



**HAL**  
open science

**Etude de l'oxydation thermique du titane et du zirconium sous irradiation aux ions d'argon dans le domaine du MeV ( $E \leq 15$  MeV)**

Ngoc-Long Do

► **To cite this version:**

Ngoc-Long Do. Etude de l'oxydation thermique du titane et du zirconium sous irradiation aux ions d'argon dans le domaine du MeV ( $E \leq 15$  MeV). Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Ecole Polytechnique X, 2012. Français. NNT: . pastel-00780772

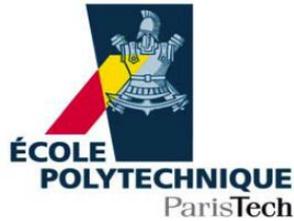
**HAL Id: pastel-00780772**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00780772>**

Submitted on 24 Jan 2013

**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.



## Thèse de Doctorat

en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'École Polytechnique  
Spécialité : Physique

Etude de l'oxydation thermique du titane et du zirconium sous irradiation aux ions d'argon dans le domaine du MeV ( $E \leq 15$  MeV)

présentée par

**Ngoc Long DO**

Soutenue le 21 novembre 2012



Composition du jury :

M.	Lionel	<b>Thomé</b>	Rapporteur
M.	Jacques	<b>Cousty</b>	Rapporteur
Mme.	Dominique	<b>Gorse-Pomonti</b>	Directeur de thèse
Mme.	Nathalie	<b>Moncoffre</b>	Examineur
Mme.	Isabelle	<b>Monnet</b>	Examineur
M.	Thierry	<b>Gacoin</b>	Examineur
M.	Yves	<b>Serruys</b>	Examineur
M.	Enric	<b>Garcia-Caurel</b>	Examineur



"Учиться, учиться, учиться!" (V.I. Lenin, 1870 – 1924)  
"Learn, learn and once again, learn"

## Remerciements

Mon travail de thèse de Doctorat a été réalisé dans le groupe « Irradiation des matériaux » du Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) de l'École Polytechnique. Mes premiers mots sont pour Martine Soyer, la directrice du LSI, à qui je voudrais témoigner mon immense gratitude pour son accueil chaleureux, sa gentillesse et son grand soutien moral.

Je tiens à remercier sincèrement Dominique Gorse-Pomonti, ma directrice de thèse, pour son suivi, soutien scientifique et son pragmatisme, qui furent indispensables à la réussite de ma thèse. Je lui sais gré de m'avoir donné l'occasion de choisir les nouvelles pistes de recherche.

J'exprime toute ma reconnaissance à Lionel Thomé et Jacques Cousty qui ont bien voulu accepter d'être rapporteur de mon travail. Leurs commentaires et conseils sont très pertinents et précieux. J'ai vraiment apprécié leur expertise dans leur domaine de recherche, et je suis donc ravi de voir leur nom sur la page de garde de mon manuscrit de thèse.

De même, un grand merci à Isabelle Monnet, Thierry Gacoin (président du jury) et Enric Garcia-Caurel d'avoir accepté d'être membre du jury et d'avoir analysé en détail mon manuscrit de thèse malgré leurs emplois du temps très chargés. Je remercie particulièrement Enric pour les discussions fructueuses que nous avons échangées, pour son implication dans mon sujet.

Je n'aurais pu achever ma thèse sans avoir des collaborations. Que Yves Serruys, Patrick Trocellier à JANNuS et Nathalie Moncoffre, Nicolas Bérerd à l'IPNL trouvent ici mes plus vifs remerciements pour leur contribution importante à mon étude. Je remercie encore une fois Yves et Nathalie d'avoir examiné méticuleusement mon manuscrit de thèse. Il est aussi très agréable de travailler et d'échanger avec Nicolas.

Je voudrais également remercier Mme. Michèle Gupta et M. Jean-Jacques Girerd, mes deux professeurs de Master à l'université Paris-Sud, grâce à qui j'ai le courage et la confiance de faire une thèse. Il n'y a que de bons souvenirs avec eux !

Je souhaite aussi remercier sincèrement :

- David Siméone, Gianguido Baldinozzi et Dominique Gosset pour leur dépannage en XRD et des manipulations d'oxydation du titane;
- Jacqueline Tran pour son aide en AFM, son sourire et sa générosité concernant les pointes AFM;
- Pascale Jégou pour sa gentillesse, sa disponibilité, son bonheur et son aide en XPS;
- Feng Yang pour son temps passé avec mes échantillons « rugueux » en Ellipsométrie; avec qui les discussions scientifiques et amicales me seront inoubliables.

Ah oui, viva les thésards du LSI, Tatiana Taurines, Sultan Demirdis, Haad Bessbousse, Carl-Willem Rischau, Do Chung Pham, etc. qui m'ont apporté des rires fous et m'ont épaulé dans les moments difficiles. Merci Willem pour tes blagues et ton esprit optimiste. Merci Tatiana pour ton caractère 'captain' et ton encouragement. Merci Sultan pour ton dynamisme et tes délicieux gâteaux

turcs. Merci a.Chung, mon compatriote, pour tes cafés de bonne qualité accompagnés des histoires en tout genre partagées ensemble.

Je n'oublierai pas non plus de remercier les permanents du LSI, Bruno, Marie-Claude, Marie-Noëlle, Cécile, Hichem, Gerrit, Travis, Pierre-Eugène, Giancarlo, Vincent, Christine, Isabelle, Sylvie, Patrice, Thierry, Bernard, etc. Tous font notre LSI un laboratoire dynamique et renommé.

De plus, je souhaite remercier toute la direction et tous les personnels techniques/administratifs du LSI - LPICM - LPMC de l'Ecole Polytechnique, de l'IPN de Lyon, du SRMA - JANNuS - LPCSI du CEA Saclay pour le droit d'utilisation de leurs dispositifs et pour leurs aides à la mise en place de mes expériences.

Enfin, je remercie du fond du cœur toute ma grande famille, mes parents, mon oncle Michel, ma tante My Hanh, mon frère Suny, mon épouse Kim Ngân et ma petite fille Rachaël, pour leur encouragement et leurs sentiments profonds dont je me souviendrai tout au long de ma vie, j'en suis sûr ! Merci de votre présence dans ma vie !

*A la mémoire de mes grands-parents.*

# Sommaire

Résumé .....	9
Abstract .....	11
Introduction .....	13
<b>Chapitre I - Introduction à l'étude de la corrosion sous irradiation aux ions .....</b>	<b>17</b>
I.1 - Introduction.....	18
I.2 - Généralités sur l'endommagement .....	18
I.3 - Endommagement par collisions balistiques.....	19
I.3.1 - Pouvoir d'arrêt nucléaire .....	19
I.3.2 - Création de défauts par collisions balistiques.....	19
I.4 - Endommagement par excitations électroniques.....	21
I.4.1 - Pouvoir d'arrêt électronique .....	21
I.4.2 - Création de défauts par excitations électroniques.....	22
I.4.2.a - Cas général.....	22
I.4.2.b - Création de défauts par fortes excitations électroniques dans les métaux .....	22
I.4.2.c - Création de défauts par fortes excitations électroniques : cas du titane et du zirconium .....	23
I.5 - Pouvoirs d'arrêt et taux de pulvérisation : cas du titane et du zirconium sous irradiation aux ions d'argon .....	24
I.5.1 - Calcul des pouvoirs d'arrêt avec le code SRIM-2011 .....	24
I.5.2 - Estimation du taux de pulvérisation avec le code SRIM-2011.....	25
I.6 - Corrosion sous irradiation.....	26
I.6.1 - Cratérisation sous irradiation aux ions .....	27
I.6.1.a - Domaine du keV .....	27
I.6.1.b - Domaine du MeV ( $\leq 15$ MeV).....	29
I.6.1.c - Domaine des hautes énergies .....	32
I.6.2 - Oxydation sous irradiation aux ions .....	33
I.6.2.a - Cas du zirconium sous irradiation aux fragments de fission à l'ILL .....	33
I.6.2.b - Cas du zirconium sous irradiation aux ions xénon au GANIL .....	34
I.6.2.c - Cas du zirconium sous irradiation aux ions d'argon à l'IPNL .....	35
<b>Chapitre II - Etude bibliographique sur l'oxydation thermique du titane et du zirconium .....</b>	<b>37</b>
II.1 - Introduction .....	38
II.2 - Dissolution d'oxygène dans le titane et le zirconium.....	38
II.3 - Oxydation thermique du titane .....	40
II.3.1 - Effet de la température sur la cinétique d'oxydation du titane.....	41
II.3.2 - Effet de la pression d'oxygène sur la cinétique d'oxydation du titane.....	44
II.3.3 - Effet de la teneur en vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation du titane .....	47
II.4 - Oxydation thermique du zirconium.....	49
II.4.1 - Effet de la préparation de surface sur la cinétique d'oxydation du zirconium .....	49
II.4.2 - Effet de la température sur la cinétique d'oxydation du zirconium .....	50
II.4.3 - Effet de la pression du milieu oxydant sur la cinétique d'oxydation du zirconium .....	51

II.5 - Etude comparée de l'oxydation thermique du titane et du zirconium.....	54
II.6 - Résumé .....	59

**Chapitre III - Détermination de l'épaisseur et de la composition chimique des oxydes de titane formés sous irradiation : une étude par XPS ..... 61**

III.1 - Introduction.....	62
III.2 - Description de la technique XPS et d'analyse en profondeur .....	62
III.2.1 - Principe de l'XPS.....	62
III.2.2 - Limite de détection en profondeur .....	64
III.2.3 - Méthode d'analyse des spectres XPS.....	64
III.2.4 - Décapage ionique : pulvérisation préférentielle.....	66
III.3 - Etudes bibliographiques sur les énergies de liaison du titane et de ses oxydes par XPS .....	68
III.3.1 - Energie de liaison du titane à l'état métallique .....	68
III.3.2 - Spectre XPS de niveau de cœur Ti2p dans Ti et TiO <sub>2</sub> .....	69
III.3.3 - Energie de liaison du titane à l'état Ti <sup>4+</sup> .....	70
III.3.4 - Détermination des valeurs d'énergie de liaison des états de charge intermédiaires du titane (Ti <sup>n+</sup> , n = 1 à 3).....	72
III.4 - Conditions expérimentales.....	75
III.5 - Déconvolution & interprétation des spectres de titane oxydé - irradié.....	77
III.5.1 - Détermination de la nature des oxydes de titane formés sous irradiation .....	77
III.5.1.a - Décomposition des spectres .....	78
III.5.1.b - Cas de l'échantillon témoin TiO <sub>2</sub> /c-Si.....	79
III.5.1.c - Effets de l'irradiation aux ions Ar <sup>n+</sup> dans le domaine du MeV et du décapage aux ions Ar <sup>+</sup> de 2 keV .....	80
III.5.2 - Détermination de l'interface oxyde/substrat (c-Si, Ti) .....	86
III.5.3 - Détermination de la vitesse de décapage .....	89
III.5.4 - Détermination de l'épaisseur des oxydes de titane formés sous irradiation et de l'épaisseur de l'oxyde natif.....	89
III.5.5 - Variation de la stœchiométrie des oxydes de titane avec l'énergie d'argon .....	90
III.6 - Résumé.....	94

**Chapitre IV - Propriétés optiques et l'épaisseur optique des oxydes de titane formés sous irradiation : une étude par Ellipsométrie Spectroscopique ..... 95**

IV.1 - Introduction.....	96
IV.2 - Généralités sur la technique d'Ellipsométrie Spectroscopique.....	96
IV.2.1 - Principe physique de l'Ellipsométrie Spectroscopique.....	96
IV.2.2 - Principe de fonctionnement de l'Ellipsométrie Spectroscopique .....	97
IV.2.3 - Détermination de Psi et Delta .....	98
IV.2.4 - Détermination de l'indice de réfraction, du coefficient d'extinction et de l'épaisseur optique de la couche d'oxydes .....	100
IV.3 - Principe et outils de modélisation en Ellipsométrie Spectroscopique .....	101
IV.3.1 - Principe de modélisation.....	101
IV.3.2 - Outils de modélisation .....	102
IV.3.2.a - Cas du titane et du dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	102
IV.3.2.b - Cas des sous-oxydes de titane TiO <sub>2-x</sub> .....	109
IV.4 - Conditions expérimentales.....	112
IV.4.1 - Préparation des échantillons de titane et de zirconium au LSI .....	112

IV.4.2 - Expériences d'oxydation - irradiation à l'argon du titane et du zirconium à l'IPNL .....	113
IV.4.3 - Expériences d'irradiation à l'argon sous vide secondaire du titane pré-oxydé au CEA/SRMA auprès de l'accélérateur Epiméthée de la plateforme JANNuS .....	113
IV.4.4 - Caractérisation par Ellipsométrie Spectroscopique au LPICM .....	114
IV.5 - Modélisation et interprétation des résultats expérimentaux .....	116
IV.5.1 - Titane poli et TiO <sub>2</sub> témoin .....	116
IV.5.1.a - Titane poli recouvert de son oxyde natif .....	116
IV.5.1.b - TiO <sub>2</sub> témoin .....	117
IV.5.2 - Oxydes de titane formés sous irradiation à l'argon entre 1 et 9 MeV à l'IPNL .....	119
IV.5.2.a - Effet de l'énergie du projectile d'argon sur l'épaisseur et les propriétés optiques des films d'oxyde .....	119
IV.5.2.b - Effet de température d'oxydation - irradiation .....	128
IV.5.3 - Irradiation du titane pré-oxydé sous faisceau d'ions Ar <sup>2+</sup> de 4 MeV et Ar <sup>3+</sup> de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée .....	130
IV.5.3.a - Pré-oxydation du titane au CEA/SRMA à 500°C sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau .....	130
IV.5.3.b - Après irradiation du titane pré-oxydé sous faisceau d'ions Ar <sup>2+</sup> de 4 MeV et Ar <sup>3+</sup> de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée .....	133
IV.6 - Oxydation du titane sous irradiation à l'argon dans le domaine du MeV : épaisseur d'oxydes et propriétés optiques .....	135
IV.6.1 - Effet de l'énergie d'argon sur l'épaisseur d'oxydes de titane formé en conditions d'oxydation - irradiation sous air sec à l'IPNL .....	135
IV.6.2 - Oxydation sous irradiation à l'argon de quelques MeV : vers une augmentation du pouvoir oxydant du milieu .....	137
IV.6.3 - Propriétés électro-optiques comparées des oxydes de titane en fonction des conditions environnementales et d'irradiation .....	138

## **Chapitre V - Détermination des profils de concentration de l'oxygène et de l'épaisseur d'oxydes de titane et de zirconium formés sous irradiation : une étude par NBS .....**

V.1 - Introduction .....	142
V.2 - Description des techniques RBS et NBS .....	142
V.2.1 - La RBS ('Rutherford Backscattering Spectrometry') .....	142
V.2.1.a - Principe de la RBS .....	142
V.2.1.b - Description des spectres RBS .....	143
V.2.2 - La NBS ('Nuclear Backscattering Spectroscopy') .....	145
V.2.2.a - Principe de la NBS .....	145
V.2.2.b - Description des spectres NBS .....	145
V.2.3 - Méthode de décomposition et de quantification des spectres NBS .....	146
V.3 - Conditions expérimentales .....	150
V.4 - Analyse des spectres NBS .....	151
V.4.1 - Analyse des échantillons de titane et de zirconium massifs oxydés - irradiés à l'IPNL ....	151
V.4.2 - Analyse des échantillons de titane en feuille mince oxydés - irradiés à l'IPNL .....	153
V.5 - Discussion .....	155
V.6 - Résumé .....	156

## **Chapitre VI - Endommagement superficiel du titane et du zirconium sous irradiation à l'argon dans le domaine du MeV .....**

VI.1 - Introduction.....	158
VI.2 - Conditions expérimentales.....	159
VI.3 - Etat de surface du titane après oxydation - irradiation à l'argon : Analyse d'images par AFM.....	159
VI.3.1 - Effet de l'énergie du projectile d'argon vis-à-vis de la cratérisation.....	160
VI.3.1.a - Observation d'une cratérisation superficielle et transition de morphologie de surface .....	160
VI.3.1.b - Cratérisation : analyse statistique et morphologique .....	163
VI.3.1.c - Oxydation du titane sous irradiation à l'argon : statistiques et tailles des grains d'oxyde.....	164
VI.3.2 - Effet de la température d'oxydation - irradiation vis-à-vis de la cratérisation .....	166
VI.3.3 - Effet de l'état de surface vis-à-vis de la cratérisation .....	167
VI.3.3.a - Irradiation du titane poli sous faisceau d'ions Ar <sup>3+</sup> de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée .....	167
VI.3.3.b - Irradiation du titane poli sous faisceau d'ions Ar <sup>6+</sup> de 15 MeV à JANNuS - Epiméthée.....	169
VI.3.3.c - Irradiation du titane pré-oxydé à l'IPNL sous faisceau d'ions Ar <sup>3+</sup> de 4 MeV à JANNuS - Epiméthée .....	169
VI.3.3.d - Irradiation d'échantillons de titane pré-oxydés au SRMA sous faisceau d'ions Ar <sup>3+</sup> de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée .....	171
VI.3.3.e - Rôle de l'oxyde de titane vis-à-vis de la cratérisation.....	173
VI.3.4 - Cratérisation du titane sous faisceau d'ions d'argon: bilan .....	175
VI.4 - Etat de surface du zirconium après oxydation - irradiation à l'argon : Analyse d'images par AFM .....	175
VI.4.1 - Préparation et contrôle de l'état de surface des échantillons de zirconium .....	176
VI.4.2 - Effet de l'énergie du projectile d'argon vis-à-vis de la cratérisation.....	177
VI.4.2.a - Oxydation - irradiation du zirconium poli sous faisceau d'ions Ar <sup>2+</sup> de 4 MeV à l'IPNL.....	181
VI.4.2.b - Oxydation - irradiation du zirconium poli sous faisceau d'ions Ar <sup>3+</sup> de 9 MeV à l'IPNL.....	183
VI.4.2.c - Irradiation du zirconium poli sous faisceau d'ions Ar <sup>6+</sup> de 15 MeV à JANNuS - Epiméthée.....	185
VI.5 - Cratérisation du titane et du zirconium sous irradiation à l'argon .....	187
<b>Conclusions générales et Perspectives .....</b>	<b>193</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>197</b>
Chapitre I.....	197
Chapitre II .....	200
Chapitre III .....	202
Chapitre IV .....	205
Chapitre V .....	208
Chapitre VI.....	208
<b>Annexe I - Généralités sur TiO<sub>2</sub> et les sous-oxydes de titane .....</b>	<b>209</b>

## Résumé

Nous avons montré que l'irradiation aux ions d'argon d'énergie comprise entre 1 et 15 MeV cause des dommages en surface du titane et du zirconium, qui prennent la forme d'une oxydation accélérée et/ou d'une cratérisation dont les effets évoluent en fonction de l'énergie du projectile et de l'atmosphère de recuit (température et pression), simulant les conditions environnementales représentatives de l'interface gaine/combustible d'un réacteur REP.

Par AFM, nous avons montré que la surface du titane et du zirconium était attaquée par bombardement aux ions d'argon, à haute température (jusqu'à 500°C) en milieu faiblement oxydant (sous pression d'air sec raréfié comprise entre  $5,7 \cdot 10^{-5}$  Pa et  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa) et à une dose moyenne fixée à environ  $5 \cdot 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>. On observe ainsi la formation de cratères nanométriques sur toute la surface du titane irradié entre 2 et 9 MeV et celle du zirconium irradié à 4 MeV, dont les caractéristiques varient en fonction de la température et de la pression. Dans le cas du couple Ar/Ti, l'efficacité d'endommagement superficiel augmente lorsque l'énergie du projectile diminue de 9 à 2 MeV. Par ailleurs, alors que la surface du titane apparaît transparente au faisceau d'ions à 15 MeV, celle du zirconium révèle de nombreux cratères micrométriques entourés d'un large halo sombre.

Les caractéristiques des cratères (taille et densité superficielle) diffèrent de façon significative de celles observées à la fois dans le domaine des basses énergies (keV) où le dépôt d'énergie est contrôlé par les collisions balistiques ( $S_n$ ) et dans le domaine des hautes énergies (MeV - GeV) où le dépôt d'énergie est contrôlé par les excitations électroniques ( $S_e$ ), ce qui n'était pas complètement inattendu dans le domaine d'énergie intermédiaire étudié, dans lequel des effets de pouvoir d'arrêt combiné  $S_n - S_e$  sont envisageables.

Par XPS couplé au décapage ionique, nous avons montré qu'il existe un effet d'irradiation sur l'oxydation thermique du titane, exacerbée sous faisceau d'ions d'argon entre 2 et 9 MeV, et qu'il existe aussi un effet d'énergie sur l'épaisseur et la stœchiométrie de l'oxyde. L'étude menée par Ellipsométrie Spectroscopique sur les films d'oxyde formés entre 1 et 9 MeV a corroboré ces résultats et montré précisément qu'il existe un pic d'oxydation en fonction de l'énergie d'ions d'argon, qui présente un maximum à 3 MeV, dans les conditions de l'expérience. Les mesures de gain d'oxygène effectuées par NBS confirment l'existence de ce pic d'oxydation.

Les résultats acquis à ce jour par NBS concernant l'oxydation thermique du zirconium sous irradiation à l'argon de 4 et 9 MeV confirment les travaux antérieurs du groupe Aval du Cycle Electronucléaire de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, et suggèrent fortement l'existence d'un pic d'oxydation dans la même plage d'énergie de projectile que pour le titane.



# Abstract

We have shown that argon ion irradiation between 1 and 15 MeV produces damage on both titanium and zirconium surfaces, taking the form of accelerated oxidation and/or craterization effects, varying as a function of the projectile energy and the annealing atmosphere (temperature and pressure) simulating the environmental conditions of the fuel/cladding interface of PWR fuel rods.

Using AFM, we have shown that the titanium and zirconium surface is attacked under light argon ion bombardment at high temperature (up to 500°C) in weakly oxidizing medium (under rarefied dry air pressure ranging from  $5,7 \cdot 10^{-5}$  Pa to  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa) for a fixed fluence of about  $5 \cdot 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>. We observed the formation of nanometric craters over the whole titanium surface irradiated between 2 and 9 MeV and the whole zirconium surface irradiated at 4 MeV, the characteristics of which vary depending on the temperature and the pressure. In the case of the Ar/Ti couple, the superficial damage efficiency increases when the projectile energy decreases from 9 to 2 MeV. Moreover, whereas the titanium surface seems to be transparent under the 15-MeV ion beam, the zirconium surface exhibits numerous micrometric craters surrounded by a wide halo.

The crater characteristics (size and superficial density) differ significantly from that observed both in the low energy range (keV) where the energy losses are controlled by ballistic collisions ( $S_n$ ) and in the high energy range (MeV - GeV) where the energy losses are controlled by electronic excitations ( $S_e$ ), which was not completely unexpected in this intermediate energy range for which combined  $S_n - S_e$  stopping power effects are possibly foreseen.

Using XPS associated to ionic sputtering, we have shown that there is an irradiation effect on thermal oxidation of titanium, enhanced under the argon ion beam between 2 and 9 MeV, and that there is also an energy effect on the oxide thickness and stoichiometry. The study conducted using Spectroscopic Ellipsometry on the oxide films grown between 1 and 9 MeV confirmed these results and showed precisely that there is an oxidation peak as a function of the argon ion energy, found maximum at 3 MeV under present experimental conditions. The oxygen gain measurements obtained by NBS confirm the presence of this oxidation peak.

Until now, the results obtained by NBS concerning the thermal oxidation of zirconium under argon irradiation at 4 and 9 MeV confirm the previous works done by the 'Aval du Cycle Electronucléaire' group of the 'Institut de Physique Nucléaire de Lyon', and strongly suggest the existence of the oxidation peak in the same projectile energy range, as for titanium.



# Introduction

Ce travail de thèse porte sur l'étude de l'oxydation thermique du titane et du zirconium sous irradiation aux ions d'argon dans le domaine du MeV ( $E \leq 15$  MeV). Il fait partie de l'effort de recherche consenti au sein du groupe « Irradiation » du Laboratoire des Solides Irradiés afin d'étudier la corrosion sous irradiation. L'étude en est complexe sachant qu'il faut prendre en compte trois milieux, le substrat métallique, l'oxyde en croissance et le milieu corrosif ainsi que leurs interfaces respectives sous irradiation.

L'objectif est de déterminer le rôle respectif du dépôt d'énergie par collisions balistiques (noté  $S_n$ ) et par excitations électroniques (noté  $S_e$ ) en corrosion sous irradiation. A ce jour, le rôle des excitations électronique et plus particulièrement des réactions de la radiolyse à l'interface entre le substrat métallique et le milieu corrosif a surtout retenu l'attention, en parallèle avec l'étude de la radiolyse de l'eau et des milieux aqueux visant à minimiser la corrosion des matériaux de structure en réacteur à eau bouillante ou sous pression.

A l'origine de ce travail sont les travaux de thèse de T. Sakout<sup>1</sup> portant sur la corrosion aqueuse du titane<sup>2</sup> sous irradiation  $\alpha$ , réalisés au Centre d'Etude de Chimie Métallurgique (CECM) il y a vingt ans, et ceux de N. Béererd<sup>3</sup> portant sur la corrosion sèche du zirconium sous irradiation aux fragments de fission et aux ions xénon, réalisés au sein du groupe Aval du Cycle Electronucléaire (ACE) de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) au début des années 2000.

Dans les années 90, T. Sakout a utilisé un sandwich formé d'une feuille de titane mince d'épaisseur micrométrique ( $\leq 15$   $\mu\text{m}$ ), accolée à une source étendue d'américium émettrice  $\alpha$  ( $E_\alpha \leq 5,46$  MeV), au contact d'une solution aqueuse dans le but d'étudier l'effet de la localisation du dépôt d'énergie sur la croissance et les propriétés de l'oxyde en faisant simplement varier l'épaisseur de titane. En pratique, dans la mesure où l'on n'a pu maîtriser la fabrication d'une feuille métallique au dixième de micron près ou moins, il n'a pas été possible d'annuler totalement le dépôt d'énergie en phase aqueuse. Ce travail a cependant eu le mérite de mettre en évidence l'existence d'un effet d'irradiation direct sur le film d'oxyde de titane et indirect via la radiolyse du milieu corrosif.

Une façon simple de remédier au problème posé par les réactions de radiolyse à l'interface avec le milieu aqueux corrosif consiste tout simplement... à le simplifier encore, à défaut de pouvoir l'éliminer !

C'est ce qui a été fait au sein du groupe ACE de l'IPNL lorsque N. Béererd a étudié le comportement sous irradiation aux ions d'argon de 4 et 9 MeV des feuilles minces de zirconium sous air sec raréfié, et mis pour la première fois en évidence un effet de dépôt d'énergie par collisions balistiques, c'est-à-dire de  $S_n$ , sur l'oxydation thermique du zirconium.

---

<sup>1</sup> T. Sakout, **Mécanismes de croissance et propriétés électroniques des films anodiques formés sur le titane sous irradiation alpha**, thèse de Doctorat, Université Paris VI, 1993

<sup>2</sup> Le titane était un bon candidat pour cette étude de la corrosion aqueuse sous irradiation par Spectro-photoélectrochimie, en raison du rendement photoélectrochimique élevé généré par son dioxyde  $\text{TiO}_2$  (de 'gap' compris entre 3 et 3,5 eV) sous éclairage dans le visible, alors que celui du dioxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  (de 'gap' voisin de 5 eV) est faible.

<sup>3</sup> N. Béererd, **Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone**, thèse de Doctorat, Université Lyon 1, 2003

Nous avons repris le dispositif<sup>4</sup> et les conditions expérimentales de l'étude de Béererd *et al.* en l'appliquant au titane afin de vérifier la caractère générique des résultats obtenus sur zirconium. Nous avons ainsi irradié des feuilles minces de titane par comparaison avec des échantillons massifs dont on pouvait assurer un état de surface poli miroir.

Nos travaux se sont alors entièrement focalisés sur l'étude des échantillons massifs de titane lorsque nous avons mis en évidence des effets d'endommagement superficiel, prenant la forme d'une oxydation accélérée et/ou d'une cratérisation dont les effets évoluent en fonction de l'énergie d'ions d'argon entre 1 et 15 MeV et de l'atmosphère de recuit (température et pression), inattendus dans ce domaine d'énergie.

En effet, les effets d'endommagement superficiel et les mécanismes associés causés par irradiation ionique ne sont aujourd'hui maîtrisés et compris que dans le domaine des basses énergies (keV) contrôlés par  $S_n$  ou des hautes énergies (quelques MeV/nucléon) contrôlés par  $S_e$ . En revanche, dans le domaine du MeV ( $E \leq 15$  MeV), très peu étudié jusqu'à maintenant à notre connaissance, les effets de synergie possibles  $S_n - S_e$  peuvent causer des dommages inédits, comme nous allons montrer dans la suite de ce manuscrit.

Nous avons pris le parti de consacrer l'essentiel de ce travail de thèse à l'analyse de surface du titane irradié à l'argon en fonction de l'énergie du projectile et des conditions environnementales, en associant les techniques qui nous ont paru les plus adaptées (AFM, XPS, SE, NBS). Les résultats inattendus obtenus sur titane massif poli miroir nous ont conduit à nous ré-intéresser à l'étude de l'endommagement superficiel du zirconium, massif poli et non plus en feuille mince comme lors de la thèse de N. Béererd, au cours de la dernière année de cette thèse.

---

<sup>4</sup> Le schéma de la cellule d'irradiation est montré au [Chapitre I \(Figure I.10\)](#).

Le plan que nous allons suivre est le suivant :

- Une brève description des mécanismes de ralentissement du projectile dans la matière solide, par collisions nucléaires et par excitations électroniques, ainsi que les principaux effets de corrosion sous irradiation observés dans la littérature en fonction du domaine d'énergie sont rappelés au [Chapitre I](#). Les travaux antérieurs à l'origine de ce travail sont présentés brièvement à la fin du chapitre.

- Une étude bibliographique très succincte portant sur l'oxydation thermique du titane et du zirconium sous oxygène, vapeur d'eau ou sous mélange gazeux, est présentée au [Chapitre II](#).

- L'influence de l'irradiation aux ions d'argon sur l'oxydation thermique du titane et du zirconium est exposée au cours des trois chapitres suivants. Précisément, la composition chimique des oxydes de titane sous-stœchiométriques formés sous irradiation est étudiée par XPS au [Chapitre III](#). L'existence d'un pic d'oxydation du titane, en fonction de l'énergie du projectile d'argon entre 1 et 9 MeV, détecté à 3 MeV dans les conditions de l'expérience, est mise en évidence par Ellipsométrie Spectroscopique au [Chapitre IV](#). La sous-stœchiométrie des oxydes de titane est confirmée et les propriétés optiques de ceux-ci sont également analysées au cours de ce chapitre. Les mesures de gain d'oxygène effectuées par NBS confirment l'existence de ce pic d'oxydation pour le titane et suggèrent que l'oxydation sous irradiation du zirconium devrait présenter des caractéristiques similaires dans les mêmes conditions environnementales et d'irradiation ([Chapitre V](#)).

- L'influence de l'irradiation sur la cratérisation du titane et du zirconium est analysée en fonction de l'énergie des ions d'argon, de la température d'oxydation - irradiation et de l'état de surface des échantillons au [Chapitre VI](#).

- Ce manuscrit s'achève par des [conclusions générales](#) et la présentation de plusieurs [perspectives](#) de recherche.



# Chapitre I - Introduction à l'étude de la corrosion sous irradiation aux ions

I.1 - Introduction.....	18
I.2 - Généralités sur l'endommagement .....	18
I.3 - Endommagement par collisions balistiques.....	19
I.3.1 - Pouvoir d'arrêt nucléaire .....	19
I.3.2 - Création de défauts par collisions balistiques.....	19
I.4 - Endommagement par excitations électroniques.....	21
I.4.1 - Pouvoir d'arrêt électronique .....	21
I.4.2 - Création de défauts par excitations électroniques.....	22
I.4.2.a - Cas général.....	22
I.4.2.b - Création de défauts par fortes excitations électroniques dans les métaux .....	22
I.4.2.c - Création de défauts par fortes excitations électroniques : cas du titane et du zirconium .....	23
I.5 - Pouvoirs d'arrêt et taux de pulvérisation : cas du titane et du zirconium sous irradiation aux ions d'argon .....	24
I.5.1 - Calcul des pouvoirs d'arrêt avec le code SRIM-2011 .....	24
I.5.2 - Estimation du taux de pulvérisation avec le code SRIM-2011 .....	25
I.6 - Corrosion sous irradiation.....	26
I.6.1 - Cratérisation sous irradiation aux ions .....	27
I.6.1.a - Domaine du keV .....	27
I.6.1.b - Domaine du MeV ( $\leq 15$ MeV).....	29
I.6.1.c - Domaine des hautes énergies .....	32
I.6.2 - Oxydation sous irradiation aux ions .....	33
I.6.2.a - Cas du zirconium sous irradiation aux fragments de fission à l'ILL .....	33
I.6.2.b - Cas du zirconium sous irradiation aux ions xénon au GANIL .....	34
I.6.2.c - Cas du zirconium sous irradiation aux ions d'argon à l'IPNL .....	35

## I.1 - Introduction

Ce chapitre, entièrement bibliographique, démarre avec des rappels portant sur les processus de perte d'énergie par collisions balistiques ( $S_n$ ) et par excitations électroniques ( $S_e$ ) et de création de défauts associés (I.2 à I.4). Les calculs de pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique pour les couples Ar/Ti, Ar/TiO<sub>2</sub>, Ar/Zr et Ar/ZrO<sub>2</sub> sont ensuite présentés (I.5). Nous abordons alors directement l'étude de la corrosion sous irradiation (I.6) qui est présentée ici sous deux aspects : cratérisation (§ I.6.1) et oxydation (§ I.6.2). Ce chapitre se termine par une brève description des expériences d'oxydation sous faisceau d'ions dans le domaine du MeV qui ont orienté ce travail de thèse.

## I.2 - Généralités sur l'endommagement

Un projectile, en pénétrant dans la matière, en phase solide ou gazeuse, interagit simultanément avec un grand nombre de particules qui sont elles-mêmes en interaction. Lorsqu'une particule énergétique pénètre dans la matière condensée, elle cède son énergie en interagissant avec les noyaux atomiques, les électrons de cœur et dans le cas des métaux les électrons de conduction. L'interaction avec les noyaux se fait via des chocs élastiques nucléaires qui peuvent conduire directement à la création de défauts. L'excitation électronique des atomes est un processus inélastique qui peut conduire ou non à la formation de défauts en fonction de la nature de la cible, métal, semi-conducteur ou isolant.

L'importance relative des processus de ralentissement nucléaire et électronique dépend de la vitesse et de la masse du projectile. A basse énergie, ce sont les processus de ralentissement nucléaire qui l'emportent. Dans le cas des ions, le ralentissement inélastique devient important lorsque leur vitesse s'approche de celle des électrons orbitaux.

On définit le pouvoir d'arrêt du projectile comme l'énergie moyenne transférée par unité de longueur parcourue dans la cible, soit :

$$S(E) = - \left[ \frac{dE}{dx} \right]_E = N \int_0^{T_m} T \cdot d\sigma(T, E)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes cible par unité de volume,  $T_m$  est l'énergie maximale transmise par un projectile d'énergie  $E$ , et  $d\sigma(T, E)$  désigne la probabilité pour un projectile d'énergie  $E$  de transférer l'énergie  $T$  à un atome de la cible. Ce pouvoir d'arrêt se décompose en deux termes :

$$S(E) = S_n(E) + S_e(E)$$

où  $S_n$  et  $S_e$  désignent respectivement les pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique, dont le calcul approché est présenté dans les paragraphes suivants.

On définit aussi le parcours moyen du projectile dans la cible sous la forme (pour faciliter l'écriture les moyennes ne sont pas indiquées) <sup>[Bie80]</sup> :

$$R(E) = \frac{1}{N} \int_0^E - \frac{dE}{S(E)}$$

On utilisera seulement par la suite la notion de parcours projeté,  $R_p$ , qui représente la projection du parcours sur la direction incidente.  $R_p$  peut être très différent de  $R$  si la masse du projectile est très inférieure à celle des atomes de la cible.

## I.3 - Endommagement par collisions balistiques

### I.3.1 - Pouvoir d'arrêt nucléaire

Dans une expérience d'irradiation aux ions, si l'on veut calculer, même de façon très grossière, la perte d'énergie élastique due aux chocs nucléaires, on ne peut utiliser l'expression classique de la section efficace de diffusion coulombienne, valable pour des ions nus. Il faut prendre en compte l'effet d'écran par le nuage électronique de l'atome cible, ce qui complique l'expression du potentiel d'interaction ion projectile - ion cible, puis le calcul de la section efficace de diffusion, et *in fine* celui de l'énergie moyenne transférée à la cible.

Au potentiel purement coulombien, on préfère un potentiel de Thomas - Fermi qui décrit approximativement les effets d'écran :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \psi\left(\frac{r}{a}\right)$$

où :

- $Z_1$  et  $Z_2$  désignent respectivement la charge du projectile et de la cible;
- $\psi\left(\frac{r}{a}\right)$  désigne la fonction d'écran et  $a$  le rayon d'écran.

La fonction  $\psi$  ne possède pas de forme analytique simple. Nous donnons ci-dessous l'expression du pouvoir d'arrêt nucléaire proposée par J.P. Biersack <sup>[Bie68, Bie80]</sup>, utilisant un modèle d'interaction écrantée de type Thomas - Fermi, soit :

$$S_n(E) = \frac{2\pi a N M_1 Z_1 Z_2 e^2}{M_1 + M_2} \frac{\ln \varepsilon}{2\varepsilon(1 - \varepsilon^{-1,49})}$$

où :

- $\varepsilon$  désigne l'énergie réduite et s'écrit :

$$\varepsilon = E_1 \left[ \frac{a M_2}{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)} \right]$$

- $N$  est le nombre d'atomes cible par unité de volume;
- $M_1, M_2, Z_1$  et  $Z_2$  sont respectivement les masses et charges du projectile et de la cible;
- $a$  est le rayon d'écran du potentiel de Thomas - Fermi :

$$a = \frac{0,8853 a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$$

- $a_0$  est le rayon de l'atome d'hydrogène ( $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ ).

A l'aide des expressions ci-dessus, il est possible de reproduire de façon satisfaisante la perte d'énergie nucléaire sur toute la trajectoire du projectile, y compris à haute énergie où elle s'écrit sous la forme  $(\ln \varepsilon)/\varepsilon$ .

### I.3.2 - Création de défauts par collisions balistiques

Lors d'une collision nucléaire élastique, on assiste à un transfert direct d'énergie cinétique du projectile à un atome cible qui, déplacé de son site d'origine, peut alors donner naissance à une paire lacune - auto-interstitiel, ou paire de Frenkel<sup>5</sup>. Pour ce faire, il suffit de lui céder une quantité d'énergie importante, au moins égale ou supérieure à une énergie seuil de déplacement,  $T_d$ , de l'ordre de 25 eV et au plus de quelques dizaines d'eV <sup>[Dun93]</sup>.

---

<sup>5</sup> Dans le cas le plus simple d'un solide cristallin métallique.

Pour simplifier, toutes les quantités mentionnées dans ce paragraphe sont moyennées spatialement. L'importance de la cristallographie vis-à-vis des dommages d'irradiation, bien réelle, n'est pas considérée ici. A ce sujet, on se référera aux travaux de P. Vajda qui a étudié les variations de  $T_d$  dans les métaux en fonction de leur structure cristalline [Vaj77].

On définit la probabilité  $P(T)$  de déplacer un atome suite à une collision sous la forme :

$$P(T) = \begin{cases} 0, & T < T_d \\ 1, & T \geq T_d \end{cases}$$

Si l'énergie transférée au cours du choc à ce premier atome frappé, ou primaire, est suffisante, celui-ci déplacera à son tour d'autres atomes de la cible et donnera ainsi naissance à une cascade de déplacements.

Dans l'hypothèse d'une collision de sphères dures, le nombre moyen d'atomes secondaires, c'est-à-dire déplacés par un primaire d'énergie  $E$ , s'écrit :

$$\bar{n}(E) = \begin{cases} 0, & E < 2T_d \\ \frac{E}{2T_d} - 1, & E \geq 2T_d \end{cases}$$

A haute énergie, telle que  $E \gg T_d$ , on retrouve la formule de Kinchin et Pease :

$$\bar{n}(E) = \frac{E}{2T_d}$$

En raffinant, c'est-à-dire si l'on prend en compte de façon plus réaliste l'interaction en incluant les effets de freinage électronique, en obtient la formule de Kinchin et Pease modifiée [Kin55] :

$$\bar{n}(E) = \frac{0,8E}{2T_d}$$

Supposons que le projectile, d'énergie  $E$ , perde l'énergie  $dE$  dans une cible monoatomique cylindrique de section  $S$  et de longueur  $dx$  contenant  $N$  atomes par unité de volume, le nombre total d'atomes déplacés le long du parcours s'écrit alors simplement :

$$n(E) = n(E - dE) + N\sigma_d^t(E, T_d)dx$$

où  $\sigma_d^t(E, T_d)$  désigne la section efficace totale de déplacement. On en déduit l'expression reliant  $\sigma_d^t$  au pouvoir d'arrêt total :

$$\sigma_d^t(E, T_d) = S(E) \frac{dn(E)}{dE}$$

En utilisant les définitions données plus haut de  $P(T)$  et  $\bar{n}(E)$ , on peut aussi écrire l'équation de bilan :

$$\bar{n}(E) = \bar{n}(E - dE) + N dx \int_{T_d}^{T_m} [1 + \bar{n}(T)] \frac{d\sigma(T, E)}{dT} dT$$

dans laquelle  $d\sigma(T, E)/dT$  désigne la section efficace différentielle nucléaire pour qu'un ion d'énergie  $E$  entre en collision avec un atome de la cible et lui transfère l'énergie  $T$  au cours de la collision.

L'expression ci-dessus permet de donner une expression théorique de la section efficace totale de déplacement, qui met en lumière la contribution des cascades :

$$\sigma_d^t(E, T_d) = \int_{T_d}^{T_m} [1 + \bar{n}(T)] \frac{d\sigma(T, E)}{dT} dT$$

Supposons connue, calculée ou mesurée, la section efficace  $\sigma_d^t$ . Plaçons-nous dans le cas le plus simple possible, d'un échantillon polycristallin métallique non texturé, suffisamment mince pour que le caractère unidirectionnel et monocinétique du faisceau d'ions qui le traverse soit conservé en première approximation [Luc84]. A température nulle ou suffisamment faible pour empêcher toute interaction et en particulier toute recombinaison, la proportion d'atomes déplacés de façon permanente

lors du passage de  $\phi t$  projectiles, exprimée en nombre de déplacements par atome (dpa), est facilement déduite :

$$\frac{dc}{d\phi t} = \sigma_d^t$$

Expérimentalement, parmi les méthodes possibles, l'endommagement causé par irradiation est en général étudié en suivant l'évolution de la résistivité électrique qui évolue linéairement avec la concentration en défauts. Ainsi peut-on définir une vitesse d'endommagement, qui sera directement proportionnelle à la section efficace nucléaire de création de défauts par collisions balistiques :

$$\Delta \dot{\rho} = \frac{d\Delta\rho}{d\phi t} = \rho_F \sigma_d^t$$

dans laquelle  $\rho_F$  désigne l'incrément de résistivité correspondant à la création d'une paire de Frenkel<sup>6</sup>, cette expression étant valable tant que les mesures sont réalisées à température suffisamment basse et à fluence suffisamment faible pour que les défauts n'interagissent pas entre eux.

L'équation ci-dessus a été résolue par différents auteurs, dont Lesueur *et al.* [Dun89]. Nous retiendrons le résultat général suivant à savoir que le nombre d'atomes déplacés dans une cascade par un primaire d'énergie  $E$  est bien représenté par la formule de Kinchin et Pease modifiée. En revanche, si l'on s'intéresse à la concentration en défauts dans une cible métallique d'épaisseur donnée, il semblerait qu'elles soient surestimées par le calcul par comparaison avec les valeurs mesurées expérimentalement par résistivité électrique à basse température, et que ce résultat soit général, indépendamment du couple projectile/cible.

## I.4 - Endommagement par excitations électroniques

### I.4.1 - Pouvoir d'arrêt électronique

La perte d'énergie par excitations électroniques est inélastique. On distingue deux domaines d'énergie en fonction du rapport  $v_1/v_e$  où  $v_1$  et  $v_e$  désignent respectivement la vitesse du projectile et la vitesse des électrons qui s'écrivent :

$$v_1 = \sqrt{2E/M_1} \quad \text{et} \quad v_e = Z_1^{2/3} e^2/\hbar$$

Dans la limite des faibles énergies ( $v_1 \leq v_e$ ), d'après Lindhard *et al.* [Lin61], le freinage électronique est proportionnel à la vitesse du projectile (frottement visqueux) et s'écrit :  $S_e(E) \propto \sqrt{E}$ .

A haute énergie ( $v_1 > v_e$ ), il existe différents calculs de la perte d'énergie inélastique. Par un traitement quantique en perturbation au premier ordre, on obtient la formule de Bethe [Bet30] :

$$S_e(E) = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} N Z_2 \ln \frac{2m_e v_1^2}{I}$$

dans laquelle seul  $I$ , souvent désigné comme le potentiel d'ionisation moyen, dépend de la cible.

H. Bethe en propose une expression fondée sur un calcul de l'énergie de polarisation du milieu induite par le passage de l'ion, en utilisant le modèle de l'électron élastiquement lié, soit :

$$\ln I = \sum_n f_{n_0} \ln \hbar \omega_{n_0}$$

où  $f_{n_0}$  représente la force d'oscillateur de la transition  $0 \rightarrow n$ , de pulsation  $\omega_{n_0}$ .

Plus généralement on montre qu'à haute énergie,  $S_e(E) \propto (\ln E)/E$ .

On interpole empiriquement entre les deux domaines d'énergie afin de reproduire au mieux les données de pouvoir d'arrêt électronique expérimentales.

<sup>6</sup> Les valeurs de  $\rho_F$  (en  $\mu\Omega.cm$ ) ont été mesurées pour un certain nombre de métaux [Dun91, Dam94].

## I.4.2 - Création de défauts par excitations électroniques

Lorsque les défauts sont créés par excitations électroniques, le nombre d'atomes déplacés de leur site ne peut être calculé, même approximativement. On introduit la notion de concentration de défauts. Le nombre de défauts créés,  $N_d$ , sera proportionnel à l'énergie absorbée par la cible sous forme d'excitations électroniques et/ou d'ionisations des atomes. Le rendement de création ne peut être que mesuré. On définit le rendement radiochimique  $G$ , comme le nombre de défauts créés  $N_d$  pour 100 eV absorbés, soit :

$$N_d = G \frac{\Delta E \text{ [eV]}}{100}$$

où  $\Delta E$  est l'énergie absorbée. Il s'agit en fait d'une moyenne entre les événements efficaces donnant naissance à un défaut et les événements inefficaces n'induisant qu'un échauffement.

Le facteur  $G$  est utilisé dans les études de radiolyse<sup>7</sup> que l'on définit comme l'ensemble des processus chimiques initiés par l'interaction rayonnement - matière, que ce soit celui de photons X ou  $\gamma$ , d'électrons ou de particules accélérées. Le coefficient  $G$  est défini pour une réaction chimique précise. Il peut varier de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la nature des liaisons chimiques de la cible.

### I.4.2.a - Cas général

De manière générale, les conditions nécessaires à la création de défauts par excitations électroniques sont définies comme suit :

- L'excitation électronique doit être localisée sur quelques sites atomiques;
- L'énergie disponible dans l'excitation doit être comparable à l'énergie seuil de déplacement;
- Les transitions non-radiatives, qui seules permettent un transfert efficace d'énergie cinétique à un atome de la cible doivent être plus favorables que les transitions radiatives (luminescence).

La création de défauts par excitations électroniques est fonction de la nature de la cible :

- Dans les métaux, sauf conditions particulières, les excitations électroniques sont inefficaces et ne contribuent donc pas à l'endommagement. En effet le temps d'écrantage d'une charge par le gaz d'électrons est de l'ordre de  $1/\omega_p$  où  $\omega_p$  est la fréquence plasma ( $10^{-16}$  s), c'est-à-dire très faible vis-à-vis du temps caractéristique de vibration des atomes du réseau, lui-même de l'ordre de  $1/\omega_D$  où  $\omega_D$  est la fréquence de Debye (typiquement entre  $10^{-13}$  et  $10^{-12}$  s).
- Dans les semi-conducteurs, l'énergie disponible est de l'ordre de grandeur de l'énergie de la bande interdite, et inférieure au seuil de déplacement.
- Dans les isolants, l'énergie stockée peut atteindre des valeurs proches de l'énergie seuil de déplacement, et la création de défauts est possible.

### I.4.2.b - Création de défauts par fortes excitations électroniques dans les métaux

Inconcevable avant le début des années 80, elle a été observée dans un grand nombre de matériaux, y compris métalliques, soumis à un bombardement aux ions lourds de haute énergie (quelques MeV/nucléon), pourvu que le dépôt d'énergie par excitations électroniques dépasse une

---

<sup>7</sup> La radiolyse de l'eau a été l'un des premiers phénomènes de radiolyse étudiés et ceci dès la découverte de la radioactivité.

valeur seuil déterminée expérimentalement. A notre connaissance, il n'existe pas de prédiction théorique de la valeur de ce seuil. Et de fait, il n'existe pas d'interprétation unique de cet effet.

Deux modèles théoriques existent à ce jour dans la littérature, dont le principe est très brièvement rappelé ci-dessous :

- Le **modèle de la pointe thermique** suppose que l'énergie cédée aux électrons, dans un petit cylindre sur le trajet de l'ion, est transférée au réseau via l'interaction électron - phonon. Il en résulterait localement une intense élévation de température et une fusion du métal, suivie d'une trempe ultra-rapide <sup>[Tou93]</sup> qui serait responsable de l'endommagement observé.
- Le **modèle de l'explosion coulombienne** suppose que l'ion incident crée lors de son passage un cylindre d'atomes ionisés qui, n'étant pas immédiatement écrantés par les électrons de conduction, acquièrent une impulsion coulombienne de façon collective et spatialement cohérente <sup>[Les93]</sup>. Le caractère collectif et cohérent de l'interaction entre atomes serait alors responsable de l'endommagement structural. Celui-ci pourra par exemple prendre la forme de défauts ponctuels dans le fer même si l'énergie emmagasinée par chacun des atomes en interaction est de l'ordre du dixième de l'énergie seuil de déplacement ( $\sim 25$  eV) nécessaire dans un processus de transfert individuel direct <sup>[Dun93]</sup>.

Le mécanisme de création de défauts par excitations électroniques n'étant pas complètement élucidé, le sujet a suscité une activité expérimentale intense au cours des deux dernières décennies afin de déterminer quels sont les métaux susceptibles d'être endommagés sous excitations électroniques et si possible de définir des critères d'endommagement.

#### *1.4.2.c - Création de défauts par fortes excitations électroniques : cas du titane et du zirconium*

Expérimentalement, l'endommagement créé par irradiation est étudié en suivant l'évolution de la résistivité électrique qui évolue linéairement avec la concentration en défauts. Ainsi peut-on définir une vitesse d'endommagement,

$$\Delta\dot{\rho} = \frac{d(\Delta\rho)}{d(\varphi t)}$$

qui sera directement proportionnelle à la section efficace nucléaire de création de défauts par collisions balistiques,

$$[\Delta\dot{\rho}]_{\varphi \rightarrow 0} \propto \sigma_d$$

tant que les mesures sont réalisées à température suffisamment basse et à dose d'irradiation suffisamment faible pour que les défauts n'interagissent pas entre eux.

Maintenant, sachant que  $\sigma_d$  est calculable comme nous l'avons vu plus haut <sup>[Dun89]</sup>, on peut définir une efficacité d'endommagement sous la forme :

$$\xi = \frac{\Delta\dot{\rho}_{\text{exp}}}{\Delta\dot{\rho}_{\text{cal}}} = \frac{\sigma_{\text{exp}}}{\sigma_d}$$

C'est grâce à ce paramètre, dont on suit l'évolution avec le pouvoir d'arrêt électronique, que Dunlop *et al.* ont étudié et estimé la « sensibilité aux excitations électroniques » de différents métaux <sup>[Dun91]</sup>.

Deux types de comportements métalliques sont distingués :

- ceux pour lesquels l'efficacité d'endommagement  $\xi$  est peu sensible aux variations de pouvoir d'arrêt électronique, et reste inférieure à 1, tels que Ni, Cu, Pd, W, Nb...
- ceux pour lesquels l'efficacité d'endommagement augmente fortement avec  $S_e$  et peut atteindre des valeurs très supérieures à 1, tels que Ti et Zr.

Les résultats obtenus pour deux métaux sensibles aux excitations électroniques (Ti et Zr) par comparaison avec trois métaux peu sensibles (Fe, Ni et W) sont représentés sur la [Figure I.1](#). En utilisant cette figure, on peut définir une valeur seuil de dépôt d'énergie par excitations électroniques à partir de laquelle un endommagement structural sera considéré comme possible.

Ce seuil se situerait au voisinage de 10 keV/nm dans le cas du titane et de 20 keV/nm dans le cas du zirconium, ce qui signifie que le titane est plus sensible aux excitations électroniques que le zirconium !

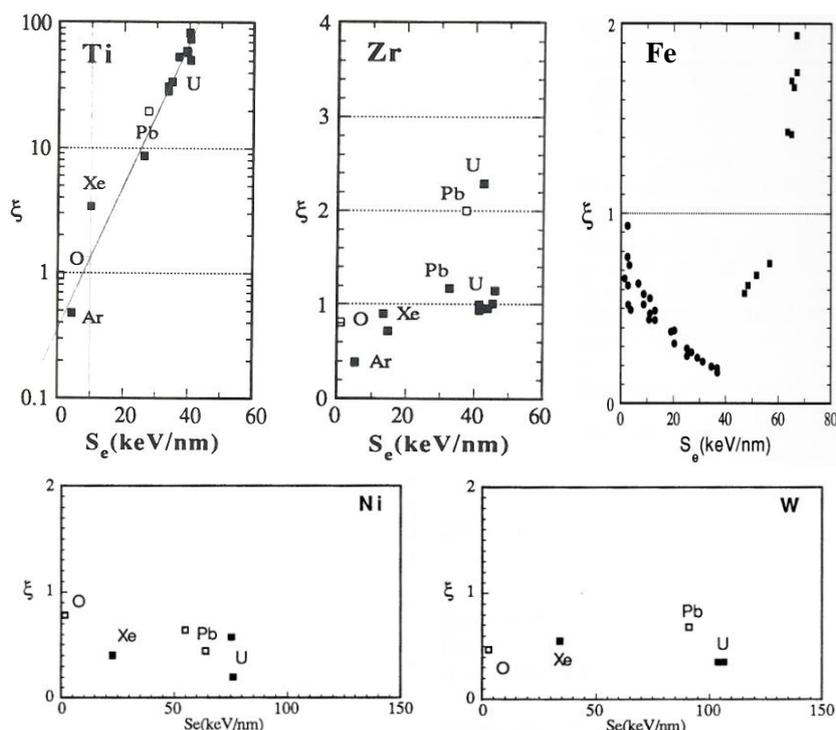


Figure I.1 – Efficacité d'endommagement dans le titane et le zirconium appartenant au groupe des métaux dits sensibles aux excitations électroniques, par comparaison avec le fer, le nickel et le tungstène qui le sont peu, d'après H. Dammak <sup>[Dam94]</sup> et Dunlop *et al.* <sup>[Dun91]</sup>.

## I.5 - Pouvoirs d'arrêt et taux de pulvérisation : cas du titane et du zirconium sous irradiation aux ions d'argon

### I.5.1 - Calcul des pouvoirs d'arrêt avec le code SRIM-2011

Les pouvoirs d'arrêt nucléaire ( $S_n$ ) et électronique ( $S_e$ ) du titane, du zirconium ainsi que ceux de leur dioxyde,  $TiO_2$  et  $ZrO_2$ , sont calculés grâce au code SRIM-2011 <sup>[Zie85]</sup>. Nous les avons représentés en fonction de l'énergie du projectile d'argon entre 1 eV et 1 GeV sur la [Figure I.2](#).

Au cours de ce travail de thèse, nous nous intéressons au domaine d'énergie comprise entre 1 et 15 MeV, dans lequel des effets de dépôt d'énergie à la fois par collisions balistiques et par excitations électroniques sont attendus. A notre connaissance les effets d'endommagement dans ce domaine d'énergie sont très mal connus.

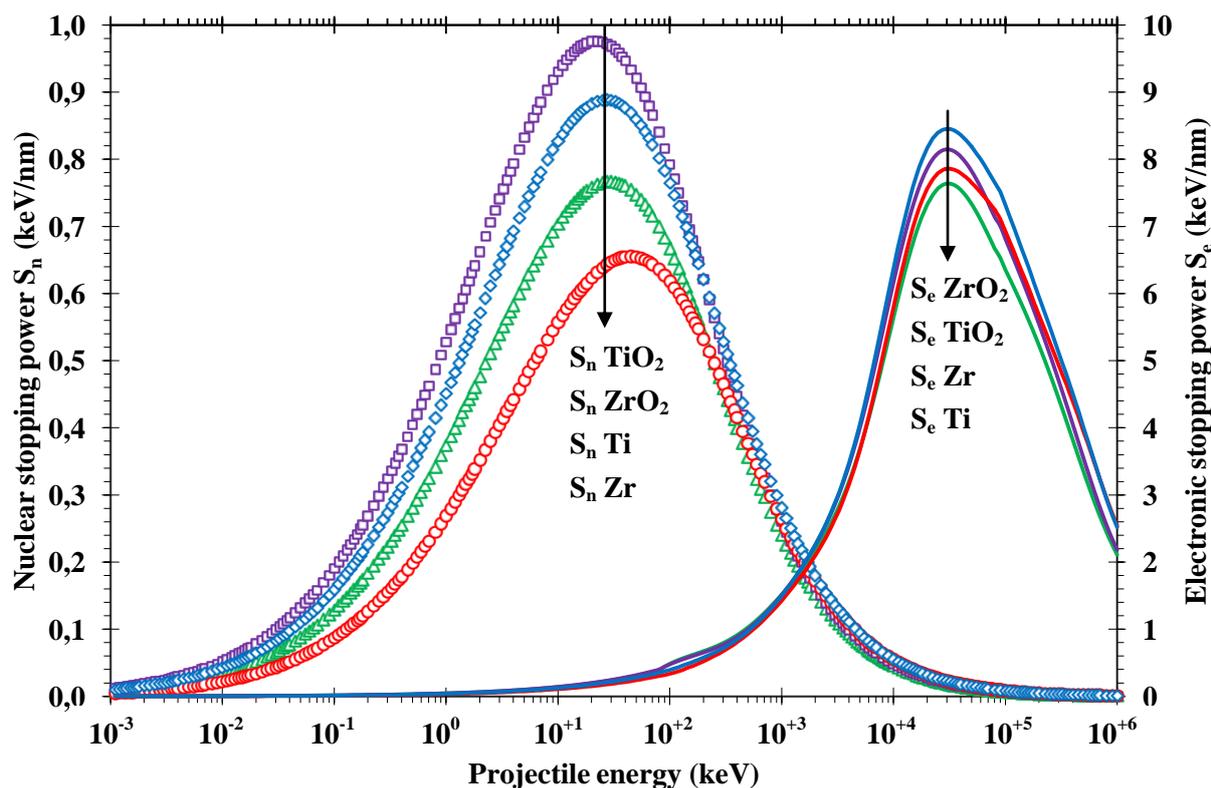


Figure I.2 – Pouvoirs d’arrêt électronique ( $S_e$ ) et nucléaire ( $S_n$ ) du titane et du zirconium ainsi que ceux de leur dioxyde massif,  $TiO_2$  et  $ZrO_2$ , en fonction de l’énergie du projectile d’argon entre 1 eV et 1 GeV, calculés par simulation SRIM-2011 [Zie85].

### I.5.2 - Estimation du taux de pulvérisation avec le code SRIM-2011

Pour estimer les taux de pulvérisation avec le code SRIM-2011, nous avons introduit les valeurs seuils de déplacement atomique ( $T_d$ ) pour le titane (25 eV)<sup>8</sup>, le zirconium (25 eV)<sup>9</sup> et l’oxygène (28 eV) proposées dans le code. Nous constatons que les valeurs décroissent rapidement avec l’énergie d’argon (Tableau I.1). Le taux de pulvérisation est négligeable dans les conditions de l’expérience, après 3 heures d’irradiation sous flux de  $3 \cdot 10^{10}$  ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Energie d’argon (MeV)	1	2	3	4	9	15
<b>Titane</b> (atomes pulvérisés/ion)	0,21	0,17	0,12	0,07	0,06	0,04
<b>Oxygène</b> (atomes pulvérisés/ion)	0,68	0,53	0,35	0,21	0,17	0,14
<b>Zirconium</b> (atomes pulvérisés/ion)	-	-	-	0,13	0,06	0,04
<b>Oxygène</b> (atomes pulvérisés/ion)	-	-	-	0,55	0,27	0,19

Tableau I.1 – Taux de pulvérisation du titane et de l’oxygène dans  $TiO_2$  (10 nm)/Ti ainsi que celui du zirconium et de l’oxygène dans  $ZrO_2$  (10 nm)/Zr, en fonction de l’énergie du projectile d’argon comprise entre 1 et 15 MeV, calculé par simulation SRIM-2011 en mode ‘surface sputtering’ [Zie85].

<sup>8</sup> Intermédiaire entre les deux valeurs ( $21 \pm 1$  eV entre 0,3 et 0,5 MeV et  $30 \pm 2$  eV entre 0,5 et 2,5 MeV) déterminées par Sattonnay *et al.* [Sat99] par irradiation aux électrons d’un titane de haute pureté élaboré au CECM.

<sup>9</sup>  $T_d = 21$  eV dans le zirconium pur [Big71], les valeurs seuils de déplacement atomique du zirconium dans  $ZrO_2$  étant nettement plus élevées [Cos07].

## I.6 - Corrosion sous irradiation

Le sujet est vaste, puisque l'on entend ici par corrosion sous irradiation l'ensemble des mécanismes de dégradation, localisée ou uniforme, qui se produisent en surface des matériaux oxydables (métaux et alliages métalliques, semi-conducteurs, céramiques, verres...) au contact d'un milieu corrosif (aqueux, gazeux, métallique liquide...) sous rayonnement (électronique, ionique, neutronique...).

Depuis plus de 50 ans, c'est-à-dire depuis la mise en service des premiers réacteurs nucléaires à eau bouillante et/ou sous pression, il a été largement traité afin d'assurer le bon fonctionnement des installations en service et d'optimiser leur durée de vie. En allant du cœur à la périphérie d'un réacteur, on rencontre :

- des oxydes (le combustible) soumis, à haute température, à des flux intenses de neutrons et de produits de fission de haute énergie et à des modifications de composition par transmutation;
- des métaux (gaines isolant le combustible, structures du cœur du réacteur) soumis à des flux élevés de neutrons à des températures élevées;
- le métal constituant la cuve, soumis à de faibles flux de neutrons, à des températures plus faibles, mais devant garder ses performances pendant plusieurs décennies;
- des matériaux divers (organiques, semi-conducteurs, etc.) dans les installations périphériques ou de contrôle, soumis essentiellement à un rayonnement électromagnétique<sup>10</sup>.

Ainsi, la résistance à la corrosion du combustible (essentiellement  $\text{UO}_2$ ) [Mat80], des gaines en Zircaloy [Cox76, Lem94], et des aciers de cuve [Muz11] a-t-elle fait l'objet d'études approfondies.

Nous envisageons ici la corrosion sous irradiation sous le double aspect de la cratérisation superficielle et de l'oxydation sous irradiation en laissant délibérément de côté les études relatives aux effets de pulvérisation. Nous allons nous intéresser plus spécifiquement au rôle respectif des collisions balistiques ( $S_n$ ) et des excitations électroniques ( $S_e$ ) en corrosion sous irradiation.

Il existe aujourd'hui toute une littérature portant sur les effets des excitations électroniques et plus spécifiquement ceux de la radiolyse sur la corrosion des aciers en milieu aqueux, motivée par exemple par le stockage du combustible usé en site géologique profond, et justifiée par la nature du rayonnement opérant dans ces conditions ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) [Gor90, Sak93, Muz11].

Si l'on considère les seuls effets d'endommagement structural associés aux effets d'implantation ionique très étudiés dans les années 80 - 90, il existe également une littérature portant sur les effets des collisions balistiques, c'est-à-dire de  $S_n$ , sur la résistance à la corrosion [Elf89, Cox05], sans parler des travaux du groupe Aval du Cycle Electronucléaire (ACE) de l'IPNL qui seront détaillés au paragraphe § I.6.2 [Bér02, Bér05, Bér06].

D'après B. Cox, il existe aussi un effet de  $S_n$  indirect sur la corrosion des Zircaloy, via la redistribution et le transport en surface des éléments oxydables issus des précipités de deuxième phase sous irradiation aux neutrons [Cox05], ce qui signifie que pour réaliser une étude complète de la résistance à la corrosion des alliages de zirconium, il faut envisager les effets combinés de  $S_e$  et de  $S_n$ .

Enfin, il ne faudrait pas oublier non plus que l'étude des effets combinés de  $S_e$  et de  $S_n$  sur la résistance à la corrosion des métaux de la colonne IVB (Ti, Zr, Hf) intéresse aussi l'élaboration de composants par dépôt assisté par faisceaux d'ions, c'est-à-dire la microélectronique.

---

<sup>10</sup> Matériaux sous irradiation, rapport DRET 1990.

## I.6.1 - Cratérisation sous irradiation aux ions

Alors que les problèmes posés par la création de défauts *en volume* dans les métaux, semi-conducteurs et isolants sont aujourd'hui relativement bien compris, ayant été étudiés depuis un demi-siècle en science des matériaux [Dun93], ceux posés par la création de défauts *en surface*, par ailleurs étudiés depuis plus de 30 ans en géologie [Plei75, Fis83, Spo90], sont encore très loin d'être résolus. Ceci peut s'expliquer si l'on rappelle qu'au cours des dix dernières années l'étude des dommages d'irradiation a pris le biais des nano-composites...

Dans la suite de ce paragraphe, nous distinguons trois domaines, celui du keV dans lequel les cratères apparaissent sous l'effet de dépôt d'énergie dans la cible par collisions balistiques ( $S_n$ ), celui du MeV ( $\leq 15$  MeV)<sup>11</sup> dans lequel les cratères apparaissent en principe sous l'effet conjugué d'un dépôt d'énergie par collisions balistiques et par excitations électroniques ( $S_n - S_e$ ), et celui des hautes énergies (MeV - GeV) dans lequel l'endommagement superficiel est dû aux excitations électroniques ( $S_e$ ).

### I.6.1.a - Domaine du keV

Nous définirons le cratère de la façon suivante. Il s'agit d'un défaut étendu dû à l'impact d'un ion énergétique à la surface du matériau étudié. Les expériences menées au cours des années 90 par microscopie électronique [Don97] puis par Microscopie à Force Atomique (AFM) ainsi que les modélisations par simulations numériques à l'échelle atomique (Dynamique Moléculaire essentiellement) réalisées au cours des 10 - 20 dernières années ont permis de se représenter l'évolution du cœur d'une cascade générée au voisinage d'une surface jusqu'à la formation d'un cratère [Gha94, Ave97].

Notons que dans la quasi-totalité des cas étudiés, à notre connaissance, on entend par ion énergétique un ion disposant d'une énergie cinétique comprise entre quelques dizaines d'eV et une cinquantaine de keV [Nor99], ce qui signifie aussi que les seules simulations existantes ont été réalisées dans le domaine des effets de pulvérisation, mais pas à plus haute énergie et certainement pas dans le domaine du MeV qui nous intéresse plus particulièrement dans ce travail.

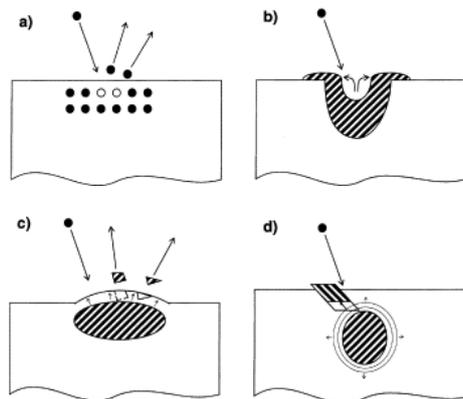


Figure I.3 – Mécanismes proposés par Nordlund *et al.* [Nor99] pour expliquer la formation de défauts étendus à la surface de métaux irradiés aux ions dans le domaine du keV issus de cascades de collisions balistiques. (a) Pulvérisation des noyaux de recul, (b) fusion locale, (c) micro-explosions, (d) déplacements cohérents d'atomes.

<sup>11</sup> 'Low MeV range'.

Nous avons représenté sur la [Figure I.3](#) quelques effets mis en évidence lorsqu'on analyse les cascades de collisions causées par bombardement ionique dans des métaux modèle tels que Ni, Cu, Pt, Au... simulées par Dynamique Moléculaire (pulvérisation, transport de matière à l'état solide ou localement liquide de son éjection, micro-explosion au voisinage de la surface, déplacements cohérents d'atomes)<sup>[Nor99]</sup>.

Il nous faut maintenant noter un point important pour la suite de ce travail, concernant la taille des cratères observés après ou lors d'irradiations de surfaces métalliques dans le domaine du keV : **ils sont tous nanométriques**. Donnelly et Birtcher<sup>[Don97]</sup> ont suivi par MET *in situ* la cratérisation de l'or causée par bombardement aux ions xénon à 50, 200 et 400 keV([Figure I.4a](#)). Ces auteurs ont observé la formation puis l'annihilation de cratères ([Figure I.4b](#)) et estimé leur taux de production entre 0,02 et 0,05 par ion incident. Ils ont par ailleurs vérifié que les structures ainsi formées restent stables à la température ambiante plusieurs mois après l'irradiation, mais disparaissent lentement à 440 K (167°C). Nous avons reporté dans le [Tableau I.2](#) les résultats de quelques travaux réalisés à Argonne par Donnelly, Birtcher *et al.* portant sur la cratérisation dans le domaine du keV.

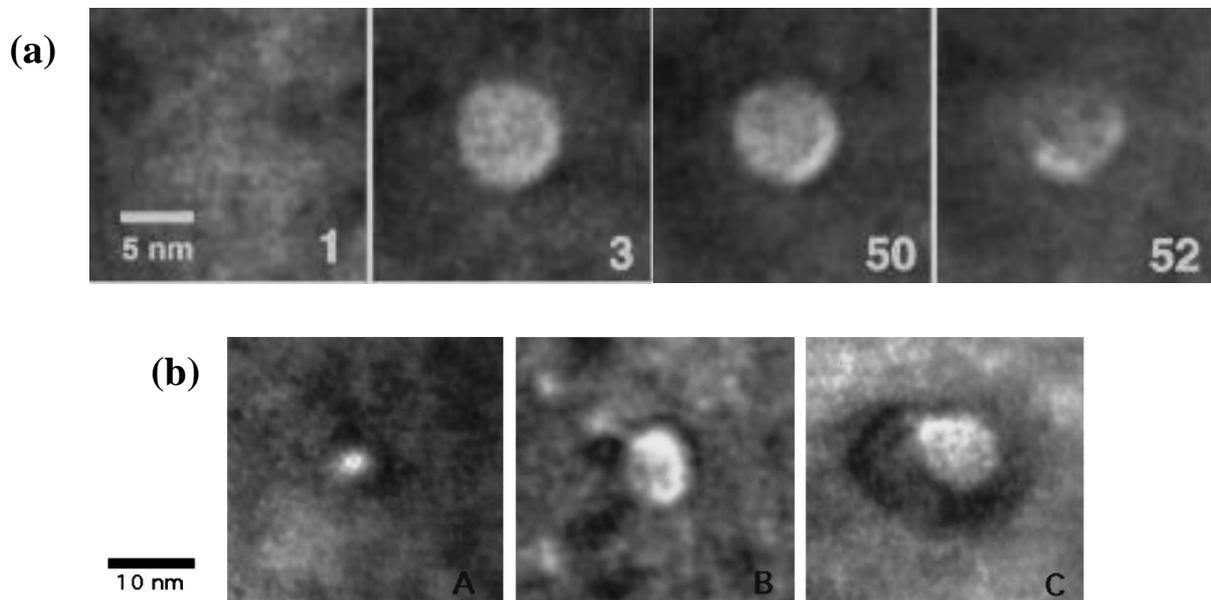


Figure I.4 – Dépôt d'or ( $62 \pm 5$  nm) sur NaCl irradié aux ions  $\text{Xe}^+$  de 400 keV à la température ambiante ( $\phi = 1 - 25 \cdot 10^{10}$  ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>). (a) Cinématique de création et d'annihilation d'un cratère causé par irradiation aux ions  $\text{Xe}^+$  de 400 keV (unité de temps : 1/30 s); (b) Effet de l'énergie du projectile sur la taille des cratères observés, tous nanométriques : (A) 50 keV, (B) 200 keV et (C) 400 keV.

Nous avons aussi noté à la dernière ligne du [Tableau I.2](#) les résultats d'une étude portant sur le rôle possible de l'oxyde natif vis-à-vis de la cratérisation d'après Samela *et al.*<sup>[Sam08]</sup>. C'est la seule que nous connaissons. Elle montre que la présence de l'oxyde natif peut avoir une influence significative, à la fois sur la morphologie et sur la densité superficielle de cratères. Ainsi, d'après les auteurs, devrait-on associer l'existence de cratères complexes (avec rebord et protrusion centrale) à la surface de Si(111) à la présence de l'oxyde natif superficiel ([Figure I.5](#)), tandis que les cratères disparaissent si la surface est convenablement décapée et recuite. A notre connaissance, il n'existe pas encore d'interprétation satisfaisante de ce résultat remarquable.

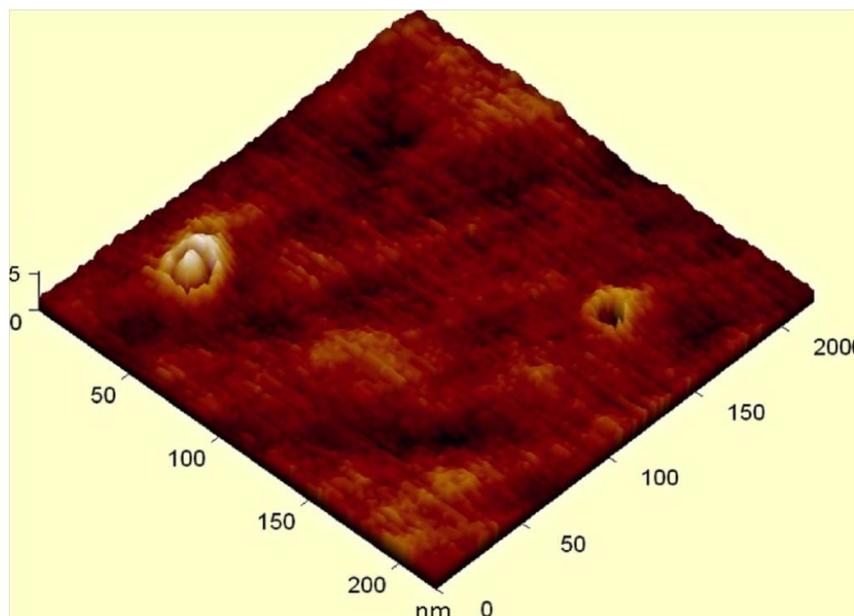


Figure I.5 – Image AFM montrant deux cratères, l’un simple (à droite) et l’autre complexe avec rebord et protrusion centrale (à gauche), formés à la surface d’un échantillon de Si(111) recouvert de son oxyde natif ( $\text{SiO}_2$ ) irradié aux ions d’argon sous forme de clusters  $\text{Ar}_{12}^+$  de 12 keV à la température ambiante [Sam08].

#### I.6.1.b - Domaine du MeV ( $\leq 15$ MeV)

Nous abordons maintenant les effets de cratérisation dans le domaine du MeV (Tableau I.3). Il existe très peu de travaux, et ce pour deux raisons : les observations sont rares et les modélisations n’existent pas dans ce domaine d’énergie. A notre connaissance, les seuls résultats disponibles ont été obtenus à partir de l’année 2009 et dans les années suivantes à Los Alamos et sont en fait le sous-produit d’une étude portant sur les nouveaux combustibles de type céramique oxyde [Uso09, Haw10].

La formation de cratères micrométriques a été observée par microscopie optique et par AFM à la surface d’un tri-couche de composition  $\text{HfO}_2$  (71 nm)/ $\text{MgO}$  (869 nm)/ $\text{HfO}_2$  (59 nm) déposé sur Si(111) après irradiation aux ions  $\text{Au}^{3+}$  de 10 MeV jusqu’à une dose de  $5,1 \cdot 10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  à la température ambiante (Figure I.6a [Uso09]). Notons que ces cratères, dont le diamètre peut atteindre  $\sim 14$   $\mu\text{m}$ , sont très peu profonds et qu’ils restent confinés dans la couche de  $\text{HfO}_2$  externe. Ce premier résultat, datant de 2009, est qualifié d’inattendu par les auteurs eux-mêmes, à une telle énergie et pour une dose aussi élevée.

L’année suivante, les auteurs ont complété cette étude en irradiant non seulement un sandwich  $\text{HfO}_2/\text{MgO}/\text{HfO}_2$  similaire au précédent mais aussi deux dépôts de  $\text{MgO}/\text{Si}(111)$  et de  $\text{HfO}_2/\text{Si}(111)$  dans les mêmes conditions expérimentales [Haw10]. Comme le montre la Figure I.6b, les auteurs ont confirmé la présence de cratères dans le cas du sandwich. En revanche, ils n’ont pas observé de cratères mais seulement une augmentation significative de la rugosité ainsi que de petites protrusions à la surface des deux dépôts. Les auteurs ont donc conclu cette dernière étude en émettant l’hypothèse que la cratérisation serait due à un effet de synergie entre l’irradiation et la relaxation des contraintes à l’interface  $\text{HfO}_2/\text{MgO}$ .

Il paraît difficile d’imaginer qu’un même mécanisme soit responsable de l’existence à la fois de ces cratères micrométriques observés en surface d’un oxyde dans le domaine du MeV et des cratères nanométriques observés en surface de métaux ou de semi-conducteurs dans le domaine du keV.

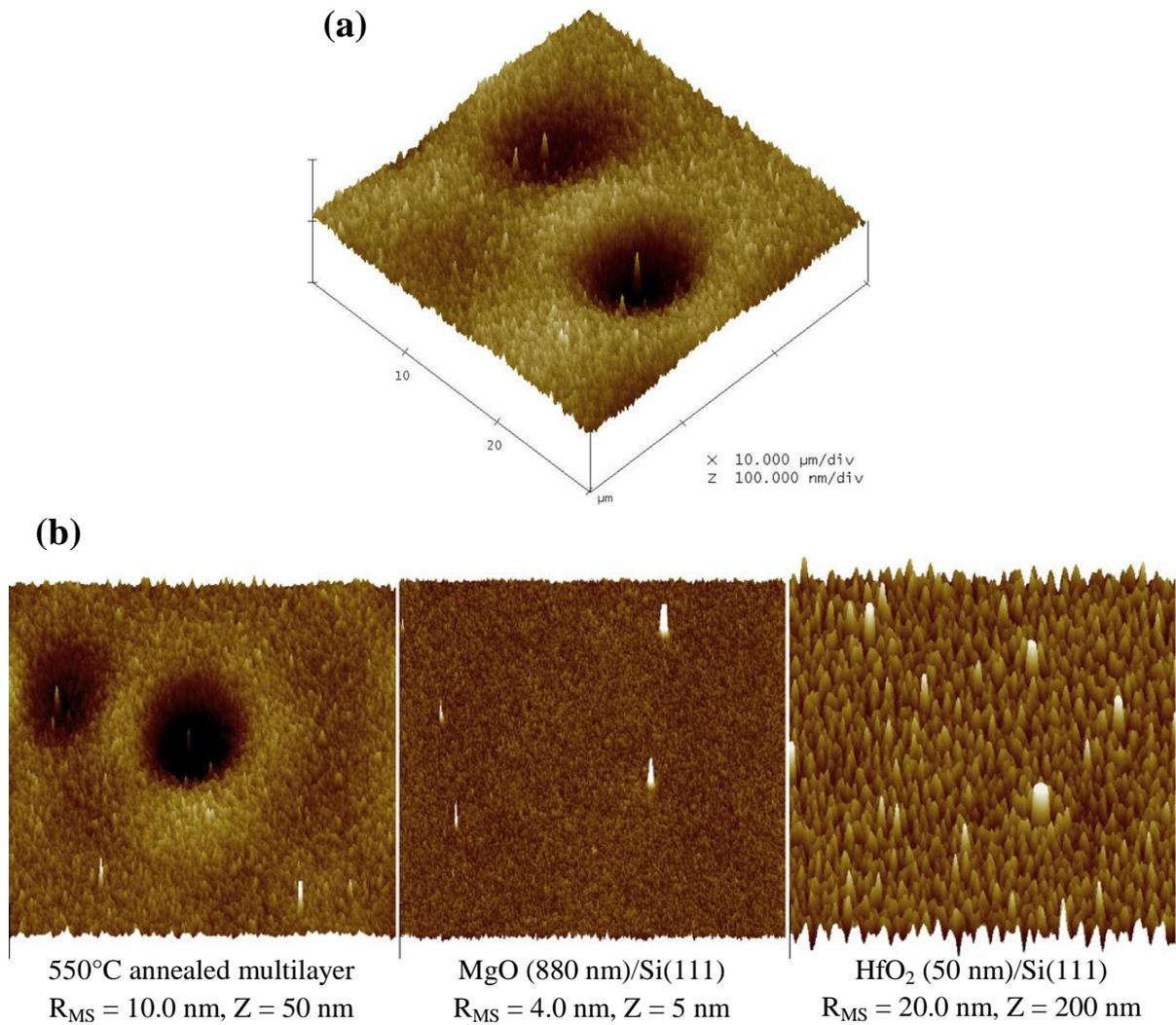


Figure I.6 – (a) Deux cratères micrométriques observés par AFM sur sandwich HfO<sub>2</sub> (71 nm)/MgO (869 nm)/HfO<sub>2</sub> (59 nm) déposé sur Si(111) irradié aux ions Au<sup>3+</sup> de 10 MeV pour une dose  $\Phi = 5,1 \cdot 10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$ , d'après Usov *et al.* [Uso09]. Forme supposée conique : diamètre  $\sim 2 \mu\text{m}$  à la base et  $\sim 14 \mu\text{m}$  en surface, profondeur  $\sim 70 \text{ nm}$ , c'est-à-dire correspondant à l'épaisseur de la couche HfO<sub>2</sub> externe. (b) Comparaison de l'état de surface observé après l'irradiation aux ions Au<sup>3+</sup> de 10 MeV pour un sandwich HfO<sub>2</sub> (50 nm)/MgO (880 nm)/HfO<sub>2</sub> (50 nm) déposé sur Si(111), un dépôt de MgO/Si(111) et un dépôt de HfO<sub>2</sub>/Si(111) ( $\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$ ) [Haw10].

Nature du défaut	Diamètre et profondeur du défaut	Projectile	$E_{ion}$ (keV)	Cible	$\phi$ (ions.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\Phi$ (ions.cm <sup>-2</sup> )	T	Remarques	Références
Trous	5 - 10 nm	Xe <sup>+</sup>	200	Au	1 - 25 10 <sup>10</sup>	–	amb	Cinétiques de production et d'annihilation de cratères	Birtcher, 1996
Cratères	12 nm	Xe <sup>+</sup>	50 - 400	Dépôt d'or sur NaCl film mince : 62 ± 5 nm	1 - 25 10 <sup>10</sup>	–	amb	0,02 à 0,05 cratère/ion cratères instables	Donnelly, 1997
Cratères	Quelques nm	Agréats d'argon monochargé (100 à 1000 at.)	100	Al, Cu, Au	–	2,5 10 <sup>10</sup> agrégats/cm <sup>2</sup>	amb	Cratères stables	Birtcher, 2001
Nano-particules	Quelques nm		50	Dépôt d'or sur Si film mince : 200 nm	–	5 10 <sup>15</sup> agrégats/cm <sup>2</sup>		Ejection de nanoparticules d'or	Birtcher, 2003
Cratères complexes	Quelques nm	Ar <sub>n</sub> <sup>+</sup>	3 - 18	Si(111) recouvert ou non de son oxyde natif	–	–	amb	Influence de l'oxyde natif sur la morphologie des cratères	Samela, 2008

Tableau I.2 – Caractéristiques des cratères formés par irradiation aux ions en surface de métaux et de semi-conducteurs dans le **domaine du keV**, d'après la littérature récente. Les conditions d'irradiation, la nature du projectile et les caractéristiques de la cible sont mentionnées.

Nature du défaut	Diamètre (d) et profondeur (h) du défaut	Projectile	$E_{ion}$ (MeV)	Cible	$\phi$ (ions.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\Phi$ (ions.cm <sup>-2</sup> )	Température - Pression	Références
Cratères	50 ≤ d ≤ 60 nm h : 0,45 nm	Au <sup>2+</sup>	1,5	Au/Si(100) - dépôt de 2 nm (mouillage partiel)	1,1 - 1,6 10 <sup>11</sup>	5 10 <sup>13</sup> - 1 10 <sup>15</sup>	Ambiante Pression non précisée	Satyam, 2003
Cratères	2 ≤ d ≤ 14 μm h : 70 nm	Au <sup>3+</sup>	10	HfO <sub>2</sub> /MgO/HfO <sub>2</sub> 71 nm/869 nm/59 nm - dépôt sur Si(111)	–	2 10 <sup>15</sup>	< 100°C 1,3 10 <sup>-4</sup> Pa	Usov, 2009
Cratères	8 ≤ d ≤ 12 μm 50 ≤ h ≤ 400 nm	Au <sup>3+</sup>	10	HfO <sub>2</sub> /MgO/HfO <sub>2</sub> 50 nm/880 nm/50 nm - dépôt sur Si(111)	–	5 10 <sup>13</sup> - 5 10 <sup>16</sup>	1,3 10 <sup>-4</sup> Pa	Hawley, 2010
Non	–			MgO/Si(111) - dépôt de 880 nm	–	5 10 <sup>15</sup>	1,3 10 <sup>-4</sup> Pa	
Non	–			HfO <sub>2</sub> /Si(111) - dépôt de 50 nm	–	5 10 <sup>15</sup>		
Cratères	150 ≤ d ≤ 550 nm 10 ≤ h ≤ 90 nm	Ar <sup>n+</sup> n = 1 à 3	2, 3, 4, 9	Ti cristal texturé, poli miroir	3,0 10 <sup>10</sup>	~ 5 10 <sup>14</sup>	500°C - 5 10 <sup>-3</sup> Pa	Do, 2011
Cratères	d : 3 μm h ~ 200 nm	Ar <sup>2+</sup>	4	Zr cristal texturé, poli	3,0 10 <sup>10</sup>	~ 5 10 <sup>14</sup>	500°C - 5 10 <sup>-3</sup> Pa	Chapitre VI Ce manuscrit
Cratères	5 ≤ d ≤ 12 μm 150 ≤ h ≤ 250 nm	Ar <sup>6+</sup>	15		5,62 10 <sup>10</sup>	~ 5 10 <sup>14</sup>	500°C < 1,3 10 <sup>-4</sup> Pa	

Tableau I.3 – Caractéristiques des cratères formés par irradiation aux ions en surface de métaux, d'oxydes et de métaux oxydés dans le **domaine du MeV**, d'après la littérature récente. Les conditions d'irradiation, la nature du projectile et les caractéristiques de la cible sont mentionnées. Les résultats obtenus au cours de ce travail, présentés et discutés au **Chapitre VI** du présent manuscrit, sont notés succinctement ici pour faciliter la comparaison.

### I.6.1.c - Domaine des hautes énergies

Nous ne pouvons pas terminer ce paragraphe sans évoquer l'endommagement créé en surface des matériaux non conducteurs [Rot04, Kha03, Bol05, Sku05, Pau06, Bol06b] par les ions lourds de très haute énergie<sup>12</sup>. Leur étude est postérieure à celle des traces latentes dues à ces mêmes ions lourds de haute énergie (quelques MeV/nucléon) [Dun93, Tou93, Dam94]. A notre connaissance, il est aujourd'hui admis que l'on génère des nano-structures plutôt complexes qui prennent la forme de cratères, de protrusions, de structures à marches, en fonction de l'angle d'incidence du faisceau d'ions et dans ces conditions de dépôt d'énergie élevé.

Ainsi par exemple, la formation de cratères circulaires, de profondeur nanométrique (~ 100 nm) et de diamètre micrométrique (1 à 10  $\mu\text{m}$ ), présentant des rebords, a été observée lors de l'irradiation aux ions lourds de dépôts d'oxyde d'épaisseur nanométrique sur silicium ou silice [Bol05, Bol06a]. Cet effet a été observé avec un dépôt de NiO après irradiation aux ions d'or multichargés ( $\text{Au}^{26+}$ ,  $\text{Au}^{30+}$ ), pour des doses de l'ordre de  $10^{14}$  à  $10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  et une énergie comprise entre 350 et 600 MeV à la température ambiante [Bol06a, Bol06b] (Figure I.7a). Il a également été observé, dans des conditions d'irradiation comparables mais nettement à plus basse température (80 K), avec des films minces de fluorures ioniques ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ) déposés sur wafers de silicium oxydés ou non (Figure I.7b) [Pau06]. Cette cratérisation serait due à une réaction de démouillage du film mince fondu [Red91] dans la zone de la trace de l'ion incident énergétique, d'où la surprise dans le cas des fluorures maintenus à basse température [Pau06].

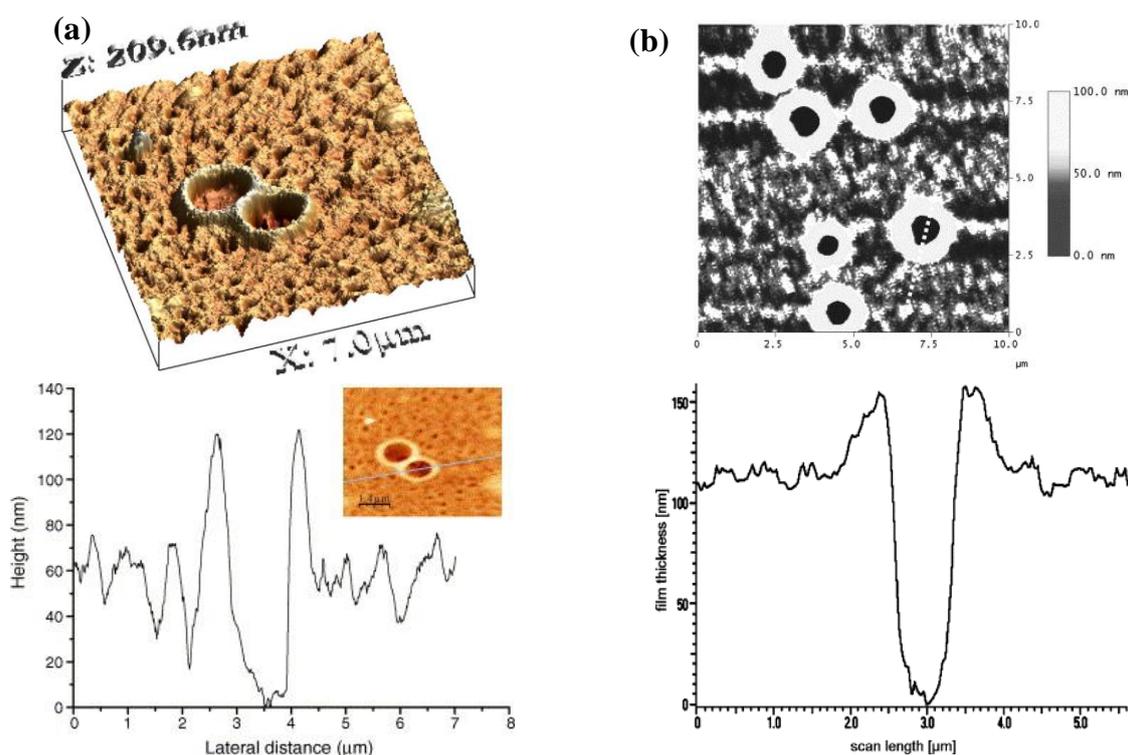


Figure I.7 – Images AFM montrant les cratères observés (a) sur un film mince (80 nm) de NiO déposé sur silicium après irradiation aux ions  $\text{Au}^{30+}$  de 600 MeV ( $\Phi = 4 \cdot 10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ ) à la température ambiante, et (b) sur un film mince de  $\text{BaF}_2$  (100 - 150 nm) déposé sur silicium après irradiation aux ions  $\text{Au}^{26+}$  de 350 MeV ( $\Phi = 10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ ) à 80 K. Les profils correspondants sont également présentés.

<sup>12</sup> SHI ('Swift Heavy Ions').

En dépit du fait que la forme et la taille des cratères soient proches de ceux observés sur le zirconium poli passivé irradié sous argon de 15 MeV (cf. [Chapitre VI, § VI.3.2.c](#)), un tel processus est difficilement envisageable dans le cadre de cette étude. Redon *et al.* <sup>[Red91]</sup> font en effet une autre observation, qui tend à confirmer cette assertion, à savoir que la morphologie des cratères et la cinétique de démouillage de films polymériques sont indépendantes de l'épaisseur du film ( $\leq 20 \mu\text{m}$ ).

## I.6.2 - Oxydation sous irradiation aux ions

Au sein du groupe Aval du Cycle Electronucléaire (ACE) de l'IPNL, le comportement des gaines du combustible sous irradiation a fait l'objet de nombreux travaux. Ainsi, l'influence des produits de fission sur l'oxydation du zirconium a-t-elle été étudiée au cours de la thèse de N. Bérerd <sup>[Bér03]</sup>. En contact permanent avec le combustible ( $\text{UO}_2$  essentiellement ou MOX c'est-à-dire  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ ) pendant le fonctionnement du réacteur et *post-mortem* si stockage sans retraitement, les gaines à base d'alliage de zirconium (*i.e.* les Zircaloy<sup>13</sup>) sont directement irradiées aux neutrons, aux produits de fission, et soumises aux rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Les deux faces de ces gaines s'oxydent. Mais alors que leur face externe s'oxyde au contact du fluide caloporteur, l'eau dans les réacteurs de génération II et III, et se dégrade ainsi sous l'effet de réactions de radiolyse, leur face interne se corrode thermiquement au contact de l'air sec résiduel. Cela signifie que les gaines sont à la fois irradiées et oxydées dans ces conditions. Dans ce cadre, Bérerd *et al.* se sont intéressés au problème de corrosion de la face interne et ont réalisé des expériences d'oxydation du zirconium sous irradiation aux produits de fission (§ I.6.2.a), aux ions xénon (§ I.6.2.b) et aux ions d'argon (§ I.6.2.c) que nous présentons dans les paragraphes suivants.

### I.6.2.a - Cas du zirconium sous irradiation aux fragments de fission à l'ILL

Les expériences portent sur l'oxydation du zirconium à 400°C environ sous  $\sim 10^{-3}$  Pa d'oxygène, sous forme d'une feuille mince de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, sous irradiation aux produits de fission générés lors du bombardement d'un oxyde d' $\text{UO}_2$  (de  $\sim 0,27 \mu\text{m}$  d'épaisseur) déposé sur un support de titane <sup>[Bér03]</sup> par neutrons thermiques à l'ILL. La cinétique d'oxydation du zirconium sous irradiation est quasiment linéaire (jusqu'à 60 heures au moins), tandis qu'elle est parabolique lors de l'oxydation hors irradiation d'échantillons massifs de zirconium à 350, 400 et 480°C sous  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa d'air sec ([Figure I.8](#)). D'après les auteurs, la linéarité de la cinétique d'oxydation signifie que le mécanisme de croissance d'oxyde n'est plus régi par la diffusion d'oxygène comme attendu dans ce régime hors irradiation, et que l'accélération de l'oxydation observée est due à la présence des nombreux défauts créés par les produits de fission <sup>[Bér02]</sup>.

L'échantillon en feuille mince de zirconium ainsi préparé, puis oxydé - irradié, n'est pas analysable *post-mortem*. Les modifications structurales et morphologiques causées par l'irradiation sont donc inaccessibles. Afin de mettre en évidence l'influence des défauts créés par irradiation <sup>[Bér03]</sup>, les auteurs ont simulé l'irradiation aux produits de fission par celle aux ions xénon dont les résultats sont exposés dans le paragraphe suivant.

---

<sup>13</sup> Eléments d'addition dans le Zircaloy-4 : Sn (1,2 - 1,7%), Fe (0,18 - 0,24%), Cr (0,07 - 0,14%) et O (0,1 - 0,14%).

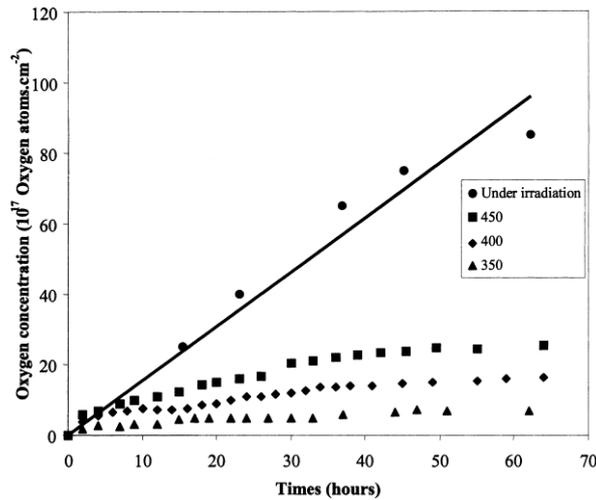


Figure I.8 – Cinétique d’oxydation du zirconium : échantillons massifs poly-cristallins recuits hors irradiation sous  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa d’air sec à 350, 400 et 450°C, par comparaison avec l’échantillon en feuille mince de  $2 \mu\text{m}$  sous irradiation aux produits de fission générés lors du bombardement d’un film mince d’ $\text{UO}_2$  par neutrons thermiques à l’ILL ( $\phi = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) en conditions environnementales similaires ( $\sim 400^\circ\text{C}$  et  $\sim 10^{-3}$  Pa d’ $\text{O}_2$ ) [Bér02].

#### I.6.2.b - Cas du zirconium sous irradiation aux ions xénon au GANIL

L’expérience porte sur l’oxydation à  $480^\circ\text{C}$  sous air sec raréfié ( $5 \cdot 10^{-3}$  Pa) d’un échantillon de zirconium sous forme de feuille mince de  $6 \mu\text{m}$  d’épaisseur sous irradiation aux ions xénon de 50 MeV [Bér05], que l’on compare à celle décrite ci-dessus (cf. § I.6.2.a), et dont les résultats sont présentés sur la Figure I.9. Bien que le taux d’endommagement simulé par le code SRIM soit similaire dans les deux expériences ( $7,5 \cdot 10^{-5}$  dpa/s pour les ions  $\text{Xe}^{19+}$  et  $8,7 \cdot 10^{-5}$  dpa/s pour les FFs), les auteurs ont observé un gain d’oxygène plus important dans l’échantillon en feuille mince de  $6 \mu\text{m}$  que dans l’échantillon en feuille mince de  $2 \mu\text{m}$  irradié aux fragments de fission, dans des conditions de température et de pression similaires. Ces résultats étaient inattendus, ce qu’ont bien noté les auteurs de l’expérience.

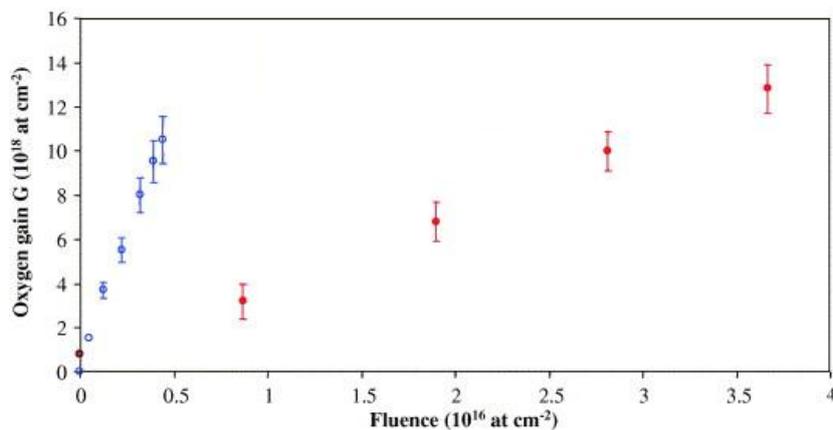


Figure I.9 – Cinétique d’oxydation du zirconium : (symbole  $\bullet$ ) en feuille mince de  $6 \mu\text{m}$  irradiée aux ions  $\text{Xe}^{19+}$  de 50 MeV sous flux de  $2,6 \cdot 10^{10} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  au GANIL (IRRSUD) [Bér05]; (symbole  $\bullet$ ) en feuille mince de  $2 \mu\text{m}$  irradiée aux produits de fission sous flux de  $1,5 \cdot 10^{11} \text{ FF} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à l’ILL [Bér02]. Le parcours projeté des ions xénon étant de  $5,7 \mu\text{m}$ , ceux-ci s’arrêtent dans la feuille de zirconium, ce qui justifie la cinétique accélérée et motive l’étude des effets d’énergie des ions d’argon.

Si l'on remarque maintenant que le parcours projeté des ions  $Xe^{19+}$  dans le zirconium vaut  $5,7 \mu\text{m}$ , c'est-à-dire qu'ils s'arrêtent dans la feuille de zirconium, alors que la feuille de zirconium de  $2 \mu\text{m}$  est traversée par les fragments de fission, on peut justifier ce résultat en supposant que les collisions balistiques contribuent à l'accélération de l'oxydation, ce qui a motivé l'étude de l'oxydation sous irradiation aux ions d'argon décrite ci-après.

### I.6.2.c - Cas du zirconium sous irradiation aux ions d'argon à l'IPNL

Afin de vérifier leur hypothèse, Bérerd *et al.* ont réalisé des expériences d'oxydation à  $480^\circ\text{C}$  sous air sec raréfié ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ) et sous irradiation aux ions d'argon de 4 et 9 MeV sur feuilles minces de zirconium de 2 et 6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, en utilisant la cellule d'irradiation spécifiquement conçue pour les expériences au GANIL (Figure I.10), décrite en détails dans la thèse de N. Bérerd [Bér03].

