloved, **28** (1969) 653.
- [98] J. A. Thornton, Annual Rev. of Mater. Sci., **7** (1977) 239.

- [99] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon the identification of molecular spectra, Edition Chapman, Londres, 1965.
- [100] V.M. Donnelly, Plasma Diagnostics, Academic Press, Boston, **1** (1989).
- [101] A.V. Phelps, J. Phys. Chem., **21** (1992) 883.
- [102] A. Hallil, Thèse Université de Toulouse (1997).
- [103] L. Le Brizoual, Thèse Université de Nantes (2000).
- [104] H.F. Winters, P. Sigmund, J. Appl. Phys., **45** (1974) 4760.
- [105] S.S. Lin, J.-L. Huang, D.F. Lii, Surf. Coat. Technol., **176** (2004) 173.
- [106] A. Moustaghfir, E. Tomasella, S. Ben Amor, M. Jacquet, J. Cellier, T. Sauvage, Surf. Coat. Technol., **174-175** (2003) 193.
- [107] G. Fang, D. Li, B. Yao, Vacuum, **68** (2003) 363.
- [108] W. Walter, S. Chu, Materials Letter, **55** (2002) 67.
- [109] T.B. Bateman, Applied Physics, **33** (11) (1962) 3309.
- [110] P. Scherrer, Göttinger Nachr, **2** (1918) 98.
- [111] H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G. Wang, B.K. Tay, H.H. Hang, Thin Solid films, **458** (2004) 15.
- [112] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, Journal of Crystal Growth, **243** (2002) 151.
- [113] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, Journal of Crystal Growth, **130** (1993) 269.
- [114] G. Fang, D. Li, B. Yao, Thin Solid films, **418** (2002) 156.
- [115] G. Fang, D. Li, B. Yao, Phys. Stat Sol., **193** (2002) 139.
- [116] S.M. Size, Semiconductor Devices Physics and Technology, Wiley, 2002, 538.
- [117] R. Swanepoel, J. Phys. E **16** (1983) 1214.
- [118] P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins, Thin Solid Films, **383** (2001) 277.
- [119] P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins, Inter. J. Inorg. Mat., **3** (2001) 1129.
- [120] N. F. Mott, E. A. Davis Electronic Process in Non-crystalline Materials, Bristol, 1979.
- [121] W. E. Spear et P. G. Le Comber, Solid St. Comm., **17** (1975) 1193.
- [122] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., **8-10** (1972) 569.
- [123] F. Urbach, Phys. Rev., **92** (1953) 1324.
- [124] H. Demiryont, K.E. Nieternig, Solar Energy Materials, **19** (1989) 79.
- [125] C.C.F. John, J.B. Frank, J. Electrochem. Soc.: Solid-State. Sci. Technol., **122** (1975) 1719.
- [126] S.S. Lin, J.-L. Huang, Surf. Coat. Technol., **185** (2004) 222.
- [127] V. Gupta et A. Mansingh, J. App. Phys., **80** (1996) 1063.

