

Couches minces de Ti(C,N,O) : influence de la microstructure et des liaisons chimiques sur la couleur des films

Maria del Carmen Marco de Lucas, Luc Imhoff, Valérie Potin, Sylvie Bourgeois

- coatings, titanium oxynitride, titanium oxycarbide, microstructure -

Cadre

- Collaborations avec F. Vaz, J.M. Chappé, L. Cunha et C. Moura, (Université de Minho (Portugal), et J.F. Pierson (Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, Nancy)
- Action intégrée luso-française 2006-2007

Contexte

L'utilisation de couches minces comme revêtements décoratifs a connu un fort développement dans les dernières années grâce à la maîtrise de techniques d'élaboration utilisables dans le milieu industriel comme le dépôt physique en phase vapeur (PVD).

Différentes compositions ont été envisagées pour obtenir une large palette de couleurs, ce qui est rendu possible par l'utilisation de différentes cibles et gaz réactifs. La flexibilité du procédé est cependant pénalisée par les changements de cible et/ou d'atmosphère selon la couleur recherchée.

Actuellement, on constate une forte demande du marché pour les revêtements de couleur noire qui sont souvent associés à des produits de haute qualité. Pour obtenir cette couleur, différentes compositions et méthodes de dépôt ont été utilisées : films de Cu-Ni obtenus par électrochimie, de Ni-P par dépôt autocatalytique, de Ti-N-(C,Al) et de carbone amorphe par pulvérisation. La difficulté dans tous les cas est d'obtenir et de maîtriser l'obtention de différentes nuances de noir auxquelles nos yeux sont très sensibles.

Objectif

Notre but était d'obtenir des revêtements de couleur noire à base de Ti(C,N,O) adhérents sur divers substrats et présentant différentes nuances selon les conditions d'élaboration par pulvérisation magnétron réactive. La composition du mélange gazeux utilisé pour apporter les trois éléments métalloïdes (C,N,O) a été le paramètre fondamental pour obtenir ces différentes nuances.

Pour comprendre la variation des propriétés optiques et de la couleur de ces dépôts, leur microstructure a été étudiée par diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique en transmission (MET) et spectroscopie micro Raman. Leur analyse par spectroscopie de photo-électrons X (XPS) a permis de plus d'étudier la variation du type de liaisons formées selon les conditions d'élaboration.

Résultats

Des films de Ti(C,N,O) ont été obtenus par pulvérisation magnétron réactive d'une cible de titane. Les flux d'argon (gaz de travail) et d'acétylène, utilisé comme source pour le carbone, ont été maintenus constants pour tous les dépôts réalisés. De plus, un flux variable d'un mélange gazeux d'azote et d'oxygène avec une proportion molaire 17:3 a été introduit dans l'enceinte. La variation de la pression partielle du mélange O_2+N_2 entre 0 et 0.4 Pa a permis d'obtenir une série de dépôts adhérents sur des substrats de verre et de silicium dont la couleur varie du gris métallique au noir.

L'analyse de la composition élémentaire des films par EPMA a montré deux zones distinctes séparées par une zone de transition entre 0,10 et 0,15 Pa. Pour $0 < p(O_2+N_2) < 0.10$ Pa (zone I), la composition des films varie avec une augmentation progressive du contenu en oxygène et azote de 0 % (TiC) jusqu'à 12 et 20 at. %, respectivement. Pour $0.15 < p(O_2+N_2) < 0.4$ Pa (zone II), le contenu d'azote reste constant, tandis que celui d'oxygène

augmente jusqu'à 27 at. % et celui du carbone diminue jusqu'à ~20 at. %.

Les analyses par DRX et MET ont montré la formation de films polycristallins avec une structure cfc proche de TiC dans la zone I. Dans la zone II, lorsque $p(O_2+N_2)$ augmente, les films deviennent amorphes. Très peu de cristallites ont pu être observés par MET. Les analyses XPS (Figure 1) ont montré que la nature des liaisons formées par les atomes de titane et de carbone change aussi lorsque la pression partielle du mélange gazeux augmente. Les spectres Raman analysés dans la région des bandes D (1408 cm^{-1}) et G (1580 cm^{-1}) associées aux vibrations C-C (Figure 2), montrent l'apparition de carbone amorphe qui coexiste avec l'oxynitride de titane également amorphe.

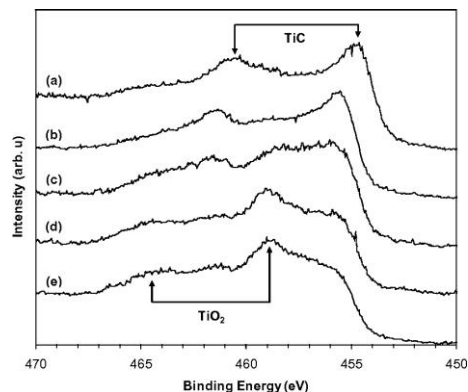


Figure 1 : Raies Ti2p du spectre XPS de films de Ti(C,N,O) obtenus avec une pression partielle du mélange O_2+N_2 de (a) 0 Pa ; (b) 0.09 Pa ; (c) 0.11 Pa ; (d) 0.22 Pa ; (e) 0.40 Pa.

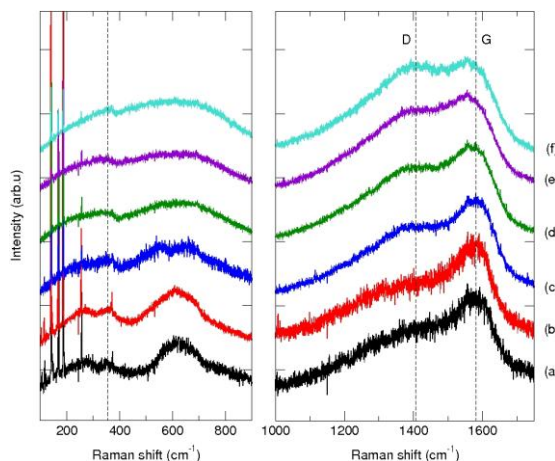


Figure 2 : Spectres Raman des films de Ti(C,N,O) obtenus avec une pression partielle du mélange O_2+N_2 de (a) 0 Pa ; (b) 0.09 Pa ; (c) 0.11 Pa ; (d) 0,15 ; (e) 0.22 Pa ; (f) 0.40 Pa.

L'évolution de la structure cfc d'oxycarbure de titane vers la coexistence de carbone amorphe et d'une phase d'oxynitride de titane également amorphe a été démontrée. Le modèle structural proposé permet d'expliquer l'évolution de la couleur des dépôts qui varie du gris métallique au noir.

Production

- 1 publication, 5 communications

- Development of dark Ti(C,O,N) coatings prepared by reactive sputtering,

J.M. Chappé, F. Vaz, L. Cunha, C. Moura, M.C. Marco de Lucas, L. Imhoff, S. Bourgeois & J.F. Pierson, Surf.Coat.Tech. 203 (2008) 804-807 (doi: [10.1016/j.surfcoat.2008.05.039](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.039))