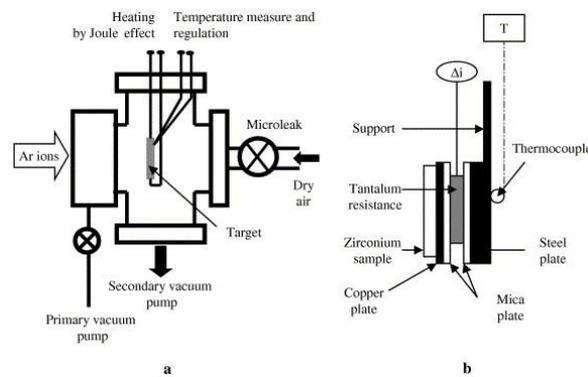


Figure I.10 – (a) Cellule d'irradiation conçue à l'IPNL permettant de contrôler la température et la pression dans l'enceinte; (b) Détails du porte-échantillon.

Comme le montre la Figure I.11 [Bér06] l'épaisseur d'oxyde déterminée par 'Nuclear Backscattering Spectroscopy' (NBS) double lorsque le faisceau d'ions d'argon s'implante dans l'échantillon, par comparaison au cas où il traverse la feuille de zirconium. A notre connaissance, il s'agit de la première preuve expérimentale d'un effet de  $S_n$  sur la croissance d'oxyde sous irradiation ionique [Bér06].

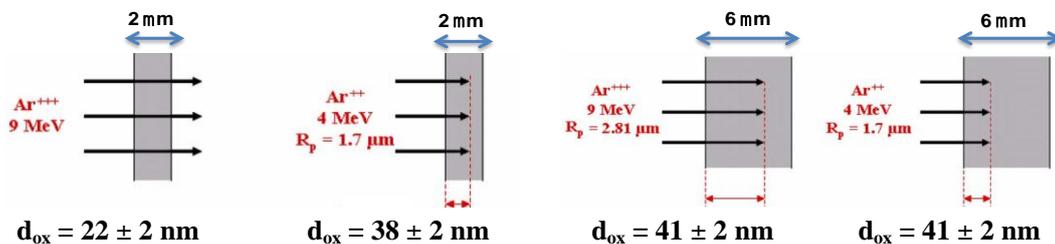


Figure I.11 – Schéma représentatif de l'expérience d'oxydation de feuilles de zirconium sous irradiation à l'argon montrant l'effet de l'arrêt ( $38 \leq d_{\text{ox}} \leq 41 \text{ nm}$ ) ou non ( $d_{\text{ox}} = 22 \text{ nm}$ ) du faisceau d'ions d'argon dans la cible.

Cette étude, parallèlement à celle réalisée par T. Sakout [Sak93] portant sur la corrosion du titane en milieu aqueux sous irradiation  $\alpha$ , a motivé ce travail de thèse portant sur l'oxydation thermique du titane et du zirconium sous irradiation aux ions d'argon dans le domaine du MeV, au cours duquel nous avons étudié d'abord des feuilles minces de titane, puis des échantillons massifs, en reprenant les conditions expérimentales de l'étude décrite ci-dessus.



## **Chapitre II - Etude bibliographique sur l'oxydation thermique du titane et du zirconium**

II.1 - Introduction .....	38
II.2 - Dissolution d'oxygène dans le titane et le zirconium.....	38
II.3 - Oxydation thermique du titane .....	40
II.3.1 - Effet de la température sur la cinétique d'oxydation du titane.....	41
II.3.2 - Effet de la pression d'oxygène sur la cinétique d'oxydation du titane.....	44
II.3.3 - Effet de la teneur en vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation du titane .....	47
II.4 - Oxydation thermique du zirconium.....	49
II.4.1 - Effet de la préparation de surface sur la cinétique d'oxydation du zirconium .....	49
II.4.2 - Effet de la température sur la cinétique d'oxydation du zirconium .....	50
II.4.3 - Effet de la pression du milieu oxydant sur la cinétique d'oxydation du zirconium .....	51
II.5 - Etude comparée de l'oxydation thermique du titane et du zirconium .....	54
II.6 - Résumé .....	59

## II.1 - Introduction

Les mécanismes d'oxydation du titane et du zirconium présentent quelques analogies. Dans l'un et l'autre cas, il y a simultanément dissolution d'oxygène dans le métal et formation d'une couche d'oxyde dans une large gamme de températures et de pressions. Le problème est cependant plus compliqué dans le cas du titane en raison notamment de la multiplicité des oxydes thermodynamiquement stables (cf. [Annexe I](#)).

Ce chapitre est dédié à l'étude bibliographique de l'oxydation thermique du titane et du zirconium dans la gamme des températures moyennes (typiquement 300 - 700°C<sup>14</sup>). L'étude cible notamment les effets de la température, de la pression d'oxygène et de la teneur en vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation.

Il est important de noter que le comportement du matériau pendant et après oxydation dépend considérablement de la pureté, du prétraitement (thermique, chimique, mécanique), et de l'état de surface de l'échantillon.

C'est à partir des données d'oxydation du titane en fonction de la teneur en vapeur d'eau que nous pensons pouvoir expliquer la différence d'épaisseur d'oxyde ainsi que les modifications de propriétés électro-optiques détectées par Ellipsométrie Spectroscopique entre les échantillons oxydés - irradiés à l'IPNL de la première série (Ar<sup>+</sup> de 2 MeV, Ar<sup>2+</sup> de 4 MeV et Ar<sup>3+</sup> de 9 MeV) et ceux de la deuxième série (Ar<sup>+</sup> de 1 MeV, Ar<sup>+</sup> de 2 MeV et Ar<sup>2+</sup> de 3 MeV), étudiées au [Chapitre IV](#). Il faut bien noter que dans les conditions expérimentales qui sont celles de la cellule d'irradiation utilisée à l'IPNL seule la pression d'air résiduel totale est fixée mais que la teneur en vapeur d'eau peut fluctuer, ce qui pourrait justifier les variations d'épaisseur et de propriétés constatées d'une série d'expériences à l'autre, toutes conditions égales par ailleurs.

## II.2 - Dissolution d'oxygène dans le titane et le zirconium

L'oxydation thermique d'un certain nombre de métaux de transition se caractérise par deux processus concomitants :

- La dissolution d'oxygène dans la matrice métallique et formation d'une solution solide d'insertion, dite phase alpha)<sup>15</sup>;
- La formation et le développement d'une couche d'oxyde au moins initialement compacte, c'est-à-dire d'une nouvelle phase.

Dans la classification périodique des éléments, la dissolution d'oxygène est plus importante dans les métaux 3d que dans les métaux 4d ou 5d. Elle est nettement plus importante pour les métaux du groupe IVB (Ti, Zr, Hf) que pour ceux du groupe VB (V, Nb, Ta), alors qu'elle est quasiment nulle pour ceux du groupe VIB (Cr, Mo, W). De plus, elle augmente avec la température. L'oxygène dissout, sous forme d'atomes en sites interstitiels, peut être mis en ordre en augmentant la teneur en oxygène et en abaissant la température. L'oxyde commence à former lorsque la solubilité maximale de l'oxygène ( $x_{O(M)}^{sat}$ ) dans le métal est atteinte.

---

<sup>14</sup> Les réactions du titane avec l'azote, le carbone et le bore ne deviennent considérables qu'à partir de 800°C environ, pour donner respectivement des composés réfractaires très stables de nitrure, de carbure et de borures.

<sup>15</sup> L'insertion d'oxygène dans le titane et le zirconium, par exemple, entraîne le retard de leur transition allotropique  $\alpha \rightarrow \beta$  à une température plus élevée que 882°C (c'est l'effet stabilisant de la phase  $\alpha$  par l'ajout des éléments dits 'alphagènes' comme B, C, N, O en insertion).

Le titane est le métal qui dissout le plus d'oxygène. Dans les années 50 - 60, différents auteurs ont cherché à déterminer la concentration en oxygène dans la solution solide par microdureté, diffraction des rayons X (XRD)... En 1957, McQuillan *et al.* [McQ56] ont été parmi les premiers à proposer que la concentration en oxygène dans le titane pouvait atteindre 50%at. à saturation, soit  $x_{O(Ti)}^{sat} = 50\%at.$ , les atomes d'oxygène étant supposés occuper aléatoirement les interstices octaédriques de sa structure hexagonale compacte.

Un an plus tard, Andersson *et al.* [And57] ont confirmé cette valeur et ajouté que les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , avant de se stabiliser à la composition  $TiO_{0,5}$ , subissaient une variation remarquable autour de la composition  $TiO_{0,35}$  (Figure II.1a). En utilisant la méthode XRD, ces auteurs ont suggéré que les atomes d'oxygène étaient distribués aléatoirement dans les sites octaédriques jusqu'à la concentration de 35%at. avant d'être ordonnés, c'est-à-dire avant qu'une nouvelle phase n'apparaisse, l'oxyde  $Ti_2O$ . Enfin d'après Kofstad, la solubilité de l'oxygène dans la phase  $\alpha$ -Ti est de l'ordre de 30%at. et de 8%at. vers 1700°C dans la phase  $\beta$ -Ti [Kof88].

Une variation similaire des paramètres de maille avec la concentration en oxygène existe aussi pour le système Zr - O. Holmberg et Dagerhamn ont montré, toujours par XRD, que le paramètre de maille  $a$  était maximum à la composition  $ZrO_{0,25}$  et que le paramètre de maille  $c$  augmentait remarquablement à la composition  $ZrO_{0,32}$  (Figure II.1b) [Hol61], d'où l'hypothèse d'une solubilité de l'oxygène dans le zirconium de 28,5% d'après Kofstad [Kof88]. La transformation ordre - désordre a lieu à la composition  $ZrO_{0,33}$  qui correspond à la structure  $Zr_3O$ .

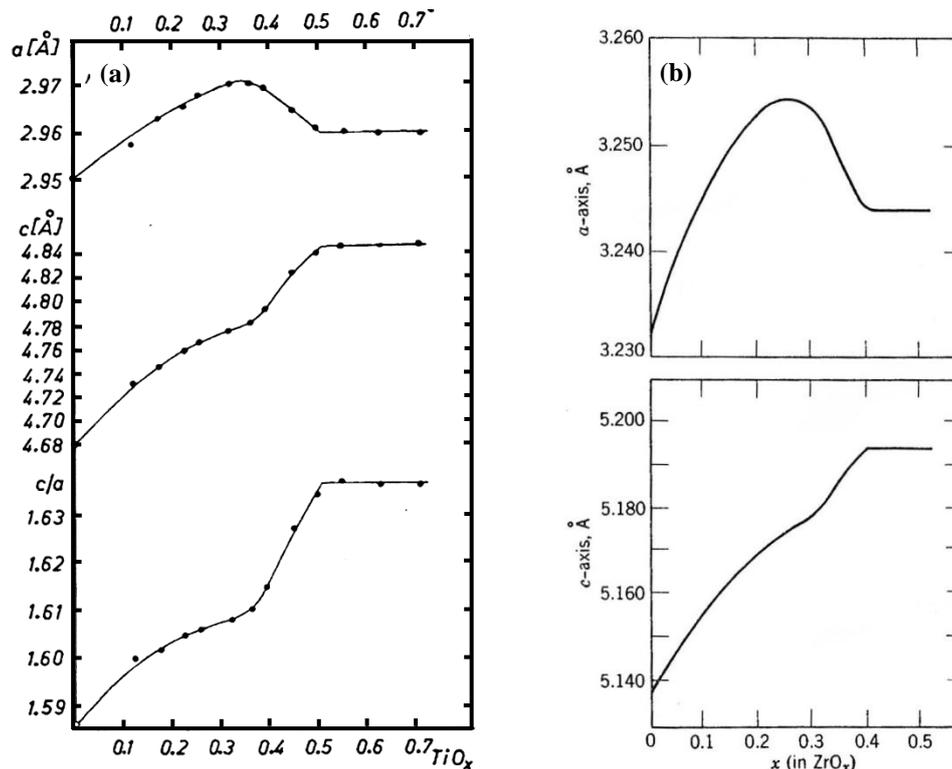


Figure II.1 – Variation des paramètres de maille en fonction de la teneur en oxygène  $x$  dans (a)  $TiO_x$  ( $x \leq 0,7$ ) [And57] et (b)  $ZrO_x$  ( $x \leq 0,5$ ) [Hol61]. Pour  $TiO_x$ , les échantillons sont préparés par fusion d'un mélange de titane et de  $TiO_2$ , puis recuits à 400°C sous vide pendant six semaines. Ils sont alors caractérisés par XRD selon la méthode des poudres. Mêmes commentaires pour les recuits à 600°C et 800°C [And57]. Pour  $ZrO_x$ , les échantillons sont recuits à 600°C et caractérisés aussi par XRD [Hol61].

## II.3 - Oxydation thermique du titane

A la pression atmosphérique, le dioxyde de titane,  $\text{TiO}_2$ , existe sous trois variétés allotropiques, anatase, brookite et rutile. Le rutile est la variété la plus stable thermodynamiquement<sup>16</sup>. Et de fait l'oxydation thermique du titane, non seulement sous oxygène mais aussi sous vapeur d'eau, conduit généralement à la formation de rutile [Fel77, Wou96, Wou07] 17.

A notre connaissance, la présence de sous-oxydes, et notamment  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , n'a été détectée au voisinage de l'interface oxyde/métal que pour une oxydation thermique réalisée sous vapeur d'eau ou sous atmosphère mixte  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  [Wou07]. On se reportera à l'Annexe I pour informations complémentaires concernant la structure cristalline de  $\text{TiO}_2$ , le diagramme de phases Ti – O et les sous-oxydes de titane.

De manière générale, nous dirons qu'à chaque domaine de température correspond un mécanisme d'oxydation du titane et une loi cinétique plus ou moins bien identifiée, et ce pourvu que l'oxydation soit réalisée sous oxygène sec et au-dessus de  $650^\circ\text{C}$ . Sous vapeur d'eau, sous atmosphère humide et dans tous les cas aux températures inférieures à  $500^\circ\text{C}$ , il y a peu de données et donc pas de mécanisme(s) d'oxydation rigoureusement établi(s). Les lois cinétiques déterminées empiriquement en fonction de la température seront présentées au paragraphe II.3.1 suivant.

Remarquons aussi que la couleur et la morphologie du film d'oxyde varient avec la température et la durée d'oxydation, c'est-à-dire aussi avec l'épaisseur du film. Tant que l'oxyde est mince, d'épaisseur comprise entre quelques Angströms et 20 à 30 nm, il est transparent et l'échantillon de titane garde l'éclat métallique. Dès que l'oxyde s'épaissit et atteint quelques 40 nm, le film acquiert une couleur due aux effets d'interférence de la lumière. Les différentes couleurs du film d'oxyde de titane en fonction de son épaisseur sont reportées dans le Tableau II.1 [Pek79]. Nous utiliserons ces informations pour discuter les résultats d'analyse NBS présentés au Chapitre V.

Couleur du film d'oxyde de titane	Epaisseur du film (en nm)
Jaune clair	34,4
Jaune	34,9
Brun	44,7
Violet	49,2
Bleu foncé	51,5
Bleu	53,6
Bleu pâle	54,2

Tableau II.1 – Couleurs du film mince d'oxyde de titane en fonction de l'épaisseur du film [Pek79].

Nous allons maintenant étudier successivement l'effet de la température (§ II.3.1), de la pression d'oxygène (§ II.3.2) et de la teneur en vapeur d'eau (§ II.3.3) sur la cinétique d'oxydation.

---

<sup>16</sup> L'enthalpie libre standard de formation de  $\text{TiO}_2$  rutile  $\Delta G_f^0(298) = -888,8 \text{ kJ/mol}$  est plus faible que celle de l'anatase,  $\Delta G_f^0(298) = -883,65 \text{ kJ/mol}$  [CRC10]. Voir Annexe I pour plus de détails.

<sup>17</sup> En revanche l'oxydation anodique du titane milieu aqueux conduit généralement à la formation d'anatase [Sak93].

### II.3.1 - Effet de la température sur la cinétique d'oxydation du titane

On s'intéresse essentiellement ici à l'oxydation thermique du titane en atmosphère d'oxygène.

A la fin des années 50 et 60, Kofstad *et al.* ont réalisé des expériences d'oxydation du titane qui font aujourd'hui encore référence dans la gamme de températures comprise entre 400 et 1500°C [Kof58, Kof61, Kof67, Kof88]. D'après Kofstad et d'autres auteurs de la même période, les lois décrivant les cinétiques d'oxydation évoluent en fonction de la température et du temps [Pek79, Gal83, Kof88, Rog88] :

- Aux températures inférieures à 400°C, la cinétique d'oxydation est purement logarithmique [Smi73];
- Entre 400 et 600°C, il y a transition logarithmique - parabolique, la cinétique d'oxydation est approximativement décrite par une loi cubique;
- Entre 550 et 850°C, une loi parabolique, c'est-à-dire un mécanisme d'oxydation contrôlé par la diffusion, rend correctement compte des résultats expérimentaux;
- Au-delà de 850°C, cette loi devient de plus en plus rapidement linéaire au fur et à mesure que la température augmente. Elle est pratiquement linéaire au-dessus de 900°C environ et purement linéaire dès le début de l'oxydation au-dessus de 1100°C environ (voir Figure II.2a) [Kof88].

Pour mémoire, la loi cinétique d'oxydation s'écrit sous la forme générale :

$$\xi^n = k_n \cdot t + \xi_0 \quad (\text{Équation II.1})$$

où  $\xi$ ,  $k_n$ ,  $t$  et  $\xi_0$  désignent respectivement l'épaisseur d'oxyde, la constante de vitesse d'oxydation, le temps et l'épaisseur d'oxyde initiale (ou d'oxyde natif). En fonction de la valeur de  $n$ , la loi est dite linéaire ( $n = 1$ ), parabolique ( $n = 2$ ) ou cubique ( $n = 3$ ). Les mesures étant en général effectuées par thermogravimétrie, le gain de masse  $\Delta m$  ( $\text{mg.cm}^{-2}$ ) remplace souvent l'épaisseur d'oxyde  $\xi$ . Supposons que les processus de dissolution d'oxygène et de croissance d'oxyde suivent la même loi cinétique (parabolique par exemple), la constante de vitesse d'oxydation s'écrira  $k_{\text{tot.}} = k_{\text{diss.}} + k_{\text{oxyde}}$  [Dec77, Kof88].

Les transitions de régime cinétique en fonction de la température ne sont pas en général abruptes, ce qui implique que l'exposant  $n$  puisse prendre des valeurs intermédiaires. On observe aussi que  $n$  diminue lorsque la température croît. Ainsi, Dechamps et Lehr ont-ils montré que l'exposant  $n$  était égal à 2,60 à 650°C, 2 à 700°C et 1,85 à 800°C et que le régime parabolique durait d'autant plus longtemps que la température était basse [Dec77].

On notera que les intervalles de température ci-dessus mentionnés ne sont pas absolus car le mode d'élaboration d'échantillons [Jen54, Dec77, Sal90], les traitements thermiques [Dec77], la préparation de surface, etc. et surtout la pression et la nature de l'agent oxydant [Wou97] peuvent influencer considérablement la cinétique d'oxydation.

A titre d'illustration, nous présentons maintenant quelques résultats remarquables de la littérature :

Comme le montre la Figure II.2a, la cinétique d'oxydation d'un titane van Arkel sous oxygène à 512°C (ou à 590°C) est décrite par la loi logarithmique pendant les dix à vingt premières minutes, et devient ensuite cubique. Entre 600 et 900°C la loi est clairement parabolique. A partir de 905°C, la transition parabolique - linéaire se déroule pendant les vingt premières minutes.

La Figure II.2b montre aussi l'évolution des lois cinétiques d'oxydation d'un titane Kroll sous air sec entre 450 et 600°C [Kof58]. Notons que les droites en traits pointillés représentent le gain de masse dû à la dissolution d'oxygène calculé en négligeant la formation de la couche d'oxyde de titane, ce qui nous permet de constater que la dissolution d'oxygène augmente avec la température d'oxydation. On notera aussi le résultat remarquable suivant obtenu à 592°C, à savoir que le gain de masse d'oxygène expérimental correspond pratiquement à la quantité d'oxygène ayant diffusé dans le titane métallique sans formation de couche d'oxyde.

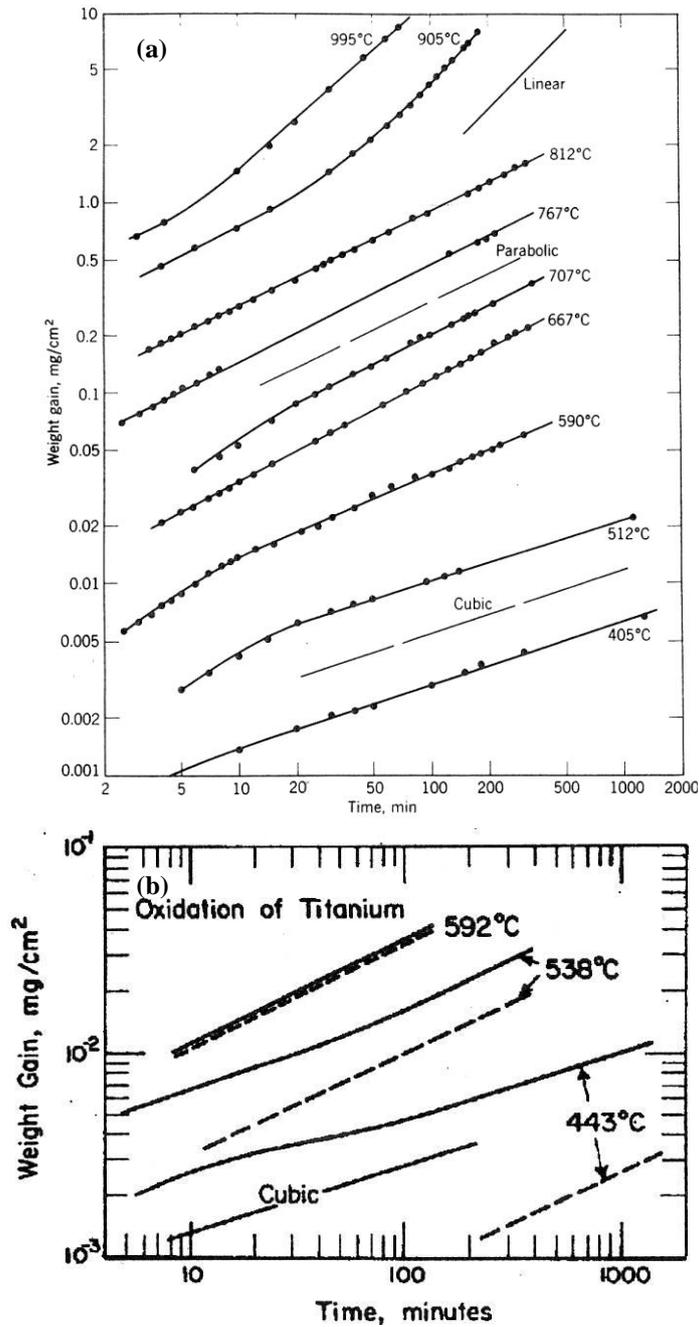


Figure II.2 – Cinétique d’oxydation (a) d’un titane van Arkel recuit sous oxygène ( $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ ) dans la gamme de température 400 - 1000°C [Kof58]; (b) d’un titane Kroll sous air sec entre 450 - 600°C [Kof58]. Les droites en traits pointillés représentent le gain de masse dû à la dissolution d’oxygène calculé en négligeant la formation d’une couche d’oxyde de titane. (Coordonnées logarithmiques)

Dechamps et Lehr [Dec77] ont réalisé des expériences d’oxydation du titane de longue durée (jusqu’à 10<sup>5</sup> min) entre 650 et 880°C sous pression atmosphérique d’oxygène, dont les résultats sont en bon accord avec ceux de Kofstad [Kof58]. Ces auteurs observent une loi cinétique initialement parabolique puis linéaire aux temps longs. Ils ont calculé les constantes de vitesse d’oxydation de part et d’autre de la transition cinétique qui suivent une loi d’Arrhenius entre 700 et 880°C :

- pré-transition  $k_2 = 8,65 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-44800,4,184}{RT}\right) \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$  (Équation II.2)

- post-transition  $k_1 = 1,59 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-52400,4,184}{RT}\right) \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  (Équation II.3)

Galérie *et al.* ont réalisé une série d'expériences d'oxydation du titane (pureté 99,9%) entre 540 et 660°C pour une durée d'oxydation ne dépassant pas 20 heures [Gal83]. Les résultats obtenus ont été reportés sur la Figure II.3a sous forme du carré du gain de masse d'oxygène mesuré ( $\Delta m^2$ ) en fonction du temps. Les points s'alignent sur des droites comme attendu pour une cinétique parabolique. L'évolution de la constante de vitesse d'oxydation en fonction de la température a été aussi reportée sur la Figure II.3b. Les résultats de Galérie *et al.* [Gal83] confirment ceux antérieurement obtenus par Kofstad *et al.* [Kof58] dans la même gamme de température.

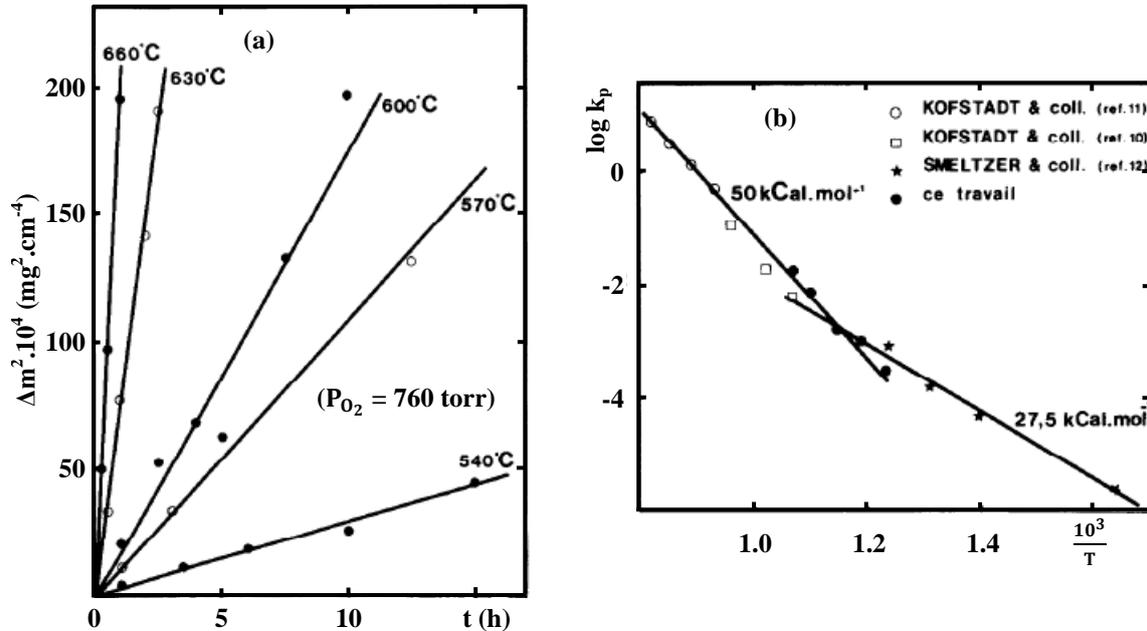


Figure II.3 – (a) Cinétique d'oxydation du titane pur sous courant d'oxygène sec ( $P_{O_2} \approx 1$  atm) entre 540 et 660°C. La quantité d'oxygène fixée est mesurée par la réaction nucléaire  $^{16}O(d,p)^{17}O$  [Gal83]; (b) Variation de la constante de vitesse d'oxydation du titane pur en fonction de la température sur le diagramme d'Arrhenius ( $k_2$  en  $mg^2.cm^{-4}.h^{-1}$ ) [Gal83].

Plus récemment, Salomonsen *et al.* ont étudié, par rétrodiffusion d'ions Rutherford (RBS) et XRD, la cinétique d'oxydation du titane sous forme d'un film mince de 200 nm d'épaisseur (déposé sur silicium par évaporation par faisceau d'électrons) sous courant d'oxygène sec ( $P_{O_2} = 1$  atm, 1 l/min) à 510, 530 et 550°C [Sal90]. Leurs données expérimentales sont bien ajustées par la loi cinétique de type linéaire (Figure II.4). Il ressort de cette étude les points remarquables suivants :

- Un écart assez faible de température ( $\pm 20^\circ C$ ) entraîne une variation assez importante d'épaisseur d'oxyde ( $45 \pm 5$ ,  $100 \pm 10$  et  $210 \pm 10$  nm pour une température d'oxydation variant de 510 à 530 puis 550°C respectivement);
- Une accélération de la cinétique d'oxydation pour le titane en film mince (loi linéaire) comparé au titane massif (loi cubique et/ou parabolique);
- Un mécanisme de croissance à la fois en surface et à l'interface oxyde/titane, néanmoins prépondérant à l'interface oxyde/titane, intervenant par court-circuit de diffusion d'oxygène (moléculaire), d'après ces auteurs.

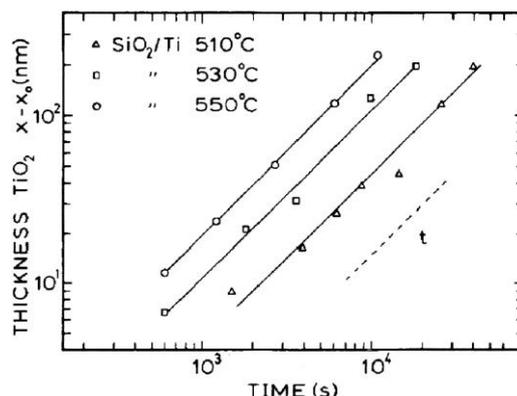


Figure II.4 – Cinétique d’oxydation du titane en film mince (200 nm, déposé sur silicium par évaporation par faisceau d’électrons) sous courant d’oxygène sec ( $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ ) entre 510 et 550°C.  $x_0$  désigne l’épaisseur d’oxyde extrapolée au temps  $t = 0$ . Les auteurs ont utilisé la loi linéaire pour ajuster leurs données expérimentales (droite en traits pointillés) [Sal90].

### II.3.2 - Effet de la pression d’oxygène sur la cinétique d’oxydation du titane

La littérature est pauvre en études portant sur l’oxydation du titane sous pressions réduites d’oxygène aux températures inférieures à 1000°C. On notera cependant l’étude approfondie de l’oxydation thermique du titane entre 650 et 875°C réalisée par Dechamps et Lehr [Dec77]. En effet ces auteurs font la remarque intéressante suivante, mais sans la justifier (ou citer de références), à savoir que la cinétique d’oxydation est indépendante de la pression, au voisinage de la pression atmosphérique.

Température (°C)	Pression d’oxygène (torr)	Durée d’oxydation (min)	Phases observées
1100	$10^{-2}$	300	TiO <sub>2</sub>
1100	$10^{-3}$	318	TiO <sub>2</sub> , $d = 1,76 \text{ \AA}$ , $d = 1,90 \text{ \AA}$
1200	$2 \cdot 10^{-4}$	323	TiO <sub>2</sub> , TiO
1300	$10^{-3}$	10	Ti
1300	$10^{-3}$	20	Ti, traces de TiO <sub>2</sub>
1300	$10^{-3}$	40	Ti, petites quantités de TiO <sub>2</sub>
1300	$10^{-3}$	100	TiO <sub>2</sub>
1300	$10^{-3}$	285	TiO <sub>2</sub> , éventuellement Ti <sub>n</sub> O <sub>2n-1</sub>
1300	$5 \cdot 10^{-4}$	304	TiO <sub>2</sub> , TiO, traces de Ti
1300	$2 \cdot 10^{-4}$	329	TiO
1400	$10^{-3}$	135	TiO <sub>2</sub> , TiO, traces de Ti
1400	$5 \cdot 10^{-4}$	185	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , traces de TiO
1450	$10^{-3}$	50 min (suivi d’un traitement sous vide élevé)	Ti <sub>3</sub> O
1500	$10^{-3}$	60 min (suivi d’un traitement sous vide élevé)	TiO et Ti <sub>2</sub> O
1500	$10^{-3}$	292	TiO et TiO <sub>2</sub>
1550	$10^{-3}$	290	TiO <sub>2</sub> , éventuellement Ti <sub>n</sub> O <sub>2n-1</sub>
1550	$10^{-3}$	70 min (suivi d’un traitement sous vide élevé)	TiO <sub>2</sub> , TiO

Tableau II.2 – Oxydes de titane formés à haute température (> 1000°C) sous pressions réduites d’oxygène en fonction du temps [Kof67]. (1 torr = 133,3 Pa)

Entre 1000 - 1500°C, Kofstad *et al.* ont étudié la cinétique d'oxydation du titane sous pressions d'oxygène variables dans la gamme  $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  torr (c'est-à-dire aussi 0,013 - 1,33 Pa), de quelques minutes jusqu'à 72 heures environ [Kof67] (Tableau II.2).

Comme il est visible sur les Figure II.5a et II.5b, la cinétique d'oxydation, initialement linéaire, se poursuit à vitesse plus lente au cours du temps. On observe que les courbes obtenues à 1400°C sous  $5 \cdot 10^{-4}$  torr d'O<sub>2</sub> (Figure II.5a) et 1450°C ou 1500°C sous  $1 \cdot 10^{-3}$  torr d'O<sub>2</sub> (Figure II.5b) sont plus basses que prévu. L'auteur explique la perte de masse mesurée par l'évaporation du titane à partir de 1400°C sous pressions réduites (Figure II.5c).

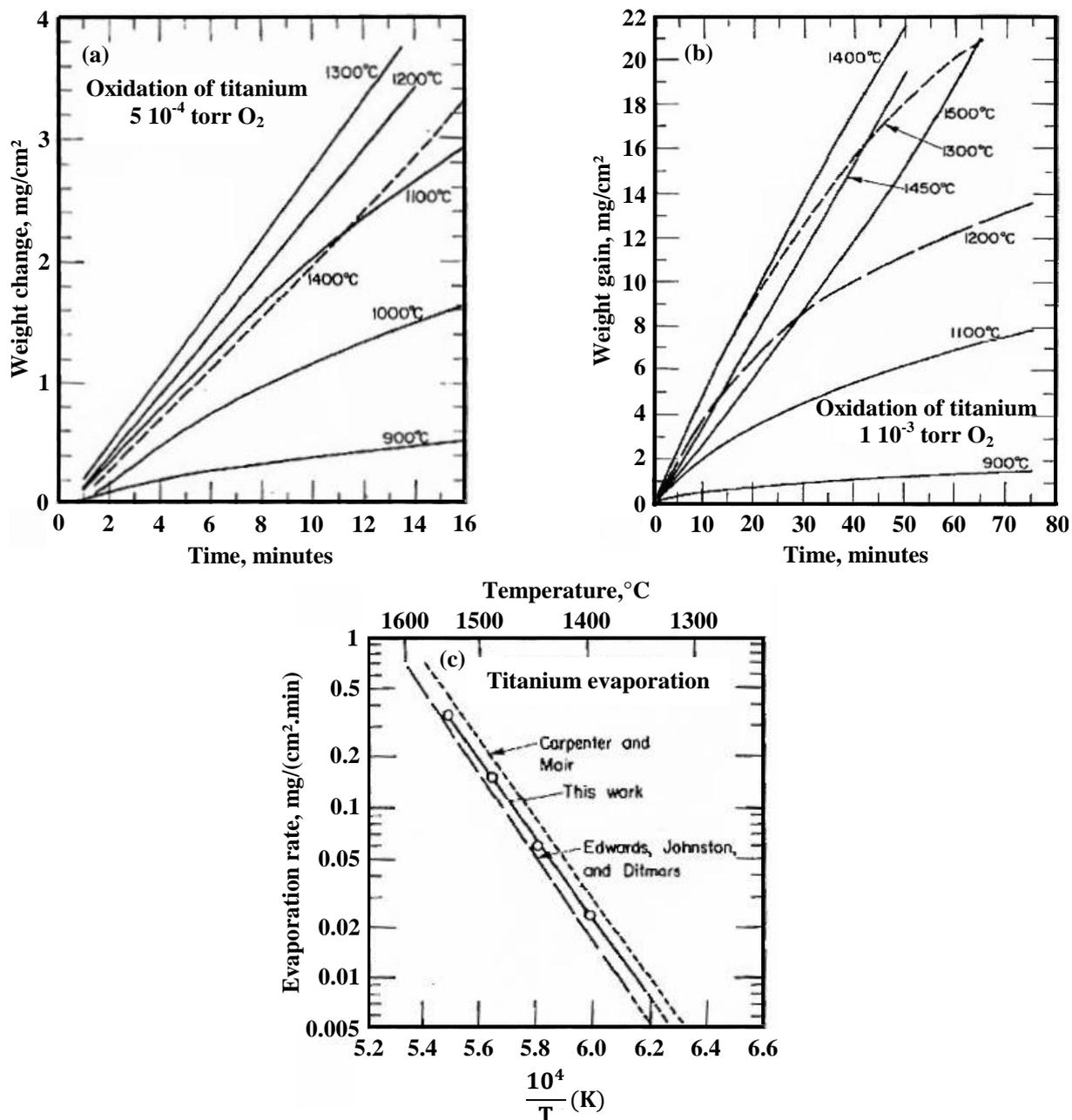


Figure II.5 – Cinétique d'oxydation du titane van Arkel, massif et poli mécaniquement puis recuit ( $< 10^{-5}$  torr) pendant 30 minutes à 1200°C, en fonction de la température entre 900 et 1400°C, sous pression d'oxygène égale à : (a) 0,03 Pa et (b) 0,3 Pa [Kof67]. (c) Vitesse d'évaporation du titane en fonction de la température d'oxydation entre 1400 et 1550°C (sur une courbe de type Arrhenius) [Kof67].

Il existe tout de même une étude réalisée par Smith portant sur la cinétique d'oxydation de titane sous pressions d'oxygène très faibles comprises entre  $6 \cdot 10^{-8}$  et  $6 \cdot 10^{-6}$  torr (entre  $8 \cdot 10^{-6}$  et  $8 \cdot 10^{-4}$  Pa), dans la gamme de température 25 - 400°C pendant une durée courte (jusqu'à environ 1 heure) [Smi73]. L'auteur étudie l'effet de la température sur la cinétique sous  $4 \cdot 10^{-4}$  Pa d'oxygène au début de l'oxydation (Figure II.6a). Il est difficile de visualiser la loi cinétique pour chaque température; elle est probablement logarithmique, comme prévu par la littérature. L'épaisseur d'oxyde augmente avec la température jusqu'à 391°C. En revanche, il apparaît qu'à 510°C l'épaisseur d'oxyde reste inchangée jusqu'à 3 minutes. L'auteur interprète ce résultat par le fait que le film d'oxyde se dissout aussi vite qu'il se forme à cette température, c'est-à-dire que la vitesse de dissolution d'oxygène est égale à celle de formation de la couche d'oxyde comme déjà indiqué précédemment pour une expérience d'oxydation à la pression atmosphérique (cf. § II.3.1 et Figure II.2b).

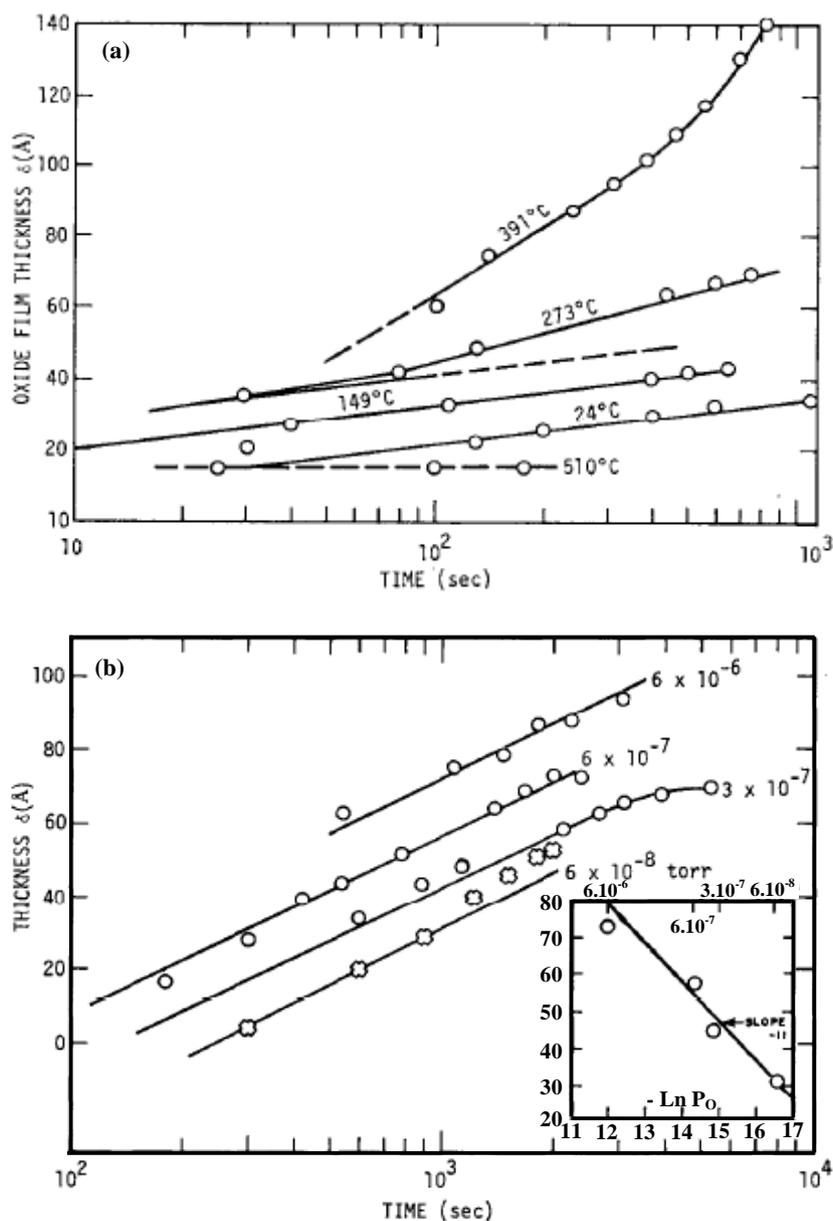


Figure II.6 – (a) Cinétique d'oxydation du titane, polycristallin massif et poli, sous  $4 \cdot 10^{-4}$  Pa d'oxygène en fonction de la température entre 25 et 400°C [Smi73]; (b) Evolution de la cinétique d'oxydation du titane en fonction de la pression d'oxygène entre  $8 \cdot 10^{-6}$  à  $8 \cdot 10^{-4}$  Pa à 325°C [Smi73]. Techniques utilisées pour la détermination de l'épaisseur d'oxyde sont l'Ellipsométrie et la Spectroscopie Auger.

La [Figure II.6b](#) montre l'évolution de la cinétique d'oxydation de titane en fonction de la pression d'oxygène à 325°C <sup>[Smi73]</sup>. Jusqu'à une heure environ, la cinétique est approximativement logarithmique pour les pressions d'oxygène comprises entre  $8 \cdot 10^{-6}$  et  $8 \cdot 10^{-4}$  Pa, et l'épaisseur d'oxyde augmente avec la pression. La courbe insérée dans la [Figure II.6b](#) indique que l'épaisseur d'oxyde atteint environ 7 nm sous  $8 \cdot 10^{-4}$  Pa d'oxygène et 325°C après 1000 secondes. Nous verrons au [Chapitre IV](#) que l'on obtient un oxyde d'épaisseur comparable ( $9 \pm 1$  nm) après 3 heures d'oxydation du titane sous  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa d'air sec.

### II.3.3 - Effet de la teneur en vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation du titane

Il existe très peu de données dans la littérature concernant l'oxydation du titane sous vapeur d'eau ou sous mélange d'oxygène et de vapeur d'eau. Les résultats importants ont été obtenus par A. Galérie, Y. Wouters *et al.* <sup>[Gal83, Gal97, Wou96, Wou97, Wou07]</sup> lesquels citent les rares travaux antérieurs de référence, et notamment ceux de Fuhrman <sup>[Fuh77]</sup>, D'yachkov <sup>[D'ya91]</sup>, etc.

Les résultats essentiels sont les suivants :

- La cinétique d'oxydation est très rapide sous vapeur d'eau, plus rapide que sous oxygène au moins jusqu'à 25 heures d'oxydation environ comme le montre la [Figure II.7](#);
- Initialement linéaire, la cinétique devient parabolique sans transition (ou 'breakaway'<sup>18</sup>), au moins entre 650 et 850°C;
- Les constantes cinétique augmentent avec la pression de vapeur d'eau ([Figure II.8](#));
- Les mécanismes d'oxydation sont encore mal connus sauf cas particulier <sup>[Gal97]</sup>;
- Il en est de même concernant la morphologie de la couche d'oxyde<sup>19</sup>.

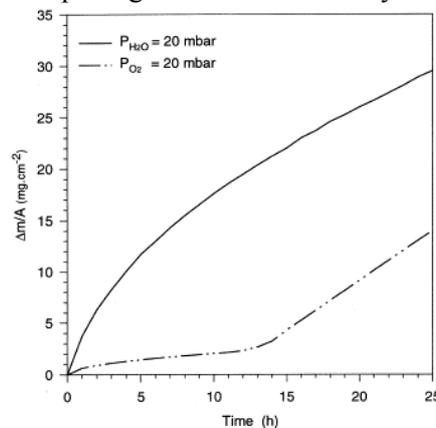


Figure II.7 – Cinétique d'oxydation du titane (Goodfellow, pureté 99,6%, poli miroir) à 850°C en milieu oxygène pur ou vapeur d'eau sous la même pression de 2000 Pa et en mode statique (il n'y a pas de gaz vecteur) <sup>[Wou97]</sup>.

<sup>18</sup> 'Breakaway' : phénomène observé lors d'un changement important de vitesse d'oxydation, entre le régime parabolique et le régime linéaire. La couche d'oxyde, initialement compacte et adhérente, se fissure et acquiert un aspect stratifié au-delà du 'breakaway' <sup>[Fe177]</sup>. Dans l'étude de Wouters *et al.*, l'épaisseur d'oxyde seuil à la transition cinétique est approximativement de 15 μm (ce qui correspond à un gain de masse d'oxygène de 2,5 mg/cm<sup>2</sup> après 12 - 13 heures d'oxydation) <sup>[Wou96, Wou97]</sup>.

<sup>19</sup> A 850°C après 24 heures d'oxydation, l'aspect stratifié de la couche d'oxyde visible sous oxygène disparaît sous vapeur d'eau, remplacé par une sous-couche externe stratifiée de morphologie basaltique et une sous-couche interne compacte microcristallisée.

Nous avons reporté sur la [Figure II.8](#) les résultats des expériences d'oxydation réalisées par Wouter *et al.* en fonction de la température (entre 650 et 850°C) et de la pression de vapeur d'eau (entre 1 et 20 mbar) en utilisant l'argon comme gaz vecteur <sup>[Wou97]</sup>. L'effet de la pression de vapeur d'eau est mis en évidence dans toute la gamme de températures étudiées.

Ces auteurs ont aussi réalisé des expériences d'oxydation à 850°C sous mélange Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O en circulation, la pression de vapeur d'eau variant entre 10 et 20 mbar et celle d'hydrogène entre 10 et 200 mbar. Aucun effet de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) sur la cinétique d'oxydation n'est mentionné.

A la même température (850°C) sous mélange d'oxygène et de vapeur d'eau, Wouter *et al.* affirment avoir détecté par spectro-photoélectrochimie la présence de sous-oxydes et notamment Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> et Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'interface oxyde/métal <sup>[Wou07]</sup>. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus par Ellipsométrie Spectroscopique sur nos échantillons de titane oxydés - irradiés aux ions d'argon de 1 à 9 MeV (voir [Chapitre IV](#)).

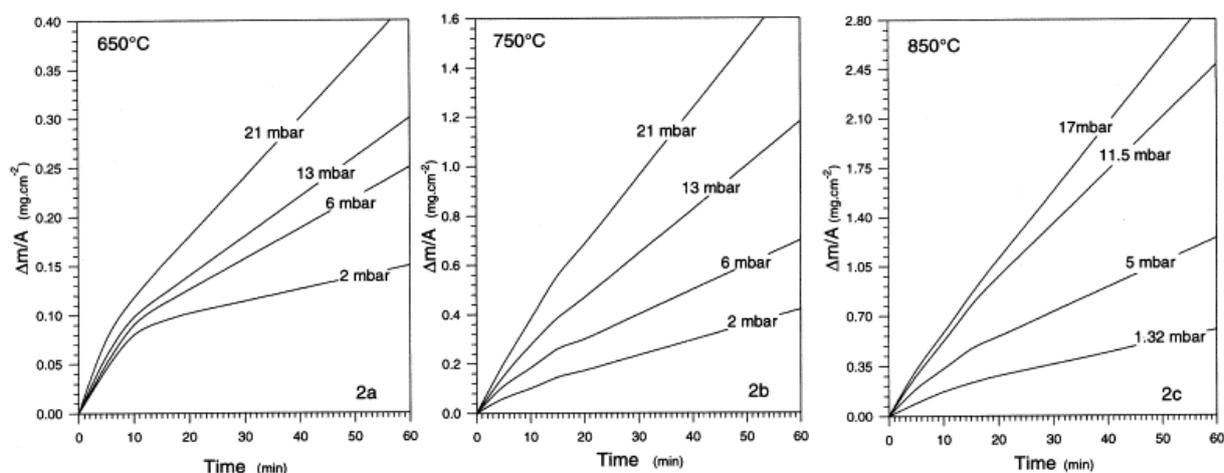


Figure II.8 – Cinétique d'oxydation du titane pur (Goodfellow, pureté 99,6%, poli miroir) en fonction de la pression de vapeur d'eau entre 132 Pa (1,32 mbar) et 2100 Pa (21 mbar) dans l'argon gaz vecteur à 650°C (a), 750°C (b) et 850°C (c) <sup>[Wou97]</sup>.

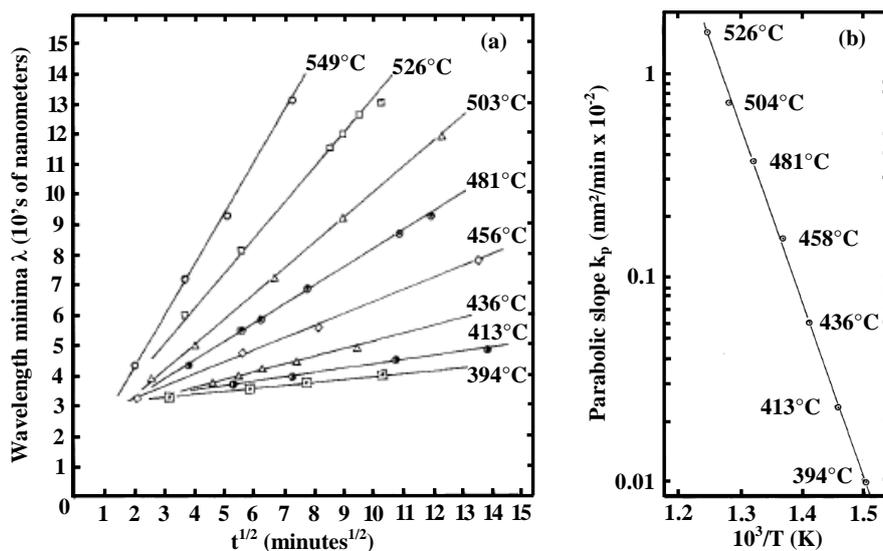


Figure II.9 – (a) Cinétique d'oxydation du titane polycristallin sous 613 Pa d'H<sub>2</sub>O (6.13 mbar) dans l'argon gaz vecteur (0,5 l/min) à pression atmosphérique entre 400 et 550°C; (b) Evolution linéaire de type Arrhenius pour les constantes de vitesse d'oxydation parabolique du titane dans les mêmes conditions expérimentales <sup>[Fuh77]</sup>.

Fuhrman et Collins ont étudié la cinétique d'oxydation du titane sous mélange d'argon et de vapeur d'eau (613 Pa d' $\text{H}_2\text{O}$ ) à la pression atmosphérique, et observé qu'elle est parabolique (jusqu'à 3 heures d'oxydation) dans toute la gamme de températures, c'est-à-dire entre 394 et 549°C comme le montre la [Figure II.9](#) <sup>[Fuh77]</sup>.

Nous ne disposons pas d'autres données à la température de 500°C et surtout à plus faible pression de vapeur d'eau, dans le domaine qui nous intéresse.

## II.4 - Oxydation thermique du zirconium

L'oxydation thermique du zirconium<sup>20</sup> conduit à la formation d'un seul oxyde stable, la zircone  $\text{ZrO}_2$  ( $\Delta G_{f(298)}^0 = -1042,8 \text{ kJ/mol}$  <sup>[CRC10]</sup>). Il n'y a pas de sous-oxydes connus.

Il existe une littérature abondante, s'étalant sur plus d'un demi-siècle, portant sur l'oxydation thermique du zirconium sous oxygène <sup>[Cub50, Por60, Kof66, Kof88, Bér65, Deb66, Cox68, Ben80]</sup> ou sous vapeur d'eau <sup>[Nar88, Dal12]</sup>, sur celle des alliages de zirconium (famille des Zircalloys) également sous oxygène <sup>[Gra99]</sup>, et vapeur d'eau <sup>[Gra99, Dal12]</sup> pressurisée ou non.

La cinétique d'oxydation du zirconium peut être décrite par des lois similaires à celles mentionnées plus haut pour l'oxydation du titane (cf. II.3). Elle procède selon deux étapes, la première parabolique contrôlée par la diffusion de l'espèce oxydante ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ) à travers la couche d'oxyde compacte et adhérente<sup>21</sup>, la deuxième linéaire intervenant après rupture de la couche d'oxyde, séparées par un point de transition cinétique <sup>[Kof88]</sup>. Au point de transition, l'épaisseur d'oxyde serait de l'ordre de 2 à 3  $\mu\text{m}$  <sup>[Cox68, Lem94, Bér02, Bér03]</sup>. Nous nous intéressons ici essentiellement au processus d'oxydation dans la phase pré-transitoire.

Dans la suite de ce chapitre, nous ne ferons que rapporter quelques résultats généraux portant sur l'effet de la préparation de surface (§ II.4.1) et de la température (§ II.4.2) sur la cinétique d'oxydation du zirconium sous oxygène. Nous consacrerons le dernier paragraphe (§ II.4.3) à l'effet de la pression du milieu oxydant sur la cinétique d'oxydation du zirconium.

### II.4.1 - Effet de la préparation de surface sur la cinétique d'oxydation du zirconium

Elle est particulièrement affectée par la préparation de surface des échantillons aux faibles températures. Ainsi Dearnaley *et al.* ont-ils montré que des échantillons de zirconium polis mécaniquement puis électrochimiquement s'oxydent moins (à 450°C) que ceux seulement polis mécaniquement <sup>[Ben80]</sup>. Leurs résultats sont présentés sur la [Figure II.10](#) ci-dessous.

---

<sup>20</sup> Le zirconium, son oxyde  $\text{ZrO}_2$  et ses alliages ont de multiples applications dans plusieurs secteurs, notamment dans l'industrie énergétique. En effet, les alliages à base de zirconium (famille des Zircalloys) sont privilégiés pour la gaine de combustible des réacteurs nucléaires à fissions, grâce aux leurs bonnes propriétés mécaniques, à la grande tenue à la corrosion et à la section efficace très faible d'absorption des neutrons thermiques de zirconium. Ainsi, la section efficace d'absorption des neutrons thermiques du zirconium est la plus faible parmi celles des métaux de transition (191 mbarn) et la 5<sup>e</sup> plus faible parmi les métaux du tableau périodique des éléments (après Be 8,84 mbarn, Bi 34,1 mbarn, Mg 66,6 mbarn et Pb 172,2 mbarn). Rappel : 1 barn =  $10^{-24} \text{ cm}^2$ .

<sup>21</sup> Essentiellement aux joints grains <sup>[Cox68]</sup>. Comme la taille des grains augmente en cours d'oxydation, cette croissance se traduit, d'après Cox, par une réduction sensible de la surface de diffusion efficace aux joints de grains et donc par une diminution de la vitesse par rapport à celle déduite de la loi parabolique.

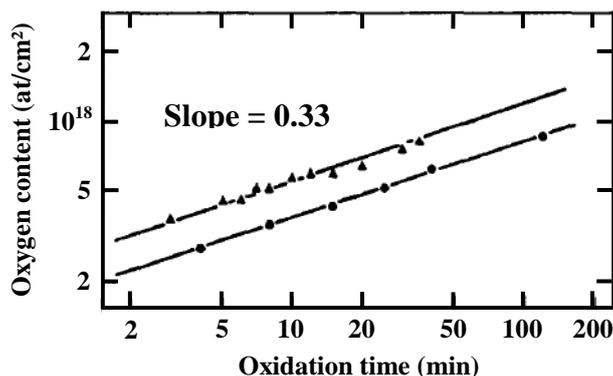


Figure II.10 – Influence de la préparation de surface sur la cinétique d’oxydation du zirconium pur (99,5%) sous courant d’oxygène sec. Symbole ● : échantillon poli mécaniquement puis électrochimiquement, oxydé à 450°C; symbole ▲ : échantillon poli mécaniquement, oxydé à 400°C. La quantité d’oxygène est mesurée par la réaction nucléaire  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$  [Ben80]. La cinétique d’oxydation suit une loi cubique selon les auteurs (la pente des droites d’ajustement est égale à 1/3, c’est-à-dire  $n = 3$ ).

Par ailleurs, il ne nous paraît pas inutile de rappeler ici que la préparation de surface du zirconium est nettement plus complexe que celle du titane [Deb66]. Comme nous venons de le voir, le polissage électrochimique passive. D’un autre côté, le polissage mécanique ne permet de s’affranchir ni de la rugosité ni de l’oxyde natif, ce qui constitue un inconvénient sérieux pour qui s’intéresse aux premiers stades de l’oxydation. Pour l’essentiel, nos échantillons de zirconium ont été polis mécaniquement. Nous sommes conscients des inconvénients associés.

#### II.4.2 - Effet de la température sur la cinétique d’oxydation du zirconium

La cinétique d’oxydation du zirconium sous oxygène est de type logarithmique au-dessous de 300 - 400°C, comme celle du titane. Elle transite vers la loi cubique ( $n = 3$ ) dès que la température dépasse 500°C environ. Le passage à la cinétique parabolique ( $n = 2$ ) se situe vers 900°C. En réalité, la transition cubique - parabolique est peu remarquable (des valeurs de  $n$  intermédiaires, comprises entre 2 et 3, sont obtenues). Au-dessus de 900, 1000°C typiquement, la cinétique est purement parabolique, contrairement au cas du titane (loi linéaire). La Figure II.11 montre l’évolution du gain de masse obtenu en fonction du temps pour l’oxydation du zirconium sous oxygène dans la gamme 400 - 900°C d’après Porte [Por60].

D’après Bentini, reprenant les résultats des travaux de Kofstad [Kof66], la constante de vitesse d’oxydation dans le domaine parabolique varie avec la température selon une loi de type Arrhenius qui s’écrit :

$$K_p = 6,6 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-36000}{RT}\right) \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\text{Équation II.4})$$

valable entre 400 et 550°C (Figure II.12) [Ben80].

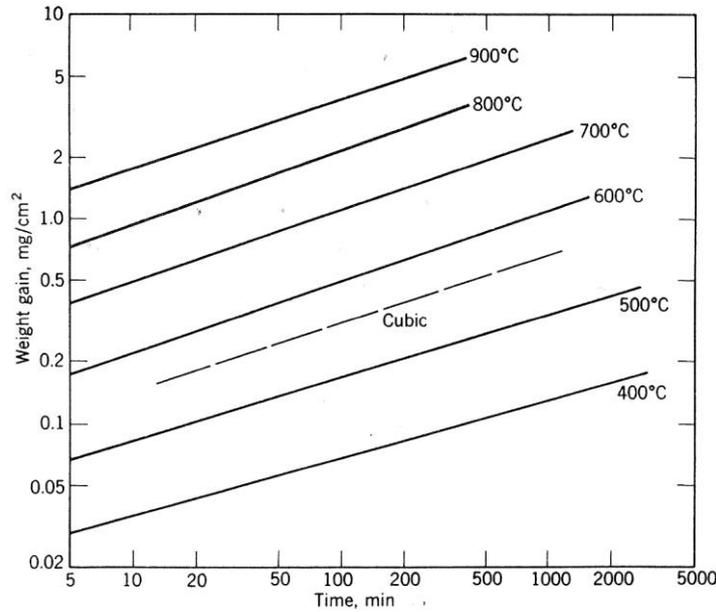


Figure II.11 – Cinétique d’oxydation du zirconium sous atmosphère d’oxygène (0,26 atm, soit  $2,6 \cdot 10^4$  Pa) dans la gamme de température 400 - 900°C [Por60]. (Coordonnées logarithmiques)

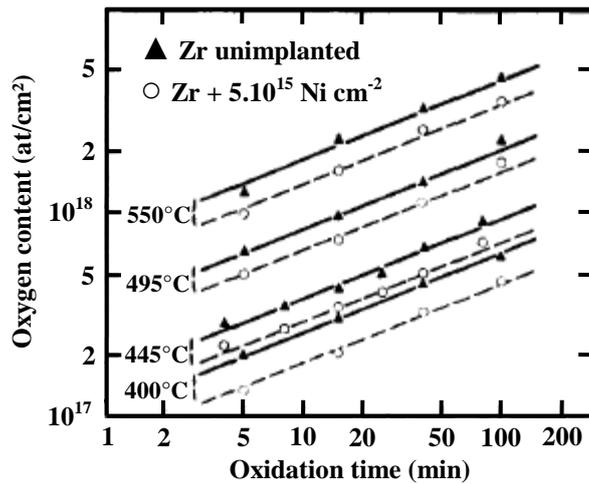


Figure II.12 – Cinétique d’oxydation du zirconium de pureté 99,5% (symbole ▲ et courbes en traits pleins) sous courant d’oxygène sec (3 l/min, pression non précisée) dans la gamme de températures 400 - 550°C [Ben80]. D’après Bentini *et al.*, même cinétique d’oxydation pour le zirconium implanté en nickel (symbole ○ et courbes en traits pointillés), mais vitesse plus faible que pour zirconium pur.

### II.4.3 - Effet de la pression du milieu oxydant sur la cinétique d’oxydation du zirconium

A notre connaissance, il existe très peu d’études portant sur l’oxydation du zirconium, à la fois sous pressions réduites d’oxygène ou d’air (chargés ou non de la vapeur d’eau) et aux températures inférieures à environ 600°C. Ce point se justifie si l’on pense aux difficultés expérimentales rencontrées dans de telles conditions de température et de pression pour mesurer le gain de masse par thermogravimétrie [Dec72]. De plus, si l’on se réfère aux analyses par rétrodiffusion d’ions Rutherford (RBS) réalisées récemment par N. Béreud [Bér03], l’étude de la cinétique d’oxydation serait délicate au-dessous de 350°C et  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa d’air sec. Quant aux techniques d’analyse de surface (XPS, Ellipsométrie...) elles ne sont adaptées à l’étude des cinétiques d’oxydation que dans la mesure où

l'on dispose de l'état de surface initial convenable (non oxydé, non rugueux) [Lya04, Lya05]. A ce point, il ne faut pas non plus oublier que le mécanisme d'oxydation du zirconium comporte deux processus concomitants, dissolution d'oxygène dans le métal et formation du dioxyde, ce qui contribue largement à la difficulté d'une telle étude (sous basse pression et température) [Cub50, Nar88].

Nous présentons ci-dessous quelques travaux sélectionnés de la littérature.

**Effet de la pression réduite d'oxygène :** M. Dechamps a étudié par la thermogravimétrie la cinétique d'oxydation du zirconium entre 600 et 850°C dans une large gamme de pression variant de  $10^{-5}$  torr ( $1,33 \cdot 10^{-3}$  Pa) à 760 torr ( $10^5$  Pa) [Dec72]. Dans la quasi-totalité des cas présentés sur la Figure II.13, on observe la succession de deux cinétiques nettement différenciées correspondant à deux régimes stationnaires d'oxydation. La transition de cinétique linéaire - parabolique se produit d'autant plus tôt que la pression d'oxygène se rapproche de la pression atmosphérique (Figure II.13a), que la température est élevée (Figure II.13b). Dans tous les cas, l'effet de la pression est remarquable. On note l'absence de données expérimentales sous  $10^{-5}$  torr à 600°C,  $10^{-4}$  torr à 500°C... la limite de sensibilité de la thermobalance étant atteinte [Dec72].

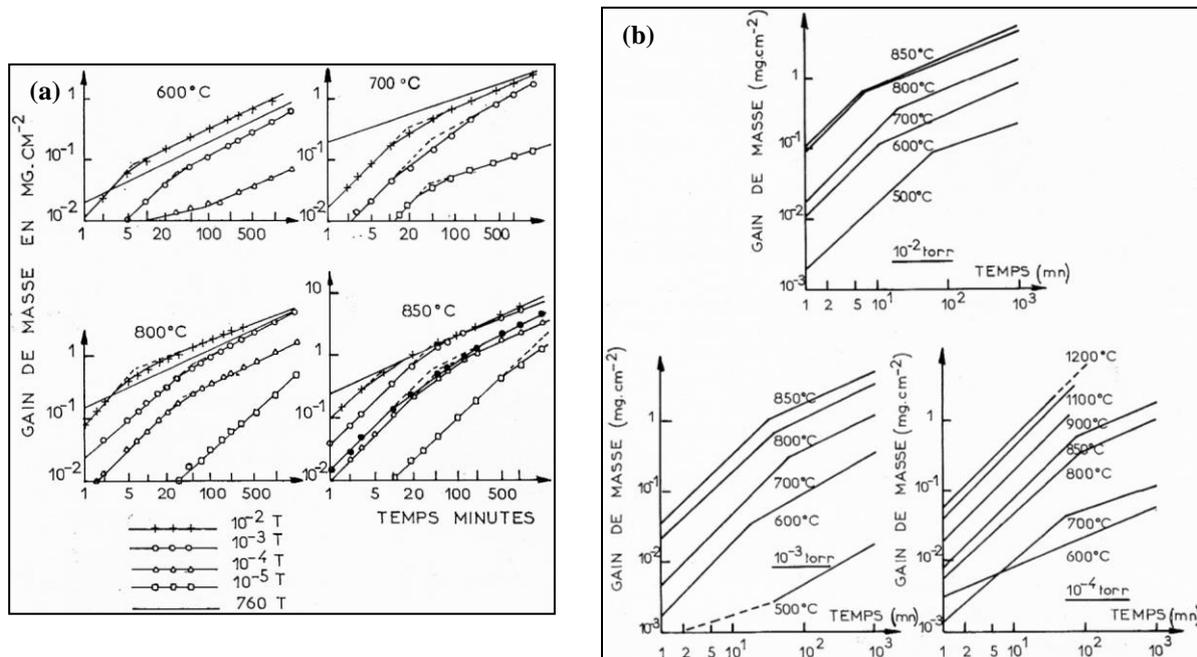


Figure II.13 – (a) Cinétiques d'oxydation isotherme du zirconium sous oxygène entre 600 et 850°C [Dec72]; (b) Cinétiques d'oxydation isobare du zirconium sous  $10^{-2}$  torr (1,33 Pa),  $10^{-3}$  torr ( $1,33 \cdot 10^{-1}$  Pa) et  $10^{-4}$  torr ( $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa) d'oxygène [Dec72]. (Coordonnées logarithmiques)

**Effet de la pression réduite d'air sec :** N. Bérerd a effectué des expériences d'oxydation du zirconium entre 400 et 480°C jusqu'à 64 heures sous pression réduite d'air sec ( $5 \cdot 10^{-3}$  Pa), contrôlée par une micro-vanne à fuite [Bér03]. L'auteur observe des cinétiques d'oxydation paraboliques à ces trois températures, comme observé précédemment sous oxygène (Figure II.14). A notre connaissance, il s'agit de l'une des très rares études publiées dans de telles conditions de pression et de température.

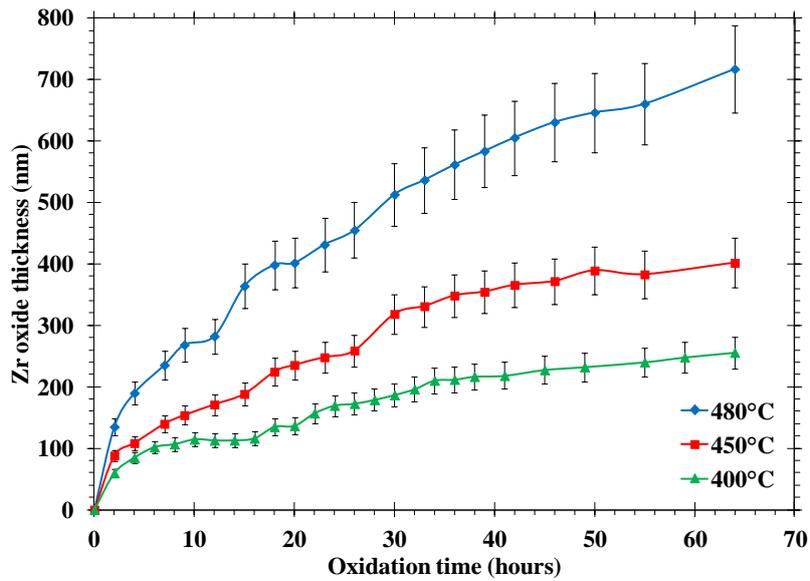


Figure II.14 – Cinétiques d'oxydation du zirconium entre 400 et 480°C, sous  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa d'air sec [Courbe tracée à partir des données de gain d'oxygène (en atomes/cm<sup>2</sup>) extraites de la thèse de N. Bérerd (page 76)] [Bér03].

**Effet de la pression réduite en vapeur d'eau :** Nardou *et al.* ont réalisé des expériences d'oxydation entre 750 et 1250°C, sous mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau en différentes proportions volumiques [Nar88]. Par thermogravimétrie, les auteurs obtiennent une cinétique parabolique dans tout le domaine de températures étudié, et une vitesse d'oxydation qui varie faiblement, quelle que soit la teneur en vapeur d'eau comprise entre 5 et 70% volumique. En comparant les épaisseurs d'oxyde déduites des mesures de thermogravimétrie à celles déduites de mesures de sections transverses d'oxyde par microscopie électronique à balayage, on obtient les résultats présentés sur la Figure II.15 mettant en évidence l'importance de la dissolution d'oxygène dans le métal ( $ZrO_x$ ) pendant les deux premières heures d'oxydation (pour un échantillon de 125  $\mu\text{m}$  d'épaisseur saturé en oxygène dissout).

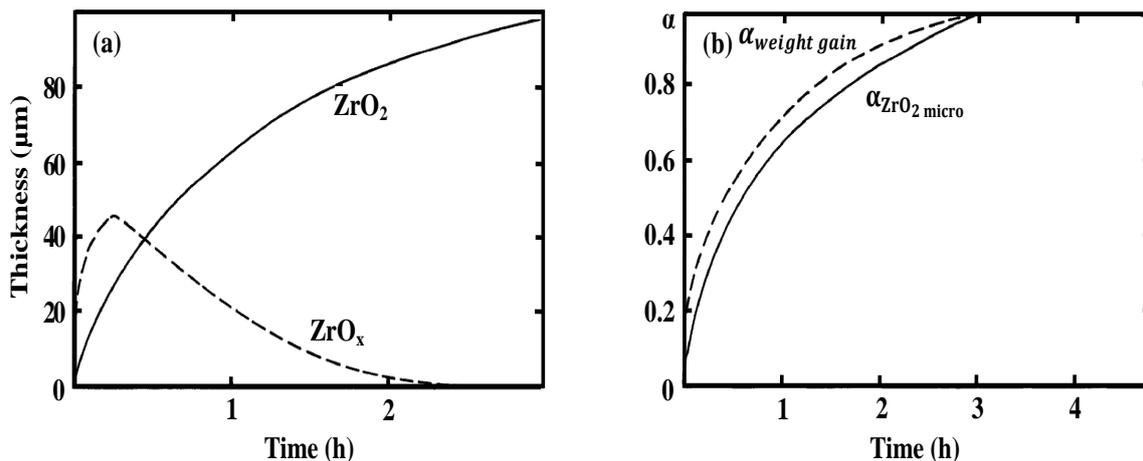


Figure II.15 – Cinétique d'oxydation d'un échantillon de zirconium poli chimiquement puis recuit (2 heures, 800°C sous argon) de 125  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Alpha-Ventron, pureté 99,9%), à 1025°C sous mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau (50 : 50 vol.) à l'équilibre [Nar88]. (a) Evolution temporelle des processus de formation de  $ZrO_2$  et de dissolution d'oxygène dans le métal; (b) Evolution temporelle de l'écart entre le gain de masse total et celui correspondant à la croissance de  $ZrO_2$ .

## II.5 - Etude comparée de l'oxydation thermique du titane et du zirconium

**Aux températures supérieures à 600°C :** Kofstad a comparé les valeurs expérimentales obtenues pour la constante de vitesse d'oxydation parabolique du titane, du zirconium et de l'hafnium entre 600 et 1200°C (Figure II.16). La vitesse d'oxydation du titane est plus faible que celle du zirconium aux températures inférieures à 1000°C environ (Figure II.16a) [Kof88]. D'après Kofstad, le titane possède une énergie apparente d'activation plus grande que le zirconium (et que le hafnium) (Figure II.16b) [Kof67], probablement due à la dissolution d'oxygène la plus importante dans le cas d'oxydation du titane.

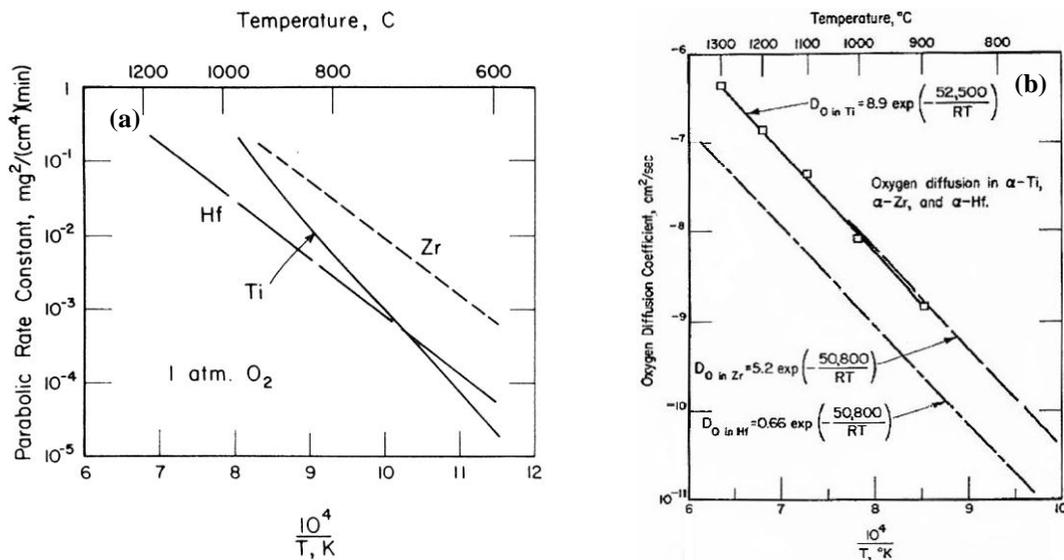


Figure II.16 – Comparaison (a) des constantes de vitesse parabolique [Kof88] et (b) des coefficients de diffusion de l'oxygène dans le titane, le zirconium (et l'hafnium) [Kof67], calculées à partir des données expérimentales, pour l'oxydation du titane et du zirconium (et de l'hafnium) en fonction de la température.

Les récents travaux de D'yachkov [D'ya04] sont en bon accord avec les résultats de Kofstad concernant la vitesse d'oxydation du titane, inférieure à celle du zirconium sous air (ou oxygène), à pression atmosphérique, en-dessous de 1000°C. En revanche, au-delà de 1000°C, la vitesse d'oxydation du titane, attendue du même ordre de grandeur, voire supérieure à celle du zirconium selon Kofstad (Figure II.16a), reste toujours plus faible que celle du zirconium et même de plus en plus faible lorsque la température augmente jusqu'à 1200°C selon D'yachkov (Tableau II.3) [D'ya04].

Ce dernier auteur compare aussi la cinétique d'oxydation des trois métaux (titane, zirconium et hafnium) sous air atmosphérique (Tableau II.3 et Figure II.17a) et sous mélange d'argon et de vapeur d'eau (101,3 kPa = 1atm, 0,06 m/s), dans l'intervalle de température 700 - 1200°C (Tableau II.3 et Figure II.17b) [D'ya06]. Plusieurs points intéressants sont à tirer de cette étude, mais seuls les trois points suivants sont retenus dans notre étude bibliographique :

- Pour le titane, la vitesse d'oxydation sous vapeur d'eau est beaucoup plus grande que sous air ou oxygène sec, comme précédemment reporté par d'autres groupes d'auteurs [Fuh77, Wou97]. Cet effet est d'autant plus important que la température croît;
- Pour le zirconium, la vitesse d'oxydation sous vapeur d'eau, contrairement au cas du titane, est plus faible que celle sous air ou oxygène sec à la pression atmosphérique; et cet effet est d'autant plus important que la température croît;
- Si l'on compare titane et zirconium, l'oxydation du titane est plus faible que celle du zirconium en cas d'oxydation sous air ou oxygène sec (Figure II.17a) mais nettement plus rapide que celle du

zirconium sous vapeur d'eau (Figure II.17b). Notons que ces remarques sont faites en nous basant sur le gain de masse après 3 heures d'oxydation à la pression atmosphérique entre 700 et 1200°C [D'ya04, D'ya06].

Medium	Metal	Values of $\Delta q$ , mg cm <sup>-2</sup> , at indicated temperatures, K						
		973	1073	1173	1273	1323	1373	1473
Steam	Ti	3.40	9.1	18.0	196	211	295	361
	Zr	1.10	2.1	3.9	9.8	21.4	28.8	51.9
	Hf	0.37	0.6	1.3	2.8	3.9	5.0	8.3
Air	Ti	0.40	1.5	7.9	21.5	34.4	31.7	35.7
	Zr	2.00	3.1	13.2	31.1	54.5	43.1	82.9
	Hf	0.40	1.5	2.2	9.3	8.0	10.3	19.2

Tableau II.3 – Comparaison du gain de masse d'espèces oxydantes après 3 heures d'oxydation du titane et du zirconium (et de l'hafnium) sous air atmosphérique [D'ya04] et vapeur d'eau [D'ya06], entre 700 et 1200°C.

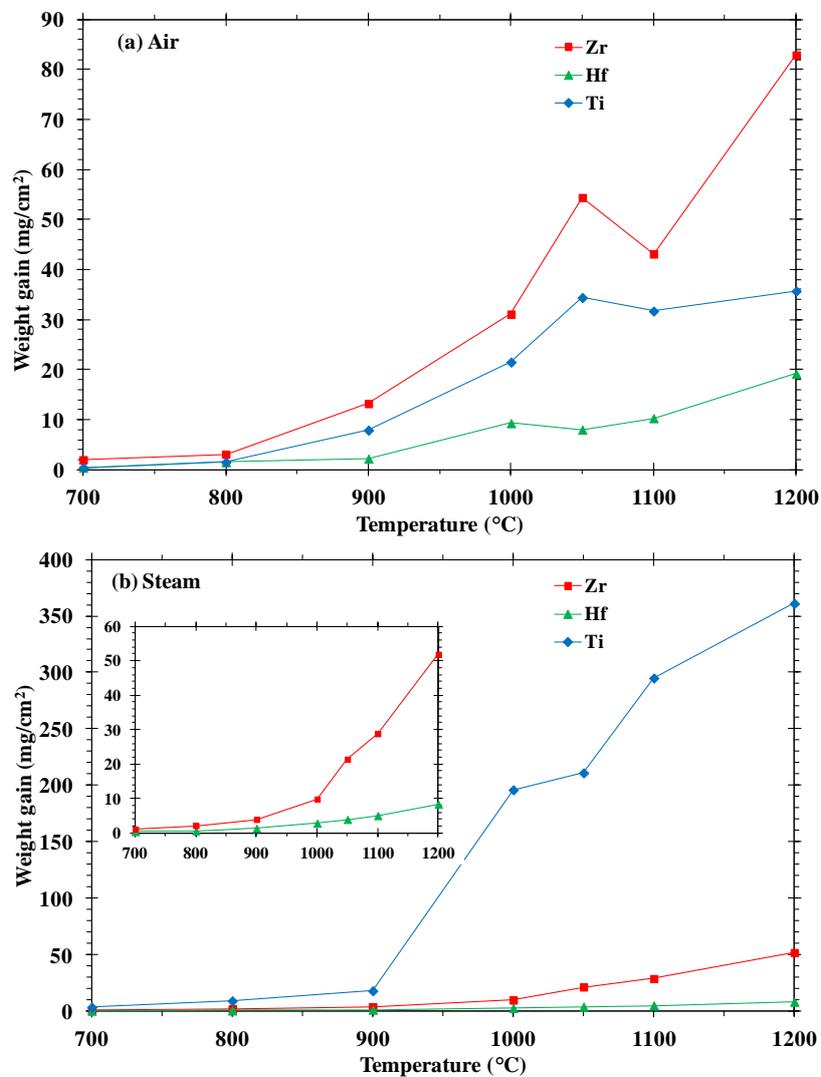


Figure II.17 – Courbes du gain de masse d'espèces oxydantes en fonction de la température pour la comparaison de l'oxydation du titane et du zirconium (et de l'hafnium) dans l'air atmosphérique (a) et sous vapeur d'eau dans l'argon gaz vecteur (b), tracées à partir des données expérimentales du Tableau II.3 [D'ya04, D'ya06].

**Aux températures voisines de 500°C** : Nous ne prétendons pas avoir effectué une analyse exhaustive de la littérature. Cependant, aux températures inférieures à 600 ou 700°C, il semble bien que la littérature soit moins riche, notamment sous pressions réduites d'air ou d'oxygène sec. Nous avons reporté, dans les tableaux récapitulatifs ci-joints ([Tableaux II.4](#) et [II.5](#)), les résultats de cette étude bibliographique portant sur la cinétique d'oxydation du titane et du zirconium en nous limitant aux températures voisines de 500°C. Les épaisseurs d'oxyde sont déterminées par thermogravimétrie et par analyse par faisceaux d'ions ou encore optiquement. Dans les deux premiers cas, il s'agit de mesures de gain d'oxygène (atomique ou massique) après 3 heures d'oxydation, et ce afin de faciliter la comparaison avec nos résultats expérimentaux présentés aux [Chapitres IV](#) et [V](#).

Les [Tableaux II.4](#) et [II.5](#) récapitulatifs montrent :

- que les épaisseurs d'oxyde de titane obtenues par Kofstad et par Gemelli *et al.*, déterminées par la même technique de thermogravimétrie, sont significativement différentes (77 - 120 nm comparé à 10800 nm), pour des conditions d'oxydation *a priori* voisines, résultat que l'origine, différente, des échantillons pourrait justifier.
- que l'épaisseur d'oxyde de titane croît de 45 à 210 nm pour une augmentation de température de 40°, entre 510 et 550°C sous oxygène ou air sec d'après Salomonsen *et al.*;
- que l'amplitude de variation augmente en présence de vapeur d'eau dans le gaz vecteur, c'est-à-dire de 67 à 306 nm lorsque la température varie entre 481°C et 526°C;
- et ainsi que l'épaisseur d'oxyde mesurée à 600°C sous air sec par Galerie *et al.*, égale à 316 nm, est quasi-atteinte dès 526°C lorsque l'oxydation est réalisée sous argon chargé en vapeur d'eau (soit pour une épaisseur mesurée de  $306 \pm 10$  nm);
- que la présence de sous-oxydes de titane doit être estimée le plus rigoureusement possible afin de déterminer au mieux les épaisseurs d'oxyde, ce que met en évidence l'étude réalisée par Galerie *et al.*;
- alors que l'absence de sous-oxydes de zirconium facilite l'interprétation des données de thermogravimétrie et de RBS;
- que les épaisseurs d'oxyde de zirconium sont plus élevées que celles des oxydes de titane sous conditions expérimentales similaires;
- que l'épaisseur d'oxyde de zirconium obtenue par N. Bérerd sous pression réduite d'air sec est en bon accord avec les travaux antérieurs de la littérature.

Nous utiliserons ces données pour analyser les résultats des expériences d'oxydation sous irradiation présentés aux [Chapitres III](#), [IV](#) et [V](#) suivants.

Milieu oxydant	Préparation d'échantillon	Conditions d'oxydation expérimentales		Techniques utilisées	Gain d'oxygène après 3 heures (mg/cm <sup>2</sup> )	Épaisseur d'oxyde de titane (nm) <sup>22</sup>		Références
Oxygène sec ou air sec	Ti van Arkel, massif, recuit	O <sub>2</sub> sec - 10 <sup>5</sup> Pa	512°C	Thermogravimétrie (précision de 5 · 10 <sup>-2</sup> mg)	≈ 0,0128	77		Kofstad, 1958
	Ti Kroll, massif, recuit	Air sec	538°C		≈ 0,02	120		
	Ti massif, pureté 99,9%, poli électrochimiquement	O <sub>2</sub> sec (0,5 l/min) 10 <sup>5</sup> Pa	540°C	Réaction nucléaire <sup>16</sup> O(d,p) <sup>17</sup> O à 0,88 MeV	≈ 0,0338	203		Galerie, 1983
			600°C	RBS ( <sup>4</sup> He <sup>+</sup> 2 MeV)	–	TiO <sub>2</sub>	316	
	Ti en film mince (200 nm) déposé sur Si par évaporation sous faisceau d'électrons	O <sub>2</sub> sec (1 l/min) 10 <sup>5</sup> Pa	510°C	RBS ( <sup>4</sup> He <sup>+</sup> 2 MeV)	–	45 ± 5		Salomonsen, 1990
			530°C			100 ± 10		
550°C			210 ± 10					
Ti commercial, poli à l'alumine jusqu'à 1 µm	Air sec dynamique 10 <sup>5</sup> Pa	500°C	Thermogravimétrie (précision de 10 <sup>-3</sup> mg)	≈ 1,8	10800		Gemelli, 2007	
Mélange Ar/H <sub>2</sub> O	Ti polycristallin, massif, poli à l'alumine jusqu'à 50 nm	613 Pa H <sub>2</sub> O dans Ar gaz vecteur (0,5 l/min) 10 <sup>5</sup> Pa	481°C	Optique (réflectance d'interférence)	–	67 ± 3		Fuhrman, 1977
			504°C			126 ± 5		
			526°C			306 ± 10		

Tableau II.4 – Gains d'oxygène et épaisseurs d'oxyde de titane mesurés à température voisine de 500°C, d'après les données disponibles de la littérature.

<sup>22</sup> Conversion du gain de masse d'oxygène en épaisseur d'oxyde de titane est comme suit :  $d_{\text{TiO}_2}(\text{cm}) = \frac{\Delta m \cdot V_{\text{mol}}^{\text{TiO}_2}}{2M_{\text{O}}} = 0,60\Delta m$ .

$\Delta m$  est le gain de masse d'oxygène (g/cm<sup>2</sup>), obtenu généralement par la méthode de thermogravimétrie;  $V_{\text{mol}}^{\text{TiO}_2}$  est le volume molaire de TiO<sub>2</sub> (19,15 cm<sup>3</sup>/mol);  $M_{\text{O}}$  est la masse molaire de l'oxygène (16 g/mol). Pour ce calcul, l'oxyde est considéré comme TiO<sub>2</sub> rutile stœchiométrique.

Préparation d'échantillon	Conditions d'oxydation expérimentales		Techniques utilisées	Gain d'oxygène après 3 heures	Épaisseur d'oxyde de zirconium (nm) <sup>23</sup>	Références
	O <sub>2</sub>	Température				
Zr massif refondu à l'arc sous vide (Hf < 1000 ppm, Fe : 800 ppm, O : 185 ppm, Ni : 100 ppm)	O <sub>2</sub> 0,26 10 <sup>5</sup> Pa	500°C	Thermogravimétrie	≈ 0,2 mg/cm <sup>2</sup>	1360	Porte, 1960
–	–	450°C	Equation II.4, obtenue par ajustement des données expérimentales de thermogravimétrie	0,0395 mg/cm <sup>2</sup>	268	Kofstad, 1966
		500°C		0,0887 mg/cm <sup>2</sup>	603	
		550°C		0,181 mg/cm <sup>2</sup>	1230	
Zr Kroll refondu à l'arc sous vide (O : 300 wtppm, Fe : 120 wtppm, C : 150 wtppm, P < 75 wtppm)	O <sub>2</sub> 1,33 10 <sup>-1</sup> Pa	500°C	Thermogravimétrie	7 10 <sup>-3</sup> mg/cm <sup>2</sup>	47,6	Dechamps, 1972
Zr polycristallin, pureté 99,5%, massif, poli mécanique puis électrochimique	O <sub>2</sub> sec (3 l/min) Pression non précisée	445°C	Réaction nucléaire <sup>16</sup> O(d,p) <sup>17</sup> O à 0,88 MeV	1,2 ± 0,2 10 <sup>18</sup> at./cm <sup>2</sup>	216 ± 40	Bentini, 1980
		495°C		2,8 ± 0,2 10 <sup>18</sup> at./cm <sup>2</sup>	504 ± 40	
		550°C		5,5 ± 0,2 10 <sup>18</sup> at./cm <sup>2</sup>	991 ± 40	
Zr polycristallin (Goodfellow), pureté > 99,8%, poli diamant jusqu'au grade 3 μm	Air (60 ml/min)	500°C	RBS utilisant des α de 3 MeV	0,16 mg/cm <sup>2</sup>	1088	Poulard, 2001
Zr polycristallin (Goodfellow), pureté > 99,8%, poli diamant jusqu'au grade 3 μm	Air sec 5 10 <sup>-3</sup> Pa	450°C	RBS utilisant des α de 1 à 3 MeV	0,62 ± 0,06 10 <sup>18</sup> at./cm <sup>2</sup>	98	Bérand, 2003
		480°C		1,04 ± 0,1 10 <sup>18</sup> at./cm <sup>2</sup>	162	

Tableau II.5 – Gains d'oxygène et épaisseurs d'oxyde de zirconium mesurés à température voisine de 500°C, d'après les données disponibles de la littérature.

<sup>23</sup> La conversion du gain de masse d'oxygène en épaisseur d'oxyde de zirconium est comme suit :  $d_{\text{ZrO}_2}(\text{cm}) = \frac{\Delta m \cdot V_{\text{mol}}^{\text{ZrO}_2}}{2M_{\text{O}}} = 0,68\Delta m$ .

$\Delta m$  est le gain de masse d'oxygène (g/cm<sup>2</sup>), obtenu généralement par la méthode de thermogravimétrie;  $V_{\text{mol}}^{\text{ZrO}_2}$  est le volume molaire de ZrO<sub>2</sub> (21,69 cm<sup>3</sup>/mol);  $M_{\text{O}}$  est la masse molaire de l'oxygène (16 g/mol). Pour ce calcul, l'oxyde est considéré comme ZrO<sub>2</sub> stœchiométrique.

## II.6 - Résumé

Au cours de ce chapitre, entièrement bibliographique, nous nous sommes intéressés à l'oxydation thermique du titane et du zirconium dans différents milieux notamment air et oxygène. Nous commençons par rappeler que l'oxydation thermique de ces deux métaux se caractérise par les deux processus concomitants que sont la dissolution d'oxygène et la formation d'une couche d'oxyde. Rappelons que la dissolution est très importante dans les métaux du groupe IVB auxquels appartiennent titane et zirconium.

Concernant le titane, nous avons étudié succinctement l'effet de la température, de la pression d'oxygène et de la teneur en vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation. Nous sommes focalisés sur la gamme de température 500 - 700°C pour laquelle une cinétique parabolique est observée, c'est-à-dire un mécanisme contrôlé par la diffusion. Nous avons orienté cette étude bibliographique sur les travaux de la littérature réalisés sous pression réduite ( $10^{-6}$  -  $10^{-2}$  Pa d' $O_2$ ) et le plus près possible de 500°C afin de nous rapprocher des conditions expérimentales de notre étude de l'oxydation du titane sous irradiation à l'argon. Nous citons aussi quelques travaux récents suggérant la présence de sous-oxydes de titane lorsque l'oxydation est menée sous mélange d'oxygène et de vapeur d'eau, alors que l'oxydation sous air ou oxygène sec ne conduit généralement qu'à la formation du rutile  $TiO_2$ .

Concernant le zirconium, l'étude bibliographique menée est encore plus succincte. Nous nous intéressons ici essentiellement au processus d'oxydation dans la phase pré-transitoire et de fait aux premiers stades de l'oxydation. Nous avons étudié l'effet de la préparation de surface, de la température et de la pression du milieu oxydant.

L'étude comparée de l'oxydation thermique du titane et du zirconium sur une large gamme de températures (450 - 1200°C) et de pressions montre que le zirconium s'oxyde plus vite sous oxygène ou sous air mais moins vite sous vapeur d'eau que le titane.



## **Chapitre III - Détermination de l'épaisseur et de la composition chimique des oxydes de titane formés sous irradiation : une étude par XPS**

III.1 - Introduction.....	62
III.2 - Description de la technique XPS et d'analyse en profondeur.....	62
III.2.1 - Principe de l'XPS.....	62
III.2.2 - Limite de détection en profondeur.....	64
III.2.3 - Méthode d'analyse des spectres XPS.....	64
III.2.4 - Décapage ionique : pulvérisation préférentielle.....	66
III.3 - Etudes bibliographiques sur les énergies de liaison du titane et de ses oxydes par XPS.....	68
III.3.1 - Energie de liaison du titane à l'état métallique.....	68
III.3.2 - Spectre XPS de niveau de cœur Ti2p dans Ti et TiO <sub>2</sub> .....	69
III.3.3 - Energie de liaison du titane à l'état Ti <sup>4+</sup> .....	70
III.3.4 - Détermination des valeurs d'énergie de liaison des états de charge intermédiaires du titane (Ti <sup>n+</sup> , n = 1 à 3).....	72
III.4 - Conditions expérimentales.....	75
III.5 - Déconvolution & interprétation des spectres de titane oxydé - irradié.....	77
III.5.1 - Détermination de la nature des oxydes de titane formés sous irradiation.....	77
III.5.1.a - Décomposition des spectres.....	78
III.5.1.b - Cas de l'échantillon témoin TiO <sub>2</sub> /c-Si.....	79
III.5.1.c - Effets de l'irradiation aux ions Ar <sup>n+</sup> dans le domaine du MeV et du décapage aux ions Ar <sup>+</sup> de 2 keV.....	80
III.5.2 - Détermination de l'interface oxyde/substrat (c-Si, Ti).....	86
III.5.3 - Détermination de la vitesse de décapage.....	89
III.5.4 - Détermination de l'épaisseur des oxydes de titane formés sous irradiation et de l'épaisseur de l'oxyde natif.....	89
III.5.5 - Variation de la stœchiométrie des oxydes de titane avec l'énergie d'argon.....	90
III.6 - Résumé.....	94

## III.1 - Introduction

Au cours de ce chapitre, nous avons utilisé la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) couplée au décapage ionique afin de déterminer la nature, la composition chimique et l'épaisseur des oxydes de titane formés sous irradiation à l'argon en milieu oxydant contrôlé (500°C, 3 heures,  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa d'air sec) à l'IPNL (Institut de Physique Nucléaire de Lyon). Les échantillons préparés dans ces conditions sont dits 'oxydés - irradié'.

Nous nous intéressons ici seulement aux oxydes de titane formés sous flux d'ions  $\text{Ar}^+$  de 2 MeV,  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV et  $\text{Ar}^{3+}$  de 9 MeV valant  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10}$  ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, jusqu'à la dose  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Et nous allons montrer que l'irradiation à l'argon dans cette gamme d'énergie et dans ces conditions environnementales conduit à la formation d'oxydes minces de titane,

- dont l'épaisseur varie avec l'énergie des ions d'argon contre toute attente dans ce domaine d'énergies, c'est-à-dire croît fortement lorsque l'énergie décroît de 9 à 2 MeV;
- très largement sous-stœchiométriques sur toute l'épaisseur du film d'oxyde, et de sous-stœchiométrie variable également en fonction de l'énergie d'argon.

Nous n'avons pas analysé ici, par XPS, un échantillon de titane témoin, oxydé non irradié, préparé dans les mêmes conditions environnementales. Mais comme nous disposons par ailleurs des résultats de l'analyse d'un tel échantillon effectuée par Ellipsométrie Spectroscopique, résultats qui seront présentés au [Chapitre IV](#) suivant, nous pouvons d'ores et déjà affirmer que l'oxydation - irradiation du titane à l'argon dans cette gamme d'énergies conduit à la croissance d'un oxyde plus épais dans les mêmes conditions environnementales.

A titre de comparaison, l'analyse par XPS des échantillons de titane oxydés - irradiés est complétée par celle d'un échantillon de  $\text{TiO}_2$  témoin d'épaisseur connue obtenu par dépôt par pulvérisation sur wafer de silicium commercial; l'objectif étant d'établir clairement la distinction entre la sous-stœchiométrie simplement causée par le décapage ionique réalisé aux ions d'argon de quelques keV et la sous-stœchiométrie qui serait éventuellement due à l'irradiation à l'argon dans le domaine du MeV.

L'XPS est une des techniques d'analyse chimique de surface les plus utilisées, notamment pour la matière solide, capable de détecter quasiment tous les éléments chimiques sauf l'hydrogène et l'hélium. Particulièrement performante, directe et rapide, il s'agit de la plus quantitative des techniques d'analyse de surface, dégâts d'irradiation et artefacts associés étant faibles, et la limite de détection également faible (environ 0,1%at. d'une monocouche, 1%at. et  $\sim 5$  nm en profondeur <sup>[Tra98]</sup>), etc. Les ouvrages généralisés - spécialisés par exemple de J.F. Watts <sup>[Wat03]</sup>, de D. Briggs & M.P. Seah <sup>[Bri90]</sup>, de J.C. Vickerman & I.S. Gilmore <sup>[Vic09]</sup> ou les 'handbooks' de J.C. Rivière & S. Myhra <sup>[Riv98]</sup>, de J.F. Moulder *et al.* <sup>[Mou92]</sup> sont des références inoubliables (liste non exhaustive).

## III.2 - Description de la technique XPS et d'analyse en profondeur

### III.2.1 - Principe de l'XPS

Le principe de l'XPS est basé sur l'effet photoélectrique (interaction inélastique entre les photons X et la matière, [Figure III.1a](#)). Lorsqu'un solide absorbe des rayons X, si l'énergie cédée par ces derniers est suffisante, les électrons des niveaux de cœur des atomes constituant ce solide seront arrachés. Le fonctionnement est simple ([Figure III.1b](#)) : le faisceau d'électrons, issu d'une cathode de tungstène portée à quelques kV puis focalisé, irradie une cible d'aluminium ou de magnésium (anode) et produit par conséquent des rayons X d'énergie fixe et connue. Ces rayons X, à leur tour, vont irradier la surface de l'échantillon étudié en arrachant les électrons de cœur des éléments chimiques présents en extrême surface (10 nm maximum en profondeur). Ces photoélectrons vont quitter la

surface avec une énergie cinétique  $E_c$  qui sera mesurée par un analyseur de dispersion en énergie. On pourra alors tracer le spectre représentant le nombre de photoélectrons enregistrés en fonction de leur énergie cinétique.

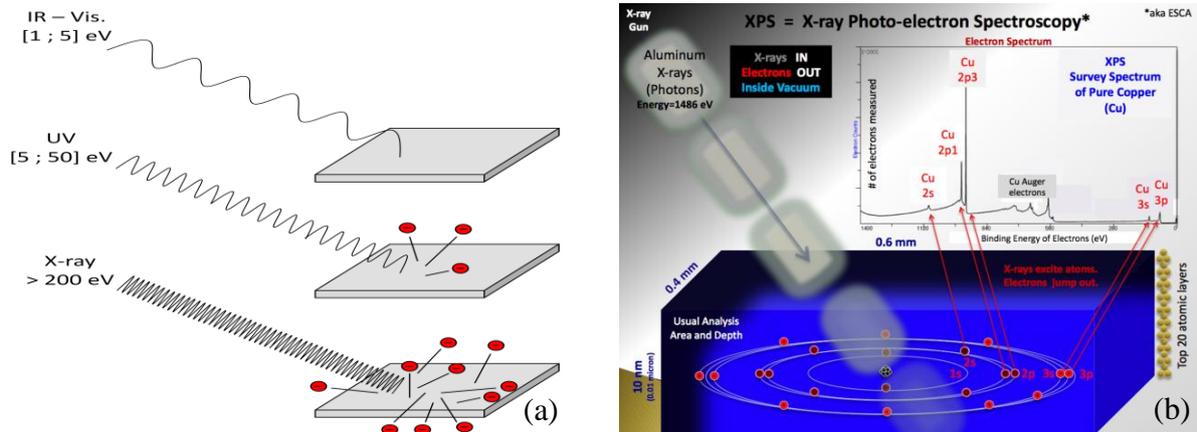


Figure III.1 – Illustration simple (a) de l'effet photoélectrique et (b) du principe de fonctionnement de l'XPS en prenant le cuivre pur comme exemple. On notera que les photons UV peuvent également donner de l'information sur la structure de bandes du matériau par arrachement des électrons de valence (technique UPS), contrairement à l'XPS qui utilise les rayons X pour arracher les électrons de cœur.

D'après le principe de conservation de l'énergie, et comme le montre la [Figure III.2](#), l'énergie de liaison des photoélectrons (relative au niveau de Fermi)  $E_1^F$  s'écrit :

$$E_1^F = h\nu - \phi_{\text{spectro}} - E_c \quad (\text{Equation III.1})$$

avec  $h\nu$  : l'énergie de photon incident (fixée);

$\phi_{\text{spectro}}$  : le travail de sortie du spectromètre (connu);

$E_c$  : l'énergie cinétique des photoélectrons (mesurable);

$E_1^F$  peut être calculé lorsque la barrière énergétique pour quitter la surface ( $\phi_{\text{spectro}}$ ) est préalablement déterminée grâce à l'utilisation de témoins de référence (Au, Ag, Cu).  $E_1^F$  est la signature de chaque élément chimique, permet donc d'identifier son origine. Dans de nombreux cas,  $E_1^F$  peut donner de l'information sur les différents états chimiques d'une même espèce. C'est ce qui fait la spécificité de l'XPS.

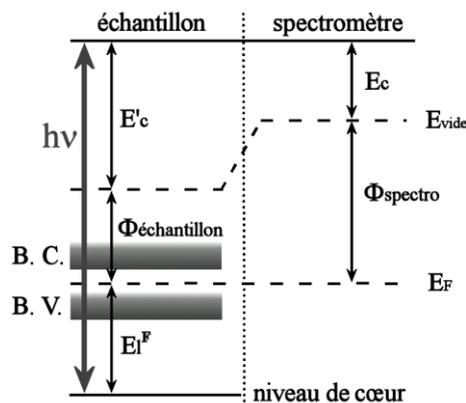


Figure III.2 – Répartition des niveaux d'énergie dans l'échantillon et dans le spectromètre X. Le niveau de Fermi de l'échantillon et celui du spectromètre X sont égalisés par contact électrique. Figure extraite de la thèse d'A. Machet [\[Mac04\]](#). (BC : bande de conduction; BV : bande de valence).