- [128] V. Srikant et D. R. Clarke, J. App. Phys., **81** (1997) 6357.
- [129] N.R. Aghamalyan, I.A. Gambaryan, E.K. Goulanian, R.K. Hovsepyan, R.B. Kostanyan, S.I. Petrosyan, E.S. Vardanyan. A.F. Zerrouk. Semicond. Sci. Technol., **18** (2003) 525.
- [130] Y. Natsume, H. Sakata, Thin Solid Films, **372** (2000) 30.
- [131] J.J. Chen, Y. Gao, F. Zeng, D.M. Li, F. Pan, App. Surf. Sci., **223** (2004) 318.
- [132] R.J. Hong, X. Jiang, B. Szyszka, V. Sittering, A. Pflug, App. Surf. Sci., **207** (2003) 341.
- [133] Précis des Matières Plastiques, R. Quatremer, J.P. Trotignon, Ed. Nathan, Paris, 1996.
- [134] M. Correga et Coll, Matériaux Industriels. Matériaux Polymères, Ed. Dunod, Paris 2000.
- [135] J.Font, J.Mutasell, Materials Research Bulletin, **35** (2000) 681.
- [136] J. Schultz et M. Nardin, Handbook of Adhesive Technology, A. Pizzi et K.L. Mittal (EDS.), Marcel Dekker, (1994) 19.
- [137] L. A. Girifalco et R. J. Good, J. Phys. Chem., **61** (1957) 904.
- [138] H. W. Fox, W. A. Zisman, J. Coll. Sci., (1952) 428.
- [139] F.M. Fowkes, Ind. Eng. Chem., **56** (1964) 40.
- [140] J. Shultz, K. Tsutsumi, J.B. Donnet, J. Coll. Interf. Sci., **59** (1977) 272.
- [141] D.K. Owens, R.C. Wendt, J.Appl. Polym. Sci., **13** (1969) 1741.
- [142] J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer handbook, 3rd Ed., VI/411-426 (1989) Hohn Wiley & Sons, Inc.
- [143] R.C. Baier, Surface Properties of Materials for Prosthetic Implants, Cornell Aeronautical Laboratory CAL Report # VH-2801 p 2, (1970).
- [144] M. Keil, C.S. Rastomjee, A. Rajagopal, H. Sotobayashi, A.M. Bradshaw, C.L.A. Lamont, D. Gador, C. Buchberger, R.Fink, E. Umbach, Appl. Surf. Sci. **125** (1998) 273.
- [145] C. Seidel, H. Kopf, B. Gotsmann, T. Vieth, H. Fuchs, K. Reihls, Appl. Surf. Sci. **150** (1999) 19.
- [146] C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, B. Mutel, L. Gengembre, B. Drevillon, S. Vallon, J. Grimblot, Surface Science, **352** (1996) 490.
- [147] A. Rivaton, D. Sallet, J. Lemaire, Polymer Photochem., **3** (1983) 463.
- [148] S. Pankasem, J. Kuczynski and J.K. Thomas, Macromolecules, **27** (1994) 3773.
- [149] J.D. Webb, A.W. Czanderna, Macromolecules, **19** (11) (1986) 2810.
- [150] A. Torikai, T. Mitsuoka, K. Fueki, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **31** (1993) 2785.
- [151] A. Gupta, A. Rembau, J. Moacanin, Macromolecules, **11** (6) (1978) 1285.
- [152] A. Factor, W.V. Ligon, R.J. May, Macromolecules, **20** (10), (1987) 2461.

- [153] G.F. Tjandraatmadja, L.S. Burn, M.C. Jollands, *Durability Build. Mater. Compon.* **8**, Proc. Int. Conf., 8th (1999) 884.
- [154] D.T. Clark, H.S. Munro, *Polym. Degrad. Stab.*, **8** (1984) 195.
- [155] H.S. Munro, R.S. Allaker, , *Polym. Degrad. Stab.*, **11** (1985) 349.
- [156] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, **75** (2002) 17.
- [157] A. Factor , *Handbook of Polycarboante Science and Technology*, D.G. Eds Legrand, J.T. Behdler, 2000.
- [158] M.R. Adams, A. Garton, *Polym. Degrad. Stab.*, **41** (1993) 265.
- [159] M.R. Adams, A. Garton, *Polym. Degrad. Stab.*, **42** (1993) 141.
- [160] J.E. Pickett, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **83** (2000) 141.
- [161] C.A. Pryde, *ACS Symp. Ser.280 (Polym. Stab. Degrad)*, 1985, 329.
- [162] R. Ramani, C. Ranganathaiah, *Polym. Degrad. Stab.*, **69** (2000) 347.
- [163] G. Shariff, P.M. Sathyanarayana, M.C. Thimmegowda, M.B. Ashalatha, R. Ramani, D.K. Avasthi, C. Ranganathaiah, *Polymer*, **43** (2002) 2819.
- [164] B. Claude, L. Gonon, J. Duchet, V. Verney, J.L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, **83** (2004) 237.
- [165] R. Bajpai, J.M. Keller, S.C. Datt, *Makromol. Chem, Macromol. Symp.*, **20/21** (1988) 461.
- [166] Zs. Geretovszky, B. Hopp, I. Bertoti, I.W. boyd, *App. Surf. Sci.*, **186** (2002) 85.
- [167] J. Lemaire, R. Arnaud, J.L. Gardette, *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, **87** (1981) 613.
- [168] G. Penot, R. Arnaud, J. Lemaire, *Die Agnew. Makromol. Chem.*, **117** (1983) 71.
- [169] N. Pichon, *Mémoire ingénieur CNAM* (1997).
- [170] A. Moustaghfir, E. Tomasella, A. Rivaton, B. Mailhot, M. Jacquet, J.L. Gardette, J. Cellier, *Surf. Coat. Tech.*, **180-181** (2004) 642.
- [171] A. Moustaghfir, A. Rivaton, E. Tomasella, B. Mailhot, J. Cellier, M. Jacquet, J.L. Gardette, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95** (2005) 380.
- [172] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka et A. Itaya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **58** (1985) 2015.
- [173] C. Richard, P. Boule, *Solar. Energy. Mat. Solar.Cells.*, **38** (1995) 431.
- [174] E.A. Mayeda. A.J. bard et J. Amer. Chem. Soc., **95** (1973) 6223.
- [175] G. M. Pharr, W. C. Oliver, and F. R. Brotzen., *J. Mater. Res.*, **7** (1992) 613.
- [176] M.R. VanLandingham. *Microscop. Today*, 7997, 97-10,12-25.