### III.2.2 - Limite de détection en profondeur

Afin d'estimer la profondeur d'analyse de la technique XPS, le terme du libre parcours moyen inélastique (IMFP : Inelastic Mean Free Path, noté  $\lambda$ ) des photoélectrons est introduit. Il est défini comme la distance moyenne qu'un photoélectron peut parcourir dans la matière entre deux chocs inélastiques. Il dépend principalement de l'énergie cinétique initiale des photoélectrons (donc de la source émettrice des rayons X) et de la nature du milieu traversé (composition, densité). Le [Tableau III.1](#) montre les valeurs d'IMFP des photoélectrons des deux niveaux de cœur  $Ti2p_{3/2}$  et  $O1s$  dans deux matrices différentes de Ti et  $TiO_2$ , en utilisant la raie  $K\alpha$  d'aluminium ( $h\nu = 1486,6$  eV). Les valeurs d'IMFP sont calculées par logiciel IMFP-TPP2M (de QUASES-Tougaard Inc., programme codé par S. Tougaard qui est basé sur l'algorithme développé par Tanuma, Powell et Penn <sup>[Tan94]</sup><sup>24</sup>).

	<b>Ti2p<sub>3/2</sub></b>	<b>O1s</b>
	Energie de liaison : $E_l^F = 454$ eV	Energie de liaison : $E_l^F = 530$ eV
<b>Matrice</b>	Energie cinétique : $E_c = 1032,6$ eV	Energie cinétique : $E_c = 956,6$ eV
<b>Ti</b>	21,9 Å	20,7 Å
<b>TiO<sub>2</sub></b>	21,3 Å	20,1 Å

Tableau III.1 – Le libre parcours moyen inélastique ( $\lambda$  en Å) des photoélectrons correspondant aux niveaux  $Ti2p_{3/2}$  et  $O1s$  dans les matrices de titane et de  $TiO_2$ , calculé par le logiciel IMFP-TPP2M (développé par QUASES-Tougaard Inc.). L'énergie cinétique initiale  $E_c$  des photoélectrons est calculée d'après l'Equation III.1 en négligeant le terme  $\phi_{spectro}$ , et en utilisant une source émettrice de rayons X en aluminium dont l'énergie de photons  $h\nu = 1486,6$  eV.

La probabilité P pour que les photoélectrons émis à la profondeur d'émission d quittent la surface s'écrit :

$$P(d) = \exp\left(\frac{-d}{\lambda \cdot \cos\theta}\right) \quad (\text{Equation III. 2})$$

où  $\theta$  désigne l'angle d'émission/détection des photoélectrons. Pour  $\theta = 0^\circ$  (par rapport à la normale de l'échantillon), 63% du signal provient d'une profondeur inférieure à  $\lambda$ , 86% d'une profondeur inférieure à  $2\lambda$  et enfin 95% d'une profondeur inférieure à  $3\lambda$ . Par convention, la limite de détection en profondeur est définie comme trois fois le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons. Elle est donc bien de l'ordre de 6 nm dans le titane métallique comme dans le dioxyde de titane.

### III.2.3 - Méthode d'analyse des spectres XPS

La première difficulté à surmonter est liée à l'existence d'un fond continu qu'il s'agit de soustraire le plus convenablement possible ([Figure III.3](#)). Ce fond continu est dû aux processus de diffusion inélastiques qui accompagnent le processus de photoémission élastique. Il est d'origine multiple (rayonnement Bremsstrahlung, émissions secondaires...) et diminue avec l'énergie cinétique des photoélectrons.

---

<sup>24</sup> Par ailleurs, d'après le modèle de calcul de Seah et Dench <sup>[Sea79]</sup>, l'IMFP des photoélectrons de  $Ti2p_{3/2}$  dans la matrice de titane ( $\lambda_{Ti2p_{3/2}}^{Ti}$ ) et celui d' $O1s$  dans la matrice de titane ( $\lambda_{O1s}^{Ti}$ ) sont égaux à 17,5 Å et 17,3 Å, respectivement. Ces valeurs sont légèrement plus faibles que celles calculées par logiciel IMFP-TPP2M.

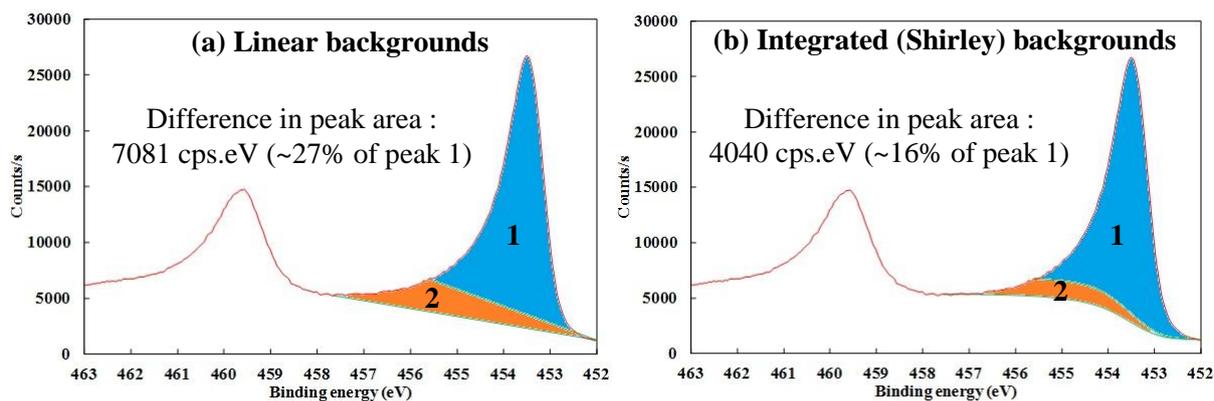


Figure III.3 – Soustraction du fond d'un spectre XPS (a) par la méthode linéaire qui fonctionne bien pour les éléments légers dont le bruit de fond est à peu près de même intensité; (b) par la méthode de Shirley mieux adaptée au cas des éléments plus lourds <sup>[Shi72]</sup>.

L'analyse des spectres démarre avec la soustraction du fond continu selon la méthode de Shirley<sup>25</sup>. Les spectres sont alors décomposés en une somme de pics élémentaires correspondant aux différents atomes présents dans leur environnement chimique spécifique, de telle sorte que la somme des contributions reproduise les données expérimentales. Pour l'essentiel, cette étape nécessite de préciser :

- La fonction mathématique permettant de représenter (d'approcher) la forme réelle des pics individuels et prenant en compte les dissymétries observées sur les spectres XPS dans le domaine d'énergies de liaison supérieures au maximum du pic étudié<sup>26</sup>. Pour les pics métalliques, la fonction utilisée est de type pseudo-Voigt, c'est-à-dire un mélange de Gaussienne G et Lorentzienne L dans des proportions propres à chaque élément chimique. Pour les pics d'oxyde métallique, la fonction la plus souvent utilisée est une Voigt pure (G/L = 50). On prend en compte les effets de dissymétrie grâce à une « fonction de queue » ajustable additionnelle.
- La position ou énergie de liaison  $E_l$  (eV) : il s'agit en principe de données connues avec précision et tabulées. C'est le cas pour beaucoup d'éléments. Il se trouve que c'est beaucoup plus compliqué dans le cas du titane et de ses oxydes en raison de la richesse du diagramme de phases, et de la rareté voire quasi absence d'étalons de stœchiométrie précise, comme nous le verrons plus loin.
- La largeur à mi-hauteur (notée FWHM : Full Width Half Maximum) : elle est fonction de l'étalement énergétique des photoélectrons issus d'une même orbitale, étalement lié aux interactions dans le matériau. La largeur d'un pic correspondant à l'état métallique est faible (~ 1 - 1,5 eV), contrairement à celles des états oxydés. La largeur est toujours considérée inférieure à 3 eV.

Pour analyser les contributions individuelles des différents éléments, les spectres obtenus ont été décomposés selon les hypothèses décrites précédemment à l'aide du logiciel commercial AVANTAGE de Thermo Electron. Les paramètres d'ajustement sont la position du pic en énergie de

<sup>25</sup> Considérant que le fond est en tout point uniquement dû à des électrons d'énergie cinétique plus élevée ayant subi des collisions inélastiques. Voir aussi les travaux de Tougaard *et al.* <sup>[Tou83, Tou84]</sup> pour discussion concernant la modélisation et l'expression analytique du fond continu inélastique sur les spectres XPS.

<sup>26</sup> Dissymétrie due aux interactions simultanées possibles des photoélectrons avec les électrons de valence, qui vont réduire l'énergie de cœur, c'est-à-dire augmenter l'énergie de liaison, dites de type 'shake-up' accompagnant l'émission d'un électron de cœur. On obtient ainsi un élargissement non symétrique des pics XPS du côté des fortes énergies de liaison. Les effets de plasmons ou de 'splitting multiplet' peuvent également contribuer à la dissymétrie.

liaison (eV), sa largeur à mi-hauteur (eV), le taux de mélange Gaussienne/Lorentienne noté G/L (%) auxquels il convient d'ajouter trois paramètres d'asymétrie permettant de reproduire la forme des pics métalliques respectivement notés,

- T/Hgt : taux de queue constant (%);
- T/Exp : taux de queue exponentiel (%);
- T/Mix : taux de mélange d'information de queue (%);

dans le logiciel d'analyse AVANTAGE. Pour les pics de type oxyde symétriques, le pourcentage de mélange G/L est fixé à 50/50, et les trois paramètres ci-dessus à 100/0/0. Pour les pics métalliques dissymétriques, les trois paramètres ci-dessus prendront des valeurs (positives) non nulles, généralement faibles.

### III.2.4 - Décapage ionique : pulvérisation préférentielle

L'analyse XPS est performante, mais sa limite de détection en profondeur est faible (cf. § III.2.2). Pour connaître les épaisseurs et la composition chimique des films d'épaisseur plus importante, il faut les « pulvériser » couche par couche à vitesse constante jusqu'à l'interface. Pour ce faire, on associe le décapage aux ions d'argon de quelques keV à l'XPS, afin d'obtenir des profils de concentrations en profondeur.

Toutefois, l'utilisation de faisceaux d'ions entraîne quelques effets secondaires dans le système film/substrat étudié comme :

- La réduction des états électroniques. Ainsi par exemple, Hashimoto et Tanaka ont-ils étudié l'altération d'un monocristal de  $\text{TiO}_2$  par bombardement à l'argon (Figure III.4a <sup>[Has02]</sup>), et montré que les rapports de concentration atomique  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  augmentaient avec l'énergie cinétique des ions d'argon (Figure III.4b <sup>[Has02]</sup>);
- Le mélange chimique <sup>[Ari03, Miz05]</sup>;
- La pulvérisation préférentielle de l'une des espèces chimiques du composé étudié<sup>27</sup>.

On a reporté sur la Figure III.5 le rendement de pulvérisation du titane et de l'oxygène obtenu pour un film mince de 21 nm de  $\text{TiO}_2$  déposé sur titane massif, en fonction de l'énergie cinétique des ions d'argon entre 10 eV et 10 MeV calculé grâce au code SRIM-2011 <sup>[Zie85]</sup>. Le parcours projeté ( $R_p$ ) du projectile d'argon est aussi tracé entre 10 eV et 100 keV. Le maximum du taux de décapage se situe entre 10 et 50 keV pour les deux éléments, et le  $R_p$  correspondant entre 8,2 et 32,0 nm. On note que le rapport du taux de décapage O/Ti est toujours supérieur à 3 dans la gamme d'énergie choisie, et passe par un maximum de 5,5 à 90 eV. Au-delà de 1 keV, le taux de pulvérisation de l'oxygène est indépendant de l'énergie des ions d'argon.

---

<sup>27</sup> A titre d'exemple, le taux de décapage T du cuivre est plus grand que celui du molybdène et que celui du nickel ( $T_{\text{Cu}} > T_{\text{Mo}} > T_{\text{Ni}}$ ) induit par les ions  $\text{Hg}^+$  de 1 - 10 keV <sup>[Mus68]</sup>. De même,  $T_{\text{O}} > T_{\text{Hf}}$  dans  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  induit par les ions  $\text{Ar}^+$  de 3 keV <sup>[Cha08]</sup>,  $T_{\text{O}} > T_{\text{Nb}}$  dans  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  par les ions  $\text{Kr}^+/\text{O}_2^+$  de 35 keV <sup>[Mur76]</sup> ou  $T_{\text{GaAs}} > T_{\text{AlAs}}$  dans  $\text{AlAs}/\text{GaAs}$  par les ions  $\text{Ar}^+$  de 300 eV <sup>[Miz05]</sup>. Pour plus de détails voir les travaux de Malherbe *et al.* <sup>[Mal86]</sup> ou de Beck et Pantelides <sup>[Bec09]</sup>. Notons par ailleurs que la pulvérisation préférentielle peut aussi varier en fonction de la direction cristallographique <sup>[Mus68]</sup>.

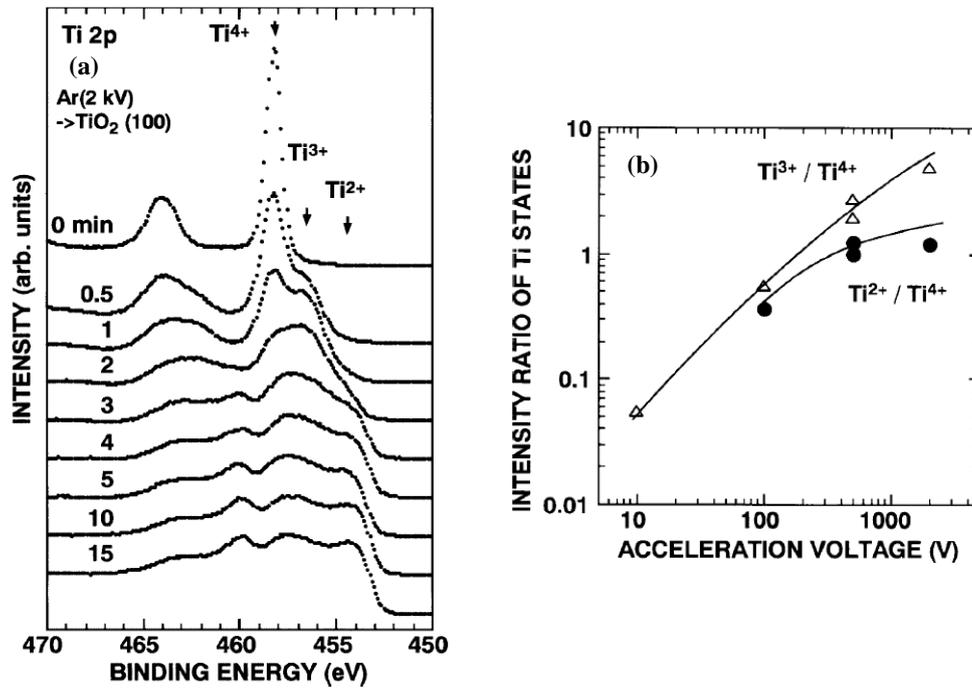


Figure III.4 – (a) Effet de pulvérisation préférentielle sur un monocristal de  $\text{TiO}_2(100)$  qui cause l'apparition d'un épaulement sur le pic associé à  $\text{Ti}^{4+}$  dès les premiers instants du décapage aux ions  $\text{Ar}^+$  de 2 keV suivie d'une modification en profondeur du spectre, et que les auteurs <sup>[Has02]</sup> ont associé à la présence de sous-oxydes de titane. (b) Effet de la tension d'accélération des ions d'argon sur le rapport des états de charge du titane <sup>[Has02]</sup>.

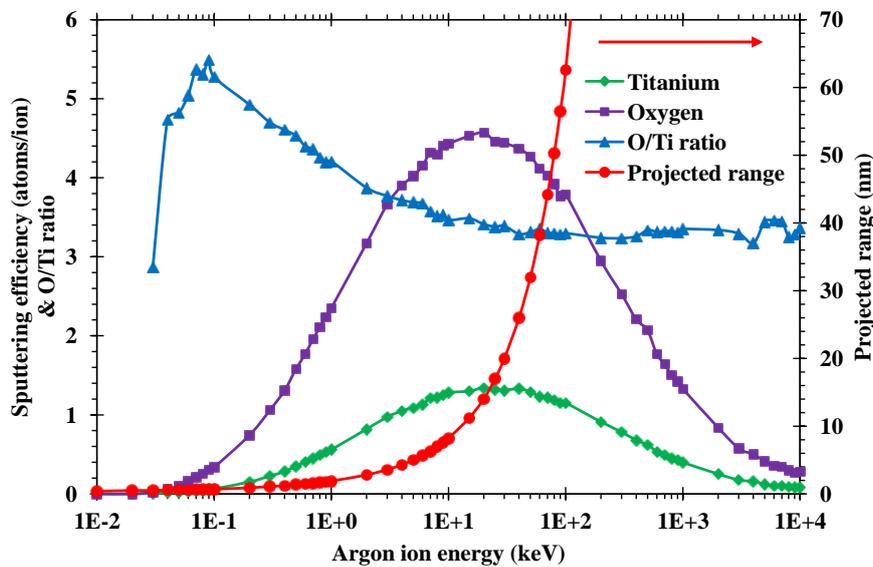


Figure III.5 – Simulation SRIM-2011, en mode de calcul 'Surface sputtering' <sup>[Zie85]</sup>, du taux de pulvérisation du titane et de l'oxygène ainsi que le rapport O/Ti pulvérisé dans un film de 21 nm de  $\text{TiO}_2$  déposé sur titane massif, en fonction de l'énergie cinétique des ions d'argon arrivant sous l'angle de  $30^\circ$  et d'énergie comprise entre 10 eV et 10 MeV. Le parcours projeté du projectile d'argon est tracé sur l'échelle de droite.

En résumé, l'analyse XPS couplée au décapage ionique sera utilisable si la profondeur de matière endommagée peut être fortement réduite. Par exemple, l'emploi d'ions d'argon monochargés de quelques keV ( $R_p = 1,9 - 5,0$  nm pour  $\text{Ar}^+$  de 1 à 5 keV dans  $\text{TiO}_2$ ) permet de minimiser les effets de pulvérisation indésirables.

### III.3 - Etudes bibliographiques sur les énergies de liaison du titane et de ses oxydes par XPS

#### III.3.1 - Energie de liaison du titane à l'état métallique

Les données XPS disponibles pour titane et TiO<sub>2</sub> sont très abondantes en littérature. Les valeurs d'énergie de liaison du titane métallique mesurées dans la littérature sont reportées dans le [Tableau III.2](#) par ordre décroissant. On constate que le niveau de cœur Ti2p<sub>3/2</sub> varie entre 453,6 (± 0,2) et 454,4 eV, c'est-à-dire dans un intervalle d'énergie plutôt étroit, indépendamment de l'origine et du mode de préparation des échantillons.

Ti 2p <sub>3/2</sub>	Ti 2p <sub>1/2</sub>	δ <sub>2p3/2</sub>	Origine ou mode de préparation de Ti	Références
454,4 ± 0,2	460,4 ± 0,2	4,7	Ti massif (Goodfellow, > 99,6%), poli mécanique jusqu'au grade de 0,3 μm d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pouilleau, 1997
454,2	460,3	5,2	Ti polycristallin, massif, poli mécanique jusqu'au grade de 0,25 μm d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siemensmeyer, 1990
454,2 <sup>2</sup>	–	4,9	Ti massif (99,5%), poli mécanique jusqu'au grade de 3 μm de diamant	Wolf, 1991
454,1	–	5,2	Ti déposé sur rutile TiO <sub>2</sub> (110) sous UHV par faisceau d'électrons	Mayer, 1995
454,1	–	4,7	Ti massif (Goodfellow, 99,999%), poli mécanique jusqu'au grade de 0,05 μm d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , puis décapé aux ions Ar <sup>+</sup> puis recuit à 577°C	Lu, 2000
454,1	–	5,1	Ti massif 99,99%	Gouttebaron, 2000
454,1	460,27	4,7	<i>Non mentionné</i>	Moulder, 1992
454	–	5,2	Valeur obtenue par réduction de TiO <sub>2</sub> (001)	Idriss, 1992
454	–		Ti massif (Aldrich, 99,99%) poli mécanique jusqu'au grade de P600 de SiC	Marino, 2004
453,9 ± 0,1	460 ± 0,1	5,1	Ti polycristallin, massif (Goodfellow, 99,6%), décapé aux ions d'argon puis recuit à 427°C	Carley, 1987
453,8	459,95	4,7	<i>Non mentionné</i>	Wagner, 1979
453,6 ± 0,2	460,0 ± 0,2	5,3	Ti (99,9%), 100 - 300 μm d'épaisseur	Hofmann, 1982

Tableau III.2 – L'énergie de liaison XPS du titane métallique de différentes origines et modes de préparation. δ<sub>2p3/2</sub> est le déplacement chimique de niveau de cœur Ti2p<sub>3/2</sub> depuis TiO<sub>2</sub> vers le titane métallique.

Dans le [Tableau III.2](#) sont également notées les valeurs de δ<sub>2p</sub> défini comme le déplacement chimique de la raie Ti2p<sub>3/2</sub> depuis TiO<sub>2</sub> vers le titane métallique ainsi que le montre la [Figure III.6](#) sur laquelle sont exposés les spectres XPS de niveau de cœur Ti2p dans le titane métal et dans TiO<sub>2</sub> d'après Wagner *et al.* <sup>[Wag79]</sup>. En observant le [Tableau III.2](#), on note aussi que δ<sub>2p</sub> fluctue précisément entre 4,7 et 5,3 eV selon les auteurs, c'est-à-dire peu si l'on se réfère à la résolution en énergie d'un spectromètre XPS type, de l'ordre de 0,2 à 0,3 eV. Sur la [Figure III.6](#), est aussi défini ΔE<sub>2p</sub> comme l'écart d'énergie de liaison entre les niveaux du doublet Ti2p que nous utiliserons par la suite.

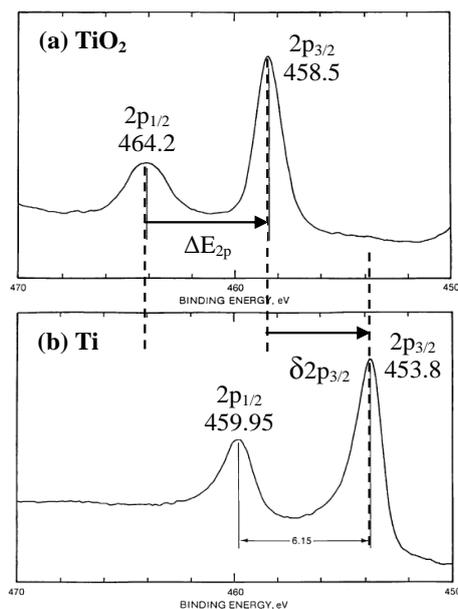


Figure III.6 – Spectres XPS de niveau de cœur Ti2p dans TiO<sub>2</sub> (a) et dans le titane métal (b) d'après Wagner *et al.* [Wag79] permettant de définir l'écart d'énergie de liaison entre les niveaux de cœur 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub> (noté  $\Delta E_{2p}$ ) et le déplacement chimique de la raie Ti2p<sub>3/2</sub> depuis TiO<sub>2</sub> vers le titane métallique (noté  $\delta_{2p}$ ). Dans le cas présent on retrouve bien  $\Delta E_{2p} = 6,15$  eV pour le titane métal, 5,7 eV pour TiO<sub>2</sub> et  $\delta_{2p} = 4,7$  eV comme noté dans le [Tableau III.2](#).

### III.3.2 - Spectre XPS de niveau de cœur Ti2p dans Ti et TiO<sub>2</sub>

Sur la [Figure III.7](#) sont présentés les spectres XPS de niveau de cœur Ti2p dans le titane métal et dans TiO<sub>2</sub>, pris dans le 'handbook' de référence de Moulder *et al.* [Mou92], comparés à ceux obtenus sur nos échantillons témoins correspondants.

Pour le titane métallique, la forme des deux pics est quasi-identique sur les [Figures III.7a](#) et [III.7c](#), asymétrique avec un fond qui croît vers les plus hautes énergies de liaison (c'est-à-dire vers les plus basses énergies cinétiques des photoélectrons). L'énergie de liaison associée au niveau Ti2p<sub>3/2</sub> mesurée sur notre échantillon témoin de titane substrat poli miroir ([Figure III.7c](#)) est de 453,4 eV, un peu moins élevée que celle reportée par Moulder *et al.* [Mou92] (454,1 eV, [Figure III.7a](#)) mais cependant proche de celle reportée par Wagner *et al.* [Wag79] (453,8 eV, [Figure III.6b](#)). Par ailleurs, l'écart d'énergie de liaison entre les niveaux du doublet Ti2p ( $\Delta E_{2p}$ ) est en très bon accord avec la littérature, et varie ainsi très peu entre notre valeur (6,10 eV) et celle de Moulder *et al.* (6,17 eV). On note que la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics Ti2p<sub>3/2</sub> et Ti2p<sub>1/2</sub> est de 0,7 et 1,0 eV respectivement, et que le rapport des aires sous les pics Ti2p<sub>1/2</sub> sur Ti2p<sub>3/2</sub> est égal à 0,46 - 0,50 pour notre titane métallique fourni par Goodfellow.

Pour TiO<sub>2</sub>, les remarques ci-dessus sont encore valables, à la fois concernant la forme des pics et leur position en énergie. Du point de vue forme, ils sont quasiment superposables à ceux obtenus par Moulder *et al.* mais ici symétriques avec un fond qui croît vers les plus hautes énergie de liaison comme dans le cas du titane. L'énergie de liaison de niveau de cœur Ti2p<sub>3/2</sub> dans notre échantillon témoin de TiO<sub>2</sub> déposé sur wafer de Si(100) commercial fourni par Saint-Gobain (noté TiO<sub>2</sub>/c-Si) est de 458,9 eV ([Figure III.7d](#)), très proche de la valeur reportée par Moulder *et al.* [Mou92] (458,8 eV, [Figures III.7b](#)) ou celle reportée par Wagner *et al.* [Wag79] (458,5 eV, [Figures III.6a](#)). Les valeurs de  $\Delta E_{2p}$  sont aussi en bon accord, variant de 5,54 eV d'après Moulder *et al.* à 5,70 eV pour nous. La

FWHM des pics  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  est de 1,1 et 2,2 eV respectivement et le rapport des aires sous les pics  $2p_{1/2}$  sur  $2p_{3/2}$  est exactement égal à 0,50 dans notre cas. En revanche, le déplacement chimique de la raie  $Ti2p_{3/2}$  depuis  $TiO_2$  vers le titane métallique ( $\delta_{2p}$ ) atteint 5,5 eV pour notre échantillon et 4,7 eV d'après Moulder *et al.*, mais l'accord reste bon si l'on se réfère à l'ensemble des valeurs de  $\delta_{2p}$  reportées sur le [Tableau III.2](#) précédent.

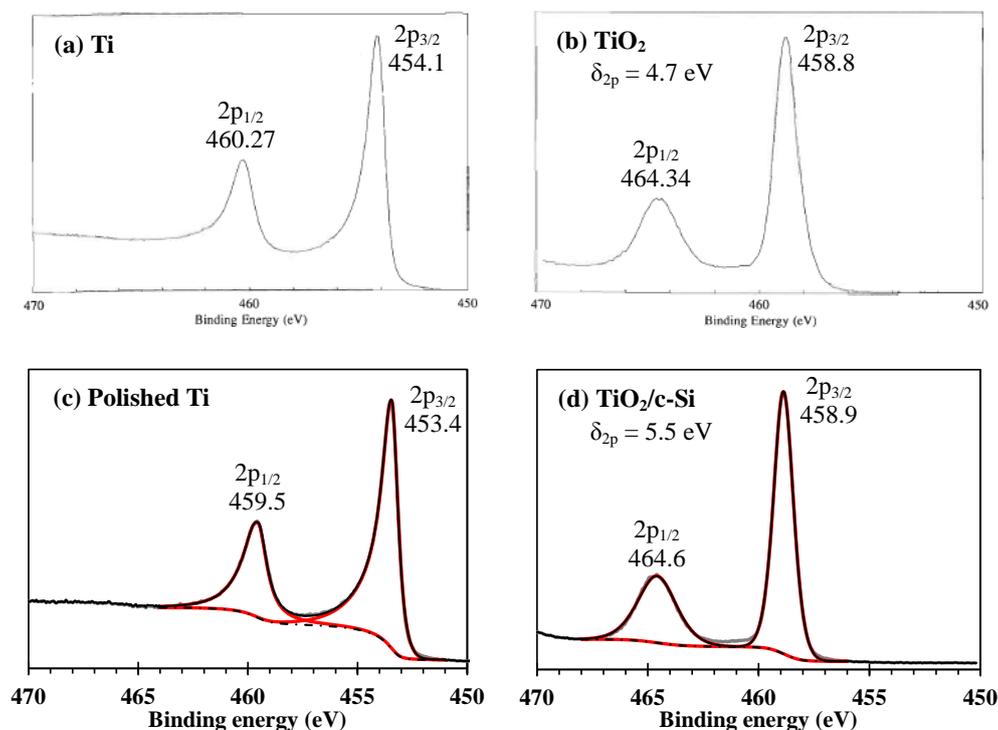


Figure III.7 – Spectres XPS de niveau de cœur  $Ti2p$  dans le titane métallique (a) et dans  $TiO_2$  (b) d'après Moulder *et al.* [Mou92]; par comparaison avec ceux obtenus sur nos échantillons témoins de titane métallique (fourni par Goodfellow) à l'état poli miroir (c) et de  $TiO_2$  déposé sur wafer de Si(100) commercial (fourni par Saint-Gobain) (d). Dans les deux cas on a utilisé une source d'aluminium monochromatée.

### III.3.3 - Energie de liaison du titane à l'état $Ti^{4+}$

Comme prévu par la thermodynamique, l'oxyde de titane le plus stable est le dioxyde  $TiO_2$ . Dans le [Tableau III.3](#) sont reportés les divers modes de préparation des oxydes de composition  $TiO_2$  ou voisine utilisés depuis une trentaine d'années dans les études XPS de référence de la littérature, avec les différentes valeurs d'énergie de liaison des niveaux du doublet  $Ti2p$  attribués à l'état  $Ti^{4+}$ . Elles se trouvent dans l'intervalle 458,2 - 459,4 eV pour la raie  $Ti2p_{3/2}$ . Globalement, l'écart entre les valeurs maximales et minimales n'est pas négligeable (1,2 eV). Les valeurs de  $\Delta E_{2p}$  varient entre 5,54 eV [Mou92] et 6,0 eV [Car87]. Cette dernière valeur, obtenue par Carley *et al.* est certes plus élevée, comparé à celles obtenues par d'autres auteurs, ce qui pourrait se justifier si l'on pense que l'oxyde élaboré thermiquement par ces auteurs n'est pas  $TiO_2$  pur mais contient des sous-oxydes. Ces variations sont certainement dues au mode de préparation (dépôt, oxydation thermique ou anodique, voie sol-gel, etc.), au polymorphisme (monocristal ou polycristal ou amorphe), aux défauts, aux éventuelles impuretés et à l'origine de l'échantillon (commerciale ou de synthèse en laboratoire).

Ti 2p <sub>3/2</sub>	Ti 2p <sub>1/2</sub>	Origine et mode de préparation de TiO <sub>2</sub>	Références
458,8 - 459,4	–	0,17 à 16,3 nm de TiO <sub>2</sub> déposé sur wafer de Si(111) à 250°C sous 2 10 <sup>-2</sup> Pa d'O <sub>2</sub> par évaporation par faisceau d'électrons	Leprince-Wang, 2002 <sup>(a)</sup>
459,4	465,2	Ti et Ti - Ta1,4%at. décapés aux ions Kr <sup>+</sup> de 4 keV, puis oxydés sous 5 10 <sup>-6</sup> Pa d'O <sub>2</sub> , pendant 4,6 minutes	Siemensmeyer, 1990
459,3	–	Rutile TiO <sub>2</sub> (110) de 'Commercial Crystal Laboratories'	Mayer, 1995; Diebold, 1998 <sup>(b)</sup> et 2003
459,2	–	TiO <sub>x</sub> déposé sur verre borosilicaté par sputtering réactif sous mélange de gaz d'Ar - O <sub>2</sub> . Target : Ti 99,99%	Gouttebaron, 2000
459,2	–	TiO <sub>2</sub> (001) reconstruit et facetté après recuit à 477°C pendant 20 min	Idriss, 1992
459,1	–		Wolf, 1991
459,0	465	Ti (Goodfellow, 99,6%) oxydé à 477°C dans O <sub>2</sub> puis refroidi à 27°C dans O <sub>2</sub>	Carley, 1987
459,0 ± 0,2	464,7 ± 0,2	Céramiques de Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> et Ti <sub>5</sub> O <sub>9</sub> préparées à partir de plaques Ebonex fournies par Atraverda Ltd, après 3 heures en milieu acide sulfurique 0,5 M sous tension de 5 V.	Pouilleau, 1997
458,9 ± 0,2	464,6 ± 0,2	30 nm de TiO <sub>x</sub> obtenu par anodisation de Ti (99,9%) dans l'acide sulfurique à 12 V et T ambiante	Hofmann, 1982
458,8 ± 0,2	464,5 ± 0,2	60 nm de TiO <sub>x</sub> obtenu par anodisation de Ti (Goodfellow, > 99,6%) en milieu acide sulfurique 0,5 M, à 0,5 mA.cm <sup>-2</sup> jusqu'à 20 V (vs électrode de Pt)	Pouilleau, 1997
458,8	464,34	<i>Non mentionné</i>	Moulder, 1992
458,8	–	Ti massif (Goodfellow, 99,999%), exposé au gaz d'O <sub>2</sub> à 377°C	Lu, 2000
458,7 ± 0,2	464,6 ± 0,2	Poudre commerciale de TiO <sub>2</sub> de haute qualité	Choudhury, 1989
458,7	–	Moyenne des données de 16 références	Mayer, 1995; Diebold, 1998, 2003
458,5	–	Rutile TiO <sub>2</sub> (110) poli, décapé aux ions Ar <sup>+</sup> (0,5 keV, 5 min, 3 10 <sup>-7</sup> A, 4 10 <sup>-5</sup> Pa), puis recuit (5 min, 597°C, 1,3 10 <sup>-4</sup> Pa d'O <sub>2</sub> )	Göpel, 1984
458,5	464,2	<i>Non mentionné</i>	Wagner 1979
458,4	464,1	Film mince de TiO <sub>x</sub> obtenu par évaporation de Ti sur Pt(111) suivi de 5 min d'oxydation à 300°C sous 1,33 10 <sup>-4</sup> Pa d'O <sub>2</sub> . Ce film est recuit à 575°C. La structure ressemble au rutile TiO <sub>2</sub> (111)	Boffa, 1995
458,2	–	TiO <sub>2</sub> (100) (Furuuchi Chemical Corp.)	Hashimoto, 2004
459,1 ± 0,2	464,8 ± 0,2	Ti massif et poli miroir (Goodfellow, 99,6%) : recouvert d'un oxyde natif de TiO <sub>2</sub>	Pouilleau, 1997

<sup>(a)</sup> ΔE<sub>2p</sub> diminue de 5,84 à 5,70 eV avec l'augmentation du nombre de couches déposées. Matériaux utilisés pour l'évaporation : mélange de Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> et Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (référence: OS50, OPTRON Ltd., Japon).

<sup>(b)</sup> Préparation *in situ*: Pulvérisation (1,5 keV, 1 μA, 10 min) puis recuit sous oxygène (2 10<sup>-4</sup> Pa, 627°C, 10 min); refroidissement lent jusqu'à température ambiante (10 min) sous le même flux d'oxygène. Procédure répétée trois fois. Etat final de l'échantillon : transparent, incolore et stœchiométrique (absence du pic 2p de Ti<sup>3+</sup>).

Tableau III.3 – Energies de liaison du titane dans l'état Ti<sup>4+</sup> en fonction de l'origine et des conditions de formation des oxydes de composition TiO<sub>2</sub> ou voisine dans la littérature existante. Les valeurs obtenues pour le titane recouvert de son oxyde natif sont également mentionnées.

### III.3.4 - Détermination des valeurs d'énergie de liaison des états de charge intermédiaires du titane ( $Ti^{n+}$ , $n = 1 \text{ à } 3$ )

A notre connaissance, les possibilités aujourd'hui explorées en physique des surfaces afin de produire des sous-oxydes de titane et d'en analyser la surface sont au nombre de trois : 1) décapage ionique de monocristaux de  $TiO_2$ , 2) dépôt de titane métal sur monocristal de  $TiO_2$ , 3) recuit sous UHV de monocristaux (Tableau III.4). Très exceptionnellement il est fait mention de l'existence de sous-oxydes monocristallins dans la littérature<sup>28</sup>. Dans tous les cas la surface, thermodynamiquement instable, tend à évoluer vers sa forme oxydée de valence maximale  $TiO_2$ , si l'on n'ajuste pas en permanence la température et la pression d'oxygène dans la chambre d'analyse [McK84].

On peut aussi évoquer ici les méthodes de préparation physicochimiques d'oxydes non stœchiométriques de titane, par voie sèche (oxydation thermique de titane massif sous pression d'oxygène contrôlée et déposition en phase vapeur assistée par plasma) ou humide (oxydation anodique de titane massif). Aucune d'entre elles ne permet d'obtenir rigoureusement un oxyde de composition  $TiO_2$  (voir par exemple [Pou97]), mais seulement un mélange de  $TiO_2$  et de ses sous-oxydes en proportions variables.

Par conséquent, afin d'attribuer des valeurs d'énergie de liaison au titane dans un état de charge intermédiaire entre l'état métallique ( $Ti^0$ ) et son état de charge maximale ( $Ti^{4+}$ ), on part des spectres XPS obtenus dans ces deux états, métalliques ou oxydés, et/ou après différentes durées de réduction par bombardement ionique et recuit [Göp84, Car87, Cho89, Bof95, May95, Lu00, Has04], ou par dépôt métallique [May95] ou d'oxydation [Car87, Gou00]. Puis, en s'inspirant du diagramme de phases qui prédit l'existence de  $Ti_2O$ ,  $TiO$  et  $Ti_2O_3$  [Wah66, Sam82, Die03], on positionne en général et arbitrairement cinq pics, les deux extrêmes  $Ti^0$  et  $Ti^{4+}$  décalés de 5,2 ou 4,7 eV [May95] l'un par rapport à l'autre auxquels on ajoute trois pics correspondant formellement à trois états de charge  $Ti^+$ ,  $Ti^{2+}$  et  $Ti^{3+}$ , initialement équidistants en énergie de 1,3 eV. La qualité de l'ajustement appréciée d'après leur position énergie et leur largeur, et la comparaison avec les données de la littérature permettent alors à eux seuls de valider l'existence d'états de charge dits  $Ti^+$ ,  $Ti^{2+}$  et  $Ti^{3+}$ .

C'est par exemple ainsi que procède Mayer *et al.* [May95] et d'autres auteurs de la littérature. De fait, très peu d'auteurs considèrent l'existence d'un état monochargé du titane,  $Ti^+$ . Les travaux récents menés par Spectroscopie de Photoélectrons résolue angulairement (ARPES : 'Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy') donnent une autre vision de la structure électronique qu'il ne faut pas oublier [Kan08].

---

<sup>28</sup> C'est le cas de  $Ti_2O_3$ , obtenu par T.P. Reed au Lincoln Laboratory en 1982, dont une face ordonnée sans défauts,  $Ti_2O_3(047)$ , a été obtenue par clivage d'un barreau de dimensions 4 x 4 x 25 mm<sup>3</sup> [Kur82].

Echantillons	Conditions expérimentales appliqués pour la détection de $TiO_{2-x}$	Références
$TiO_2(100)$	Décapage aux ions $Ar^+$ de 2 keV; $I = 2,5 \cdot 10^{-6}$ A; $t = 20$ min	Hashimoto, 2004
Rutile $TiO_2(110)$	Décapage aux ions $Ar^+$ de 0,5 keV; $P_{Ar} = 4 \cdot 10^{-5}$ Pa; $I = 3 \cdot 10^{-7}$ A; $t = 10, 30$ et $50$ min	Göpel, 1984
Rutile $TiO_2(110)$	- Décapage aux ions $Ar^+$ de 0,5 keV, avec différentes doses de $6 \cdot 10^{15}$ , $2 \cdot 10^{16}$ , $6 \cdot 10^{16}$ , $4 \cdot 10^{17}$ ions.cm <sup>-2</sup> ; - Dépôt de Ti (de 0,5 à 2 nm d'épaisseur) sur $TiO_2(110)$	Mayer, 1995
Rutile $TiO_2(001)$	Décapage aux ions d'argon Surface facettée (011) obtenue par recuit à 477°C pendant 20 min Surface facettée (114) obtenue par recuit à 677°C pendant 20 min	Idriss, 1992
$TiO_2$ poudre commercial de haute qualité	Décapage aux ions $Ar^+$ de 5 keV; $I = 2,6 \cdot 10^{-6}$ A.cm <sup>-2</sup> ; $\Delta t = 1$ min, 10 min, 30 min, 1 h, 2 h et 3 h; vitesse de décapage de 0,5 nm/min	Choudhury, 1989
$TiO_x$ oxydé thermiquement à partir de Ti massif	- Décapage aux ions d'argon (300 $\mu$ A) du titane totalement oxyde ( $10^4$ L à 627°C) - Oxydation du titane sous $1,33 \cdot 10^{-5}$ - $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa d' $O_2$ à 27°C	Carley, 1987
$TiO_x$ oxydé thermiquement à partir de Ti massif	Décapage aux ions $Ar^+$ ; $I = 10$ A.cm <sup>-2</sup> , $t = 2,5, 5, 7,5, 17,5$ et 90 min Cycles d'oxydation du titane sous $O_2$ (6 L/cycle), de 6 L à 24 L à 277°C, puis recuit. Réduction complète à $Ti^0$ au-dessus de 577°C	Lu, 2000
$TiO_x/Pt(111)$ 1,0 à 5,0 ML	$Ti^{3+}$ augmente avec la température de recuit sous vide, de 10% at. (550°C) à 65% at. (1000°C). Recuit sous vide à 477°C - 3,0 ML produit un oxyde de stœchiométrie de $TiO_{1,77}$ , proche de $Ti_4O_7$	Boffa, 1995
$TiO_x$ /verre	Pression partielle d'oxygène pendant la déposition par plasma : - Ti métal encore visible si $P_{O_2} < 2\%$ - Mélange des sous-oxydes si $P_{O_2} = 2 - 6\%$ - Ti métal disparaît si $P_{O_2} = 6 - 15\%$ - $TiO_2$ "pur" si $P_{O_2} > 16\%$	Gouttebaron, 2000
$TiO_x$ anodique	Décapage aux ions $Ar^+$ de 3 keV	Hofmann, 1982
$TiO_x$ anodique	Pas de bombardement aux ions d'argon en cas de présence des sous-oxydes élaborés par méthode de préparation électrochimique	Pouilleau, 1997
Céramique Ebonex de $Ti_4O_7$ et $Ti_5O_9$	( $Ti_nO_{2n-1}$ , $n \geq 4$ ) préparé par réduction thermique à 1300°C de $TiO_2$ pur hydrogène, méthane, monoxyde de carbone purs ou mélange des poudres de $TiO_2$ et Ti métallique	Pouilleau, 1997

Tableau III.4 – Conditions expérimentales appliquées à la préparation des sous-oxydes de titane  $TiO_{2-x}$  dans certaines références mentionnées dans les Tableaux III.2 et III.3.

Les valeurs d'énergie de liaison de niveau de cœur Ti2p du titane formellement attribués aux trois états de charge intermédiaires  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{2+}$  et  $Ti^+$  dans la littérature sont résumées dans le [Tableau III.5](#). On constate que les valeurs d'énergies de liaison du niveau  $Ti2p_{3/2}$  correspondant à l'état  $Ti^{3+}$  varient dans un intervalle d'énergie de 1,8 eV (de 456,2 à 458,0 eV), et celles correspondant à l'état  $Ti^{2+}$  dans un intervalle d'énergie de 2,3 eV (de 454,4 à 456,7 eV), c'est-à-dire que non seulement la dispersion en énergie de ces valeurs est plus élevée que dans le cas de l'état  $Ti^{4+}$  (1,2 eV), mais encore qu'elle augmente lorsque l'état de charge diminue de  $Ti^{3+}$  à  $Ti^{2+}$ . Notons aussi que les valeurs de  $\Delta E_{2p}$  déduites des données reportées dans le [Tableau III.5](#) varient entre 5,0 eV pour Carley *et al.* et 5,7 eV ou 5,8 eV selon les auteurs pour les deux états de charge  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{2+}$ .

Par ailleurs, peu d'auteurs notent l'existence de l'état de charge  $Ti^+$ . A notre connaissance, seuls Mayer *et al.* <sup>[May95]</sup>, Idriss *et al.* <sup>[Idr92]</sup> et Göpel *et al.* <sup>[Göp84]</sup> l'ont fait et proposé des valeurs d'énergie de liaison du niveau  $Ti2p_{3/2}$  comprises entre 454,4 et 455,4 eV (1,0 eV d'écart). Les valeurs de  $\Delta E_{2p}$  ne sont pas précisées.

$Ti^{n+}$	Ti 2p <sub>3/2</sub> (eV)	Ti 2p <sub>1/2</sub> (eV)	Références
$Ti^{3+}$	458,0	–	Mayer, 1995
	457,7 ± 0,2	463,4 ± 0,2	Siemensmeyer, 1990
	457,6	–	Idriss, 1992
	457,5	462,5	Carley, 1987
	457,5	–	Lu, 2000
	457,4	463,1	Pouilleau, 1997
	457,2	–	Moulder, 1992; Gouttebaron, 2000
	457,2	–	Wolff, 1991
	457,2	463,0	Choudhury, 1989
	457,2 ± 0,4	462,9 ± 0,4	Hofmann, 1982
	456,8	–	Göpel, 1984
456,6	–	Hashimoto, 2002 et 2004	
456,2	461,9	Boffa, 1995	
$Ti^{2+}$	456,7	–	Mayer, 1995
	456,1	–	Idriss, 1992
	456	461,7	Pouilleau, 1997
	455,8	461,5	Siemensmeyer, 1990
	455,5	461,0	Carley, 1987
	455,4	–	Wolff, 1991
	455,4	–	Göpel, 1984
	455,3	461,0	Choudhury, 1989
	455,3	–	Moulder, 1992; Gouttebaron, 2000
	455,2 ± 0,4	461,0 ± 0,4	Hofmann, 1982
	455,1	–	Lu, 2000
454,4	–	Hashimoto, 2002 et 2004 <sup>(a)</sup>	
$Ti^+$	455,4	–	Mayer, 1995
	454,9	–	Idriss, 1992 <sup>(b)</sup>
	454,4	–	Göpel, 1984

<sup>(a)</sup> Les états de charge inférieurs à  $Ti^{2+}$  ne sont pas observés d'après les auteurs.

<sup>(b)</sup>  $Ti^{n+}$  avec  $0 < n < 2$ .

Tableau III.5 – Valeurs d'énergie de liaison attribuées aux états de charge intermédiaires du titane ( $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{2+}$  et  $Ti^+$ ) dans la littérature. On notera que l'existence de  $Ti^+$  n'est mentionnée que par un très petit nombre d'auteurs.

Si l'on se réfère à la méthode généralement utilisée pour déterminer la position des niveaux d'énergie, exposée plus haut, la dispersion observée se justifie. Par ailleurs, du point de vue thermodynamique, il ne faut pas oublier que le titane peut dissoudre jusqu'à 35%at. d'oxygène sans former de nouvelles phases, et que le diagramme de phases Ti – O <sup>[Wah66]</sup> est très riche (cf. [Annexe I](#)).

En résumé, l'énergie de liaison Ti – O dépend fortement de la teneur en oxygène dans  $\text{TiO}_{2-x}$  et l'analyse XPS donne accès à une vision forcément simplifiée des états de liaison électroniques.

### III.4 - Conditions expérimentales

Dans ce chapitre nous n'étudions que trois échantillons de la série d'échantillons de titane oxydés - irradiés (noté  $\text{TiO}_x^{\text{irrad.}}$ ). La description des matériaux utilisés, la préparation de surface et les conditions d'irradiation sont détaillées dans le [Chapitre IV](#) (cf. [§ IV.4.1](#) et [§ IV.4.2](#)).

Brièvement, les expériences sont réalisées à l'IPNL (Institut de Physique Nucléaire de Lyon) dans le groupe d'ACE (Aval du Cycle Electronucléaire) en collaboration avec N. Moncoffre et N. Bérerd. Les expériences d'oxydation thermique du titane (de pureté 99,6+ %at.,  $10 \times 5 \times 1 \text{ cm}^3$ ) sont réalisées sous irradiation aux ions d'argon (multi-)chargés. Les paramètres expérimentaux fixés sont les suivants :  $T = 500^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3 \text{ heures}$ ,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour une dose totale de  $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ . Seule l'énergie du projectile (et donc son état de charge) varie,  $\text{Ar}^+$  de 2 MeV,  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV et  $\text{Ar}^{3+}$  de 9 MeV.

Toutes les expériences XPS ont été réalisées en collaboration avec P. Jégou au Laboratoire de Chimie des Surfaces et Interfaces (LCSI) de la Direction des Sciences de la Matière (DSM) du CEA-Saclay (DSM/IRAMIS/SPCSI).

Nous avons utilisé une source de rayons X monochromatique d'aluminium Al  $K_\alpha$  ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ) de puissance 180 W associée au spectromètre 'AXIS Ultra DLD' de Kratos Analytical équipé d'un analyseur en énergie hémisphérique de résolution nominale en énergie élevée (0,35 eV) dans les conditions suivantes :

- Niveau du vide :  $2 - 5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$  dans le sas d'introduction d'échantillons et  $2 - 5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$  dans la chambre d'analyse;
- Surface exposée aux rayons X : 2 - 3 mm de diamètre;
- Surface analysée :  $700 \times 300 \mu\text{m}^2$ ;
- Energie de passage (ou différence de potentiel entre les deux hémisphères de l'analyseur): 160 eV pour le spectre global et 20 eV pour les spectres de niveau de cœur de chaque espèce composante ( $\text{C}_{1s}$ ,  $\text{N}_{1s}$ ,  $\text{O}_{1s}$  et  $\text{Ti}_{2p}$ );
- Calibration du spectromètre (*i.e.*  $\phi_{\text{spectro}}$ ) : utilisation de la raie  $4f_{7/2}$  de l'or à 84,0 eV.  $\phi_{\text{spectro}} = 4,0 \pm 0,3 \text{ eV}$  selon expérience;
- Pas d'enregistrement en énergie : 0,05 eV/s;
- Angle d'émergence des photoélectrons :  $90^\circ$ .

Le décapage ionique des échantillons est réalisé par bombardement aux ions d'argon ( $\text{Ar}^+$ ), utilisant le canon à ions 'Mini beam IV' de Kratos Analytical dont les paramètres expérimentaux sont choisis comme suit :

- Pression d'introduction du gaz d'argon : 0,1 - 0,3 mPa<sup>29</sup>;
- Pression dans la chambre d'analyse en présence du plasma d'argon :  $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ ;
- Courant d'émission<sup>30</sup> : 30 mA; courant d'extraction : 90  $\mu\text{A}$ ;

---

<sup>29</sup> Si la pression du gaz d'argon est trop élevée (excédant 1 - 2 mPa), il y a phénomène de recombinaison, c'est-à-dire les ions seront neutralisés. En revanche, au-delà de  $10^{-2} \text{ mPa}$  environ, il y a altération des différents éléments constituant l'appareil.

<sup>30</sup> Le canon à ions fonctionne en mode de stabilité en courant d'extraction pour assurer un flux constant d'ions arrivant sur l'échantillon. La vitesse de décapage est donc maintenue et ne dépend pas d'autres paramètres externes comme la température et la pression du gaz d'argon.

- Tension d'accélération : 1,8 kV, pour donner un faisceau d'ions d'argon de 2 keV;
- Surface abrasée : 4 x 4 mm<sup>2</sup> (fixée);
- Surface analysée : 700 x 300 μm<sup>2</sup> (inchangée);
- L'angle d'incidence des ions d'argon : 30°, mesuré par rapport à la normale au plan de l'échantillon.

La tension d'accélération des ions d'argon (Ar<sup>+</sup>) choisie est le résultat d'un compromis entre :

- la durée d'expérience ou le rendement de décapage, qui ne doit être ni trop longue pour éviter les problèmes de ré-oxydation de l'échantillon, ni trop courte afin de pouvoir réaliser l'analyse en profondeur,
- la profondeur de la zone endommagée, approximée par le parcours projeté du projectile (R<sub>p</sub>), dont on sait qu'elle augmente avec l'énergie d'ions d'argon, et qui doit être minimisée,
- et la nécessité de réduire autant que possible les effets de pulvérisation préférentielle d'oxygène <sup>[Has02]</sup> (cf. [Figure III.5](#)).

La tension d'accélération sélectionnée est de 2 kV, et non pas de 0,5 ou de 4 kV qui ne nous ont pas paru appropriées. A cette valeur, la profondeur de la zone endommagée est de 1,9 nm (qui correspond à la valeur du R<sub>p</sub> des ions d'argon de 2 keV) et la durée de chaque expérience, par cycles d'une minute de décapage suivie de 30 minutes d'acquisition, ne dépasse pas 24 heures.

Afin de déterminer le plus précisément possible la vitesse de décapage pour le système étudié TiO<sub>x</sub>/Ti, un échantillon témoin de TiO<sub>2</sub>, compact et stœchiométrique, de 21,3 ± 0,1 nm d'épaisseur, caractérisé au préalable par XPS et Ellipsométrie Spectroscopique, a été choisi. Ce témoin, fourni par Saint-Gobain, a été préparé par la méthode de déposition 'Radio-Frequency Magnetron Reactive Sputtering' sur un wafer de silicium commercial, Si(100).

En dépit des précautions prises, nous sommes bien conscients du fait que nous commettons une erreur sur l'épaisseur des oxydes formés sur le titane sous irradiation à l'argon dans le domaine du MeV, dit 'oxydé - irradié', dans la mesure où la stœchiométrie des oxydes de titane formés sous irradiation s'éloigne sensiblement de celle du témoin TiO<sub>2</sub> de référence<sup>31</sup>. Les limites de la méthode sont ici atteintes.

Afin de calculer les concentrations atomiques relatives de différentes espèces chimiques en surface ainsi qu'en profondeur, l'approximation de Scofield a été utilisée. Elle consiste à considérer que la densité atomique d'un élément de la surface est proportionnelle au rapport de l'intensité du pic sur la section efficace de photo-ionisation σ<sub>i</sub> de l'élément concerné. Les valeurs de σ<sub>i</sub> (ou facteur de sensibilité atomique) utilisées au cours de ce travail sont données par Wagner *et al.* <sup>[Wag81]</sup> (C<sub>1s</sub> = 0,25, O<sub>1s</sub> = 0,66, Ti<sub>2p1/2</sub> = 0,6 and Ti<sub>2p3/2</sub> = 1,2; relatif à F<sub>1s</sub> = 1,00).

La concentration atomique relative (C<sup>rel.</sup>, en %at.) est donc calculée de manière suivante <sup>[Lef08]</sup> :

$$C_i^{rel.} = \frac{\frac{A_i}{\sigma_i}}{\sum_i \left( \frac{A_i}{\sigma_i} \right)} \quad (\text{Equation III.3})$$

où A<sub>i</sub> est l'aire sous un pic qui remplace l'intensité du pic dans les calculs.

Les spectres globaux du titane métallique poli miroir et d'un échantillon de titane oxydé - irradié aux ions Ar<sup>3+</sup> de 9 MeV avant décapage sont présentés sur la [Figure III.8](#). Les espèces chimiques détectées sont titane, oxygène, azote et carbone (les traces de calcium dues au rinçage sont complètement négligées dans ce travail). Pendant les cycles de décapage d'argon - analyse XPS, le carbone est identifié pour ~ 5 %at. dû à l'adsorption immédiate des molécules carbonates résiduelles dans la chambre d'analyse. Il ne sera pas non plus considéré dorénavant.

<sup>31</sup> Il ne nous a pas été possible de nous procurer d'échantillons de sous-oxydes de titane de composition strictement contrôlée, par exemple TiO ou Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

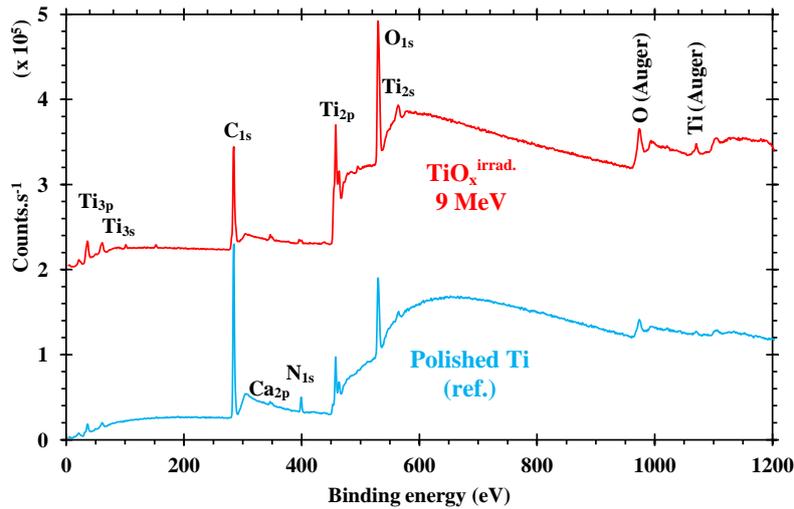


Figure III.8 – Spectre global de l'échantillon de titane massif, polycristallin, recuit (Goodfellow, > 99,6% pur) et poli miroir (en bas) et de titane oxydé - irradié sous flux d'Ar<sup>3+</sup> de 9 MeV (en haut, l'axe des ordonnées est décalé de + 2 10<sup>5</sup> coups par seconde). Les spectres globaux des autres échantillons de titane oxydés - irradiés sont similaires. Rappel sur les conditions d'oxydation - irradiation : T = 500 ± 5°C, P<sub>air sec</sub> = 5 ± 2 10<sup>-3</sup> Pa, t = 3 heures,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10}$  ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>, expériences réalisées à l'IPNL.

### III.5 - Déconvolution & interprétation des spectres de titane oxydé - irradié

Les résultats expérimentaux de ce chapitre commenceront par la présentation des spectres de haute résolution du niveau de cœur des photoélectrons O1s et Ti2p de tous les échantillons pendant le processus de décapage aux ions d'argon de 2 keV. Ces spectres montrent clairement deux types de croissance d'oxyde(s) mince(s) de titane (III.5.1). L'interface oxyde/substrat sera définie selon la nature de croissance d'oxydes (III.5.2). Ensuite, dans la section III.5.3, la vitesse de décapage sera déterminée grâce à notre propre échantillon témoin de TiO<sub>2</sub> (décrit dans la partie III.4). A l'issue de cette étape, l'épaisseur de tous les échantillons de titane oxydés - irradiés (TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup>) peut être alors calculée (III.5.4). La sous-stœchiométrie remarquable dans tous les échantillons de TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup> sera le sujet de la section III.5.5. La dernière section discutera brièvement de la dépendance de l'épaisseur d'oxyde de titane à l'égard de l'énergie d'irradiation à l'argon. On notera que les trois échantillons de titane oxydés - irradiés aux ions d'argon de 2, 4 et 9 MeV seront abrégés comme 'TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup> 2 MeV', 'TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup> 4 MeV' et 'TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup> 9 MeV', respectivement.

#### III.5.1 - Détermination de la nature des oxydes de titane formés sous irradiation

La Figure III.9 montre les spectres de haute résolution de niveau de cœur des photoélectrons Ti2p de nos deux échantillons témoins de TiO<sub>2</sub>/c-Si (Figure III.9a) et de titane pur, massif, poli miroir (Figure III.9b), ainsi que ceux de trois échantillons oxydés - irradiés, soit 'TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup> 2 MeV' (Figure III.9c), 'TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup> 4 MeV' (Figure III.9d) et 'TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup> 9 MeV' (Figure III.9e).

Notons tout d'abord que les états de charge intermédiaires Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>2+</sup> et Ti<sup>+</sup> mentionnés dans les paragraphes ci-dessous sont formellement attribués aux sous-oxydes de titane (de stœchiométrie Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO et Ti<sub>2</sub>O respectivement) et non à des composés de type carbure et/ou nitrure de titane, sachant que les concentrations correspondantes en C1s et/ou en N1s restent très faibles pendant toute la durée du décapage inique, et sont donc négligeables.

### III.5.1.a - Décomposition des spectres

Tous ces spectres sont décomposés en pics élémentaires puis analysés. Les résultats de la décomposition des spectres obtenus pendant le décapage ionique appliqué aux trois échantillons de  $\text{TiO}_x^{\text{irrad.}}$  et aux deux échantillons témoins sont résumés dans le [Tableau III.6](#).

Par convention, l'écart d'énergie de liaison entre les niveaux de cœur  $\text{Ti}2p_{3/2}$  et  $\text{Ti}2p_{1/2}$  ( $\Delta E_{2p}$ ), est fixé à 6,1 eV pour l'état métallique ( $\text{Ti}^\circ$ ), et à 5,7 eV pour les états  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{2+}$ . Ces deux valeurs fixes de  $\Delta E_{2p}$  sont cohérentes avec celles utilisées dans les références mentionnées dans les [Tableaux III.2](#), [III.3](#) et [III.5](#). Par ailleurs, sachant qu'il n'existe pas, à notre connaissance, de valeur connue pour  $\Delta E_{2p}$  dans l'état  $\text{Ti}^+$  dans la littérature, (cf. [§ III.3.4](#) et [Tableau III.5](#) [[Göp84](#), [Idr92](#), [May95](#)]), nous avons donc choisi, sans justification particulière,  $\Delta E_{2p} = 5,9$  eV pour l'état  $\text{Ti}^+$ .

Les valeurs minimales, maximales et moyennées des énergies de liaison de niveau de cœur  $\text{Ti}2p_{3/2}$  pour tous les états de charge (depuis  $\text{Ti}^{4+}$  jusqu'à  $\text{Ti}^\circ$ ) et celles correspondant aux trois composantes du niveau de cœur O1s sont reportées dans ce tableau. Les valeurs obtenues pour l'énergie de liaison du niveau C1s avant le décapage ionique de nos cinq échantillons sont aussi indiquées afin de montrer le bon accord avec les données de la littérature. En effet, de nombreux auteurs corrigent leurs spectres XPS bruts par rapport au niveau C1s [[Hof82](#), [Car87](#), [Cho89](#), [Sie90](#), [Wol91](#), [McC99](#), [Has04](#)], pris exactement à 285,0 eV, tandis que nos spectres bruts sont corrigés par rapport au niveau  $\text{Au}4f_{7/2}$  (pris exactement à 84,0 eV), et que les valeurs d'énergie de liaison alors obtenues pour le niveau C1s se situent directement à 285,1 ou 285,3 eV. Notons que la précision de l'ensemble des valeurs reportées dans le [Tableau III.6](#) est de  $\pm 0,2$  eV ou plus faible.

**L'énergie de liaison de l'état  $\text{Ti}^{4+}$  à  $459,0 \pm 0,1$  eV (en gras et vert)**, obtenue avant le décapage aux ions  $\text{Ar}^+$  de 2 keV de l'échantillon témoin de  $\text{TiO}_2/\text{c-Si}$ , est considérée comme la référence pour  $\text{TiO}_2$ .

**L'énergie de liaison de l'état  $\text{Ti}^\circ$  à  $453,4 \pm 0,1$  eV (en gras et rouge)** a été obtenue après 10 minutes d'abrasion de l'échantillon témoin de titane substrat poli afin d'enlever toutes les impuretés de surface et/ou les couches (gravement) endommagées par le polissage mécanique. Nous admettons cette valeur comme l'énergie de liaison de référence de l'état  $\text{Ti}^\circ$ , valable pour tous nos échantillons de titane métallique fournis par Goodfellow (99,6+ %at. de pureté), qu'ils soient polis ou oxydés - irradiés. Par rapport aux données de la littérature (cf. [Tableau III.2](#)), notre valeur ne se compare bien qu'avec celle obtenue par Hofmann et Sanz ( $453,6 \pm 0,2$  eV [[Hof82](#)]) ou encore celle obtenue par Briggs et Seah ( $453,7$  eV [[Bri90](#)]), les autres valeurs de la littérature étant plus élevées, comprises entre  $453,8$  eV [[Wag79](#)] et  $454,4 \pm 0,2$  eV [[Pou97](#)]. La diversité des valeurs d'énergie de liaison de l'état métallique  $\text{Ti}^\circ$  dans le [Tableau III.2](#) est très probablement due à l'origine, la composition chimique, la préparation de surface des échantillons et/ou à l'appareil XPS utilisé [[Has04](#)].

**Justification de la présence de l'état de charge intermédiaire  $\text{Ti}^+$**  : Dans les trois échantillons oxydés - irradiés ( $\text{TiO}_x^{\text{irrad.}}$ ) la présence indiscutable d'un pic, par décomposition de leurs spectres bruts, vers 454,0 - 454,3 eV pourrait être en principe attribuée à l'état  $\text{Ti}^\circ$  si l'on se référait aux données de la littérature (cf. [Tableau III.2](#)). Cependant lorsque le décapage ionique se prolonge, même bien au-delà de l'interface  $\text{TiO}_x^{\text{irrad.}}/\text{Ti}$ , le pic temporairement attribué à «  $\text{Ti}^\circ$  » se déplace continuellement, par pas de 0,1 eV voire plus faible, jusqu'à 453,4 - 453,7 eV avec le temps de décapage puis se stabilise. Il ne s'agit pas ici du déplacement vers les énergies de liaison plus grandes des états oxydés dû à l'effet de décapage ionique, observé dans les oxydes comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgO}$  mais pas dans  $\text{TiO}_2$ , d'après Hashimoto *et al.* [[Has04](#)]. Ce déplacement du pic est constaté dans le cas du ' $\text{TiO}_x^{\text{irrad.}}$  9 MeV' ([Figure III.9e](#)) et plus clairement dans le cas du ' $\text{TiO}_x^{\text{irrad.}}$  4 MeV' ([Figure III.9d](#)). Ce déplacement vers des valeurs d'énergie plus faibles, et ce jusqu'à la valeur d'énergie de liaison de référence de l'état  $\text{Ti}^\circ$  à  $453,4 \pm 0,1$  eV nous suggère la présence d'un autre état de charge intermédiaire du titane, en plus de  $\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{2+}$ . Nous pouvons formellement l'attribuer à  $\text{Ti}^+$  dont

l'énergie de liaison typique est de 454,0 - 454,3 eV,  $\pm 0,4$  eV<sup>32</sup>. L'hypothèse de la présence de l'état  $Ti^+$  est renforcée si l'on reconsidère la décomposition des spectres bruts de l'échantillon témoin de  $TiO_2/c-Si$ , dans lesquels tous les états  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $Ti^+$  et  $Ti^\circ$  sont présents sur les spectres à '19 min' et '21 min' (Figure III.9a). Quelques auteurs ont aussi reporté la présence de l'état  $Ti^+$  (cf. Tableaux III.5).

En l'absence de sous-oxydes étalons de référence, les valeurs d'énergie de liaison dans les états de charge intermédiaire  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{2+}$  utilisées pour la décomposition des spectres de l'échantillon témoin de  $TiO_2/c-Si$  et des trois échantillons  $TiO_x^{irrad.}$  sont choisies à partir des valeurs reportées dans le Tableaux III.5.

### III.5.1.b - Cas de l'échantillon témoin $TiO_2/c-Si$

Avant décapage ionique (voir le spectre noté '0 min' sur la Figure III.9), et donc sur les six premiers nanomètres de profondeur (cf. § III.2.2), seul l'état de charge  $Ti^{4+}$  est observé sur l'échantillon témoin de  $TiO_2/c-Si$ . Lorsque le décapage ionique démarre ( $Ar^+$  de 2 keV), les états de charge  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{2+}$  apparaissent simultanément juste après une minute de décapage. L'état de charge  $Ti^+$  apparaît même après 4 minutes de décapage puis l'état métallique  $Ti^\circ$  après 17 minutes (le spectre noté '17 min' n'est pas montré sur la Figure III.9a). L'apparition de ces états réduits est certainement due à la pulvérisation préférentielle d'oxygène (cf. § III.2.4 et Figure III.4).

Notons enfin (Figure III.9a) que le pic  $Ti2p_{3/2}$  attribué au titane métallique ( $Ti^\circ$ ) à  $453,6 \pm 0,1$  eV pourrait aussi être attribué à  $Ti2p_{3/2}$  dans les composés de type  $Ti_xSi_y$  formés par sputtering<sup>33</sup> (par exemple  $TiSi_2$  [Rah91] à 454 eV [McC04]), mais que la distinction entre les deux pics est difficile car leur déplacement chimique est minime.

Au-delà de l'interface  $TiO_2/c-Si$ , c'est-à-dire à partir de 23 minutes de décapage, le signal de  $Ti2p$  devient négligeable devant celui de  $Si2p$ . Néanmoins il est encore détectable jusqu'à 36 minutes de décapage. Le phénomène de pénétration du titane dans le substrat de silicium (ou l'effet de mélange chimique) est également noté dans les études de McCurdy *et al.* [McC04] et d'Ariza *et al.* [Ari03].

La Figure III.10 présente les spectres XPS des niveaux de cœur O1s de l'échantillon témoin de  $TiO_2/c-Si$ , les spectres globaux sur la Figure III.10a et une vue zoomée dans la région d'interface dans la Figure III.10b. Le pic O – Métal 1 à  $530,6 \pm 0,2$  eV est attribué à O – Ti dans  $TiO_2$  stœchiométrique ou de stœchiométrie voisine en bon accord avec la littérature [Hof82, Sie90, McC98, Gou00]. Le pic O – Métal 2 à  $531,7 \pm 0,2$  eV est attribué soit à un environnement de type Ti – O – Si (reporté à 531,8 - 532,0 eV [McC04]) soit à O – Ti dans  $TiO_{x<2}$  (reporté à 531,4 - 531,5 eV [Kuz92] ou  $\sim 531,0$  eV [McC04]). Un troisième pic à  $533,1 \pm 0,2$  eV est attribué à la composante O – H dans  $Ti(OH)_x$  et/ou dans  $H_2O$  adsorbé. Selon McCurdy *et al.*, ce pic correspondrait à la liaison O – Si dans  $SiO_{x<2}$  (à 532,8 eV) ou dans  $SiO_2$  (533,3 eV), en présence d'un pic intense [McC04]. Cependant dans notre cas la concentration relative de ce troisième pic, qui reste quasi-constante et faible ( $\sim 10\%$ at. maximum) pendant les dix-huit premières minutes, diminue légèrement à travers l'interface jusqu'à 5%at., puis se stabilise (Figure III.10c). Cela signifie qu'environ la moitié des liaisons O – H provient de  $Ti(OH)_x$ , que l'autre moitié provient de  $H_2O$  adsorbé) et que la contribution O – Si, si elle existe, reste très faible.

<sup>32</sup> L'écart-type de l'état  $Ti^+$  ( $\pm 0,4$  eV) est plus fort que celui des autres états du titane ( $\pm 0,1$  ou  $\pm 0,2$  eV) car il y a toute la valeur d'énergie de liaison possible depuis l'état  $Ti^+$  descendant à l'état  $Ti^\circ$ . Cette observation expérimentale est probablement liée à la dissolution d'oxygène dans le substrat métallique de titane.

<sup>33</sup> McCurdy *et al.* ont reporté en revanche que le dépôt de  $TiO_2$  de très faible épaisseur ( $\sim 50$  Å) ne donnait pas d'indication sur la formation de  $Ti_xSi_y$  [McC04].

### III.5.1.c - Effets de l'irradiation aux ions $Ar^{n+}$ dans le domaine du MeV et du décapage aux ions $Ar^+$ de 2 keV

Pour les trois échantillons de titane oxydés - irradiés aux ions d'argon de 2, 4 et 9 MeV, les résultats essentiels issus de la décomposition sont les suivants :

- Cinq états de charge,  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $Ti^+$  et  $Ti^0$  sont détectés avant même le début du décapage ionique sur les échantillons oxydés - irradiés aux ions d'argon de 4 et 9 MeV (Figures III.9d et III.9e), alors que seul l'état de charge  $Ti^{4+}$  est observé sur le  $TiO_2/c$ -Si témoin;
- Bien que ces mêmes cinq états de charge ne soient pas directement détectables dans le cas de l'échantillon ' $TiO_x^{irrad.}$  2 MeV' (Figure III.9c), l'analyse les révèle immédiatement;
- Les différentes valeurs d'énergie de liaison des états  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{2+}$  varient très peu d'un échantillon à un autre lorsque l'énergie d'irradiation varie entre 2 et 9 MeV;
- Les valeurs d'énergie de liaison des états  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{2+}$  varient peu au cours de décapage ionique, de part et d'autre de leur valeur moyenne respective indiquées dans le [Tableau III.6](#);
- Elles sont en bon accord avec les données de la littérature (cf. [Tableaux III.3](#) et [III.5](#));
- Elles sont aussi en très bon accord avec les valeurs d'énergie de liaison correspondantes obtenues pour l'échantillon témoin  $TiO_2/c$ -Si.

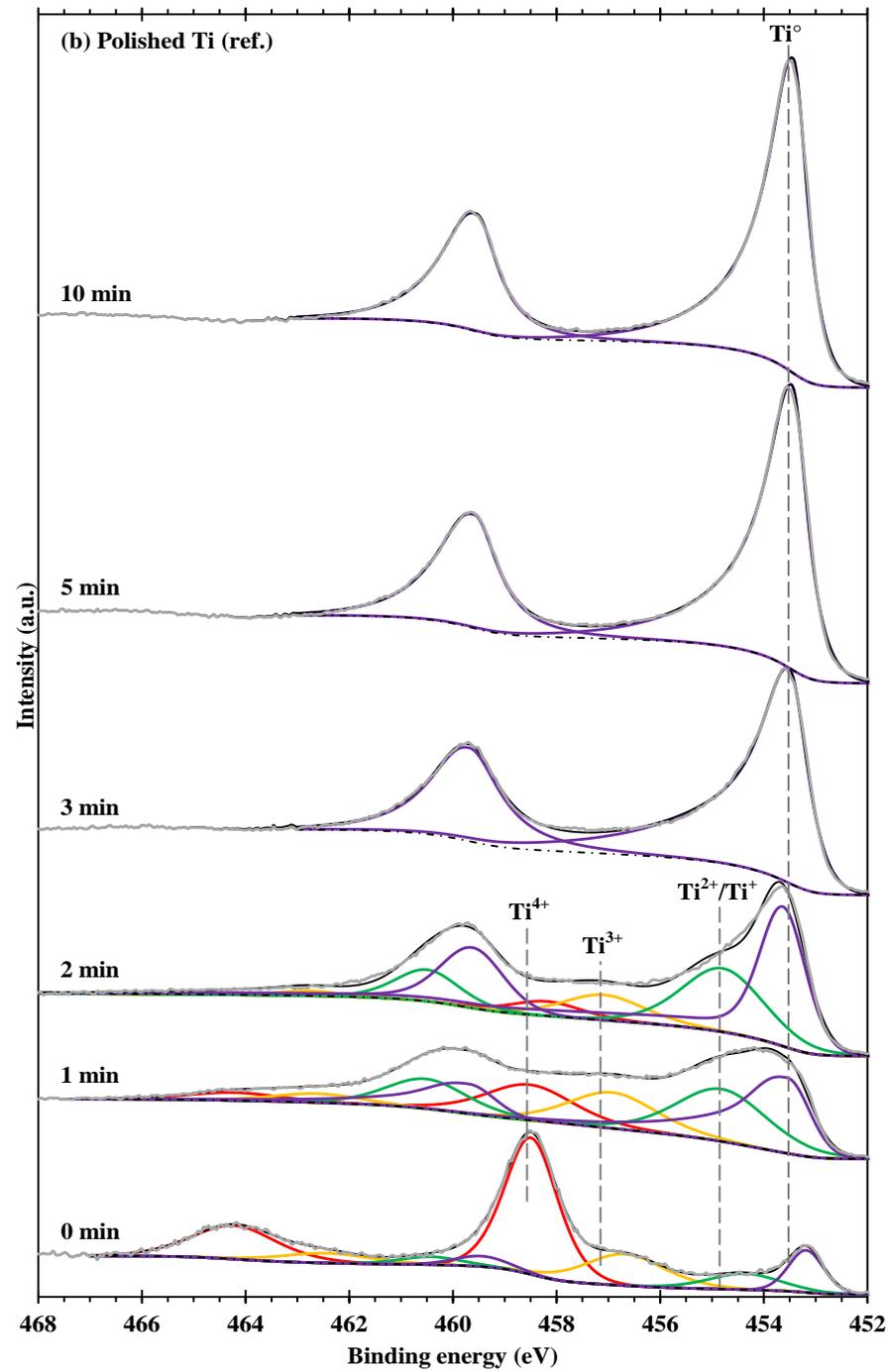
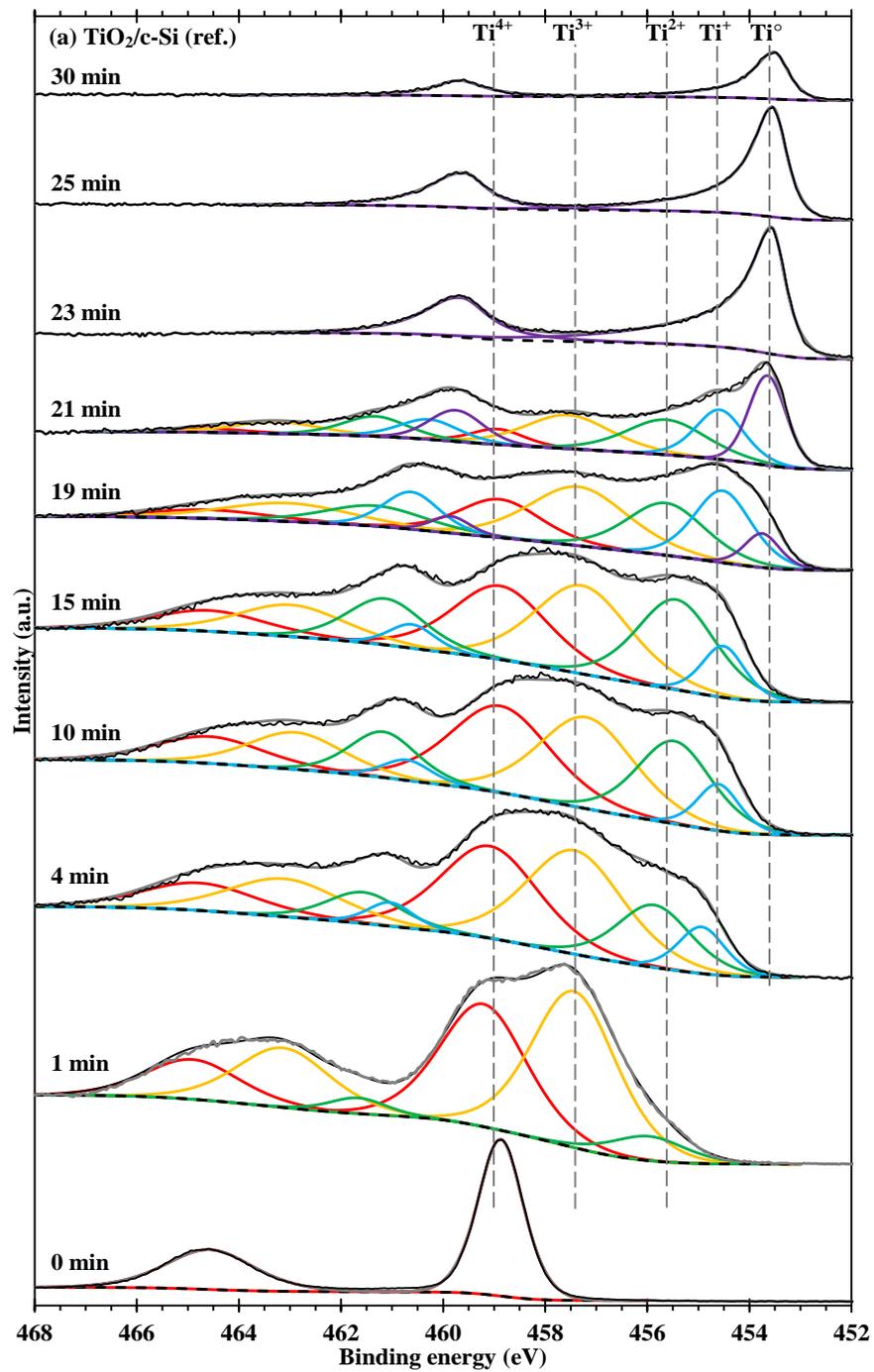
Dès lors que la couche d'oxyde formée sur les trois échantillons  $TiO_x^{irrad.}$  contient déjà des cations titane dans des états de charge intermédiaire et donc des sous-oxydes avant décapage, la distinction entre l'effet de la pulvérisation préférentielle d'oxygène dû aux ions d'argon de 2 keV et celui propre à l'irradiation aux ions d'argon multichargés de 2, 4 ou 9 MeV n'est pas possible pendant le décapage, si l'on ne fait qu'analyser qualitativement les spectres. L'analyse quantitative de ces spectres sera présentée plus loin (Figure III.12) et discutée dans la section III.5.5.

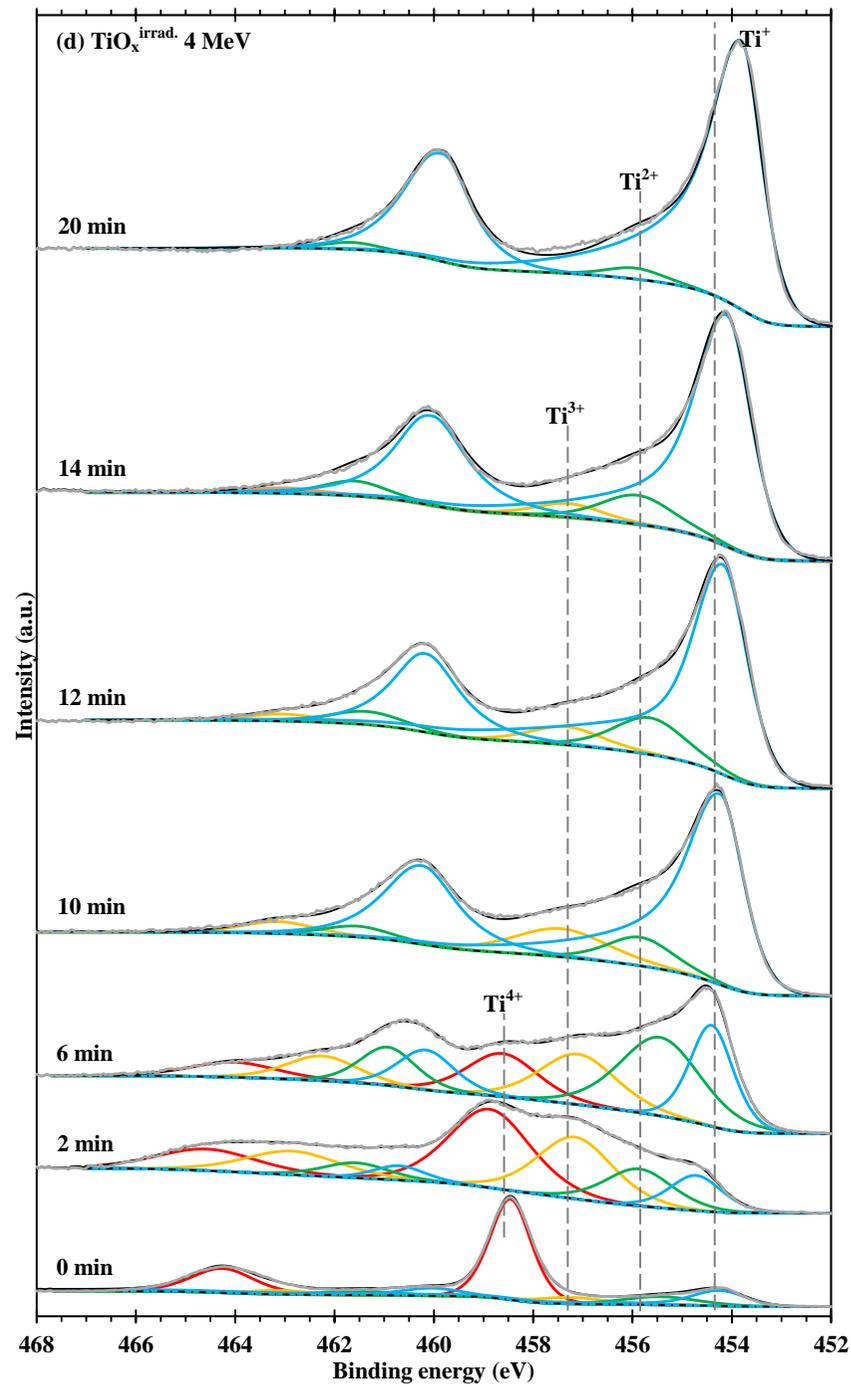
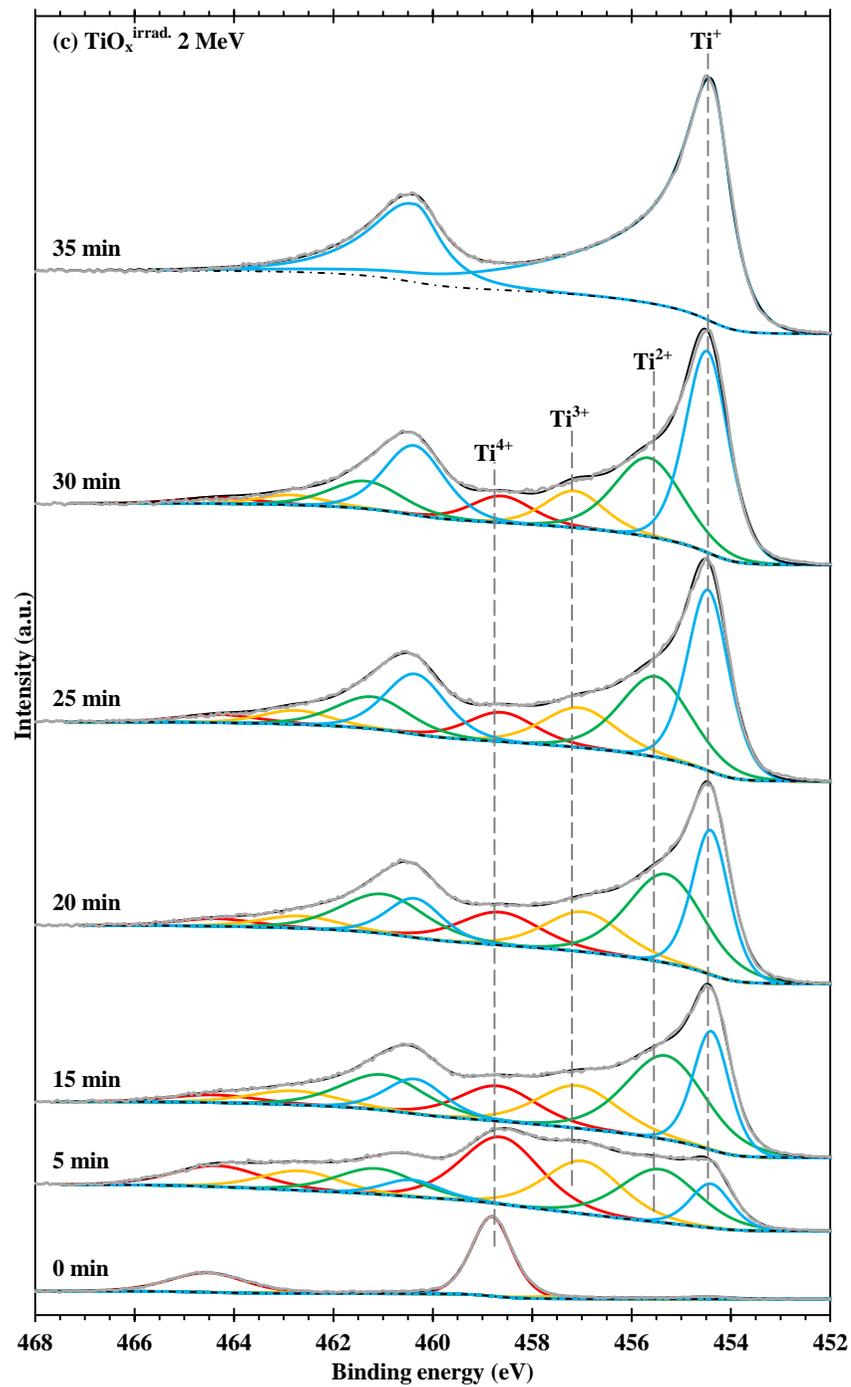
Nous devons noter ici que l'échantillon témoin non irradié, oxydé dans les mêmes conditions que ceux référencés  $TiO_x^{irrad.}$ , n'a pas pu être analysé par XPS. Nous verrons au [Chapitre IV](#) que l'analyse SE suggère aussi la présence de sous-oxydes dans cet échantillon, ce qui n'est pas totalement inattendu sachant que l'on s'intéresse ici aux premiers stades de la croissance d'un oxyde de titane à relativement basse température (500°C), sous pression réduite d'oxygène ( $5 \cdot 10^{-3}$  Pa d'air sec). Nous avons également vu au [Chapitre II](#) que l'oxydation thermique du titane conduit en règle générale à la formation du  $TiO_2$  (rutile), ce que montre bien l'étude XPS de Carley *et al.* <sup>[Car87]</sup> réalisée à 477°C sous oxygène jusqu'à plus de 64000 L<sup>34</sup> (seul  $Ti^{4+}$  est détecté).

A ce point nous serions tentés d'écrire que la présence de sous-oxydes dans la couche d'oxyde de titane formée sous irradiation à l'argon dans le domaine du MeV suggère un mécanisme de croissance d'oxyde différent de celui opérant sous seule oxydation thermique, ce que l'absence de données relatives au témoin non irradié ne nous permet pas. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

---

<sup>34</sup> 1 L =  $10^{-6}$  torr.s =  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Pa.s





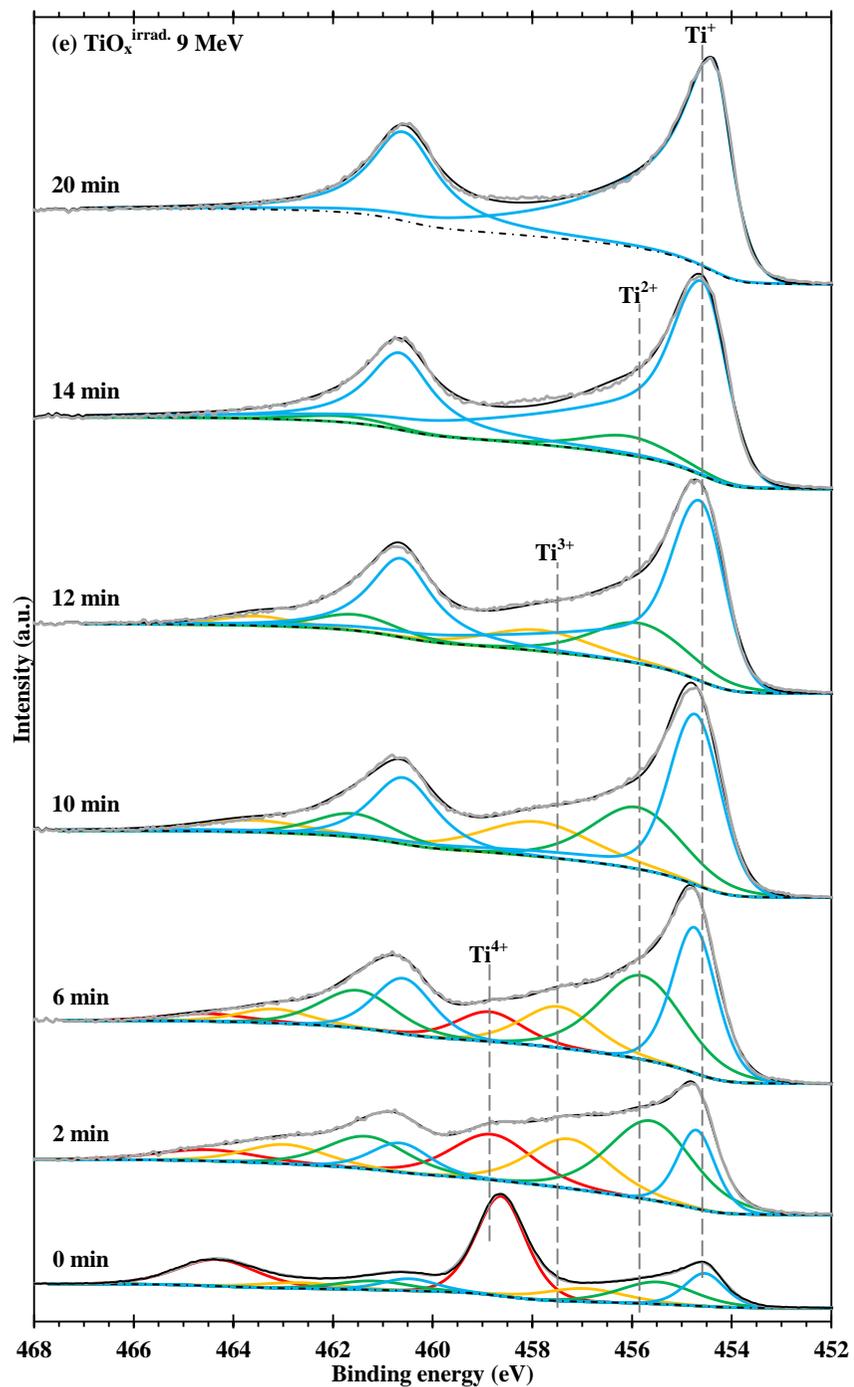
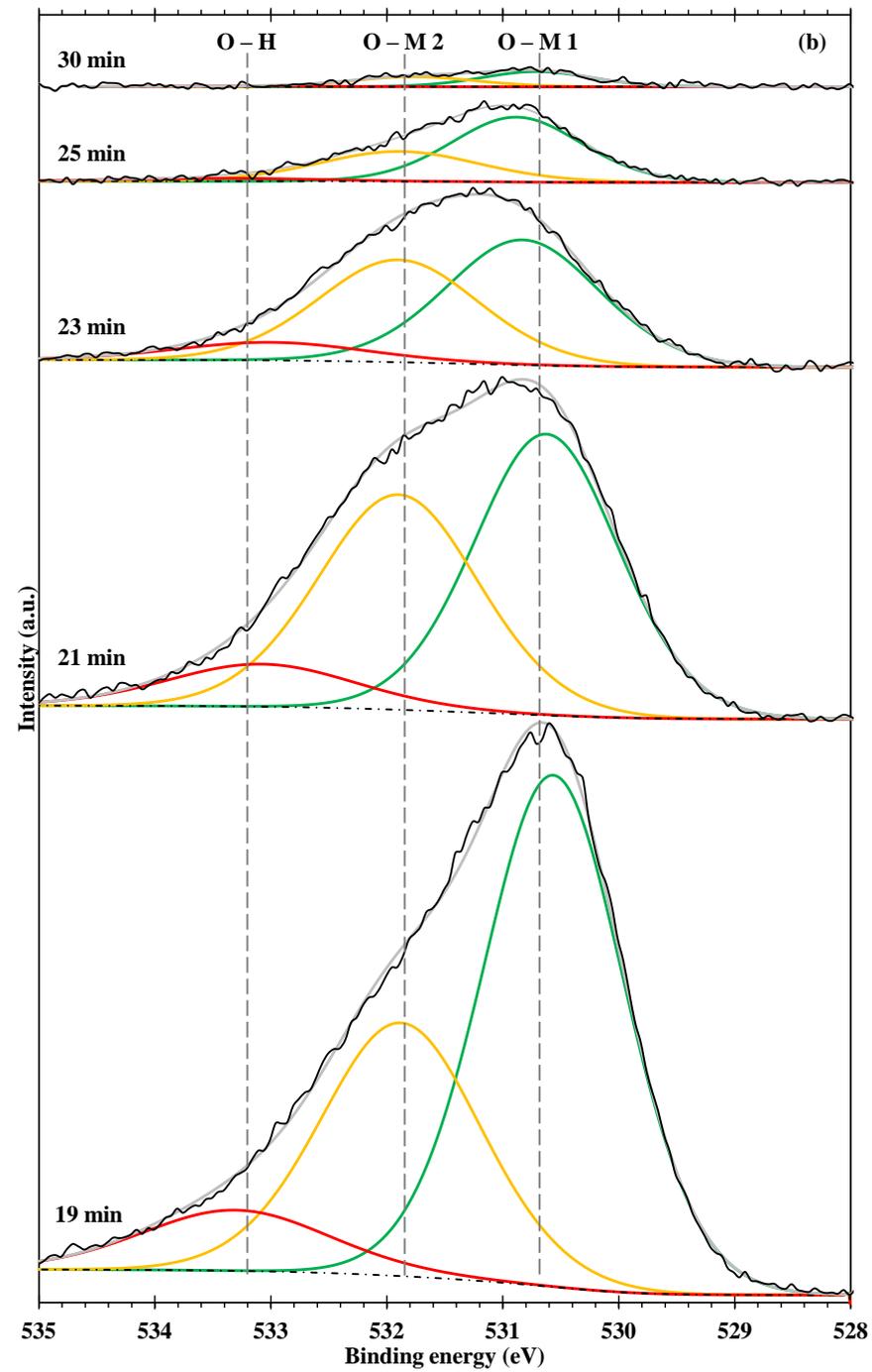
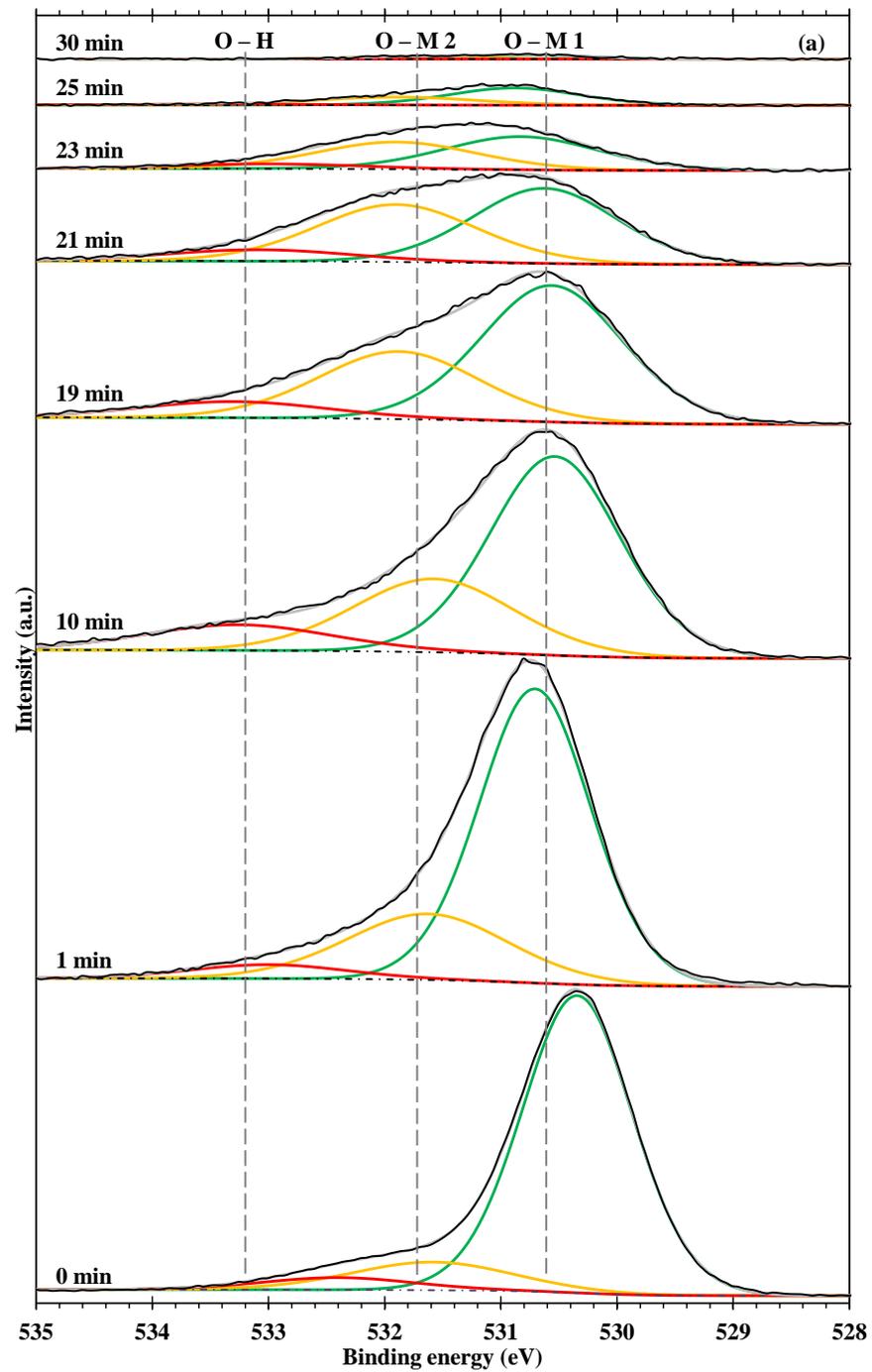


Figure III.9 – Spectres XPS des niveaux de cœur des photoélectrons Ti2p, en fonction de la durée de décapage ionique aux ions d'argon de 2 keV, de nos deux propres échantillons témoins de (a) 21 nm de TiO<sub>2</sub>/c-Si, (b) titane pur, massif, poli miroir, ainsi que ceux de trois échantillons de titane oxydés - irradiés aux ions d'argon de (c) 2 MeV, (d) 4 MeV et (e) 9 MeV. Rappel des conditions d'oxydation - irradiation : T = 500 ± 5°C, P<sub>air sec</sub> = 5 ± 2 10<sup>-3</sup> Pa, t = 3 heures, φ ≈ 3 10<sup>10</sup> ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, Φ ~ 5 10<sup>14</sup> ions.cm<sup>-2</sup>, expériences réalisées à l'IPNL. Tous les spectres sont corrigés par rapport à la raie 4f<sub>7/2</sub> de l'or (84,0 eV). La position des pics varie dans l'intervalle de ± 0,2 eV par rapport à la position moyenne. Les droites verticales (traits pointillés) désignent seulement la raie Ti2p<sub>3/2</sub> de chaque état électronique de titane (Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>2+</sup>, Ti<sup>+</sup> et Ti<sup>0</sup>).

Unité : eV		TiO <sub>2</sub> /c-Si (ref.)	TiO <sub>x</sub> <sup>irrad.</sup> 2 MeV	TiO <sub>x</sub> <sup>irrad.</sup> 4 MeV	TiO <sub>x</sub> <sup>irrad.</sup> 9 MeV	Ti substrat (ref.)
Ti <sup>4+</sup> 2p <sub>3/2</sub>	Min - Max	458,9 - 459,2	458,6 - 458,8	458,7 - 459,1	458,7 - 459,0	-
	Moyenne	<b>459,0 ± 0,1</b>	458,7 ± 0,1	458,8 ± 0,1	458,9 ± 0,1	-
	ΔE <sub>2p</sub>	5,7 (fixé)				-
Ti <sup>3+</sup> 2p <sub>3/2</sub>	Min - Max	457,2 - 457,6	456,9 - 457,8	457,1 - 457,7	457,1 - 458,0	-
	Moyenne	457,4 ± 0,1	457,1 ± 0,2	457,3 ± 0,2	457,5 ± 0,3	-
	ΔE <sub>2p</sub>	5,7 (fixé)				-
Ti <sup>2+</sup> 2p <sub>3/2</sub>	Min - Max	455,4 - 456,0	455,3 - 456,2	455,5 - 456,2	455,5 - 456,2	-
	Moyenne	455,6 ± 0,2	455,5 ± 0,2	455,8 ± 0,2	455,8 ± 0,2	-
	ΔE <sub>2p</sub>	5,7 (fixé)				-
Ti <sup>+</sup> 2p <sub>3/2</sub>	Min - Max	454,4 - 455,0	454,0 - 454,5	453,5 - 454,7	453,7 - 454,9	-
	Moyenne	454,6 ± 0,1	454,2 ± 0,2	454,0 ± 0,4	454,3 ± 0,4	-
	ΔE <sub>2p</sub>	5,9 (fixé)				-
Ti <sup>0</sup> 2p <sub>3/2</sub>	Min - Max	453,5 - 453,9	453,6 - 454,0	453,2 - 453,5	453,3 - 453,7	453,2 - 453,6
	Moyenne	453,6 ± 0,1	453,7 ± 0,1	453,4 ± 0,1	453,5 ± 0,1	<b>453,4 ± 0,1</b>
	ΔE <sub>2p</sub>	6,1 (fixé)				-
<b>C 1s (avant décapage)</b>		285,1	285,3	285,3	285,3	285,1
<b>O – Ti 1</b>	FWHM	≤ 1,7	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5
	Min - Max	530,3 - 530,9	530,0 - 530,4	530,1 - 530,5	530,3 - 530,8	529,9 - 530,4
	Moyenne	530,6 ± 0,1	530,3 ± 0,1	530,3 ± 0,1	530,6 ± 0,1	530,2 ± 0,1
<b>O – Ti 2</b>	FWHM	≤ 1,7	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,0
	Min - Max	531,5 - 531,9	531,0 - 531,4	531,2 - 531,5	531,5 - 531,9	531,0 - 531,3
	Moyenne	531,7 ± 0,1	531,3 ± 0,1	531,3 ± 0,1	531,8 ± 0,1	531,2 ± 0,1
<b>O – H</b>	FWHM	≤ 2,0	≤ 1,8	≤ 1,8 (≤ 1,6)	≤ 1,6	≤ 1,8
	Min - Max	532,6 - 533,4	532,2 - 533,4	532,5 - 532,9	532,7 - 533,7	532,3 - 532,7
	Moyenne	533,1 ± 0,2	533,0 ± 0,2	532,8 ± 0,1	533,4 ± 0,2	532,5 ± 0,1

Tableau III.6 – Valeurs minima, maxima et moyennées de l'énergie de liaison et celles pour ΔE<sub>2p</sub> de tous les états de charge du titane, obtenus au cours du décapage ionique appliqué aux trois échantillons de titane oxydés - irradiés aux ions d'argon de 2, 4 et 9 MeV et aux deux échantillons témoins. La précision des valeurs indiquées est de ± 0,2 eV ou plus faible. De même, les valeurs d'énergie de liaison XPS du niveau C1s (avant décapage ionique) et des différentes composantes du niveau O1s (pendant le décapage ionique) sont aussi résumées dans le tableau. Toutes les valeurs d'énergie de liaison sont corrigées par rapport à la raie 4f<sub>7/2</sub> de l'or (84,0 eV).



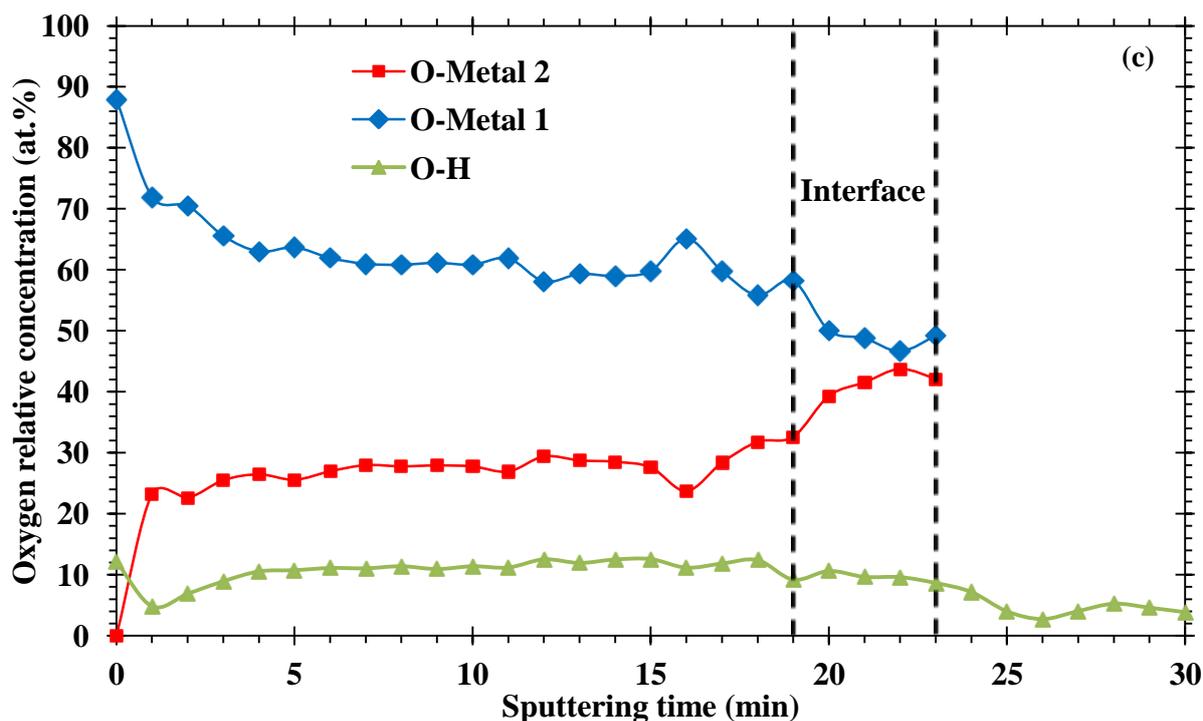


Figure III.10 – (a et b) Spectres XPS de haute résolution du niveau de cœur des photoélectrons O1s dans l'échantillon témoin de TiO<sub>2</sub>/c-Si. (a) Evolution des spectres en fonction de la durée de décapage, depuis le début (0 min) jusqu'à la quasi-extinction du signal d'oxygène après environ 30 minutes. (b) Zoom sur les spectres obtenus entre 19 et 30 min. Le pic O – Métal 1 à 530,6 ± 0,2 eV est attribué à la liaison O – Ti dans l'oxyde « TiO<sub>2</sub> » de référence; le pic O – Métal 2 à 531,7 ± 0,2 eV est attribué soit à Ti – O – Si reporté à 531,8 - 532,0 eV [McC04], soit à O – Ti dans les sous-oxydes TiO<sub>2-x</sub> reporté à 531,4 - 531,5 eV [Kuz92]. (c) Profils de concentrations relatives atomiques aux espèces oxygénées dans l'échantillon témoin de TiO<sub>2</sub>/c-Si. Les profils d'O – Métal 1 et d'O – Métal 2 dans le cadre au sein de la figure ne sont plus significatifs car le signal XPS d'O1s devient très faible au-delà de l'interface (négligeable devant celui de Si2p).

### III.5.2 - Détermination de l'interface oxyde/substrat (c-Si, Ti)

Nous avons rencontré deux types d'interface oxyde de titane/substrat au cours de cette étude. Ainsi sont représentés sur la Figure III.11 les profils de concentration relative en oxygène atomique, en titane atomique ainsi que le rapport des concentrations oxygène sur titane (calculé sur toute la durée du décapage aux ions Ar<sup>+</sup> de 2 keV) pour l'échantillon témoin TiO<sub>2</sub>/c-Si et l'échantillon 'TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup> 4 MeV'. Dans le cas de l'échantillon témoin, le profil de concentration du silicium est également montré.

Rappelons ici que (sauf indication contraire) l'analyse s'effectue par cycles composés d'une minute de décapage ionique suivie de 30 minutes d'acquisition de spectres XPS.

Pour l'échantillon témoin de TiO<sub>2</sub>/c-Si (Figure III.11a), les profils de concentration du titane et de l'oxygène sont stables jusqu'à 17 minutes de décapage avant de décroître jusqu'à la limite de détection du spectromètre XPS utilisé (2 - 3%at.). Nous observons aussi que le profil du silicium, suivi en plus de celui du titane et de l'oxygène, démarre de zéro à partir de 17 minutes de décapage, ce qui signifie que l'interface TiO<sub>2</sub>/Si approche. Quant au rapport O/Ti, il reste stable dans l'intervalle de 1,7

- 1,9 jusqu'à 21 minutes de décapage, puis augmente jusqu'à 2,3<sup>35</sup> avant de décroître rapidement entre 22 et 26 minutes. Notons aussi que le rapport O/Ti diminue à une vitesse comparable à celle de la montée du signal de silicium, ce qui nous permet de déterminer la région d'interface TiO<sub>2</sub>/Si. Par la méthode des tangentes, l'interface est considérée comme atteinte après 20 - 22 minutes de décapage.

Pour l'échantillon 'TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup> 4 MeV' (Figure III.11b), toutes les courbes peuvent être subdivisées en trois domaines. Dans le domaine 1, correspondant aux quinze premières minutes de décapage, nous voyons que le rapport O/Ti n'atteint la valeur 2,0 que pour une minute de décapage. Puis, il diminue rapidement avant de se stabiliser pendant les vingt minutes suivantes, qui constituent le domaine 2<sup>36</sup>. Dans ce domaine, on remarque que les concentrations relatives en oxygène atomique restent constantes autour de 35%at. (et de fait, par complémentarité, celles du titane sont stabilisées autour de 65%at.). Notons que cette valeur correspond au maximum de dissolution d'oxygène dans le titane pur<sup>[And57]</sup> (cf. II.2 du Chapitre II).

La stabilisation des valeurs de concentration en oxygène et en titane atomique dans le domaine 2 montre que le rendement de décapage décroît lorsqu'on s'approche de l'interface oxyde/métal et suggère aussi que la vitesse de décapage a alors atteint l'ordre de grandeur de la vitesse de ré-oxydation de la surface de l'échantillon de titane oxydé - irradié, devenue réactive sous l'effet de la pression partielle d'oxygène résiduel dans la chambre d'analyse.

Nous considérons donc que le domaine 1 représente la pulvérisation complète de la **couche compacte** d'oxyde de titane et que le domaine 2 correspond à la « pseudo-interface » TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup>/Ti.

Les résultats du domaine 2 suggèrent aussi que si l'on ne change pas la durée de décapage, l'on n'atteindra jamais le métal substrat. Pour résoudre ce problème, la durée de décapage par cycle est multipliée d'un facteur 10 (10 min), puis d'un facteur 30 (30 min) pour compenser et finalement prolongée jusqu'à 2 heures dans le domaine 3, afin de sonder la zone de dissolution de l'oxygène dans le substrat de titane. Effectivement, la transition entre les domaines 2 et 3 est nettement visible sur la Figure III.11. Elle correspond à la baisse de la concentration en oxygène de 35 à 29%at. en une seule étape lorsque l'on allonge le cycle d'analyse pour la première fois (de 35 à 45 minutes). A la fin du domaine 3 après plus de 1000 minutes de décapage, la concentration en oxygène atteint 4%at. (celle du titane atteint donc 96%at.), c'est-à-dire la limite de détection en oxygène du spectromètre XPS utilisé.

---

<sup>35</sup> La valeur du rapport de concentration O/Ti = 2,3 à 22 minutes de décapage est très probablement due à la contribution du signal O1s venant de l'oxyde natif de silicium, généralement SiO<sub>2</sub>. Ceci est aussi une autre indication pour retrouver l'interface TiO<sub>2</sub>/c-Si de notre échantillon témoin.

<sup>36</sup> Ainsi pour l'échantillon 'TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup> 4 MeV', les données relatives au domaine 1 sont acquises en 15 cycles et celles relatives au domaine 2 en 20 cycles (un cycle est composé d'une minute de décapage ionique suivie de 30 minutes d'acquisition de spectres).

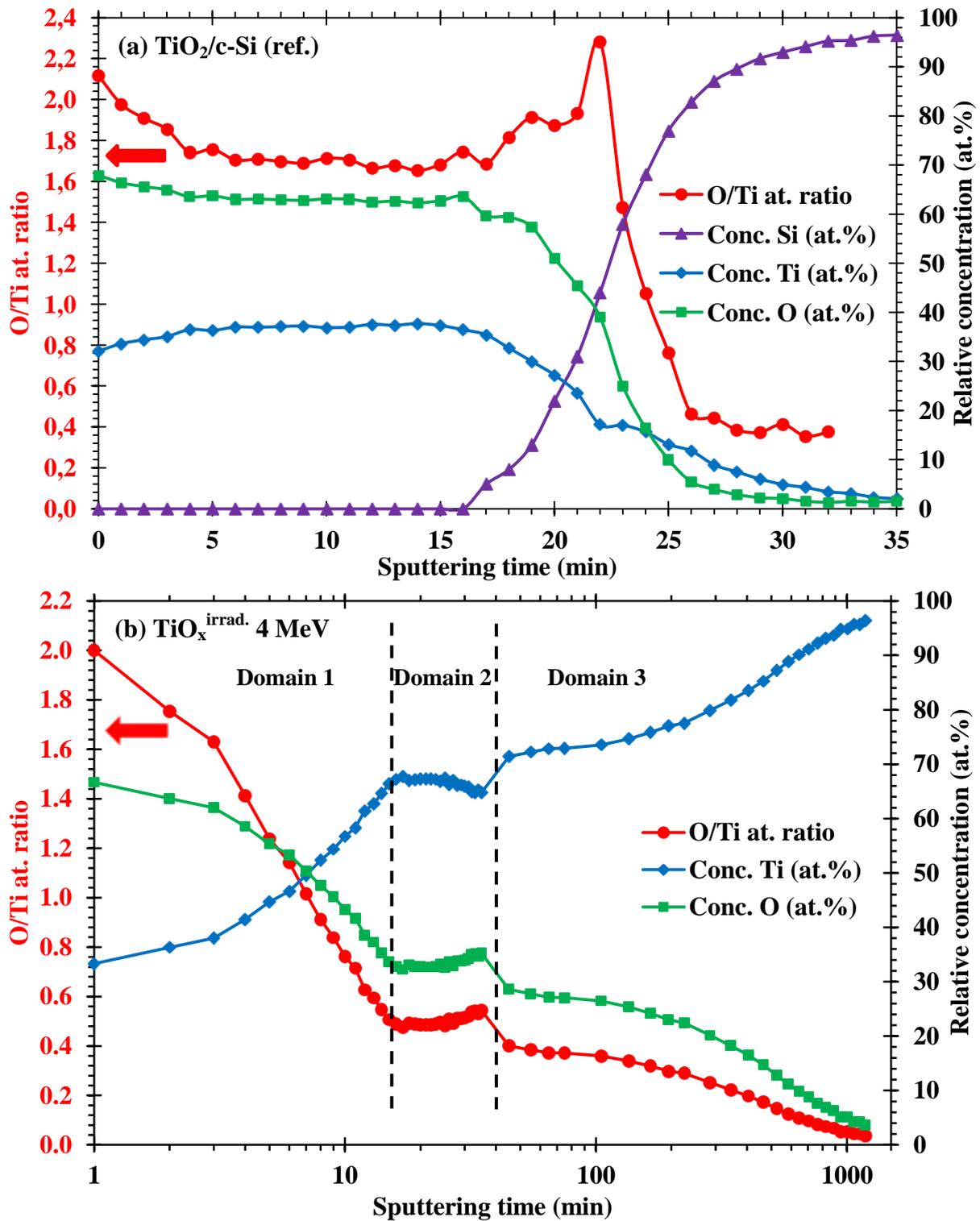


Figure III.11 – Profils de concentrations relatives atomiques de l’oxygène, du titane et du silicium (l’échelle de droite) et le rapport des concentrations O/Ti (l’échelle de gauche) en fonction du temps de décapage ionique aux ions  $\text{Ar}^+$  de 2 keV dans (a) l’échantillon témoin de  $\text{TiO}_2/\text{c-Si}$  et (b) l’échantillon de titane oxydé - irradié aux ions d’argon de 4 MeV. Rappel sur les conditions d’oxydation - irradiation :  $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3 \text{ heures}$ ,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ , expériences réalisées à l’IPNL.

### III.5.3 - Détermination de la vitesse de décapage

La vitesse de décapage ionique est obtenue grâce à l'analyse d'un dépôt de TiO<sub>2</sub> sur wafer de silicium d'épaisseur initialement connue (échantillon noté TiO<sub>2</sub>/c-Si), comme indiqué dans section III.4. Celle-ci a été déterminée par Ellipsométrie Spectroscopique, égale à 21,2 ± 0,1 nm ou 21,3 ± 0,1 nm selon que l'on tient compte ou non d'une rugosité superficielle (voir [Tableau IV.4](#) du [Chapitre IV](#) dédié à l'étude SE). Connaissant la durée de décapage nécessaire pour atteindre l'interface avec le silicium substrat de cet échantillon témoin, comprise entre 20 et 22 minutes d'après les résultats du § III.5.2, la vitesse de décapage (ionique) vaut donc 1,0 ± 0,1 nm/min.

D'après l'étude de McCurdy *et al.*, un dépôt de TiO<sub>2</sub> de 50,0 nm d'épaisseur sur Si(100) est pratiquement abrasé après 60 - 62 minutes de décapage aux ions Ar<sup>+</sup> de 2 keV <sup>[McC04]</sup>, ce qui revient à dire que leur vitesse de décapage est de l'ordre de 0,8 nm/min, proche de notre valeur. La faible différence est certainement due à des conditions expérimentales un peu différentes, hors tension d'accélération.

### III.5.4 - Détermination de l'épaisseur des oxydes de titane formés sous irradiation et de l'épaisseur de l'oxyde natif

Les rapports de concentrations atomiques relatives en oxygène sur titane (O/Ti) pour l'échantillon témoin TiO<sub>2</sub>/c-Si ainsi que pour chacun des trois échantillons de titane oxydés - irradiés aux ions d'argon de 2, 4 et 9 MeV sont rassemblés sur la [Figure III.12](#) pour comparaison. Les flèches indiquent sur chaque courbe la position de l'interface oxyde/substrat.

Sous l'effet de l'abrasion ionique (aux ions Ar<sup>+</sup> de 2 keV), l'interface oxyde/substrat est considérée comme atteinte :

- après 20 - 22 minutes pour l'échantillon témoin de TiO<sub>2</sub>/c-Si;
- entre 25 et 35 minutes pour l'échantillon 'TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup> 2 MeV';
- entre 13 et 17 minutes pour l'échantillon 'TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup> 4 MeV';
- entre 9 et 13 minutes pour l'échantillon 'TiO<sub>x</sub><sup>irrad.</sup> 9 MeV'.

Connaissant la vitesse de décapage, qui est de 1,0 ± 0,1 nm/min (cf. § III.5.3), l'épaisseur d'oxyde correspondante est aisément calculée ([Tableau III.7](#)).

Nous observons qu'elle croît de façon significative lorsque l'énergie du faisceau d'ions d'argon diminue de 9 à 2 MeV. Nous reviendrons sur ce point aux [Chapitre IV](#) et [V](#).

L'épaisseur de l'oxyde natif qui recouvre notre échantillon de titane, dit métallique, exposé à l'air libre est également mentionnée dans le [Tableau III.7](#). Elle vaut ici 3 ± 1 nm. Nous disposons du profil de concentration en profondeur correspondant (non montré sur la [Figure III.12](#)). Cette valeur est reproductible... d'après l'analyse ellipsométrique.

Echantillon	TiO <sub>2</sub> /c-Si (ref.)	TiO <sub>x</sub> <sup>irrad.</sup> 2 MeV	TiO <sub>x</sub> <sup>irrad.</sup> 4 MeV	TiO <sub>x</sub> <sup>irrad.</sup> 9 MeV	Oxyde natif sur Ti substrat (ref.)
Epaisseur d'oxyde (nm)	21 ± 1	30 ± 5	15 ± 2	11 ± 2	3 ± 1

Tableau III.7 – Epaisseurs des oxydes de titane formés en conditions d'oxydation - irradiation, comparées à celle du témoin TiO<sub>2</sub>/c-Si. Elles sont obtenues en multipliant la durée de décapage nécessaire pour sonder jusqu'à l'interface oxyde/substrat (cf. § III.5.2 et [Figure III.12](#)) par la vitesse de décapage (cf. § III.5.3).

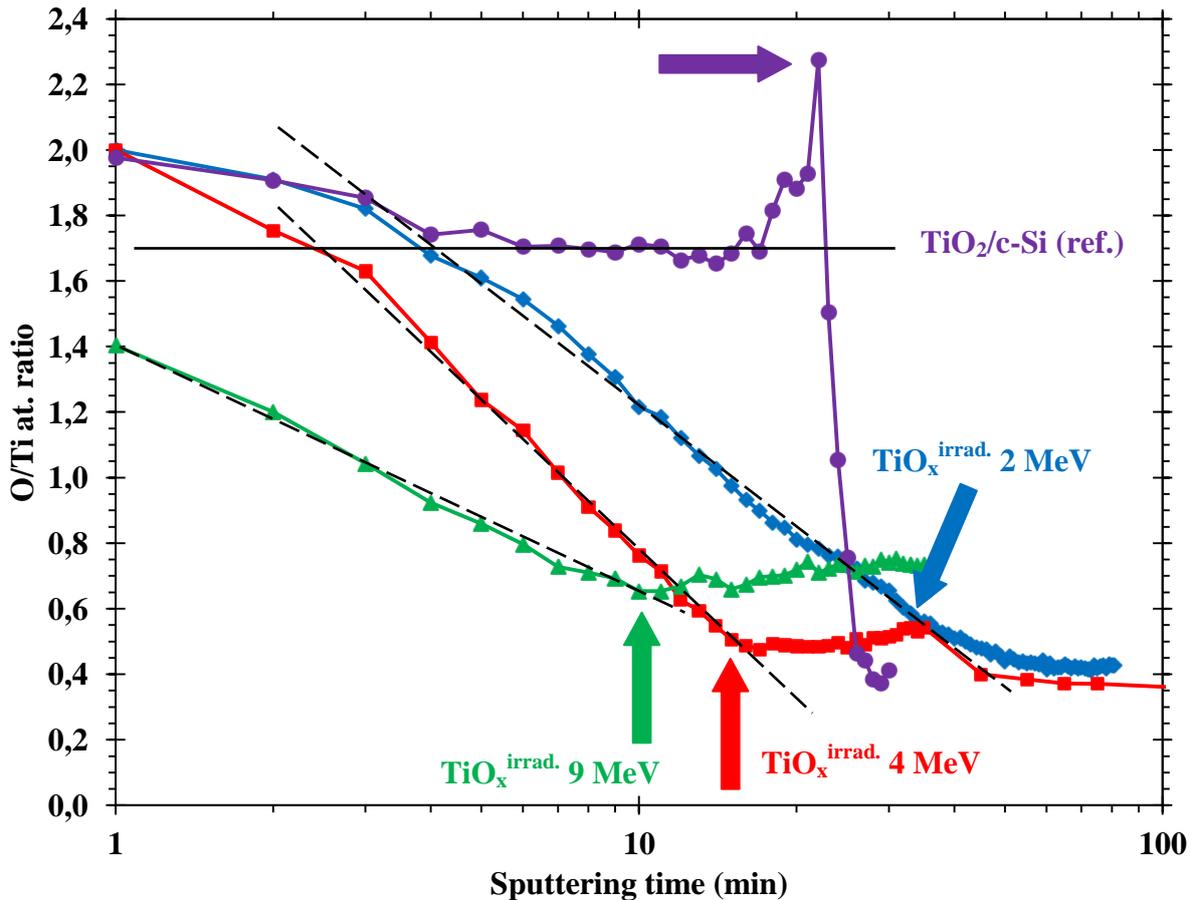


Figure III.12 – Comparaison des rapports de concentrations atomiques relatives O/Ti déterminés pour l'échantillon témoin  $\text{TiO}_2/\text{c-Si}$  ainsi que pour les trois échantillons de titane oxydés - irradiés aux ions d'argon de 2, 4 et 9 MeV, en fonction du temps de pulvérisation aux ions d'argon de 2 keV (axe des abscisses : échelle logarithmique). Rappel sur les conditions d'oxydation - irradiation :  $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3$  heures,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ , expériences réalisées à l'IPNL. Les flèches indiquent la position de l'interface oxyde/substrat pour chaque échantillon. Malgré l'effet de pulvérisation préférentielle d'oxygène, la droite en trait plein indique l'homogénéité de l'oxyde témoin ( $\text{TiO}_2$ ) dans tout le film déposé sur c-Si à Saint-Gobain. Les droites en traits pointillés mettent en évidence la sous-stœchiométrie de la couche d'oxyde de titane formée sous irradiation à l'argon dans le domaine du MeV, aux trois énergies d'argon étudiées.

### III.5.5 - Variation de la stœchiométrie des oxydes de titane avec l'énergie d'argon

La Figure III.12 ci-dessus nous apprend aussi que le rapport de concentration O/Ti se stabilise rapidement à 1,7 - 1,8 pour notre échantillon témoin  $\text{TiO}_2/\text{c-Si}$ , c'est-à-dire que l'effet de pulvérisation préférentielle d'oxygène dû aux ions  $\text{Ar}^+$  de 2 keV est relativement faible (nettement plus faible que celui calculé grâce au code SRIM-2011, cf. § III.2.4). D'après Lusvardi *et al.* qui ont étudié la réduction/ré-oxydation du  $\text{TiO}_2$  monocristallin et ce faisant mené une étude bibliographique approfondie portant sur la variation du rapport de concentration O/Ti dans les monocristaux ou la poudre de  $\text{TiO}_2$  en fonction de l'énergie des ions  $\text{Ar}^+$  utilisés lors du décapage [Lus98], le rapport O/Ti diminue de 1,7 à 1,4 puis à 1,3 lorsque l'énergie des ions  $\text{Ar}^+$  augmente de 0,5 keV à 2,0 keV puis à 3,0 keV, respectivement. Les valeurs que nous avons obtenues au cours de ce travail sont donc plus proches de celles déterminées expérimentalement rapportées par Lusvardi *et al.* que de l'estimation SRIM-2011.

Enfin la [Figure III.12](#) nous apprend aussi que :

- le rapport des concentrations O/Ti diminue rapidement avec la durée de décapage pour les trois échantillons de titane oxydés sous irradiation à l'argon dans le domaine du MeV;
- et que cet effet est d'autant plus marqué que l'énergie d'argon augmente;
- c'est-à-dire que les oxydes de titane formés sous irradiation à l'argon dans le domaine du MeV sont très largement sous-stœchiométriques;
- et que leur sous-stœchiométrie augmente avec l'énergie d'argon, de 2 à 9 MeV.

Pour aller plus loin, nous avons reporté sur la [Figure III.13](#) les concentrations relatives des différents états de charge  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{2+}$  et  $Ti^{+}$  en fonction de la durée de décapage, obtenues pour les trois échantillons oxydés sous irradiation, par comparaison avec l'échantillon de  $TiO_2$  témoin préparé par dépôt à Saint-Gobain. La [Figure III.13](#) montre clairement :

- que l'irradiation à l'argon dans le domaine du MeV pendant la durée de l'oxydation des échantillons de titane modifie en profondeur leur composition chimique;
- que l'irradiation à l'argon dans le domaine du MeV a un effet réducteur sur les oxydes formés à 2, 4 et 9 MeV, et plus particulièrement à 4 et 9 MeV;
- que l'effet de l'irradiation dans ces conditions ( $Ar^+$  de 2 MeV,  $Ar^{2+}$  de 4 MeV et  $Ar^{3+}$  de 9 MeV) ne se réduit pas à un effet de pulvérisation... additionnel<sup>37</sup>;
- alors que la composition de l'échantillon de  $TiO_2/c-Si$  témoin évolue au cours de l'abrasion ionique comme prévu, c'est-à-dire en bon accord avec la littérature existante <sup>[Cho89, Idr94, McC99, Has02, Has04]</sup> (cf. aussi § III.2.4 et [Figure III.4](#)).

Ainsi en ce qui concerne l'échantillon témoin  $TiO_2/c-Si$ , la concentration initiale en  $Ti^{4+}$ , égale à 100% pour l'oxyde stœchiométrique  $TiO_2$ , décroît de manière abrupte au cours de la première minute de décapage tandis que l'état de charge  $Ti^{3+}$  apparaît, suivi de l'état de charge  $Ti^{2+}$  après quelques minutes de décapage. Les concentrations en  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{2+}$  atteignent une sorte de plateau après une certaine durée de décapage, plutôt rapidement pour  $Ti^{3+}$  et plus lentement pour  $Ti^{2+}$  tandis que la concentration en  $Ti^{4+}$  atteint également une sorte de plateau après plusieurs minutes de décapage avant de disparaître complètement après 20 - 22 minutes de décapage, c'est-à-dire une fois atteinte l'interface avec le silicium substrat. On remarque aussi que les concentrations trouvées en  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{2+}$ , de l'ordre de 35% pour la première et 25% pour la deuxième dans la région du plateau, sont du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment avec un monocristal de  $TiO_2$  décapé à l'argon par Hashimoto et Tanaka ou encore avec un film d'oxyde natif de titane également décapé à l'argon dans des conditions plus ou moins comparables par McCafferty *et al.* ainsi que le montrent les [Figures III.14a](#) et [III.14b](#). Notons que les mêmes tendances ont été observées par Idriss et Barreau au cours du décapage ionique d'un monocristal de  $TiO_2$  en ce qui concerne l'ordre d'apparition des états de charge  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{2+}$  et leur teneur respective dans la région du plateau, bien que les cinétiques observées soient beaucoup plus lentes (*grosso modo* d'un ordre de grandeur) très certainement en raison de conditions de bombardement différentes ([Figure III.14c](#)).

Si l'on considère maintenant les trois échantillons oxydés - irradiés (dits  $TiO_x^{irrad}$ ) aux ions d'argon de 2, 4 et 9 MeV, les évolutions respectives de leurs états de charge intermédiaires au cours du décapage ionique diffèrent très nettement de celles que nous venons de décrire pour l'échantillon de  $TiO_2$  témoin. La stœchiométrie  $TiO_2$  (100%  $Ti^{4+}$ ) n'est même pas préservée en extrême surface pour l'échantillon irradié à 2 MeV, comme indiqué plus haut (cf. § III.5.1.c). La concentration en  $Ti^{4+}$

---

<sup>37</sup> Certainement pas additionnel.

décroît dans tous les cas de façon abrupte pendant la première minute de décapage comme dans le cas du  $\text{TiO}_2$  témoin. Mais contrairement à ce qui se passe dans le cas du  $\text{TiO}_2$  témoin, elle continue ensuite à décroître à peu près linéairement avec la durée de décapage jusqu'à sa disparition après environ 10 minutes de décapage pour les échantillons irradiés à 4 et 9 MeV, c'est-à-dire à une profondeur voisine des deux tiers de l'épaisseur du film pour l'échantillon irradié à 4 MeV, plus près de l'interface en ce qui concerne l'échantillon irradié à 9 MeV. Notons que l'échantillon irradié à 2 MeV a un comportement singulier, et que la concentration en  $\text{Ti}^{4+}$  décroît lentement depuis la surface jusqu'à l'interface avec le substrat de titane. Quant à la concentration en  $\text{Ti}^{3+}$ , elle n'atteint jamais le niveau du plateau observé sur le  $\text{TiO}_2$  témoin, mais décroît progressivement sur toute l'épaisseur du film aux trois énergies d'argon (2, 4 et 9 MeV), après l'étape de croissance rapide initiale... que l'on pourrait justifier par un effet de pulvérisation classique. A l'énergie de 9 MeV, mais aussi très éventuellement à 4 MeV, tout se passe comme si l'oxyde (en formation) était quasiment instantanément réduit sous la forme  $\text{TiO}$ . Enfin dans tous les cas, une composante de type  $\text{Ti}^+$  est visible, depuis l'extrême surface jusqu'à l'interface interne avec le titane substrat.

D'après la [Figure III.13](#), la présence des sous-oxydes  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}$ , ainsi que celle de  $\text{Ti}_2\text{O}$ , dans la couche d'oxyde formée sous irradiation est envisageable dans les trois échantillons pour les trois énergies d'irradiation.

Bien que l'analyse pratiquée soit sans doute un peu faussée, du fait qu'il est impossible en toute rigueur de séparer l'effet du bombardement aux ions d'argon de 2 keV de(s) effets de l'irradiation aux ions d'argon dans le domaine du MeV, et bien que le mécanisme d'endommagement associé ne soit pas encore connu, il nous paraît néanmoins possible d'affirmer ici que l'irradiation à l'argon, entre 2 et 9 MeV produit des oxydes très largement sous-stœchiométriques. L'étude par Ellipsométrie Spectroscopique, détaillée au [Chapitre IV](#), apportera un nouvel éclairage à ce sujet.

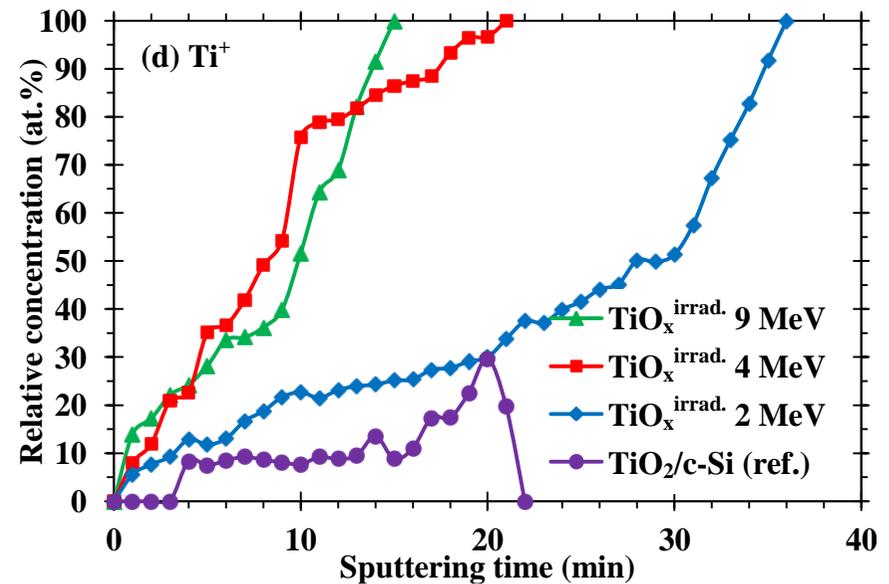
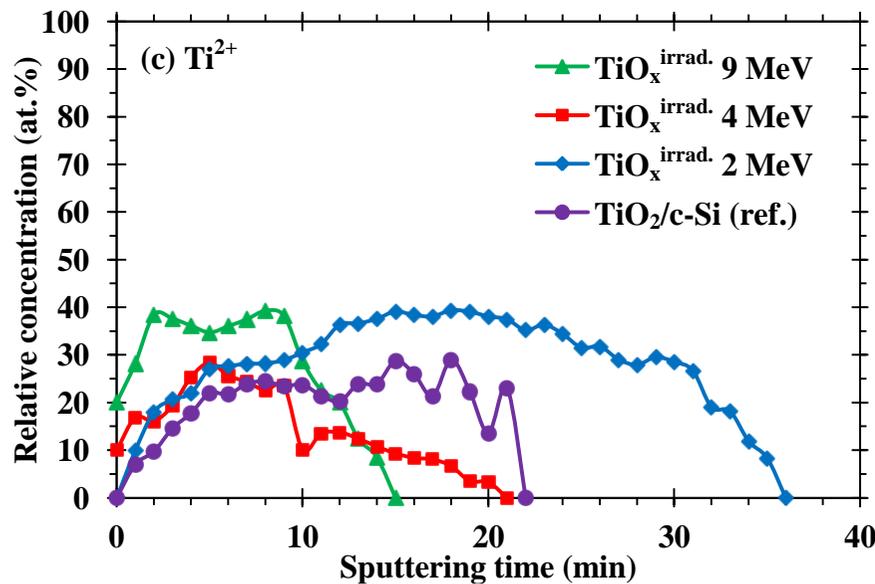
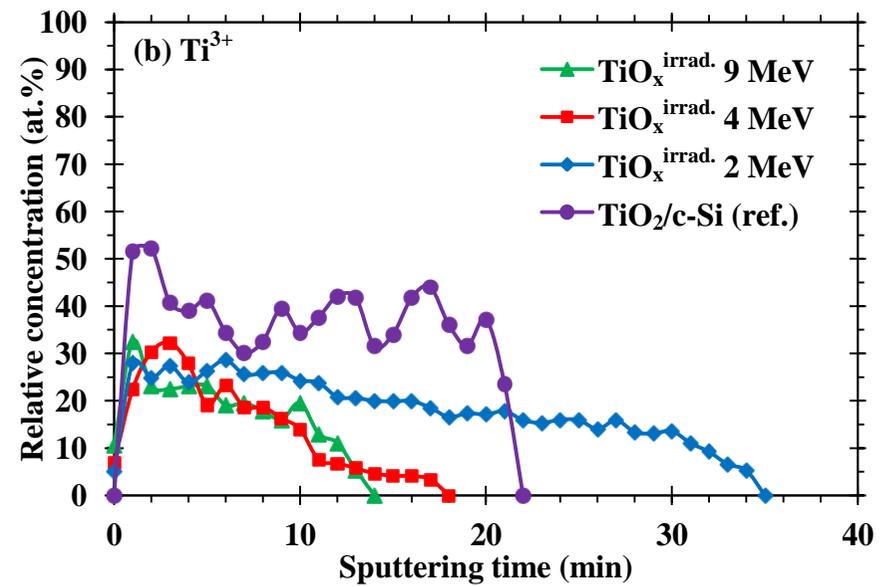
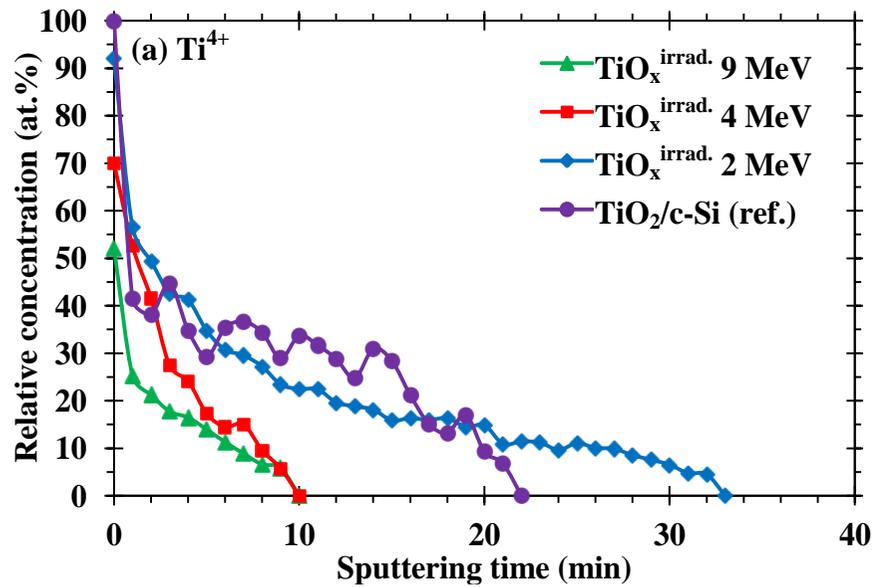


Figure III.13 – Comparaison de la concentration des sous-oxides de titane dans l'échantillon témoin de  $TiO_2/c-Si$  et dans trois échantillons de titane oxydés - irradiés aux ions d'argon de 2, 4 et 9 MeV. (a)  $Ti^{4+}$ , (b)  $Ti^{3+}$ , (c)  $Ti^{2+}$  et (d)  $Ti^{+}$ . Rappel sur les conditions d'oxydation - irradiation :  $T = 500 \pm 5^\circ C$ ,  $P_{air\ sec} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} Pa$ ,  $t = 3$  heures,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} ions.cm^{-2}.s^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} ions.cm^{-2}$ , expériences réalisées à l'IPNL.

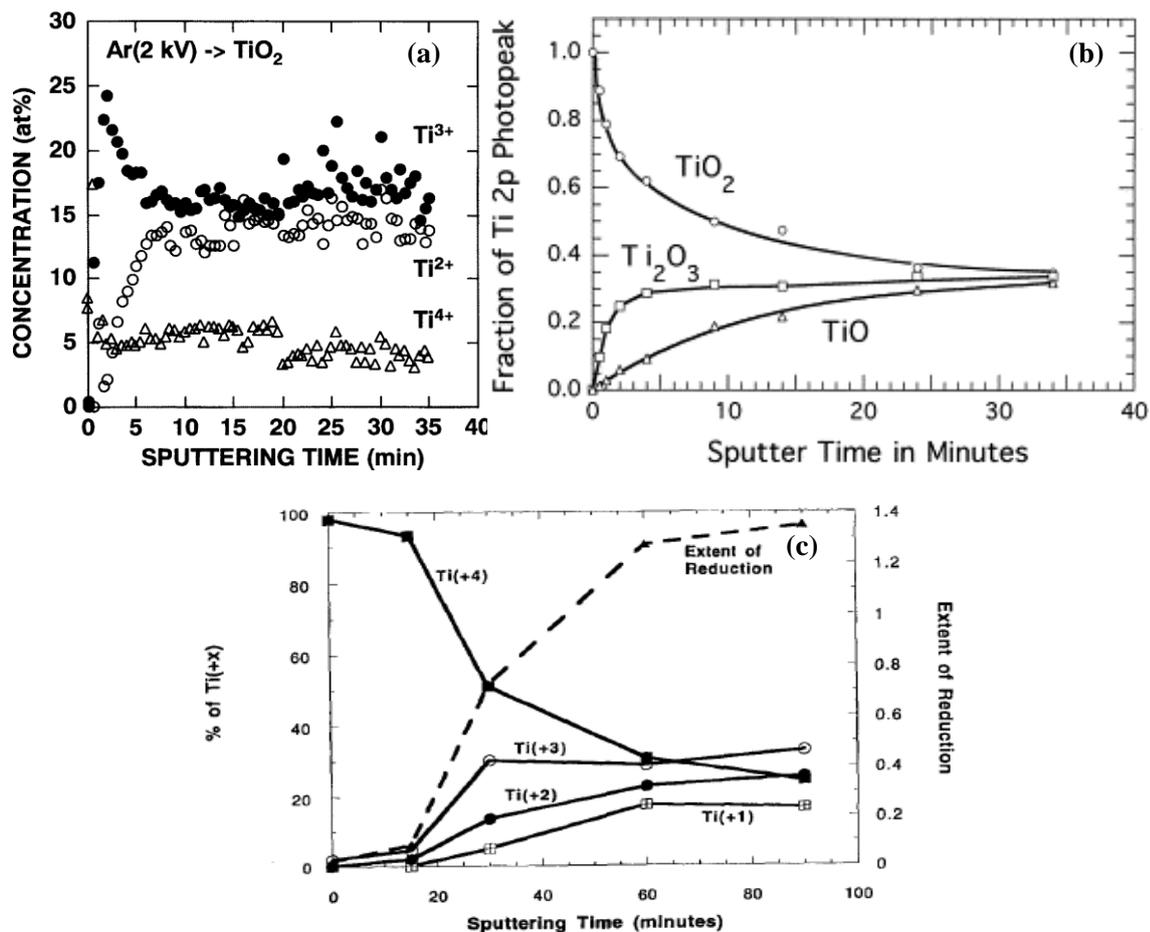


Figure III.14 – (a) Evolution des concentrations en  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{2+}$  en surface d'un échantillon de  $TiO_2$  monocristallin (Furuuchi Chemical Corp.) en fonction de la durée de décapage aux ions d'argon de 2 keV (noter l'absence de  $Ti^+$ ) d'après Hashimoto et Tanaka [Has02]. (b) Evolution de la composition chimique de l'oxyde natif de titane (feuille de titane de 0,25 mm d'épaisseur de pureté 99,99%, Johnson Matthey) au cours du décapage ionique ( $Ar^+$  de 3 keV - 25 mA - 10 mPa) d'après McCafferty et Wightman [McC99]. (c) Evolution des populations de cations titane dans les différents états de charge déterminées sur un monocristal de  $TiO_2$  au cours du décapage ionique ( $Ar^+$  de 2 keV - 300 nA.cm<sup>-2</sup> - 70° d'incidence) d'après Idriss et Barreau [Idr94].

### III.6 - Résumé

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié par XPS trois échantillons de titane oxydés - irradiés dans les conditions expérimentales suivantes :  $T = 500 \pm 5^\circ C$ ,  $P_{air\ sec} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} Pa$ ,  $t = 3$  heures,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} ions.cm^{-2}.s^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} ions.cm^{-2}$ . Les expériences ont été réalisées à l'IPNL. Le seul paramètre qui varie est l'énergie (et la charge) du projectile d'argon :  $Ar^+$  de 2 MeV,  $Ar^{2+}$  de 4 MeV et  $Ar^{3+}$  de 9 MeV. Nous avons obtenu les résultats remarquables suivants :

- L'épaisseur des films d'oxyde varie sous irradiation à l'argon dans le domaine du MeV;
- Elle augmente de  $11 \pm 2$  nm à  $15 \pm 2$  nm puis à  $30 \pm 5$  nm lorsque l'énergie du faisceau d'ions d'argon diminue de 9 à 4 puis à 2 MeV, respectivement;
- Les films d'oxyde formés sur les échantillons de titane oxydés - irradiés sont sous-stœchiométriques. Seule l'extrême surface de celui oxydé - irradié à 2 MeV est quasi-stœchiométrique (92%at. de  $TiO_2$ );
- Ce résultat doit être clairement attribué à l'effet réducteur du faisceau d'ions d'argon dans le domaine du MeV, d'autant plus remarquable que l'énergie du faisceau d'ions augmente.

# **Chapitre IV - Propriétés optiques et l'épaisseur optique des oxydes de titane formés sous irradiation : une étude par Ellipsométrie Spectroscopique**

IV.1 - Introduction.....	96
IV.2 - Généralités sur la technique d'Ellipsométrie Spectroscopique.....	96
IV.2.1 - Principe physique de l'Ellipsométrie Spectroscopique.....	96
IV.2.2 - Principe de fonctionnement de l'Ellipsométrie Spectroscopique .....	97
IV.2.3 - Détermination de Psi et Delta .....	98
IV.2.4 - Détermination de l'indice de réfraction, du coefficient d'extinction et de l'épaisseur optique de la couche d'oxydes .....	100
IV.3 - Principe et outils de modélisation en Ellipsométrie Spectroscopique .....	101
IV.3.1 - Principe de modélisation.....	101
IV.3.2 - Outils de modélisation .....	102
IV.3.2.a - Cas du titane et du dioxyde de titane $TiO_2$ .....	102
IV.3.2.b - Cas des sous-oxydes de titane $TiO_{2-x}$ .....	109
IV.4 - Conditions expérimentales.....	112
IV.4.1 - Préparation des échantillons de titane et de zirconium au LSI .....	112
IV.4.2 - Expériences d'oxydation - irradiation à l'argon du titane et du zirconium à l'IPNL .....	113
IV.4.3 - Expériences d'irradiation à l'argon sous vide secondaire du titane pré-oxydé au CEA/SRMA auprès de l'accélérateur Epiméthée de la plateforme JANNuS .....	113
IV.4.4 - Caractérisation par Ellipsométrie Spectroscopique au LPICM .....	114
IV.5 - Modélisation et interprétation des résultats expérimentaux.....	116
IV.5.1 - Titane poli et $TiO_2$ témoin.....	116
IV.5.1.a - Titane poli recouvert de son oxyde natif.....	116
IV.5.1.b - $TiO_2$ témoin .....	117
IV.5.2 - Oxydes de titane formés sous irradiation à l'argon entre 1 et 9 MeV à l'IPNL .....	119
IV.5.2.a - Effet de l'énergie du projectile d'argon sur l'épaisseur et les propriétés optiques des films d'oxyde.....	119
IV.5.2.b - Effet de température d'oxydation - irradiation.....	128
IV.5.3 - Irradiation du titane pré-oxydé sous faisceau d'ions $Ar^{2+}$ de 4 MeV et $Ar^{3+}$ de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée .....	130
IV.5.3.a - Pré-oxydation du titane au CEA/SRMA à 500°C sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau.....	130
IV.5.3.b - Après irradiation du titane pré-oxydé sous faisceau d'ions $Ar^{2+}$ de 4 MeV et $Ar^{3+}$ de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée .....	133
IV.6 - Oxydation du titane sous irradiation à l'argon dans le domaine du MeV : épaisseur d'oxydes et propriétés optiques .....	135
IV.6.1 - Effet de l'énergie d'argon sur l'épaisseur d'oxydes de titane formé en conditions d'oxydation - irradiation sous air sec à l'IPNL .....	135
IV.6.2 - Oxydation sous irradiation à l'argon de quelques MeV : vers une augmentation du pouvoir oxydant du milieu.....	137
IV.6.3 - Propriétés électro-optiques comparées des oxydes de titane en fonction des conditions environnementales et d'irradiation.....	138

## IV.1 - Introduction

Après avoir déterminé par XPS la nature, la composition chimique et l'épaisseur des oxydes de titane formés sous irradiation aux ions d'argon de 2, 4 et 9 MeV au [Chapitre III](#), nous allons maintenant pouvoir à la fois étudier les propriétés optiques et déterminer l'épaisseur d'oxyde de tous nos échantillons de titane en utilisant l'Ellipsométrie Spectroscopique (SE) grâce à la facilité de mise en œuvre de cette technique. Lorsque ce sera possible, les épaisseurs optiques ici obtenues seront comparées à celles déduites précédemment par profilométrie XPS.

Nous aurions voulu aussi analyser par SE les échantillons de zirconium oxydés - irradiés aux ions d'argon de 4 et 9 MeV, qui seront par ailleurs analysés par 'Nuclear Backscattering Spectroscopy' au [Chapitre V](#) du présent manuscrit. Cela n'a pas été possible jusqu'à présent. En effet, alors qu'il existe une littérature et donc des bases de données optiques accessibles et fiables pour le titane et TiO<sub>2</sub>, ce n'est absolument pas le cas en ce qui concerne ZrO<sub>2</sub>, même si le cas est *a priori* plus simple que celui des oxydes de titane, en l'absence de sous-oxydes.

Le plan de ce chapitre s'impose de lui-même : après avoir introduit le principe de la méthode ([IV.2](#)) et les outils de modélisation associés ([IV.3](#)), après avoir fait quelques rappels au sujet des propriétés électro-optiques du titane, de TiO<sub>2</sub>, des sous-oxydes de titane (au moins lorsque des informations seront disponibles), du zirconium et de ZrO<sub>2</sub>, puis après avoir rappelé les conditions de préparation des échantillons ([IV.4](#)), l'essentiel de ce chapitre sera consacré à l'analyse des spectres ellipsométriques obtenus sur le titane ([IV.5](#)). Ce chapitre se termine par l'analyse des résultats obtenus notamment du point de vue de la corrosion sous irradiation ([IV.6](#)).

## IV.2 - Généralités sur la technique d'Ellipsométrie Spectroscopique

L'Ellipsométrie Spectroscopique (SE), est une méthode d'analyse optique de surface pour les couches minces. La SE peut déterminer les constantes optiques telles que l'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'extinction  $k$  d'un film ainsi que son épaisseur optique laquelle peut varier de quelques fractions de couche monoatomique jusqu'à quelques dizaines de microns<sup>38</sup>. Dans les cas appropriés, elle peut aussi donner des informations sur la composition, la cristallinité <sup>[Jel93]</sup>, la densité (via la porosité), le 'gap' optique, la rugosité de surface/interface, etc. des structures complexes composées de multicouches. Les points forts de la SE sont multiples : rapide, non destructive, très reproductible, mesures *in situ* possibles sur une large plage spectrale (typiquement 0,7 - 4,8 eV, soit 1780 - 260 nm approximativement).

### IV.2.1 - Principe physique de l'Ellipsométrie Spectroscopique

La SE est fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane à étudier (généralement un film mince sur substrat massif). On rappelle que changement de l'état de polarisation de la lumière signifie modification du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente ([Figure IV.1](#)). Lorsque l'échantillon est homogène et isotrope,

---

<sup>38</sup> Pour estimer la limite de détection en profondeur d'une couche, on rappelle que la profondeur de pénétration  $d_p$  pour des photons de longueur d'onde  $\lambda$  dans un milieu de coefficient d'extinction  $k$  s'écrit:  $d_p = \frac{\lambda}{4\pi k} = \frac{1}{\alpha}$  (où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption). Si l'épaisseur de la couche est environ quatre fois plus grande que  $D_p$ , celle-ci peut être considérée comme un substrat semi-infini car très peu de lumière réfléchi depuis l'interface atteindra le détecteur.

celui-ci peut être représenté par deux coefficients complexes de réflexion,  $r_p$  et  $r_s$  (appelés coefficients de Fresnel); chacun agit sur la composante parallèle  $E_p$  ou la composante perpendiculaire  $E_s$  du champ électrique.

$$\tilde{r}_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{\tilde{n}_1 \cos \Phi_0 - \tilde{n}_0 \cos \Phi_1}{\tilde{n}_1 \cos \Phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \Phi_1} = |\tilde{r}_p| e^{i\delta p} \quad (\text{Equation IV.1a})$$

$$\tilde{r}_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 - \tilde{n}_1 \cos \Phi_1}{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \Phi_1} = |\tilde{r}_s| e^{i\delta s} \quad (\text{Equation IV.1b})$$

avec les indices p pour parallèle, s pour perpendiculaire, i pour incident, r pour réfléchi.  $\Phi_0$  et  $\Phi_1$  sont les angles incident et réfracté à l'intérieur de l'échantillon respectivement (Figure IV.1).  $\tilde{n}_0$  est l'indice de réfraction du milieu extérieur (en général  $\tilde{n}_0 \equiv n_0 = 1$  pour l'air);  $\tilde{n}_1$  est l'indice de réfraction du matériau étudié. Pour des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs,  $\tilde{n}_1 = n_1 + ik_1$  est un nombre complexe,  $n_1$  étant l'indice réel et  $k_1$  l'indice imaginaire (ou coefficient d'extinction).

Rappelons également la relation entre la fonction diélectrique et l'indice de réfraction, qui peut être écrite sous la forme :

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_{re} + i\epsilon_{im} = (n + ik)^2 = \tilde{n}^2 \quad (\text{Equation IV.2})$$

Le rapport des coefficients de Fresnel donne :

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \frac{|\tilde{r}_p|}{|\tilde{r}_s|} e^{i(\delta p - \delta s)} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (\text{Equation IV.3})$$

$\tan \Psi$  représente le rapport des modules des coefficients de réflexion et  $\Delta$  le déphasage introduit par la réflexion.  $\Psi$  est défini entre 0 et 90°, et  $\Delta$  entre 0 et 360°. L'Equation IV.3 est **l'équation fondamentale de l'ellipsométrie**.

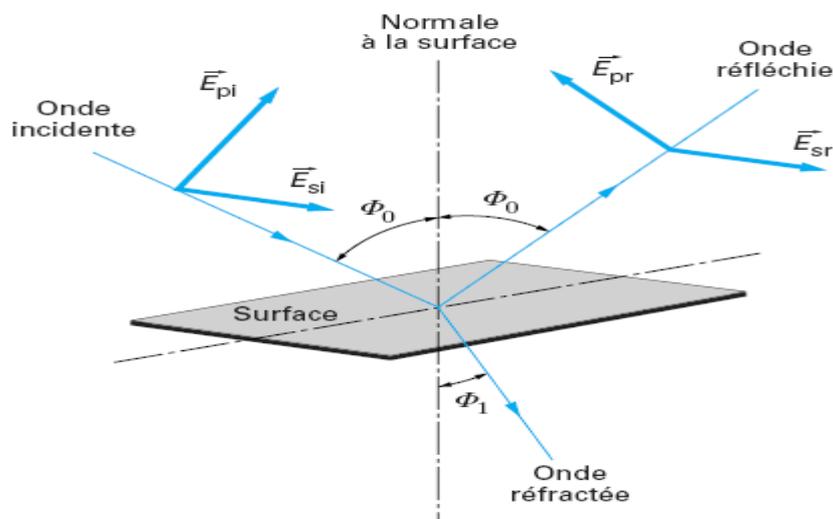


Figure IV.1 – Principe physique de l'Ellipsométrie Spectroscopique (SE) : mesure de la modification du champ électrique de la lumière polarisée, comportant deux composants parallèle  $E_p$  et perpendiculaire  $E_s$ , après réflexion spéculaire sur la surface plane d'un échantillon. (Source : Techniques de l'Ingénieur <sup>[Ber03]</sup>)

## IV.2.2 - Principe de fonctionnement de l'Ellipsométrie Spectroscopique

Un ellipsomètre est composé de quatre éléments indissociables, la source de lumière, le polariseur, l'analyseur et le détecteur (Figure IV.2). La source émet de la lumière non polarisée à travers un polariseur qui la transforme en lumière polarisée rectilignement et envoie cette dernière à la surface de l'échantillon. L'analyseur mesure la polarisation de la lumière réfléchie, elliptique après

réflexion sur l'échantillon, avant de la renvoyer au photomultiplicateur (détecteur) pour mesurer l'intensité lumineuse.

En pratique,  $\Psi$  et  $\Delta$  sont les deux angles ellipsométriques mesurables à chaque longueur d'onde. Pour ce faire, les trois méthodes suivantes sont les plus couramment utilisées : méthode de zéro, méthode de modulation par élément tournant et méthode à modulation de phase. La première, bien que très précise et permettant le calcul direct de  $\Psi$  et  $\Delta$  sans ambiguïté, est peu employée car lente d'utilisation (à cause de la recherche de l'extinction du signal). Sa précision dépend du bruit de fond du détecteur car la méthode travaille toujours au minimum du signal. La deuxième, relativement facile à mettre en œuvre, nécessite l'emploi d'une source dont la polarisation est parfaitement définie (cas du montage optique à polariseur tournant) ou d'un détecteur insensible à l'état de polarisation (cas du montage optique à analyseur tournant). Le détail de cette technique est décrit ailleurs [Fri86, Ber03].

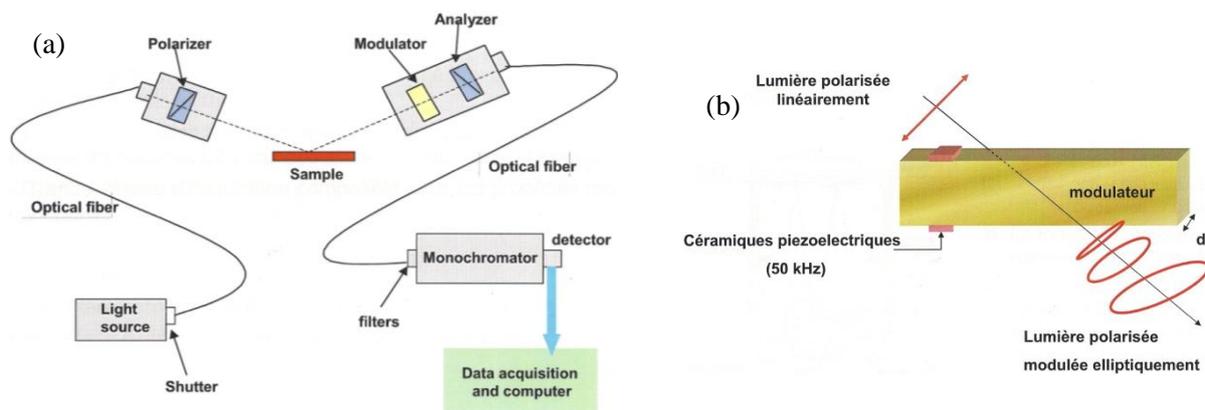


Figure IV.2 – (a) Schéma d'un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase. (b) Fonctionnement du modulateur photoélastique. (Source : Horiba Jobin-Yvon)

L'appareil utilisé pour cette étude utilise la troisième méthode, à modulation de phase dont le schéma est présenté sur la Figure IV.2a. Il s'agit d'un montage optique classique auquel on rajoute un modulateur avant l'analyseur. La Figure IV.2b montre le fonctionnement d'un modulateur photoélastique, fait d'un barreau de silice parallélépipédique solidaire d'éléments piézoélectriques. La lumière initialement polarisée linéairement est modulée et devient polarisée elliptiquement à travers ce modulateur. La fréquence de modulation est de 50 kHz en général. Le déphasage est dû à l'effet photoélastique, c'est-à-dire que le modulateur devient biréfringent lors du passage du faisceau de photons. L'avantage de cette méthode est que dans cette configuration, aucune mécanique particulière n'est requise au niveau de la polarisation pour la source et le détecteur.

### IV.2.3 - Détermination de Psi et Delta

Nous utilisons le formalisme de Jones<sup>39</sup> [Jon41] pour décrire le changement de l'état de polarisation de la lumière depuis la source jusqu'au détecteur à travers un système optique (le polariseur, le modulateur et l'analyseur dans notre cas). Pour un montage optique comme celui montré

<sup>39</sup> Le formalisme de Jones est système matriciel permettant de décrire l'état de polarisation d'une onde électromagnétique et son évolution à travers un montage optique. Il est pratiquement utilisé pour la lumière totalement polarisée. Il combine le vecteur de Jones (pour représenter la polarisation linéaire, circulaire, elliptique) avec la matrice de Jones (c'est l'opérateur d'évolution d'un système optique comme polariseur, analyseur, compensateur, etc.).

sur la [Figure IV.2](#), les matrices de Jones pour chaque élément optique s'écrivent comme le montre la [Figure IV.3](#). Les axes p et s associés à l'échantillon constituent la base de référence. Lorsque le polariseur, le modulateur et l'analyseur sont tournés d'un angle  $\theta$  par rapport à l'axe p (ou s), leur matrice correspondante est multipliée par la matrice de rotation  $\mathbf{R}(\theta)$ :

$$\mathbf{R}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}$$

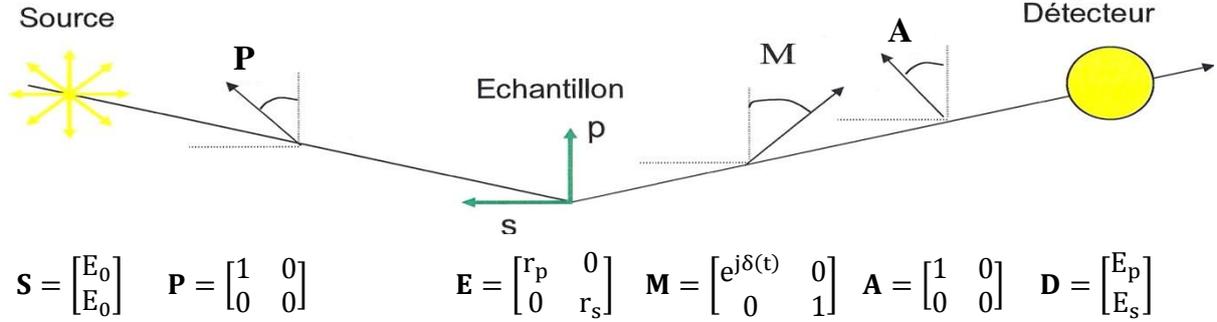


Figure IV.3 – Présentation matricielle selon formalisme de Jones pour chaque élément optique de la chaîne optique d'un ellipsomètre à modulation de phase montré sur la [Figure IV.2](#). Les matrices sont notées en **gras**. Les sigles **S** pour Source lumineuse isotrope, **P** pour Polariseur, **E** pour Echantillon, **M** pour Modulateur, **A** pour Analyseur et **D** pour Détecteur.

Selon le schéma optique de la [Figure IV.3](#), le champ électrique au niveau du détecteur est le produit des matrices de Jones des éléments constituant la chaîne optique :

$$\mathbf{D} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{R}(A) \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{R}(M) \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{R}(P-M) \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$$

Seule l'intensité est mesurable :

$$I = I_0 + I_S \cdot \sin\delta(t) + I_C \cdot \cos\delta(t) \quad (\text{Equation IV.4})$$

Pour des valeurs quelconques des angles P, M et A, on a :

$$I_0 = 1 - \cos 2\Psi \cdot \cos 2A + \cos 2(P-M) \cdot \cos 2M \cdot (\cos 2A - \cos 2\Psi) + \cos 2(P-M) \cdot \sin 2A \cdot \sin 2M \cdot \sin 2\Psi \cdot \cos \Delta$$

$$I_S = \sin 2(P-M) \cdot \sin 2A \cdot \sin 2\Psi \cdot \sin \Delta$$

$$I_C = \sin 2(P-M) \cdot [\sin 2M \cdot (\cos 2\Psi - \cos 2A) + \sin 2A \cdot \cos 2M \cdot \sin 2\Psi \cdot \cos \Delta]$$

Dans les cas particuliers :

$A = \pm 45^\circ$ ,  $P-M = 45^\circ$  et  $M = \pm 90^\circ$  (**configuration II**) :

$$I_0 = 0 \quad I_S = \pm_A \sin 2\Psi \cdot \sin \Delta \quad I_C = \pm_A \pm_M \sin 2\Psi \cdot \cos \Delta$$

$A = \pm 45^\circ$ ,  $P-M = 45^\circ$  et  $M = \pm 45^\circ$  (**configuration III**) :

$$I_0 = 0 \quad I_S = \pm_A \sin 2\Psi \cdot \sin \Delta \quad I_C \text{ (ou } I_C') = \pm_M \cos 2\Psi$$

Dans la configuration II, seul l'angle  $\Delta$  peut être déterminé car  $I_S^2 + I_C^2 = \sin^2 2\Psi > 0$ , il y a donc deux valeurs possibles de  $\Psi$ . Dans la configuration III, c'est l'angle  $\Psi$  qui est déterminé dans tout son domaine de définition,  $\Delta$  restant indéterminé entre  $90$  et  $270^\circ$  (car  $I_S$  doit être positif). La mesure dans les deux configurations permet donc de connaître précisément  $\Psi$  et  $\Delta$  dans tout leur domaine de définition. Les angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  dépendent bien sûr de la nature du couple film(s)/substrat, de l'angle incident et de l'intensité lumineuse, mais pas de la modélisation.

#### IV.2.4 - Détermination de l'indice de réfraction, du coefficient d'extinction et de l'épaisseur optique de la couche d'oxydes

Une fois la mesure et les calculs des angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  terminés, nous pouvons déterminer l'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'extinction  $k$  et l'épaisseur d'un film selon le schéma optique des couches minces. A noter que les deux indices  $n$  et  $k$  sont fonction de la longueur d'onde ou de l'énergie des photons dans le faisceau de mesure.

**Pour un échantillon massif et opaque** (et supposé homogène, isotrope et sans rugosité de surface), d'épaisseur semi-infinie et caractérisé par un indice complexe  $\tilde{n}_1$ , la détermination de  $\tilde{n}_1$  est directe en combinant les Equations IV.1a et IV.1b avec l'inverse de l'Equation IV.3 ( $\tilde{n}_0$  est considéré comme indice réel pour l'air,  $\tilde{n}_0 \equiv n_0 = 1$ ) :

$$\left(\frac{\tilde{n}_1}{\tilde{n}_0}\right)^2 = \tilde{n}_1^2 = \sin^2\Phi_0 \left[1 + \left(\frac{1-\tilde{\rho}}{1+\tilde{\rho}}\right)^2 \tan^2\Phi_0\right] \quad (\text{Equation IV.5})$$

où  $\tilde{\rho}$  est le rapport des coefficients de Fresnel défini par l'Equation IV.3.

En SE, une notion nouvelle très importante à savoir est la fonction pseudo-diélectrique  $\langle\tilde{\epsilon}\rangle$ . Elle caractérise en fait la fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}$  de l'ensemble film(s) mince(s)/substrat *sans distinguer le rôle de chaque couche*. Elle pourra être calculée comme pour un système massif et homogène, c'est-à-dire :

$$\langle\tilde{\epsilon}\rangle = \langle\epsilon_{re}\rangle + i\langle\epsilon_{im}\rangle = \langle\tilde{n}\rangle^2 = \sin^2\Phi_0 \left[1 + \left(\frac{1-\tilde{\rho}}{1+\tilde{\rho}}\right)^2 \tan^2\Phi_0\right] \quad (\text{Equation IV.5bis})$$

**Pour un film transparent sur substrat massif, opaque** (film supposé homogène et isotrope), le coefficient d'extinction  $k_1$  du film est donc nul. Il n'y a que deux paramètres  $n_1$  et  $d$  à calculer. Dans ce cas de figure, la partie transmise de la lumière ne peut plus être négligée (comme dans le cas du matériau massif) car elle est réfléchiée à l'interface film - substrat (Figure IV.4).

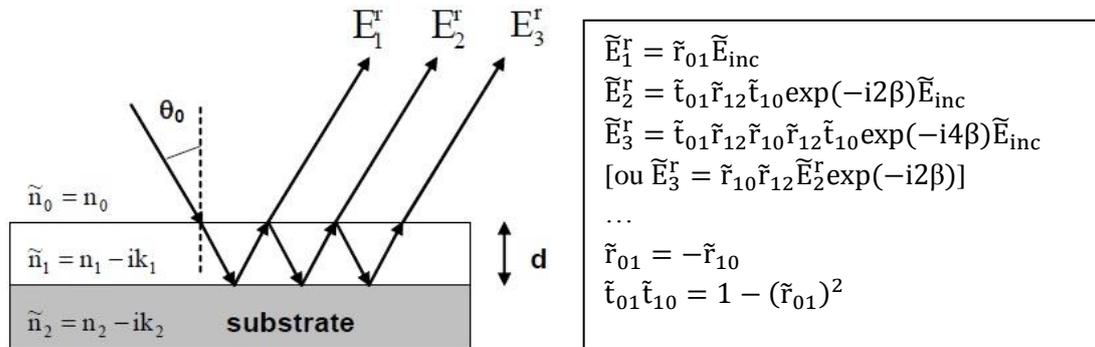


Figure IV.4 – Schéma optique d'une succession de réflexions et transmissions de la lumière à travers un film mince transparent sur un substrat massif.

$$\tilde{r}_p^{(tot)} = \frac{E_p^r(tot)}{E_p^i} = \frac{\tilde{r}_{01}^p + \tilde{r}_{12}^p \exp(-i2\beta)}{1 + \tilde{r}_{01}^p \tilde{r}_{12}^p \exp(-i2\beta)} \quad (\text{Equation IV.6a})$$

$$\tilde{r}_s^{(tot)} = \frac{E_s^r(tot)}{E_p^i} = \frac{\tilde{r}_{01}^s + \tilde{r}_{12}^s \exp(-i2\beta)}{1 + \tilde{r}_{01}^s \tilde{r}_{12}^s \exp(-i2\beta)} \quad (\text{Equation IV.6b})$$

$$\tilde{\rho} = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{\tilde{r}_p^{(total)}}{\tilde{r}_s^{(total)}} \quad (\text{Equation IV.7})$$

Dans les Equations IV.6a et IV.6b,  $\beta$  est défini comme le changement de phase entre le haut et le bas du film transparent,  $\beta$  (en rad) =  $\left(\frac{2\pi d}{\lambda}\right) \tilde{n}_1 \cos\theta_1$ , et les coefficients de Fresnel  $\tilde{r}_{01}$  et  $\tilde{r}_{12}$  pour les deux composantes s et p du champ électrique sont ceux définis par les Equations IV.1a et IV.1b. De plus, ils sont supposés valables localement aux points haut et bas du film mince. La résolution d'un système de deux équations à deux inconnues,  $n_1$  et  $d$ , sera ainsi possible.

**Pour un film absorbant sur substrat massif, opaque** (film supposé homogène et isotrope), le coefficient d'extinction  $k_1$  du film n'est plus nul. Il y a donc trois paramètres  $n_1$ ,  $k_1$  et  $d$  à calculer. Dans ce cas, il faut modéliser le film par des fonctions de dispersion pour déterminer simultanément  $\tilde{n}_1$  et  $d$ . Sinon, l'identification de  $\tilde{n}_1$  d'une couche à chaque longueur d'onde n'est possible que si l'épaisseur de la couche est connue. Les fonctions de dispersion seront traitées dans le paragraphe IV.3.2.

## IV.3 - Principe et outils de modélisation en Ellipsométrie Spectroscopique

### IV.3.1 - Principe de modélisation

Pour extraire les informations cherchées, c'est-à-dire les épaisseurs et les constantes optiques des matériaux étudiés à partir des intensités lumineuses mesurées  $I_s$  et  $I_c$ , ou des spectres ellipsométriques de  $\Psi$  et  $\Delta$ , il est nécessaire de créer un modèle simulant la structure de l'échantillon, ce qui revient à définir les paramètres suivants dans l'ordre : le nombre de composants puis le nombre de couches, leur nature et leur épaisseur.

Considérons le cas simple d'un système composé d'une seule couche d'un seul matériau. Dans le premier temps et dans la mesure du possible, si les valeurs des indices  $n$  et  $k$  de ce matériau (métal [Lyn75, Pal98], oxyde, carbure...) sont connus dans la gamme de longueurs d'onde étudiée, l'épaisseur de la couche est alors le seul paramètre ajustable. Si l'ajustement ne donne pas les résultats escomptés et dans un deuxième temps, on utilise alors l'une ou l'autre des formules de dispersion disponibles dans la littérature et rappelées dans la suite de ce chapitre. Elles comportent un certain nombre de paramètres ajustables (Lorentz, Drude [Dru1890], Forouhi - Bloomer [For86, For88], etc.) dont les valeurs doivent respecter des critères spécifiques à chaque type de matériau, conducteur, semi-conducteur ou isolant. Dans le choix du modèle, on s'arrangera de façon à éviter les corrélations fortes entre les paramètres ou entre ces paramètres et l'épaisseur de la couche. En présence de corrélations, il est impératif de connaître au moins l'un des paramètres importants tels que l'épaisseur de la couche ou ses indices  $n$  et  $k$ .

Si maintenant l'on a affaire à un système bi-couche, la démarche est la même, mais il importe de connaître les propriétés optiques et/ou l'épaisseur d'au moins l'une des couches.

Nous n'avons pas encore évoqué le problème posé par la rugosité de surface et à l'interface avec le substrat [Tom89]. Dans le cas général on en tient compte comme d'un deuxième matériau dans la couche, le vide, de constante diélectrique égale à un, dont on ajuste la fraction volumique en tant que l'un des composants de la couche [Pal98]. On utilise alors l'approximation du milieu effectif ou approximation de Bruggeman afin de calculer la constante diélectrique effective du matériau.

Dans la suite de ce chapitre, en raison du nombre important de paramètres ajustables et pour éviter des corrélations incontrôlables, nous avons simplifié la modélisation et négligé un possible pourcentage de vide dans la couche superficielle. Egalement dans la suite de ce chapitre, nous verrons qu'il est possible de rendre compte de la rugosité d'interface cette fois en utilisant directement les indices  $n$  et  $k$  du substrat de titane *réel* (inévitavelmente recouvert de son oxyde natif).

### IV.3.2 - Outils de modélisation

#### IV.3.2.a - Cas du titane et du dioxyde de titane $TiO_2$

**Titane métallique** : L'indice de réfraction du titane est un nombre complexe,  $\tilde{n} = n + ik$ . Le caractère conducteur du titane est décrit par le modèle de Drude [Dru1890] basé sur la mécanique classique appliquée au gaz d'électrons libres. Ce modèle simple pourra être utilisé pour les métaux, les oxydes conducteurs et les semi-conducteurs fortement dopés. Dans le logiciel DeltaPsi2, il est représenté par l'expression suivante (Figure IV.5a) :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d \omega} \quad (\text{Equation IV.8})$$

où :

- $\epsilon_\infty$  est la constante diélectrique (supposée réelle). Lorsque  $\omega$  tend vers l'infini,  $\epsilon_\infty$  tend vers une valeur un peu supérieure à un en raison de la contribution de transitions inter-bandes non prises en compte dans le modèle de Drude.
- $\omega_p$  est la fréquence plasma des électrons libres, correspondant à l'énergie de photon pour laquelle  $\epsilon_r(\omega) \approx 0$  lorsque  $\epsilon_\infty = 1$ . Elle est proportionnelle à la racine carrée de la conductivité électrique, ce qui signifie que plus le matériau est conducteur plus sa fréquence plasma est élevée.
- $\Gamma_d$  (en eV) est la fréquence de collisions des électrons. Elle est égale à l'inverse du temps de relaxation  $\tau$ . Plus la valeur de  $\Gamma_d$  est élevée, plus la queue du pic d'absorption dans le domaine infrarouge est étendue. En général, on a :  $0 < \Gamma_d < 4$ .  $\Gamma_d$  est de l'ordre de quelques fractions d'eV pour les métaux nobles et de l'ordre de quelques eV pour les semi-conducteurs ou les métaux de transition.

Ces trois paramètres,  $\epsilon_\infty$ ,  $\omega_p$  et  $\Gamma_d$ , doivent être ajustés afin d'obtenir les deux parties réelle  $\epsilon_r$  et imaginaire  $\epsilon_i$  de la fonction diélectrique, égales à :

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad \text{et} \quad \epsilon_i(\omega) = \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (\text{Equations IV.9a et 9b})$$

Si le modèle de Drude décrit bien les propriétés optiques des matériaux ci-dessus mentionnés, en revanche il ne prend pas en compte la notion de 'gap' optique des semi-conducteurs. Pour traiter le cas des oxydes conducteurs et de semi-conducteurs fortement dopés, le modèle semi-classique de Lorentz est souvent combiné au modèle de Drude. Le(s) oscillateur(s) de Lorentz représentant l'absorption due aux transitions inter-bandes s'écrit de la façon suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{f_j \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega} \quad (\text{Equation IV.10})$$

où  $j$  est le nombre de pics d'absorption,  $f$ ,  $\omega_0$  et  $\gamma$  les trois paramètres à ajuster. Ils correspondent respectivement à l'intensité, à la position du maximum et à la largeur du pic d'absorption.

Les Figures IV.5b, IV.5c et IV.5d ci-dessous décrivent respectivement les spectres ellipsométriques de  $\Psi$  et  $\Delta$ , de  $\epsilon_r$  et de  $\epsilon_i$ , de  $n$  et de  $k$  dans la gamme spectrale comprise entre 1 et 5 eV de l'échantillon de titane pur, poli miroir utilisé dans cette étude, par comparaison avec les spectres obtenus pour le titane de référence d'Horiba Jobin-Yvon et avec ceux obtenus par Johnson et Christy

<sup>[Joh74]</sup>. La SE est une technique très sensible à la planéité de surface et à la présence d'une couche nouvelle, même très mince, en surface. La sensibilité à la qualité de surface d'échantillons de titane peut être illustrée, à titre d'exemple, par l'étude de Lynch et Olson <sup>[Lyn75]</sup> qui révèle des écarts entre les spectres de réflectivité de leur échantillon de titane (polycristallin, poli électrochimiquement, recuit sous argon puis repoli électrochimiquement) et ceux obtenus dans la littérature, pour différentes méthodes de préparation de surface <sup>[Lyn75]</sup>. En conséquence, une variation de quelques degrés sur les spectres bruts de  $\Psi$  et  $\Delta$  (Figure IV.5b) est admissible.

Nos échantillons de titane massif, recuits et polis miroir sont inévitablement recouverts d'un film d'oxyde natif (de  $3 \pm 1$  nm d'épaisseur, cf. § IV.5.1.a), tandis que le dépôt de 30 - 35 nm de titane métallique sur quartz (à l'ambiante, par évaporation sous  $P_{\text{vide}} < 3 \cdot 10^{-6}$  Torr) de l'étude de Johnson et Christy <sup>[Joh74]</sup> pourrait être plus lisse et moins oxydé.

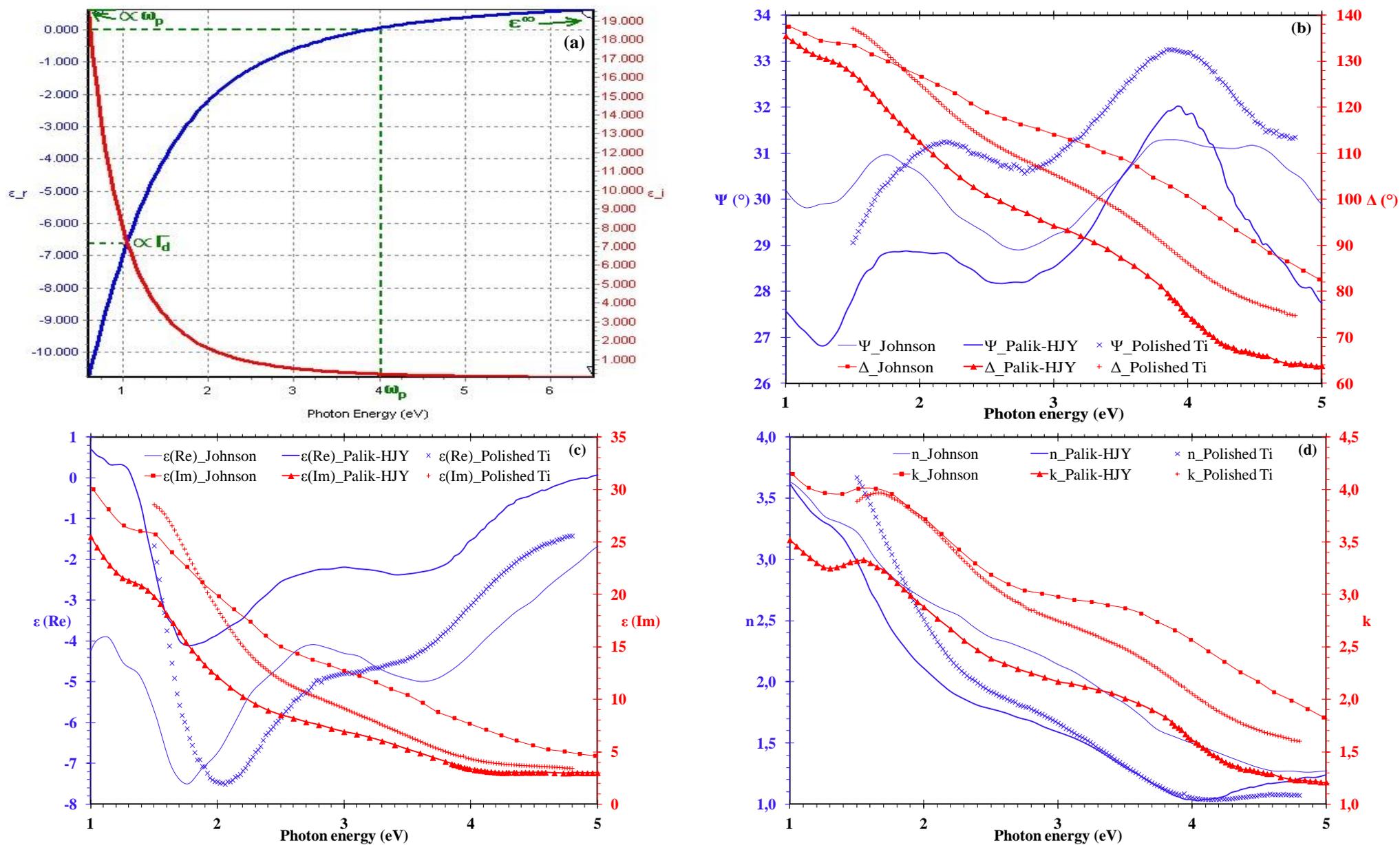


Figure IV.5 – (a) Modélisation des matériaux conducteurs type métal utilisant le modèle de Drude. (b, c, d) Spectres ellipsométrique de notre échantillon de titane pur, poli et recouvert d'un oxyde natif de titane, en comparaison avec le titane de référence d'Horiba Jobin-Yvon (HJY) [Pal98] et de Johnson et Christy [Joh74]; représentés par les angles  $\Psi$  et  $\Delta$  (b), par la fonction diélectrique (partie réelle  $\epsilon_r$  et partie imaginaire  $\epsilon_i$ ) (c) et par l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  (d).

On notera de plus qu'il est visible sur les trois spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_{im}$  (Figure IV.5c) ou du coefficient d'extinction  $k$  (Figure IV.5d) qu'il y a un maximum d'absorption autour de 1,5 eV, correspondant aux transitions intra-bandes du titane métallique.

**Dioxyde de titane** : L'indice de réfraction de  $TiO_2$  est aussi un nombre complexe car c'est un semi-conducteur (ou un diélectrique semi-absorbant selon certains auteurs). L'on sait que l'indice  $\tilde{n}$  de  $TiO_2$  dépend fortement de la phase cristalline (rutile, anatase ou brookite [Par05]), de la méthode d'élaboration, de la qualité de surface, du degré de cristallinité, de l'homogénéité [Par93], de la densité de l'échantillon, etc. Toutefois, sa partie réelle  $n$  suit théoriquement une courbe parabolique selon la loi de Cauchy dans le domaine visible. L'indice  $n$  se trouve certainement dans l'intervalle 2,0 - 3,3 [Bor82, Par93] pour des photons d'énergie comprise entre 1,5 et 4,0 eV.

Le caractère transparent de  $TiO_2$  se manifeste par son coefficient d'extinction nul ( $k = 0$ ) dans l'infrarouge et le visible. Mais  $TiO_2$  devient remarquablement absorbant ( $k > 0$ ) lorsque l'énergie de photons dépasse le seuil d'absorption optique, de l'ordre de 3 eV environ dans  $TiO_2$ , ce qui constitue une première détermination approchée de la largeur de la bande interdite de ce semi-conducteur (notée  $E_g$ ), aussi appelée 'gap' optique (souvent noté  $E_{g, opt}$ ) dans la littérature. Non seulement l'indice mais l'ensemble des propriétés électro-optiques de  $TiO_2$  et par exemple la valeur du gap optique, varient de façon significative en fonction du mode de préparation des échantillons, sans parler du rôle de la technique de mesure employée. Quant aux nombreux travaux théoriques concernant la structure électronique de  $TiO_2$ , ils proposent différentes estimations de  $E_g$  en fonction des modélisations utilisées [Lan12].

Dans le Tableau IV.1 sont reportées quelques valeurs du 'gap' de  $TiO_2$  dans chacune de ses phases d'après des travaux théoriques [Mo95, Rum09, Lan12] et expérimentaux, typiques et/ou récents. D'après le Tableau IV.1, les valeurs de  $E_g$  sont très voisines entre rutile et brookite, plus faibles que celles de l'anatase (d'après différentes méthodes de calcul). Elles sont aussi très sensibles aux conditions d'élaboration des échantillons, les études de Marsh et Gorse [Mar97] ou de Pérez-Pacheco *et al.* [Pér09] sont des exemples typiques.

Le comportement de la fonction diélectrique d'un diélectrique semi-absorbant tel que  $TiO_2$  peut être décrit par le modèle de Forouhi - Bloomer [For86], utilisé couramment dans la pratique pour les semi-conducteurs amorphes ou diélectriques. Le modèle a été réécrit par Horiba Jobin-Yvon (sous forme de la formule de dispersion appelée 'New Amorphous' dans le logiciel DeltaPsi2). Cette reformulation a pour but de prendre en compte le profil lorentzien des absorptions. L'expression du modèle 'New Amorphous' est donnée ci-dessous (Figure IV.6a) :

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B(\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad \text{et} \quad k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}, & \text{if } \omega > \omega_j \\ 0, & \text{if } \omega \leq \omega_j \end{cases} \quad (\text{Equations IV.11a et 11b})$$

$$\text{avec} \quad B = \frac{f_j}{\Gamma_j} [\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2] > 0 \quad \text{et} \quad C = 2f_j \cdot \Gamma_j (\omega_j - \omega_g) > 0$$

où :

- $n_\infty = \sqrt{\epsilon_\infty}$ . Quand  $\omega$  tend vers l'infini,  $n_\infty$  tend non pas vers 1 mais vers une valeur un peu supérieure à un qui tient compte de transitions inter-bandes lointaines;
- $f_j$  (en eV) représente l'intensité du pic d'absorption. Les indices  $n$  et  $k$  augmentent lorsque  $f_j$  croît. En général on a :  $0 < f_j < 1$ ;
- $\Gamma_j$  (en eV) représente la largeur du pic d'absorption. Plus  $\Gamma_j$  est grand, plus sa largeur mais moins son amplitude augmente. En général on a :  $0,2 < \Gamma_j < 8$ ;

- $\omega_j$  (en eV) représente la position du maximum du pic d'absorption. En général,  $1,5 < \omega_j < 10$ ;
- $\omega_g$  (en eV) représente la largeur de la bande interdite. On a toujours  $\omega_j > \omega_g$ , donc  $C > 0$ .

Les [Figures IV.6b](#), [IV.6c](#) et [IV.6d](#) ci-dessous représentent respectivement les spectres ellipsométriques de  $\Psi$  et de  $\Delta$ , de  $\epsilon_r$  et de  $\epsilon_i$ , de  $n$  et de  $k$  dans la gamme d'énergie comprise entre 1 et 5 eV, obtenus pour notre propre échantillon de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , par comparaison avec ceux obtenus pour le  $\text{TiO}_2$  de référence d'Horiba Jobin-Yvon et celui de Borgogno *et al.* <sup>[Bor82]</sup>. On note le bon accord entre les spectres dans chaque figure pour la partie réelle ([Figure IV.6c](#) et [IV.6d](#)) ou pour l'angle  $\Psi$  ([Figure IV.6b](#)). On remarquera aussi la partie imaginaire ou l'angle  $\Delta$  dans les spectres dus à Borgogno *et al.* qui révèlent la transparence de  $\text{TiO}_2$  dans toute la gamme spectrale. Cela est probablement dû au caractère inhomogène du film.

Matériaux - Mode d'élaboration	Conditions expérimentales		Structure cristalline	$E_g$ (eV)	Remarques	Références
TiO <sub>2</sub> en couche mince - 'Reactive DC magnetron sputtering'	Déposition sur Si(100), température ambiante Ti 99,99% pur (Goodfellow)	(Puissance du sputtering) 160 - 190 W	<b>Amorphe</b>	3,4 - 3,1	E <sub>g,opt</sub> déterminée par Spectroscopie d'absorption UV - Vis : - décroît lorsque la P <sub>O2</sub> augmente, - augmente avec la vitesse de déposition	Pérez-Pacheco, 2009
		P <sub>O2</sub> ~ 0,04 - 0,15 Pa		3,4 - 2,7		
TiO <sub>2</sub> - Calculs théoriques	-		<b>Anatase</b>	3,60, 3,73 ou 4,05	En fonction des approximations, d'après la méthode de la fonctionnelle de densité	Landmann, 2012
TiO <sub>2</sub> en couche mince - Voie sol-gel	Déposition sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001), dissolution de 0,375 mol/l de butoxyde de titane dans 2-méthoxyethanol à 70°C, 'spin-coating' (3000 rpm - 20 s) et film précurseur chauffé à 300°C, 5 min sous air. Puis film recuit sous air, 500 - 800°C, 4 h.			3,75	E <sub>g,opt</sub> déterminée par Ellipsométrie Spectroscopique	Park et Kim, 2005
Oxydes anodiques du titane - Electrochimie	Substrat de Ti 99,6% pur (Goodfellow) Oxydation anodique sous densité de courant de 12,5 mA.cm <sup>-2</sup> dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N	V <sub>max</sub> < 5 V		3,8 - 4,0	Apparition de microcristaux d'anatase qui croissent avec le potentiel d'anodisation V <sub>max</sub> Décroissance de E <sub>g,opt</sub> à mesure de l'épaississement et de la cristallisation de l'oxyde	Marsh et Gorse, 1997
		V <sub>max</sub> = 10 - 20 V		3,65 - 3,70		
		V <sub>max</sub> = 40 - 60 V		~ 3,60		
		V <sub>max</sub> = 84 V	3,56			
TiO <sub>2</sub> en couche mince - 'Reactive triode sputtering'	Substrat en verre chauffé entre 300 et 400°C, sous mélange de gaz d'Ar et 20 à 30%conc. O <sub>2</sub> , puissance du sputtering de 1,5 kV x 0,4 A, vitesse de déposition < 0,5 Å.min <sup>-1</sup> . L'épaisseur du film est environ 1 µm.			3,2	E <sub>g,opt</sub> déterminée par Spectroscopie UV - Vis	Tang, 1994
TiO <sub>2</sub> - Calculs théoriques	-		<b>Rutile</b>	3,39 ou 3,46 ou 3,73	En fonction des approximations, d'après la méthode de la fonctionnelle de densité	Landmann, 2012
	-			3,0	Structure de bandes du rutile calculé en utilisant un Hamiltonien de types liaisons fortes	Munnix, 1984
TiO <sub>2</sub> en couche mince - 'Radio-frequency magnetron sputtering'	Déposition sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) à 500°C, sous mélange d'Ar-O <sub>2</sub> sous pression de 1,33 10 <sup>-4</sup> Pa, puissance de sputtering : 150 W			3,25	E <sub>g,opt</sub> déterminée par Ellipsométrie Spectroscopique	Park et Kim, 2005
TiO <sub>2</sub> en couche mince - 'Reactive triode sputtering'	Substrat en verre chauffé > 400°C, sous mélange d'Ar - O <sub>2</sub> (< 20%) puissance du sputtering de 1,5 kV x 0,4 A, vitesse de déposition de 0,5 à 0,9 Å.min <sup>-1</sup> . L'épaisseur du film est environ 1 µm.			3,0	E <sub>g</sub> déterminée par la Spectroscopie UV - Vis	Tang, 1994
TiO <sub>2</sub> - Calculs théoriques	-		<b>Brookite</b>	3,30 ou 3,45 ou 3,68	En fonction des approximations, d'après la méthode de la fonctionnelle de densité	Landmann, 2012
Nanoparticules et films minces de TiO <sub>2</sub> - Voie chimique	Thermolyse de TiCl <sub>4</sub> en milieu acide concentré (procédure non détaillée) <sup>[Pot01]</sup>			3,27	E <sub>g</sub> déterminée par Spectroscopie UV - Vis	Mattsson, 2010

Tableau IV.1 – Quelques valeurs de gap ( $E_g$ ) déterminées d'après des calculs théoriques et de gap optique ( $E_{g,opt}$ ) d'après des travaux expérimentaux récents pour TiO<sub>2</sub> soit amorphe, soit sous l'une ou l'autre de ses trois variétés allotropiques : rutile, anatase et brookite.

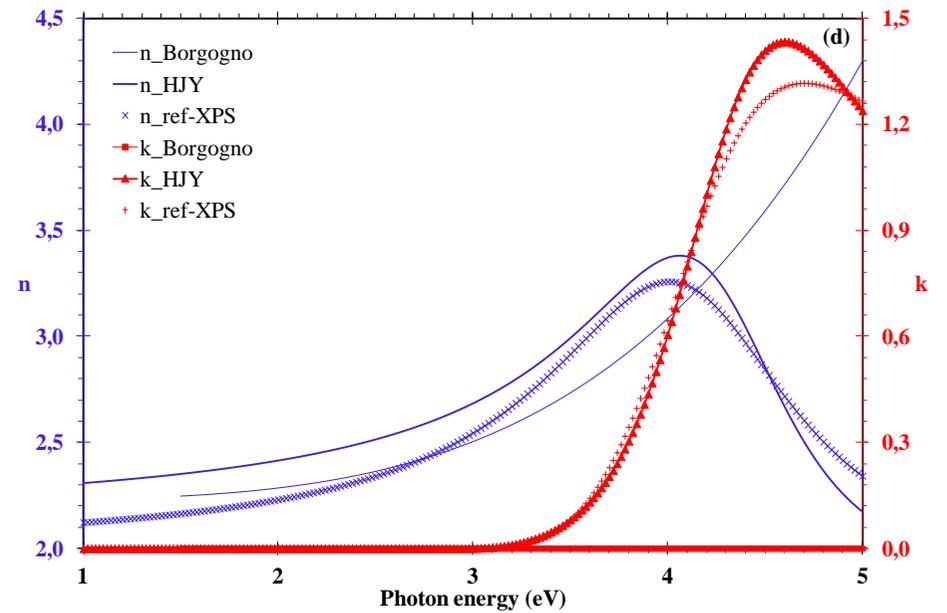
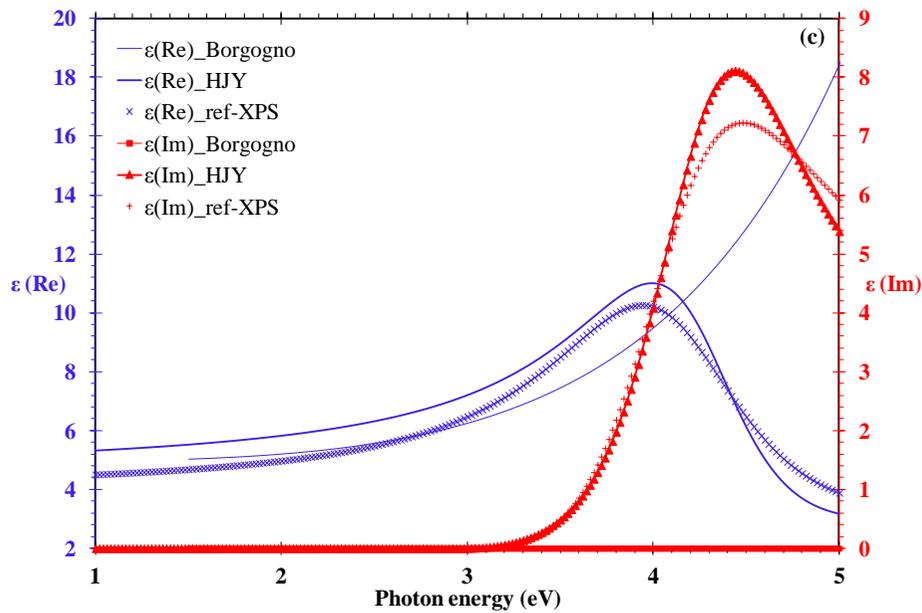
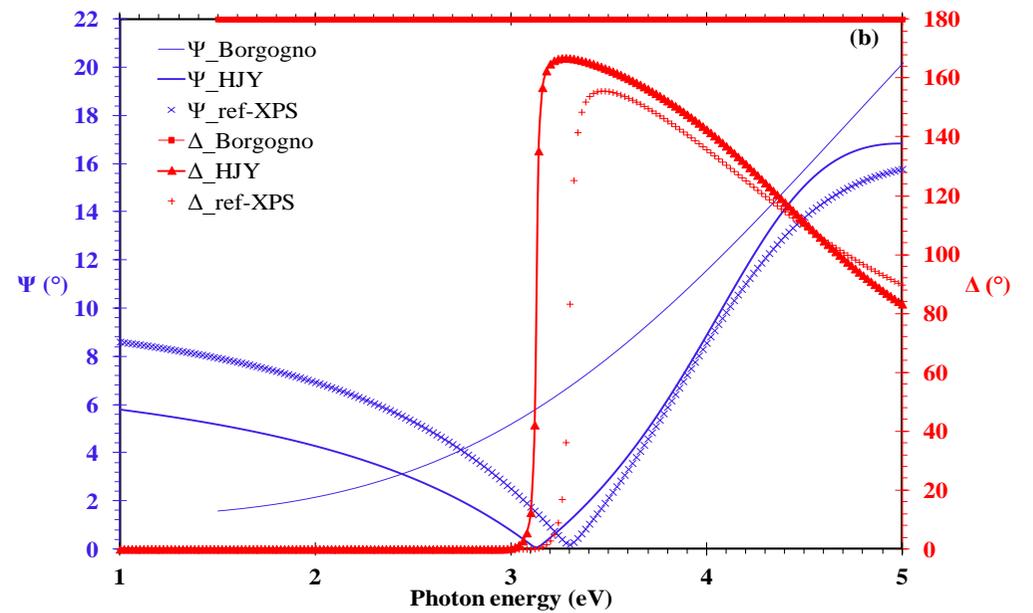
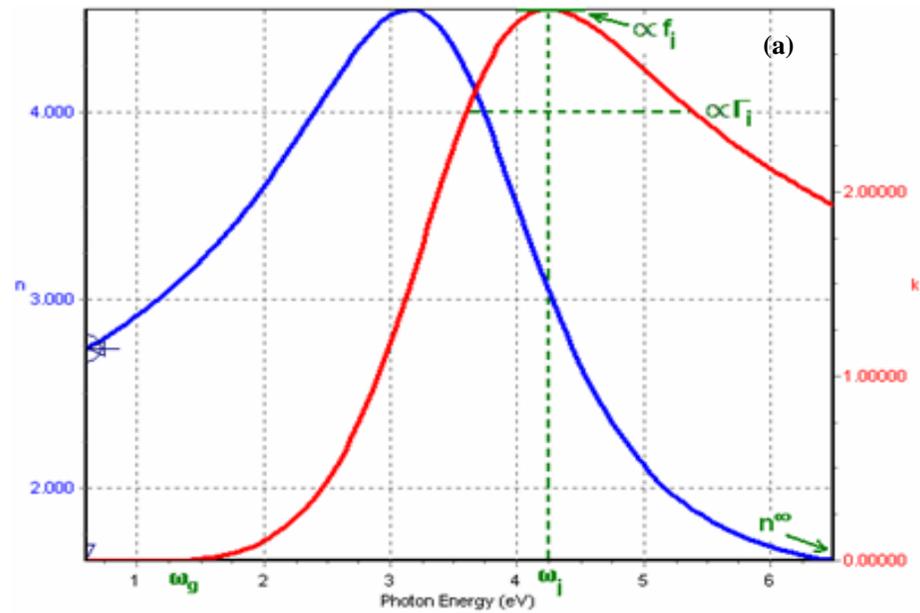


Figure IV.6 – (a) Spectres de  $n$  et  $k$  modèles pour matériaux semi-conducteurs d'après le modèle de Forouhi - Bloomer. (b, c, d) Spectres ellipsométrique de notre propre échantillon de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , par comparaison avec les spectres obtenus pour le  $\text{TiO}_2$  de référence proposé par Horiba Jobin-Yvon (HJY) et pour le  $\text{TiO}_2$  de Borgogno *et al.* [Bor82] : sont représentés en fonction de l'énergie de photon les angles  $\Psi$  et  $\Delta$  (b), la fonction diélectrique (partie réelle  $\epsilon_r$  et partie imaginaire  $\epsilon_i$ ) (c) et l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  (d).