- [177] B. Mailhot, P.-O. Bussiere, A. Rivaton, S. Morlat-Therais, J.-L. Gardette, *Macromol. Rapid. Comm.* **25** (2004) 436.
- [178] V.A. Soloukhin, J.C.M. Brokken-Zijp, O.L.J. Van Asselen, G. De With. *Macromolecules*, **36** (2003) 7585.
- [179] A.J. hill, K.J. Heater, C.M. agrawal. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28** (1990) 387.
- [180] J.M. Hutchinson, S. Smith, B. Horne, G.M. Gourlay. *Macromolecules*, **32** (1999) 5046.
- [181] N. Heymans. *Polymer*, **38** (1997) 3435.
- [182] B. Mailhot, A. Rivaton, J.-L, Gardette, A. Moustaghfir, E. Tomasella, M. Jacquet, X.-G. Ma, K. Komvopoulos, proposé à *J. Phys. Chem. B*.
- [183] B. Agius, M. Froment, *Surfaces interfaces et films minces*, Dunod 1990 ,417.
- [184] Ellisel Ellipsometer. Jobin Yvon.

Elaboration and characterisation of zinc oxide thin films.

Application as photoprotective coatings on polycarbonate.

ABSTRACT

This thesis has for object the elaboration and the study of the properties of zinc oxide (ZnO) coatings in order to protect polycarbonate (PC) against photodegradation and so to increase the durability of this polymer. These ceramic coatings were deposited by r.f. magnetron sputtering in an argon-oxygen plasma. The plasma was characterised by optical emission spectroscopy according to the sputtering parameters. The ZnO deposits submitted to thermal treatments in different atmospheres (air, nitrogen, vacuum). It resulted a modification of the composition, structure, optical properties and stress of these thin films.

The adhesion of the ZnO coating on the polycarbonate film was characterised by the peeling test. The adhesion depends strongly on the deposition conditions. To improve it, different plasma treatments (Ar, Ar-O₂, CO₂) of short duration were applied to the polymer. They increased the surface energy of the PC, the best results were obtained with a carbon dioxide plasma. They permitted a fonctionalisation of its surface that were put in evidence by XPS.

The study of the photodegradation of the PC showed that the protection effect of the ZnO coating depends on its thickness and its deposition conditions. The insertion of an additional alumina thin films brought a better protection of the PC because it avoided the photocatalytic of ZnO

KEY WORDS: zinc oxide - polycarbonate – thin films - sputtering - photoprotection – plasma- structure - thermal treatment.

Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc.

Application à la photoprotection du polycarbonate.

Abdellah MOUSTAGHFIR

Cette thèse a pour objet l'élaboration et l'étude des propriétés de revêtements d'oxyde de zinc en vue de protéger le polycarbonate (PC) contre la photodégradation et ainsi d'augmenter la durabilité de ce polymère. Ces revêtements ont été déposés par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron dans un plasma argon-oxygène. La phase plasma a été caractérisée par spectroscopie d'émission optique en fonction des paramètres de pulvérisation. Les couches de ZnO ont été soumises à des traitements thermiques dans différentes atmosphères (air, azote, vide). Il en résulte une modification de leur composition, de leurs propriétés structurales et optiques et de leurs contraintes internes.

L'adhésion du revêtement sur un film de polycarbonate a été caractérisée au moyen du test de pelage. Elle dépend des conditions de dépôt. Pour l'améliorer, différents traitements plasma (Ar, Ar-O₂, CO₂) de courte durée ont été appliqués au polymère. Ils ont augmenté l'énergie de surface du PC, le meilleur traitement étant celui à base de dioxyde de carbone. Ils ont permis une fonctionnalisation de la surface qui a été mise en évidence par XPS.

L'étude de la photodégradation du PC montre que l'effet photoprotecteur du revêtement de ZnO dépend de son épaisseur et de ses conditions d'élaboration. L'introduction de couches supplémentaires d'alumine a apporté une meilleure protection du PC en évitant l'action photocatalytique de ZnO et en améliorant ses propriétés mécaniques.

MOTS CLES : oxyde de zinc – polycarbonate – revêtements – pulvérisation cathodique - photoprotection - plasma – structure - traitement thermique.

Clermont-Ferrand, le 25 novembre 2004.