#### IV.3.2.b - Cas des sous-oxydes de titane $TiO_{2-x}$

Le dioxyde de titane est très facilement réduit [Pea58]. On se reportera au Chapitre III (cf. Tableau III.4) et à l'Annexe I pour une analyse bibliographique simplifiée concernant l'existence ainsi que les modes d'élaboration de quelques-uns de ses sous-oxydes. Parmi eux, citons plus spécifiquement TiO et  $Ti_2O_3$  dont la structure électronique et les propriétés optiques sont étudiées depuis longtemps à la fois sur le plan théorique et expérimental mais pour lesquels un certain nombre de points restent encore à résoudre, à notre connaissance. Ainsi par exemple, il n'existe pas de spectres ellipsométriques de référence pour les sous-oxydes de titane, et notamment TiO et  $Ti_2O_3$ , dans la littérature, et de fait il semble très difficile de se procurer aujourd'hui des échantillons massifs.

**TiO** : les travaux théoriques disponibles à ce jour portant sur la structure électronique de TiO, stœchiométrique ou non, réalisés au cours des trente dernières années, s'accordent tous quant au caractère conducteur métallique de TiO [Nec76, Yam02, And05]. Effectivement, la structure de bandes calculée pour cette composition montre un niveau de Fermi situé au sein de la bande de conduction [Nec76, Yam02]. Un pseudo gap, voisin de 2 eV, dont l'existence et la valeur ont été confirmées expérimentalement par spectroscopie de photoémission résolue angulairement (ARPES) sur un dépôt de TiO en couche mince<sup>40</sup> [Kan08], sépare la bande de valence de la bande de conduction [Nec76, Yam02].

Le spectre de perte d'énergie des électrons et la fonction diélectrique de TiO calculés par Yamasaki *et al.* sont présentés sur la Figure IV.7a [Yam02]. On notera l'existence d'un pic d'absorption au voisinage de 2 eV. Il existe très peu d'études expérimentales permettant de valider ces travaux théoriques, ce qui est probablement dû à la difficulté à synthétiser des monocristaux de TiO sous pression atmosphérique [Kan08]. A notre connaissance, les études disponibles portent essentiellement sur des dépôts de faible épaisseur.

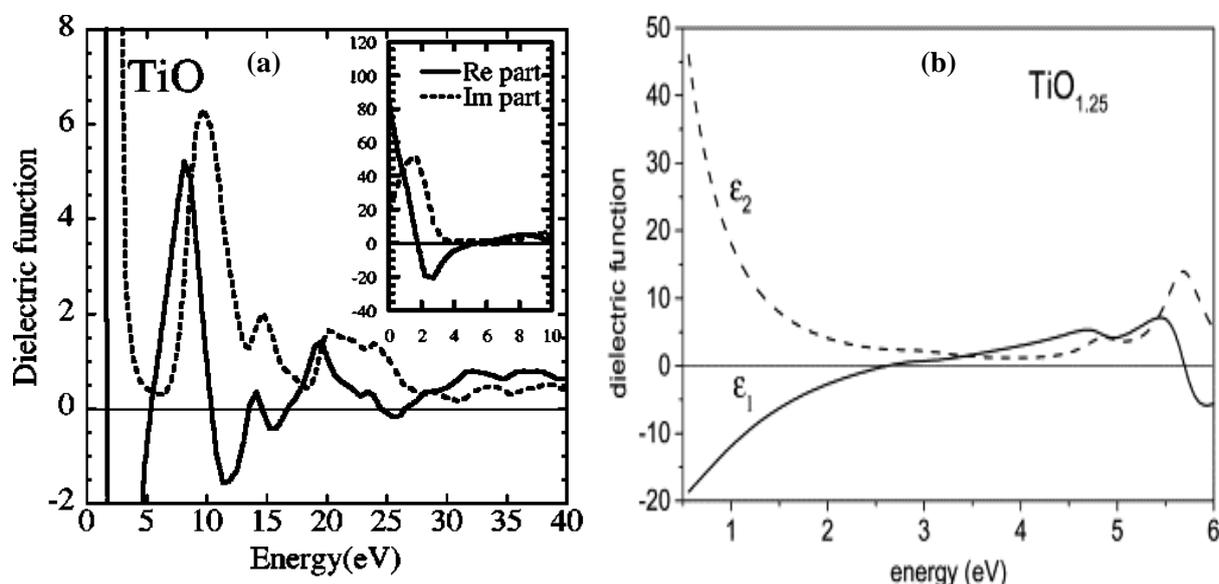


Figure IV.7 – Fonction diélectrique de l'oxyde de titane (a) de composition TiO stœchiométrique, issu de calculs quantiques réalisés par Yamasaki *et al.* [Yam02]; (b) de composition  $TiO_{1,25}$  d'après l'étude ellipsométrique d'un film de  $TiO_{1,25}$  déposé sur silicium réalisée par Banakh *et al.* [Ban02].

<sup>40</sup>  $TiO_{0,92}$  : préparé du dépôt de titane par évaporation par faisceau d'électrons sur Ag(100) sous pression d' $O_2$  de  $4,0 \cdot 10^{-7}$  Pa à 25°C puis recuit à 600°C et analysé par AES. L'épaisseur du film est estimée de 2,64 Å [Kan08].

Nous citons ici cependant l'étude réalisée par Banakh *et al.* des propriétés optiques d'un dépôt de  $\text{TiO}_x$  ( $\text{TiO}_{0,75}$  -  $\text{TiO}_{1,3}$ ) par ellipsométrie spectroscopique [Ban02]. Celui-ci, d'épaisseur comprise entre 300 et 1000 nm, a été préparé par sputtering réactif de titane sous mélange d'Ar/O<sub>2</sub> ou d'Ar/H<sub>2</sub>O ( $10^{-1}$  Pa) et déposé sur wafer de silicium à 250°C. Le caractère métallique prédominant de la fonction diélectrique entre 0,5 et 4, voire 5 eV est visible sur la Figure IV.7b. Les auteurs montrent que la fonction diélectrique du composé  $\text{TiO}_{1,25}$  peut être modélisée de façon satisfaisante en combinant une fonction de dispersion de type Drude (électrons libres) à des oscillateurs représentant des transitions inter-bandes qui satisfont les relations de Kramers - Kronig. Il apparaît ainsi que la fréquence plasma  $\omega_p$  diminue avec la croissance de la teneur en oxygène dans le film de  $\text{TiO}_x$ .

**Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Comme pour TiO, le sesquioxyde de titane,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , a été moins étudié que  $\text{TiO}_2$ , sur le plan théorique et aussi expérimental, très probablement en raison des difficultés à synthétiser des monocristaux massifs et surtout à maintenir leur stœchiométrie en surface, c'est-à-dire à éviter qu'elle ne se ré-oxyde spontanément en  $\text{TiO}_2$  [McK84, Smi88].  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  est connu comme étant semi-conducteur à très faible gap, de l'ordre de 0,1 eV, à température ambiante. Il devient conducteur vers 180°C [Goo73, Smi88, Sat11] (mise en évidence par mesures de conductivité électrique [Mor59]). La transition semi-conducteur – métal s'étend sur 200 degrés [Smi88]. Sato *et al.* ont réalisé en 2011 une étude de monocristaux de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , préparés par la méthode de la zone flottante, menée par spectroscopie d'absorption et d'émission de rayons X (XAS et XES), qui révèle certaines spécificités de la structure électronique à caractère anisotrope de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  [Sat11].

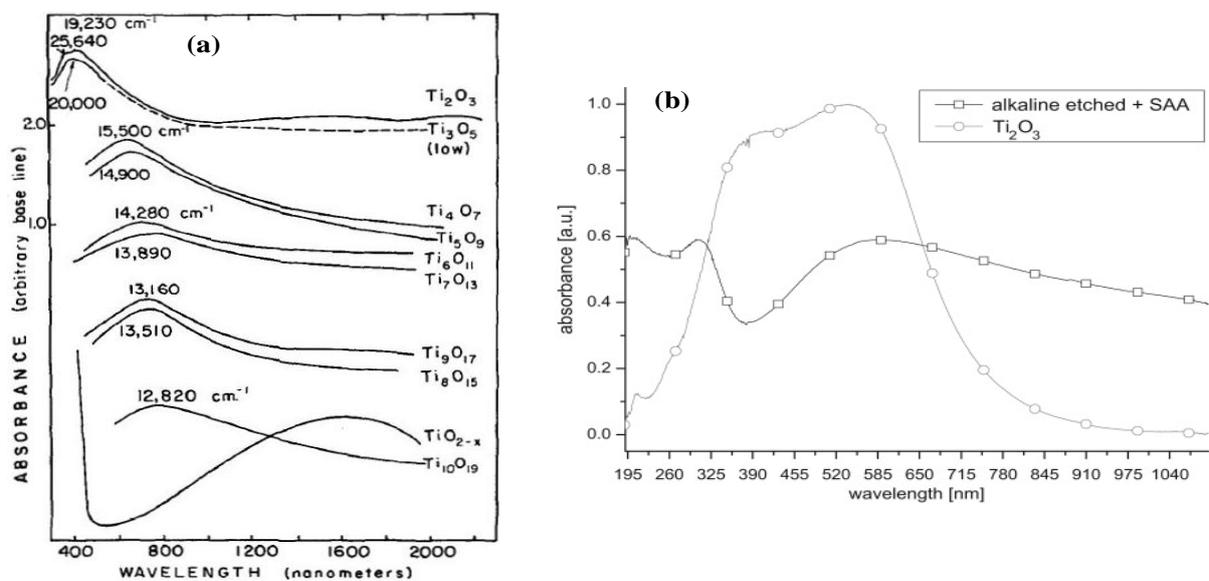


Figure IV.8 – Spectre d'absorbance (a) des sous-oxydes de titane, y compris de quelques phases de Magnéli [Por72] (matériaux élaborés par mélange de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  avec réaction chimique); (b) de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  standard commercial (pureté 99,8%, Spectralon, Labsphere) [Mer10].

Porter *et al.* ont utilisé la spectroscopie en réflectance diffuse pour étudier les sous-oxydes de titane dont  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  et les phases de Magnéli [Por72]. Ces auteurs ont mis en évidence une absorption importante à  $25640 \text{ cm}^{-1}$ , soit 390 nm ou 3,18 eV, pour  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (Figure IV.8a)<sup>41</sup>. Par ailleurs Mertens *et*

<sup>41</sup> Pour les phases de Magnéli  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  (avec  $n = 4 - 10$ ), Porter *et al.* ont montré un pic d'absorption variant linéairement de 1,92 eV (pour  $n = 4$ ) à 1,59 eV (pour  $n = 10$ ) [Por72]. Pour  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , le pic est à 2,48 eV.

al. ont publié très récemment le spectre d'absorption d'un échantillon de  $Ti_2O_3$  standard commercial qui présente un pic d'absorption à 550 nm (2,25 eV) avec un épaulement à 400 nm (3,10 eV) (Figure IV.8b) [Mer10].

En résumé des études bibliographiques ci-dessus mentionnées, une formule de dispersion combinant le modèle de Drude au modèle de Forouhi - Bloomer avec un ou deux oscillateur(s), c'est-à-dire la combinaison linéaire des Equations IV.8 avec IV.11, sera utilisée pour l'ajustement des spectres expérimentaux de nos échantillons de titane oxydés - irradiés.

L'allure des courbes des indices  $n$  et  $k$  (ou de la fonction diélectrique) d'un tel  $TiO_{2-x}$  est montrée sur la Figure IV.9. Le caractère métallique est prédominant aux plus faibles énergies de photons et le caractère diélectrique aux énergies plus élevées.

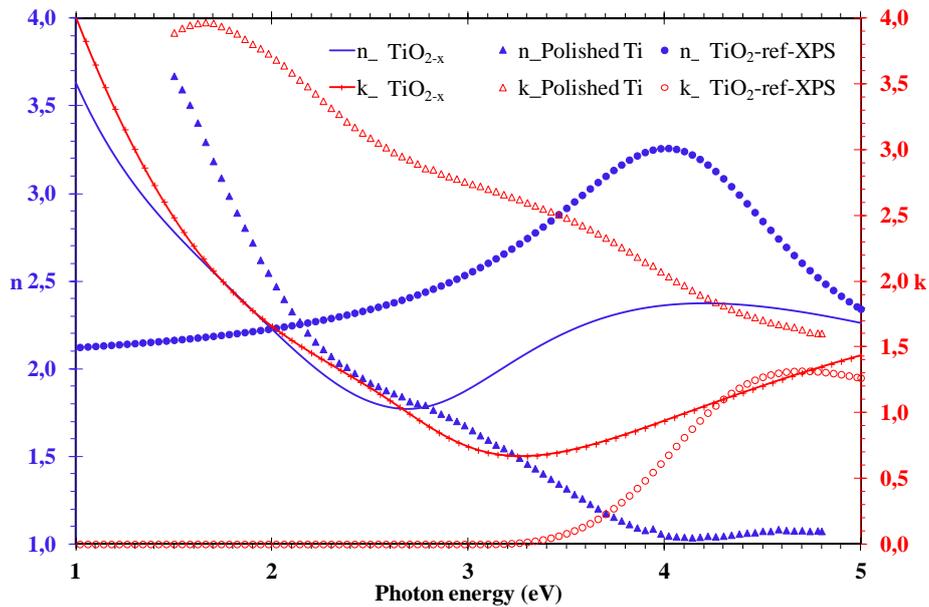


Figure IV.9 – Modélisation du spectre ellipsométrique d'un sous-oxyde de titane  $TiO_{2-x}$ , utilisant la combinaison de deux modèles mathématiques de Drude (décrivant le caractère métallique) et de Forouhi-Bloomer (décrivant le caractère diélectrique).

Compte tenu de la diversité et de la complexité des propriétés optiques des différents sous-oxydes de titane (Figures IV.7 et IV.8), une autre possibilité de modéliser la fonction diélectrique des  $TiO_{2-x}$  est l'utilisation de l'oscillateur de la théorie classique de Lorentz (1878). La fonction diélectrique suivant cette théorie s'écrit comme suit (Figure IV.10) :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega} = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega} \quad (\text{Equation IV.12})$$

$$\text{avec } \epsilon_s = \epsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega_t^2}$$

où :

- $\epsilon_\infty$  est la constante diélectrique (supposée réelle) à haute fréquence,  $\epsilon_\infty = \tilde{\epsilon}(\omega \rightarrow \infty) = 1$ ;
- $\epsilon_s$  est la constante diélectrique statique (supposée réelle) à fréquence nulle. La différence  $\epsilon_s - \epsilon_\infty$  représente l'amplitude de l'oscillateur de Lorentz, plus elle est grande moins l'oscillateur est large;
- $\omega_t$  (en eV) est la fréquence de résonance de l'oscillateur dont l'énergie correspond au pic d'absorption. Plus  $\omega_t$  augmente plus le pic se déplace vers les énergies de photons élevées. En général,  $1 < \omega_t < 20$ ;

•  $\Gamma_0$  (en eV) est le facteur d'amortissement (ou de ralentissement), dû au processus d'absorption impliquée par la transition entre deux états.  $\Gamma_0$  représente la largeur de l'oscillateur (plus souvent égal à la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption). Il est similaire au terme  $\Gamma_d$  dans le modèle de Drude. En général,  $0 < \Gamma_0 < 10$ .

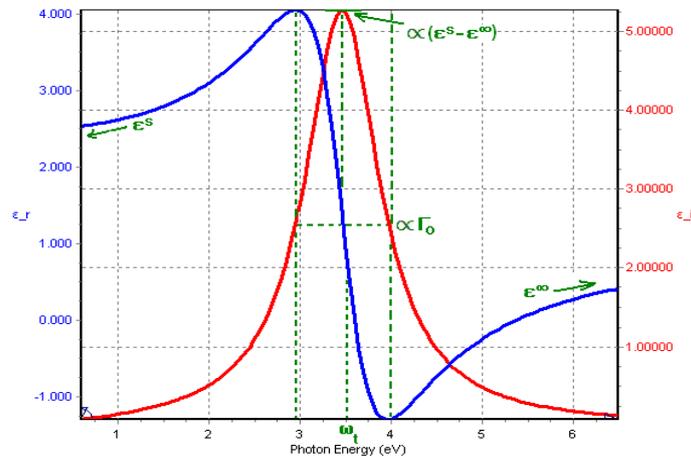


Figure IV.10 – Modélisation des matériaux diélectriques ou faiblement absorbants utilisant un oscillateur suivant la théorie classique de Lorentz. Noter que le signe ‘ $\propto$ ’ devant un paramètre donné signifie que l’amplitude et la largeur de l’oscillateur (ou duc pic d’absorption) sont dépendants de ce paramètre.

## IV.4 - Conditions expérimentales

### IV.4.1 - Préparation des échantillons de titane et de zirconium au LSI

La préparation de surface des échantillons est l’étape vitale pour la mesure en SE, qui traite uniquement la réflexion spéculaire. A partir d’une plaque de titane (> 99,6% pureté) ou de zirconium (> 99,8% pureté), préalablement recuite par le fournisseur Goodfellow, des échantillons de dimensions  $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$  sont découpés. La teneur en impuretés est typiquement (en poids) : Fe (200 ppm), O (400 ppm), N et C (100 ppm) et H (10 ppm).

Tous les échantillons de titane sont pré-polis mécaniquement sur papiers abrasifs de SiC à grains de plus en plus fins, du grade 1200 au grade 4000. Ensuite, ils sont polis jusqu’à obtenir une surface de qualité poli miroir sur un côté en utilisant la suspension OP-S de Struers<sup>TM</sup> (composée de grains de SiO<sub>2</sub> de 40 nm de diamètre, de pH 9,8). Afin d’éviter la corrosion par piqûres, la suspension OP-S doit être refroidie à environ 10°C.

Par défaut, la même procédure de polissage a été appliquée aux échantillons de zirconium. Elle n’a pas été optimisée. On notera que le titane est plus facile à polir que le zirconium selon cette procédure<sup>42</sup>. Finalement, les échantillons sont rincés dans un bain d’ultrasons dans un mélange d’acétone - éthanol (50 : 50 vol.) pendant 15 minutes, séchés sous azote comprimé et stockés dans les boîtes plastiques à membrane (pour éviter la moindre oxydation).

<sup>42</sup> Rugosité  $R_{MS} = 1,4 \text{ nm}$  pour l’échantillon de titane (cf. Figure IV.1) et  $R_{MS} = 5,6 \text{ nm}$  au mieux pour l’échantillon de zirconium ‘poli miroir’ (cf. Figure VI.10)

#### IV.4.2 - Expériences d'oxydation - irradiation à l'argon du titane et du zirconium à l'IPNL

A l'issue de l'étape de polissage, une première série d'échantillons comportant cinq spécimens de titane et deux spécimens de zirconium ont été oxydés - irradiés simultanément dans les conditions identiques suivantes :  $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ , sous flux d'air sec de  $P = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3}$  Pa, pendant 3 heures, sous faisceau d'ions  $\text{Ar}^{n+}$  de 1 à 9 MeV ( $n = 1$  à 3), à  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10}$  ions. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  jusqu'à  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ . Un autre spécimen de titane massif et poli miroir a été oxydé - irradié sous faisceau d'ions  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV à  $250 \pm 5^\circ\text{C}$  (toutes conditions égales par ailleurs) pour étudier l'effet de température. Les expériences d'oxydation - irradiation ont toutes été réalisées auprès de l'accélérateur Van de Graaff de 4 MV de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL), en collaboration avec N. Béererd et N. Moncoffre, en reprenant la cellule d'irradiation de N. Béererd (décrite en détail dans sa thèse <sup>[Bér03]</sup>) avec exactement les mêmes paramètres instrumentaux.

En outre, deux spécimens de titane et de zirconium massif poli miroir ont été oxydés dans les mêmes conditions ( $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ , sous flux d'air sec de  $P = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $t = 3$  heures) dans la même cellule d'irradiation, mais hors faisceau. Ces échantillons serviront de témoins dans l'étude de l'effet de l'énergie d'irradiation sur l'oxydation.

#### IV.4.3 - Expériences d'irradiation à l'argon sous vide secondaire du titane pré-oxydé au CEA/SRMA auprès de l'accélérateur Epiméthée de la plateforme JANNuS

Parallèlement, une deuxième série d'échantillons de titane, soit dans l'état poli (et donc recouverts de leur oxyde natif) soit pré-oxydés thermiquement, a été irradiée sous vide secondaire auprès de l'accélérateur Pelletron de 3 MV (baptisé Epiméthée) de la plateforme JANNuS au CEA Saclay, en collaboration avec Y. Serruys et P. Trocellier <sup>[Ser09]</sup>.

La pré-oxydation du titane, réalisée au LRC Carmen par G. Baldinozzi et D. Siméone (Groupe MFE, CEA-SRMA), a été effectuée au sein d'une enceinte maintenue à  $500 \pm 1^\circ\text{C}$ , sous balayage d'un mélange gazeux composé d'argon pur (0,5 l/h), d'argon - 10% vol. hydrogène (1,5 ml/min) et de vapeur d'eau. Trois échantillons ont été pré-oxydés pendant 20 min, 3 h et 6 h dans ces conditions. Le mélange d' $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  a été obtenu par passage du mélange initial d' $\text{Ar}/\text{H}_2$  dans de l'eau maintenue à  $5^\circ\text{C}$  par un thermostat. Ainsi, la pression de vapeur saturante à  $5^\circ\text{C}$  est de 872 Pa ( $8,61 \cdot 10^{-3}$  atm)<sup>43</sup>. Compte tenu des débits de gaz, le ratio  $\frac{V_{\text{Ar}} + V_{\text{Ar}_{10\%}\text{H}_2}}{0,1V_{\text{Ar}_{10\%}\text{H}_2}}$  est égal à 65,6. L'équilibre  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  à  $500^\circ\text{C}$  conduit à une pression partielle d'oxygène dans l'enceinte de  $8,37 \cdot 10^{-19}$  Pa ( $8,26 \cdot 10^{-24}$  atm).

Les échantillons polis (titane ou zirconium) sont irradiés à JANNuS dans les jours qui suivent le polissage pour éviter la croissance de l'oxyde natif. Ceux pré-oxydés au SRMA, stabilisés, ont été stockés quelques semaines avant irradiation. Le [Tableau IV.2](#) résume toutes les expériences réalisées auprès de l'accélérateur Epiméthée de la plateforme JANNuS.

---

<sup>43</sup> Valeurs obtenus via l'approximation de l'équation d'Arden-Buck, valable entre  $-80^\circ\text{C}$  et  $+50^\circ\text{C}$ .

$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} = 6,1121 \exp \left[ \left( 18,678 - \frac{T}{234,5} \right) \frac{T}{257,14 + T} \right]$  avec  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$  en hPa et T en  $^\circ\text{C}$ .

#### IV.4.4 - Caractérisation par Ellipsométrie Spectroscopique au LPICM

Tous les spécimens sont caractérisés par SE au Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (LPICM), avant et après chaque expérience d'irradiation, d'oxydation - irradiation ou d'oxydation seule. Un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase *ex-situ*, de modèle UVISEL (HORIBA Jobin-Yvon), est utilisé dans cette étude. La source de lumière est une lampe xénon de 75W. L'angle d'incidence est fixé à 70°. Les dimensions du spot lumineux à la surface de l'échantillon sont d'environ 8 x 3 mm<sup>2</sup>. Le pas d'acquisition est de 0,02 eV. Les spectres ellipsométriques sont enregistrés entre 1,5 et 4,0 eV (c'est-à-dire dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre 826,6 et 275,5 nm) dans les deux configurations II et III afin de déterminer sans ambiguïté  $\Psi$  et  $\Delta$  (cf. IV.2.3).

L'analyse et l'ajustement des spectres ellipsométriques expérimentaux sont réalisés à l'aide du logiciel DeltaPsi2, commercialisé par Horiba Scientifique. La qualité de l'ajustement est décrite par le paramètre  $\chi^2$  défini comme suit :

$$\chi^2 = \min \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(\Psi_{th} - \Psi_{exp})_i^2}{\Gamma_{\Psi,i}} + \frac{(\Delta_{th} - \Delta_{exp})_i^2}{\Gamma_{\Delta,i}} \right]$$

où  $\Gamma_{\Psi}$  et  $\Gamma_{\Delta}$  sont les erreurs estimées pour chaque angle. L'algorithme de minimisation choisi est celui développé par Levenberg et Marquardt <sup>[Mar63]</sup>.

Notation de l'échantillon	Conditions de pré-oxydation		Conditions d'irradiation (sous vide secondaire)		
			$^{40}\text{Ar}^{3+}$ de 4 MeV	$^{40}\text{Ar}^{3+}$ de 9 MeV	$^{40}\text{Ar}^{6+}$ de 15 MeV
'IPNL 4 MeV'	IPNL 5 $10^{-3}$ Pa d'air sec; 500°C - 3h		T = 500 ± 1°C ; t = 146 min P <sub>vide</sub> < 2,1 $10^{-5}$ Pa $\phi = 4,1 \cdot 10^{10}$ ions.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> $\Phi = 3,6 \cdot 10^{14}$ ions.cm <sup>-2</sup>	-	-
'Ti poli 9 MeV'	Non (Ti poli miroir)		-	T = 500 ± 1°C ; t = 195 min P <sub>vide</sub> < 7,7 $10^{-5}$ Pa $\phi = 4,6 \cdot 10^{10}$ ions.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> $\Phi = 5,4 \cdot 10^{14}$ ions.cm <sup>-2</sup>	-
'SRMA 20 min'	SRMA 1350 - 2160 Pa de vapeur d'eau; 410°C	20 min	-	-	-
'SRMA 3h'		3h	-	T = 500 ± 1°C ; t = 78 min P <sub>vide</sub> < 5,7 $10^{-5}$ Pa $\phi = 1,1 \cdot 10^{11}$ ions.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> $\Phi = 5,0 \cdot 10^{14}$ ions.cm <sup>-2</sup>	-
'SRMA 6h'		6h	-	-	-
'Ti poli 15 MeV' 'Zr poli 15 MeV'	Non (Ti et Zr 'poli miroir') <i>dans la même expérience d'irradiation</i>		-	-	T = 500 ± 1°C ; t = 148 min P <sub>vide</sub> < 1,3 $10^{-4}$ Pa $\phi = 5,6 \cdot 10^{10}$ ions.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> $\Phi = 5,0 \cdot 10^{14}$ ions.cm <sup>-2</sup>

Tableau IV.2 – Détails de l'ensemble des expériences d'irradiation sous vide secondaire, réalisées grâce à la plateforme JANNuS - Epiméthée (CEA). D'une part, des échantillons de titane soit pré-oxydés sous air sec raréfié (à l'IPNL) puis irradiés sous flux d'argon Ar<sup>2+</sup> de 4 MeV, soit pré-oxydés sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau (au CEA/SRMA) puis irradiés sous flux d'argon Ar<sup>3+</sup> de 9 MeV; d'autre part deux échantillons polis de titane et de zirconium irradiés sous flux d'argon Ar<sup>6+</sup> de 15 MeV.

## IV.5 - Modélisation et interprétation des résultats expérimentaux

Nous allons maintenant détailler la modélisation et interpréter les spectres ellipsométriques obtenus sur le titane en fonction des conditions environnementales et d'irradiation, par comparaison avec un échantillon de titane poli miroir (Goodfellow) et un dépôt mince de TiO<sub>2</sub>/Si (Saint-Gobain).

### IV.5.1 - Titane poli et TiO<sub>2</sub> témoin

Au cours des deux paragraphes suivants, les spectres ellipsométriques obtenus sur titane poli et sur TiO<sub>2</sub> témoin quasi stœchiométrique (cf. [Chapitre III](#)) seront analysés et les valeurs des paramètres d'ajustement discutées. Par la suite ils nous serviront de référence et nous permettront d'établir des comparaisons lorsqu'il s'agira d'étudier les propriétés optiques des échantillons de titane oxydés - irradiés ou pré-oxydés puis irradiés. Nous allons nous intéresser de près à ces deux matériaux.

#### IV.5.1.a - Titane poli recouvert de son oxyde natif

Comme nous l'avons vu sur la [Figure IV.5](#), les spectres ellipsométriques obtenus avec nos propres échantillons de titane massif, polycristallin et poli miroir, sont légèrement différents de ceux de la littérature (titane en film mince <sup>[Joh74]</sup> ou même titane massif poli <sup>[Lyn75, Mus80]</sup>) et de ceux rapportés dans la base de données Horiba Jobin-Yvon <sup>[Pal98]</sup>. Nous devons donc caractériser optiquement notre propre substrat de titane avant toutes les expériences d'oxydation hors ou sous irradiation.

Trois fonctions de dispersion ont été construites pour cet échantillon de référence : fonction de dispersion fondée sur le modèle de Drude, seule ou combinée à un ou deux oscillateurs classiques de Lorentz. Les meilleurs paramètres d'ajustement d'après ces trois modélisations sont montrés dans le [Tableau IV.3](#). Les valeurs **en rouge** sont retenues finalement selon le critère de minimisation du  $\chi^2$ , correspondant à la formule de dispersion de Drude - Lorentz à un oscillateur (c'est-à-dire la combinaison linéaire des Equations IV.8 et IV.10). Les courbes d'ajustement obtenues pour notre titane poli seront présentées plus loin sur la [Figure IV.11](#), à titre de comparaison avec celles obtenues pour les échantillons de titane oxydés - irradiés.

Modèle		Paramètres	Ti poli		
Drude		$\epsilon_\infty$	<b>3,11 ± 0,06</b>	<b>3,11 ± 0,05</b>	3,53 ± 0,11
		$\omega_p$	<b>11,15 ± 0,11</b>	<b>11,15 ± 0,80</b>	12,62 ± 0,06
		$\Gamma_d$	<b>3,18 ± 0,08</b>	<b>3,18 ± 0,04</b>	3,05 ± 0,06
Lorentz	1 <sup>er</sup> oscillateur	$f_1$	<b>3,98 ± 0,50</b>	<b>3,98 ± 0,49</b>	-
		$\omega_{0_1}$	<b>1,67 ± 0,02</b>	<b>1,67 ± 0,02</b>	-
		$\gamma_1$	<b>0,88 ± 0,06</b>	<b>0,88 ± 0,06</b>	-
	2 <sup>e</sup> oscillateur	$f_2$	<b>0,61 ± 0,08</b>	-	-
		$\omega_{0_2}$	<b>3,11 ± 0,02</b>	-	-
		$\gamma_2$	<b>1,07 ± 0,09</b>	-	-
		$\chi^2$	<b>0,3493</b>	<b>0,3457</b>	3,36

Tableau IV.3 – Résultats de l'ajustement de notre échantillon de titane massif, polycristallin, recuit (Goodfellow, > 99,6% pureté) et poli miroir. Les paramètres **en rouge** sont retenus finalement, correspondant à la plus faible valeur de  $\chi^2$  du modèle de Drude associé à un oscillateur de Lorentz.

Nous constatons que les paramètres du modèle de Drude décrivent bien le caractère métallique de notre échantillon de titane et sont cohérents avec les données de la littérature. Effectivement, la valeur de  $\Gamma_d$ , égale à 3,18, se trouve entre 0 et 4 et plutôt proche de 4, ce qui est cohérent avec le caractère peu conducteur du titane (cf. § IV.3.2.a). La valeur de  $\omega_p$ , égale à 11,15 eV, est proche de la valeur déduite de la courbe de  $\epsilon_{re}$  donnée par Lynch et Olson ( $\epsilon_{re}$  est nul lorsque l'énergie des photons est de l'ordre de 10 eV [Lyn75]). En ce qui concerne les paramètres de l'oscillateur de Lorentz, la valeur de  $\omega_{0_1}$  trouvée, égale à 1,67 eV, signifie la présence d'un pic d'absorption vers 1,6 - 1,7 eV, en très bon accord avec les études de Lynch et Olson (maximum de  $\epsilon_{im}$  à 1,45 eV [Lyn75]), celles de Johnson et Christy (pic d'absorption en k situé vers 1,5 - 1,6 eV [Joh74]) ou encore avec les données disponibles pour le titane dans l'ouvrage de référence portant sur les constantes optiques des solides (1,55 eV [Pal98]).

Il est intéressant de noter que si l'on essaie de réaliser l'ajustement des spectres ellipsométriques obtenus pour notre échantillon de titane poli avec la formule de dispersion de Drude - Lorentz à deux oscillateurs, le  $\chi^2$  augmente de manière peu significative. Les paramètres **en gras** restent identiques. Quant à la valeur ajustée de  $\omega_{0_2} = 3,11$  eV du deuxième oscillateur, elle est aussi en parfait accord avec celles obtenus lors de travaux antérieurs (3,2 eV [Lyn75] ou  $\sim 3,0$  eV [Joh74, Pal98]). Enfin, il n'est pas inintéressant non plus de noter que si l'ajustement est réalisé en utilisant le seul modèle de Drude, les paramètres ajustés *en italique* décrivent assez bien le comportement métallique du titane, seule la qualité de l'ajustement est un peu moins bonne et la valeur du  $\chi^2$  la plus élevée des trois modélisations.

Pour déterminer l'épaisseur de l'oxyde natif qui recouvre nos échantillons de titane, nous avons choisi comme substrat le titane de Johnson et Christy [Joh74] afin d'ajuster nos spectres ellipsométriques expérimentaux obtenus sur le titane massif poli miroir. L'épaisseur ainsi déterminée, de  $2,8 \pm 0,2$  nm, est valable pour les spectres présentés sur les Figures IV.5b à IV.5d. Enfin on notera que l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'oxyde natif pour l'ensemble des échantillons de titane étudiés se situe entre 2 et 4 nm (cf. § III.5.4), pour des spectres ellipsométriques acquis dans les 24 heures au plus suivant le polissage de l'échantillon.

#### IV.5.1.b - TiO<sub>2</sub> témoin

Notre échantillon de dioxyde de titane témoin (fourni par Saint-Gobain) a été réalisé par déposition de titane métal en milieu oxydant sur un wafer commercial de silicium monocristallin, noté c-Si(100), selon la méthode de 'Radio-Frequency Magnetron Reactive Sputtering'. Cet échantillon a été décrit et caractérisé précédemment au Chapitre III dédié à l'étude XPS. Il est identifié comme TiO<sub>2</sub> pur, homogène en volume (cf. Figures III.9a et III.11a) et a une épaisseur de  $21 \pm 1$  nm d'après l'analyse par XPS (cf. Tableau III.7) ou de 19,1 nm d'après une étude préliminaire menée par réflectivité des rayons X (spectre non présenté dans ce manuscrit), réalisée au sein du groupe MFE du CEA-Saclay/SRMA par D. Gosset et D. Siméone.

En ce qui concerne les spectres ellipsométriques obtenus sur cet échantillon, la modélisation optique appropriée consiste en une seule couche compacte de TiO<sub>2</sub>, décrite par le modèle de Forouhi - Bloomer [For86] (dit 'New Amorphous' dans le manuel du logiciel DeltaPsi2, Cf. § IV.3.2.a), sans porosité ni rugosité, sur un substrat de référence de c-Si issu de la base de données référencée [Jel92]. On rappelle que le nom de la fonction de dispersion 'New Amorphous' (d'après le manuel Horiba Jobin-Yvon) vient du fait que ce type d'oscillateur est particulièrement bien adapté pour les semi-conducteurs et/ou les diélectriques absorbants amorphes. Il se trouve que nous savons par ailleurs que notre dépôt de TiO<sub>2</sub>/c-Si témoin est de structure amorphe, d'après une autre étude préliminaire par diffraction des rayons X en incidence rasante, également effectuée au sein du groupe MFE par D. Gosset et D. Siméone.

Les valeurs des coefficients ajustés (**en gras**) de l'oscillateur correspondant au modèle justifié ci-dessus sont présentées dans le [Tableau IV.4](#). La courbe d'ajustement ainsi que les spectres de  $n$  et  $k$  de notre TiO<sub>2</sub> témoin déduits de l'ajustement seront présentés plus tard respectivement aux [Figures IV.11](#) et [IV.12](#), par comparaison avec les échantillons de titane oxydés - irradiés.

L'ajout d'une nouvelle couche en surface externe, comportant TiO<sub>2</sub> et du vide en pourcentage équivalent 50/50 pour tenir compte de la rugosité n'améliore pas le  $\chi^2$ . Selon ce critère, la rugosité du dépôt n'est pas vraiment significative (valeurs des paramètres *en italique* dans le [Tableau IV.4](#)). Ce résultat nous dit aussi que la couche de TiO<sub>2</sub> déposée sur c-Si est très lisse et que sa rugosité est à la limite de détection de l'ellipsomètre.

Quelle que soit la modélisation, avec ou sans rugosité, les paramètres d'ajustement restent inchangés. La valeur du 'gap' optique (représentée par le terme  $\omega_g$ ) de 3,09 eV obtenue pour notre TiO<sub>2</sub> témoin est voisine de celles mesurées dans la littérature et supposées correspondre à un film quasi stœchiométrique, du point de vue de sa caractérisation optique <sup>[Pér09]</sup>. De plus, les trois paramètres  $f_j$ ,  $\omega_j$  et  $\Gamma_j$  respectent bien leur domaine de validité ou d'observation. (cf. § [IV.3.2.a](#)).

Par ailleurs, nous avons également noté dans le [Tableau IV.4](#) les valeurs des paramètres ajustés pour un échantillon de TiO<sub>2</sub> de  $16,7 \pm 0,8$  nm d'épaisseur déposé sur c-Si issu de la base de données du logiciel DeltaPsi2 et utilisant le même modèle (un oscillateur de type Forouhi - Bloomer). Et nous observons, que tous les paramètres d'ajustement déterminés pour cet échantillon de TiO<sub>2</sub> sont très proches de ceux obtenus pour notre témoin, y compris les valeurs de 'gap' et de  $\chi^2$  ainsi que les spectres de  $n$  et  $k$ . Cela confirme le caractère approprié de la modélisation et de l'ajustement réalisés. Par ailleurs le spectre de l'indice  $n$  de notre témoin, compris entre 2,16 et 3,26 entre 1,5 et 4,5 eV (ou entre 827 - 276 nm), est cohérent avec les valeurs mentionnées dans la littérature <sup>[Mus80, Bor82, Par93, Pal98]</sup>.

Modèle	Paramètres	Notre témoin TiO <sub>2</sub> /c-Si <sup>44</sup> (fourni par Saint-Gobain)		TiO <sub>2</sub> /c-Si (dans la base de données Horiba Jobin-Yvon)
		Sans rugosité	Avec rugosité	Sans rugosité
Forouhi - Bloomer un oscillateur (ou 'New Amorphous' d'après le logiciel DeltaPsi2)	$n_\infty$	<b>1,97 ± 0,01</b>	<i>1,97 ± 0,01</i>	2,04 ± 0,03
	$\omega_g$	<b>3,09 ± 0,02</b>	<i>3,10 ± 0,02</i>	3,22 ± 0,03
	$f_j$	<b>0,48 ± 0,01</b>	<i>0,48 ± 0,01</i>	0,48 ± 0,04
	$\omega_j$	<b>4,11 ± 0,01</b>	<i>4,11 ± 0,01</i>	3,96 ± 0,03
	$\Gamma_j$	<b>0,78 ± 0,01</b>	<i>0,78 ± 0,01</i>	0,58 ± 0,02
	$\chi^2$	<b>1,376</b>	<i>1,381</i>	0,50
	Rugosité (nm)	-	<i>0,153 ± 0,173</i>	-
	Epaisseur d'oxyde (nm)	<b>21,3 ± 0,1</b>	<i>21,2 ± 0,1</i>	16,7 ± 0,8

Tableau IV.4 – Résultats de l'ajustement obtenus pour le TiO<sub>2</sub> témoin (film mince déposé sur c-Si(100) par sputtering réactif, fourni par Saint-Gobain) utilisant un oscillateur de type Forouhi - Bloomer. Le meilleur ajustement est obtenu pour une couche de TiO<sub>2</sub> en l'absence de porosité et de rugosité de surface et d'interface, malgré sa simplicité.

<sup>44</sup> Noter également que l'ajout d'un film très mince de l'oxyde natif de SiO<sub>2</sub> (ou SiO<sub>x</sub>) de 0,5 à 1,0 nm d'épaisseur entre le substrat de c-Si et la couche externe de TiO<sub>2</sub> a amélioré  $\chi^2$  à 0,72; mais les coefficients ajustés de SiO<sub>x</sub> ne sont pas tous physiques. Nous négligeons donc la présence de l'oxyde natif de silicium avant le dépôt de TiO<sub>2</sub>.

## IV.5.2 - Oxydes de titane formés sous irradiation à l'argon entre 1 et 9 MeV à l'IPNL

### IV.5.2.a - Effet de l'énergie du projectile d'argon sur l'épaisseur et les propriétés optiques des films d'oxyde

#### **Première série d'oxydation - irradiation du titane sous faisceau d'ions Ar<sup>+</sup> de 2 MeV, Ar<sup>2+</sup> de 4 MeV et Ar<sup>3+</sup> de 9 MeV à l'IPNL :**

Trois échantillons de titane polis miroirs ont été analysés après oxydation - irradiation sous faisceau d'ions d'argon d'énergie de 2, 4 et 9 MeV respectivement. Au [Chapitre III](#) dédié à l'étude XPS, nous avons montré que les oxydes de titane formés sous irradiation dans ces conditions sont très nettement sous-stœchiométriques et que la sous-stœchiométrie est d'autant plus remarquable que l'énergie d'argon augmente de 2 à 4 puis à 9 MeV.

Dans le but de modéliser les spectres ellipsométriques obtenus sur ces échantillons, il paraît a priori raisonnable de supposer qu'un système tri-couche représenterait bien la réalité expérimentale, c'est-à-dire un système composé d'une couche externe de TiO<sub>2-x</sub> et de vide pour représenter la rugosité de surface, d'une couche intermédiaire supposée compacte de TiO<sub>2-x</sub> et d'une couche interne qui serait bien représentée par la fonction diélectrique mesurée en surface de notre échantillon de titane poli, recouvert de son oxyde natif ayant donc la rugosité réelle.

Compte tenu du nombre important de paramètres d'ajustement (y compris l'épaisseur d'oxyde de chaque couche) et compte tenu du fait qu'ils ne sont pas tous physiques, nous avons opté pour une modélisation plus simple en supprimant la couche externe rugueuse composée de TiO<sub>2-x</sub> et de vide, et conservé une seule couche compacte de TiO<sub>2-x</sub> supportée par notre substrat de titane 'réel' poli miroir. Nous négligeons donc la rugosité de surface et gardons à l'esprit que la rugosité d'interface est du même ordre de grandeur que celle des échantillons de titane poli miroir avant oxydation - irradiation<sup>45</sup>. In fine le système choisi pour la simulation est donc composé d'une seule couche compacte de TiO<sub>2-x</sub> sur Ti substrat réel et non de référence comme proposé dans le logiciel DeltaPsi2.

Comme il a été précisé au paragraphe [IV.3.2.b](#), la fonction diélectrique des sous-oxydes de titane, TiO<sub>2-x</sub>, est raisonnablement bien décrite par une formule de dispersion qui combine le modèle de Drude avec celui de Forouhi - Bloomer. C'est bien le cas pour les échantillons de titane oxydés - irradiés à 9 et 4 MeV, ainsi que le montre la [Figure IV.11](#).

En ce qui concerne l'oxyde formé sous irradiation aux ions d'argon de 2 MeV, un modèle comportant deux oscillateurs de type Forouhi - Bloomer (noté 'Double New Amorphous' dans le logiciel DeltaPsi2) est le plus adapté car l'échantillon semble nettement plus absorbant. On notera en effet que le spectre de l'angle  $\Delta$  est compatible avec la présence d'un oscillateur vers 3,4 eV.

Corrélativement ce modèle à deux oscillateurs ne peut être utilisé pour les oxydes de titane formés sous irradiation aux ions d'argon de 9 et 4 MeV en raison du caractère métallique prédominant des films d'oxyde ainsi formés dans leur ensemble. Effectivement, leurs spectres ellipsométriques sont très proches de ceux du titane poli miroir, montré à titre de comparaison.

On notera aussi que les spectres obtenus sur l'oxyde formé sous argon de 9 MeV se rapprochent plus de ceux obtenus sur titane poli que de ceux obtenus sur l'oxyde formé sous argon de 4 MeV, alors que les

---

<sup>45</sup> La rugosité de surface ( $R_{MS}$ ) de tous les échantillons a été déterminée par AFM :  $R_{MS} = 1,4$  nm (Ti poli miroir), 2,0 - 3,0 nm (Ti oxydé - irradié à 9 MeV), 2,9 - 3,6 nm (Ti oxydé - irradié à 4 MeV) et 18,9 - 20,2 nm (Ti oxydé - irradié à 2 MeV) (cf. [Tableau VI.1](#) du [Chapitre VI](#)).

spectres obtenus sur l'oxyde formé sous argon de 2 MeV tendraient plutôt à se rapprocher de ceux obtenus sur le TiO<sub>2</sub>/c-Si témoin, également représentés sur la [Figure IV.11](#) à titre de comparaison.

Les valeurs des paramètres d'ajustement obtenus sont groupées dans le [Tableau IV.5](#). Les spectres de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  de la couche d'oxyde TiO<sub>2-x</sub> en surface des trois échantillons de titane oxydés - irradiés issus de l'ajustement sont retracés sur les [Figure IV.11c](#) et [IV.11d](#). Les épaisseurs d'oxyde de TiO<sub>2-x</sub> ainsi obtenues valent respectivement  $10 \pm 1$  nm,  $14 \pm 1$  nm et  $27 \pm 3$  nm lorsque l'énergie d'argon passe de 9 MeV à 4 MeV puis à 2 MeV.

Le caractère conducteur des oxydes diminue de 9 à 4 MeV, ce qui se manifeste par la baisse de la fréquence plasma ( $\omega_p$ ) ainsi que celle de la fréquence de collisions ( $\Gamma_d$ ), mais reste néanmoins non négligeable, qu'il s'agisse du titane poli ou des échantillons de titane oxydés - irradiés à 9 et à 4 MeV respectivement. En ce qui concerne  $\omega_g$ , il s'agirait d'un pseudo-gap dans les échantillons oxydés - irradiés à 9 MeV ( $\omega_g = 2,71$  eV) et 4 MeV ( $\omega_g = 1,95$  eV), leur caractère absorbant disparaissant derrière un comportement essentiellement métallique. On notera que les valeurs ajustées des paramètres du modèle de Forouhi - Bloomer utilisé pour ces deux échantillons sont difficiles à interpréter parce qu'influencés par le modèle de Drude.

Sur les spectres de l'indice  $n$  des échantillons de titane oxydés - irradiés sous faisceau d'argon de 4 et de 9 MeV, la prédominance du comportement métallique aux plus faibles énergies se manifeste par la décroissance des spectres (similaire au spectre correspondant du titane poli); et celle du comportement absorbant aux énergies plus élevées se manifeste par la croissance des spectres (similaire au spectre correspondant du témoin de TiO<sub>2</sub> en couche mince déposée sur c-Si(100)). La transition des comportements a lieu à  $2,5 \pm 0,3$  eV. Le spectre de l'indice  $n$  de l'échantillon de titane oxydé - irradié sous faisceau d'argon de 2 MeV ressemblerait plutôt au spectre correspondant du témoin de TiO<sub>2</sub>/c-Si. La description des spectres de l'indice  $n$  issus de l'ajustement est cohérente avec celle des spectres bruts de  $\Psi$  et  $\Delta$ , ce qui justifie le bon choix de la modélisation utilisée.

Sur les spectres de l'indice  $k$ , nous observons qu'il y a un maximum vers 2,3 - 2,5 eV (cas de 4 et 9 MeV) ou  $2,5 \pm 0,3$  eV (cas de 2 MeV et du témoin oxydé non irradié). Si l'on se rappelle qu'il existe un pic d'absorption à 2,25 eV dans Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cf. [Figure IV.8](#)), on en déduit que les films d'oxyde formés sous irradiation à l'argon sur nos trois échantillons ainsi que celui du témoin oxydé non irradié contiennent des sous-oxydes de composition proche de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, si l'on se rappelle qu'il existe un pic d'absorption dans TiO autour de 2,0 eV (cf. [Figure IV.7](#)), la présence de TiO n'est pas exclue dans les films d'oxyde formés à 4 et 9 MeV.

En outre, la valeur de 'gap' optique ( $\omega_g = 0,38 \pm 0,05$  eV) obtenue pour l'échantillon oxydé - irradié aux ions d'argon de 2 MeV est du même ordre de grandeur que celle de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nous confirmons ici par SE la sous-stœchiométrie des films d'oxyde de titane formés sous irradiation à 2, 4 et 9 MeV, mise en évidence par XPS et discutée précédemment au [Chapitre III](#).

### **Echantillon de titane témoin oxydé non irradié :**

On considère ici l'échantillon de titane témoin oxydé non irradié, élaboré dans la cellule environnementale de l'IPNL à  $500 \pm 5^\circ\text{C}$  sous pression réduite d'air sec ( $5 \pm 2 \cdot 10^{-3}$  Pa) pendant 3 heures. Il a été préparé peu après les échantillons oxydés - irradiés de la première série. Cet échantillon n'a pas été analysé par XPS mais seulement par SE.

Les spectres bruts de  $\Psi$  et de  $\Delta$  sont présentés sur la [Figure IV.11a](#) et [IV.11b](#), en parallèle avec ceux des échantillons oxydés - irradiés à 2, 4 et 9 MeV de la première série. La proximité des spectres de  $\Psi$  et  $\Delta$  obtenus sur l'oxyde témoin formé sous air sec raréfié à l'IPNL avec ceux obtenus sur un échantillon de titane poli miroir (et donc simplement recouvert de son oxyde natif) ainsi que sur les deux échantillons oxydés - irradiés sous flux d'argon de 4 et 9 MeV plaide en faveur de l'hypothèse d'un oxyde mince et sous-stœchiométrique même en l'absence d'analyse XPS.

Le modèle utilisé est le même que celui des échantillons oxydés - irradiés à 4 et 9 MeV. Il s'agit d'une seule couche compacte de  $\text{TiO}_{2-x}$  sur titane substrat réel. L'épaisseur d'oxyde de titane ainsi obtenue est de  $9 \pm 1$  nm (cf. [Tableau IV.5](#)). On pouvait s'attendre à ce qu'elle soit faible après 3 heures d'oxydation sous air sec raréfié sachant qu'à cette température la vitesse de dissolution d'oxygène dans le titane substrat est égale à celle de la formation de l'oxyde comme l'a montré Smith sous pression réduite d'oxygène de  $4 \cdot 10^{-4}$  Pa à  $510^\circ\text{C}$  <sup>[Smi73]</sup> (cf. [Figure II.6](#) du [Chapitre II](#)). De plus, elle est inférieure à celles des trois échantillons oxydés - irradiés analysés plus haut, y compris à 9 MeV.

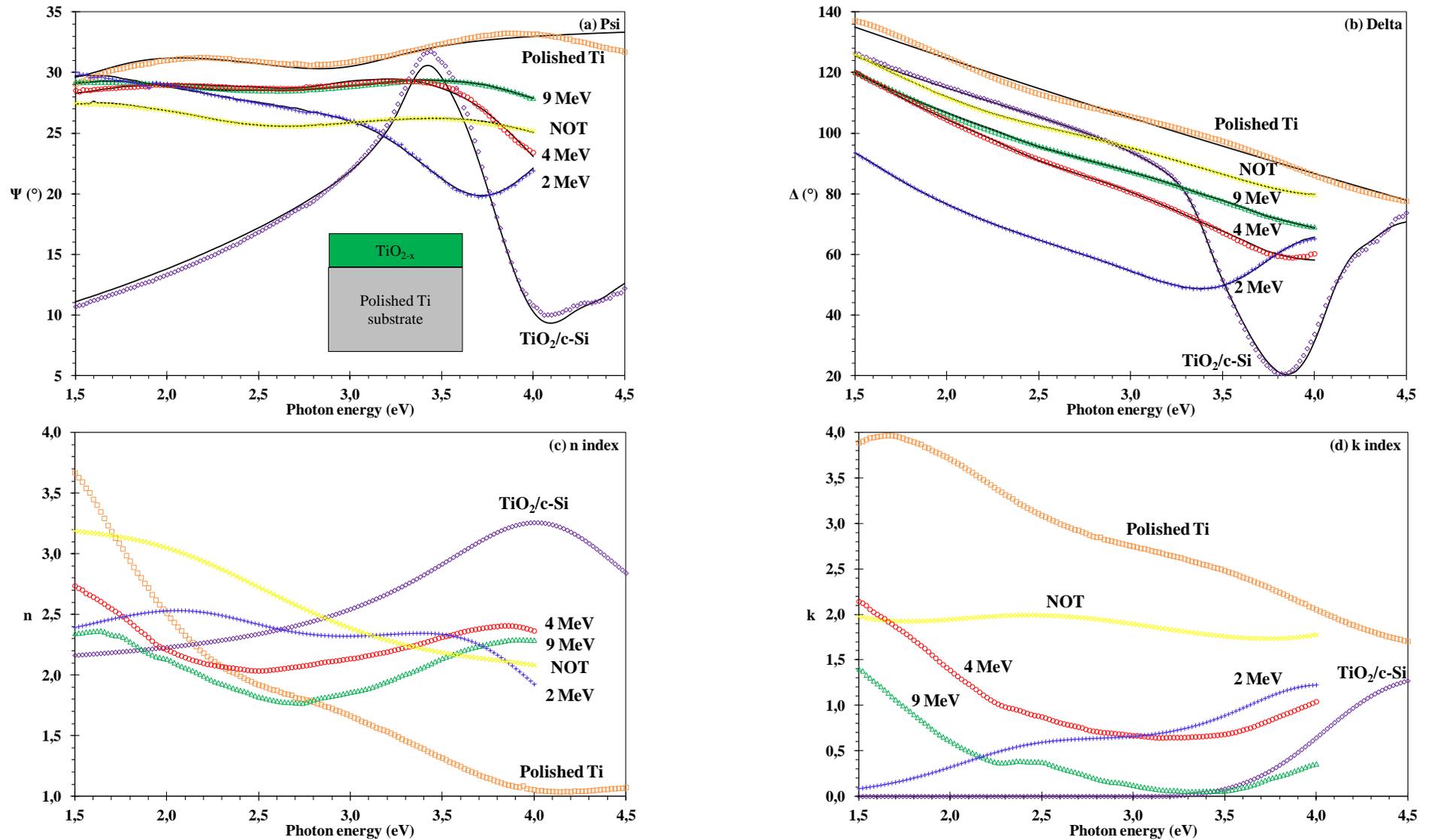


Figure IV.11 – Bon ajustement de Psi (a) et de Delta (b) des échantillons de titane oxydés - irradiés sous flux d'argon  $\text{Ar}^+$  de 2 MeV,  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV et  $\text{Ar}^{3+}$  de 9 MeV, en utilisant un modèle obtenu par combinaison du modèle de Drude avec un oscillateur de type Forouhi - Bloomer (cas de 4 et 9 MeV) ou un modèle comportant deux oscillateurs de type Forouhi - Bloomer (cas de 2 MeV). Conditions d'oxydation - irradiation :  $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3 \text{ heures}$ ,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ , expériences réalisées à l'IPNL. Les ajustements réalisés pour nos échantillons témoins de titane massif poli miroir et de  $\text{TiO}_2$  en couche mince déposée sur c-Si(100) par sputtering réactif sont aussi montrés pour comparaison. (c et d) L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k propres aux films d'oxyde de titane formés sous irradiation à 2, 4 et 9 MeV, par comparaison avec ceux obtenus sur titane poli et sur dépôt mince de  $\text{TiO}_2$ , après ajustement des spectres présentés ci-dessus.

Modèle		Paramètres	TiO <sub>2-x</sub> 9 MeV	TiO <sub>2-x</sub> 4 MeV	TiO <sub>2-x</sub> 2 MeV	TiO <sub>2-x</sub> non irradié	TiO <sub>2</sub> /c-Si	Ti poli miroir	Paramètres	Modèle	
Drude		$\epsilon_{\infty}$	6,35 ± 0,07	9,15 ± 0,14	NON	5,47 ± 0,11	NON	3,11 ± 0,05	$\epsilon_{\infty}$	Drude	
		$\omega_p$	7,37 ± 0,03	7,83 ± 0,06		10,59 ± 0,41		11,15 ± 0,80			$\omega_p$
		$\Gamma_d$	2,23 ± 0,04	1,37 ± 0,03		6,82 ± 0,54					
Forouhi - Bloomer (dit 'New Amorphous' d'après le logiciel DeltaPsi2)		1 <sup>er</sup> oscillateur	$n_{\infty}$	-	-	1,49 ± 0,04	-	1,97 ± 0,01	3,98 ± 0,49	$f_1$	Lorentz
			$\omega_g$	2,71 ± 0,01	1,95 ± 0,05	0,38 ± 0,05	0	3,09 ± 0,02	1,67 ± 0,02	$\omega_0$	
			$f_1$	2,74 ± 0,03	6,30 ± 0,25	0,27 ± 0,02	0,59 ± 0,04	0,48 ± 0,01	0,88 ± 0,06	$\gamma_1$	
			$\omega_1$	2,52 ± 0,02	1,13 ± 0,10	1,70 ± 0,02	1,95 ± 0,04	4,11 ± 0,01	NON		
		$\Gamma_1$	1,34 ± 0,02	2,85 ± 0,15	0,98 ± 0,01	1,44 ± 0,03	0,77 ± 0,01				
		2 <sup>e</sup> oscillateur	$f_2$	NON	NON	0,03 ± 0,00(1)	0,02 ± 0,00(4)				
			$\omega_2$			3,99 ± 0,01	4,70 ± 0,04				
			$\Gamma_2$			0,70 ± 0,02	0,63 ± 0,06				
		$\chi^2$	0,05	0,25	0,06	0,03	1,38	0,35			
Epaisseur d'oxyde (nm)			10 ± 1	14 ± 1	27 ± 3	9 ± 1	21,3 ± 0,1	(oxyde natif) 3 ± 1			

Tableau IV.5 – Valeurs des paramètres d'ajustement obtenues pour les échantillons de titane oxydés - irradiés à 9, 4, et 2 MeV et pour l'échantillon de titane témoin oxydé non irradié, dont les spectres sont présentés sur la [Figure IV.11](#). Les valeurs des paramètres d'ajustement obtenues pour nos propres références de Ti massif poli miroir (combinaison d'un modèle de Drude et d'un oscillateur de Lorentz) et du dépôt mince de TiO<sub>2</sub> sont aussi notées à titre de comparaison. La décroissance du caractère métallique conducteur est marquée par la diminution de la fréquence plasma ( $\omega_p$ ) et de la fréquence de collisions ( $\Gamma_d$ ), mais celui-ci reste néanmoins non négligeable pour les échantillons de titane oxydés - irradiés à l'argon de 9 et 4 MeV. On notera que le caractère métallique a disparu dans l'échantillon de titane oxydé - irradié à l'argon de 2 MeV.

## Deuxième série d'oxydation - irradiation de titane sous faisceau d'ions Ar<sup>+</sup> de 1 MeV, Ar<sup>+</sup> de 2 MeV et Ar<sup>2+</sup> de 3 MeV :

Comme pour la première série, trois échantillons de titane polis miroir ont été analysés par SE après oxydation - irradiation à l'argon d'énergie de 1, 2 et 3 MeV. Par contre, ces échantillons n'ont pas été caractérisés par XPS (en raison de contraintes de temps et du nombre important de spectres XPS à analyser pour aboutir à l'épaisseur d'oxyde) ce qui aurait permis d'établir la présence ou non de sous oxydes TiO<sub>2-x</sub>. Dans un premier temps, nous avons repris la même démarche que précédemment et tenté d'utiliser la même modélisation que celle que nous avons appliquée à la première série d'échantillons, c'est-à-dire TiO<sub>2-x</sub> (en couche compacte)/Ti substrat. On rappelle que cette modélisation était fondée sur la combinaison des modèles de Drude et Forouhi - Bloomer. L'essai n'a pas réussi.

Et de fait, ainsi que le montrent les [Figures IV.12a](#) et [IV.12b](#), les spectres bruts de  $\Psi$  et  $\Delta$  présentent des oscillations qui suggèrent le caractère transparent de ces films d'oxyde. La suppression du caractère métallique du film d'oxyde dans le modèle mono-couche précédent améliore beaucoup la qualité de l'ajustement. En revanche, l'amplitude de variation de l'indice de réfraction  $n$  avec la longueur d'onde (ou l'énergie de photon) notamment paraît plus importante que celle rapportée dans la littérature <sup>[Mus80, Bor82, Par93, Pal98]</sup> ou que celle de notre témoin de TiO<sub>2</sub>/c-Si,  $n$  variant de 2,16 à 3,26 entre 1,5 et 4,5 eV (cf. § IV.5.1.b). Une modélisation de ce type est donc également exclue, mais suggère la présence d'une couche externe dont le comportement est proche de TiO<sub>2</sub>.

Ainsi, le meilleur modèle proposé est un système bi-couche, composé de TiO<sub>x</sub> (en couche externe)/TiO<sub>2-x</sub> (en couche interne)/Ti substrat. Nous avons choisi cette modélisation en nous rappelant les caractéristiques des oxydes thermiques de titane (cf. [Chapitre II](#)), qui présentent un profil d'oxygène dissout très étendu en profondeur dans le substrat de titane. De ce fait, la variation des indices à travers la couche d'oxyde, depuis le film d'oxyde superficiel jusqu'au substrat adopte une forme exponentielle. La couche externe d'oxyde est représentée par un oscillateur de type Forouhi - Bloomer tandis que la couche interne d'oxyde est modélisée par la combinaison du modèle de Drude avec un oscillateur classique de Lorentz. Enfin, la même approximation que pour la première série est appliquée vis-à-vis de la rugosité de surface/interface.

Les [Figures IV.12a](#) et [IV.12b](#) montrent les ajustements et les [Figures IV.12c](#) et [IV.12d](#) les spectres des indices  $n$  et  $k$  de deux couches TiO<sub>2-x</sub> formées sur ces trois échantillons de titane oxydés - irradiés, grâce à la modélisation décrite ci-dessus. Les ajustements sont quasi-parfaits. Les paramètres d'ajustement sont présentés dans le [Tableau IV.6](#).

A partir de notre témoin de TiO<sub>2</sub>/c-Si (dont l'épaisseur d'oxyde est de 21,3 ± 0,1 nm, cf. [Tableau IV.4](#)), nous avons simulé les spectres de  $\Psi$  et  $\Delta$  de cet oxyde témoin de 21 nm sur notre substrat réel de titane poli miroir, noté '21-nm TiO<sub>2</sub>/Ti' sur les [Figures IV.12a](#) et [IV.12b](#). L'objectif est de corriger la différence avec les spectres bruts de  $\Psi$  et  $\Delta$  du témoin de TiO<sub>2</sub>/c-Si dont le substrat est le silicium, différent du celui de nos échantillons.

En ce qui concerne la couche externe, les valeurs des paramètres ajustées pour tous les trois échantillons sont physiques et bien proches de celles obtenues sur le témoin de TiO<sub>2</sub>/c-Si. Le domaine de valeurs de l'indice  $n$ , comprises entre 2,1 et 4,0 sur la plage spectrale allant de 1,5 à 4,3 eV ([Figure IV.12c](#)), ainsi que les valeurs non nulles de l'indice  $k$  à partir de 2,7 eV ([Figure IV.12d](#)) nous suggèrent l'existence d'un oxyde de type TiO<sub>2</sub> quasi-stœchiométrique en couche externe du point de

vue optique [Mar97, Pér09]. Nous considérerons dorénavant que notre couche externe est donc ici bien formée de TiO<sub>2</sub> dans les conditions de l'expérience.

Notons aussi que le spectre de l'indice n de l'échantillon de titane oxydé - irradié sous faisceau d'argon de 1 MeV est un peu plus décalé vers des valeurs d'indice élevées que ceux du témoin de TiO<sub>2</sub>/c-Si ou ceux des échantillons oxydés - irradiés à 2 et à 3 MeV. Cette augmentation de l'indice n sur toute la gamme spectrale pourrait être due à une modification du degré d'ordre ou de composition chimique du film d'oxyde. Ainsi Li *et al.* ont-ils mis en évidence une évolution du spectre de l'indice n d'un dépôt de TiO<sub>x</sub> sur Si vers des valeurs élevées de l'indice avec le recuit et l'augmentation de la température de recuit sous O<sub>2</sub> entre 400 et 900°C et donc la cristallisation et le changement de phase anatase - rutile [Li12].

Quant à la couche interne, les valeurs des paramètres obtenues respectent bien les limites de validité imposées pour le modèle utilisé. A partir des spectres de n et k de cette couche (Figures IV.12c et IV.12d), nous déduisons que l'oxyde en couche interne est sous-stœchiométrique et partiellement conducteur, le coefficient d'extinction n'étant pas nul dans tout le domaine d'énergie de photons. De plus, le caractère conducteur est tout de même plus fort dans l'échantillon dit '1 MeV' que dans celui dit '2 MeV' ou encore dit '3 MeV', en raison de la présence d'un pic d'absorption dans l'IR.

Sur les spectres de l'indice k, le maximum est situé vers 3,6 eV pour les échantillons dits '1 MeV' et '2 MeV' et vers 2,5 eV pour l'échantillon dit '3 MeV'. Compte tenu des écarts faibles entre nos valeurs et celles des deux pics d'absorption de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (le premier entre 3,10 et 3,20 eV et le deuxième à 2,25 eV, cf. Figure IV.8), la présence de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou d'un oxyde de composition proche de la stœchiométrie Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans nos échantillons est possible. L'interprétation de l'allure des spectres de n et k reste néanmoins difficile en raison de l'absence de spectres de référence pour les sous-oxydes de titane (et en particulier ceux de TiO et de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Modèle		Paramètres	TiO <sub>x</sub> - 1 MeV	TiO <sub>x</sub> - 2 MeV	TiO <sub>x</sub> - 3 MeV
Couche interne L <sub>1</sub>	-	$\epsilon_{\infty}$	1,00 ± 0,66	3,60 ± 0,76	8,46 ± 0,05
	Drude	$\omega_p$	3,42 ± 0,27	3,98 ± 0,28	2,41 ± 0,08
		$\Gamma_d$	0,40 ± 0,08	0,58 ± 0,07	0,71 ± 0,08
		$f_j$	2,48 ± 0,17	1,87 ± 0,09	0,94 ± 0,03
	Lorentz un oscillateur	$\omega_0$	3,42 ± 0,03	3,49 ± 0,01	2,56 ± 0,01
		$\gamma_j$	1,08 ± 0,04	0,85 ± 0,02	1,28 ± 0,03
Couche externe L <sub>2</sub> Forouhi - Bloomer, un oscillateur (ou 'New Amorphous' en DeltaPsi2)		$n_{\infty}$	2,16 ± 0,03	1,95 ± 0,04	1,88 ± 0,01
		$\omega_g$	2,94 ± 0,06	3,19 ± 0,02	2,70 ± 0,02
		$f_j$	0,38 ± 0,03	0,50 ± 0,01	0,20 ± 0,01
		$\omega_j$	3,94 ± 0,01	3,90 ± 0,00(4)	3,98 ± 0,01
		$\Gamma_j$	0,47 ± 0,01	0,43 ± 0,01	0,52 ± 0,01
		$\chi^2$	2,92	1,30	0,31
Epaisseur d'oxyde L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> (nm)			23 ± 2	26 ± 2	54 ± 2

Tableau IV.6 – Résultats de l'ajustement de tous les échantillons présentés dans la Figure IV.12.

On remarquera qu'il y a un spécimen de titane oxydé - irradié aux ions  $\text{Ar}^+$  de 2 MeV dans chaque série d'échantillons décrite plus haut.

Si l'on se réfère à l'échantillon de titane oxydé - irradié à 2 MeV de la première série, le film d'oxyde formé a une épaisseur de  $27 \pm 3$  nm, et du point de vue des propriétés électro-optiques, il serait semi-conducteur avec un 'gap' optique de 0,38 eV (cf. [Tableau IV.5](#)). Si l'on compare ses propriétés électro-optiques à celles des films formés sous flux d'argon de 4 et 9 MeV, l'on pourrait situer une transition conducteur – semi-conducteur à cette énergie d'argon. S'agissant de l'échantillon de titane oxydé - irradié de la deuxième série, le 'gap' optique et l'épaisseur du film d'oxyde sont de 3,19 eV et de  $26 \pm 2$  nm, respectivement (cf. [Tableau IV.6](#)). Du point de vue des épaisseurs d'oxyde, les valeurs obtenues ne sont pas si différentes d'une série à l'autre.

Par contre, le film d'oxyde de la deuxième série est nettement plus absorbant que celui de la première série. En effet, les résultats présentés sur la [Figure IV.12d](#) sont compatibles avec l'ouverture d'un gap autour de 3,2 eV dans la structure de bandes de la couche externe du film d'oxyde de la deuxième série. Nous en déduisons qu'*a priori*, la composition chimique non seulement superficielle mais aussi sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde ne sont pas les mêmes d'une série à l'autre.

Les variations de propriétés optiques entre les deux échantillons de titane oxydés - irradiés aux ions  $\text{Ar}^+$  de 2 MeV sont très probablement dues à des variations des conditions d'oxydation sachant que la pression de vapeur d'eau résiduelle n'est pas contrôlée dans nos expériences à l'IPNL. Et effectivement, l'échantillon de la première série garde l'éclat métallique en fin d'expérience d'oxydation-irradiation, alors qu'il est de couleur jaune vive à la fin de la deuxième série d'expériences.

On notera également que dans notre premier papier à ce sujet <sup>[Do11]</sup>, nous avons estimé l'épaisseur du film d'oxyde formé sous flux d'argon de 2 MeV à  $35 \pm 1$  nm, au lieu de  $27 \pm 3$  nm ici. Il s'agissait d'un échantillon de la première série, considéré comme poreux lors de l'analyse des spectres ellipsométriques (comportant 40% de vide dans la couche), cette hypothèse étant justifiée par la présence de cratères observés dans la couche d'oxyde superficielle qui atteignent le substrat de titane <sup>[Do11]</sup>. Nous nous devons de signaler cette différence d'appréciation bien que le résultat final de l'étude n'en soit pas affecté, à savoir, un effet remarquable de l'énergie du faisceau d'ion sur l'oxydation du titane.

Par ailleurs, il se trouve aussi que la plage spectrale exploitée au cours de cette première étude était réduite à l'intervalle 1,5 - 3 eV (413,3 - 826,6 nm) <sup>[Do11]</sup>, au lieu de la plage 1,5 - 4,0 eV (310,0 - 826,6 nm) étudiée dans ce manuscrit.

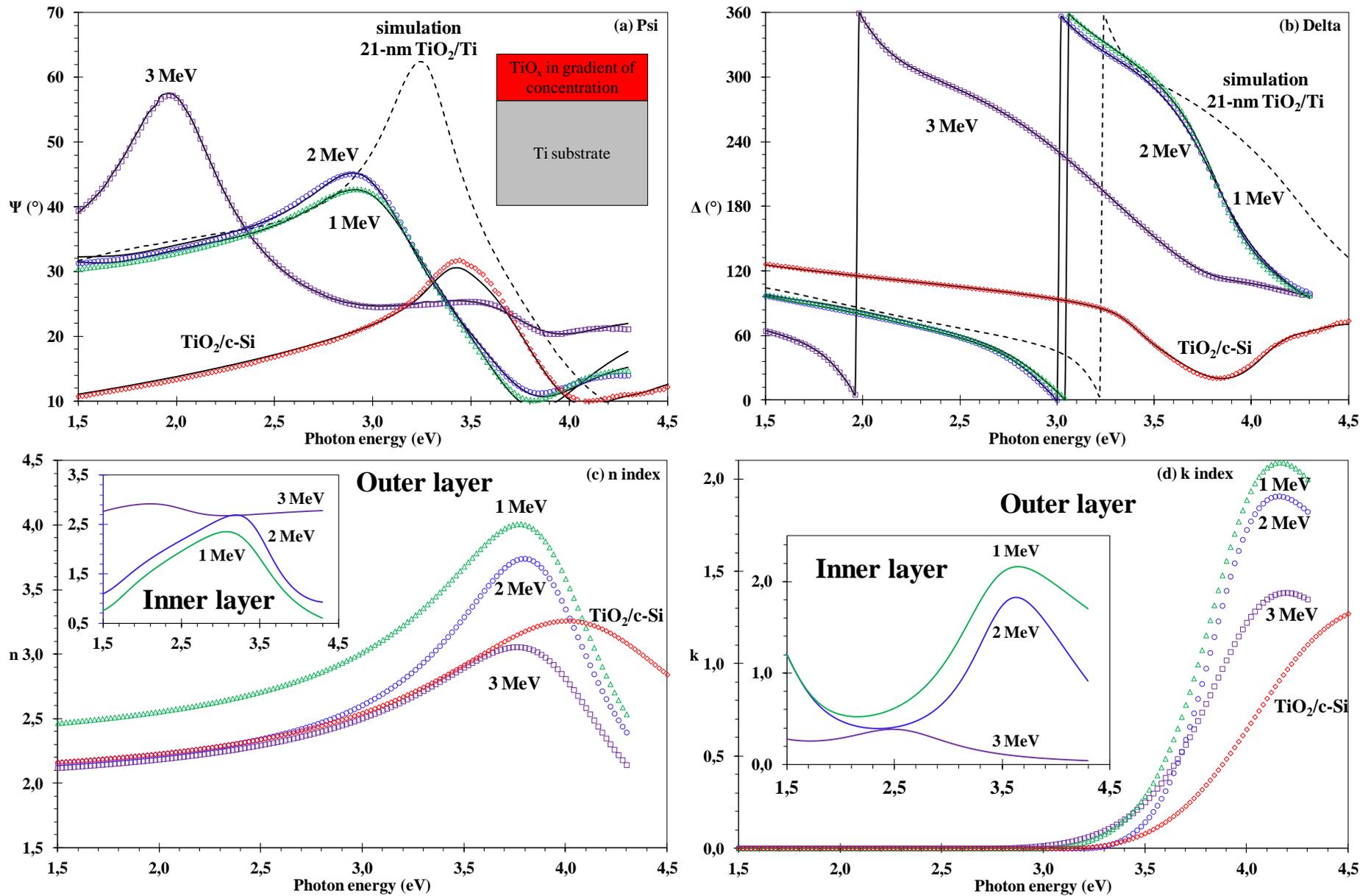


Figure IV.12 – Bon ajustement de Psi (a) et de Delta (b) des échantillons de titane oxydé - irradié à  $\text{Ar}^+$  de 1 MeV, à  $\text{Ar}^+$  de 2 MeV et à  $\text{Ar}^{2+}$  de 3 MeV, en utilisant un modèle comportant un oscillateur de Lorentz (représentant la couche interne de  $\text{TiO}_x$ ) et un oscillateur de Forouhi - Bloomer (représentant la couche externe de  $\text{TiO}_x$ ). Conditions d'oxydation - irradiation :  $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3 \text{ heures}$ ,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ , réalisés à l'IPNL. Les indices n (c) et k (d) du film d'oxyde de titane sont issus de l'ajustement.

#### IV.5.2.b - Effet de température d'oxydation - irradiation

Suite à la série d'échantillons de titane oxydés - irradiés à 500°C à différentes énergies d'argon, un échantillon de titane a été oxydé - irradié aux ions  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV à 250°C (toutes conditions égales par ailleurs) afin d'étudier l'effet de la température sur l'oxydation sous irradiation.

L'allure des spectres expérimentaux de Psi et de Delta nous suggère que le caractère métallique de l'oxyde formé à 250°C ( $\text{TiO}_x$ ) est plus fort que celui de l'oxyde formé à 500°C, ce qui est compréhensible en termes d'oxydation en fonction de la température. Cependant nous avons utilisé le même modèle que celui employé pour l'ajustement des spectres obtenus à 500°C à la même énergie d'irradiation, qui comporte une seule couche basée sur la combinaison d'un modèle de Drude et d'un modèle de Forouhi - Bloomer (cf. § IV.5.1.a).

L'ajustement des données expérimentales de  $\Psi$  et  $\Delta$  est présenté sur la [Figure IV.13](#) et les valeurs des paramètres ajustés sont énumérées dans le [Tableau IV.7](#).

Modèle	Paramètres	$\text{TiO}_x$ - 4 MeV - 250°C	$\text{TiO}_x$ - 4 MeV - 500°C
Drude	$\epsilon_\infty$	$6,46 \pm 0,17$	$9,15 \pm 0,14$
	$\omega_p$	$4,31 \pm 0,10$	$7,83 \pm 0,06$
	$\Gamma_d$	$1,36 \pm 0,10$	$1,37 \pm 0,03$
Un oscillateur de Forouhi - Bloomer, (dit 'New Amorphous' d'après le logiciel DeltaPsi2)	$\omega_g$	$3,47 \pm 0,02$	$1,95 \pm 0,05$
	$f_j$	$1,31 \pm 0,14$	$6,30 \pm 0,25$
	$\omega_j$	$3,86 \pm 0,06$	$1,13 \pm 0,10$
	$\Gamma_j$	$0,79 \pm 0,03$	$2,85 \pm 0,15$
	$\chi^2$	0,65	0,25
Epaisseur d'oxyde (nm)		$11 \pm 1$	$14 \pm 1$

Tableau IV.7 – Résultats de l'ajustement réalisé pour les deux échantillons présentés sur la [Figure IV.13](#).

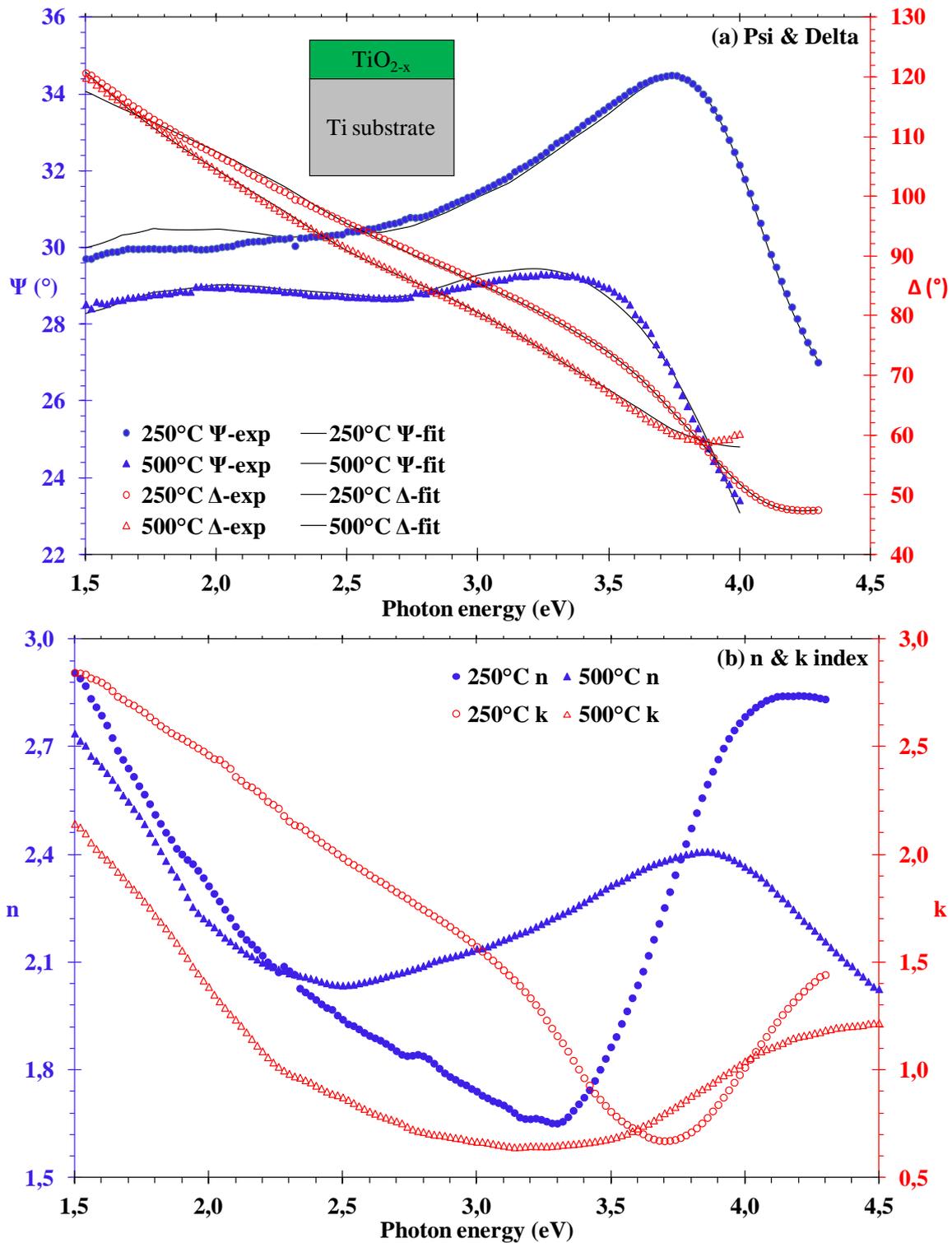


Figure IV.13 – (a) Bon ajustement des angles ellipsométriques de Psi et Delta de l'échantillon de titane oxydé - irradié aux ions Ar<sup>2+</sup> de 4 MeV à 250°C, par comparaison avec celui obtenu pour l'échantillon oxydé - irradié aux ions Ar<sup>2+</sup> de 4 MeV à 500°C (toutes conditions égales par ailleurs). Le même modèle a été utilisé pour l'ajustement (créé par combinaison du modèle de Drude avec celui de Forouhi - Bloomer). Rappel des autres conditions d'oxydation - irradiation :  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $t = 3$  heures,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10}$  ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>, expériences réalisés à l'IPNL. (b) L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k propres aux films d'oxyde de titane respectivement formés à 250 et 500°C sous flux d'ions Ar<sup>2+</sup> de 4 MeV, à l'issue des étapes d'ajustement présentées ci-dessus.

### IV.5.3 - Irradiation du titane pré-oxydé sous faisceau d'ions $\text{Ar}^{2+}$ de 4 MeV et $\text{Ar}^{3+}$ de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée

IV.5.3.a - Pré-oxydation du titane au CEA/SRMA à 500°C sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau

Trois échantillons de titane ont été pré-oxydés pendant 20 minutes, 3 heures et 6 heures sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau (cf. § IV.4.3). La Figure IV.14 montre les spectres expérimentaux des angles  $\Psi$  et  $\Delta$  avec leur courbe d'ajustement. Comme pour la deuxième série d'échantillons de titane oxydés - irradiés (cf. § IV.5.2.a), des oscillations<sup>46</sup> dans les spectres bruts de  $\Psi$  et  $\Delta$  suggèrent le caractère transparent du film d'oxyde.

Nous avons donc repris exactement le même modèle que précédemment (système bi-couche avec gradient de concentration exponentiel) avec les mêmes formules de dispersion pour les échantillons de titane pré-oxydés au CEA/SRMA, la couche d'oxyde externe étant représentée par un oscillateur de type Forouhi - Bloomer et la couche interne par un oscillateur suivant la théorie classique de Lorentz.

Les ajustements des spectres de  $\Psi$  (Figure IV.14a) et de  $\Delta$  (Figure IV.14b) sont corrects mais moins bons que ceux obtenus pour les spécimens de titane oxydés - irradiés (cf. Figures IV.11 et IV.12). Nous pourrions néanmoins comparer les valeurs des paramètres ajustés. Notons tout d'abord que tous les paramètres présentés dans le Tableau IV.8 sont physiques. En effet, les valeurs des coefficients ajustés des oscillateurs respectent bien leur domaine de validité qui paraît raisonnable pour ce type de matériaux. Rappel :  $0 < f_j < 1$ ;  $1,5 < \omega_j < 10$ ;  $0,2 < \Gamma_j < 8$  et  $\omega_j > \omega_g$  pour l'oscillateur de type Forouhi - Bloomer (cf. § IV.3.2.a); et  $1 < \omega_l < 20$  et  $0 < \Gamma_0 < 10$  pour l'oscillateur de Lorentz (cf. § IV.3.2.b).

Pour la couche d'oxyde externe, les spectres de l'indice de réfraction  $n$  variant entre 2,0 et 3,5 (Figure IV.14c) et les valeurs non nulles du coefficients d'extinction  $k$  à partir de 2,5 eV environ (Figure IV.14d) dans la gamme spectrale allant de 1,5 et 4,5 eV nous suggèrent qu'il s'agit d'un dioxyde de titane quasi-stœchiométrique du point de vue optique [Mas97, Pér09]. Nous considérerons dorénavant que notre couche externe est composée de  $\text{TiO}_2$  pour les échantillons pré-oxydés en milieu oxygéné hydraté au SRMA.

Les épaisseur d'oxyde formées à  $500 \pm 1^\circ\text{C}$  sous une pression partielle de vapeur d'eau de 872 Pa pendant 20 minutes, 3 heures et 6 heures sont de  $22 \pm 2$  nm,  $40 \pm 2$  nm et  $77 \pm 2$  nm respectivement. De plus, nous remarquons que plus l'épaisseur d'oxyde est élevée, plus les franges d'interférence dans les spectres de Psi et de Delta se multiplient en nombre et/ou en amplitude et plus elles se déplacent vers l'infrarouge (Figures IV.14a et IV.14b).

Nous pouvons comparer ces valeurs à celles obtenus par Fuhrman et Collins qui ont étudié la cinétique d'oxydation d'un titane massif polycristallin poli mécaniquement sous mélange d'argon et de vapeur d'eau ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 613$  Pa) en circulation (0,5 l/min) à la pression atmosphérique [Fuh77], considérée comme parabolique jusqu'à 3 heures d'oxydation dans toute la gamme de températures

---

<sup>46</sup> Nous avons élargi le spectre d'acquisition pour l'échantillon de titane pré-oxydé pendant 6h sous vapeur d'eau pour mieux observer le frange d'interférence des spectres de Psi et Delta qui est déplacé vers l'infrarouge.

étudiées entre 400 et 550°C (cf. [Figure II.9](#) du [Chapitre II](#)). D'après ces auteurs, les épaisseurs d'oxyde de titane, obtenues par spectroscopie à interférence réflectométrique, vaudraient  $67 \pm 3$  nm,  $126 \pm 5$  nm et  $306 \pm 10$  nm après 3 heures d'oxydation à 481°C, 505°C et 526°C respectivement. Ces valeurs d'épaisseur se comparent de façon satisfaisante à celles obtenues ici, même si, obtenues à pression de vapeur d'eau plus faible, elles sont cependant un peu plus élevées.

Modèle	Paramètres	SRMA - 20 min	SRMA - 3h	SRMA - 6h
Couche interne $L_1$ : oscillateur de Lorentz	$\epsilon_\infty$	1	1	<b>1</b>
	$\epsilon_s$	$5,31 \pm 0,48$	$8,54 \pm 0,35$	<b><math>7,33 \pm 0,06</math></b>
	$\omega_t$	$5,26 \pm 0,18$	$7,05 \pm 0,85$	<b><math>5,37 \pm 0,04</math></b>
	$\Gamma_0$	$0,78 \pm 0,21$	$1,86 \pm 0,53$	<b><math>1,19 \pm 0,03</math></b>
Couche externe $L_2$ : Forouhi - Bloomer	$n_\infty$	$2,15 \pm 0,08$	$2,11 \pm 0,06$	<b><math>2,13 \pm 0,02</math></b>
	$\omega_g$	$2,17 \pm 0,33$	$2,93 \pm 0,16$	<b><math>2,44 \pm 0,07</math></b>
	$f_i$	$0,08 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,07$	<b><math>0,08 \pm 0,01</math></b>
	$\omega_i$	$4,12 \pm 0,02$	$4,30 \pm 0,07$	<b><math>3,57 \pm 0,01</math></b>
	$\Gamma_i$	$0,48 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,05$	<b><math>0,26 \pm 0,01</math></b>
	$\chi^2$	9,87	14,97	<b>7,99</b>
Epaisseur d'oxyde (nm)	$L_1$	une seule couche en gradient	une seule couche en gradient	<b><math>58 \pm 1</math></b>
	$L_2$			<b><math>19 \pm 1</math></b>
	totale	$22 \pm 2$	$40 \pm 2$	<b><math>77 \pm 2</math></b>

Tableau IV.8 – Résultats des ajustements réalisés pour les trois échantillons de titane pré-oxydés pendant 20 min, 3 h et 6 h sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau au SRMA dont les spectres ellipsométriques sont présentés sur la [Figure IV.14](#). A noter que la modélisation réalisée pour l'échantillon pré-oxydé pendant la durée la plus longue (paramètres **en gras**) est légèrement différente des deux autres, puisqu'elle comporte deux couches distinctes.

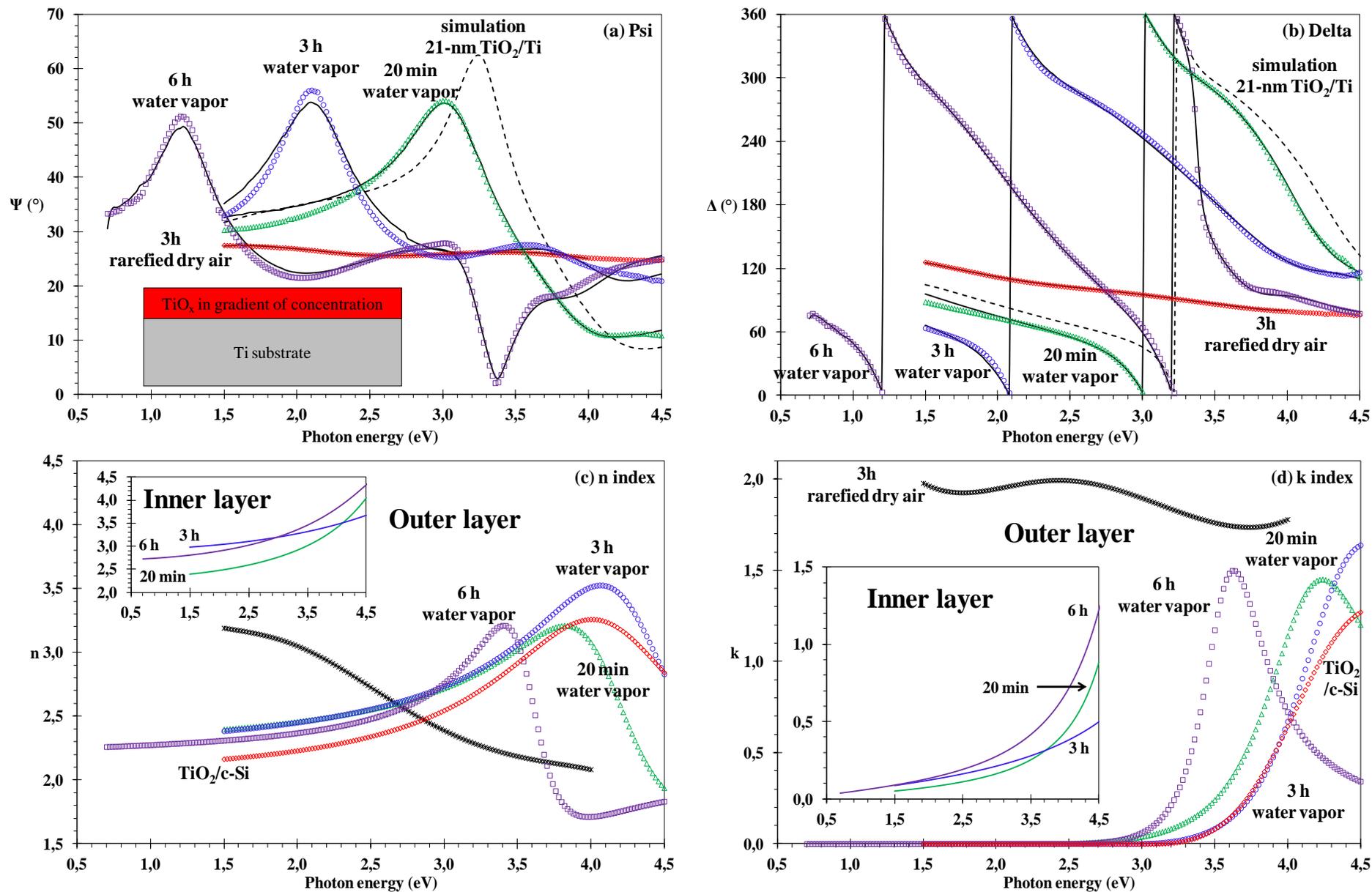


Figure IV.14 – Bon ajustement des angles ellipsométriques Psi (a) et Delta (b) des échantillons de titane pré-oxydés au SRMA ( $500 \pm 1^\circ\text{C}$ , sous balayage de gaz composé d'argon pur ( $0,5 \text{ l/h}$ ), d'argon - 10%vol. hydrogène ( $1,5 \text{ ml/min}$ ) et de vapeur d'eau ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 872 \text{ Pa}$ ). Les spectres relatifs à l'échantillon de titane pré-oxydés à l'IPNL ( $500 \pm 5^\circ\text{C}$ , 3 heures, sous flux d'air sec de pression de  $5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ) sont également représentés ici par comparaison, bien que les conditions d'oxydation soient un peu différentes (la nature et pression du milieu oxydant). Les indices n (c) et k (d) des films d'oxyde de titane sont issus de l'ajustement.

IV.5.3.b - Après irradiation du titane pré-oxydé sous faisceau d'ions  $Ar^{2+}$  de 4 MeV et  $Ar^{3+}$  de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée

Les trois spécimens de titane pré-oxydés sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau au CEA/SRMA ont été irradiés sous vide secondaire auprès de l'accélérateur Epiméthée de la plateforme JANNuS sous faisceau d'ions  $Ar^{3+}$  de 9 MeV. Le spécimen de titane pré-oxydé sous air sec à  $500^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$  à l'IPNL a été irradié dans les mêmes conditions sous faisceau d'ions  $Ar^{2+}$  de 4 MeV.

La Figure IV.15 montre les spectres ellipsométriques bruts de ces quatre échantillons obtenus à la fois avant et après irradiation. Les modifications sont remarquables. Après irradiation, les spectres sont comparables à ceux obtenus sur les échantillons oxydés - irradiés sous flux d'ions d'argon de 4 ou de 9 MeV reportés sur la Figure IV.11. Nous faisons alors immédiatement l'hypothèse que ces films d'oxydes acquièrent un caractère métallique, au moins partiellement, après irradiation.

La modélisation choisie consiste en une combinaison d'un modèle de Drude, avec deux oscillateurs de Lorentz pour l'échantillon pré-oxydé sous air sec irradié à l'argon de 4 MeV, ou avec trois oscillateurs de Lorentz pour les trois échantillons pré-oxydés sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau irradiés à l'argon de 9 MeV.

La qualité d'ajustement est correcte. Les valeurs des paramètres d'ajustement sont cependant très difficiles à interpréter, car il s'agit d'effets d'absorption d'amplitude faible vers les hautes énergies.

Le premier point important à noter est la prédominance du comportement métallique du film d'oxyde dans tous les cas de figure après irradiation. Le deuxième point important à souligner est que l'irradiation sous vide secondaire ( $< 5,7$  ou  $7,7 \cdot 10^{-5}$  Pa) induit un effet d'amincissement du film d'oxyde (Tableau IV.9) pour les trois échantillons pré-oxydés sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau irradiés à l'argon de 9 MeV.

Echantillon	Ti oxydé non irradié	TiO <sub>2-x</sub> irradié Ar <sup>2+</sup> de 4 MeV	TiO <sub>2-x</sub> SRMA - 20 min irradié Ar <sup>3+</sup> de 9 MeV	TiO <sub>2-x</sub> SRMA - 3h irradié Ar <sup>3+</sup> de 9 MeV	TiO <sub>2-x</sub> SRMA - 6h irradié Ar <sup>3+</sup> de 9 MeV
	IPNL		JANNuS - Epiméthée		
Post-irradiation (nm)	-	12 ± 3	16 ± 4	29 ± 3	48 ± 5
Avant irradiation (nm)	9 ± 1	9 ± 1	22 ± 2	40 ± 2	77 ± 2

Tableau IV.9 – Epaisseurs d'oxyde de titane formé mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau, avant et après irradiation aux ions d'argon de 4 et 9 MeV.

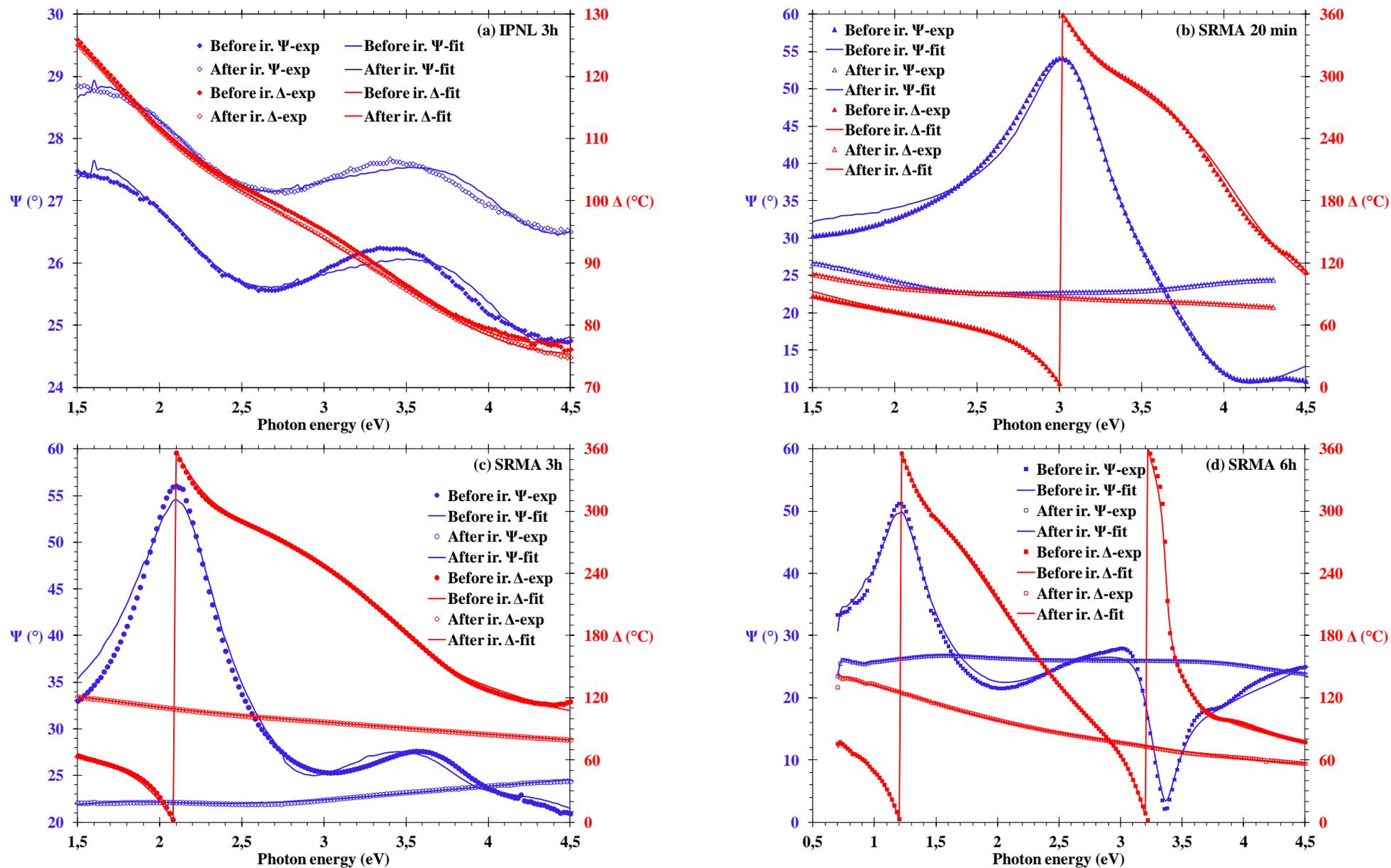


Figure IV.15 – Bon ajustement des angles ellipsométriques de Psi et Delta d'un échantillon de titane pré-oxydé à l'IPNL pendant 3 heures (a) et des échantillons de titane pré-oxydés au CEA/SRMA pendant (b) 20 minutes, (c) 3 heures, (d) 6 heures, puis irradiés à la plateforme JANNuS - Epiméthée sous faisceau d'ions  $\text{Ar}^{3+}$  de 4 MeV (a) ou d' $\text{Ar}^{3+}$  de 9 MeV (b, c et d). Rappel des autres conditions d'irradiation :  $P_{\text{vide}} < 7,7 \cdot 10^{-5}$  Pa,  $t = 195$  minutes,  $\phi = 4,6 \cdot 10^{10}$  ions.cm $^{-2}$ .s $^{-1}$ ,  $\Phi = 5,4 \cdot 10^{14}$  ions.cm $^{-2}$  (a et b); et  $P_{\text{vide}} < 5,7 \cdot 10^{-5}$  Pa,  $t = 78$  minutes,  $\phi = 1,1 \cdot 10^{11}$  ions.cm $^{-2}$ .s $^{-1}$ ,  $\Phi = 5,0 \cdot 10^{14}$  ions.cm $^{-2}$  (c et d).

## IV.6 - Oxydation du titane sous irradiation à l'argon dans le domaine du MeV : épaisseur d'oxydes et propriétés optiques

L'ensemble des résultats obtenus par Ellipsométrie Spectroscopique au cours de ce chapitre, portant sur les épaisseurs et les propriétés optiques (notamment la largeur du gap optique) des oxydes de titane, est résumé dans le [Tableau IV.10](#) ci-dessous. Nous nous intéresserons à l'effet de l'énergie d'argon sur l'épaisseur des oxydes formés sur titane oxydé - irradié sous air sec à l'IPNL (§ IV.6.1), puis aux effets environnementaux (§ IV.6.2). Ensuite, nous comparerons les valeurs de 'gap' optique obtenues sur les échantillons de titane oxydés - irradiés avec celles des échantillons pré-oxydés non irradiés sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau au CEA/SRMA (§ IV.6.3).

Echantillons	'Gap' optique (eV)	Epaisseur optique (nm) (selon SE)	Epaisseur (nm) (d'après XPS - décapage ionique)
Oxyde natif de Ti poli	-	3 ± 1	2 ± 2
Témoin oxydé IPNL	-	9 ± 1	<i>Non disponible</i>
(Saint-Gobain) TiO <sub>2</sub> /c-Si	3,09 ± 0,02	21,3 ± 0,1	22 ± 2
(IPNL) TiO <sub>2-x</sub> Ar <sup>+</sup> de 1 MeV	(couche externe) 2,94 ± 0,06	23 ± 2	<i>Non disponible</i>
(IPNL) TiO <sub>2-x</sub> Ar <sup>+</sup> de 2 MeV	1 <sup>ère</sup> série	0,38 ± 0,05	27 ± 3
	2 <sup>e</sup> série	(couche externe) 3,19 ± 0,02	26 ± 2
(IPNL) TiO <sub>2-x</sub> Ar <sup>2+</sup> de 3 MeV	(couche externe) 2,70 ± 0,02	54 ± 3	<i>Non disponible</i>
(IPNL) TiO <sub>2-x</sub> Ar <sup>2+</sup> de 4 MeV	250°C	-	11 ± 1
	500°C	-	14 ± 1
(IPNL) TiO <sub>2-x</sub> Ar <sup>3+</sup> de 9 MeV	-	10 ± 1	11 ± 2
(SRMA) 20 min	2,17 ± 0,33	22 ± 2	<i>Non disponible</i>
(SRMA) 3 heures	2,93 ± 0,16	40 ± 2	
(SRMA) 6 heures	2,44 ± 0,07	77 ± 2	

Tableau IV.10 – Récapitulatif des épaisseurs optiques moyennes et des valeurs de 'gap' optique obtenues par SE, sur les échantillons de titane oxydés - irradiés à l'IPNL sous faisceau d'ions d'argon d'énergie comprise entre 1 et 9 MeV; comparaison avec les valeurs de ces mêmes paramètres obtenus avec les trois échantillons de titane pré-oxydés au CEA/SRMA sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau. Rappel des conditions d'oxydation - irradiation à l'IPNL : T = 500 ± 5°C, P<sub>air sec</sub> = 5 ± 2 10<sup>-3</sup> Pa, t = 3 heures, φ ≈ 3 10<sup>10</sup> ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, Φ ~ 5 10<sup>14</sup> ions.cm<sup>-2</sup>. Rappel des conditions d'oxydation au CEA/SRMA : 500 ± 1°C, sous mélange de gaz composé d'argon pur (0,5 l/h), d'argon - 10%vol. hydrogène (1,5 ml/min) et de vapeur d'eau (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 872 Pa). Les épaisseurs d'oxyde du titane oxydé - irradié déterminées par profilométrie XPS (cf. [Chapitre III](#)) sont rappelées par comparaison. On note le bon accord entre les résultats acquis par les deux techniques.

### IV.6.1 - Effet de l'énergie d'argon sur l'épaisseur d'oxydes de titane formé en conditions d'oxydation - irradiation sous air sec à l'IPNL

Nous nous intéressons ici aux expériences d'oxydation sous irradiation réalisées auprès de l'accélérateur Van de Graaff de 4 MV de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) grâce à la cellule environnementale de N. Béreid <sup>[Bér06]</sup>. On rappelle pour mémoire les conditions d'oxydation : 3 heures à 500 ± 5°C sous air sec raréfié (5 10<sup>-3</sup> Pa). Nous avons reporté sur la [Figure IV.16](#) les

épaisseurs d'oxyde déterminée par SE pour tous les échantillons de titane oxydés - irradiés en fonction de l'énergie du faisceau d'ions, en utilisant les valeurs mentionnées dans le [Tableau IV.10](#). Nous y avons également noté l'épaisseur d'oxyde de l'échantillon de titane témoin oxydé non irradié. Nous pouvons maintenant énoncer deux résultats majeurs obtenus par SE au cours de ce travail de thèse :

- il existe bien un effet de l'irradiation sur l'oxydation thermique du titane, exacerbée sous faisceau d'ions d'argon dans le domaine du MeV;
- il existe, dans les conditions de l'expérience, un pic d'oxydation en fonction de l'énergie d'ions d'argon, qui présente un maximum à 3 MeV lorsqu'on la fait varier entre 1 et 9 MeV, et par pas de 1 MeV entre 1 et 4 MeV.

Ces deux résultats, et en particulier le deuxième, étaient totalement inattendus. Si nous avons choisi de travailler à flux d'ions d'argon ( $3 \cdot 10^{10}$  ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) et dose ( $5 \cdot 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>) constants et de faire varier l'énergie d'ion (et donc corrélativement l'état de charge des ions d'argon), ce qui n'est pas une démarche classique si l'on se réfère à la communauté scientifique du domaine et si l'on pense au domaine d'énergie choisi, celui du MeV, c'est que nous avons initialement prévu des expériences d'oxydation-irradiation sur feuilles minces de titane dans des conditions telles que le faisceau d'ions s'arrête dans la feuille ( $E_{Ar} \leq 4$  MeV) ou au contraire la traverse ( $E_{Ar} \geq 9$  MeV) de façon à pouvoir comparer nos résultats avec ceux précédemment obtenus par Béreud *et al.* sur zirconium dans les mêmes conditions. Les expériences d'oxydation-irradiation d'échantillons massifs de titane devaient servir de référence pour celles menées en feuilles minces. De fait seuls les échantillons de titane massif pouvaient être polis miroir. Et c'est grâce à ces échantillons que l'on a pu réaliser l'étude ellipsométrique présentée au cours de ce chapitre, et mettre ainsi en évidence pour la première fois un effet de corrosion sous irradiation à l'argon dans le domaine du MeV.

On rappelle qu'il n'est pas possible aujourd'hui de prévoir un endommagement en surface d'un matériau bombardé par un faisceau d'ions dans cette gamme d'énergie. Les études de dommages d'irradiation par simulations numériques à l'échelle atomique dans le domaine du keV ne sont d'aucune aide <sup>[Nor99]</sup>. Et les simulations numériques multi-échelles adaptées n'existent pas. Par ailleurs s'il est aujourd'hui possible de simuler les dommages d'irradiation dans les oxydes, en surface et en volume, il n'est pas encore possible de simuler un processus d'oxydation superficielle, et encore moins des effets d'oxydation et d'irradiation couplés, comme il semble que ce soit le cas ici.

En regardant de plus près la [Figure IV.16](#), on peut faire encore quelques remarques. Ainsi l'on observe que l'épaisseur d'oxyde sur l'échantillon témoin oxydé non irradié ( $9 \pm 1$  nm) n'est que légèrement inférieure qu'à celle de l'échantillon oxydé - irradié à l'argon de 9 MeV ( $10 \pm 1$  nm), ce qui nous laisse supposer que l'effet de l'irradiation sur l'oxydation ne devrait être rapidement plus visible pour une valeur d'énergie un peu plus élevée que 9 MeV... qui reste à déterminer. De là à dire que cette valeur d'énergie d'argon correspondrait à celle pour laquelle l'effet du dépôt d'énergie par collisions balistiques en surface devient négligeable, il n'y a qu'un pas que nous ne franchirons pas. Si l'on continue dans cette voie, en remarquant que l'épaississement de l'oxyde sous irradiation, de  $10 \pm 1$  nm à  $54 \pm 3$  nm, lorsque l'énergie d'argon décroît de 9 à 3 MeV coïncide avec l'augmentation du pouvoir d'arrêt nucléaire, on pourrait très éventuellement justifier une forme de courbe en marche d'escalier mais certainement pas un pic d'oxydation, ce qui nous pousse à dire que l'existence de ce pic d'oxydation est compatible avec un effet conjugué de dépôt d'énergie par excitations électroniques ( $S_e$ ) et par collisions balistiques ( $S_n$ ). Enfin l'on pourrait remarquer que ce pic d'oxydation ne semble pas symétrique, et qu'il est très regrettable que, pour des raisons techniques, des expériences d'oxydation à l'argon n'aient pas été réalisées entre le domaine du keV, de la dizaine de keV et celui du MeV. Dans le domaine du keV qui est aussi celui des effets de pulvérisation, l'épaisseur de l'oxyde

après trois heures d'irradiation devrait être du même ordre de grandeur que celle de l'oxyde natif. Mais au-delà, comme il vient d'être rappelé, rien ne pourra remplacer l'expérience... pour compléter la courbe présentée sur la [Figure IV.16](#).

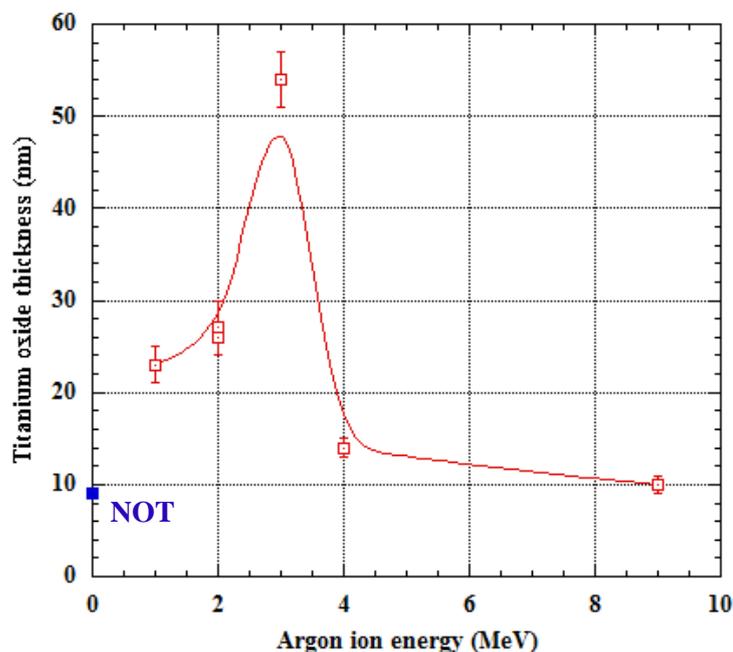


Figure IV.16 – Variation de l'épaisseur d'oxyde des échantillons de titane oxydés - irradiés sous faisceau d'ions d'argon d'énergie comprise de 1 à 9 MeV (1 et 2 MeV :  $\text{Ar}^+$ , 3 et 4 MeV :  $\text{Ar}^{2+}$ , 9 MeV :  $\text{Ar}^{3+}$ ). La courbe en trait plein est un guide pour l'œil. Les deux vapeurs expérimentales pour l'échantillon de titane oxydé - irradié à l'argon de 2 MeV sont très proches. Rappel des conditions d'oxydation - irradiation :  $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3 \text{ heures}$ ,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ , réalisés à l'IPNL. L'épaisseur d'oxyde de l'échantillon de titane témoin oxydé non irradié (symbole : carré bleu) est notée par convention à énergie nulle. D'après les calculs effectués grâce au code SRIM-2011, les ions d'argon s'implantent dans titane à une profondeur de  $0,62 \mu\text{m}$  à l'énergie de 1 MeV, qui croît à  $1,45 \mu\text{m}$  pour une énergie de 3 MeV, et à  $2,92 \mu\text{m}$  pour l'énergie d'argon de 9 MeV, c'est-à-dire très en-dessous de la surface du titane. On notera enfin qu'à cette échelle micrométrique, l'épaisseur du film d'oxyde est dans l'épaisseur du trait de titane même à son maximum ( $54 \pm 3 \text{ nm}$  à 3 MeV).

#### IV.6.2 - Oxydation sous irradiation à l'argon de quelques MeV : vers une augmentation du pouvoir oxydant du milieu

Nous avons reporté sur la [Figure IV.17](#) les mêmes valeurs d'épaisseur d'oxydes de titane que ci-dessus, formés en conditions d'oxydation - irradiation à  $500^\circ\text{C}$  sous air sec raréfié, en parallèle,

- d'une part avec les valeurs d'épaisseur d'oxyde de titane obtenues au CEA/SRMA hors irradiation sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau pour trois durées de recuit, 20 minutes, 3 et 6 heures (cf. [Tableau IV.8](#)),
- et d'autre part avec les valeurs d'épaisseur d'oxyde de titane obtenues par Furhman et Collins <sup>[Fuh77]</sup> après trois heures sous mélange d'argon et de vapeur d'eau (613 Pa) à  $481^\circ\text{C}$  ( $67 \pm 3 \text{ nm}$ ) et  $504^\circ\text{C}$  ( $126 \pm 5 \text{ nm}$ ) (cf. [Tableau II.4](#)).

Nous constatons ainsi que l'épaisseur d'oxyde au pic d'oxydation, c'est-à-dire formé en conditions d'oxydation - irradiation, sous faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  de 3 MeV sous air sec raréfié après trois heures ( $54 \pm 3$  nm) est voisine de celle que l'on obtiendrait hors irradiation à la même température mais en milieu nettement plus oxydant d'après Fuhrman et Collins [Fuh77], ou encore à durées de recuit plus longues si l'on fait référence aux conditions également oxydantes appliquées aux échantillons de titane oxydés au SRMA. Tout se passe donc comme si, dans les conditions de l'expérience, l'irradiation aux ions d'argon dans le domaine du MeV et plus spécifiquement autour de 3 MeV, augmentait le pouvoir oxydant du milieu, au moins dans les conditions de température ( $500^\circ\text{C}$ ), de flux ( $\phi \approx 3 \cdot 10^{10}$  ions. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et de dose ( $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ ) appliquées.

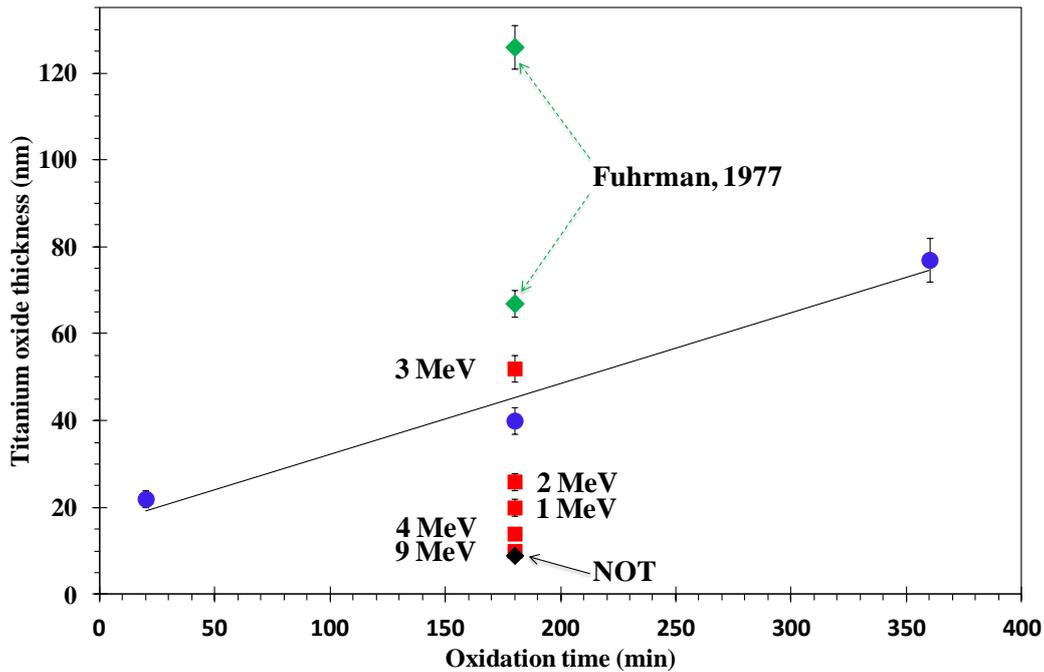


Figure IV.17 – Cinétique d'oxydation du titane à  $500^\circ\text{C}$  sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau au SRMA (symbole ●). On a reporté les épaisseurs d'oxyde mesurées par SE en conditions d'oxydation-irradiation sous faisceau d'ions d'argon entre 1 et 9 MeV obtenues au cours de ce chapitre (symbole ■) ainsi que celle du témoin oxydé (symbole ◆), et encore les épaisseurs d'oxyde de titane formées à  $481$  et  $504^\circ\text{C}$  sous mélange d'argon et de vapeur d'eau (symbole ◆) par Fuhrman et Collins [Fuh77].

### IV.6.3 - Propriétés électro-optiques comparées des oxydes de titane en fonction des conditions environnementales et d'irradiation

Nous avons montré que les oxyde formés en surface des échantillons de titane oxydés - irradiés aux ions d'argon de 4 et 9 MeV sous air sec raréfié sont quasiment conducteurs (cf. § IV.5.2.a, Figure IV.11). Nous avons également montré que celui formé en surface de l'échantillon de titane oxydé - irradié aux ions  $\text{Ar}^+$  de 2 MeV (de la première série), présente un très faible 'gap', soit  $0,38 \pm 0,05$  eV, qui se rapproche de celui de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

Enfin, nous avons montré que les oxyde formés en surface des échantillons de titane oxydés - irradiés aux ions d'argon de 1, 2 et 3 MeV de la deuxième série n'atteignent une composition proche de  $\text{TiO}_2$  qu'en couche externe dont les valeurs de 'gap' mesurées sont comprises entre 2,70 et 3,20 eV, c'est-à-dire voisines de celle du dépôt de  $\text{TiO}_2/\text{c-Si}$  témoin (3,09 eV).

Les modifications de propriétés électro-optiques entre la première et la deuxième série d'échantillons ne peuvent se justifier, de notre point de vue, que par une légère variation de l'atmosphère de recuit.

Les valeurs de 'gap' optique des trois échantillons de titane pré-oxydés sous mélange d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau pendant 20 minutes, 3 heures et 6 heures varient entre 2,17 et 2,93 eV, et sont donc un peu plus faibles que celle obtenue sur le dépôt de TiO<sub>2</sub>/c-Si témoin. Il n'est pas impossible que l'hydratation des films puisse justifier ce résultat. Nous ne pouvons pas le prouver. Après irradiation aux ions d'argon de 9 MeV les films d'oxyde ainsi formés deviennent quasiment conducteurs, ce qui prouve une fois encore l'effet réducteur de l'irradiation à l'argon dans ce domaine du MeV.



## **Chapitre V - Détermination des profils de concentration de l'oxygène et de l'épaisseur d'oxydes de titane et de zirconium formés sous irradiation : une étude par NBS**

V.1 - Introduction .....	142
V.2 - Description des techniques RBS et NBS.....	142
V.2.1 - La RBS ('Rutherford Backscattering Spectrometry').....	142
V.2.1.a - Principe de la RBS.....	142
V.2.1.b - Description des spectres RBS.....	143
V.2.2 - La NBS ('Nuclear Backscattering Spectroscopy').....	145
V.2.2.a - Principe de la NBS .....	145
V.2.2.b - Description des spectres NBS .....	145
V.2.3 - Méthode de décomposition et de quantification des spectres NBS.....	146
V.3 - Conditions expérimentales .....	150
V.4 - Analyse des spectres NBS.....	151
V.4.1 - Analyse des échantillons de titane et de zirconium massifs oxydés - irradiés à l'IPNL ....	151
V.4.2 - Analyse des échantillons de titane en feuille mince oxydés - irradiés à l'IPNL .....	153
V.5 - Discussion .....	155
V.6 - Résumé .....	156

## V.1 - Introduction

Aux [Chapitres III](#) et [IV](#) consacrés à l'étude par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) et à l'étude par Ellipsométrie Spectroscopique (SE) des oxydes de titane, nous avons montré l'effet de l'énergie d'irradiation sur trois échantillons de titane oxydés - irradiés à l'argon entre 2 et 9 MeV. Concrètement, grâce à l'étude XPS, l'épaisseur d'oxyde de titane augmente significativement lorsque l'énergie cinétique du faisceau d'ions  $\text{Ar}^{n+}$  décroît de 9 à 4 puis à 2 MeV. De plus, les oxydes de titane formés sous irradiation à l'argon, apparaissent sous-stœchiométriques sur toute la profondeur de l'oxyde, même en extrême surface. Ces informations nous seront utiles dans la suite de ce chapitre. En raison du nombre trop important de spectres XPS à analyser afin d'obtenir l'épaisseur des oxydes de titane même les plus minces, nous avons recours à une technique d'analyse par faisceau d'ions, afin de déterminer l'épaisseur des oxydes plus épais de titane et de zirconium.

Différentes de la méthode XPS précédemment décrite basée sur l'interaction photon - solide (effet photoélectrique), les techniques d'analyse par faisceaux d'ions rétrodiffusés, RBS ('Rutherford Backscattering Spectrometry') et NBS ('Nuclear Backscattering Spectrometry') s'appuient sur l'interaction élastique ion - solide. Elles permettent de déterminer les profils de concentration en profondeur et d'en estimer quantitativement l'épaisseur entre une dizaine de nanomètres et quelques microns. Alors que la RBS est idéale pour identifier et déterminer les profils de concentration des atomes lourds présents à faible concentration dans une matrice légère, la NBS est notamment appréciée pour quantifier des éléments légers (*e.g.* carbone, oxygène) dans une matrice lourde.

## V.2 - Description des techniques RBS et NBS

### V.2.1 - La RBS ('Rutherford Backscattering Spectrometry')

#### V.2.1.a - Principe de la RBS

Cette technique repose sur le phénomène de diffusion élastique que subissent les particules incidentes lorsqu'elles pénètrent dans le champ coulombien des noyaux atomiques de la cible. L'énergie des particules rétrodiffusées à un angle donné dépend principalement de deux paramètres :

- la perte d'énergie des particules lors de leur passage dans l'échantillon (aussi bien à l'aller qu'au retour) qui dépend du pouvoir d'arrêt;
- la perte d'énergie des particules lors de la collision elle-même qui dépend principalement de la masse de l'atome cible et de celle du projectile.

Concrètement, un faisceau d'ions légers (généralement  $^4\text{He}^+$ ), monocinétique d'énergie  $E_0$  est accéléré par un accélérateur de type Van de Graaff, sur l'échantillon à analyser, suivant la normale ou sous une incidence  $\theta_1$  ([Figure V.1](#)). Un détecteur semi-conducteur (en silicium), placé dans l'enceinte d'analyse, compte les ions rétrodiffusés sous un angle  $\theta$  (l'angle de détection). Les ions incidents vont interagir avec les noyaux atomiques (non écrantés) de la cible (cristalline ou amorphe), permettant l'identification de la masse des atomes cibles et d'accéder ainsi à leur profil de concentration en profondeur.

A une énergie donnée  $E$  est associée une profondeur de pénétration. L'intensité du spectre à cette énergie dépend de la densité atomique à cette profondeur et de la section efficace de collision élastique. Le spectre en énergie enregistré par un analyseur multicanaux constitue le résultat de l'expérience <sup>[Chu78]</sup>.

L'énergie  $E_f$  de l'ion rétrodiffusé lorsqu'il atteint le détecteur est reliée à la profondeur de pénétration  $x$  par l'expression suivante :

$$\frac{x}{\cos \theta} = - \int_{KE_i}^{E_f} \frac{dE}{dE/dx}$$

$$\text{avec } K = \frac{E_f}{E_0} = \left[ \frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (\text{sans dimension})$$

où **K** désigne le **facteur cinématique de rétrodiffusion**.

On observe que K est indépendant de l'énergie cinétique de l'ion avant la collision ( $E_0$ ), qu'il ne dépend que de la nature du couple ion projectile - atome cible (c'est-à-dire des masses  $M_1$  et  $M_2$ ) et de l'angle de rétrodiffusion  $\theta$ . Pour  $M_1$  et  $\theta$  fixés, K est proportionnel à  $M_2$ . Les valeurs de K sont tabulées dans la littérature.

L'énergie transférée à un atome du réseau (initialement au repos),  $E_2$  ou énergie de recul, a pour expression :

$$E_2 = T \cdot E_0 \quad \text{avec } T = \frac{4M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right)$$

Pour  $E_0$  donnée, le transfert d'énergie est maximum ( $T = 1$ ) lorsque  $M_1 = M_2$  et  $\theta = 180^\circ$  (choc frontal).

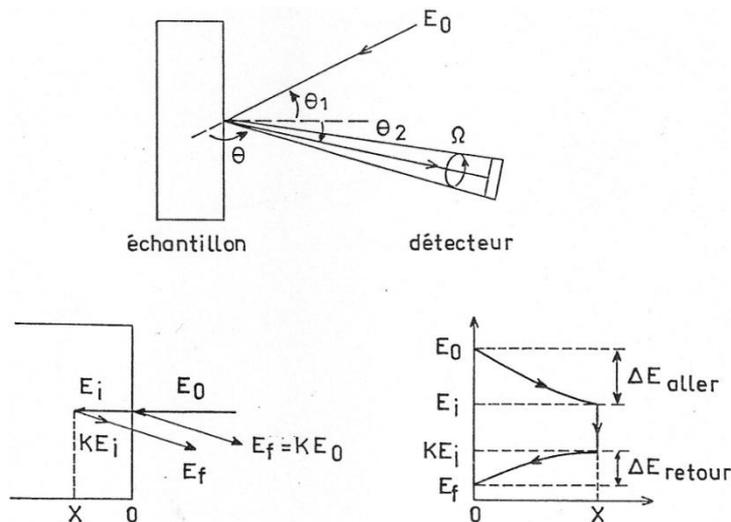


Figure V.1 – Schéma des pertes d'énergie dans l'échantillon lors des trajectoires aller et retour des particules sonde après rétrodiffusion par collision nucléaire élastique avec les noyaux atomiques de la cible <sup>[Sak93]</sup>. Il n'y a pas 'collision' dans le sens direct en raison du champ coulombien fortement répulsif entre deux noyaux lors de leur approche.

### V.2.1.b - Description des spectres RBS

Deux spectres RBS typiques obtenus pour les couples Ti/TiO<sub>2</sub> et Zr/ZrO<sub>2</sub> sont présentés ci-dessous (Figure V.2). Sur la Figure V.2a <sup>[Sak93]</sup> nous distinguons trois fronts (désignés par les flèches). Le premier correspond au titane dans TiO<sub>2</sub>, suivi d'un plateau en énergie correspondant à l'épaisseur du film d'oxyde. Le second front marque la transition vers le titane pur, sa largeur donne une information sur le caractère plus ou moins abrupte de l'interface Ti/TiO<sub>2</sub>. Le troisième front apparaît à une énergie nettement plus faible indiquant l'apparition d'oxygène. La hauteur relative du front au

point d'inflexion doit s'accorder avec celle du titane en surface pour respecter la bonne stœchiométrie de  $\text{TiO}_2$ . Cet accord doit se faire en tenant compte des sections efficaces de chacun des éléments. L'interprétation du spectre de la [Figure V.2b](#) <sup>[Gui09]</sup> est similaire. Ce qui est intéressant à noter est la détection de l'élément europium introduit par dopage, plus lourd et donc en avant du front correspondant au zirconium superficiel.

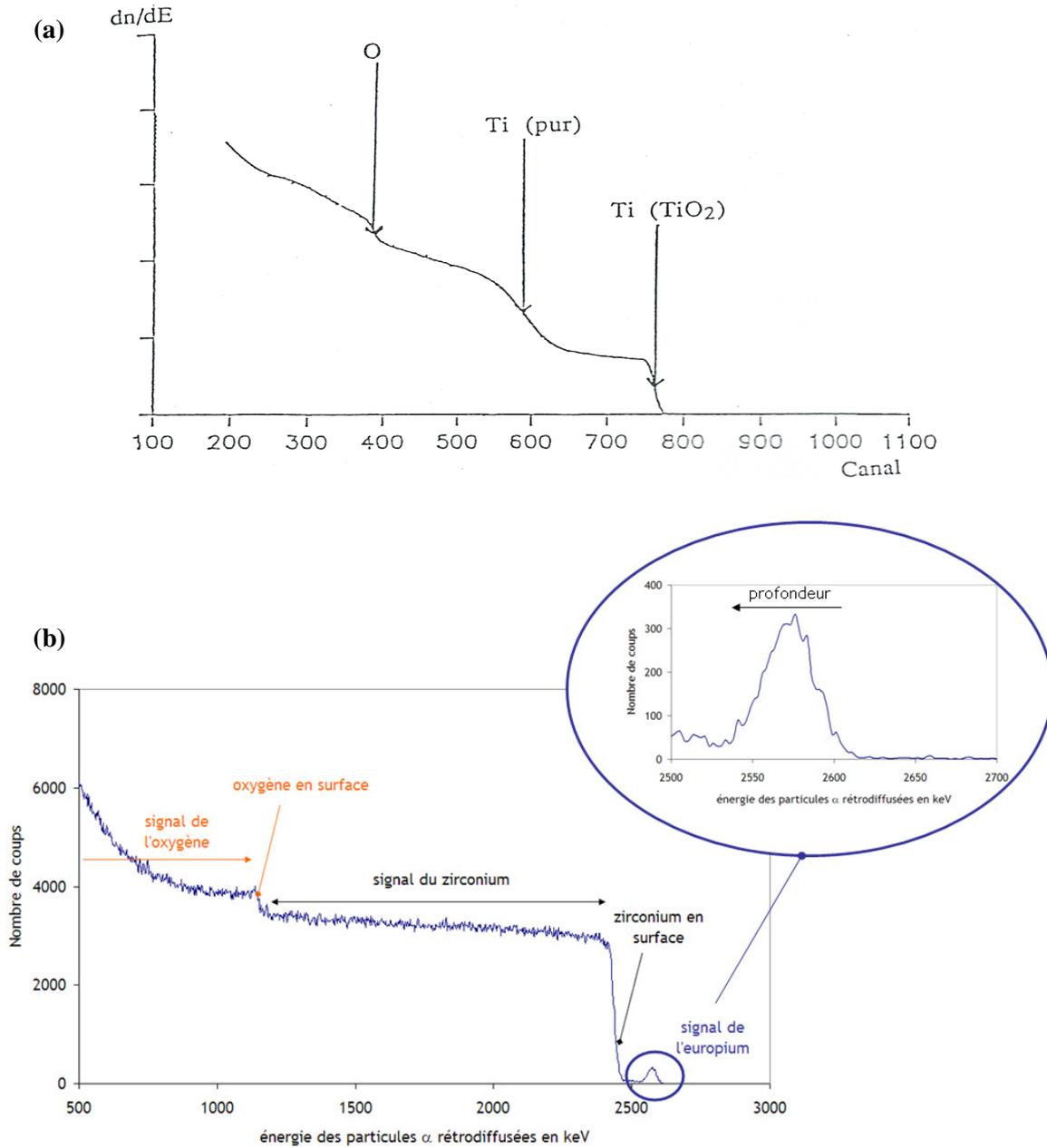


Figure V.2 – Exemples de spectres RBS obtenus : (a) sur le titane oxydé anodiquement ( $\text{He}^+$ , 1 MeV) <sup>[Sak93]</sup>, et (b) sur un échantillon de Zircaloy-4 oxydé implanté en europium ( $\text{He}^+$ , 3 MeV) <sup>[Gui09]</sup>.

## V.2.2 - La NBS ('Nuclear Backscattering Spectroscopy')

### V.2.2.a - Principe de la NBS

Le principe de la NBS reste le même que celui de la RBS; c'est-à-dire que les particules incidentes et rétrodiffusées sont identiques (souvent des alphas) mais la base physique est un peu différente. Il s'agit toujours d'un choc élastique, mais l'interaction n'est plus de type Rutherford. Concrètement, dès que l'énergie de l'ion incident avoisine la barrière coulombienne d'un élément donné, des résonances dans la section efficace élastique peuvent apparaître et accroître très fortement cette dernière [Che88].

Dans le cas de la réaction  $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$ , si l'énergie de la particule  $\alpha$  incidente permet de former le noyau composé  $^{20}\text{Ne}$  dans un état d'énergie correspondant à l'alimentation du niveau à 7,16 MeV, la section efficace de la réaction devient très importante; on dit alors qu'il y a résonance. L'atome d'oxygène revient à son état fondamental en émettant une particule  $\alpha'$ . Ainsi, en utilisant des particules alpha de 7,5 MeV par exemple, la section efficace différentielle pour cette réaction nucléaire est maximale (Figure V.3) [Che88]. Elle est environ 800 fois plus élevée que celle de type Rutherford. Le gain en sensibilité du signal de l'oxygène est à peu près 140 fois supérieur.

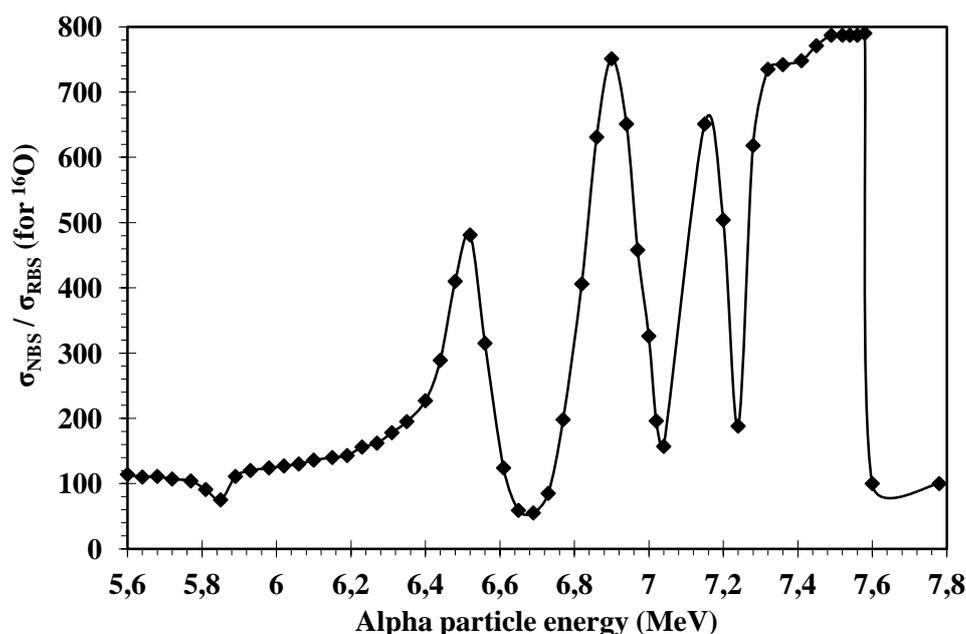


Figure V.3 – Variation de la section efficace différentielle de rétrodiffusion des particules alpha incidentes ( $^4\text{He}^+$ ) en fonction de l'énergie cinétique pour la réaction  $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$  [Che88]. L'angle de rétrodiffusion  $\theta = 172^\circ$ . Le maximum de la section efficace est atteint pour des particules alpha de 7,5 MeV.

### V.2.2.b - Description des spectres NBS

La Figure V.4 présente le spectre brut d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé [Gui09]. L'interprétation du signal relatif au zirconium sur ce spectre est similaire à celle du signal relatif au titane de la Figure V.2a. En revanche, le signal relatif à l'oxygène (entre 2100 et 2600 keV) correspond à la détection des alphas issus de la réaction nucléaire  $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$ .

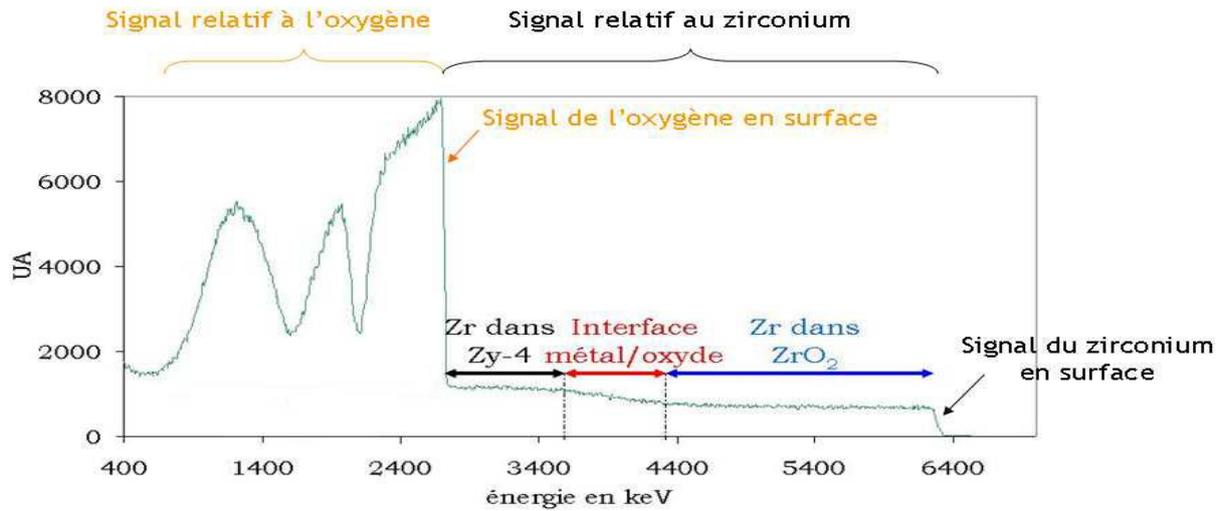


Figure V.4 – Exemple de spectre NBS ( $\text{He}^+$ , 7,5 MeV) obtenu sur un échantillon de Zircaloy-4 oxydé <sup>[Gui09]</sup>.

On observe que le rapport des intensités O/Zr est beaucoup plus important lorsqu'on utilise un faisceau de particules alpha incidentes de 7,5 MeV par comparaison avec le même rapport de la Figure V.2b obtenu en utilisant des particules alpha de 3 MeV. Par ailleurs, nous observons que le signal qui s'étend entre 0,5 et 2,8 MeV reproduit les variations de la section efficace de la réaction décrite précédemment (Figure V.3) et traduit une épaisseur importante de la couche d'oxyde. La grande sensibilité à l'oxygène et plus généralement aux éléments légers de la NBS, par rapport à la RBS, est ici mise en évidence.

### V.2.3 - Méthode de décomposition et de quantification des spectres NBS

Il s'agit tout d'abord de calibrer le détecteur afin de convertir les spectres bruts (nombre de coups en fonction du numéro de canal) en spectres en énergie (nombre de coups en fonction de l'énergie des alphas rétrodiffusés). Pour accroître la précision de la calibration, nous utilisons quatre éléments étalons de masses différentes comme Au, Zr, Ti et O dont les facteurs cinématiques K respectifs sont calculés pour des particules incidentes  $^4\text{He}$ . L'énergie des alphas rétrodiffusés est alors obtenue immédiatement sachant  $E_r = K.E_0$  en prenant  $E_0 = 7,5$  MeV (cf. définition en § V.2.1). La mesure expérimentale du numéro de canal correspondant à l'élément considéré, que l'on reporte sur un graphe en fonction de  $E_r$ , permet ainsi la conversion simple canal - énergie (Figure V.5).

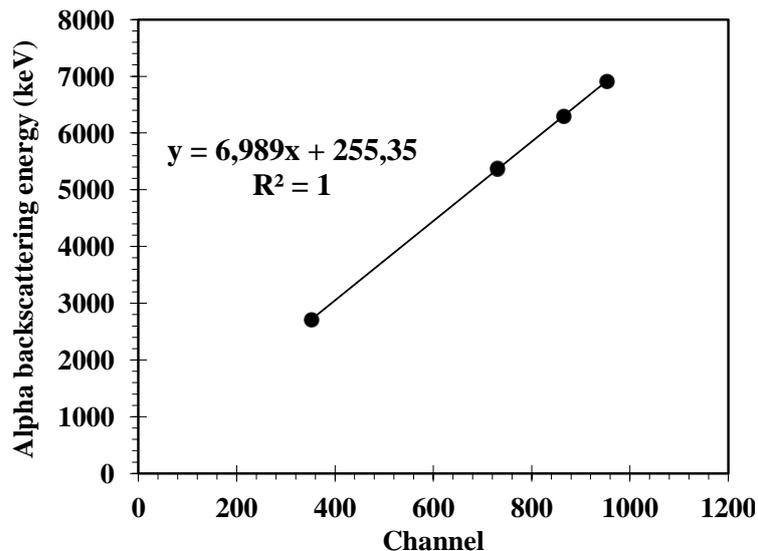


Figure V.5 – Courbe d'étalonnage représentant l'énergie maximale mesurée expérimentalement des particules alpha rétrodiffusées par l'oxygène, le titane, le zirconium et l'or lorsqu'elles atteignent le détecteur en fonction du numéro de canal, et permettant de convertir simplement un numéro de canal en énergie. L'angle de rétrodiffusion (ou de détection)  $\theta = 172^\circ$ .

Nous avons utilisé le logiciel SIMNRA <sup>[May97]</sup> pour simuler les spectres théoriques et ajuster les spectres expérimentaux RBS et NBS. Ce programme est basé sur le calcul de l'énergie restante des particules d'alpha rétrodiffusées en surface et en profondeur dans le matériau cible. En surface, l'énergie est calculée en appliquant la cinématique de la diffusion élastique de Rutherford. Pour la couche  $n$  en profondeur, elle est calculée en fonction de la perte d'énergie de la particule alpha due aux  $n-1$  couches précédemment traversées. Cette perte d'énergie dépend de l'épaisseur des couches traversées et de leur composition, elle est calculée d'après les pouvoirs d'arrêt de Ziegler *et al.* <sup>[Zie85]</sup> et la simulation elle-même. Le programme SIMNRA permet donc d'établir le profil de concentrations de chaque élément du matériau cible.

Plus concrètement, à partir d'un spectre expérimental brut NBS dans notre cas, la démarche consiste d'abord à créer un spectre simulé. Les paramètres à préciser lors de la simulation d'un tel spectre sont les suivants :

- la nature et l'énergie des ions incidents;
- les angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\theta$ ;
- la calibration, le nombre de particules \* stéradians (défini comme produit du nombre de particules incidentes par l'angle solide de détection);
- la résolution en énergie du détecteur et la section efficace de Rutherford  $\sigma_R$  (calculée par le logiciel) et non-Rutherford  $\sigma_O$  (à choisir dans la liste préinstallée dans le logiciel, selon le type de réaction nucléaire);
- l'angle de détection,
- la gamme de validité en énergie et les auteurs.

D'autres paramètres sont fixés par défaut dans le programme (cf. manuel SIMNRA <sup>[May97]</sup>). Tous ces paramètres sont fixés ainsi pour la suite de la simulation et l'ajustement.

Ensuite, il faut définir le matériau cible en précisant le nombre de couches (maximum 100 couches), la composition chimique (supposée homogène sur l'épaisseur de couche choisie, maximum 20 éléments dans une couche) et l'épaisseur de chaque couche. Le programme SIMNRA reconstitue

par conséquent un spectre théorique en sommant les informations sur toutes les couches. Le but est de reproduire au plus près le spectre expérimental en faisant varier les seuls trois paramètres liés à la cible que sont le nombre de couches, leur composition et leur épaisseur.

Enfin l'ajustement du spectre simulé est effectué selon la méthode des moindres carrées, la qualité de l'ajustement étant jugée par la valeur du  $\chi^2$  (cf. manuel SIMNRA <sup>[May97]</sup>). Dans notre cas, l'épaisseur d'oxyde finale est donnée sous forme du nombre total d'atomes d'oxygène par unité de surface (at./cm<sup>2</sup>).

A titre d'exemple, le meilleur ajustement des spectres NBS respectifs du titane (Figure V.6a) et du zirconium (Figure V.6b) après oxydation - irradiation aux ions Ar<sup>2+</sup> de 4 MeV est basé sur l'accumulation de 20 et 17 couches, respectivement, d'épaisseur identique mais de composition oxygène/métal diminuant graduellement jusqu'au substrat métallique. A noter également que l'ajustement des spectres NBS des échantillons de titane oxydés, à la fois hors et sous irradiation, est plus difficile à réaliser que celui des spectres obtenus à partir des échantillons de zirconium, en raison de la dissolution plus importante de l'oxygène dans le titane et de l'existence de nombreux sous-oxydes de titane, ce qui n'est pas le cas pour le zirconium dont le seul oxyde stable est ZrO<sub>2</sub>.

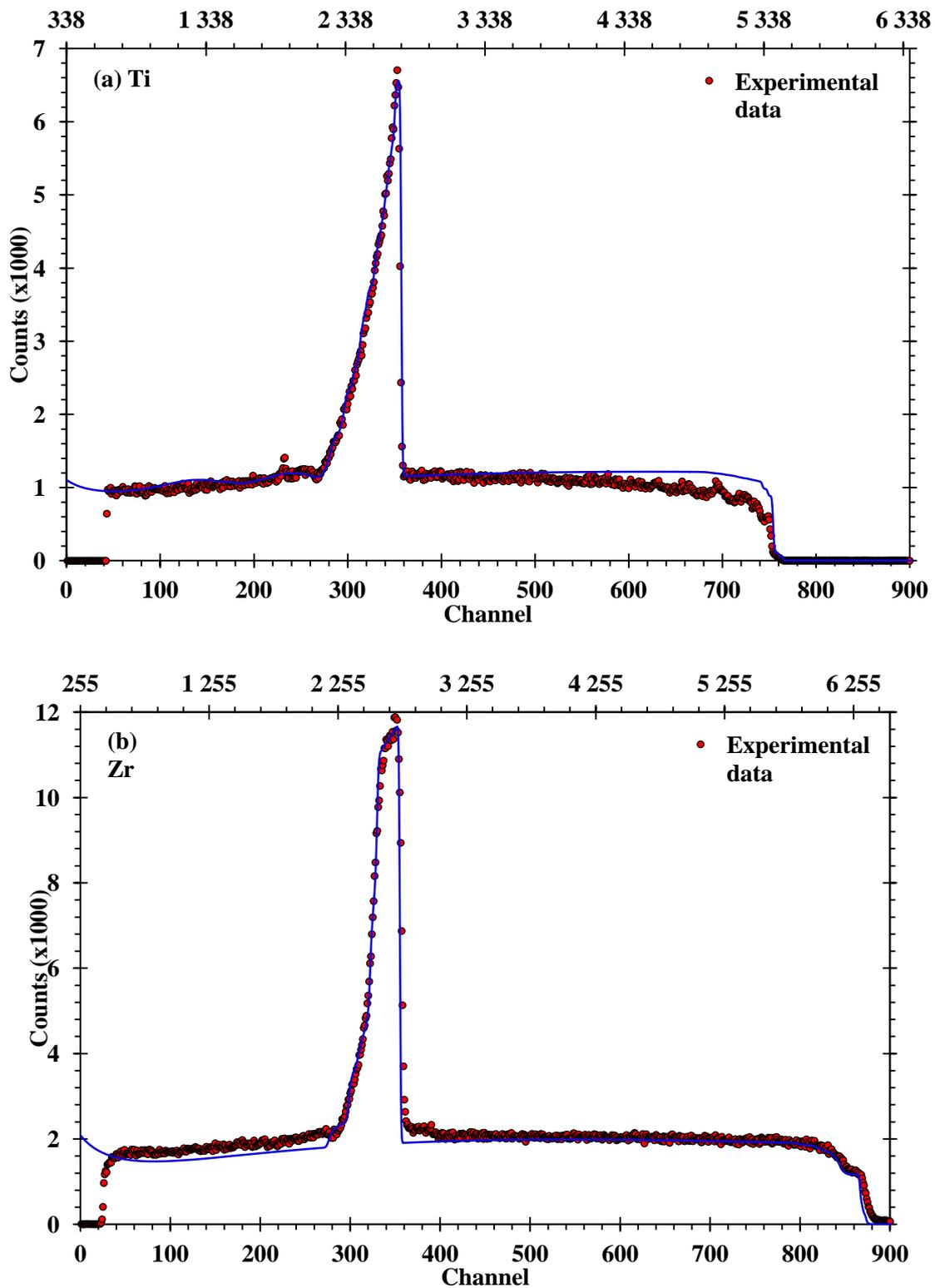


Figure V.6 – Exemples d’ajustement de spectres NBS obtenus sur des échantillons de titane (a) et de zirconium (b). Les deux échantillons ont été oxydés - irradiés sous argon de 4 MeV dans les conditions suivantes :  $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3 \text{ heures}$ ,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ . L’Energie incidente des alphas  $E_0 = 7,5 \text{ MeV}$ . L’angle de détection  $\theta = 172^\circ$ .

## V.3 - Conditions expérimentales

**Préparation des échantillons de titane et zirconium massifs :** La préparation de surface et les expériences d'oxydation - irradiation des échantillons massifs de titane et de zirconium sont détaillées au [Chapitre IV](#) portant sur l'étude ellipsométrique.

### **Préparation des échantillons de titane en feuilles minces :**

Nous avons aussi utilisé deux feuilles minces de titane de 2,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (GoodFellow Corp.) dont on a seulement frotté très légèrement la surface avec un coton tige imbibé de liquide de polissage puis rincé à l'eau distillée. Ces feuilles de titane ont été oxydées - irradiées en utilisant l'accélérateur Van de Graaff 4 MV et la cellule d'irradiation de l'IPNL à l' $\text{Ar}^{3+}$  de 7,5 MeV pour l'une et de 9 MeV pour l'autre, dans les mêmes conditions expérimentales que pour les échantillons massifs. Pour mémoire, les paramètres d'oxydation - irradiation sont les suivants :  $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  en mode dynamique,  $t = 3 \text{ heures}$ ,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ .

Tous ces échantillons ont ensuite été analysés à l'IPNL par NBS en utilisant un faisceau monocinétique de particules alpha de 7,5 MeV à température ambiante. Le choix de l'énergie des alphas a été justifié précédemment ([Figure V.2](#)). La taille du faisceau est de  $1,5 \times 1,0 \text{ mm}^2$ . Le niveau de vide dans la chambre d'analyse est de  $2 \text{ à } 3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ . Le temps moyen d'acquisition pour une statistique satisfaisante est d'environ 20 min. La résolution en profondeur avec des alphas de 7,5 MeV<sup>47</sup> est de l'ordre 40 nm dans les deux oxydes. Le détecteur de silicium est de type SSD (Solid State Detector), de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

Toutes les expériences d'oxydation - irradiation et de caractérisation par NBS ont été réalisées à l'IPNL, en collaboration avec N. Bérerd et N. Moncoffre, en reprenant la cellule d'irradiation précédemment utilisée par N. Bérerd et décrite en détails dans sa thèse <sup>[Bér03]</sup>) avec exactement les mêmes paramètres instrumentaux.

Pour l'ajustement des spectres NBS expérimentaux, les paramètres suivants sont précisés :

- La nature et l'énergie des ions incidents :  $^4\text{He}$ , 7,5 MeV;
- L'angle d'incidence  $\alpha$ , l'angle de sortie  $\beta$  et l'angle de détection  $\theta$  :  $0^\circ$ ,  $8^\circ$  et  $172^\circ$  respectivement<sup>48</sup>;
- Calibration offset et l'énergie par canal : 255 keV et 6,989 keV/canal (ce sont les coefficients issus de la régression linéaire de calibration montrés sur la [Figure V.5](#));
- Le produit Particules \* stéradians : de l'ordre de  $10^{11}$  particules.sr;
- La résolution en énergie du détecteur (FWHM) : 15 keV;
- La valeur de la section efficace de diffusion Rutherford  $\sigma$ , calculée par le logiciel SIMNRA :  $\sigma_{\text{Ti}} = 44,38 \text{ mb/sr}$ ,  $\sigma_{\text{Zr}} = 148,04 \text{ mb/sr}$ . La valeur de la section efficace non-Rutherford correspondant à la réaction nucléaire  $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$  pour l'oxygène est fixée d'après les travaux de Chevarier *et al.* <sup>[Che88]</sup>.

---

<sup>47</sup> Le parcours projeté ( $R_p$ ) des alphas de 7,5 MeV dans Ti,  $\text{TiO}_2$ , Zr et  $\text{ZrO}_2$  vaut  $28,0 \mu\text{m}$ ,  $25,1 \mu\text{m}$ ,  $26,4 \mu\text{m}$  et  $23,9 \mu\text{m}$ , respectivement selon SRIM-2011 <sup>[Zie85]</sup>.

<sup>48</sup> Les alphas arrivent perpendiculairement à la surface de l'échantillon ( $\alpha = 0^\circ$ ) et sont rétrodiffusés sous un angle fixe  $\theta = 172^\circ$ . L'angle de sortie est donc  $\beta = 180 - (\alpha + \theta) = 8^\circ$  (par rapport à la normale) selon la géométrie d'IBM. Dans la géométrie d'IBM, le faisceau incident, le faisceau rétrodiffusé et la normale à la surface sont dans le même plan.

## V.4 - Analyse des spectres NBS

### V.4.1 - Analyse des échantillons de titane et de zirconium massifs oxydés - irradiés à l'IPNL

Les spectres NBS bruts des échantillons de titane et de zirconium oxydés - irradiés comme décrit précédemment sont présentés sur la [Figure V.7](#). Sur cette figure, les signaux *en surface*, relatifs au titane, au zirconium et à l'oxygène sont estimés respectivement à 5,4 MeV, 6,4 MeV et 2,8 MeV pour un faisceau d'alphas incidents de 7,5 MeV. Ces valeurs sont en bon accord avec le calcul à partir de leur facteur cinématique, égal à 0,7166 ( $K_{Ti}$ ), 0,8397 ( $K_{Zr}$ ) et 0,3617 ( $K_O$ ).

L'ajustement est réalisé comme précédemment décrit au paragraphe [V.2.3](#). Le gain d'oxygène (en at./cm<sup>2</sup>) est alors déduit pour chaque échantillon. L'épaisseur d'oxyde de titane et de zirconium,  $d_{ox}$  en nanomètres, est ensuite calculée à partir du gain d'oxygène en utilisant l'expression suivante :

$$d_{ox} = \frac{Q_{ox} M_{ox}}{2 \rho_{ox} \cdot N_A} \times 10^7$$

dans laquelle  $Q_{ox}$ ,  $M_{ox}$ ,  $\rho_{ox}$  et  $N_A$  désignent respectivement le gain d'oxygène, la masse molaire de l'oxyde, sa densité volumique et le nombre d'Avogadro.

Dans l'expression précédente, nous faisons l'hypothèse que l'oxyde formé est TiO<sub>2</sub> (ou ZrO<sub>2</sub>), ce qui explique la présence d'un facteur 2 au dénominateur. Dans le cas du zirconium, la masse molaire et la masse volumique (5,68 g/cm<sup>3</sup>) choisies sont celles de la zircone ZrO<sub>2</sub> et les épaisseurs d'oxyde ainsi obtenues sont reportées dans le [Tableau V.1](#).

Dans le cas du titane, les choses sont plus compliquées. Dans un premier temps, pour simplifier, nous supposons également la formation d'un dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), de masse volumique 4,17 g/cm<sup>3</sup>, sous irradiation, ce qui nous donne une première série de valeurs d'épaisseur d'oxyde formé sous irradiation à l'argon reportées dans le [Tableau V.2](#).

Pour être plus réaliste, il nous faut tenir compte des résultats de l'étude XPS présentée au [Chapitre III](#) montrant que les oxydes de titane formés sous irradiation sont fortement sous-stœchiométriques, au moins pour les trois échantillons oxydés - irradiés à 2, 4 et 9 MeV respectivement. Il nous paraît donc justifié de calculer l'épaisseur d'oxyde de Ti sous flux d'argon en prenant comme hypothèse de départ la formation d'un oxyde de composition « moyenne » TiO, de masse volumique égale à 4,95 g/cm. Il s'agit ici d'une simple hypothèse utile afin d'estimer l'épaisseur d'oxydes. Nous ne revenons pas sur les résultats des études XPS et SE discutés aux chapitres précédents. Les épaisseurs d'oxydes obtenues, nettement plus élevées que dans l'hypothèse d'un TiO<sub>2</sub>, sont reportées à la dernière colonne du [Tableau V.2](#).

Idéalement il faudrait pouvoir reconstituer les profils de concentration en profondeur, comme l'ont fait Serruys *et al.* <sup>[Ser93]</sup> lorsqu'ils ont analysé par RBS des oxydes anodiques de titane, ce qui a permis à ces auteurs de distinguer l'épaisseur correspondant à TiO<sub>2</sub> ( $d_{TiO_2}$ ) de celle correspondant à la dissolution d'oxygène ( $d_{O\ dis.}$ ) ou encore de celle pour laquelle la concentration d'oxygène s'annule ( $d_{c_O=0}$ ). Il serait sans doute intéressant de poursuivre dans cette voie afin d'améliorer l'analyse des spectres obtenus au cours de cette thèse.

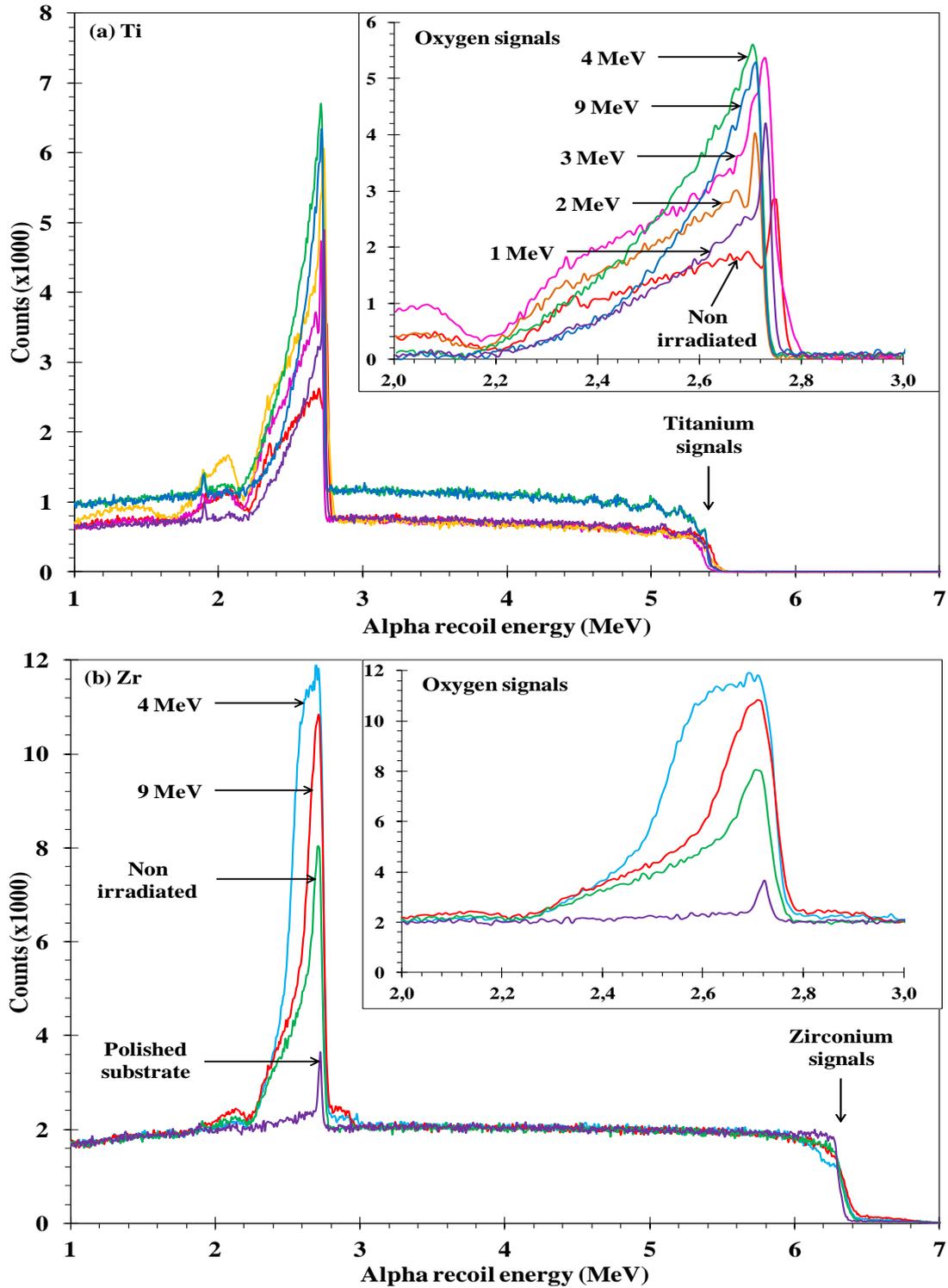


Figure V.7 – Spectres NBS obtenus avec des alphas de 7.5 MeV sur des échantillons massifs et polis de (a) titane et (b) de zirconium oxydés - irradiés à l'argon entre 1 et 9 MeV, tous réalisés à l'IPNL. Conditions d'oxydation - irradiation :  $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3 \text{ heures}$ ,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ . Les spectres du titane et du zirconium « témoin », oxydés dans les mêmes conditions mais non irradiés, ainsi que celui du zirconium poli ont également été enregistrés. L'angle de détection  $\theta = 172^\circ$ .

Paramètres d'oxydation - irradiation (à l'IPNL)	Quantité d'oxygène (x 10 <sup>15</sup> atomes/cm <sup>2</sup> )	Épaisseur d'oxyde équivalent ZrO <sub>2</sub> (± 20 nm)
5 ± 2 10 <sup>-3</sup> Pa d'air sec - 3h - 500 ± 5°C <b>Non irradié</b>	850	153
5 ± 2 10 <sup>-3</sup> Pa d'air sec - 3h - 500 ± 5°C <b>Ar<sup>2+</sup> 4 MeV</b> - Φ ~ 5 10 <sup>14</sup> ions.cm <sup>-2</sup>	2865	516
5 ± 2 10 <sup>-3</sup> Pa d'air sec - 3h - 500 ± 5°C <b>Ar<sup>3+</sup> 9 MeV</b> - Φ ~ 5 10 <sup>14</sup> ions.cm <sup>-2</sup>	2184	394

Tableau V.1 – Récapitulatif du gain d'oxygène, résultant de l'ajustement des spectres NBS (par logiciel SIMNRA [May97]), obtenus pour les échantillons de zirconium oxydés - irradiés à l'argon à 4 et à 9 MeV par comparaison avec un zirconium témoin oxydé dans les mêmes conditions mais non irradié.

Paramètres d'oxydation - irradiation (à l'IPNL)	Quantité d'oxygène (x 10 <sup>15</sup> at./cm <sup>2</sup> )	Épaisseur d'oxyde de titane (± 20 nm)	
		TiO <sub>2</sub>	TiO
5 ± 2 10 <sup>-3</sup> Pa d'air sec - 3h - 500 ± 5°C <b>Non irradié</b>	876	137	188
5 ± 2 10 <sup>-3</sup> Pa d'air sec - 3h - 500 ± 5°C <b>Ar<sup>+</sup> 1 MeV</b> - Φ ~ 5 10 <sup>14</sup> ions.cm <sup>-2</sup>	1104	173	237
5 ± 2 10 <sup>-3</sup> Pa d'air sec - 3h - 500 ± 5°C <b>Ar<sup>+</sup> 2 MeV</b> - Φ ~ 5 10 <sup>14</sup> ions.cm <sup>-2</sup>	2091	328	448
5 ± 2 10 <sup>-3</sup> Pa d'air sec - 3h - 500 ± 5°C <b>Ar<sup>2+</sup> 3 MeV</b> - Φ ~ 5 10 <sup>14</sup> ions.cm <sup>-2</sup>	2715,8	426	582
5 ± 2 10 <sup>-3</sup> Pa d'air sec - 3h <b>Ar<sup>2+</sup> 4 MeV</b> - Φ ~ 5 10 <sup>14</sup> ions.cm <sup>-2</sup>	<b>500 ± 5°C</b>	159	217
	<b>250 ± 5°C</b>	10	14
5 ± 2 10 <sup>-3</sup> Pa d'air sec - 3h - 500 ± 5°C <b>Ar<sup>3+</sup> 9 MeV</b> - Φ ~ 5 10 <sup>14</sup> ions.cm <sup>-2</sup>	728	114	156

Tableau V.2 – Récapitulatif du gain d'oxygène, résultant de l'ajustement des spectres NBS (par logiciel SIMNRA [May97]), obtenus pour les échantillons de titane oxydés - irradiés à l'argon entre 1 et 9 MeV, par comparaison avec un titane témoin oxydé dans les mêmes conditions mais non irradié.

#### V.4.2 - Analyse des échantillons de titane en feuille mince oxydés - irradiés à l'IPNL

Les spectres obtenus pour les deux échantillons de titane en feuille mince de 2,5 µm d'épaisseur, oxydés - irradiés à l'argon de 7,5 et 9 MeV respectivement sont présentés sur la [Figure V.8](#). Le spectre NBS obtenu sur titane massif poli puis oxydé - irradié à l'argon de 9 MeV, toutes conditions égales par ailleurs, est aussi montré par comparaison. Les spectres obtenus sur feuilles minces se distinguent de ceux obtenus sur échantillons massifs (cf. [Figure V.7](#)) par le signal de titane. Nous observons le début du signal vers 5,4 MeV et la fin vers 4,4 MeV ce qui correspond à une épaisseur de feuille mince de 2,5 µm environ.

Concernant le signal d'oxygène, on observe un pic légèrement plus faible pour l'échantillon de titane en feuille mince oxydé - irradié à l'argon de 7,5 MeV que pour celui oxydé - irradié à l'argon de 9 MeV. Il est aussi intéressant de noter que les signaux d'oxygène sont quasiment superposables, qu'ils soient obtenus sur les échantillons de titane en feuille mince ou sur titane massif poli, tous deux oxydés - irradiés à l'argon 9 MeV, après soustraction du signal de titane massif. Cela signifie que

l'épaisseur d'oxyde de titane obtenue par NBS dans ces conditions d'oxydation - irradiation est quasiment insensible à l'état métallurgique de l'échantillon (Tableau V.3), qu'il s'agisse d'une microstructure superficielle supposée contenir relativement peu de défauts (titane massif poli et préalablement recuit) comparée à une microstructure contenant beaucoup de défauts (titane en feuille mince de 2,5  $\mu\text{m}$ , obtenue par laminage et donc supposée fortement écrouie).

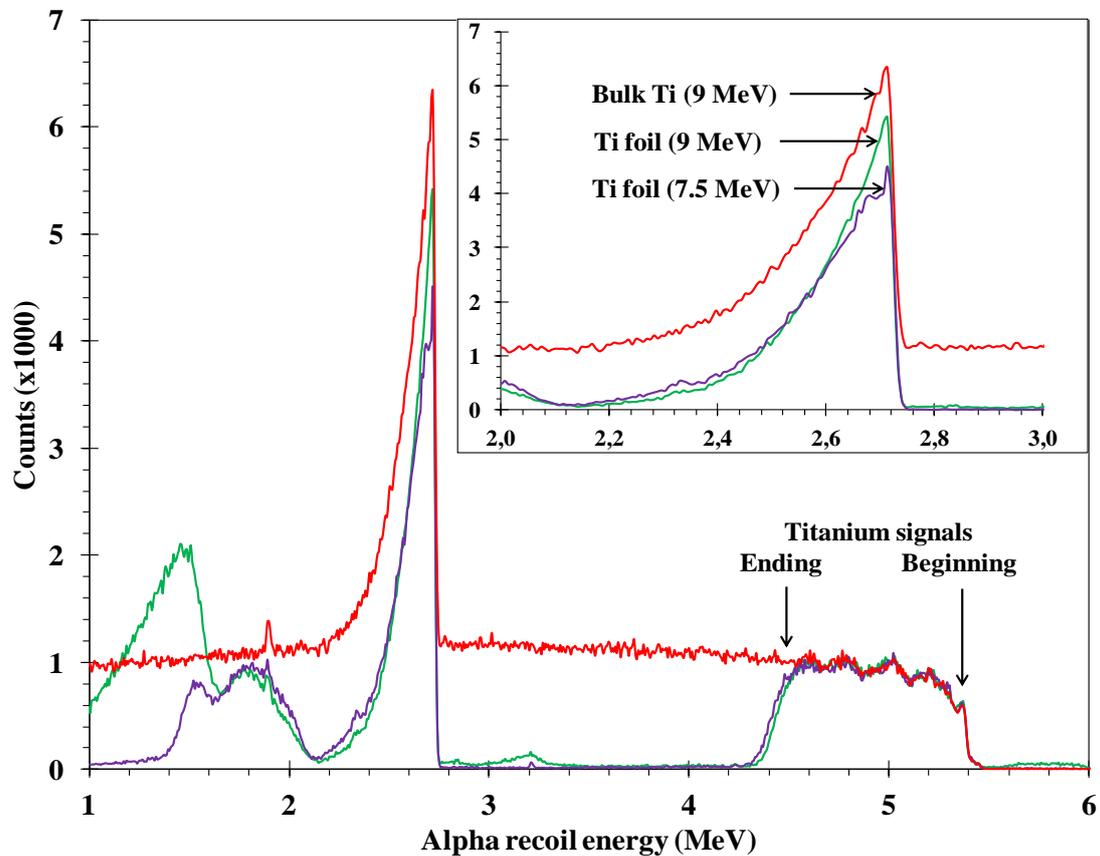


Figure V.8 – Spectres NBS obtenus avec des alphas de 7,5 MeV sur deux échantillons de titane en feuille mince de 2,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, oxydés - irradiés à l'argon de 7,5 et 9 MeV, réalisés à l'IPNL. Conditions d'oxydation - irradiation :  $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3 \text{ heures}$ ,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ . Le spectre NBS du titane massif poli, oxydé - irradié à l'argon de 9 MeV est aussi reproduit par comparaison. L'angle de détection  $\theta = 172^\circ$ .

Épaisseur de la cible	Paramètres d'oxydation - irradiation (à l'IPNL)	Quantité d'oxygène ( $\times 10^{15} \text{ atomes/cm}^2$ )	Épaisseur d'oxyde de titane ( $\pm 20 \text{ nm}$ )
Ti feuille mince (2,5 $\mu\text{m}$ )	$5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa d'air sec - 3h - } 500 \pm 5^\circ\text{C}$ <b>Ar<sup>3+</sup> 7,5 MeV</b> - $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$	669	105
	$5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa d'air sec - 3h - } 500 \pm 5^\circ\text{C}$ <b>Ar<sup>3+</sup> 9 MeV</b> - $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$	697	109
Ti massif (1000 $\mu\text{m}$ )	$5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa d'air sec - 3h - } 500 \pm 5^\circ\text{C}$ <b>Ar<sup>3+</sup> 9 MeV</b> - $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$	728	114

Tableau V.3 – Récapitulatif du gain d'oxygène, résultant de l'ajustement des spectres NBS (par logiciel SIMNRA <sup>[May97]</sup>), obtenus pour deux échantillons de titane en feuille mince de 2,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur oxydés - irradiés à l'argon de 7,5 et 9 MeV, par comparaison avec le spectre du titane massif de 1 mm d'épaisseur.

## V.5 - Discussion

Nous avons reporté ci-dessous sur un même graphe les valeurs de gains d'oxygène et d'épaisseur d'oxyde de titane et de zirconium déterminées par NBS en fonction de l'énergie d'irradiation en argon et de la nature de l'échantillon (Figure V.9). Concernant les épaisseurs, et bien que cette hypothèse ne soit justifiée que pour le zirconium, nous avons fait l'hypothèse, aussi bien pour le zirconium que pour le titane, de la formation d'un dioxyde, en l'occurrence  $ZrO_2$  et  $TiO_2$ . Si nous avons utilisé des valeurs d'épaisseur d'oxyde de titane déterminées en tenant compte de la sous-stœchiométrie mise en évidence par XPS et/ou ellipsométrie spectroscopique et discutées aux chapitres précédents, l'effet de l'irradiation à l'argon vis-à-vis de l'oxydation n'en serait que plus marqué. Dans la suite, nous commenterons les seules données de gain d'oxygène, avant conversion en épaisseur d'oxyde. A ce point il faut noter que les épaisseurs d'oxyde de titane et de zirconium formés hors irradiation déduites par NBS au cours du présent chapitre sont en bon accord avec les valeurs de la littérature obtenues dans les conditions expérimentales les plus proches possibles et reportées aux Tableaux II.4 pour le titane et II.5 pour le zirconium du Chapitre II, ce qui est satisfaisant.

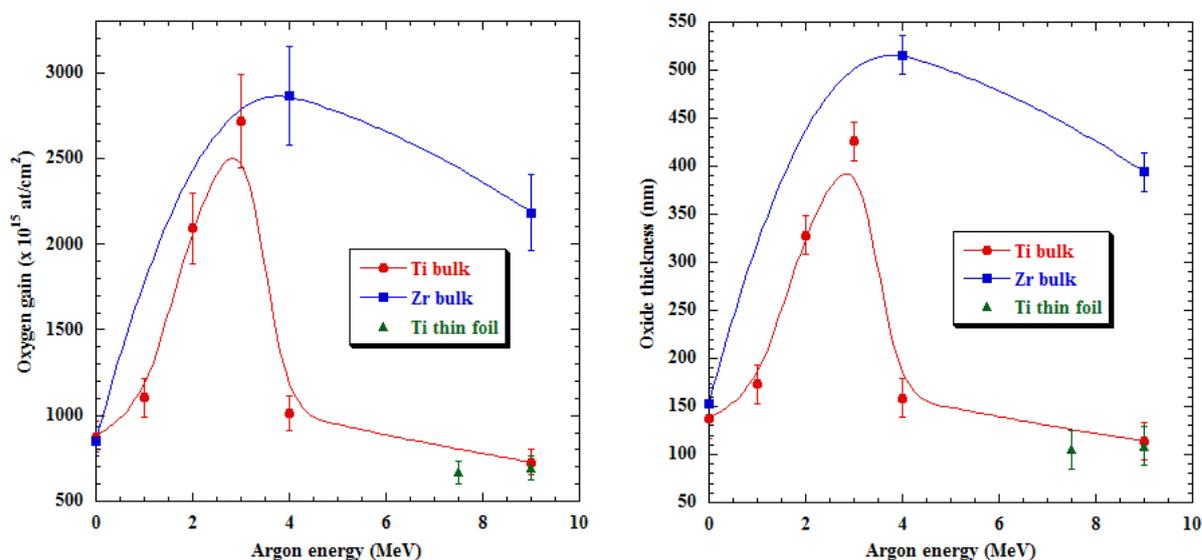


Figure V.9 – Evolution du gain d'oxygène (gauche) et de l'épaisseur d'oxyde (droite) pour tous les échantillons de titane et de zirconium oxydés - irradiés en fonction de l'énergie d'argon et de la nature de l'échantillon, massif ou feuille mince. Par convention, les épaisseurs d'oxydes formés sur le titane et le zirconium hors irradiation sont indiquées à énergie nulle.

### Effet de l'énergie d'ion argon projectile :

- Sous conditions d'oxydation - irradiation identiques pour les deux matériaux, le gain d'oxygène est plus important pour les échantillons oxydés - irradiés par comparaison avec ceux qui ont été seulement oxydés hors irradiation;
- De même le gain d'oxygène est plus important lorsque les échantillons sont oxydés - irradiés à l'énergie d'ions d'argon la plus faible, c'est-à-dire dans le sens de l'augmentation des collisions balistiques;
- Les résultats acquis par NBS sur le titane et sur le zirconium sont parfaitement cohérents;
- Il apparaît un pic d'oxydation, particulièrement marqué pour le titane, lorsque l'énergie d'ions d'argon varie entre 1 et 9 MeV;

- Bien que les données à 1 et 3 MeV ne soient pas encore disponibles pour le zirconium, non seulement un effet de l'énergie est aujourd'hui déjà mis en évidence mais l'existence d'un pic d'oxydation paraît une hypothèse très vraisemblable.

Du point de vue de la tendance générale et de l'effet de l'irradiation sur l'oxydation, les résultats de l'analyse NBS obtenus pour les échantillons de titane sont tout à fait cohérents avec ceux précédemment obtenus par XPS et SE. Si l'on regarde de plus près les résultats, il est certain que l'on devrait pouvoir améliorer la procédure d'analyse des données de gain d'oxygène afin de justifier une épaisseur d'oxyde en moyenne dix à vingt fois plus importante que celle obtenue par XPS ou SE (cf. [Chapitres III et IV](#)). Les épaisseurs d'oxyde déduites de l'ajustement des profils de concentration NBS sont nettement trop élevées pour des échantillons qui ont tous gardé leur éclat métallique après oxydation - irradiation. Les épaisseurs d'oxyde supposées sont telles que les échantillons correspondants devraient apparaître colorés à l'œil nu. Or aucun des échantillons de titane oxydés - irradiés à l'IPNL de la première série ne l'est, contrairement à ceux pré-oxydés au SRMA puis irradiés à JANNuS, ou encore à ceux oxydés - irradiés à l'IPNL de la deuxième série. Nous n'irons pas plus loin dans cette discussion.

## V.6 - Résumé

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté l'étude NBS réalisée à l'IPNL des échantillons de titane et de zirconium préalablement oxydés - irradiés à l'argon grâce à la cellule d'irradiation disponible sur place. Les mesures de gain d'oxygène effectuées confirment l'existence d'un pic d'oxydation du titane sous irradiation à l'argon entre 1 et 4 MeV, en excellent accord avec les résultats des études réalisées par XPS au CEA-Saclay ou par ellipsométrie spectroscopique au LPICM sur ces mêmes échantillons.

Concernant l'étude par NBS du titane, seule la conversion gain d'oxygène - épaisseur d'oxyde pose encore quelques problèmes, ce qui se justifie parfaitement si l'on pense à la sous-stœchiométrie des oxydes de titane induite par irradiation à l'argon dans ce domaine d'énergie (1- 4 MeV) révélée à la fois par XPS et SE.

Les résultats disponibles à ce jour concernant l'oxydation du zirconium sous irradiation à l'argon de 4 et 9 MeV confirment les travaux antérieurs publiés par N. Bérerd et N. Moncoffre. L'existence d'un pic d'oxydation du zirconium sous irradiation à l'argon dans la même plage d'énergie de projectile que pour le titane est une hypothèse de travail très vraisemblable qu'il conviendrait de vérifier par quelques expériences d'irradiation à l'argon complémentaires entre 1 et 3 MeV.

## **Chapitre VI - Endommagement superficiel du titane et du zirconium sous irradiation à l'argon dans le domaine du MeV**

VI.1 - Introduction.....	158
VI.2 - Conditions expérimentales.....	159
VI.3 - Etat de surface du titane après oxydation - irradiation à l'argon : Analyse d'images par AFM	159
VI.3.1 - Effet de l'énergie du projectile d'argon vis-à-vis de la cratérisation.....	160
VI.3.1.a - Observation d'une cratérisation superficielle et transition de morphologie de surface .....	160
VI.3.1.b - Cratérisation : analyse statistique et morphologique .....	163
VI.3.1.c - Oxydation du titane sous irradiation à l'argon : statistiques et tailles des grains d'oxyde.....	164
VI.3.2 - Effet de la température d'oxydation - irradiation vis-à-vis de la cratérisation .....	166
VI.3.3 - Effet de l'état de surface vis-à-vis de la cratérisation .....	167
VI.3.3.a - Irradiation du titane poli sous faisceau d'ions $\text{Ar}^{3+}$ de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée .....	167
VI.3.3.b - Irradiation du titane poli sous faisceau d'ions $\text{Ar}^{6+}$ de 15 MeV à JANNuS - Epiméthée.....	169
VI.3.3.c - Irradiation du titane pré-oxydé à l'IPNL sous faisceau d'ions $\text{Ar}^{3+}$ de 4 MeV à JANNuS - Epiméthée .....	169
VI.3.3.d - Irradiation d'échantillons de titane pré-oxydés au SRMA sous faisceau d'ions $\text{Ar}^{3+}$ de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée .....	171
VI.3.3.e - Rôle de l'oxyde de titane vis-à-vis de la cratérisation.....	173
VI.3.4 - Cratérisation du titane sous faisceau d'ions d'argon: bilan .....	175
VI.4 - Etat de surface du zirconium après oxydation - irradiation à l'argon : Analyse d'images par AFM .....	175
VI.4.1 - Préparation et contrôle de l'état de surface des échantillons de zirconium .....	176
VI.4.2 - Effet de l'énergie du projectile d'argon vis-à-vis de la cratérisation.....	177
VI.4.2.a - Oxydation - irradiation du zirconium poli sous faisceau d'ions $\text{Ar}^{2+}$ de 4 MeV à l'IPNL.....	181
VI.4.2.b - Oxydation - irradiation du zirconium poli sous faisceau d'ions $\text{Ar}^{3+}$ de 9 MeV à l'IPNL.....	183
VI.4.2.c - Irradiation du zirconium poli sous faisceau d'ions $\text{Ar}^{6+}$ de 15 MeV à JANNuS - Epiméthée.....	185
VI.5 - Cratérisation du titane et du zirconium sous irradiation à l'argon .....	187

## VI.1 - Introduction

Après avoir suivi l'évolution de la nature et de la composition chimique (étudiées par XPS au [Chapitre III](#)), ainsi que celle de l'épaisseur et des propriétés optiques (étudiées par l'Ellipsométrie Spectroscopique au [Chapitre IV](#)) des oxydes de titane formés sous irradiation en fonction de l'énergie de l'ion argon projectile, nous allons maintenant nous intéresser à un autre aspect de la corrosion sous irradiation, à savoir l'étude de l'endommagement superficiel du titane et du zirconium sous irradiation présentée au cours de ce chapitre.

En fait, les études de défauts de surface induits par irradiation ne sont abondantes que dans le domaine des faibles énergies de projectile variant de quelques keV, dizaines de keV à quelques centaines de keV, ou encore dans le domaine des très hautes énergies de projectile utilisant des ions lourds (on parle de 'Swift Heavy Ions' ou SHIs) multichargés, depuis quelques centaines de MeV jusqu'au GeV. En revanche, les investigations menées dans ce domaine d'énergies intermédiaires comprises entre quelques MeV et quelques dizaines de MeV sont moins nombreuses et encore nettement moins pour celles traitant de défauts superficiels. En effet dans cette gamme d'énergie les défauts sont supposés créés en volume et absents de la surface, en particulier s'il s'agit d'un métal.

Dans l'étude présentée ci-dessous, nous montrons que la surface de métaux, titane et zirconium, peut être attaquée par bombardement aux ions d'argon, assez légers et peu volumineux, à haute température (jusqu'à 500°C) en milieu faiblement oxydant (sous pression d'air sec résiduelle comprise entre  $5,7 \cdot 10^{-5}$  Pa et  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa) et à une dose moyenne fixée à environ  $5 \cdot 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>. On observe la formation de **cratères nanométriques** sur toute la surface exposée du **titane** irradié à l'argon entre 2 et 9 MeV et celle du zirconium irradié à l'argon à 4 MeV, cratères dont les caractéristiques varient en fonction des conditions environnementales. Dans le cas du couple Ar/Ti, l'efficacité d'endommagement superficiel, représentée par la densité et le volume des cratères, est en général plus importante lorsque l'énergie de l'ion argon projectile diminue de 9 à 2 MeV, c'est-à-dire dans le sens croissant du pouvoir d'arrêt nucléaire à l'énergie incidente.

Un autre résultat tout aussi inattendu a été obtenu lors d'une même expérience d'irradiation aux ions Ar<sup>6+</sup> de 15 MeV, à 500°C et sous vide secondaire ( $P_{\text{vide}} < 1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa), de deux échantillons de titane et de zirconium tous deux poli miroir. Tandis que la surface du titane apparaît transparente au faisceau d'ions à cette énergie, celle de **zirconium** révèle de nombreux **cratères micrométriques** bien marqués entourés d'un large halo sombre.

A ce jour, bien que nous n'ayons pas encore d'interprétation de ces résultats complètement nouveaux, il semblerait assez naturel de supposer qu'il existe au moins deux voire trois processus de cratérisation : le premier pour les cratères nanométriques valable pour le titane jusqu'à 9 MeV, le deuxième pour les cratères micrométriques valable pour le zirconium à 4 MeV (éventuellement apparenté au premier) et enfin un dernier processus de cratérisation valable pour le zirconium à 15 MeV et peut-être au-delà, ce qui devrait être confirmé grâce à quelques expériences complémentaires. Dire que ces différents processus résulteraient d'un effet de couplage spécifique  $S_e - S_n$ , différent pour le titane et le zirconium, n'aurait rien d'original dans cette gamme d'énergie. Ce point sera évoqué dans les conclusions et perspectives de ce travail.

## VI.2 - Conditions expérimentales

Les images AFM ont été enregistrées grâce à un microscope commercial D5000 (Veeco). Les pointes levier ('cantilever', PPP-NCHR-50) utilisées ont les caractéristiques suivantes :

- Dimensions rectangulaires : épaisseur =  $4 \pm 1 \mu\text{m}$ , longueur =  $125 \pm 10 \mu\text{m}$ , largeur =  $30 \pm 7,5 \mu\text{m}$ , hauteur (y comprise la pointe) = 10 - 15  $\mu\text{m}$ ;
- Silicium de type n<sup>+</sup>;
- Résistivité : 0,01 - 0,02  $\Omega\cdot\text{cm}$ ;
- Fréquence de résonance : 204 - 497 kHz;
- Constante de force : 10 - 130  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ;
- La face arrière des leviers (*i.e.* face au détecteur laser) est recouverte de l'aluminium.

La pointe du levier se présente sous la forme d'une pyramide à trois facettes dont le rayon de courbure au sommet est inférieur à 7 nm (d'après le fournisseur Nanosensors<sup>TM</sup>). Nous avons choisi le mode contact intermittent ('tapping') pour balayer la surface des échantillons. Le nombre de points de mesure est de 512 x 512 dans notre étude. Nous avons enregistré des images dont les dimensions latérales sont les suivantes : 1 x 1  $\mu\text{m}^2$ , 5 x 5  $\mu\text{m}^2$ , 10 x 10  $\mu\text{m}^2$ , 50 x 50  $\mu\text{m}^2$  et 100 x 100  $\mu\text{m}^2$ . La résolution latérale minimale de l'image est donc de l'ordre de 2 nm. Enfin, la fréquence de balayage a été fixée à 0,2 Hz. La durée d'enregistrement est de l'ordre de 45 minutes par image.

## VI.3 - Etat de surface du titane après oxydation - irradiation à l'argon : Analyse d'images par AFM

### Préparation et contrôle de l'état de surface des échantillons de titane :

Les échantillons de titane sont découpés dans une plaque de titane recuit (Goodfellow Corp., pureté : 99,6+% – Fe : 200 wppm, O : 400 wppm, N et C : 100 ppm, H : 10 wppm, Ti : balance), polis mécaniquement sur papier SiC de grade 1200, 2400 et 4000, puis polis miroir en utilisant la suspension colloïdale OP-S de Struers<sup>TM</sup> contenant des grains de silice ( $\text{SiO}_2$ ) de 40 nm dans un milieu basique de pH = 9,8. Afin d'éviter la corrosion par piqûres, cette suspension est refroidie à environ 10°C au cours du polissage.

La [Figure IV.1](#) montre deux images AFM à l'échelle de 10 x 10  $\mu\text{m}^2$  de l'état de surface typique des échantillons de titane préparés selon cette procédure à ~ 10°C ([Figure IV.1a](#)) et à la température ambiante ([Figure IV.1b](#)). L'usage de la suspension OP-S refroidie a donc été définitivement adopté. Dans ce cas, la surface ne présente aucune morphologie particulière. Elle est lisse à l'échelle micrométrique, et sa rugosité est faible ( $R_{\text{MS}} = 1,4 \text{ nm}$ ).

L'état de surface est rigoureusement contrôlé avant toutes les expériences d'oxydation - irradiation menées à l'IPNL et d'irradiation à JANNuS.

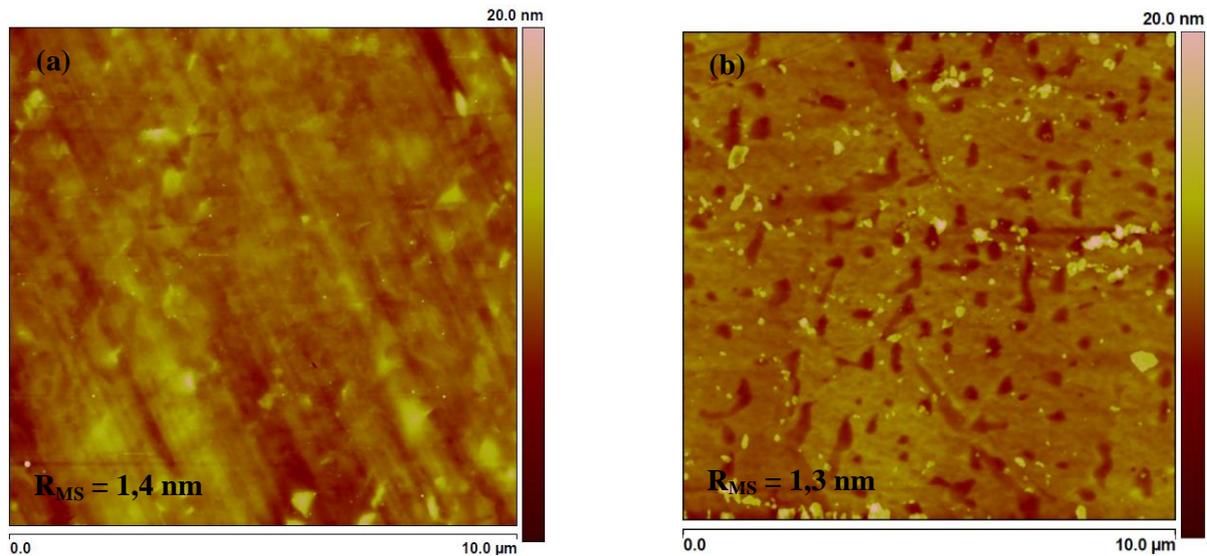


Figure VI.1 – (a) Etat de surface typique des échantillons de titane polis miroir à  $\sim 10^\circ\text{C}$  ne présentant pas de morphologie particulière et de rugosité faible; (b) surface corrodée localement lors de la phase finale du polissage utilisant la suspension OP-S sans contrôle de température.

### VI.3.1 - Effet de l'énergie du projectile d'argon vis-à-vis de la cratérisation

Ne sont analysées au cours de ce paragraphe que les expériences réalisées aux ions d'argon entre 2 et 9 MeV à l'IPNL. Notons qu'une expérience a aussi été réalisée aux ions d'argon de 15 MeV sur titane poli à JANNuS - Epiméthée dont les résultats seront commentés brièvement au paragraphe VI.3.3.b ci-dessous et plus longuement au paragraphe VI.3.3 portant sur l'effet de l'état de surface vis-à-vis de la cratérisation.

Les conditions de l'expérience sont celles initialement choisies par Bérerd *et al.* pour étudier l'oxydation thermique sous irradiation à l'argon du zirconium [Bér06]. Elles sont rappelées brièvement ici :  $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3 \text{ heures}$ ,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour une dose totale  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Seule l'énergie de l'ion argon projectile varie au cours de cette étude, entre 2 MeV à 9 MeV. L'état de surface est comparé à celui d'un échantillon de titane témoin, oxydé non irradié dans les mêmes conditions environnementales ( $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3 \text{ heures}$ ).

#### VI.3.1.a - Observation d'une cratérisation superficielle et transition de morphologie de surface

La Figure VI.2a ci-dessous montre la surface du titane oxydé témoin : elle apparaît lisse, entièrement recouverte d'un film d'oxyde compact, composé de très petits grains. Lorsque le titane est oxydé sous faisceau d'ions d'argon, d'énergie comprise entre 9 et 2 MeV (Figures VI.2b à VI.2e), le phénomène de cratérisation superficielle apparaît pour tous les échantillons. Les cercles blancs sur ces quatre images AFM ciblent de petits cratères sous forme individuelle (Figure VI.2b et VI.2c) ou regroupée (Figure VI.2d) ou de plus grands cratères individuels (Figure VI.2e).

Il se produit une transition de morphologie du film d'oxyde superficiel lorsque l'énergie du faisceau d'ions d'argon décroît de 9 à 2 MeV. Concrètement, le film d'oxyde « témoin » est quasi-compact, exempt de cratères et granuleux. Ceux formés sous faisceau d'ions d'argon de 9 MeV et de 4 MeV sont aussi granuleux mais moins compacts et présentent des cratères, plus nombreux après irradiation à 4 MeV qu'à 9 MeV. Le film formé sous faisceau d'ions d'argon de 3 MeV présente une

porosité et les cratères ont tendance à se regrouper. Enfin, lorsque l'énergie d'argon atteint 2 MeV, le film d'oxyde apparaît gaufré, visiblement poreux et la taille des cratères augmente significativement. Nous déduisons de ces observations que l'apparition des cratères est due à l'irradiation et que la transition de morphologie de surface se produit sous faisceau d'ions d'argon de 3 MeV.

Par ailleurs, on observe que la rugosité de surface (sa valeur quadratique moyenne,  $R_{MS}$ , est notée en bas de chaque image) augmente lorsque l'énergie du projectile diminue, et très nettement à 2 MeV, en accord avec les observations ci-dessus concernant l'aspect gaufré du film d'oxyde superficiel.

Les données statistiques de cratères et de grains d'oxyde portent sur l'ensemble des échantillons étudiés afin d'avoir une vision plus précise du degré d'endommagement de la surface du titane. Elles sont reportées dans le [Tableau VI.1](#) et seront discutées aux paragraphes [VI.3.1.b](#) et [VI.3.1.c](#).

Ar/Ti	Ti témoin oxydé	Ar <sup>3+</sup> 9 MeV	Ar <sup>2+</sup> 4 MeV	Ar <sup>2+</sup> 3 MeV	Ar <sup>+</sup> 2 MeV
<b>Cratères superficiels</b>					
<b>Densité (100 <math>\mu\text{m}^{-2}</math>)</b>	–	120 $\pm$ 10	300 $\pm$ 20	> 1000	75 $\pm$ 25
<b>Diamètre (nm)</b>	–	197 $\pm$ 32	198 $\pm$ 44	214 $\pm$ 88	418 $\pm$ 131
<b>Profondeur (nm)</b>	–	13,3 $\pm$ 1,5	15,7 $\pm$ 2,2	12,1 $\pm$ 4,9	78,4 $\pm$ 13,5
<b>Grains d'oxyde</b>					
<b>Densité (<math>\mu\text{m}^{-2}</math>)</b>	1250 $\pm$ 250	1500 $\pm$ 150	2000 $\pm$ 250	500 $\pm$ 80	( <i>incomptable</i> )
<b>Diamètre (nm)</b>	35,2 $\pm$ 3,5	31,9 $\pm$ 4,3	32,2 $\pm$ 4,0	61,6 $\pm$ 14,1	> 60
<b>Epaisseur d'oxyde (nm)</b>	–	10 $\pm$ 1	14 $\pm$ 1	50 $\pm$ 3	33 $\pm$ 3
<b><math>R_{MS}</math> (nm)</b>	2,3	2,0 - 3,0	2,9 - 3,6	4,0 - 4,2	18,9 - 20,2

Tableau VI.1 – Récapitulatif de l'état de surface concernant la cratérisation superficielle et les grains d'oxyde pour la série d'échantillons de titane oxydés - irradiés aux ions d'argon de 2 à 9 MeV ( $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3 \text{ heures}$ ,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) par comparaison avec un échantillon de titane témoin oxydé dans les mêmes conditions non irradié. La rugosité quadratique moyenne  $R_{MS}$  à l'échelle de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  est notée pour chaque échantillon et énergie. On notera que la valeur  $R_{MS}$  des échantillons de titane fraîchement polis est de l'ordre de 1,4 nm.

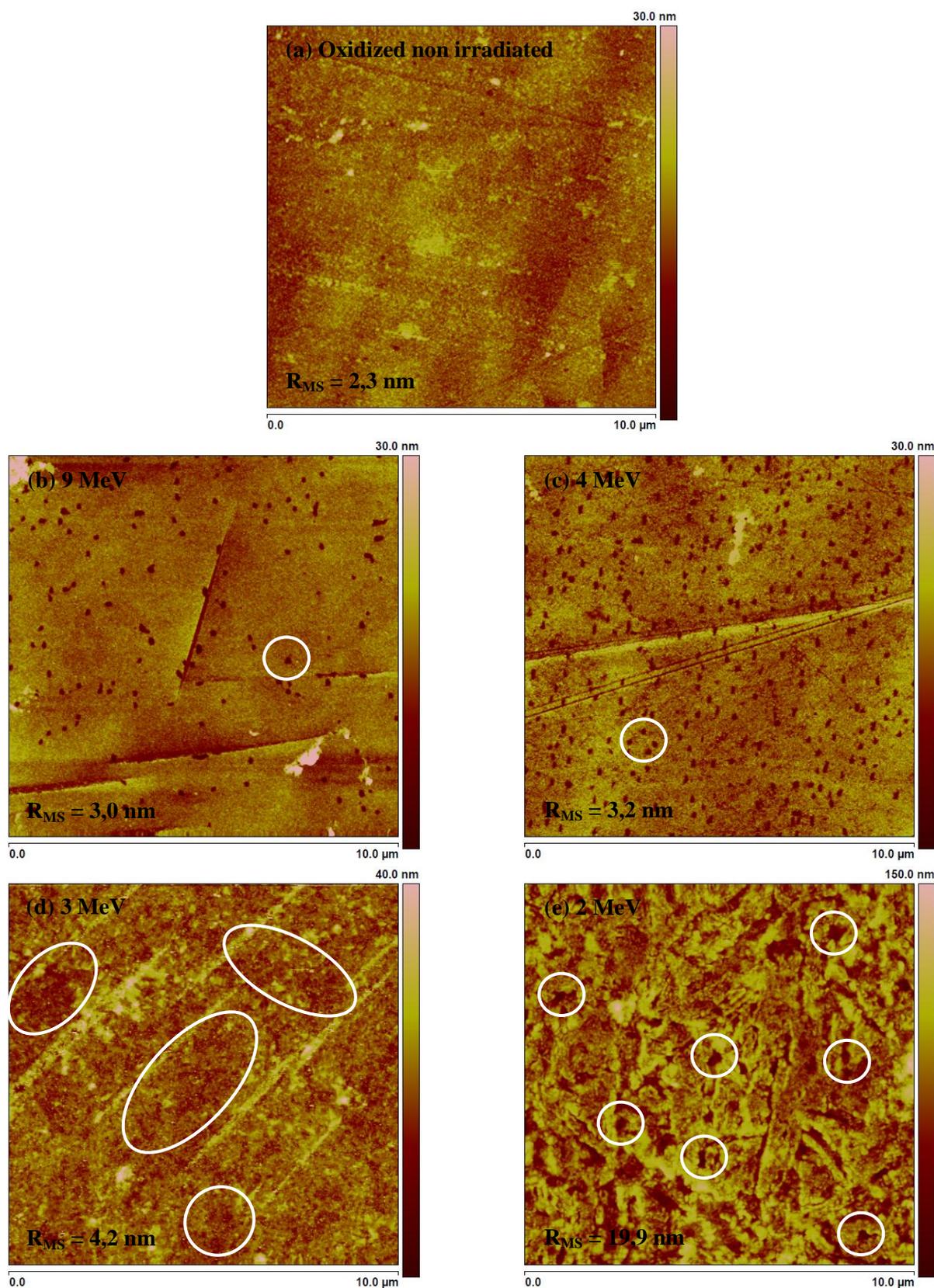


Figure VI.2 – Etat de surface à l'échelle  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  obtenu par AFM pour la série d'échantillons de titane après oxydation - irradiation aux ions d'argon d'énergie variant de 9 MeV à 2 MeV (b à e), mettant en évidence une morphologie à cratères (ciblés par des cercles blancs). Par comparaison, la surface de l'échantillon témoin de titane oxydé non irradié (a) ne présente pas de cratères, son film d'oxyde est compact et granuleux. La rugosité  $R_{MS}$  de chaque image est notée : elle augmente lorsque l'énergie d'argon décroît de 9 à 2 MeV.

### VI.3.1.b - Cratérisation : analyse statistique et morphologique

Un comptage manuel du nombre de cratères présents sur les images AFM à l'échelle de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  a été effectué. Pour chacun d'eux, les dimensions, en l'occurrence diamètre (d) et profondeur (h), sont également relevées et vérifiées grâce aux images prises à l'échelle de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  comme le montre la [Figure VI.4](#). Cette opération est d'autant plus facile qu'il s'agit de cratères de forme simple, plus cylindrique que conique, à fond plutôt plat et qu'ils ne présentent ni rebord extérieur, ni aiguille centrale, contrairement aux observations d'un certain nombre d'auteurs qui ont étudié la morphologie des cratères causés par 'single ion impacts' dans la littérature. A ce sujet on se reportera au [Chapitre I](#) portant sur l'étude bibliographique de l'endommagement superficiel sous faisceau d'ions. Les résultats du comptage et de l'analyse morphologique des cratères sont présentés sur l'histogramme ci-dessous ([Figure VI.3](#)).

On remarquera que le diamètre et la profondeur des cratères ne varient quasiment pas lorsque l'énergie d'argon varie de 9 à 4 puis 3 MeV ( $d \sim 200 \text{ nm}$  et  $h = 12 - 16 \text{ nm}$ ) alors que la densité superficielle de cratères (comptée sur  $100 \mu\text{m}^2$ ) augmente rapidement lorsque l'énergie d'argon décroît de 9 MeV à 4 MeV puis à 3 MeV. Lorsque l'énergie de projectile atteint 2 MeV, il devient quasi-impossible d'effectuer le comptage car les cratères commencent à s'agglomérer pour en former de plus grands et/ou plus profonds : dans ce cas, leur densité chute à  $75 \pm 25$  cratères/ $100 \mu\text{m}^2$ , ils sont alors plus gros ( $d = 418 \pm 131 \text{ nm}$ ), plus profonds ( $h = 78,4 \pm 13,5 \text{ nm}$ ), et non plus quasi-circulaires, comme c'était le cas aux énergies d'argon plus élevées (4 ou 9 MeV).

On a aussi représenté sur la [Figure VI.3](#) l'évolution du volume des cratères ( $\pi \frac{d^2}{4} h$ ) détectés sur une surface de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , rapporté au volume de matière limité à une région de  $10 \times 10 \times 1 \mu\text{m}^3$  (soit  $100 \mu\text{m}^3$ ), avec l'énergie d'argon projectile : il croît lorsque l'énergie d'argon décroît. Les valeurs mentionnées ne sont pas négligeables, sachant que l'épaisseur d'oxyde des échantillons de cette série n'excède pas 50 nm (voir la courbe d'épaisseur d'oxyde formée sous flux en fonction de l'énergie d'argon du [Chapitre IV](#) dédié à l'étude par Ellipsométrie Spectroscopique).

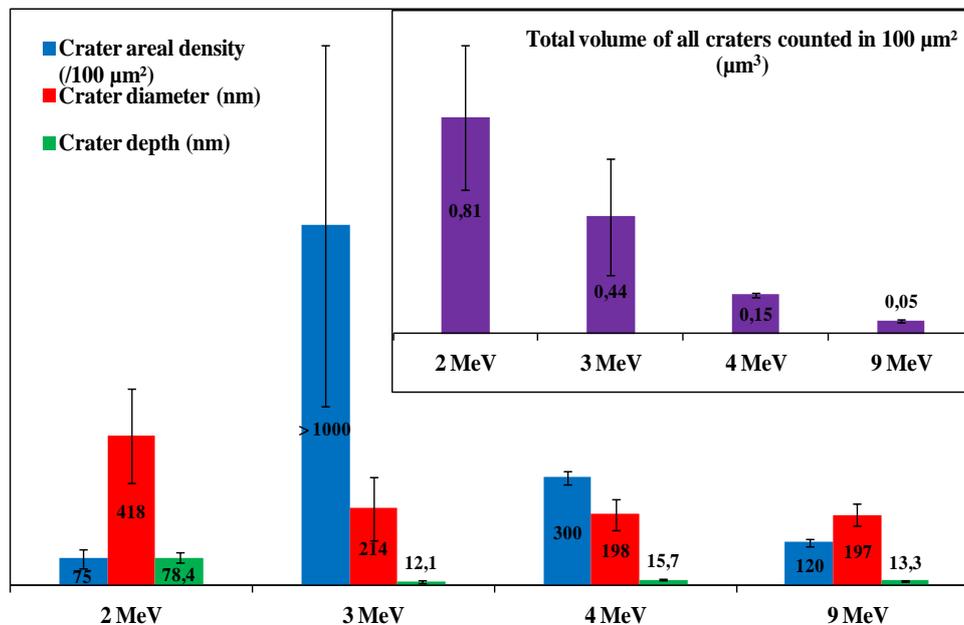


Figure VI.3 – Statistiques portant sur la densité, le diamètre, la profondeur et donc le volume total de l'ensemble des cratères détectés sur une surface de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  de titane en conditions d'irradiation - oxydation :  $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3 \text{ heures}$ ,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

On observe ici que l'effet de cratérisation s'accroît lorsque l'énergie d'argon diminue de 9 à 2 MeV, et *a contrario* que **l'effet de cratérisation diminue lorsque l'énergie d'ions d'argon ( $\text{Ar}^{2+}$  de 2 à 4 MeV,  $\text{Ar}^{3+}$  à 9 MeV) augmente de 2 à 9 MeV. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu sur titane poli irradié aux ions  $\text{Ar}^{6+}$  de 15 MeV pour lequel aucun effet de cratérisation n'est décelable**, bien qu'il s'agisse d'une expérience menée sous vide secondaire (cf. § VI.3.3.b) c'est-à-dire en milieu moins oxydant. On pourrait alors émettre l'hypothèse que la cratérisation du titane, observée de 2 à 9 MeV mais pas à 15 MeV, est la signature d'un effet du pouvoir d'arrêt nucléaire (résiduel) sur l'endommagement superficiel. A ce stade, il serait intéressant de réaliser des expériences d'irradiation - oxydation à des valeurs d'énergie d'argon intermédiaires entre 9 et 15 MeV afin de déterminer la valeur d'énergie seuil au-delà de laquelle  $S_n$  ne contribue plus à l'endommagement superficiel, dans la mesure où  $S_n$  joue bien un rôle vis-à-vis de la cratérisation, ce qu'il serait intéressant de confirmer par des expériences complémentaires.

Enfin l'on pourra aussi noter que lorsque l'énergie d'argon atteint 2 MeV, les cratères ( $h = 78,4 \pm 13,5$  nm) atteignent le titane métallique substrat, sachant que l'épaisseur d'oxyde ne dépasse pas la trentaine de nanomètres d'après les études XPS et SE présentées aux [Chapitres III](#) et [IV](#). Le rôle spécifique du film d'oxyde vis-à-vis de la cratérisation sera abordé plus loin au cours de ce chapitre ([§ IV.3.3](#)).

#### *VI.3.1.c - Oxydation du titane sous irradiation à l'argon : statistiques et tailles des grains d'oxyde*

Nous examinons ici la seule surface des échantillons de titane oxydés hors et sous faisceau d'ions d'argon du point de vue aspect général, densité superficielle de grains d'oxyde, taille de grains et rugosité. Sur la [Figure VI.4](#) sont présentées cinq images AFM à l'échelle de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  pour un échantillon de titane témoin oxydé non irradié ([Figure VI.4a](#)) et quatre échantillons de titane oxydés - irradiés aux ions d'argon de 9, 4, 3 et 2 MeV ([Figures VI.4b à VI.4e](#)).

L'examen approfondi portant sur une population représentative de grains d'oxyde nous a permis de déterminer une densité superficielle de grains et d'en préciser le diamètre pour la plupart des échantillons, sauf pour l'échantillon de titane oxydé - irradié aux ions d'argon à la plus faible énergie étudiée ici, 2 MeV, en raison de la porosité importante et de l'agglomération des grains (cf. [Tableau VI.1](#) et [Figure VI.4e](#)). La densité de grains d'oxyde superficielle croît de façon significative lorsque l'oxydation est réalisée sous faisceau d'ions d'argon... tant qu'elle est mesurable, c'est-à-dire avant la transition de morphologie observée pour une énergie d'argon comprise entre 3 et 2 MeV.

Le diamètre des grains d'oxyde formés en conditions d'oxydation - irradiation aux ions d'argon de 9 MeV et de 4 MeV est quasi-identique ( $\sim 32,0 \pm 4,0$  nm), mais nettement plus petit que celui observé à 3 MeV ( $61,6 \pm 14,1$  nm) et encore plus à 2 MeV ( $> 60$  nm).

Un autre point intéressant concerne l'observation de très petits grains d'oxyde ( $< 10$  nm) au fond et au bord des cratères dans les deux échantillons oxydés - irradiés à l'argon de 9 MeV et notamment à 4 MeV. Ce phénomène permet de proposer un mécanisme de croissance d'oxyde sous irradiation comme suit : à partir des défauts induits par irradiation (*e.g.* des cratères dans notre cas), des 'germes' d'oxyde se créent et se développent aux endroits où le substrat métallique de titane est exposé sous environnement oxydant. Parallèlement à la croissance classique des grains d'oxyde loin des cratères, cette croissance est initialisée et continue tant que de nouveaux cratères se créent sous faisceau.

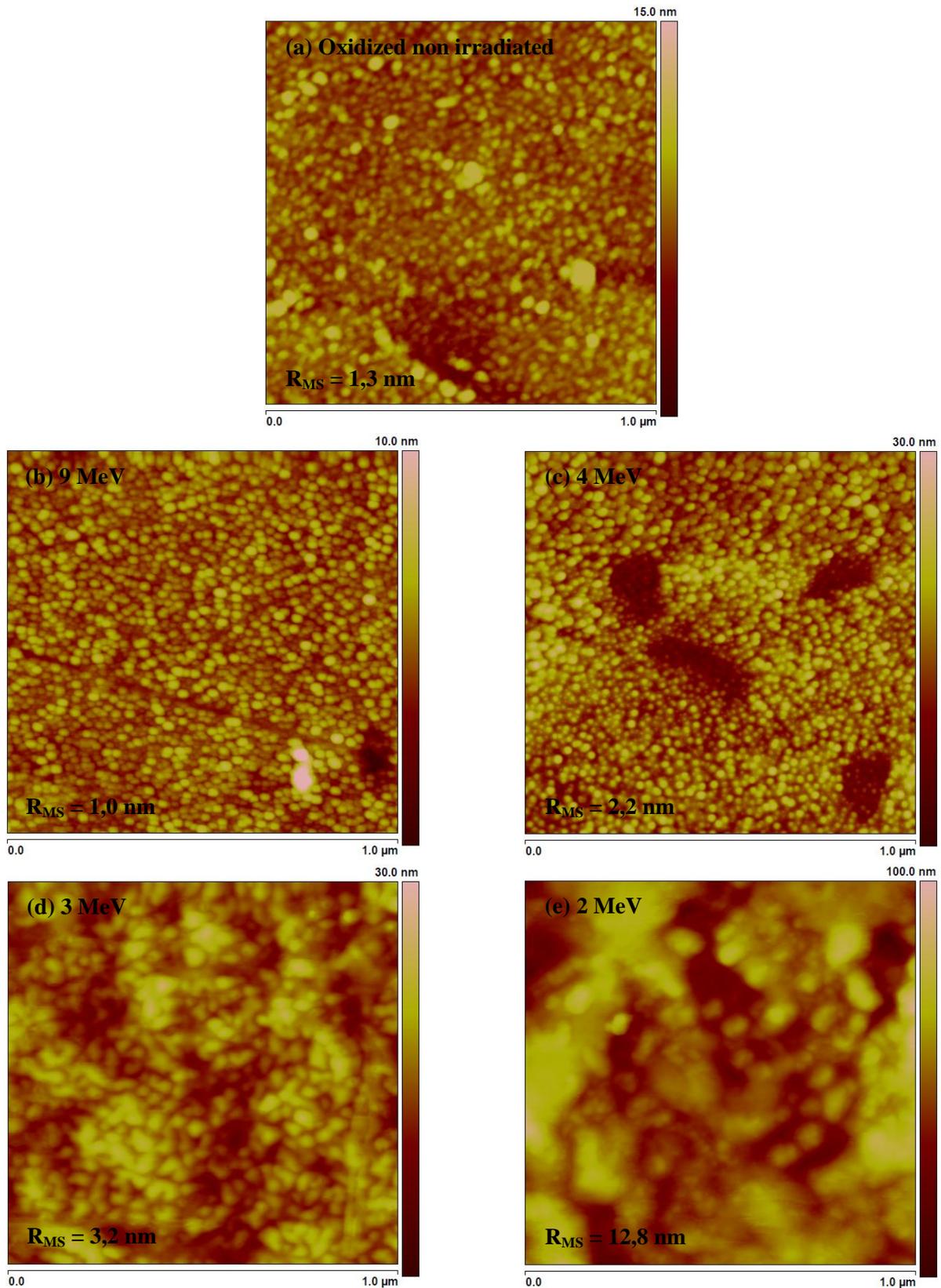


Figure VI.4 – Etat de surface à l'échelle  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  obtenu par AFM pour une série d'échantillons de titane : (a) témoin oxydé non irradié, (b à e) oxydés - irradiés aux ions d'argon d'énergie variant de 9 MeV à 2 MeV révélant l'effet de l'irradiation sur la densité superficielle et la taille des grains d'oxyde et surtout la transition de morphologie visible lorsque l'énergie de faisceau décroît de 3 à 2 MeV. De petits grains d'oxyde ( $< 10 \text{ nm}$ ) sont visiblement en cours de croissance au fond et au bord des cratères dans les deux échantillons oxydés sous faisceaux d'ions de 9 et de 4 MeV. La rugosité  $R_{\text{MS}}$  est notée pour chaque image et énergie d'argon.

### VI.3.2 - Effet de la température d'oxydation - irradiation vis-à-vis de la cratérisation

Après avoir observé un effet de cratérisation du titane lors de son oxydation à 500°C sous faisceau d'ions d'argon dans le domaine du MeV, effet apparemment maximum pour une énergie d'argon voisine de 4 MeV dans les conditions d'oxydation de l'étude (5 10<sup>-3</sup> Pa d'air sec en circulation à 500°C pendant 3 heures), nous avons démarré l'étude de l'effet de la température vis-à-vis de la cratérisation en nous plaçant dans les conditions d'irradiation optimales de ce point de vue, c'est-à-dire en choisissant une énergie d'argon de 4 MeV, à même flux et dose, et en abaissant la température d'expérience à 250°C. Ce choix est fondé sur l'hypothèse que la cratérisation, causée par irradiation, doit disparaître très vite au-dessus de 500°C, quel qu'en soit le mécanisme, par recuit des défauts ponctuels. De ce point de vue, la température de 500°C pour laquelle nous avons déjà observé une cratérisation du titane sous flux d'argon est déjà très élevée, et cette cratérisation est étonnante.

L'état de surface d'un échantillon de titane oxydé - irradié aux ions d'argon de 4 MeV à la température de 250°C est présenté sur la [Figure VI.5](#) à deux échelles (10 x 10 μm<sup>2</sup> et 2 x 2 μm<sup>2</sup>). La forme lamellaire du substrat, mise en relief par les traits pointillés noirs, est visible ([Figure VI.5a](#)). Le film d'oxyde est très mince. Les caractéristiques de l'état de surface, du point de vue oxydation et cratérisation sont reportées dans le [Tableau VI.2](#) et comparées à celles obtenus à 500°C à même énergie d'argon, toutes conditions égales par ailleurs.

**Grains d'oxyde** : plus nombreux à 250°C (> 3200/μm<sup>2</sup>) qu'à 500°C (2500 ± 250/μm<sup>2</sup>). Puisque la vitesse de croissance d'oxyde est plus douce à plus basse température pendant l'oxydation thermique, l'étape de germination est plus longue qu'à haute température où l'étape suivante (croissance d'oxyde) est prédominante. Le diamètre de grains est similaire dans les deux cas (~ 30 nm) mais la hauteur de grains est nettement plus élevée à 500°C (9,7 ± 2,1 nm) qu'à 250°C (1,1 ± 0,2 nm). Cela signifie que dans la gamme de température de 250 - 500°C et sous irradiation à l'argon, le mécanisme de croissance se produit d'abord latéralement puis verticalement.

**Cratérisation** : il y a formation de cratères quasi-circulaires à 250°C comme à 500°C, mais ils sont dix fois moins nombreux à 250°C qu'à 500°C. En revanche, ils sont plus larges mais moins profonds ([Tableau VI.2](#)). De plus, on remarque la présence de nombreux petits cratères (5,0 ± 0,9 nm en diamètre) en cours de développement (ciblés par des cercles blancs sur la [Figure VI.5b](#)).

Notons qu'une expérience d'irradiation a aussi été réalisée dans la cellule environnementale de l'IPNL à température ambiante sous flux d'argon de 4 MeV, et qu'il semblerait qu'aucun cratère n'ait été observé. Ce résultat reste à confirmer. A ce stade, il nous paraîtrait intéressant de poursuivre l'étude de l'effet de la température vis-à-vis de la cratérisation.

Ar <sup>2+</sup> (4 MeV)/Ti	250°C	500°C
<b>Grains d'oxyde</b>		
<b>Densité (μm<sup>-2</sup>)</b>	> 3200	2000 ± 250
<b>Diamètre (nm)</b>	34,4 ± 6,2	32,2 ± 4,0
<b>Hauteur (nm)</b>	1,1 ± 0,2	9,7 ± 2,1
<b>Cratères superficiels</b>		
<b>Densité (100 μm<sup>-2</sup>)</b>	30 ± 10	300 ± 20
<b>Diamètre (nm)</b>	335 ± 117	198 ± 44
<b>Profondeur (nm)</b>	8,5 ± 1,9 (gros cratères)	15,7 ± 2,2
	5,0 ± 0,9 (petits cratères)	
<b>Volume (μm<sup>3</sup>/100 μm<sup>2</sup>)</b>	0,02 ± 0,01	0,15 ± 0,01

Tableau VI.2 – Comparaison des caractéristiques des grains d'oxyde et des cratères entre deux échantillons de titane oxydés - irradiés à Ar<sup>2+</sup> de 4 MeV, l'un à 500°C et l'autre à 250°C (toutes conditions également par ailleurs).

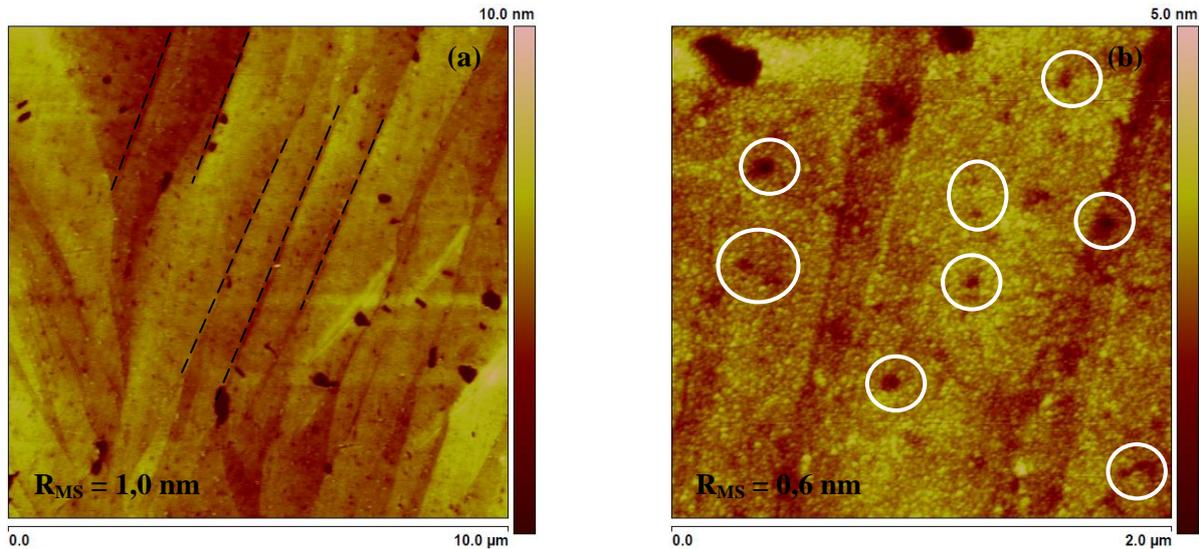


Figure VI.5 – Etat de surface de l'échantillon de titane oxydé - irradié à 250°C & 4 MeV ( $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $t = 3$  heures,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). (a) L'image à l'échelle  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  montre la forme lamellaire du substrat, séparée par les traits pointillés, ce qui suggère un film d'oxyde encore très mince; (b) L'image à l'échelle  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  révèle la présence de nombreux petits cratères en cours de développement (ciblés par des cercles blancs) invisibles à 500°C, toutes conditions égales par ailleurs.

### VI.3.3 - Effet de l'état de surface vis-à-vis de la cratérisation

Jusqu'à maintenant la cratérisation du titane sous flux d'argon a été observée sous l'effet conjugué de l'irradiation et d'un milieu « corrosif ». Il s'agit maintenant de vérifier si la cratérisation se produit à la surface du même métal pré-oxydé, sous le seul effet de l'irradiation, et *a contrario* si elle se produit à la surface du titane dans l'état le plus réactif possible, c'est-à-dire « fraîchement poli », lors d'une expérience d'irradiation menée sous vide. Nous avons vu précédemment qu'il est possible d'observer des cratères dont la profondeur ( $78,4 \pm 13,5$  nm) est supérieure à l'épaisseur d'oxyde ( $30 \pm 5$  nm), et ce notamment dans le cas du titane oxydé - irradié sous flux d'argon de 2 MeV, ce qui semble indiquer que, dans les conditions de l'expérience, les cratères se forment indépendamment de la nature, métallique ou non, du matériau substrat étudié. C'est cet aspect du problème, et en particulier le rôle spécifique du film d'oxyde ainsi que celui du substrat métallique vis-à-vis de la cratérisation qui est traité dans la suite de ce paragraphe.

#### VI.3.3.a - Irradiation du titane poli sous faisceau d'ions $\text{Ar}^{3+}$ de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée

La surface d'un échantillon de titane poli miroir est immédiatement passivée à l'air. En réalité, on étudie donc ici un échantillon de titane recouvert de son oxyde natif, en couche mince de 2 à 3 nm d'épaisseur suivant la durée d'exposition à l'air après polissage (Figure VI.6a). Lors du bombardement sous faisceau d'ions d'argon de 9 MeV à 500°C sous vide secondaire ( $P_{\text{vide}} < 7,7 \cdot 10^{-5}$  Pa,  $t = 3$  heures,  $\phi = 4,61 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^{3+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\Phi = 5,4 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{3+} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) réalisé sur l'accélérateur Epiméthée de la plateforme JANNuS, sa surface se couvre de petits cratères nanométriques plutôt circulaires et sans rebord (Figure VI.6b), tout à fait comparables à ceux observés précédemment lorsque l'irradiation était réalisée en milieu (plus) oxydant contrôlé grâce à la cellule environnementale disponible sur l'accélérateur Van de Graaff de l'IPNL (cf. Figures VI.2b et VI.2c). La densité de cratères superficielle est seulement ici un peu plus faible. Les caractéristiques des cratères, l'épaisseur d'oxyde et la rugosité moyenne ( $R_{\text{MS}}$ ) sont reportées dans le Tableau VI.3.

Bien que l'irradiation soit effectuée sous vide secondaire, et justement parce qu'il s'agit d'un vide secondaire et que la température de l'échantillon est élevée, le film d'oxyde s'épaissit au cours de l'irradiation, passant de 2 - 3 nm à 5 - 7 nm en fin d'expérience (voir l'étude ellipsométrique présentée au [Chapitre IV](#)). Cette épaisseur d'oxyde reste cependant bien inférieure à celle mesurée après oxydation - irradiation à l'IPNL, au moins d'un facteur 2. Or la profondeur des cratères mesurée est de  $12,8 \pm 3,4$  nm, et donc bien supérieure et à l'épaisseur d'oxyde et à la rugosité de surface, ce qui montre que **le titane, à l'état passivé, est attaqué à haute température sous faisceau d'ions dans le domaine du MeV**.

Il faudrait pouvoir réaliser la même expérience sous ultravide ( $P_{\text{vide}} < 10^{-9}$  Pa) afin de confirmer la présence de cratères à la surface du titane métallique, ce qui n'est pas possible aujourd'hui dans les conditions d'irradiation accessibles à JANNuS <sup>[Ser10]</sup>.

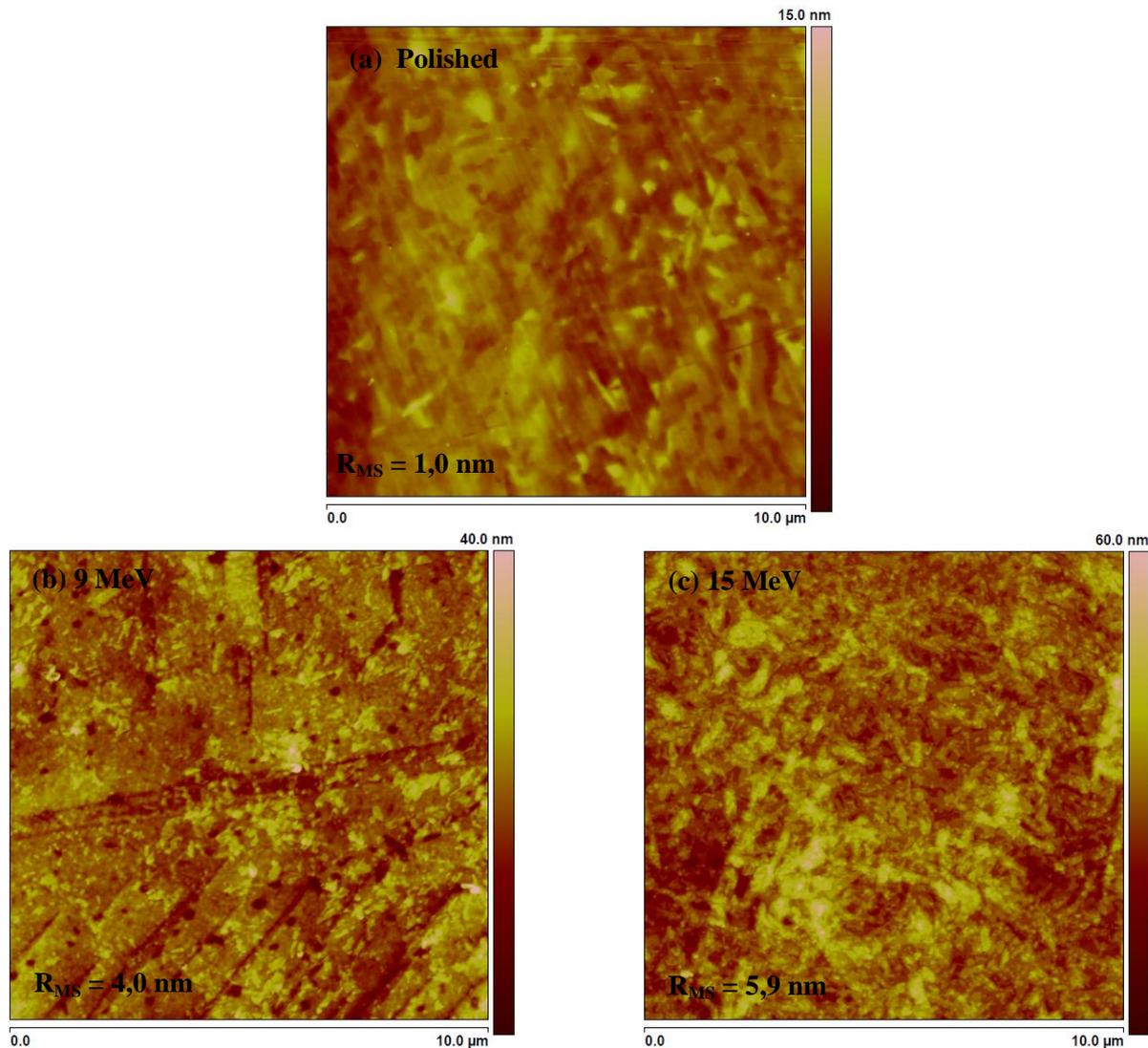


Figure VI.6 – Etat de surface d'un échantillon de titane poli miroir, recouvert son oxyde natif de 2 à 3 nm d'épaisseur, (a) avant et (b) après irradiation sous faisceau d'ions  $\text{Ar}^{3+}$  de 9 MeV et (c)  $\text{Ar}^{6+}$  de 15 MeV, dans les mêmes conditions de température ( $T = 500 \pm 1^\circ\text{C}$ ), de pression d'air résiduelle, de flux et de dose d'irradiation (cf. [Tableau VI.3](#)). Des cratères se forment à la surface du titane passivé irradié à 9 MeV. En revanche ils sont à peine visible (ciblés par les cercles blancs) à 15 MeV.

Ar/Ti	Ti oxydé - irradié par Ar <sup>3+</sup> de 9 MeV (IPNL)	Ti poli irradié par Ar <sup>3+</sup> de 9 MeV (JANNuS - Epiméthée)	Ti poli irradié par Ar <sup>6+</sup> de 15 MeV (JANNuS - Epiméthée)
Flux (ions.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	≈ 3 10 <sup>10</sup>	4,61 10 <sup>10</sup>	5,62 10 <sup>10</sup>
Dose (ions.cm <sup>-2</sup> )	5,0 10 <sup>14</sup>	5,4 10 <sup>14</sup>	5,0 10 <sup>14</sup>
Pression d'air résiduelle (Pa)	5 10 <sup>-3</sup>	< 7,7 10 <sup>-5</sup>	< 1,3 10 <sup>-4</sup>
Densité (100 μm <sup>-2</sup> )	120 ± 10	90 ± 10	15 ± 5
Diamètre (nm)	197 ± 32	257 ± 62	293 ± 61
Profondeur (nm)	13,3 ± 1,5	12,8 ± 3,4	12,3 ± 3,0
Volume (μm <sup>3</sup> /100 μm <sup>2</sup> )	0,05	0,06 ± 0,01	0,01
Épaisseur d'oxyde (nm)	10 ± 1	5 - 7	–
R <sub>MS</sub> (nm)	2,0 - 3,0	3,0 - 4,6	5,9 - 7,4

Tableau VI.3 – Caractéristiques des cratères formés à la surface de titane poli miroir après irradiation sous faisceau d'ions Ar<sup>3+</sup> de 9 MeV et d'Ar<sup>6+</sup> de 15 MeV à la température de 500°C sur l'accélérateur Epiméthée de la plateforme JANNuS. Les pressions d'air résiduel sont indiquées. Comparaison avec l'état oxydé - irradié sous faisceau d'ions Ar<sup>3+</sup> de 9 MeV à l'IPNL. L'épaisseur d'oxyde mesurée par SE *post - mortem* et la rugosité R<sub>MS</sub> sont également notées.

### VI.3.3.b - Irradiation du titane poli sous faisceau d'ions Ar<sup>6+</sup> de 15 MeV à JANNuS - Epiméthée

Dans les conditions décrites ci-dessus, lorsqu'un échantillon de titane poli passivé est irradié sous faisceau d'ions d'argon de 15 MeV ( $P_{\text{vide}} < 1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa,  $t = 3$  heures,  $\phi = 5,62 \cdot 10^{10}$  Ar<sup>6+</sup>.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et  $\Phi = 5,0 \cdot 10^{14}$  Ar<sup>6+</sup>.cm<sup>-2</sup>), les cratères sont alors à peine visibles (quelques-uns sont ciblés par les cercles blancs sur la [Figure VI.6c](#)), et leur profondeur ( $12,3 \pm 3,0$  nm) ne diffère que peu de la rugosité de surface (5,9 - 7,4 nm). A cette énergie d'ions d'argon, tout se passe donc comme si la surface du titane était devenue quasi-transparente au faisceau d'ions.

Ces observations tendraient à suggérer que le dépôt d'énergie par les excitations électroniques, qui croît de façon significative entre 9 et 15 MeV ne joue qu'un rôle négligeable dans le processus de cratérisation du titane dans les conditions de l'expérience.

Et à ce point l'on peut aussi se demander dans quelle mesure ce résultat serait transposable à un autre métal que le titane, par exemple le zirconium qui sera étudié plus loin au cours de ce chapitre.

### VI.3.3.c - Irradiation du titane pré-oxydé à l'IPNL sous faisceau d'ions Ar<sup>3+</sup> de 4 MeV à JANNuS - Epiméthée

Un échantillon de titane a été pré-oxydé à l'IPNL dans les mêmes conditions que précédemment ( $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $t = 3$  heures) dans la cellule d'irradiation mais sous faisceau coupé. D'après les résultats de l'étude par Ellipsométrie Spectroscopique présentés au [Chapitre IV](#), l'épaisseur du film d'oxyde de titane obtenu est de l'ordre de 10 nm. Son état de surface observé à deux échelles ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  et  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) avant irradiation est montré sur les [Figures VI.7a](#) et [VI.7b](#). Ce même échantillon est irradié sous faisceau d'ions Ar<sup>3+</sup> de 4 MeV à JANNuS - Epiméthée sous vide secondaire ( $T = 500 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{vide}} < 2,1 \cdot 10^{-5}$  Pa,  $t = 3$  heures,  $\phi = 4,07 \cdot 10^{10}$  Ar<sup>3+</sup>.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et  $\Phi = 3,55 \cdot 10^{14}$  Ar<sup>3+</sup>.cm<sup>-2</sup>). Son état de surface après irradiation est présenté sur les [Figures VI.7c](#) et [VI.7d](#). On remarque sur toute la surface la présence de petits cratères assez bien circulaires. Cela signifie que la cratérisation superficielle persiste malgré l'étape de pré-oxydation. Les caractéristiques de la surface relatives aux dimensions des grains d'oxyde et aux cratères sont résumées dans le [Tableau VI.4](#).

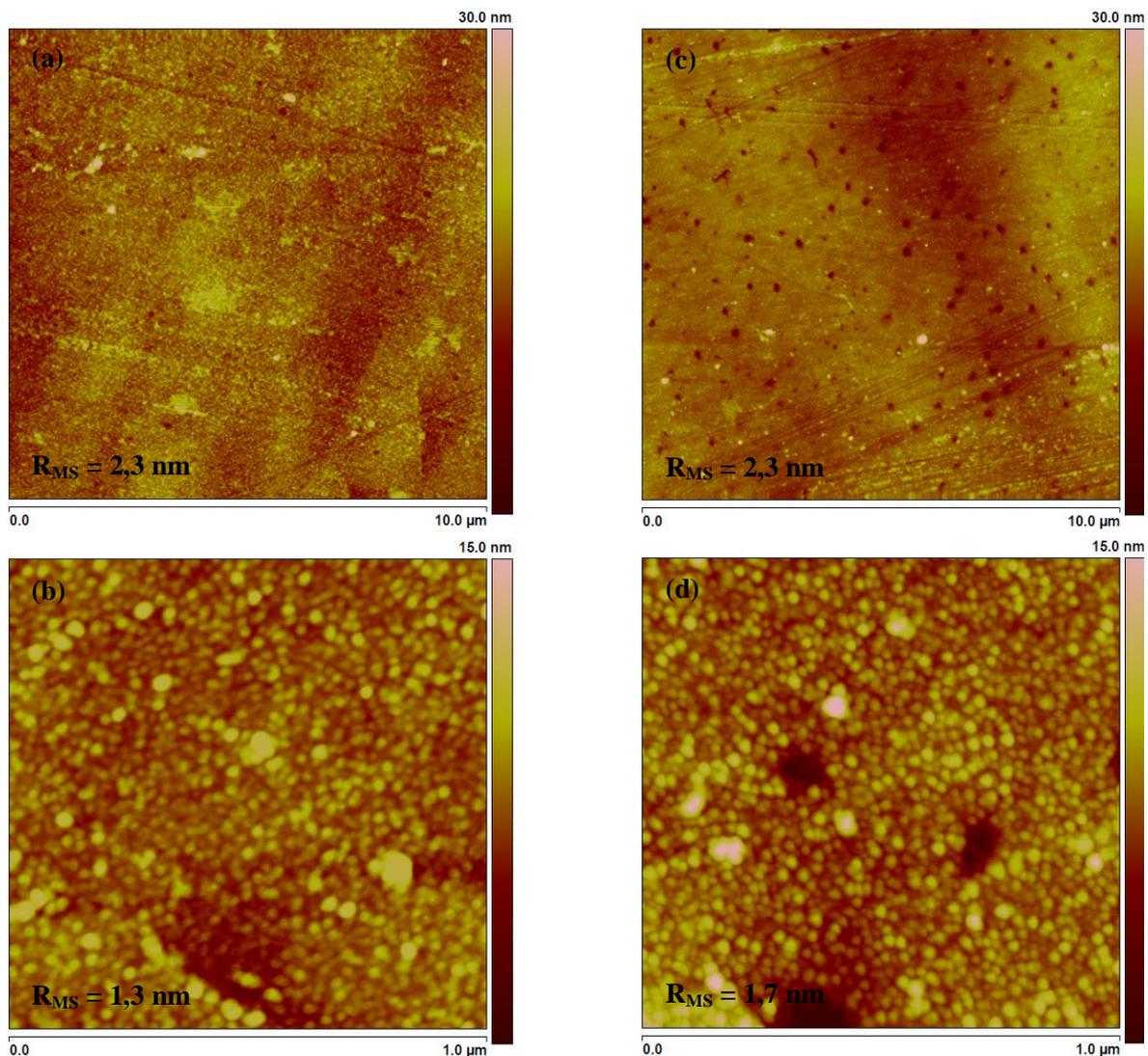


Figure VI.7 – Etat de surface d'un échantillon de titane pré-oxydé à l'IPNL ( $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $t = 3$  heures) avant (a et b) et après (c et d) irradiation sous faisceau d' $\text{Ar}^{3+}$  de 4 MeV à JANNuS - Epiméthée ( $T = 500 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{vide}} < 2,1 \cdot 10^{-5}$  Pa,  $t = 3$  heures,  $\phi = 4,07 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^{3+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\Phi = 3,55 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{3+} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). La cratérisation persiste malgré la couche d'oxyde compacte de 10 nm d'épaisseur qui recouvre la surface du titane lorsque l'irradiation démarre.

Le diamètre des grains d'oxyde reste quasiment inchangé après irradiation. Par contre la densité de grains augmente légèrement dans ces conditions environnementales manifestement oxydantes. Par conséquent, l'effet propre de l'irradiation vis-à-vis de la cratérisation ne peut être rigoureusement identifié, seulement qualitativement.

La profondeur des cratères ( $7,6 \pm 1,2$  nm) étant à peu près trois fois plus grande que la rugosité superficielle (2,3 nm), il s'agit bien de cratères causés par l'irradiation et non de défauts de surface préexistants. Par ailleurs les cratères observés ici sont plus petits que ceux mesurés sur l'échantillon de titane irradié aux ions  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV en milieu oxydant à l'IPNL, dit oxydé - irradié, toutes conditions égales par ailleurs, (Tableau VI.4). Par conséquent, et bien que la cratérisation persiste sur échantillon passivé ou encore pré-oxydé au moins pour l'épaisseur d'oxyde ci-dessus mentionnée (10 nm), ce résultat semble indiquer que les cratères se forment sous l'action conjuguée de l'irradiation et du milieu corrosif, et que **la cratérisation d'une surface métallique réactive bénéficie de l'exposition à un milieu corrosif en cours d'irradiation.**

Ar/Ti	Ti pré-oxydé avant irradiation (IPNL)	Ti pré-oxydé puis irradié par Ar <sup>3+</sup> de 4 MeV (JANNuS - Epiméthée)	Ti oxydé - irradié par Ar <sup>2+</sup> de 4 MeV (IPNL)
Flux (ions.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	–	4,1 10 <sup>10</sup>	≈ 3 10 <sup>10</sup>
Dose (ions.cm <sup>-2</sup> )	–	3,5 10 <sup>14</sup>	~ 5 10 <sup>14</sup>
Pression d'air résiduelle (Pa)	5 ± 2 10 <sup>-3</sup>	< 2,1 10 <sup>-5</sup>	5 ± 2 10 <sup>-3</sup>
Grains d'oxyde			
Densité (µm <sup>-2</sup> )	1250 ± 250	1600 ± 250	2000 ± 250
Diamètre (nm)	35,2 ± 3,5	34,8 ± 6,1	32,2 ± 4,0
Cratères superficiels			
Densité (100 µm <sup>-2</sup> )	–	120 ± 10	300 ± 20
Diamètre (nm)	–	137 ± 24	198 ± 44
Profondeur (nm)	–	7,6 ± 1,2	15,7 ± 2,2
Volume (µm <sup>3</sup> /100 µm <sup>2</sup> )	–	0,01	0,15 ± 0,01
Épaisseur d'oxyde (nm)			
Épaisseur d'oxyde (nm)	~ 10	~ 10	14 ± 1
R <sub>MS</sub> (nm)	2,3	2,0 - 2,3	2,9 - 3,6

Tableau VI.4 – Caractéristiques des grains d'oxyde et des cratères formés à la surface du titane pré-oxydé à l'IPNL (T = 500 ± 5°C, P<sub>air sec</sub> = 5 ± 2 10<sup>-3</sup> Pa, t = 3 heures) avant et après irradiation sous faisceau d'Ar<sup>3+</sup> de 4 MeV à JANNuS - Epiméthée. Cet échantillon est comparé avec celui oxydé - irradié *in situ* par Ar<sup>2+</sup> de 4 MeV à l'IPNL (colonne de droite). L'épaisseur d'oxyde et la rugosité sont également notées.

Un dernier point à noter concerne la profondeur des cratères comparée à l'épaisseur d'oxyde (cf. [Tableau VI.4](#)). Lorsque la surface est protégée par une couche « épaisse » d'oxyde (~ 10 nm), les cratères formés par irradiation à 4 MeV n'attaquent pas le titane substrat. Par contre lorsqu'elle n'est recouverte que de son oxyde natif, de 2 à 3 nm d'épaisseur (cf. [Chapitre IV](#)), les cratères produits par oxydation sous irradiation à la même énergie (4 MeV) l'endommagent légèrement.

#### VI.3.3.d - Irradiation d'échantillons de titane pré-oxydés au SRMA sous faisceau d'ions Ar<sup>3+</sup> de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée

Cette étude de la cratérisation du titane pré-oxydé continue avec des échantillons recouverts d'oxydes de plus en plus épais, préparés au CEA-SRMA, au sein du groupe « Matériaux Fonctionnels pour l'Energie » en collaboration avec G. Baldinozzi et D. Simeone.

Les conditions d'oxydation des échantillons de titane polis miroir ont été décrites au [Chapitre IV](#) : recuit de 3 heures ou 6 heures à 410°C sous mélange contrôlé d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau. Les épaisseurs d'oxyde de titane ainsi formées ont été déterminées par Ellipsométrie Spectroscopique, et atteignent 40 ± 2 nm (3 heures) et 77 ± 2 nm (6 heures) (cf. [Tableau IV.8](#)).

Leur état de surface, observé à l'échelle de 10 x 10 µm<sup>2</sup> avant irradiation, est présenté sur les [Figures VI.8a](#) (pré-oxydé 3 heures) et [VI.8b](#) (pré-oxydé 6 heures). Ces échantillons ont été ensuite irradiés à 500°C sous faisceau d'ions Ar<sup>3+</sup> de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée sous vide secondaire (P<sub>vide</sub> < 5,7 10<sup>-5</sup> Pa).

Si la dose d'irradiation reste inchangée ( $\Phi = 5,0 10^{14}$  Ar<sup>3+</sup>.cm<sup>-2</sup>), il faut bien noter que la durée d'irradiation est réduite à 77 minutes car le flux a plus que doublé,  $\phi = 1,07 10^{11}$  Ar<sup>3+</sup>.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Et c'est un point dont il faut nécessairement tenir compte dans la mesure où l'on souhaite comparer les résultats obtenus à ceux des paragraphes précédents.

En effet, suite à l'irradiation à 500°C, le résultat est net et se résume ainsi :

- absence totale de cratères observée après irradiation,
- amincissement et déshydratation du film d'oxyde superficiel.

L'amincissement du film est net d'après les résultats de l'étude ellipsométrique présentée au [Chapitre IV](#) (cf. [Tableau IV.9](#)), puisque le film formé après 3 heures d'oxydation perd 28% de son épaisseur et n'atteint plus que  $29 \pm 3$  nm après irradiation pour une épaisseur initiale de  $40 \pm 2$  nm, tandis que le film formé après 6 heures d'oxydation perd jusqu'à 45% de son épaisseur initiale, passant ainsi de  $77 \pm 2$  nm à  $48 \pm 5$  nm après irradiation.

La transformation morphologique est typiquement due au recuit à 500°C. En effet, les hydroxydes ( $\text{Ti}(\text{OH})_x$ ) sous forme d'aiguilles ([Figure VI.8a](#)) ou de gros grains agglomérés ([Figure VI.8c](#)), se transforment en petits grains d'oxyde  $\text{TiO}_x$  individuels plus ou moins accolés ([Figures VI.8b](#) et [VI.8d](#)) au cours du recuit.

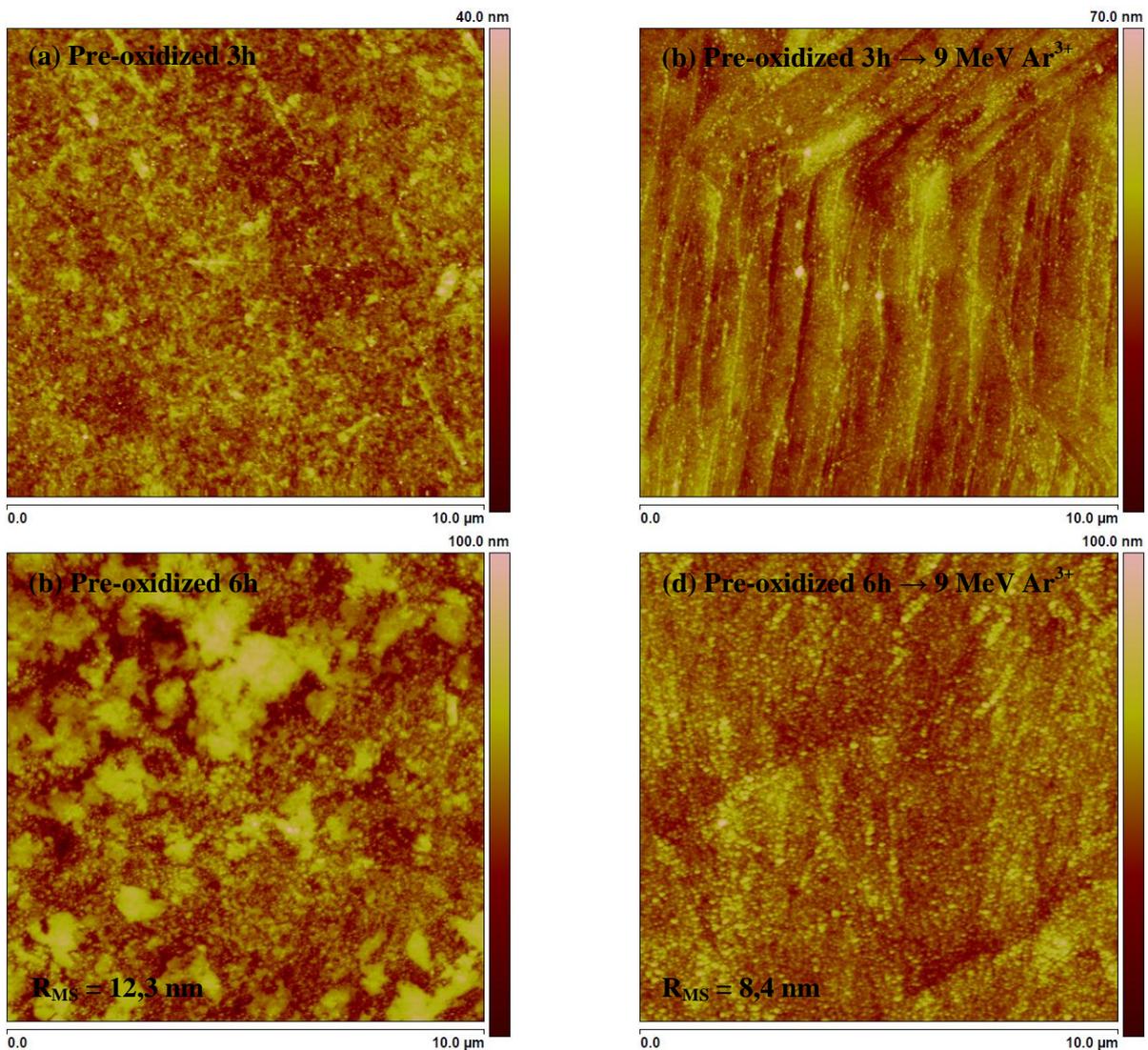


Figure IV.8 – Etat de surface de deux échantillons de titane, pré-oxydés pendant (a) 3 heures (a) et (c) 6 heures sous mélange contrôlé d'argon hydrogéné et de vapeur d'eau, avant irradiation et après irradiation à l'argon de 9 MeV (b et d). Pré-oxydation réalisée au CEA/SRMA/MFE. Les conditions d'irradiation aux ions  $\text{Ar}^{3+}$  de 9 MeV à JANNuS - Epiméthée sont les suivantes :  $T = 500 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$   $P_{\text{vide}} < 5,7 \cdot 10^{-5}$  Pa,  $t = 77$  minutes,  $\phi = 1,07 \cdot 10^{11} \text{Ar}^{3+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\Phi = 5,0 \cdot 10^{14} \text{Ar}^{3+} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Pas de cratérisation observée pour ces deux échantillons pré-oxydés.

En ce qui concerne l'absence de cratères, on peut avancer deux hypothèses : la première liée à l'épaisseur d'oxyde, et la seconde liée à la nouvelle valeur du flux d'argon, deux à trois fois plus élevé que dans toutes les expériences d'oxydation - irradiation du titane ou encore d'irradiation d'un titane pré-oxydé réalisées jusqu'à maintenant.

Si l'on considère les taux de pulvérisation respectifs du titane, égal à 0,06 at./ion pour l'argon de 9 MeV, et de l'oxygène, égal à 0,17 at./ion à la même énergie d'argon d'après le code SRIM-2011 [Zie85], mais sachant par ailleurs que la dose d'argon est maintenue à  $\Phi = 5,0 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{3+} \cdot \text{cm}^{-2}$  comme précédemment, il paraît difficile de justifier l'amincissement du film d'oxyde observé sans faire appel à un effet d'augmentation du flux. Dans cette hypothèse, il sera cependant tout aussi difficile de justifier l'amincissement de l'oxyde que l'absence de cratères également constatée.

Dans un deuxième temps, si l'on fait l'hypothèse que l'augmentation du flux ne joue pas un rôle déterminant, et compte tenu du fait que les autres paramètres de l'expérience sont quasiment inchangés, l'absence de cratères à la surface du titane pré-oxydé ne se justifie *a posteriori*, que par la présence d'un film d'oxyde quatre ou huit fois plus épais initialement que dans l'expérience précédente. Il paraît tout de même difficile de supposer que la surface métallique oxydée retrouve ici son rôle classique de puits pour les défauts d'irradiation, rôle qu'elle perd à l'état passif, lorsque l'oxyde superficiel ne dépasse pas dix nanomètres d'épaisseur !

#### VI.3.3.e - Rôle de l'oxyde de titane vis-à-vis de la cratérisation

Jusqu'à maintenant, nous avons vu que l'irradiation à l'argon dans le domaine du MeV, et plus précisément entre 2 et 9 MeV, causait un endommagement superficiel tout à fait remarquable à la surface du titane, que l'irradiation soit réalisée sous atmosphère oxydante à 500°C (Figures VI.2, VI.3 et VI.4) ou à 250°C (Figure VI.5) en utilisant la cellule environnementale de l'IPNL ou qu'elle soit réalisée sous vide secondaire à JANNuS - Epiméthée (Figures VI.6.b, VI.7 et VI.8).

Toutes les expériences réalisées à l'IPNL ont utilisé une surface de titane initialement polie miroir, c'est-à-dire passive, recouverte de son oxyde natif, au démarrage de l'irradiation - oxydation (Figures VI.2, VI.3, VI.4 et VI.5).

En revanche les expériences réalisées à JANNuS - Epiméthée ont utilisé (i) soit un titane poli miroir (Figure VI.6a) passivé au démarrage de l'irradiation comme précédemment (ii) soit un titane pré-oxydé recouvert d'une couche d'oxyde d'épaisseur variable en fonction des conditions d'oxydation choisies. Ainsi nous avons tout d'abord irradié sous vide secondaire dans JANNuS un échantillon de titane recouvert d'un oxyde mince (~ 10 nm d'épaisseur) et observé un effet de cratérisation à 4 MeV (Figure VI.7), moins important cependant que celui observé à la même énergie d'argon en milieu oxydant, comme nous l'avons déjà remarqué au paragraphe VI.3.3.c.

Puis nous avons irradié, toujours à JANNuS sous vide secondaire, deux échantillons initialement nettement plus oxydés, préparés au SRMA, pour lesquels nous n'avons observé aucun effet de cratérisation à 9 MeV (Figure VI.8).

Afin de mettre en évidence l'existence d'une éventuelle relation entre épaisseur d'oxyde et cratérisation, nous avons reporté sur la Figure VI.9 le degré d'endommagement superficiel induit par irradiation à l'argon, mesuré par la densité superficielle de cratères par unité de surface de  $100 \mu\text{m}^2$  de titane en fonction de l'épaisseur d'oxyde de titane, en négligeant ici l'effet d'énergie d'argon sur la cratérisation.

Sur cette figure, les épaisseurs d'oxyde sont portées en abscisse sans faire de distinction entre l'oxyde préexistant et l'oxyde formé sous irradiation, et aussi sans tenir compte des réductions d'épaisseur possibles causées par pulvérisation, estimées entre 25% et 45% en fonction de l'énergie et du flux d'argon, sachant que la dose dévie peu de  $5,0 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2}$  en moyenne.

Par ailleurs, à ce stade de l'étude, comme nous ne disposons pas d'un ensemble complet de statistiques de cratères en fonction de l'épaisseur d'oxyde de titane pour chaque énergie d'argon projectile (ayant conduit à leur formation lors des expériences d'irradiation - oxydation à l'IPNL), nous avons décidé arbitrairement d'associer à chaque épaisseur d'oxyde déterminée par ellipsométrie spectroscopique la densité de cratères déterminée par AFM pour toute énergie d'argon comprise entre 2 et 9 MeV, mais pas au-delà. On notera aussi que le(s) point(s) correspondant à l'énergie d'argon de 3 MeV n'(a) ont pas été pris en compte pour réaliser la [Figure VI.9](#), sachant qu'il est pour l'instant quasiment impossible de décider s'il faut tenir compte des cratères individuels ou « agglomérés ».

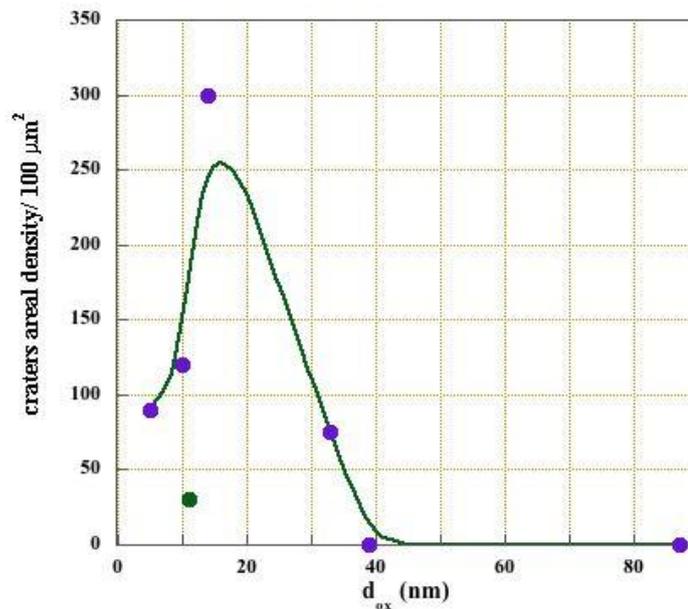


Figure VI.9 – Densité superficielle de cratères mesurées sur 100  $\mu\text{m}^2$  de surface de titane en fonction de l'épaisseur d'oxyde de titane superficielle établie pour les différentes expériences d'après les résultats de l'étude par ellipsométrie (cf. [Chapitre IV](#)). On ne tient pas compte ici de la valeur de l'énergie d'argon, limitée à la plage 2 - 9 MeV sur laquelle un effet de cratérisation est observable.

D'après la [Figure VI.9](#) ci-dessus, et indépendamment de la forme de la courbe, l'hypothèse selon laquelle il y aurait un lien entre épaisseur d'oxyde et densité de cratères ne paraît pas déraisonnable.

Pour conclure ce paragraphe, les points suivants méritent d'être soulignés :

- La sensibilité à la cratérisation est d'autant plus faible lorsque l'épaisseur d'oxyde est élevée. Il en est ainsi, par exemple, si on compare l'échantillon de titane pré-oxydé à l'IPNL d'épaisseur 10 nm pour lequel la densité de cratères superficielle est de 120/100  $\mu\text{m}^2$  à ceux pré-oxydés au SRMA d'épaisseur respective 40 nm et 77 nm pour lesquels la densité de cratères tombe à zéro;
- La sensibilité à la cratérisation décroît fortement lorsque l'irradiation est menée sur des échantillons de titane pré-oxydés;
- *A contrario* elle croît avec la réactivité superficielle c'est-à-dire la fraîcheur du polissage, avec le caractère oxydant du milieu par augmentation de la pression d'air résiduelle et de la température.

A moyen terme, il serait intéressant de pouvoir irradier une surface de titane non oxydée sous ultra-vide dans cette gamme d'énergie d'argon afin de confirmer/infirmier sa cratérisation hypothétique, ce qui n'est pas faisable actuellement.

A l'opposé, il serait également intéressant d'irradier un échantillon de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) massif, ou tout au moins un dépôt de  $\text{TiO}_2$  épais sur silicium afin de compléter nos résultats. A ce stade de l'étude, les résultats présentés au cours des paragraphes précédents suggèrent que l'on ne devrait pas observer de cratères dans ces deux derniers cas.

#### **VI.3.4 - Cratérisation du titane sous faisceau d'ions d'argon: bilan**

- ✓ L'effet de cratérisation est visible essentiellement aux énergies d'argon comprises entre 4 et 9 MeV, quelles que soient les conditions environnementales et l'état de surface initial (passivé ou oxydé thermiquement).
- ✓ En-deçà de 4 MeV, l'effet de cratérisation entre en compétition avec l'effet d'oxydation accélérée (étudié précédemment aux [Chapitres III, IV et V](#)).
- ✓ Cet effet décroît lorsque l'énergie d'ion argon projectile augmente et tend visiblement à disparaître au-delà de 9 MeV. Ainsi, il n'est plus visible à 15 MeV.
- ✓ Ces observations seraient compatibles avec l'hypothèse selon laquelle le dépôt d'énergie par excitations électroniques ne joue qu'un rôle négligeable dans le processus d'endommagement pour le couple Ar/Ti et dans les conditions expérimentales présentes.
- ✓ Ces observations ne seraient donc justifiées qu'en faisant jouer un rôle au pouvoir d'arrêt nucléaire dans le processus d'endommagement superficiel.

On serait alors amené à supposer que les collisions atomiques en surface ou en sub-surface du titane pourraient être tenues pour responsables de la cratérisation observée. Mais l'on pourrait tout aussi bien supposer que le dommage superficiel observé serait dû au transport et à l'agglomération en surface de défauts ponctuels créés très en-dessous de la surface, en fin de parcours des ions d'argon, sachant que leur parcours projeté varie entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  dans le domaine d'énergie étudié (d'après les valeurs de  $R_p$  calculées grâce au code SRIM-2011).

### **VI.4 - Etat de surface du zirconium après oxydation - irradiation à l'argon : Analyse d'images par AFM**

A ce jour et à notre connaissance, il n'est pas fait mention d'un effet de cratérisation du zirconium sous irradiation ionique. Nous avons commencé par scruter la littérature, volumineuse, dédiée à l'oxydation, aqueuse et/ou thermique du zirconium, hors irradiation, puis en conditions d'implantation ionique ou d'irradiation. Puis nous nous sommes focalisés sur les études portant sur la morphologie des couches d'oxyde. Il s'agit alors essentiellement de micrographies optiques réalisées dans les années 60, ou d'observations par microscopie en champ proche postérieures aux années 90. Par ailleurs les études de couches minces d'oxyde de zirconium, nanométriques ou sub-microscopiques, sont quasi inexistantes, qu'il s'agisse de zirconium pur ou de ses alliages pour applications nucléaires.

Du point de vue morphologique, les travaux anciens de Debuigne <sup>[Deb66]</sup> mettent en évidence un gravage des joints de grains du zirconium pur à 700, 750 et 800°C hors irradiation, que nous retrouverons ci-dessous après oxydation sous atmosphère oxydante à 500°C et sous irradiation à l'Argon à 4 et 9 MeV. A ce stade, nous ne pouvons ni confirmer ni infirmer le rôle de l'irradiation vis-à-vis du gravage des joints, c'est-à-dire des seuls défauts quasiment présents après oxydation sous irradiation à 9 MeV.

En revanche, comme pour le titane en conditions d'oxydation-irradiation identiques, nous observons la formation de cratères sous irradiation à l'argon de 4 MeV, inexistantes hors irradiation et que nous attribuons bien à un effet de l'irradiation. Nous ignorons les conséquences éventuelles de cette cratérisation à l'échelle microscopique sur la résistance à la corrosion à l'échelle macroscopique. Il aurait fallu pouvoir étudier la cinétique d'oxydation du zirconium dans ces mêmes conditions expérimentales, ce que nous n'avons pas pu faire. Par ailleurs, comme nous le verrons plus loin, il semblerait que les paramètres expérimentaux, et en particulier l'énergie d'argon, mais aussi éventuellement le flux et la dose d'irradiation, ne sont pas optimisés dans la mesure où l'on s'intéresse ici à la cratérisation du zirconium. Or l'énergie, le flux et la doses d'argon choisis nous étaient d'une certaine façon aussi imposés...

Nous analysons brièvement ci-dessous ici l'état de surface du zirconium après irradiation à l'argon de 4 ou 9 MeV en milieu faiblement oxydant à l'IPNL, et encore celui du zirconium poli après irradiation à l'argon de 15 MeV sous vide secondaire à JANNuS - Epiméthée. L'objectif reste le même que pour le titane. Il s'agit d'étudier l'endommagement superficiel du zirconium en fonction de l'énergie du projectile d'argon. Afin de faciliter la comparaison, les paramètres expérimentaux restent inchangés et contrôlés au mieux.

#### VI.4.1 - Préparation et contrôle de l'état de surface des échantillons de zirconium

Par défaut, nous avons appliqué la même procédure de polissage que pour le titane (cf. § VI.3), avec pour conséquence évidente que l'état de surface est moins bon et que la surface des échantillons de zirconium est moins lisse que celle du titane poli dans les mêmes conditions, comme le montre la [Figure VI.10](#) ci-dessous. Il faudrait améliorer la dernière étape en changeant de produit de polissage ou réaliser un polissage électrochimique.

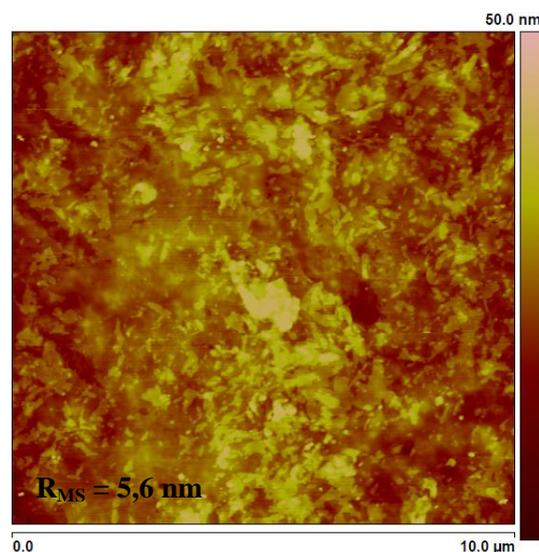


Figure VI.10 – Etat de surface typique des échantillons de zirconium polis miroirs. L'image montre une surface moins lisse que celle du titane en conditions de polissage identiques.

Comme précédemment, l'état de surface des échantillons de zirconium est rigoureusement contrôlé avant oxydation - irradiation à l'IPNL ou encore irradiation à JANNuS - Epiméthée.

## VI.4.2 - Effet de l'énergie du projectile d'argon vis-à-vis de la cratérisation

Béererd *et al.* <sup>[Bér06]</sup> ayant réalisé à l'IPNL les premières expériences d'oxydation - irradiation à l'argon de feuilles minces micrométriques de zirconium aux énergies de 4 et 9 MeV, il semblait naturel de commencer l'étude de la cratérisation d'échantillons de zirconium massif, d'épaisseur millimétrique, sous irradiation à ces deux énergies d'ions d'argon, en utilisant la même cellule environnementale, afin de faciliter la comparaison.

Ainsi des échantillons de zirconium polis, dont l'état de surface représentatif est présenté sur la [Figure VI.10](#) ci-dessus, ont été oxydés - irradiés à l'INPL sous flux d'ions  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV, et d' $\text{Ar}^{3+}$  de 9 MeV dans les conditions déjà utilisées par N. Béererd *et al.*, précédemment reprises lors de l'étude de l'oxydation - irradiation du titane :  $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3 \text{ heures}$ ,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour une dose totale  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Un échantillon témoin de zirconium a aussi été oxydé dans les mêmes conditions en utilisant la cellule environnementale de l'IPNL.

Compte tenu des résultats préliminaires obtenus par Spectroscopie Ellipsométrique (cf. [Chapitre IV](#)) ainsi que par 'Nuclear Backscattering Spectroscopy' (cf. [Chapitre V](#)) concernant l'existence possible d'un pic d'oxydation du zirconium sous irradiation en fonction de l'énergie d'argon au voisinage de 4 MeV, il aurait été intéressant de pouvoir étendre la gamme d'énergie d'argon étudiée à la fois vers les « basses » énergies (typiquement entre 1 et 3 MeV) et vers les « hautes » énergies, c'est-à-dire au moins entre 9 et 15 MeV. A ce jour, nous avons pu réaliser une expérience d'irradiation sur un échantillon de zirconium poli aux ions  $\text{Ar}^{6+}$  de 15 MeV sous vide secondaire à JANNuS - Epiméthée, comme précédemment dans le cas du titane (cf. [§ VI.3.3.b](#)).

D'après les conclusions précédentes consacrées au titane ([§ IV.3.4](#)), l'effet de cratérisation superficielle dû aux ions d'argon disparaît lorsqu'il entre en compétition avec l'effet d'oxydation accélérée sous irradiation pour une énergie d'argon voisine de 4 MeV. Si l'on se revient maintenant aux résultats d'oxydation sous irradiation du zirconium présentés aux [Chapitres IV](#) et [V](#), et si l'on se reporte précisément à la [Figure VI.9](#) représentant l'évolution du gain d'oxygène avec l'énergie d'argon projectile à la fois pour le titane et pour le zirconium, on observe immédiatement que le gain d'oxygène, déjà élevé pour le zirconium oxydé - irradié à 4 MeV par rapport au zirconium témoin oxydé non irradié, ne varie pas tant lorsque l'énergie d'argon croît à 9 MeV, contrairement à ce que l'on observe dans le cas du titane. Par conséquent, il ne serait pas a priori déraisonnable de supposer que peu (ou pas ?) de cratères se formeraient sur le zirconium oxydé - irradié aux ions d'argon de 4 et 9 MeV dans les mêmes conditions environnementales, c'est-à-dire aussi qu'il faudrait augmenter l'énergie d'argon au-delà de 9 MeV pour observer un effet de cratérisation. Il se trouve que les résultats de l'analyse par AFM des échantillons de zirconium irradiés vont dans le sens de ces prédictions...

L'état de surface des échantillons de zirconium irradiés en milieu oxydant à l'argon de 4 et 9 MeV et sous vide secondaire à l'argon de 15 MeV, par comparaison avec un témoin oxydé est montré sur la [Figure VI.11](#) à l'échelle de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , et sur la [Figure VI.12](#) aux échelles de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  et de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . Les principales caractéristiques observées, concernant en particulier la densité superficielle et la taille des cratères mesurées, sont rassemblées dans le [Tableau VI.5](#) dans lequel on a aussi reporté l'épaisseur d'oxyde déterminée dans chaque cas par Ellipsométrie Spectroscopique au [Chapitre IV](#) ainsi que la rugosité de surface des échantillons.

On constate tout d'abord que l'échelle d'observation privilégiée des surfaces de zirconium est non plus la dizaine de microns comme pour le titane (voir les images AFM à l'échelle de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$

des Figures VI.2 à VI.7), mais bien la centaine de microns. C'est à l'échelle de 100 x 100  $\mu\text{m}^2$  que l'on observe :

- La cratérisation sur échantillon oxydé - irradié aux ions  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV;
- Le gravage des joints de grains sur échantillon oxydé - irradié aux ions  $\text{Ar}^{3+}$  de 9 MeV;
- La modification de l'état de surface et l'apparition de cratères parfaitement circulaires sur échantillon irradié aux ions  $\text{Ar}^{6+}$  de 15 MeV sous vide secondaire.

*De facto* lorsque les cratères sont visibles en surface du zirconium, aux énergies d'ions d'argon de 4 et de 15 MeV essentiellement, ils sont d'un ordre de grandeur plus grand que sur le titane. Enfin lorsqu'ils sont visibles, ces cratères sont moins nombreux (Tableau VI.5). Ces points seront développés dans les paragraphes suivants.

Ar/Zr	Zr témoin oxydé (IPNL)	Zr oxydé - irradié Par $\text{Ar}^{m+}$ (IPNL)		Zr poli irradié par $\text{Ar}^{6+}$ de 15 MeV (JANNuS - Epiméthée)	
	–	4 MeV	9 MeV	15 MeV	
Flux (ions.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	–	$\approx 3 \cdot 10^{10}$		$5,62 \cdot 10^{10}$	
Dose (ions.cm <sup>-2</sup> )	–	$\sim 5 \cdot 10^{14}$		$5,0 \cdot 10^{14}$	
Pression d'air résiduelle (Pa)	$5 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$5 \pm 2 \cdot 10^{-3}$		$< 1,3 \cdot 10^{-4}$	
<b>Cratères superficiels</b>					
Densité (/100x100 $\mu\text{m}^2$ )	$\sim 10$	$50 \pm 10$	$\sim 10$	'Gros'	'Petits'
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	$1,9 \pm 0,3$	$3,3 \pm 1,0$	$4,6 \pm 2,0$	$5 \pm 1$	$50 \pm 5$
Diamètre (cratère+halo) ( $\mu\text{m}$ )	–	–	–	$2,7 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$
Profondeur (nm)	$67 \pm 11$	$194 \pm 33$	$174 \pm 28$	$11,9 \pm 3,3$	$4,6 \pm 1,1$
Volume ( $\mu\text{m}^3/10^4 \mu\text{m}^2$ )	$1,9 \pm 0,4$	$83,0 \pm 16,6$	$28,9 \pm 5,8$	$224 \pm 61$	$144 \pm 21$
				$42,5 \pm 8,3^{49}$	$39,9 \pm 4,0$
				$82,4 \pm 12,3$ (total)	
<b>Grains d'oxyde</b>					
Densité ( $\mu\text{m}^{-2}$ )	$15 \pm 5$	$25 \pm 5$	–	–	
Diamètre (nm)	$258 \pm 71$	$226 \pm 62$	–	–	
Diamètre des grains de Zr ( $\mu\text{m}$ )	10 - 20	10 - 20	10 - 20	5 - 20	
Epaisseur d'oxyde (nm)	$66 \pm 13$	–	–	–	
$R_{\text{MS}}$ (nm)	$56,3 \pm 8,7$	$44,7 \pm 2,9$	$35,4 \pm 2,0$	$50,7 \pm 1,5$	

Tableau VI.5 – Récapitulatif de l'état de surface concernant la cratérisation superficielle et les grains d'oxyde pour les échantillons de zirconium témoin oxydé non irradié, de zirconium oxydé - irradié sous flux d'ions  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV et  $\text{Ar}^{3+}$  de 9 MeV à l'IPNL ainsi que pour un échantillon de zirconium poli irradié sous flux d'ions  $\text{Ar}^{6+}$  de 15 MeV sous vide secondaire à JANNuS - Epiméthée. Température : 500°C. Dans la colonne réservée au zirconium témoin oxydé, sont mentionnés les trous (10) détectés pour une surface de 100x100  $\mu\text{m}^2$ , non comptés comme cratères car leur profondeur ( $67 \pm 11$  nm) est du même ordre de grandeur que la rugosité de surface ( $R_{\text{MS}} = 56,3 \pm 8,7$  nm)<sup>50</sup>.

<sup>49</sup> Les cratères dans le zirconium poli irradié à 15 MeV sont de forme conique  $V_{\text{cratère}} = \frac{1}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot h$ .

<sup>50</sup> Un trou en surface est compté comme cratère si sa profondeur est au moins égale à trois fois la rugosité superficielle.

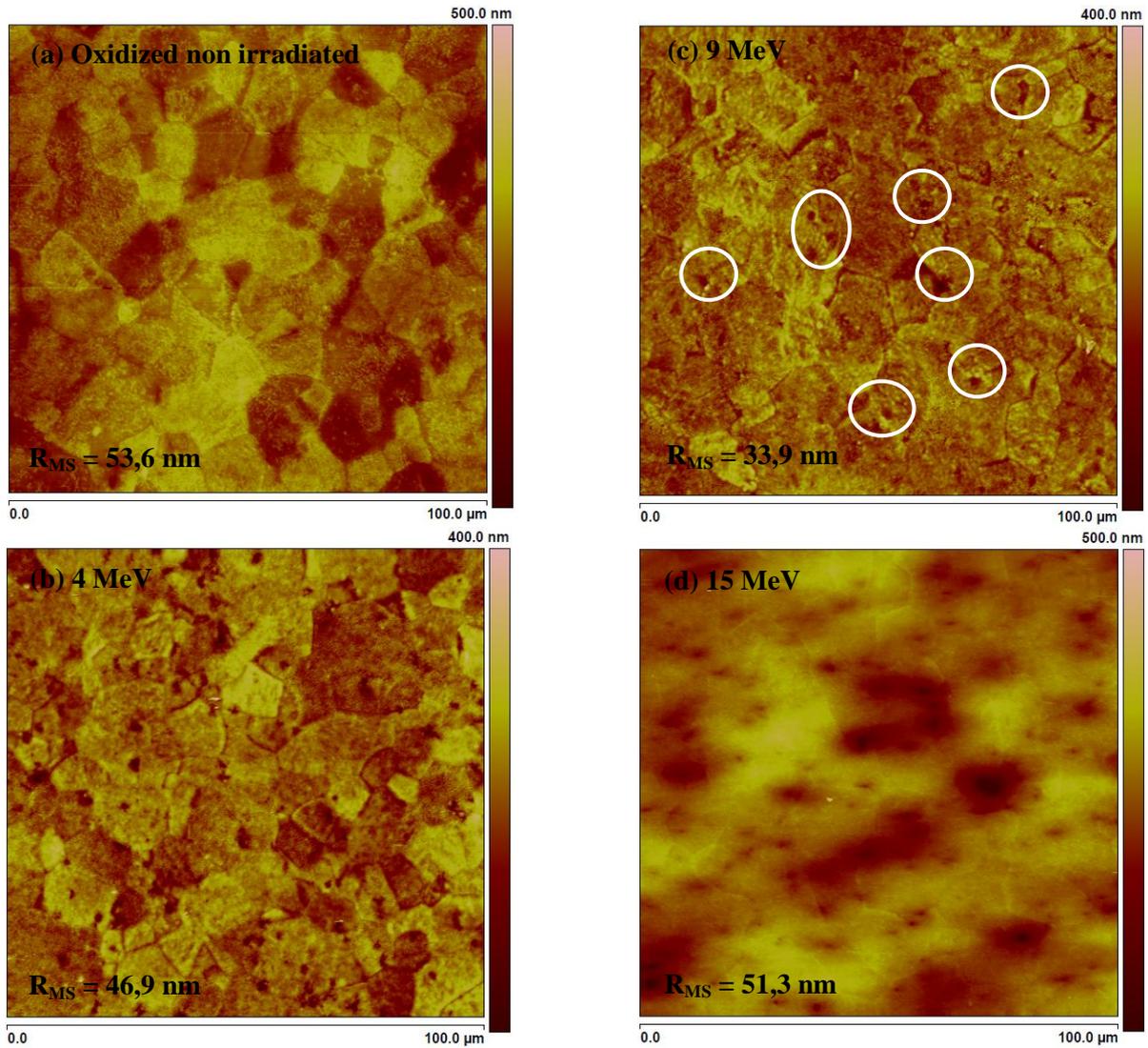


Figure VI.11 – Etat de surfaces à l'échelle  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  obtenus par AFM pour un échantillon de zirconium témoin oxydé non irradié (a), après oxydation - irradiation aux ions  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV (b) et  $\text{Ar}^{3+}$  de 9 MeV (c) à l'IPNL dans les mêmes conditions expérimentales ( $T = 500 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{air sec}} \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $t = 3$  heures,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), ainsi que pour un échantillon de zirconium après irradiation aux ions  $\text{Ar}^{6+}$  de 15 MeV sous vide secondaire ( $P_{\text{vide}} < 1,310^{-4} \text{ Pa}$ ) à JANNuS - Epiméthée ( $\phi \approx 5,6 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^{6+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{6+} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) (d). On notera l'évolution d'aspect entre 4 et 15 MeV ainsi que la présence de micro-cratères superficiels d'allure très différente après irradiation à l'argon de 4 MeV et de 15 MeV respectivement.

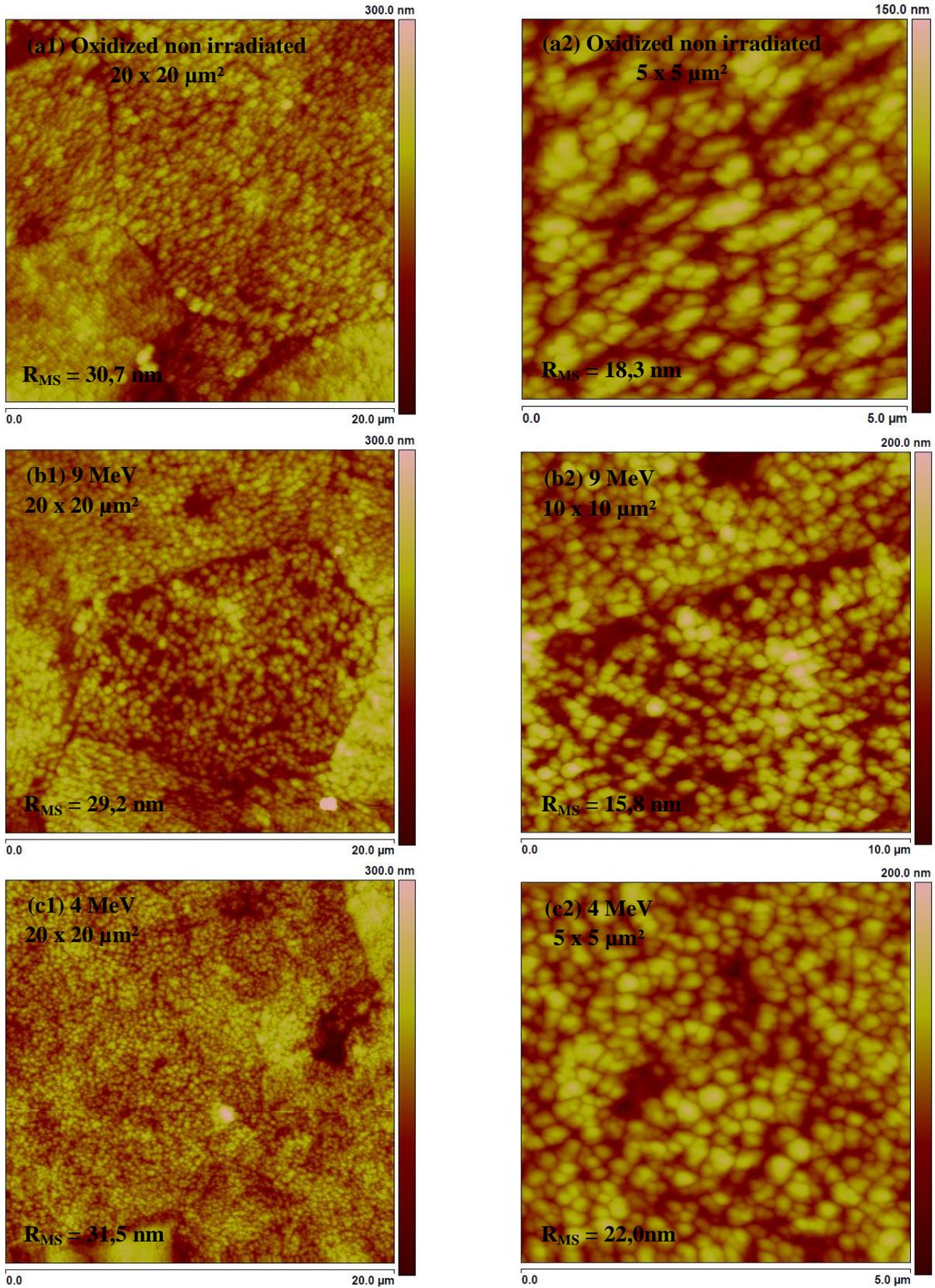


Figure VI.12 – Mêmes commentaires que pour la [Figure VI.11](#) mais à échelles plus faibles mettant en relief l'état d'oxydation des différentes surfaces de zirconium étudiées. Les cratères ne sont pas visibles à ces échelles.

#### VI.4.2.a - Oxydation - irradiation du zirconium poli sous faisceau d'ions $Ar^{2+}$ de 4 MeV à l'IPNL

La Figure VI.13a ci-dessous est représentative de l'état de surface obtenu à l'échelle de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Différentes formes de cratères sont visibles, non seulement circulaire comme sur le titane mais aussi triangulaire, rectangulaire, etc. Ce n'est qu'une apparence.

En effet, à l'échelle de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  (Figures VI.13b à 13e), on constate que ces cratères ayant des formes géométriques variées contiennent en fait de plus petits cratères eux-mêmes circulaires comme précédemment observé sur le titane. Seule la taille a augmenté de façon significative. Ces cratères sont visibles quel que soit le degré d'oxydation du grain, plus (Figures VI.13c) ou moins oxydé (Figures VI.13e). Lorsque le cratère apparaît plus large, voire deux ou trois fois plus large qu'en moyenne, il s'agit en fait de deux cratères qui ont plus ou moins coalescé (Figures VI.13d).

On observe aussi des joints très attaqués et une succession de cratères aux joints. Les cratères sont entourés d'un petit halo, parfois à peine visible, jamais observé sur le titane.

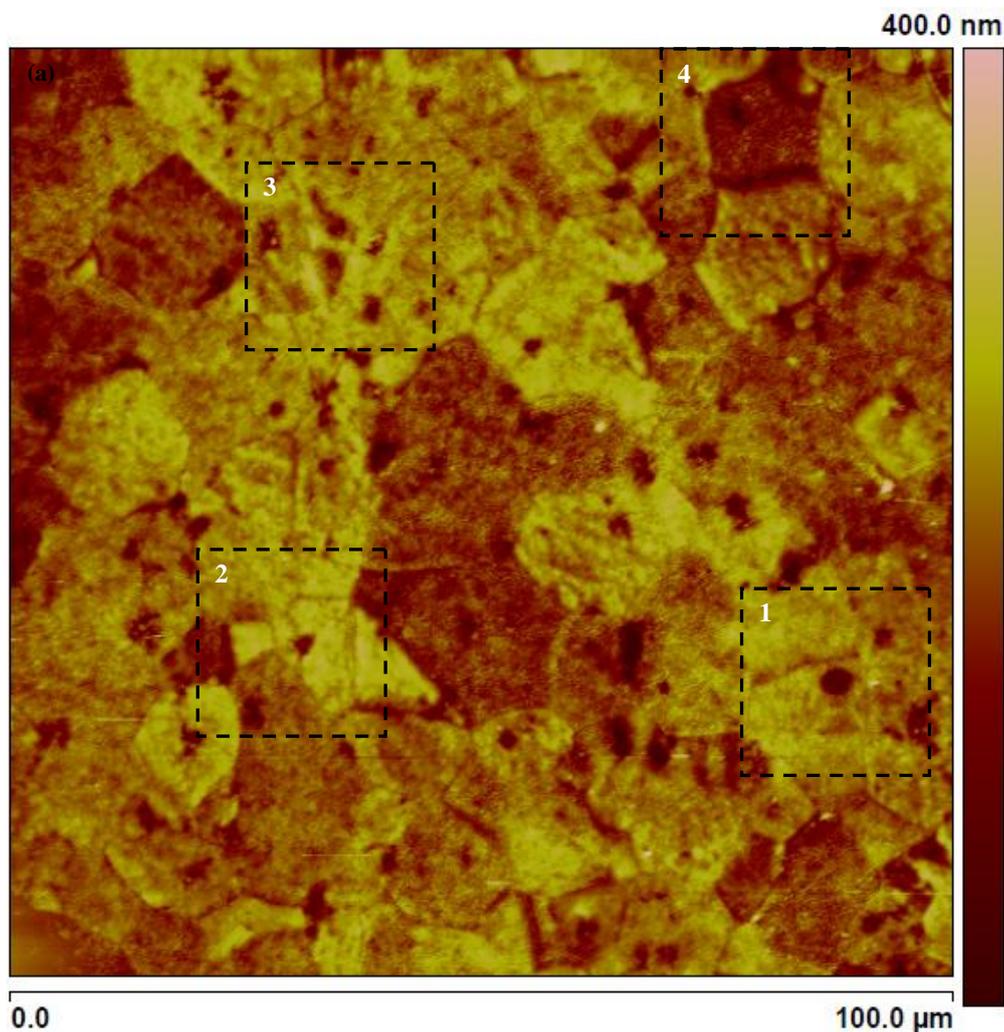


Figure VI.13 – (a) Etat de surface d'un échantillon type de zirconium oxydé - irradié aux ions  $Ar^{2+}$  de 4 MeV pendant 3 heures à  $500^\circ\text{C}$  sous  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa d'air sec. Les zones notées 1 à 4 sont agrandies ci-dessous.

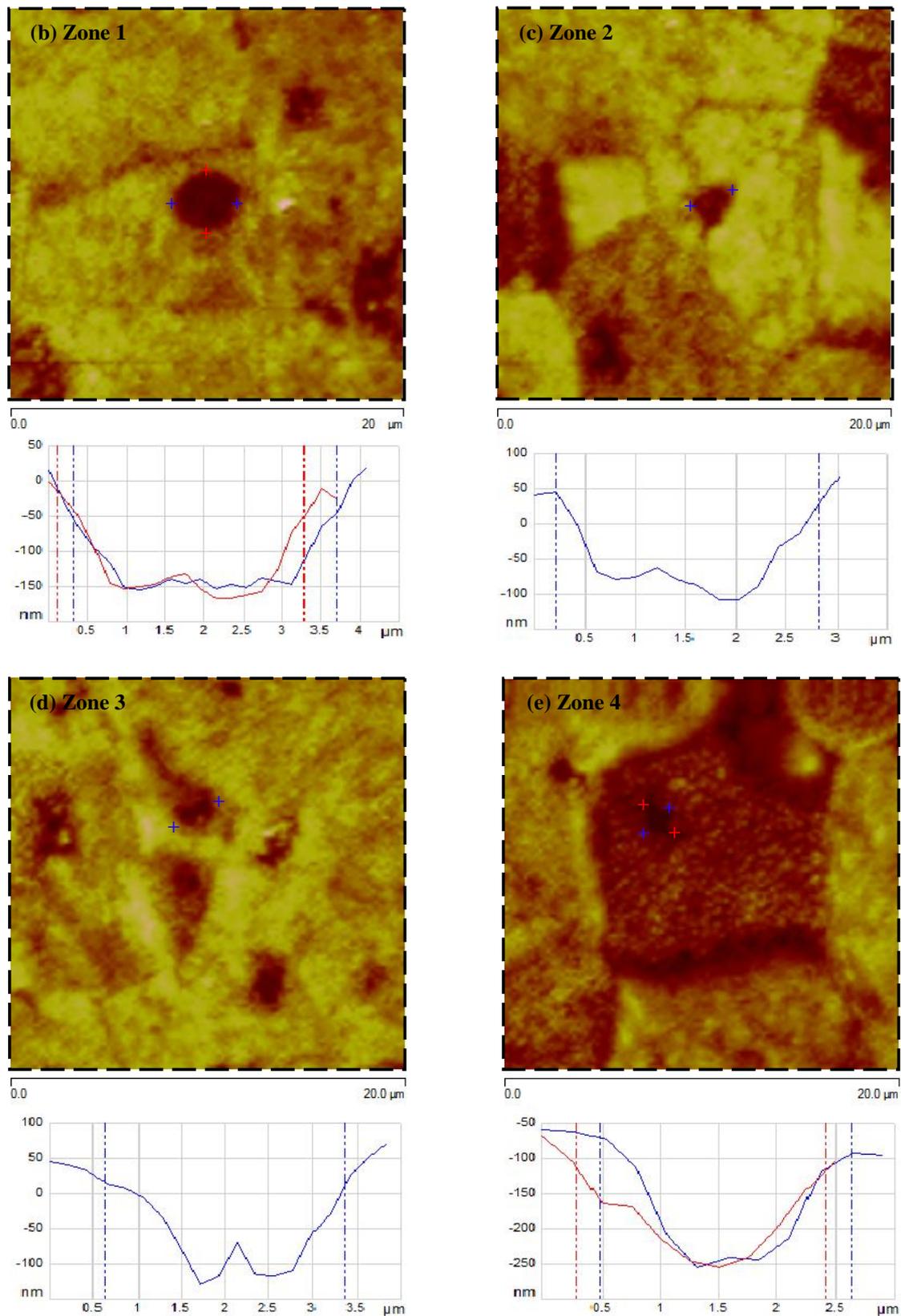


Figure VI.13 (suite) – Zones agrandies de la [Figure VI.13.a](#) montrant l'état de surface d'un échantillon type de zirconium oxydé - irradié (IPNL) aux ions  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV pendant 3 heures à 500°C sous  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa d'air sec : (b) cratère 'circulaire' et profil correspondant; (c) cratère 'triangulaire' et profil correspondant; (d) cratères triangulaire et rectangulaire et profil révélant l'existence de deux petits cratères qui coalescent; (e) autre cratère visible dans un grain sous le niveau moyen de la surface.

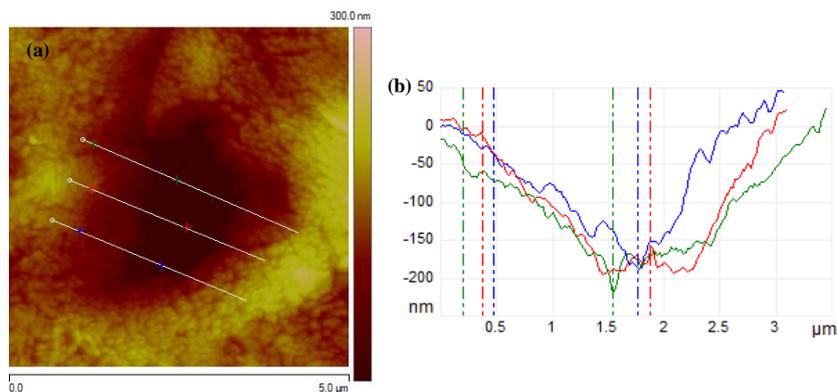


Figure VI.14 – (a) Image AFM à l'échelle  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  d'un micro-cratère type sur l'échantillon de zirconium oxydé - irradié sous flux d' $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV. Les croix indiquent les positions des maxima correspondant aux bords et des minima correspondant au creux de ce cratère; (b) tracés des profils en coupe correspondants. Le fond du cratère apparaît rugueux et très oxydé. Sa profondeur  $h = 150 \text{ nm}$ , son diamètre  $d = 3 \mu\text{m}$  (en moyenne).

La Figure VI.14 montre une image à l'échelle de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  d'un micro-cratère type, de  $3 \mu\text{m}$  de diamètre et de  $150 \text{ nm}$  de profondeur, observé sur le zirconium oxydé - irradié à l'argon de 4 MeV dans les mêmes conditions que précédemment ( $500^\circ\text{C}$ , 3 heures,  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  d'air sec,  $\phi \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^{2+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{2+} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) afin de prouver que les cratères formés en surface du zirconium diffèrent à la fois par leur forme (non circulaire) et par leur taille (5 à 10 fois plus grande) de ceux observés sur le titane dans les mêmes conditions expérimentales. On remarque aussi que ce cratère s'est formé dans une couche d'oxyde superficielle épaisse, et que le fond est aussi très attaqué/oxydé comme en témoignent les trois profils reportés à droite de l'image (Figure VI.14b). Il est ici difficile de dire si le cratère atteint ou non le zirconium substrat, si l'on se réfère à l'épaisseur d'oxyde de zirconium moyenne mesurée par NBS ( $516 \pm 20 \text{ nm}$ , cf. Tableau V.I du Chapitre V).

#### VI.4.2.b - Oxydation - irradiation du zirconium poli sous faisceau d'ions $\text{Ar}^{3+}$ de 9 MeV à l'IPNL

Comme le montre la Figure VI.15, les seuls très rares cratères présents après oxydation-irradiation à 9 MeV sont observés aux joints de grains, dont seul un petit nombre sont attaqués dans les conditions de l'expérience. Deux zones de la Figure VI.15 ont été agrandies pour faciliter l'observation.

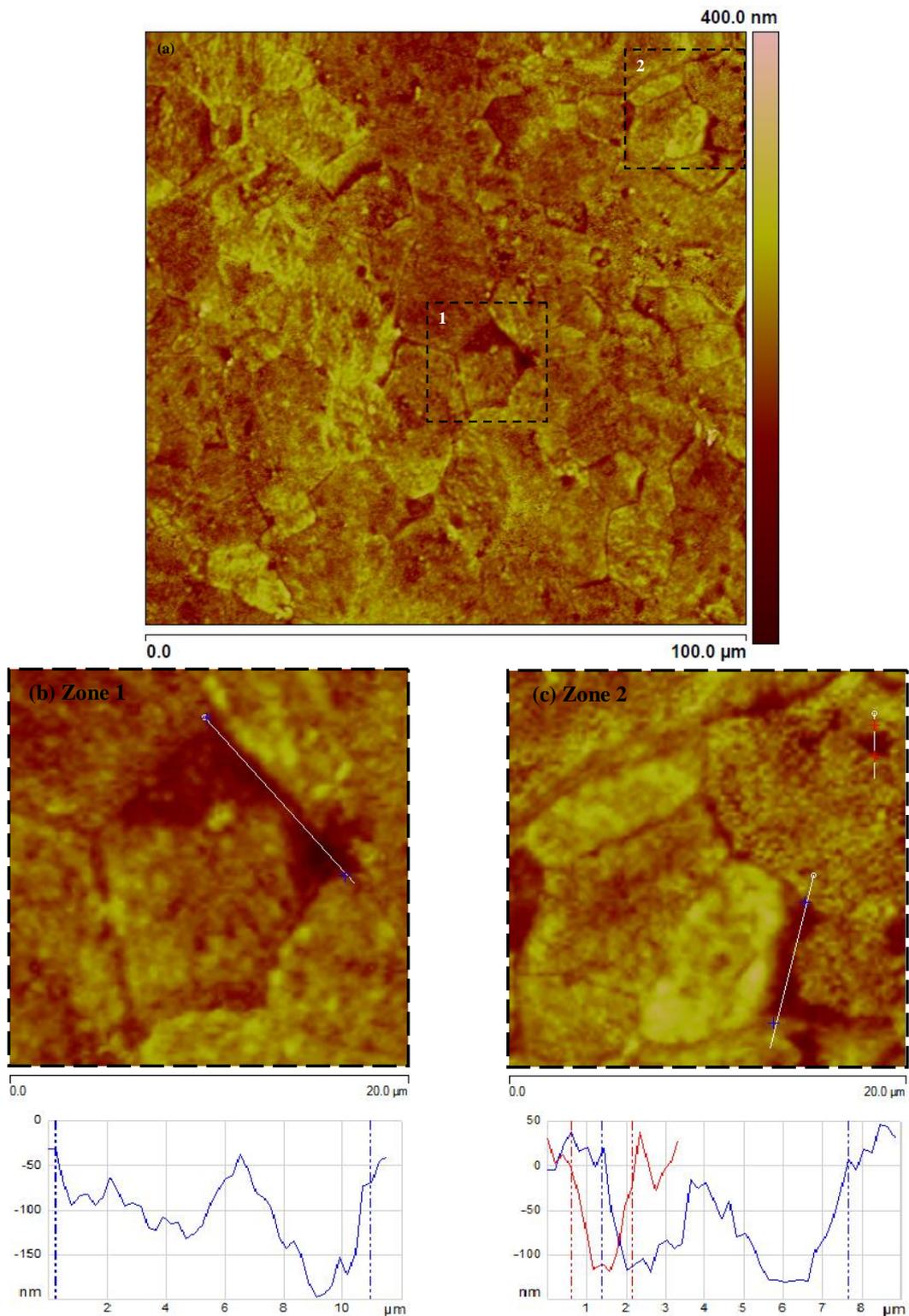


Figure VI.15 – (a) Etat de surface d'un échantillon type de zirconium oxydé - irradié à l'argon  $\text{Ar}^{3+}$  de 9 MeV pendant 3 heures à 500°C sous  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa d'air sec. Les zones notées 1 à 2 sont agrandies ci-dessous. Zones agrandies de l'image (a) montrant l'état de surface d'un échantillon type de zirconium oxydé - irradié (IPNL) à l'argon  $\text{Ar}^{3+}$  de 9 MeV pendant 3 heures à 500°C sous  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa d'air sec; (b) joints de grain attaqués sous irradiation et présence d'un cratère au point d'intersection des joints; (c) succession de cratères aux joints. Le grain sur l'image (b) a pour diamètre moyen estimé de l'ordre de 10 à 12 μm. Sur ces deux images, les cratères ont un diamètre moyen de l'ordre de 1,6 μm (3,5 μm si l'on compte leur halo) et une profondeur de l'ordre de 130 à 140 nm.

#### VI.4.2.c - Irradiation du zirconium poli sous faisceau d'ions $Ar^{6+}$ de 15 MeV à JANNuS - Epiméthée

L'état de surface de cet échantillon de zirconium observé par AFM *post*-irradiation est présenté sur les [Figures VI.11.d](#), [VI.16](#) et [VI.17](#). On notera que cet échantillon de zirconium a été irradié à JANNuS - Epiméthée en même temps que l'échantillon de titane analysé au paragraphe [VI.3.3.b](#). Les points suivants méritent d'être soulignés :

L'aspect de la surface est modifié de façon spectaculaire lorsque l'on passe d'une irradiation aux ions  $Ar^{3+}$  de 9 MeV sous  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa d'air sec, à une irradiation aux ions  $Ar^{6+}$  de 15 MeV sous pression d'air résiduelle inférieure à  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa.

La surface de zirconium apparaît ici à la fois fortement endommagé mais de manière très homogène sur toute la surface ([Figures VI.16a1](#) et [VI.16a2](#)). Sur chaque image sont clairement observables de petits et de gros micro-cratères bien circulaires, tous entourés d'un halo rougeâtre plus ou moins étendu ([Figures VI.16b1](#) et [VI.16b2](#)). Ces micro-cratères formés à la surface du zirconium sont plus coniques que cylindriques comme on l'a vu pour le titane.

Cette cratérisation, très particulière, n'a jamais été observée jusqu'à maintenant au cours de ce travail, ni sur le zirconium aux énergies d'argon plus faibles, ni sur le titane non seulement aux énergies plus faibles mais aussi à cette même énergie de 15 MeV.

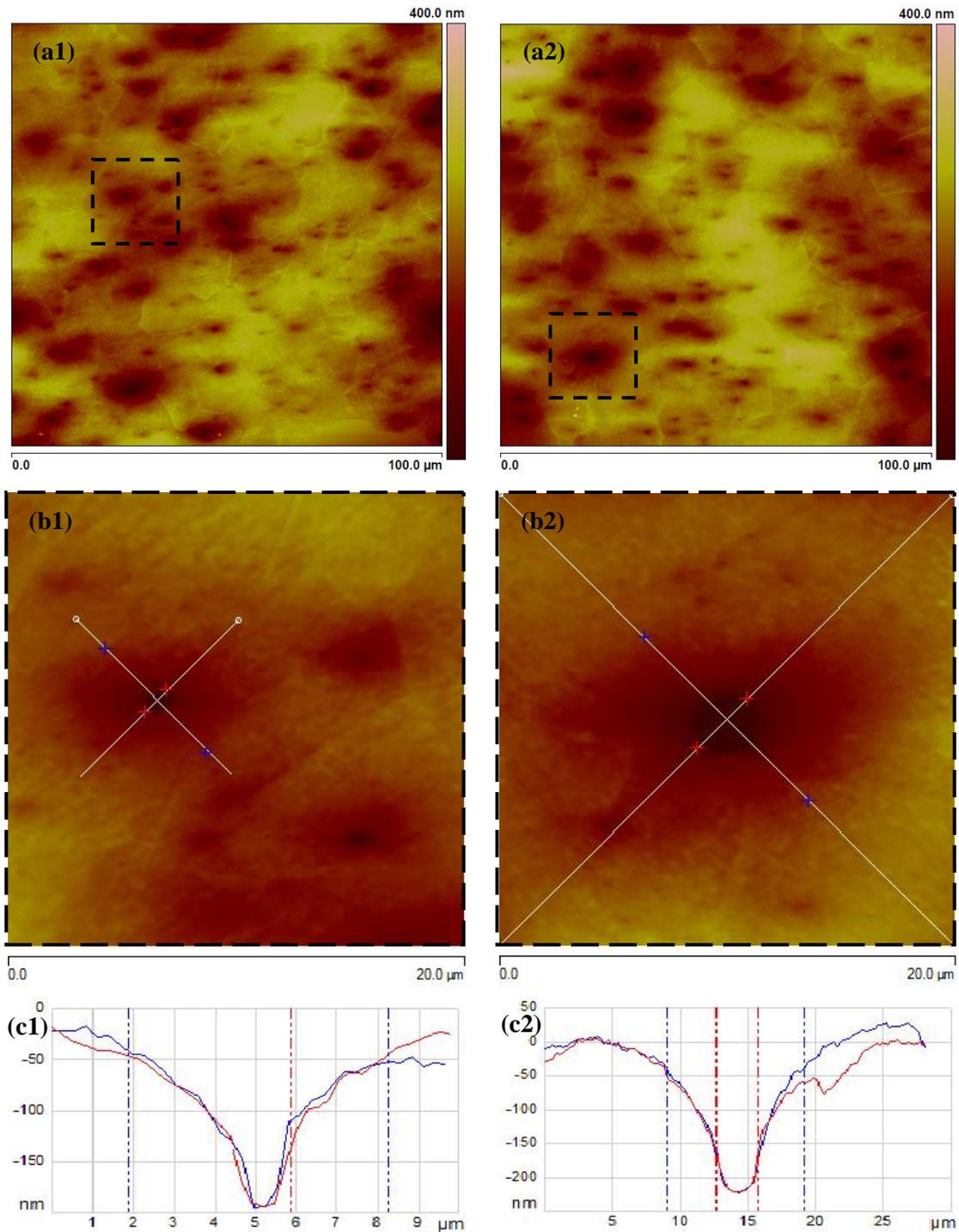


Figure VI.16 – Etat de surface à l'échelle 100 x 100  $\mu\text{m}^2$  obtenu par AFM pour un échantillon de zirconium poli après irradiation aux ions  $\text{Ar}^{6+}$  de 15 MeV sous vide secondaire ( $P_{\text{vide}} < 1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa) à JANNuS - Epiméthée ( $\phi \approx 5,6 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^{6+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\Phi \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{6+} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Deux régions différentes de la surface sont enregistrées (a1 et a2) pour montrer l'homogénéité de surface et la reproductibilité de la mesure. Zones agrandies à l'échelle de 20 x 20  $\mu\text{m}^2$  montrant chacune un micro-cratère représentatif de l'une des deux populations : petits (b1) et gros (b2). Les croix rouges indiquent le cratère central et les croix bleues le cratère entouré de son halo. Les profils correspondants sont également présentés. Les dimensions sont les suivantes : 'Petit' micro-cratère (c1) : 1,4  $\mu\text{m}$  de diamètre (ou 6,4  $\mu\text{m}$  si l'on tient compte du halo) et 143 nm de profondeur; 'Gros' micro-cratère (c2) : 3,0  $\mu\text{m}$  de diamètre (ou 10,2  $\mu\text{m}$  si l'on tient compte du halo) et 245 nm de profondeur.

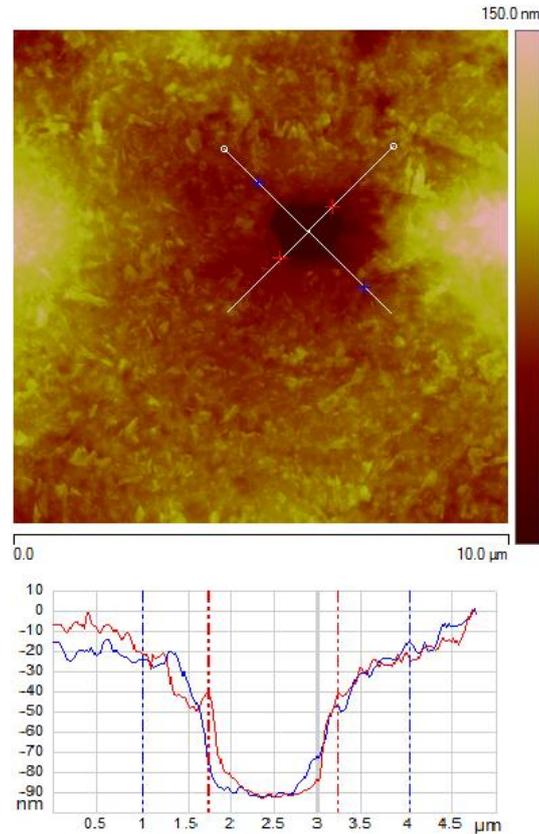


Figure VI.17 – (a) Image AFM à l'échelle  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  d'un micro-cratère formé sur zirconium poli irradié sous flux d' $\text{Ar}^{6+}$  de 15 MeV sous vide secondaire à  $500^\circ\text{C}$  (JANNuS - Epiméthée). Les croix indiquent les positions des bords du cratère ; (b) tracés des profils en coupe correspondants. Le fond du cratère apparaît plutôt lisse, comme attendu en milieu moins oxydant ( $< 1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa d'air résiduel). Sa profondeur : 90 nm ; son diamètre : 2  $\mu\text{m}$  (en moyenne).

Nous ne disposons très certainement pas de suffisamment de données sur le zirconium, soit oxydé - irradié à l'IPNL soit irradié sous vide à JANNuS - Epiméthée. Cependant si l'on tient compte de l'ensemble des données expérimentales accumulées à la fois sur titane et sur zirconium irradiés à l'argon, l'hypothèse d'un mécanisme de formation de cratères différent dans ce cas pour le zirconium irradié aux ions d'argon de 15 MeV s'impose.

## VI.5 - Cratérisation du titane et du zirconium sous irradiation à l'argon

Il s'agit dans un premier temps de présenter un tableau comparatif des principales caractéristiques des cratères qui se forment en surface du titane et du zirconium en conditions d'irradiation identiques en fonction des conditions environnementales. On se reportera au paragraphe VI.3 pour une analyse détaillée de l'état de surface du titane irradié, et au paragraphe VI.3.4 pour un bilan concernant la sensibilité à la cratérisation du titane. Concernant le zirconium pour lequel le nombre d'expériences réalisé est plus limité, les résultats attendus ainsi que les principales observations sont notés au paragraphe VI.4, puis détaillés dans les paragraphes suivants. Dans un deuxième temps et très brièvement, nous comparerons nos résultats relatifs à la cratérisation du titane et du zirconium oxydés à ceux relatifs à la cratérisation du dioxyde d'hafnium <sup>[Uso09]</sup>, récemment publiés dans la littérature, et évoquerons les quelques rares autres études disponibles.

Le [Tableau VI.6](#) récapitulatif de l'ensemble des expériences d'oxydation - irradiation à l'IPNL et d'irradiation à JANNuS - Epiméthée réalisées à la fois sur le titane et sur le zirconium est présenté sur la page suivante. Lorsque des échantillons sont pré-oxydés, ce qui a été le cas pour le titane seulement, les conditions de pré-oxydation sont notées. Comme on le constate sur ce tableau, les états de charge de l'argon, les énergies de faisceau ainsi que la pression d'air résiduelle dans la chambre d'irradiation sont notées. La sensibilité à la cratérisation est symbolisée par un cercle dont la taille fait référence à celle des cratères, et la couleur à leur densité superficielle, noire s'ils sont considérés comme nombreux ou gris s'ils sont plus rares. Il s'agit d'une vision globale et qualitative des résultats. Ceux-ci sont cohérents.

Ainsi, si l'on se fie au [Tableau VI.6](#), on peut supposer que si l'on avait pu irradier aux ions d'argon de 9 MeV à JANNuS sous vide secondaire un échantillon de titane pré-oxydé à l'IPNL comme indiqué, sous  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa d'air sec pendant 3 heures à 500°C, on aurait fait figurer un cercle gris clair dans la case correspondante, plus clair que celui visible sur la même ligne du tableau mais à la colonne précédente, en accord avec deux des résultats essentiels du [§ VI.3](#), à savoir :

- que la sensibilité à la cratérisation est maximale au voisinage de 4 MeV et décroît aux énergies d'ions d'argon projectile plus élevées;
- et que la sensibilité à la cratérisation décroît lorsque la réactivité de surface diminue, ce qui est évidemment le cas d'une surface pré-oxydée.

En ce qui concerne le titane, le [Tableau VI.6](#) montre aussi à quel point les données manquent entre 4 et 9 MeV en conditions d'oxydation - irradiation, même si l'on s'attend à ce que des cratères se forment à la surface du titane à ces valeurs d'énergie d'argon intermédiaires, et même si l'on s'attend à ce que les caractéristiques des cratères, du point de vue densité superficielle et taille, ne diffèrent pas trop de celles observées entre 4 et 9 MeV (voir [Tableau VI.1](#) et [Figure VI.3](#) par exemple).

En revanche, l'absence de cratères en surface du titane irradié aux ions d'argon de 15 MeV sous vide secondaire oxydant ( $< 1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa air sec) suggère très fortement de réaliser une ou deux expériences d'irradiation à énergie d'argon intermédiaire à JANNuS - Epiméthée afin de déterminer à quelle énergie d'argon (seuil) la cratérisation disparaît, et aussi de vérifier si cette valeur d'énergie seuil serait sensible au caractère plus ou moins oxydant de l'environnement gazeux, et à la température.

Si l'on compare maintenant la sensibilité à la cratérisation du zirconium à celle du titane, et indépendamment du nombre d'expériences effectuées, ce qui frappe en premier lieu c'est la différence d'échelle d'observation, de taille et de densité superficielle de cratères, ce résultat restant valable pour les trois expériences réalisées ainsi que le montre le [Tableau VI.6](#) suivant. Ce qui frappe en second lieu, c'est la présence de cratères à la surface du zirconium irradié aux ions d'argon de 15 MeV. De notre point de vue, ce résultat n'est pas lié au caractère plus ou moins oxydant de l'environnement gazeux, ce qui signifie que s'il avait été techniquement possible d'irradier un échantillon de zirconium, poli de même, aux ions d'argon de 15 MeV en utilisant la cellule environnementale de l'IPNL, nous pensons aujourd'hui que nous aurions aussi observé des cratères micrométriques circulaires en surface. Ce point reste à prouver, surtout si l'on tient compte du fait que le zirconium s'oxyde plus que le titane dans les conditions de l'étude.

Ce [Tableau VI.6](#) des résultats qualitatifs est complété par le [Tableau VI.7](#) dans lequel on retrouve des données plus quantitatives concernant l'état de surface oxydé et la cratérisation du titane et du zirconium irradiés en milieu oxydant (à l'IPNL) ou sous vide secondaire (à JANNuS - Epiméthée). En ce qui concerne l'étude détaillée des différents états de surface en fonction des conditions environnementales et d'irradiation, on reviendra aux paragraphes correspondants concernés.

	État de surface initial	Pré-oxydation	Conditions d'irradiation : (E/P)				
			E: Energie d'irradiation - P: pression dans la chambre d'irradiation				
<b>Titane</b>	Poli miroir très lisse à l'œil nu	-	-	-	Ar <sup>2+</sup> 4 MeV 5 10 <sup>-3</sup> Pa - 250°C ●	-	-
		-	Ar <sup>+</sup> 2 MeV 5 10 <sup>-3</sup> Pa ●	Ar <sup>2+</sup> 3 MeV 5 10 <sup>-3</sup> Pa ●	Ar <sup>2+</sup> 4 MeV 5 10 <sup>-3</sup> Pa ●	Ar <sup>3+</sup> 9 MeV 5 10 <sup>-3</sup> Pa ●	-
		-	-	-	-	Ar <sup>3+</sup> 9 MeV <7,7 10 <sup>-5</sup> Pa ●	Ar <sup>6+</sup> 15 MeV <1,3 10 <sup>-4</sup> Pa ●
		5 10 <sup>-3</sup> Pa air sec 500°C - 3h	-	-	Ar <sup>2+</sup> 4 MeV 2,1 10 <sup>-5</sup> Pa ●	-	-
		mélange Ar-10%H <sub>2</sub> (1,5 ml/min) saturé en eau 410°C - 20 min	-	-	-	Ar <sup>3+</sup> 9 MeV <7,7 10 <sup>-5</sup> Pa -	-
		mélange Ar-10%H <sub>2</sub> (1,5 ml/min) saturé en eau 410°C - 3 h	-	-	-	Ar <sup>3+</sup> 9 MeV <5,7 10 <sup>-5</sup> Pa -	-
		mélange Ar-10%H <sub>2</sub> (1,5 ml/min) saturé en eau 410°C - 6 h	-	-	-	Ar <sup>3+</sup> 9 MeV <5,7 10 <sup>-5</sup> Pa -	-
<b>Zirconium</b>	Poli miroir moins lisse à l'œil nu	-	-	-	Ar <sup>2+</sup> 4 MeV 5 10 <sup>-3</sup> Pa ●	Ar <sup>3+</sup> 9 MeV 5 10 <sup>-3</sup> Pa ●	-
		-	-	-	-	-	Ar <sup>6+</sup> 15 MeV <1,3 10 <sup>-4</sup> Pa ●

Tableau IV.6 – Récapitulatif de la sensibilité à la cratérisation du titane et du zirconium en fonction des conditions expérimentales d'oxydation et d'irradiation. La présence de cratères est indiquée par des ronds dont la taille et la couleur font référence à la taille et à la densité superficielle de cratères :

- densité de cratères plus élevée si ronds pleins noirs (●) et non gris (◐), nulle sinon;

- taille des cratères très grossièrement symbolisée par le diamètre des ronds : ● : 200 ≤ d ≤ 400 nm; ◐ : 2 ≤ d ≤ 5 μm; ● : 3 ≤ d ≤ 15 μm.

	Ar/Ti	Ar/Zr
<b>Etat de surface initial</b>	Poli miroir : surface lisse à l'œil nu $R_{MS} = 1$ nm (oxyde natif) $R_{MS} = 2,3$ nm (pré-oxydé IPNL)	Poli 'miroir': surface moins lisse à l'œil nu $R_{MS} = 5,6$ nm (oxyde natif) $R_{MS} = 56,3 \pm 8,7$ nm (pré-oxydé IPNL)
<b>Etat de surface post-irradiation en milieu oxydant – <math>E_{Ar} : 9 \rightarrow 2(4)</math> MeV</b>		
<b>Aspect</b>	9 - 4 MeV : lisse & peu granuleux ↓ 3 MeV : poreux ↓ 2 MeV : gaufré, poreux, rugueux	9 et 4 MeV : Granuleux & rugueux
<b>Rugosité <math>R_{MS}</math></b>	Faible : 2 nm (9 MeV) ↗ 20,2 nm (2 MeV)	Elevée : 35,4 (9 MeV) ↗ 44,7 nm (4 MeV)
<b>Grains du substrat</b>	Gros grains (40 - 100 $\mu$ m)	Plus petits grains (5 - 20 $\mu$ m)
	Jointes de grains non attaqués (ou non visible) par irradiation sous 5 $10^{-3}$ Pa air sec	Jointes de grains attaqués (cratères aux jointes) par irradiation sous 5 $10^{-3}$ Pa air sec
<b>Oxyde superficiel</b>		
<b>Structuration</b>	9 - 4 MeV : Grains individuels ↓ 3 MeV : début de l'agglomération des grains ↓ 2 MeV : grains agglomérés en îlots	9 - 4 MeV : Grains individuels
<b>Densité superficielle</b>	$\leq 2000/\mu\text{m}^2$ (4 MeV)	$\leq 30/\mu\text{m}^2$
<b>Diamètre</b>	30 - 60 nm (sauf pour 2 MeV, > 60 nm)	150 - 300 nm
<b>Cratères - 9 <math>\rightarrow</math> 2(4) MeV</b>		
	<b>Nanométriques</b>	<b>Micrométriques</b>
<b>Existence</b>	Oui, de 9 - 2 MeV	Oui à 4 MeV
<b>Densité locale</b>	50 - 300 pour 10 x 10 $\mu\text{m}^2$ sauf à 3 MeV (> 1000)	Peu nombreux $\leq 50$ pour 100 x 100 $\mu\text{m}^2$
<b>Diamètre</b>	150 - 550 nm 9, 4, 3 MeV : ~ 200 nm	1 - 6 $\mu$ m
<b>Profondeur</b>	Faible : 90 nm (2 MeV) ↘ 13 nm (9 MeV)	Elevée : 150 - 300 nm (4 MeV)
<b>Cratères superficiels à 9, 15 MeV post irradiation sous vide secondaire</b>		
<b>Existence</b>	Oui à 9 MeV <b>Non à 15 MeV</b>	Pas d'essai à 9 MeV Oui à 15 MeV
<b>Caractéristiques</b>	Densité, diamètre et profondeur tous plus faibles que pour irradiation en milieu oxydant	Présence d'un halo entourant le cratère : Diamètre global : 6 - 15 $\mu$ m Profondeur : 144 - 224 nm

Tableau VI.7 – Tableau récapitulatif des résultats d'analyse AFM réalisées sur échantillons de titane et zirconium irradiés en milieu oxydant à l'IPNL et sous vide secondaire à JANNuS - Epiméthée. Les résultats obtenus sur échantillons de titane pré-oxydés ne sont pas mentionnés ici (cf. § VI.3). Seuls les ordres de grandeur sont ici mentionnés; on se reportera aux paragraphes précédents pour les caractéristiques exactes mesurées (cratères et grains d'oxyde).

Au moment de terminer ce chapitre, il nous semble intéressant de comparer les cratères qui se forment en conditions d'oxydation - irradiation à la surface du titane et du zirconium que nous venons d'étudier au cours de ce chapitre à ceux récemment observés sur oxyde d'hafnium (Figure VI.18). On pourra noter que le titane, le zirconium et l'hafnium sont trois métaux appartenant à la même colonne IVB du tableau périodique des éléments.

On pourra noter aussi que la taille des cratères augmente *grosso modo* d'un ordre de grandeur lorsqu'on passe du titane oxydé irradié aux ions  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV au zirconium oxydé irradié aux ions  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV, puis à l'oxyde d'hafnium irradié aux ions  $\text{Au}^{3+}$  de 10 MeV.

Dans ce dernier cas, des cratères ont été observés, de manière qualifiée d'inattendue par Usov *et al.* [Uso09] à Los Alamos, lorsqu'un système tri-couches,  $\text{HfO}_2$  (71 nm)/ $\text{MgO}$  (869 nm)/ $\text{HfO}_2$  (59 nm) déposé sur Si(111), a été irradié sous vide ( $1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa,  $T < 100^\circ\text{C}$ ) sous flux d'ions  $\text{Au}^{3+}$  de 10 MeV à une dose de  $2 \cdot 10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  [Uso09]. Nous sommes conscients du fait qu'il existe une différence de taille entre ce résultat de cratérisation et ceux présentés au cours de ce chapitre dès lors que nous avons étudié la cratérisation de deux métaux, le titane et le zirconium, alors qu'Usov *et al.* ont observé celle d'un dépôt d'oxyde. A notre connaissance, il s'agit cependant de la seule étude de la littérature qui montre, entre autres, un tel effet d'endommagement superficiel induit par irradiation ionique dans le domaine de quelques MeV. Comme indiqué au Chapitre I du présent manuscrit, la cratérisation sous faisceau d'ions a été paradoxalement à la fois très étudiée et très peu dans la littérature, sur un petit nombre de systèmes, et notamment l'or, sous faisceau d'ions d'énergie comprise entre la dizaine et la centaine de keV, voire quelques centaines de keV<sup>51</sup>. Mais jusqu'à maintenant, à notre connaissance, l'effet de cratérisation observé ici sur le titane et le zirconium oxydés, et éventuellement sur  $\text{HfO}_2$ , en supposant que le processus de formation soit le même ou du moins apparenté, n'avait pas été rapporté. Des pistes d'interprétation ont été évoquées au cours de ce chapitre. Nous y reviendrons dans les conclusions générales et perspectives de ce travail.

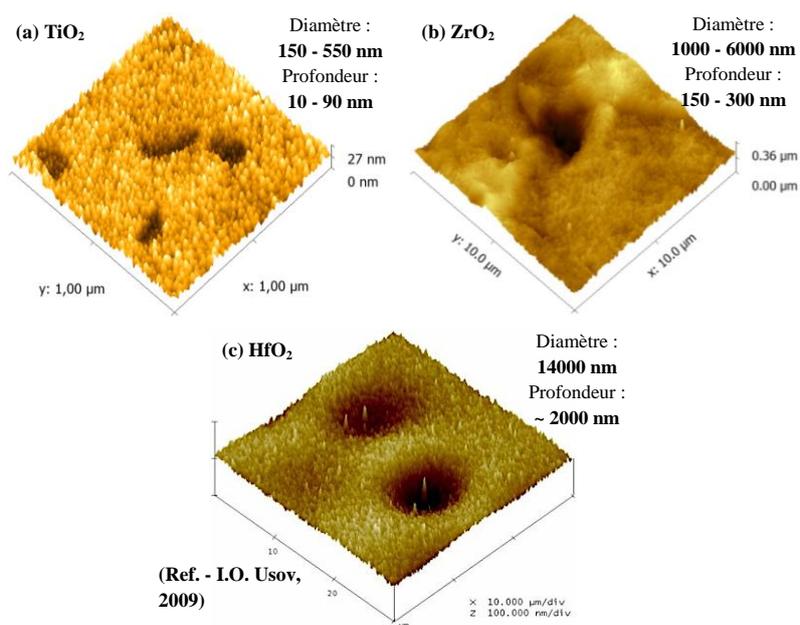


Figure VI.18 – Images AFM comparant les cratères qui se forment à la surface du titane et du zirconium irradiés à l'IPNL sous flux d'ions  $\text{Ar}^{2+}$  de 4 MeV ( $\Phi \sim 5 \cdot 10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ ) en milieu faiblement oxydant ( $5 \cdot 10^{-3}$  Pa) à ceux qui se forment en surface d'un dépôt d'oxyde  $\text{HfO}_2$  irradié à Los Alamos sous flux d'ions  $\text{Au}^{3+}$  de 10 MeV ( $\Phi = 5,1 \cdot 10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ ) sous vide secondaire ( $1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa) [Uso09].

<sup>51</sup> Ainsi après irradiation à  $\text{Au}^{2+}$  de 1,5 MeV (jusqu'à une dose de  $5 \cdot 10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ ) une certaine forme de cratérisation a-t-elle été observée par Satyam *et al.* sur un dépôt (poreux) de 2 nm d'or sous forme de nanoparticules sur Si(100) [Sat03]. Ces auteurs ont en effet observé des cratères de 52 à 60 nm de diamètre et de 0,45 à 2 nm de profondeur sur les îlots d'or et non sur le substrat de silicium.



## Conclusions générales et Perspectives

Le sujet de ce mémoire était l'oxydation thermique du titane et du zirconium sous irradiation aux ions d'argon dans le domaine du MeV. Nous avons réalisé des expériences :

- d'oxydation - irradiation du titane poli miroir et du zirconium poli sous air sec raréfié ( $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  Pa) à 500°C (et 250°C) auprès de l'accélérateur Van de Graaff de 4 MV de l'IPNL, sous flux d'ions d'argon ( $\approx 3 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) jusqu'à une dose de l'ordre de  $5 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2}$ , en faisant varier l'énergie des ions entre 1 et 9 MeV;
- d'irradiation du titane et du zirconium à l'état passif ou pré-oxydé à 500°C (sous vide  $< 1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa) auprès de l'accélérateur Pelletron de 3 MV (baptisé Epiméthée) de la plateforme JANNuS-Saclay, sous flux et doses d'ions d'argon comparables, à l'énergie de 4, 9 et 15 MeV.

Nous avons ainsi montré que l'irradiation aux ions d'argon d'énergie comprise entre 1 et 15 MeV cause des dommages en surface du titane et du zirconium, qui prennent la forme d'une oxydation accélérée et/ou d'une cratérisation dont les effets évoluent en fonction de l'énergie du projectile et de l'atmosphère de recuit (Figure C1). A ce jour, nous n'avons pas connaissance de résultats comparables dans la littérature accessible, si l'on excepte les résultats de cratérisation de  $\text{HfO}_2$  considérés eux-mêmes comme surprenants par les auteurs<sup>52</sup>! L'essentiel de notre travail a donc porté sur l'analyse de l'état de surface des échantillons en associant XPS (Chapitre III), Ellipsométrie Spectroscopique (Chapitre IV), NBS (Chapitre V) et AFM (Chapitre VI). Nous sommes conscients du fait que l'analyse des dommages d'irradiation proprement dite n'a quasiment pas été abordée. Ceci se justifie si l'on pense au caractère inattendu des résultats obtenus, qui nous ont conduit à les vérifier en multipliant à la fois les expériences et les méthodes d'analyse.

Nous nous sommes d'abord intéressés à la nature et à la composition chimique des oxydes de titane formés sous flux d'ions d'argon de 2, 4 et 9 MeV, étudiées par XPS couplé au décapage ionique, par comparaison avec un dépôt mince de  $\text{TiO}_2$  sur wafer de silicium. Nous avons ainsi montré au Chapitre III que :

- l'irradiation dans ces conditions d'air sec conduit à la formation d'oxydes minces, dont l'épaisseur croît de  $11 \pm 2$  à  $30 \pm 5$  nm lorsque l'énergie décroît de 9 à 2 MeV;
- l'irradiation a un effet réducteur sur les oxydes formés à 2, 4 et 9 MeV, et plus particulièrement à 4 et 9 MeV;
- les cinq états de charge,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^+$  et  $\text{Ti}^0$  sont détectés avant même le début du décapage ionique sur les échantillons oxydés-irradiés aux ions d'argon de 4 et 9 MeV;
- l'effet de l'irradiation ne se réduit pas à un effet de pulvérisation additionnel.

Nous avons alors fait choix de l'Ellipsométrie Spectroscopique (SE) afin d'éviter les problèmes de réduction des états de charges lors du décapage ionique, et de déterminer plus rapidement l'épaisseur et les propriétés optiques des oxydes de titane formés sous flux. Pour chaque échantillon nous avons dû créer un modèle qui reproduisait l'évolution de l'épaisseur et de la composition chimique de l'oxyde à chaque énergie d'argon. En l'occurrence, il s'agit d'un bi-couche composé de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}$  avec gradient de concentration exponentiel pour les films d'oxyde formés à 1, 2 et 3 MeV respectivement, et d'une seule couche compacte de  $\text{TiO}_{2-x}/\text{Ti}$  (réel) pour les films formés à

---

<sup>52</sup> I.O. Usov *et al.*, **Irradiation effects in an  $\text{HfO}_2/\text{MgO}/\text{HfO}_2$  tri-layer structure induced by 10 MeV Au ions**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.267, p.1918-1923, 2009

4 et 9 MeV. Nous avons ainsi montré au [Chapitre IV](#) qu'il existe bien un effet de l'irradiation sur l'oxydation du titane, et plus précisément un pic d'oxydation entre 1 et 9 MeV dans les conditions de l'expérience ([Figure C1](#)). Tout se passe donc comme si l'irradiation aux ions d'argon augmentait, au moins dans ce domaine d'énergie, le pouvoir oxydant du milieu puisque l'épaisseur d'oxyde atteinte à 3 MeV ( $54 \pm 3$  nm) est comparable à celle obtenue pour une même durée d'oxydation sous mélange d'argon et de vapeur d'eau à température voisine<sup>53</sup>.

L'effet réducteur de l'irradiation est particulièrement mis en évidence sur les films d'oxyde formés à 4 et 9 MeV, quasiment conducteurs d'après l'étude par SE. De plus, en ce qui concerne la couche externe des oxydes de titane formés entre 1 et 3 MeV, nous avons obtenu des valeurs de 'gap' optique ( $< 3,2$  eV) généralement inférieures à celles reportées dans la littérature pour TiO<sub>2</sub> (rutil ou anatase), ce qui confirme l'effet réducteur de l'irradiation, même pour ces oxydes de stœchiométrie proche de TiO<sub>2</sub>.

Les résultats de l'analyse des échantillons de titane formés sous flux par NBS, présentés au [Chapitre V](#), sont en bon accord avec ceux précédemment obtenus par XPS et SE.

Si l'on compare les mesures de gain d'oxygène effectuées sur titane et zirconium, sous conditions d'oxydation - irradiation identiques, et présentées sur la [Figure C2](#), on peut raisonnablement faire l'hypothèse qu'il existe un effet d'énergie des ions d'argon sur l'oxydation, pour le zirconium comme pour le titane, dans le domaine du MeV.

L'étude par AFM décrite au [Chapitre VI](#) a permis de mettre en évidence la formation de cratères nanométriques dans le cas du titane et micrométriques dans le cas du zirconium dont

- la taille et la densité superficielle varient en fonction de l'énergie des ions d'argon entre 2 et 15 MeV, de la température et de l'état de surface,
- la forme ne suggère en aucun cas une attaque corrosive locale, d'origine purement chimique ou radiolytique.

D'après nos observations (à l'échelle de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  essentiellement), la sensibilité à la cratérisation du titane est maximale au voisinage de 3 - 4 MeV. Elle décroît lorsque l'énergie d'argon augmente et n'est plus visible à 15 MeV. En-deçà de 4 MeV, l'effet de cratérisation entre en compétition avec l'effet d'oxydation accélérée ([Figure C1](#)). De plus, il semble que la sensibilité à la cratérisation du titane décroît lorsque la réactivité de surface diminue, résultat mis en évidence uniquement sur le titane pour lequel nous disposons du plus grand nombre d'observations.

Pour le zirconium, en dépit d'un nombre limité d'observations à une échelle cent fois plus grande ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ), nous avons détecté un effet de cratérisation à l'énergie de 4 MeV comme pour le titane et plutôt une attaque de joints de grains à 9 MeV.

Nous n'avons réalisé qu'une seule expérience d'irradiation aux ions Ar<sup>6+</sup> de 15 MeV dont les résultats nous paraissent surprenants : alors que la surface du titane apparaît transparente au faisceau d'ions, celle du zirconium révèle de nombreux cratères micrométriques parfaitement circulaires entourés d'un large halo sombre. A priori, ce n'est pas l'absence de cratères sur le titane qui est surprenante, si l'on suppose un même mécanisme de cratérisation opérant entre 4 et 15 MeV, c'est plutôt l'apparition de cratères sur le zirconium à 15 MeV sauf s'il y a un changement de mécanisme de cratérisation, en accord avec l'évolution morphologique observée entre 4 et 15 MeV sur ce matériau.

---

<sup>53</sup>  $d_{\text{ox}} = 67 \pm 3$  nm à 481°C,  $d_{\text{ox}} = 126 \pm 5$  nm à 504°C sous mélange d'argon et de vapeur d'eau (613 Pa); d'après F.G. Fuhrman, F.C. Collins, **Kinetics of titanium oxidation in water vapor argon ambient mixtures**, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.124, p.1294-1299, 1977.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives concernant le rôle de l'état de surface d'une part et le rôle des paramètres d'irradiation d'autre part vis-à-vis de la cratérisation.

Aujourd'hui, la production de cratères en surface du titane et du zirconium est prouvée dans le domaine du MeV dans différentes conditions d'oxydation. Il serait cependant intéressant de pouvoir répondre aux nombreuses questions suivantes :

1. Cratérisation d'une surface de titane *métallique* irradiée sous ultra-vide dans le même domaine d'énergie ?
2. *Spécificité* du titane vis-à-vis de la sensibilité à la cratérisation dans ce domaine d'énergie ?
3. Cratérisation des métaux passivables (Fe, Ni, Cr...) comparée à celle des métaux oxydables (Ti, Zr, Hf...)?
4. Cratérisation d'un oxyde massif (monocristallin ou non) ou d'un oxyde mince obtenu par dépôt<sup>54</sup> ?

Aujourd'hui la production de cratères est prouvée pour les systèmes Ar/Ti et Ar/Zr, à flux ( $\approx 3 \cdot 10^{10} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et dose ( $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^{n+} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) fixés, à la température de 500°C avec quelques observations préliminaires à 250°C pour le système Ar/Ti. Il faudrait maintenant pouvoir répondre aux questions suivantes qui se posent immédiatement :

5. Effet de flux et de dose<sup>55</sup> vis-à-vis de la cratérisation ?
6. Effet de température vis-à-vis de la cratérisation, sachant que les rares observations dans le domaine du MeV disponibles dans la littérature ont été réalisées à basse température, à l'ambiante ou au plus à 100°C ?
7. Effet du dépôt d'énergie (c'est-à-dire de la nature et de l'énergie du projectile) vis-à-vis de la cratérisation du titane et du zirconium ?

Ainsi par exemple, si l'on continuait l'étude du couple Ar/Ti, il faudrait analyser en détails la gamme d'énergie comprise entre 9 et 15 MeV afin de déterminer avec précision la valeur au-delà de laquelle la cratérisation disparaît, qui signerait l'annulation d'un effet de  $S_n$ . Par ailleurs, l'utilisation d'ions énergiques plus lourds permettrait d'étudier l'effet de seuil de création de défauts par excitations électroniques ( $S_e^{\text{th}}$ )<sup>56</sup> vis-à-vis de la cratérisation.

Enfin, l'on pourrait reprendre cette étude de l'oxydation sous irradiation du titane et du zirconium en travaillant avec des feuilles minces, mais pas trop minces de façon à ne pas se priver d'un état de surface poli miroir, ce qui permettrait d'étudier la cratérisation sur les deux faces de la feuille en fonction de la position du pic de dépôt d'énergie.

---

<sup>54</sup> Sachant que dans le cas d'un dépôt de HfO<sub>2</sub>/Si(111) irradié aux ions d'Ar<sup>3+</sup> de 10 MeV aucun cratère n'est observé (d'après M.E. Hawley *et al.*, **AFM characterization of model nuclear fuel oxide multilayer structures modified by heavy ion beam irradiation**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.268, p.3269-3272, 2010).

<sup>55</sup> Une étude par RBS d'un monocristal de rutile TiO<sub>2</sub> irradié aux ions brome entre 9 et 25 MeV met en évidence la création d'un désordre sur quelques microns de profondeur pour une dose comprise entre  $10^{12}$  et  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> (d'après A. Rivera *et al.*, **On the exciton model for ion-beam damage: The example of TiO<sub>2</sub>**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.268, p.3122-3126, 2010).

<sup>56</sup>  $S_e^{\text{th}} = 6,2 \text{ keV/nm}$  dans TiO<sub>2</sub> rutile monocristallin (d'après K. Nomura *et al.*, **Structural change induced in TiO<sub>2</sub> by swift heavy ions and its application to three-dimensional lithography**, *Physical Review B*, vol.68, 064106, 2003);

$S_e^{\text{th}} \sim 10 \text{ keV/nm}$  dans le titane (d'après H. Dammak, **Changement de phase cristalline induit par irradiation aux ions lourds rapides dans un métal pur**, thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique & CEA Report R-5668, 1994).

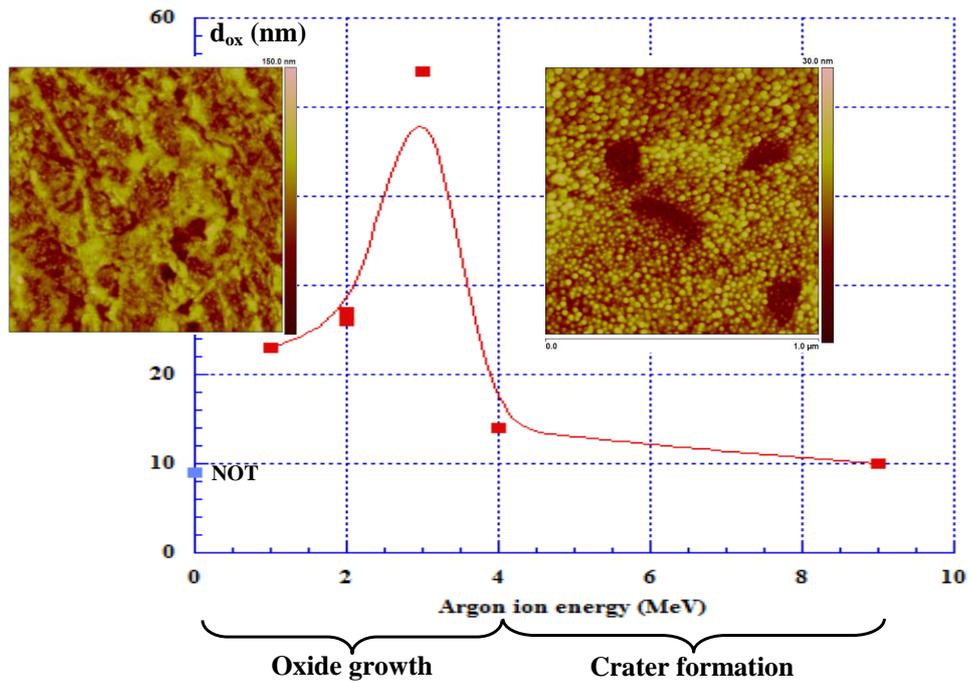


Figure C1 – Résumé de l’essentiel de nos résultats expérimentaux, obtenus pour la première fois à notre connaissance, concernant l’influence de l’irradiation aux ions d’argon dans le domaine du MeV sur l’oxydation thermique du titane (présence d’un pic d’oxydation vers 3 MeV) et sur la cratérisation superficielle du titane (et du zirconium, non montrée ici).

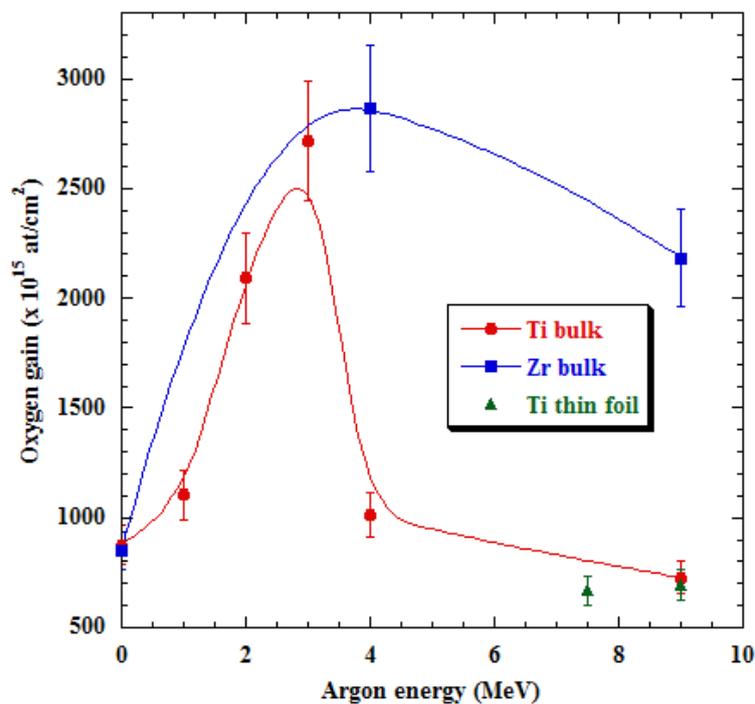


Figure C2 – Evolution du gain d’oxygène pour tous les échantillons de titane et de zirconium oxydés - irradiés en fonction de l’énergie des ions d’argon et de la nature de l’échantillon, massif ou feuille mince (2,5  $\mu\text{m}$  d’épaisseur). Par convention, les épaisseurs d’oxydes formés sur le titane et le zirconium hors irradiation sont indiquées à énergie nulle.

# Références bibliographiques

## Chapitre I

- [Ave97] R.S. Averback, M. Ghaly, **Fundamental aspects of defect production in solids**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.127-128, p.1-11, 1997
- [Bér02] N. Béererd, H. Catalette, A. Chevarier, N. Chevarier, H. Faust, N. Moncoffre, **Zirconium surface modification under fission product irradiation. Application to nuclear fuel cladding tubes**, *Surface and Coatings Technology*, vol.158-159, p.473-476, 2002
- [Bér03] N. Béererd, **Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone**, PhD thesis, Université Lyon 1, 2003
- [Bér05] N. Béererd, A. Chevarier, N. Moncoffre, H. Jaffrezic, E. Balanzat, H. Catalette, **Zirconium oxidation under high-energy heavy-ion irradiation**, *Journal of Applied Physics*, vol.97, 083528, 2005
- [Bér06] N. Béererd, N. Moncoffre, A. Chevarier, H. Jaffrezic, H. Faust, E. Balanzat, **Study of the zirconium oxidation under heavy ion irradiation**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol.249, p.513-516, 2006
- [Bet30] H. Bethe, **Zur theorie des durchgangs schneller korpuskularstrahlen durch materie**, *Annalen der Physik*, vol. 397, p.325-400, 1930
- [Bie68] J.P. Biersack, **Range of recoil atoms in isotropic stopping materials**, *Zeitschrift für Physik*, vol.211, p.495-501, 1968
- [Bie80] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, **A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets**, *Nuclear Instruments and Methods*, vol.174, p.257-269, 1980
- [Big71] M. Biget, F. Maury, P. Vajda, A. Lucasson, P. Lucasson, **Production and mutual annihilation of Frenkel pairs in low temperature irradiated zirconium**, *Radiation Effects*, vol.7, p.223-229, 1971
- [Bim86] R. Bimbot, H. Gauvin, I. Orliange, R. Anne, G. Bastin, F. Hubert, **Stopping powers of solids for  $^{40}\text{Ar}$  and  $^{40}\text{Ca}$  ions at intermediate energies (20 - 80 MeV/u)**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.17, p.1-10, 1986
- [Bir96] R.C. Birtcher, S.E. Donnelly, **Plastic flow induced by single ion impacts on gold**, *Physical Review Letters*, vol.77, p.4374-4377, 1996
- [Bir01] R.C. Birtcher, J. Matsuo, I. Yamada, **Craters produced on Al, Cu and Au by Ar cluster impacts**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.175-177, p.36-39, 2001
- [Bir03] R.C. Birtcher, A.W. McCormick, P.M. Baldo, N. Toyoda, I. Yamada, J. Matsuo, **Gold nanoparticles sputtered by single ions and clusters**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.206, p.851-854, 2003
- [Bol05] W. Bolse, T. Bolse, C. Dais, D. Etissa-Debissa, A. Elsanousi, A. Feyh, M. Kalafat, H. Paulus, **Modification of ceramic coatings by swift heavy ions**, *Surface and Coatings Technology*, vol.200, p.1430-1435, 2005
- [Bol06a] W. Bolse, **Self-organized nano-structuring of thin oxide films under swift heavy ions bombardment**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol. 244, p. 8-14, 2006
- [Bol06b] T. Bolse, A. Elsanousi, H. Paulus, W. Bolse, **Dewetting of nickel oxide-films on silicon under swift heavy ion irradiation**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol. 244, p.115-119, 2006
- [Bou93] S. Bouffard, J. Cousty, Y. Pennec, F. Thibaudau, **STM and AFM observations of latent tracks**, *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol.126, p.225-228, 1993

- [Bri01] E.M. Bringa, K. Nordlund, J. Keinonen, **Cratering-energy regimes : From linear collision cascades to heat spikes to macroscopic impacts**, *Physical Review B*, vol.64, 235426 (12 pages), 2001
- [Cos07] J.-M. Costantini, F. Beuneu, **Threshold displacement energy in yttria-stabilized zirconia**, *Physica Status Solidi*, vol.4, p.1258-1263, 2007
- [Cox76] B. Cox, **Oxidation of zirconium and its alloys**, *Advances in Corrosion Science and Technology*, vol.5, p.173-391, 1976
- [Cox05] B. Cox, **Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys**, *Journal of Nuclear Materials*, vol.336, p.331-368, 2005
- [Dam94] H. Dammak, **Changement de phase cristalline induit par irradiation aux ions lourds rapides dans un métal pur**, PhD thesis, Ecole Polytechnique & CEA Report R-5668, 1994
- [Do11] N.L. Do, N. Bererd, N. Moncoffre, F. Yang, P. Trocellier, Y. Serruys, D. Gorse-Pomonti, **Radiation damage induced at the surface of titanium by argon ions of a few MeV**, *Journal of Nuclear Materials*, vol.419, p.168-176, 2011
- [Don97] S.E. Donnelly, R.C. Birtcher, **Heavy ion cratering of gold**, *Physical Review B*, vol.56, p.13599-13602, 1997
- [Dun89] A. Dunlop, D. Lesueur, J. Dural, **Damage production in iron during high-energy ion irradiation: experimental and theoretical determinations**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.42, p.182-192, 1989
- [Dun91] A. Dunlop, P. Legrand, D. Lesueur, N. Lorenzelli, J. Morillo, A. Barbu, S. Bouffard, **Phonon soft modes and damage production by high electronic excitations in pure metals**, *Europhysics Letters*, vol.15, p.765-770, 1991
- [Dun93] A. Dunlop, D. Lesueur, **Damage creation via electronic excitations in metallic targets**, *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol.126, p.123-128, 1993
- [Elf89] L. Elfenthal, J.W. Schultz, O. Meyer, **The simulation of radiation damage in oxide films by ion implantation**, *Corrosion Science*, vol.29, p.343-36, 1989
- [Fis83] B.E. Fisher, R. Spohr, **Production and use of nuclear tracks: imprinting structure on solids**, *Review of Modern Physics*, vol.55, p.907-948, 1983
- [Gor90] D. Gorse, B. Rondot, M. da Cunha Belo, **Irradiation effects on passive films formed on a 304 type stainless steel**, *Corrosion Science*, vol.30, p.23-36, 1990
- [Gha94] M. Ghaly, R.S. Averback, **Effect of viscous flow on ion damage near solid surfaces**, *Physics Review Letters*, vol.72, p.364-367, 1994
- [Haw10] M.E. Hawley, D.J. Devlin, C.J. Reichhardt, K.E. Sickafus, I.O. Usov, J.A. Valdez, Y.Q. Wang, **AFM characterization of model nuclear fuel oxide multilayer structures modified by heavy ion beam irradiation**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.268, p.3269-3272, 2010
- [Kem92] H. Kemmer, S. Grafström, M. Neitzert, M. Wörtge, R. Neumann, C. Trautmann, J. Vetter, N. Angert, **Scanning tunneling microscopy of surface modifications induced by UNILAC heavy-ion irradiation**, *Ultramicroscopy*, vol.42-44, p.1345-1349, 1992
- [Kha03] N. Khalfaoui, C.C. Rotaru, S. Bouffard, E. Jacquet, H. Lebius, M. Toulemonde, **Study of swift heavy ion tracks on crystalline quartz surfaces**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.209, p.165-169, 2003
- [Kin55] G.H. Kinchin, R.S. Pease, **The displacement of atoms in solids by radiation**, *Reports on progress in physics*, vol.18, p.1-51, 1955
- [Lem94] C. Lemaignan, A.T. Motta, **Zirconium alloys in nuclear applications**, *Materials and Technology*, édité par R.W. Cahn, P. Haasen, E.D. Kramer, 10B, 1994
- [Les93] D. Lesueur, A. Dunlop, **Damage creation via electronic excitations in metallic targets. Part II: a theoretical model**, *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol.126, p.163-172, 1993
- [Lin61] J. Lindhard, M. Scharff, **Energy dissipation by ions in the keV region**, *Physical Review*, vol.124, p.128-130, 1961
- [Luc84] P. Lucasson, F. Maury, P. Moser, **Production et recombinaison des défauts d'irradiation dans les métaux**, *Annales de chimie*, vol.9, p.19-47, 1984

- [Mat80] Hj. Matzke, **Gas release mechanisms in UO<sub>2</sub> - A critical review**, *Radiation Effects*, vol.53, p.219-242, 1980
- [Moh03] T. Mohanty, P.V. Satyam, N.C. Mishra, D. Kanjilal, **Latent track creation in fused silica by 200 MeV silver beam**, *Radiation Measurements*, vol.36, p.137-140, 2003
- [Muz11] B. Muzeau, S. Perrin, C. Corbel, D. Simon, D. Feron, **Electrochemical behaviour of stainless steel in PWR primary coolant conditions: Effects of radiolysis**, *Journal of Nuclear Materials*, vol.419, p.241-247, 2011
- [Nom03] K. Nomura, T. Nakanishi, Y. Nagasawa, Y. Ohki, K. Awazu, M. Fujimaki, N. Kobayashi, S. Ishii, K. Shima, **Structural change induced in TiO<sub>2</sub> by swift heavy ions and its application to three-dimensional lithography**, *Physical Review B*, vol.68, 064106 (8 pages), 2003
- [Nor99] K. Nordlund, J. Keinonen, M. Ghaly, R.S. Averback, **Recoils, flows and explosions: surface damage mechanisms in metals and semiconductors during 50 eV - 50 keV ion bombardment**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.148, p.74-82, 1999
- [Pau06] H. Paulus, T. Bolse, W. Bolse, **Smoothing, compaction, mixing, sputtering and dewetting of semimetal- and halogenide-coatings by swift heavy ion irradiation**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.245, p.117-120, 2006
- [Ple75] R.L. Pleischer, P.B. Price, R.M. Walker, **Nuclear tracks in solids: Principles and applications**, *University of California Press*, Berkeley, 1975
- [Red91] C. Redon, F. Brochard-Wyart, F. Rondelez, **Dynamics of dewetting**, *Physical Review Letters*, vol.66, p. 715-718, 1991
- [Riv10] A. Rivera, M.L. Crespillo, J. Olivares, R. Sanz, J. Jensen, F. Agulló-López, **On the exciton model for ion-beam damage: The example of TiO<sub>2</sub>**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol.268, p.3122-3126, 2010
- [Rot04] C.C. Stanescu-Rotaru, **SiO<sub>2</sub> sur silicium : comportement sous irradiation avec des ions lourds**, PhD thesis, Université de Caen, 2004
- [Sam08] J. Samela, K. Nordlund, V.N. Popok, E.E.B. Campbell, **Origin of complex impact craters on native oxide coated silicon surfaces**, *Physical Review B*, vol.77, 075309 (15 pages), 2008
- [Sak93] T. Sakout, **Mécanismes de croissance et propriétés électroniques des films anodiques formés sur le titane sous irradiation alpha**, PhD thesis, Université Paris VI, 1993
- [Sat99] G. Sattonnay, F. Rullier-Albenque, O. Dimitrov, **Determination of displacement threshold energies in pure Ti and in  $\gamma$ -TiAl alloys by electron irradiation**, *Journal of Nuclear Materials*, vol.275, p.63-73, 1999
- [Sat03] P.V. Satyam, J. Kamila, S. Mohapatra, B. Satpati, D.K. Goswami, B.N. Dev, R.E. Cook, L. Assoufid, J. Wang, N.C. Mishra, **Crater formation in gold nanoislands due to MeV self-ion irradiation**, *Journal of Applied Physics*, vol.93, p.6399-6401, 2003
- [Sku05] V.A. Skuratov, S.J. Zinkle, A.E. Efimov, K. Havancsak, **Surface defects in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO irradiated with high-energy heavy ions**, *Surface and Coatings Technology*, vol.196, p.56-62, 2005
- [Spo90] R. Spohr, **Ion tracks and microtechnology: Principles and applications**, Vieweg, Braunschweig, 1990
- [Tou93] M. Toulemonde, E. Paumier, C. Dufour, **Thermal spike model in the electronic stopping power regime**, *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol.126, p.201-206, 1993
- [Uso09] I.O. Usov, J.A. Valdez, J. Won, M. Hawley, D.J. Devlin, R.M. Dickerson, B.P. Uberuaga, Y.Q. Wang, C.J. Olson Reichhardt, G.D. Jarvinen, K.E. Sickafus, **Irradiation effects in an HfO<sub>2</sub>/MgO/HfO<sub>2</sub> tri-layer structure induced by 10 MeV Au ions**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.267, p.1918-1923, 2009
- [Vaj77] P. Vajda, **Anisotropy of electron irradiation damage in metal crystals**, *Reviews of Modern Physics*, vol.49, p.481-521, 1977
- [Zie85] J.F. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, **The stopping and range of ions in solids**, *Pergamon Press*, New York, 1985

## Chapitre II

- [And57] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, **Phase analysis studies on the titanium-oxygen system**, *Acta Chemica Scandinavica*, vol.11, p.1641-1652, 1957
- [Ben80] G.G. Bentini, M. Berti, A. Carnera, G. Della-Mea, A.V. Drigo, S. Lo-Russo, P. Mazzoldi, G. Dearnaley, **The thermal oxidation of ion-implanted zirconium**, *Corrosion Science*, vol.20, p.27-39, 1980
- [Bér02] N. Béererd, H. Catalette, A. Chevarier, N. Chevarier, H. Faust, N. Moncoffre, **Zirconium surface modification under fission product irradiation. Application to nuclear fuel cladding tubes**, *Surface and Coatings Technology*, vol.158-159, p.473-476, 2002
- [Bér03] N. Béererd, **Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone**, PhD thesis, Université Lyon 1, 2003
- [Bér65] G. Beranger, P. Lacombe, **Contribution à l'étude de la cinétique de l'oxydation du zirconium  $\alpha$  et de la diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde**, *Journal of Nuclear Materials*, vol.16, p.190-207, 1965
- [Cox68] B. Cox, J.P. Pemsler, **Diffusion of oxygen in growing zirconia films**, *Journal of Nuclear Materials*, vol.28, p.73-78, 1968
- [CRC10] D. Lide, editor, **CRC handbook of Chemistry and Physics. Section 5 : Thermochemistry, Electrochemistry, and Kinetics**, 90<sup>th</sup> ed. Boca Raton (FL), CRC Press, version 2010
- [Cub50] D. Cubicciotti, **The oxidation of zirconium at high temperatures**, *Journal of the American Chemical Society*, vol.72, p.4138-4141, 1950
- [Dal12] Y. Dali, M. Tupin, P. Bossis, M. Pijolat, Y. Wouters, F. Jomard, **Corrosion kinetics under high pressure of steam of pure zirconium and zirconium alloys followed by in situ thermogravimetry**, *Journal of Nuclear Materials*, vol.426, p.148-159, 2012
- [Deb66] J. Debuigne, **Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal**, PhD thesis, Université de Paris, 1966
- [Dec72] M. Dechamps, **Contribution à l'étude des interactions solide - gaz. Cas de l'oxydation du zirconium, du titane et d'alliages titane- zirconium sous pression réduite d'oxygène**, PhD thesis, Université Paris 11, 1972
- [Dec77] M. Dechamps, P. Lehr, **Sur l'oxydation du titane  $\alpha$  en atmosphère d'oxygène : rôle de la couche oxydée et mécanisme d'oxydation**, *Journal of the Less-Common Metals*, vol.56, p.193-207, 1977
- [D'ya91] V.I. D'yachkov, **Oxidation of titanium in steam atmosphere within the temperature-range of 300-1200°C**, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, vol.88, p.233-248, 1991
- [D'ya04] V.I. D'yachkov, **Features of oxidation of titanium group metals in air**, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol.77, p.1409-1415, 2004
- [D'ya06] V.I. D'yachkov, **High-temperature oxidation of titanium, zirconium, and hafnium in steam**, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol.79, p.908-913, 2006
- [Fel77] R. Feldman, M. Déchamps, P. Lehr, **Contribution à l'étude des interactions solide - gaz. Cas de l'oxydation du titane sous pression atmosphérique**, Extrait de « Métaux, Corrosion, Industrie », N°617, 1977
- [Fuh77] F.G. Fuhrman, F.C. Collins, **Kinetics of titanium oxidation in water vapor argon ambient mixtures**, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.124, p.1294-1299, 1977
- [Gal83] A. Galérie, E. Ligeon, G. Dearnaley, **Influence de l'implantation ionique sur l'oxydation du titane par l'oxygène**, *Materials Chemistry and Physics*, vol.8, p.217-232, 1983
- [Gal97] A. Galérie, Y. Wouters, J.-P. Petit, **Interfacial reactions and diffusion during the thermal oxidation of titanium in water vapour**, *Materials Science Forum*, vol.251-254, p.113-118, 1997
- [Gem07] E. Gemelli, N. Camargo, **Oxidation kinetics of commercially pure titanium**, *Revista Matéria*, vol.12, p.525-531, 2007

- [Gra99] A. Grandjean, Y. Serruys, **Metal and oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxidation at high temperature**, *Journal of Nuclear Materials*, vol.273, p. 111-115, 1999
- [Hol61] B. Holmberg, T. Dagermann, **X-ray studies on solid solutions of oxygen in alpha-zirconium**, *Acta Chemica Scandinavica*, vol.15, p.919-925, 1961
- [Jen54] A.E. Jenkins, **The oxidation of titanium at high temperatures in an atmosphere of pure oxygen**, *Journal of the Institute of Metals*, vol.82, p.213-221, 1953-1954
- [Kof58] P. Kofstad, K. Hauffe, H. Kjollesdal, **Investigation on the oxidation mechanism of titanium**, *Acta Chemica Scandinavica*, vol.12, p.239-266, 1958
- [Kof61] P. Kofstad, P.B. Anderson, O.J. Krudtaa, **Oxidation of titanium in the temperature range 800-1200°C**, *Journal of the Less-Common Metals*, vol.3, p.89-97, 1961
- [Kof66] P. Kofstad, **High temperature oxidation of metals**, Wiley, New York, 1966
- [Kof67] P. Kofstad, **High temperature oxidation of titanium**, *Journal of the Less-Common Metals*, vol.12, p.449-464, 1967
- [Kof88] P. Kofstad, **High temperature corrosion**, Elsevier Applied Science, London, 1988
- [Lem94] C. Lemaignan, A.T. Motta, **Zirconium alloy in nuclear application** - tiré de Materials and Technology, vol.10, édité par R. W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, 1994
- [Lya04] A. Lyapin, L.P.H. Jeurgens, P.C.J. Graat, E.J. Mittemeijer, **Ellipsometric and XPS study of the initial oxidation of zirconium at room temperature**, *Surface and interface Analysis*, vol.36, p.989-992, 2004
- [Lya05] A. Lyapin, L.P.H. Jeurgens, E.J. Mittemeijer, **Effect of temperature on the initial thermal oxidation of zirconium**, *Acta Materialia*, vol.53, p.2925-2935, 2005
- [McQ56] A.D. McQuillan, M.K. McQuillan, **Titanium**, *Journal of the Institute of Metals*, vol.85, p.151-152, 1956
- [Nar88] F. Nardou, R. Degh Khadirian, P. Raynaud, M. Billy, **Oxidation kinetics of zirconium in water vapour between 750 and 1250°C**, *Materials Chemistry and Physics*, vol.19, p.229-245, 1988
- [Pek79] N.P. Peksheva, V.M. Strukov, **Kinetics and catalysis of the oxidation of titanium, silicon, germanium, and gallium arsenide**, *Russian Chemical Reviews*, vol.48, p.1092-1108, 1979
- [Pér07] P. Pérez, **On the influence of water vapour on the oxidation behaviour of pure Ti**, *Corrosion Science*, vol.49, p.1172-1185, 2007
- [Por60] H.A. Porte, J.G. Schnizlein, R.C. Vogel, D.F. Fischer, **Oxidation of zirconium and zirconium alloys**, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.107, p.506-515, 1960
- [Pou01] K. Poulard, **Etude de l'influence de la corrosion en milieu basique sur le relâchement d'activité par la zircone - Application au stockage des coques**, PhD thesis, Université Lyon 1, 2001
- [Rog88] J.W. Rogers, K.L. Erickson, D.N. Belton, R.W. Springer, T.N. Taylor, J.G. Beery, **Low temperature diffusion of oxygen in titanium and titanium oxide films**, *Applied Surface Science*, vol.35, p.137-152, 1988
- [Sak93] T. Sakout, **Mécanismes de croissance et propriétés électroniques des films anodiques formés sur le titane sous irradiation alpha**, PhD thesis, Université Paris VI, 1993
- [Sal90] G. Salomonsen, N. Norman, O. Lønnsjø, T.G. Finstad, **Kinetics and mechanism of oxide formation on titanium, vanadium and chromium thin films**, *Journal of the Less-Common Metals*, vol.158, p.251-265, 1990
- [Ser93] Y. Serruys, T. Sakout, D. Gorse, **Anodic oxidation of titanium in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, studied by Rutherford backscattering**, *Surface Science*, vol.282, p.279-287, 1993
- [Smi73] T. Smith, **Oxidation of titanium between 25°C and 400°C**, *Surface Science*, vol.38, p.292-312, 1973
- [Wou96] Y. Wouters, **Oxydation thermique des métaux dans la vapeur d'eau : cas du nickel et du titane**, PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996
- [Wou97] Y. Wouters, A. Galérie, J.-P. Petit, **Thermal oxidation of titanium by water vapour**, *Solid State Ionics*, vol.104, p.89-96, 1997

- [Wou07] Y. Wouters, A. Galérie, J.-P. Petit, **Photoelectrochemical study of oxides thermally grown on titanium in oxygen or water vapour atmospheres**, *Journal of The Electrochemical Society*, vol.154, p.C587-C592, 2007

### Chapitre III

- [And57] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, **Phase analysis studies on the titanium-oxygen system**, *Acta chemica scandinavica*, vol.11, p.1641-1652, 1957
- [Ari03] M.J. Ariza, F. Martin, D. Leinen, **XPS in-depth composition study on commercial monocrystalline silicon solar cells**, *Surface and Interface Analysis*, vol.35, p.251-255, 2003
- [ASM92] **ASM Handbooks. Vol.3 - Alloy Phase Diagrams**, *ASM international*, 1992
- [Ban02] O. Banakh, P.E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, **Electrical and optical properties of TiO<sub>x</sub> thin films deposited by reactive magnetron sputtering**, *Surface and Coatings Technology*, vol.151-152, p.272-275, 2002
- [Bec09] M.J. Beck, S.T. Pantelides, **Origin of preferential sputtering in a-SiO<sub>2</sub> during ion beam synthesis of nanocrystals**, *Physical Review B*, vol.79, 033203, 2009
- [Bof95] A.B. Boffa, H.C. Galloway, P.W. Jacobs, J.J. Benítez, J.D. Batteas, M. Salmeron, A.T. Bell, G.A. Somorjai, **The growth and structure of titanium oxide films on Pt(111) investigated by LEED, XPS, ISS, and STM**, *Surface Science*, vol.326, p.80-92, 1995
- [Bri90] D. Briggs, M.P. Seah, **Practical surface analysis. Vol.1 - Auger and X-ray photoelectron spectroscopy & Vol.2 - Ion and neutral spectroscopy**, 2nd edition, Wiley, 1990
- [Car87] A.F. Carley, P.R. Chalker, J.C. Riviere, M.W. Roberts, **The identification and characterization of mixed oxidation states at oxidized titanium surfaces by analysis of X-ray photoelectron spectra**, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1*, vol.83, p.351-370, 1987
- [Cha08] S.J. Chang, W.C. Lee, J. Wang, M. Hong, J. Kwo, **Time dependent preferential sputtering in the HfO<sub>2</sub> layer on Si(100)**, *Thin Solid Films*, vol.516, p.948-952, 2008
- [Cha00] A.M. Chaplanov, A.N. Shibko, **Effect of polarised laser radiation on the oxidation of titanium films upon thermal annealing**, *Quantum electronics*, vol.30, p.532, 2000
- [Cho89] T. Choudhury, S.O. Saied, J.L. Sullivan, A.M. Abbot, **Reduction of oxides of iron, cobalt, titanium and niobium by low-energy ion bombardment**, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol.22, p.1185-1195, 1989
- [Die98] U. Diebold, T.E. Madey, **TiO<sub>2</sub> by XPS**, *Surface Science Spectra (American Vacuum Society)*, vol.4, p.227-231, 1998
- [Die03] U. Diebold, **The surface science of titanium dioxide**, *Surface Science Reports*, vol.48, p.53-229, 2003
- [Dub01] L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N.M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, **Materials science: The hardest known oxide**, *Nature*, vol.410, p.653-654, 2001
- [Fra76] H.F. Franzen, M.X. Umana, J.R. McCreary, R.J. Thorn, **XPS spectra of some transition metal and alkaline earth monochalcogenides**, *Journal of Solid State Chemistry*, vol.18, p.363-368, 1976
- [Göp84] W. Göpel, J.A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehrig, K. Phillips, J.A. Schäfer, G. Rucker, **Surface defects of TiO<sub>2</sub>(110): A combined XPS, XAES and ELS study**, *Surface Science*, vol.139, p.333-346, 1984
- [Gou00] R. Gouttebaron, D. Cornelissen, R. Snyders, J. P. Dauchot, M. Wautelet, M. Hecq, **XPS study of TiO<sub>x</sub> thin films prepared by d.c. magnetron sputtering in Ar - O<sub>2</sub> gas mixtures**, *Surface and Interface Analysis*, vol.30, p.527-530, 2000
- [Has02] S. Hashimoto, A. Tanaka, **Alteration of Ti 2p XPS spectrum for titanium oxide by low-energy Ar ion bombardment**, *Surface and Interface Analysis*, vol.34, p.262-265, 2002

- [Has04] S. Hashimoto, A. Tanaka, A. Murata, T. Sakurada, **Formulation for XPS spectral change of oxides by ion bombardment as a function of sputtering time**, *Surface Science*, vol.556, p.22-32, 2004
- [Hen92] J. Henry, A. Barbu, B. Leridon, D. Lesueur, A. Dunlop, **Electron microscopy observations of titanium irradiated with GeV heavy ions**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol.67, p.390-395, 1992
- [Hof82] S. Hofmann, J.M. Sanz, **Quantitative XPS analysis of the surface layer of anodic oxides obtained during depth profiling by sputtering with 3 keV Ar<sup>+</sup> ions**, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, vol.1, p.213-264, 1982
- [Idr92] H. Idriss, K.S. Kim, M.A. Barteau, **Surface-dependent pathways for formaldehyde oxidation and reduction on TiO<sub>2</sub> (001)**, *Surface Science*, vol.262, p.113-127, 1992
- [Idr94] H. Idriss and M.A. Barteau, **Characterization of TiO<sub>2</sub> surfaces active for novel organic syntheses**, *Catalysis Letters*, vol.26, p.123-139, 1994
- [Kan08] H. Kaneko, M. Tanaka, K. Ozawa, K. Edamoto, **Electronic structure of the TiO thin film on Ag (100): Angle-resolved photoemission study**, *Surface Science*, vol.602, p.2295-2299, 2008
- [Kur82] R.L. Kurtz, V.E. Henrich, **Surface electronic structure of corundum transition-metal oxides: Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, *Physical Review B*, vol.25, p.3563-3571, 1982
- [Kuz92] M.V. Kuznetsov, Ju.F. Zhuravlev, V.A. Gubanov, **XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN<sub>x</sub> films in vacuum**, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol.58, p.169-176, 1992
- [Lef08] H. Lefaix, **Elaboration et caractérisation structurale d'alliages Ti<sub>45</sub>Zr<sub>38</sub>Ni<sub>17</sub> hypertextempés. Etude physico-chimique pour applications biomédicales**, PhD thesis, Université de Pierre et Marie Curie, 2008
- [Lep02] Y. Leprince-Wang, **Study of the initial stages of TiO<sub>2</sub> growth on Si wafers by XPS**, *Surface and Coatings Technology*, vol.150, p.257-262, 2002
- [Li06] H. Li, S. Costil, V. Barnier, R. Oltra, O. Heintz, C. Coddet, **Surface modifications induced by nanosecond pulsed Nd:YAG laser irradiation of metallic substrates**, *Surface and coatings technology*, vol.201, p.1383-1392, 2006
- [Lu00] G. Lu, S.L. Bernasek, J. Schwartz, **Oxidation of a polycrystalline titanium surface by oxygen and water**, *Surface Science*, vol.458, p.80-90, 2000
- [Lus98] V.S. Lusvardi, M.A. Barteau, J.G. Chen, J. Eng Jr., B. Frühberger, A. Teplyakov, **An NEXAFS investigation of the reduction and reoxidation of TiO<sub>2</sub>(001)**, *Surface Science*, vol.397, p.237-250, 1998
- [Mac04] A. Machet, **Étude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température**, PhD thesis, Université de Pierre et Marie Curie, 2004
- [Mal86] J.B. Malherbe, S. Hofmann, J.M. Sanz, **Preferential sputtering of oxides: A comparison of model predictions with experimental data**, *Applied Surface Science*, vol.27, p.355-365, 1986
- [Mar04] C. Marino, P. Nascente, S. Biaggio, R. Rocha-Filho, N. Bocchi, **XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions**, *Thin Solid Films*, vol.468, p.109-112, 2004
- [May95] J. Mayer, U. Diebold, T.E. Madey, E. Garfunkel, **Titanium and reduced titania overlayers on titanium dioxide (110)**, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol.73, p.1-11, 1995
- [McC98] E. McCafferty, J.P. Wightman, **Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method**, *Surface and Interface Analysis*, vol.2-, p. 549-564, 1998
- [McC99] E. McCafferty, J.P. Wightman, **An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium**, *Applied Surface Science*, vol.143, p.92-100, 1999
- [McC04] P.R. McCurdy, L.J. Sturgess, S. Kohli, E.R. Fisher, **Investigation of the PECVD TiO<sub>2</sub>-Si(100) interface**, *Applied Surface Science*, vol.233, p.69-79, 2004
- [McK84] J.M. McKay, V.E. Henrich, **Preparation and properties of the Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(047) surface**, *Surface Science*, vol.137, p.463-472, 1984

- [Miz05] Y. Mizuhara, T. Bungo, T. Nagatomi, Y. Takai, **Preferential sputtering observed in Auger electron spectroscopy sputter depth profiling of AlAs/GaAs superlattice using low-energy ions**, *Surface and Interface Analysis*, vol.37, p.343-347, 2005
- [Mou92] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, Perkin-Elmer Corp, Physical Electronics Division, 1992
- [Mur76] D.K. Murti, R. Kelly, **Preferential oxygen sputtering from Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**, *Thin Solid Films*, vol.33, p.149-163, 1976
- [Mus68] R.G. Musket, H.P. Smith, **Competition between random and preferential ejection in high-yield mercury-ion sputtering**, *Journal of Applied Physics*, vol.39, p.3579-3586, 1968
- [Nom03] K. Nomura, T. Nakanishi, Y. Nagasawa, Y. Ohki, K. Awazu, M. Fujimaki, N. Kobayashi, S. Ishii, K. Shima, **Structural change induced in TiO<sub>2</sub> by swift heavy ions and its application to three-dimensional lithography**, *Physical Review B*, vol.68, 064106, 2003
- [Pou97] J. Pouilleau, D. Devilliers, H. Groult, P. Markus, **Surface study of a titanium-based ceramic electrode material by X-ray photoelectron spectroscopy**, *Journal of Materials Science*, vol.32, p.5645-5651, 1997
- [Rah91] A. Rahmel, P.J. Spencer, **Thermodynamic aspects of TiAl and TiSi<sub>2</sub> oxidation: The Al-Ti-O and Si-Ti-O phase diagrams**, *Oxidation of Metals*, vol.35, p.53-68, 1991
- [Riv98] J.C. Rivière, S. Myhra, **Handbook of surface and interface analysis: Methods for problem-solving**, CRC Press, 2009
- [Sam82] G.V. Samsonov, **The oxide handbook**, IFI/Plenum Press, New York, 1982
- [Sea79] M.P. Seah, W.A. Dench, **Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids**, *Surface and Interface Analysis*, vol.1, p.2-11, 1979
- [Sea00] M.P. Seah, I.S. Gilmore, S.J. Spencer, **Consistent, combined quantitative Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy digital databases: Convergence of theory and experiment**, *Journal of Vacuum Science and Technology. A - Vacuum Surfaces and Films*, vol.18, p.1083-1088, 2000
- [Sco76] J.H. Scofield, **Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV**, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol.8, p.129-137, 1976
- [Sie90] B. Siemensmeyer, J.W. Schultze, **XPS and UPS studies of gas-phase oxidation, electrochemistry and corrosion behavior of Ti and Ti<sub>5</sub>Ta**, *Surface and Interface Analysis*, vol.16, p.309-314, 1990
- [Shi72] D.A. Shirley, **High resolution X-Ray photoemission spectrum of the valence bands of gold**, *Physical Review B*, vol.5, p.4709-4714, 1972
- et H.E. Bishop, **Practical peak area measurements in X-ray photoelectron spectroscopy**, *Surface and Interface Analysis*, vol.3, p.272-274, 1981
- [Smi73] T. Smith, **Oxidation of titanium between 25°C and 400°C**, *Surface Science*, vol.38, p.292-312, 1973
- [Tan94] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, **Calculations of electron inelastic mean free paths. 5. Data for 14 organic-compounds over the 50-2000 eV range**, *Surface and Interface Analysis*, vol.21, p.165-176, 1994
- [Tou83] S. Tougaard, A. Ignatiev, **Background intensities in XPS spectra from homogeneous metals**, *Surface Science*, vol.124, p.451-460, 1983
- [Tou84] S. Tougaard, B. Jorgensen, **Inelastic background intensities in XPS spectra**, *Surface Science*, vol.143, p.482-494, 1984
- [Tra98] M.D. Tran, **Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation**, *Techniques de l'Ingénieur*, P2625, 1998
- [Ves06] A. Vesel, M. Mozetic, J. Kovac, A. Zalar, **XPS study of the deposited Ti layer in a magnetron-type sputter ion pump**, *Applied Surface Science*, vol.253, p.2941-2946, 2006
- [Vic09] J.C. Vickerman, I.S. Gilmore, **Surface analysis - The principal techniques**, 2nd edition, Wiley, 2009
- [Wag79] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, 1979

- [Wag81] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.M. Raymond, L.H. Gale, **Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis**, *Surface and Interface Analysis*, vol.3, p.211-225, 1981
- [Wah66] P.G. Wahlbeck, P.W. Gilles, **Reinvestigation of phase diagram for system titanium-oxygen**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol.49, p.180-183, 1966
- [Wat93] J.F. Watts, J. Wolstenholme, **An introduction to surface analysis by XPS and AES**, John Wiley & Sons, 2003
- [Wol91] M. Wolff, J.W. Schultze, H.H. Strehblow, **Low-energy implantation and sputtering of TiO<sub>2</sub> by nitrogen and argon and the electrochemical reoxidation**, *Surface and Interface Analysis*, vol.17, p.726-736, 1991
- [Zie85] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, **The stopping and ranges of ions in solids**, Pergamon, New York, 1985

## Chapitre IV

- [And05] D. A. Andersson and P. A. Korzhavyi, B. Johansson, **Thermodynamics of structural vacancies in titanium monoxide from first-principles calculations**, *Physical Review B*, vol.71, 144101, 2005
- [Ban02] O. Banakh, P.E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, **Electrical and optical properties of TiO<sub>x</sub> thin films deposited by reactive magnetron sputtering**, *Surface and Coatings Technology*, vol.151-152, p.272-275, 2002
- [Bar97] S. Bartkowski, M. Neumann, E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, S.N. Shamin, V.M. Cherkashenko, S.N. Nemnonov, A. Winiarski, D.C. Rubie, **Electronic structure of titanium monoxide**, *Physical Review B*, vol.56, p.10656-10667, 1997
- [Bér03] N. Béreard, **Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone**, thèse de Doctorat, Université Lyon 1, 2003
- [Ber03] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-H. Lecat, P. Boher, J.-L. Stehlé, **Ellipsométrie - Théorie**, *Techniques de l'Ingénieur*, R6490, 11 pages, 2003
- [Bér06] N. Béreard, N. Moncoffre, A. Chevarier, H. Jaffrezic, H. Faust, E. Balanzat, **Study of the zirconium oxidation under heavy ion irradiation**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol.249, p.513-516, 2006
- [Bor82] J.P. Borgogno, B. Lazarides, E. Pelletier, **Automatic determination of the optical constants of inhomogeneous thin films**, *Applied Optics*, vol.21, p.4020-4029, 1982
- [Com63] A.L. Companion, R.E. Wyatt, **The diffuse reflectance spectra of some titanium oxides**, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol.24, p.1025-1028, 1963
- [Do11] N.-L. Do, N. Bererd, N. Moncoffre, F. Yang, P. Trocellier, Y. Serruys, D. Gorse-Pomonti, **Radiation damage induced at the surface of titanium by argon ions of a few MeV**, *Journal of Nuclear Materials*, vol.419, p.168-176, 2011
- [Dru1890] P. Drude, *Ann. Physik u.d. Chem*, vol.39, p.481, 1890  
ou P. Drude, **On the ionic theory of metals**, *Physikalische Zeitschrift*, vol.1, p.161-165, 1900
- [For86] A.R. Forouhi, I. Bloomer, **Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics**, *Physical Review B*, vol.34, p.7018-7026, 1986
- [For88] A.R. Forouhi, I. Bloomer, **Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics**, *Physical Review B*, vol.38, p.1865-1874, 1988
- [Fri86] J.-M. Frigerio, **Densités d'états électroniques d'alliages métalliques amorphes CuY, CuZr déterminés par spectroscopie optique et d'électrons**, PhD thesis, Université Paris VI, 1986
- [Fuh77] F.G. Fuhrman, F.C. Collins, **Kinetics of titanium oxidation in water vapor argon ambient mixtures**, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.124, p.1294-1299, 1977
- [Ger05] J.W. Gerlach, S. Mändl, **Correlation between RBS, reflectometry and ellipsometry data for TiO<sub>2</sub> films deposited on Si**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.242, p.289-292, 2006
- [Goo73] J.B. Goodenough, **Les oxydes des métaux de transition**, Gauthier-Villars Ed., Paris, 1973

- [Jel92] G.E. Jellison Jr., **Optical functions of silicon determined by two-channel polarization modulation ellipsometry**, *Optical Materials*, vol.1, p.41-47, 1992
- [Jel93] G. E. Jellison, M.F. Chisholm, S.M. Gorbatskiy, **Optical functions of chemical vapor deposited thin-film silicon determined by spectroscopic ellipsometry**, *Applied Physics Letters*, vol.62, p.3348-3350, 1993
- [Jia10] H. Jiang, R.I. Gomez-Abal, P. Rinke, M. Scheffler, **Electronic band structure of zirconia and hafnia polymorphs from the GW perspective**, *Physical Review B*, vol.81, 085119 (9 pages), 2010
- [Joh74] P.B. Johnson, R.W. Christy, **Optical constants of transition metals : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd**, *Physics Review B*, vol.9, p.5056-5070, 1974
- [Jon41] R.C. Jones, **A new calculus for the treatment of optical systems I. Description and discussion of the calculus**, *Journal of the Optical Society of America*, vol.3, p.488-493, 1941
- [Kan08] H. Kaneko, M. Tanaka, K. Ozawa, K. Edamoto, **Electronic structure of the TiO thin film on Ag (100): Angle-resolved photoemission study**, *Surface Science*, vol.602, p.2295-2299, 2008
- [Kat00] S. Kato, K.-I. Ozawa, K. Edamoto, S. Otani, **Photoelectron spectroscopy study of the oxidation of ZrC(100)**, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.39, p.5217-5222, 2000
- [Lan12] M. Landmann, E. Rauls, W.G. Schmidt, **The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>**, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol.24, 195503 (6 pages), 2012
- [Lep97] Y. Leprince-Wang, K. Yu-Zhang, V. Nguyen Van, D. Souche, J. Rivory, **Correlation between microstructure and the optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared on different substrates**, *Thin Solid Films*, vol.307, p.38-42, 1997
- [Lep00] Y. Leprince-Wang, D. Souche, K. Yu-Zhang, S. Fisson, G. Vuye, J. Rivory, **Relations between the optical properties and the microstructure of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by ion-assisted deposition**, *Thin Solid Films*, vol.359, p.171-176, 2000
- [Li12] J. Li, A.M. DeBerardinis, L. Pu, M.C. Gupta, **Optical properties of solution-processable semiconducting TiO<sub>x</sub> thin films for solar cell and other applications**, *Applied Optics*, vol.51, p.11311136, 2012
- [Los09] M. Losurdo, M. Bergmaier, G. Bruno, D. Cattelan, C. Cobet, A. Martino, K. Fleischer, Z. Dohcevic-Mitrovic, N. Esseret, M. Galliet, *et al.*, **Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives**, *Journal of Nanoparticle Research*, vol.11, p.1521-1554, 2009
- [Lyn75] D.W. Lynch, C.G. Olson, **Optical properties of Ti, Zr, and Hf from 0.15 to 30 eV**, *Physical Review B*, vol.11, p.3617-3624, 1975
- [Mar63] W.D. Marquardt, **An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters**, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, vol.11, p.431, 1963
- [Mar04] J.-F. Marucco, **Chimie des solides**, EDP Sciences, 2004
- [Mas97] J. Marsh, D. Gorse, **A photoelectrochemical and ac impedance study of anodic titanium oxide films**, *Electrochimica Acta*, vol.43, p.659-670, 1997
- [Mat10] A. Mattsson, L. Österlund, **Adsorption and photoinduced decomposition of acetone and acetic acid on anatase, brookite, and rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles**, *Journal of Physical Chemistry C*, vol.114, p.14121-14132, 2010
- [McK84] J. M. McKay and V.E. Henrich, **Preparation and properties of the Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(047) surface**, *Surface Science*, vol.137, p.463-472, 1984
- [Mer10] T. Mertens, H. Kollek, **On the stability and composition of oxide layers on pre-treated titanium**, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol.30, p.466-477, 2010
- [Mo95] S.-D. Mo, W.Y. Ching, **Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite**, *Physical Review B*, vol.51, 13023-13032, 1995
- [Mor59] F.J. Morin, **Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature**, *Physical Review Letters*, vol. 3, p.34-36, 1959
- [Mun84] S. Munnix, M. Schmeits, **Electronic structure of ideal TiO<sub>2</sub>(110), TiO<sub>2</sub>(001), and TiO<sub>2</sub>(100) surfaces**, *Physical Review B*, vol.30, 2202-2211, 1984

- [Mus80] A.H. Musa, W.E.J. Neal, **Optical properties of bulk titanium and thermally grown oxide films on titanium using ellipsometry**, *Surface Technology*, vol.11, p.323-332, 1980
- [Nec76] A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberger, K. Schwarz, **Results of self-consistent band-structure calculations for ScN, ScO, TiC, TiN, TiO, VC, VN and VO**, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol.9, p.579-592, 1976
- [Nor99] K. Nordlund, J. Keinonen, M. Ghaly, R.S. Averback, **Recoils, flows and explosions: surface damage mechanisms in metals and semiconductors during 50 eV  $\pm$ 50 keV ion bombardment**, *Nucl. Inst. and Methods in Physics Research B*, vol. 148, p.74-82, 1999
- [Oht03] T. Ohtsuka, T. Otsuki, **The aging of the anodic oxide of titanium during potentiostatic condition by ellipsometry**, *Corrosion Science*, vol.45, p.1793-1801, 2003
- [Pal98] E.D. Palik, éditeur, **Hankbook of optical constants of solids - Vol.3** (p.240-249), Academic Press, 1998
- [Par93] G. Parjadis de Larivière, J.M. Frigerio, F. Bridou, J. Rivory, **Modelling of ellipsometric data of inhomogeneous TiO<sub>2</sub> films**, *Thin Solid Films*, vol.234, p.458-462, 1993
- [Par05] Y.R. Park, K.J. Kim, **Structural and optical properties of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> thin films: Effects of Co doping**, *Thin Solid Films*, vol.484, p.34-38, 2005
- [Pea58] A.D. Pearson, **Studies on the lower oxides of titanium**, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol.5, p.316-327, 1958
- [Pér09] A. Pérez-Pacheco, C. Prieto, R. Castañeda-Guzmán, J. García-López, **Influence of the growth conditions on the stoichiometry and on the optical properties of titanium oxide thin films prepared by reactive sputtering**, *Thin Solid Films*, vol.517, p.5415-5418, 2009
- [Por72] V.R. Porter, W.B. White, R. Roy, **Optical spectra of the intermediate oxides of titanium, vanadium, molybdenum, and tungsten**, *Journal of Solid State Chemistry*, vol.4, p.250-254, 1972
- [Pot01] A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, J.-P. Jolivet, **Synthesis of brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles by thermolysis of TiCl<sub>4</sub> in strongly acidic aqueous media**, *Journal of Materials Chemistry*, vol.11, p.1116-1121, 2001
- [Rum09] A.K. Rumaiz, J.C. Woicik, E. Cockayne, H.Y. Lin, G. Hassnain-Jaffari, S.I. Shah, **Oxygen vacancies in N doped anatase TiO<sub>2</sub>: Experiment and first-principles calculations**, *Applied Physics Letters*, vol.95, 262111 (3 pages), 2009
- [Sat11] H. Sato, H. Maso, Y. Utsumi, H. Kurihara, Y. Mukaegawa, Y. Tezuka, T. Iwazumi, F. Iga, M. Tsubota, H. Namatame, M. Taniguchi, **Polarization-dependent Ti K X-ray absorption and emission studies of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal**, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol.184, p.184-187, 2011
- [Ser09] Y. Serruys, P. Trocellier, S. Miro, E. Bordas, M.O. Ruault, O. Kaïtasov, S. Henry, O. Leseigneur, Th. Bonnaillie, S. Pellegrino, S. Vaubaillon, D. Uriot, **JANNUS: A multi-irradiation platform for experimental validation at the scale of the atomistic modeling**, *Journal of Nuclear Materials*, vol.386-388, p.967-970, 2009
- [Shi04] Y. Shirotori, K. Sawada, K. Ozawa, K. Edamoto, **Electronic structure and reactivity of the TiO thin film formed on a TiC(100) surface**, *Thin Solid Films*, vol.464-465, p.76-79, 2004
- [Smi88] K.E. Smith, V.E. Henrich, **Resonant photoemission in Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Hybridization and localization of cation 3d orbitals**, *Physical Review B*, vol.38, p.9571-9580, 1988
- [Syn04] R.A. Synowicki, T.E. Tiwald, **Optical properties of bulk c-ZrO<sub>2</sub>, c-MgO and a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> determined by variable angle spectroscopic ellipsometry**, *Thin Solid Films*, vol.455-456, p.248-255, 2004
- [Tan94] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, **Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films**, *Journal of Applied Physics*, vol.75, p.2042-2047, 1994
- [Tom89] H. Tompkins, **Film thickness measurements using ellipsometry when the lower interface is uncharacterized**, *Thin Solid Films*, vol. 181, p.285-294 (1989)
- [Yam02] A. Yamasaki, T. Fujiwara, **Electronic structure of the MO oxides (M = Mg, Ca, Ti, V) in the GW approximation**, *Physical Review B*, vol.66, 245108 (9 pages), 2002

## Chapitre V

- [Bér03] N. Béreud, **Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone**, PhD thesis, Université Lyon 1, 2003
- [Che88] A. Chevarier, N. Chevarier, P. Deydier, H. Jaffrezic, N. Moncoffre, M. Stern, J. Tousset, **Carbon and oxygen profiles by alpha backscattering**, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, vol.6, p.1-16, 1988
- [Che91] A. Chevarier, N. Chevarier, M. El Bouanani, M. Stern, B. Roux, F. Thimon, **Profiling of carbon, oxygen and argon contamination in sputter-deposited films using nuclear backscattering and nuclear reaction spectroscopy**, *Applied Surface Science*, vol.48-49, p.215-221, 1991
- [Chu78] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, **Backscattering spectroscopy**, *Academic Press*, 1978
- [Gui09] C. Guipponi, **Effets de la radiolyse de l'air humide et de l'eau sur la corrosion de la couche d'oxyde du Zircaloy-4 oxydé**, PhD thesis, Université Lyon 1, 2009
- [May97] M. Mayer, **SIMNRA User's Guide**, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997
- [Sak93] T. Sakout, **Mécanismes de croissance et propriétés électroniques des films anodiques formés sur le titane sous irradiation alpha**, PhD thesis, Université Paris VI, 1993
- [Ser93] Y. Serruys, T. Sakout, D. Gorse, **Anodic oxidation of titanium in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, studied by Rutherford backscattering**, *Surface Science*, vol.282, p.279-287, 1993
- [Zie85] J.F. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, **The stopping and range of ions in solids**, *Pergamon Press*, New York, 1985

## Chapitre VI

- [Bér06] N. Béreud, N. Moncoffre, A. Chevarier, H. Jaffrezic, H. Faust, E. Balanzat, **Study of the zirconium oxidation under heavy ion irradiation**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol.249, p.513-516, 2006
- [Deb66] Jean Debuigne, **Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal**, PhD thesis, Université de Paris, 1966
- [Sat03] P.V. Satyam, J. Kamila, S. Mohapatra, B. Satpati, D.K. Goswami, B.N. Dev, R.E. Cook, L. Assoufid, J. Wang, N.C. Mishra, **Crater formation in gold nanoislands due to MeV self-ion irradiation**, *Journal of Applied Physics*, vol.93, p.6399-6401, 2003
- [Ser10] Y. Serruys, S. Vaubailon, S. Pellegrino, P. Trocellier, S. Miro, N. Chaâbane, J.P. Gallien, M. Sundquist, T. Hauser, « **Les faisceaux d'ions de JANNuS-Saclay** », DEN/DANS/DMN/SRMP /NT/2010-02/A
- [Uso09] I.O. Usov, J.A. Valdez, J. Won, M. Hawley, D.J. Devlin, R.M. Dickerson, B.P. Uberuaga, Y.Q. Wang, C.J. Olson Reichhardt, G.D. Jarvinen, K.E. Sickafus, **Irradiation effects in an HfO<sub>2</sub>/MgO/HfO<sub>2</sub> tri-layer structure induced by 10 MeV Au ions**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol.267, p.1918-1923, 2009
- [Zie85] J.F. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, **The stopping and range of ions in solids**, *Pergamon Press*, New York, 1985

## Annexe I - Généralités sur $\text{TiO}_2$ et les sous-oxydes de titane

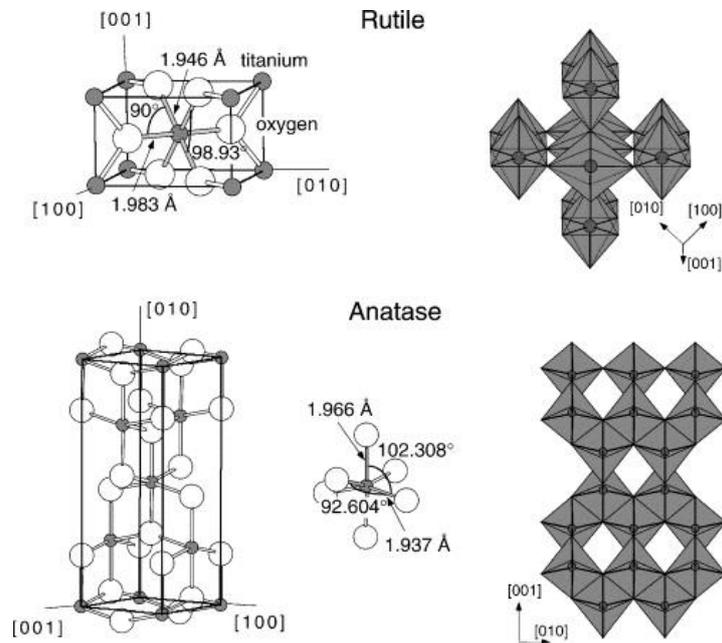


Figure A.1 – Structures du rutile et de l’anatase. La maille élémentaire tétragonale du rutile a les dimensions,  $a = b = 4,587 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,953 \text{ \AA}$ , et celle de l’anatase,  $a = b = 3,782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,502 \text{ \AA}$ . Dans les deux structures, les briques de base sont des octaèdres légèrement distordus. Les longueurs de liaison ainsi que les angles pour les atomes de titane en coordination octaédrique sont indiqués. L’empilement des octaèdres correspondant aux deux structures est montré sur la droite de la figure.

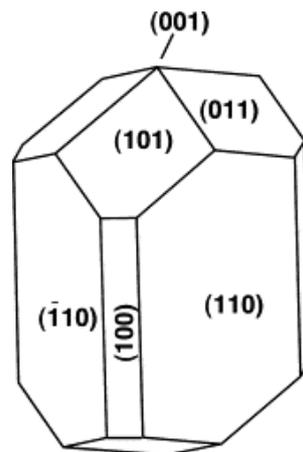


Figure A.2 – Diagramme d’équilibre de Wolf pour l’oxyde  $\text{TiO}_2$ , d’après les valeurs d’énergie de surface calculées par Ramamourthy et Vanderbilt <sup>[Ram94]</sup>.

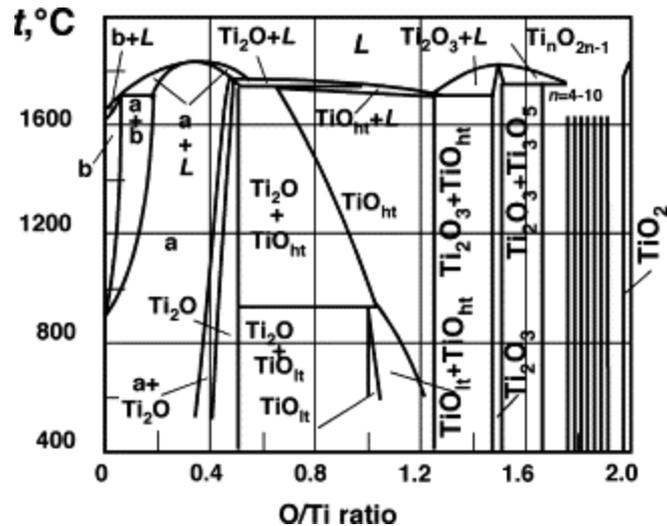


Figure A.3 – Diagramme de phases Ti - O <sup>[Wah66]</sup>. Il montre que les trois oxydes de  $Ti_2O$ ,  $TiO$  et  $Ti_2O_3$  ne sont pas de composés définis mais que les phases de Magnéli ( $Ti_nO_{2n-1}$ ,  $n = 4$  à  $10$ ) le sont.

Une difficulté importante liée à l'étude des oxydes de titane vient du fait que ces oxydes (quel que soit leur mode d'élaboration) accommodent bien les défauts compositionnels et structuraux. Le diagramme de phases Ti - O est très riche comme le montre la [Figure A.3](#). Le titane peut dissoudre plus de 30% d'oxygène (jusqu'à 34% atomique) dans les sites octaédriques de son réseau hexagonal compact. Des transitions ordre - désordre se produisent sur tout le domaine de composition des solutions solides Ti-O, à différentes températures.

### Les sous-oxydes de titane

Les composés suivants sont identifiés<sup>57</sup> :

- $Ti_3O$  et  $Ti_2O$ , mentionnés par Goodenough <sup>[Goo73]</sup>, qui sont des composés (solutions solides) d'insertion de l'oxygène dans le titane, pour lesquels respectivement la moitié et un tiers des sites octaédriques interstitiels disponibles sont occupés par les atomes d'oxygène.
- $TiO$ , de structure NaCl lacunaire, qui possède un large domaine d'existence entre les compositions  $TiO_{0,60}$  et  $TiO_{1,28}$  (soit  $TiO_x$  avec  $0,60 \leq x \leq 1,28$  <sup>[Goo73]</sup>), et se caractérise par la présence simultanée d'un grand nombre de lacunes cationiques et anioniques. Par ailleurs, l'oxyde  $TiO_x$ , qu'il soit ordonné ou désordonné, est toujours métallique, du fait d'une bande d (de conduction) partiellement remplie<sup>58</sup>. Même en présence de lacunes, le niveau de Fermi surpasse le niveau inférieur des bandes d d'une énergie très supérieure à  $kT$ . Les bandes de valence (issues des états p de l'oxygène) et de conduction (issue des états d du titane) seraient séparées par un pseudo gap d'environ 2 eV, d'après des travaux récents de photoémission <sup>[Kan08]</sup>.
- $Ti_2O_3$ , de structure corindon, dans lequel les cations métalliques occupent également les lacunes octaédriques du réseau anionique, est semi-conducteur de type p en dessous de  $200^\circ C$ .  $Ti_2O_3$  est dit généralement déficitaire en cations avec un rapport O/Ti compris entre 1,507 et 1,51. D'après Kofstad, ce rapport serait plutôt compris entre 1,49 et 1,51 <sup>[Kof72]</sup>.

<sup>57</sup> Plusieurs auteurs ont tenté en vain de synthétiser  $Ti_3O_4$ , pour en arriver à la conclusion que ce composé n'existe pas, d'après A.D. Pearson <sup>[Pea58]</sup>.

<sup>58</sup>  $TiO_x$  possède à très basse température des propriétés supraconductrices.

- $Ti_3O_5$ , qui ne fait pas partie de la série des composés homologues de formule  $Ti_nO_{2n-1}$ . Ce composé monoclinique de couleur marron, obtenu pour la première fois en 1982 par la méthode des flux<sup>59</sup>, est de structure monoclinique [Hon82]. Il subit une transformation sans diffusion à la température de 460 K, qui serait une température de transition semi-conducteur – métal, impliquant un mécanisme de recouvrement de bandes comparable à celui établi pour  $Ti_2O_3$ . Dans les deux structures de  $Ti_3O_5$  les atomes de titane occupent des sites octaédriques assemblés par arêtes et sommets communs.
- Les sept composés tricliniques de la série homologue de formule  $Ti_nO_{2n-1}$ , avec  $n = 4 - 10$ , de couleur bleu profond. D'après Kofstad, lui même citant d'autres auteurs, n peut atteindre 38, ce qui correspond à un oxyde de composition  $TiO_{1,974}$ . Mais ces transformations de phase à l'état solide seraient en fait trop lentes en dessous de 1000°C pour conduire à un *vrai* état d'équilibre.

Du point de vue de la structure, ces composés sont formés à partir d'octaèdres  $TiO_6$  qui mettent en commun arêtes et sommets de façon à former une succession de « couches de rutile » d'épaisseur égale à n octaèdres  $TiO_6$ . Quel que soit le mécanisme de réduction de  $TiO_2$ , que l'on réduit très facilement, des concentrations élevées en lacunes anioniques et/ou en atomes de titane interstitiels provenant de la réduction se condensent en couches minces qui sont éliminées de la structure par la formation d'empilements de défauts ou de plans de cisaillement. Magnéli a été le premier à prédire l'éventualité de tels plans. Ces plans, de même que la surface du matériau, servent de source ou de piège pour les atomes de titane interstitiels.

On peut aussi noter ici que diverses transitions semi-conducteur – métal ont été observées pour  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  et  $Ti_6O_{11}$ . Bien que les propriétés électro-optiques de ces composés aient été étudiées en fonction de la température, leur structure électronique respective est encore mal connue. Ainsi par exemple la largeur de bande interdite de  $Ti_4O_7$ , estimée de l'ordre de 0,25 eV par mesures optiques, est plutôt donnée voisine de 1,5 eV par simulations utilisant la méthode de la fonctionnelle de densité [Lib09].

Du point de vue métallurgique, des monocristaux de  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$ , et  $Ti_6O_{11}$  ont été obtenus par la méthode des flux, le plus gros cristal obtenu atteignant  $0,2 \times 0,5 \times 5 \text{ mm}^3$ . Ce ne serait pas le cas de  $Ti_8O_{15}$  qui est dit avoir été obtenu par réduction d'un « monocristal » de rutile sous mélange de CO et  $CO_2$  à 1300°C. D'après Bartholomew,  $Ti_8O_{15}$  serait semi-conducteur entre 78 et 295 K. La méthode d'élaboration des composés  $Ti_nO_{2n-1}$ , avec  $n > 8$ , n'est pas précisée dans la littérature accessible. On suppose qu'ils peuvent aussi être obtenus par réduction de  $TiO_2$ , tout en gardant en mémoire le fait que les transformations correspondantes seront lentes et l'équilibre thermodynamique difficilement atteint au dessous de 1000°C.

## L'oxyde $TiO_2$

L'oxyde  $TiO_2$  existe sous trois formes allotropiques: rutile, anatase et brookite, le rutile étant la phase thermodynamiquement stable vers laquelle transitent anatase et brookite au delà de 700°C. *Selon la voie de synthèse, différents auteurs ont été amenés à considérer le rutile ou l'anatase comme la phase la plus stable.* Les monocristaux de phase rutile s'obtiennent très facilement.  $TiO_2$

---

<sup>59</sup> En utilisant un sel de  $TeCl_4$  (99,99%) sous ampoule scellée de silice, et en tenant compte des effets de dégazage possible des parois...

stœchiométrique est blanc. U. Diebold a publié une revue portant sur la physique de surface de  $\text{TiO}_2$  en 2003 [Die03], dans laquelle elle étudiait la stabilité surfacique de monocristaux de rutile et d'anatase.

La non stœchiométrie de  $\text{TiO}_2$  rutile a fait et continue de faire l'objet de nombreux travaux concernant non seulement la nature des défauts structuraux présents mais aussi leurs conséquences vis à vis de ses propriétés thermodynamiques et physiques [Kof72, Goo73, Zak12]. Dans les années 60 le domaine d'homogénéité de  $\text{TiO}_{2-x}$  était supposé s'étendre jusqu'à  $x \sim 0,01$  entre 900 et 1000°C [Blu63]. Il a ensuite été revu à la baisse et d'après Anderson et Khan ne dépasserait pas  $x = 0,008$  à 1000°C [And70]. Au delà ( $0,008 \leq x \leq 0,01$ ), le rutile réduit coexisterait avec des phases de Magnéli.

### Nature des défauts structuraux

Concernant la nature des défauts produits, la preuve qu'il s'agit de défauts complexes a été apportée dès 1972 par Kofstad, à partir de l'analyse d'un ensemble de données d'expériences de thermogravimétrie menées sur le rutile (à l'intérieur de son domaine d'homogénéité) en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. L'écart à la stœchiométrie  $x$  est reporté sur la Figure A.4 en fonction de la pression partielle d'oxygène (entre  $10^{-18}$  et  $10^{-6}$  atm) pour différentes températures. Il apparaît clairement que  $x$  est proportionnel à  $P_{\text{O}_2}^{-1/n}$  mais aussi que l'exposant  $n$  est lui aussi fonction de la température et de  $P_{\text{O}_2}$ . Par ailleurs, lorsqu'on représente ces mêmes données sous la forme logarithmique en fonction de l'inverse de la température absolue, elles ne s'alignent pas selon une seule droite. P. Kofstad en tire les conclusions suivantes, à savoir :

- qu'un mécanisme de création de défauts simple, mettant en jeu soit des lacunes d'oxygène soit des interstitiels de titane, n'est pas opérationnel dans les conditions de température et de pression étudiées;
- mais en revanche, qu'un mécanisme de création de défauts complexe, impliquant simultanément des lacunes d'oxygène bi-chargées et des cations de titane interstitiels dans deux états de charge effective  $\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ , peut seul rendre compte de l'ensemble des données disponibles.

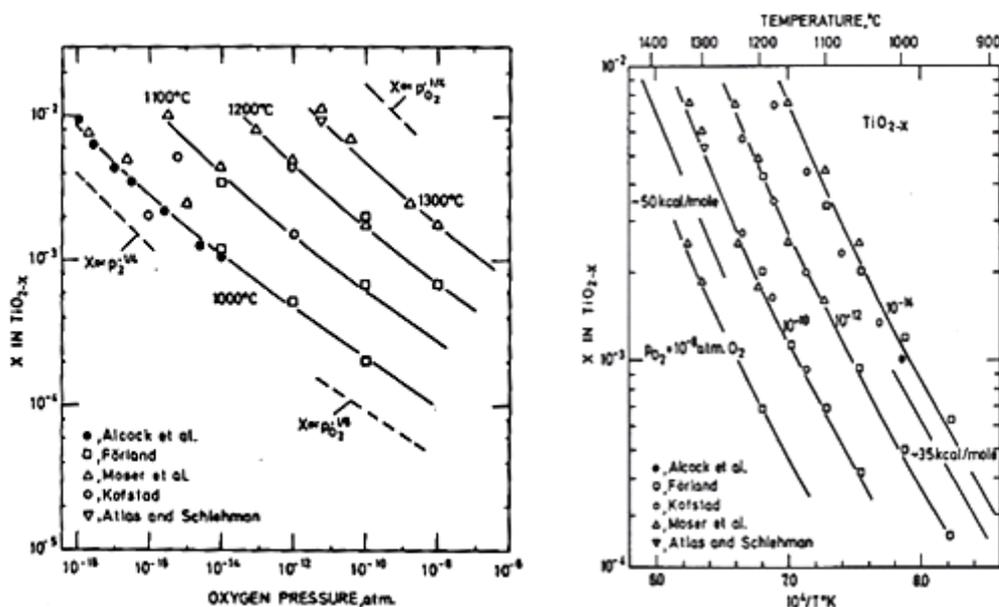


Figure A.4 – Représentation de l'écart à la stœchiométrie  $x$  (dans  $\text{TiO}_{2-x}$ ) en fonction de (a) la pression partielle d'oxygène dans le domaine de températures 1000 - 1350°C et (b) l'inverse de la température absolue, pour différentes pressions partielles d'oxygène comprises entre  $10^{-14}$  et  $10^{-8}$  atm. Résultats de différents auteurs cités par P. Kofstad [Kof72].

## Références bibliographiques

- [Alc67] C.B. Alcock, S. Zador, B.C.H. Steele, **A thermodynamic study of dilute solutions of defects in the rutile structure  $\text{TiO}_{2-x}$ ,  $\text{NbO}_{2-x}$ , and  $\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{2\pm x}$** , *Proceedings of the British Ceramic Society*, vol.8, p.231-245, 1967
- [And70] J.S. Anderson, A.S. Khan, **Equilibria of intermediate oxides in the titanium-oxygen system**, *Journal of the Less Common Metals*, vol.22, p.219-223, 1970
- [Bar69] R.F. Bartholomev, D.R. Frankl, **Electrical properties of some titanium oxides**, *Physical Review*, vol.187, p.828-833, 1969
- [Blu63] R. N. Blumenthal and D. H. Whitmore, **Thermodynamic study of phase equilibria in the titanium-oxygen system within the  $\text{TiO}_{1.95}$  -  $\text{TiO}_2$  region**, *Journal of The Electrochemical Society*, vol.110, p.92-93, 1963
- [Die03] U. Diebold, **The surface science of titanium dioxide**, *Surface Science Reports*, vol.48, p.53-229, 2003
- [For64] K.S. Forland, **Defect structure of rutile**, *Acta Chemica Scandinavica*, vol.18, p.1267-&, 1964
- [Goo73] J.B. Goodenough, **Les oxydes des métaux de transition**, Gauthier-Villars Ed., Paris, 1973
- [Hon82] S.H. Hong et S. Asbrink, **The structure of  $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$  at 297 K**, *Acta Crystallographica Section B*, vol.38, p.2570-2576, 1982
- [Kan08] H. Kaneko, M. Tanaka, K. Ozawa, K. Edamoto, **Electronic structure of the TiO thin film on Ag (100): Angle-resolved photoemission study**, *Surface Science*, vol.602, p.2295-2299, 2008
- [Kof62] P. Kofstad, **Thermogravimetric studies of the defect structure of rutile ( $\text{TiO}_2$ )**, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol.23, p.1579-1586, 1962
- [Kof72] P. Kofstad, **Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxydes**, J. Wiley & Sons, Inc., 1972
- [Lib09] L. Liborio, G. Mallia, N. Harrison, **Electronic structure of  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  Magneli phase**, *Physical Review B*, vol.79, 245133 (9 pages), 2009
- [Mos65] J.B. Moser, R.N. Blumenthal, D.H. Whitmore, *Am. Cer. Soc.*, vol.48, p.384, 1965
- [Pea58] A.D. Pearson, **Studies of the lower oxides of titanium**, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol.5, p.316-327, 1958
- [Ram94] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, R.D. King-Smith, **First-principles calculations of the energetics of stoichiometric  $\text{TiO}_2$  surfaces**, *Physical Review B*, vol.49, p.16721-16727, 1994
- [Sam82] G.V. Samsonov, **The oxide handbook**, IFI/Plenum Press, New York, 1982
- [Wah66] P.G. Wahlbeck, P.W. Gilles, **Reinvestigation of phase diagram for system titanium-oxygen**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol.49, p.180-183, 1966
- [Zak12] K. Zakrzewska, **Nonstoichiometry in  $\text{TiO}_{2-y}$  studied by ion beam methods and photoelectron spectroscopy**, *Advances in Materials Science and Engineering*, vol.2012, 826873 (13 pages), 2012