

Classification

Physics Abstracts

19.15 — 19.20 — 19.40

Oxydation anodique du titane en milieu phosphorique. Étude analytique et structurale de l'oxyde

Saloua Ferdjani⁽¹⁾, Daniel David⁽¹⁾, Gérard Béranger⁽¹⁾, Anne Hugot-le Goff⁽²⁾,
Siegfried Hild et Eduardo Arturo Garcia⁽³⁾

⁽¹⁾ Université de Technologie de Compiègne, Laboratoire des matériaux, B.P. 649, 60206 Compiègne Cedex, France

⁽²⁾ Laboratoire Physique des Liquides et Electrochimie (LP n° 15 du CNRS), Université Paris VI, Tour 22, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

⁽³⁾ Departamento de Ciencias de Materiales, Comision Nacional de Energia Atomica, Buenos-Aires, Argentine

(Reçu le 2 juillet 1990, accepté le 28 décembre 1990)

Résumé. — Des échantillons de titane ont été oxydés anodiquement dans des solutions d'acide ortho-phosphorique H_3PO_4 à différentes concentrations, ce qui a entraîné l'incorporation d'ions phosphore dans l'oxyde. L'influence de cette incorporation sur la structure cristalline de cet oxyde a ensuite été étudiée par spectroscopie Raman, diffraction RHEED et spectroscopie ESCA/XPS. L'oxyde TiO_2 , avec les variétés rutile et anatase, est prédominant pour les concentrations d'électrolyte et les tensions de formation les plus élevées, mais il y a co-existence de sous-oxydes. Le faisceau laser de la sonde Raman induit des phénomènes de recristallisation.

Abstract. — Titanium samples were anodically oxidized in H_3PO_4 baths, with several different concentrations. Then, the crystallographic structure of the oxide was studied *versus* the incorporation rate of phosphorus ions into the anodic films. Experimental measurements were performed by means of Raman spectroscopy, RHEED diffraction and ESCA/XPS spectroscopy. The TiO_2 oxide, including rutile and anatase species, predominates for higher bath concentrations and voltage values, but there are also sub-oxides. The laser beam of the Raman probe induces crystallization processes.

1. Introduction.

Le titane, qui est peu oxydable à la température ambiante, présente une grande affinité pour l'oxygène aux températures élevées. Son oxydation est un phénomène complexe, car il y a formation de plusieurs oxydes et sous-oxydes, cristallisant selon des systèmes différents. La phase prédominante est TiO_2 , avec trois variétés cristallographiques : l'anatase (structure quadratique C_5), le rutile (structure quadratique C_4) et la brookite (structure orthorhombique C_{21}). Seul, le rutile forme une phase thermodynamiquement stable à la température ambiante [1].

Cette affinité pour l'oxygène rend les structures réalisées en titane vulnérables à la corrosion, à température élevée. Cette vulnérabilité peut être réduite par la formation préalable d'un film d'oxyde anodique. En outre, il est possible de renforcer les propriétés protectrices de ce film par l'incorporation d'éléments d'addition, tels que le soufre et le phosphore, provenant du bain électrolytique d'anodisation. Il y a alors dopage contrôlé de l'oxyde anodique.

Nous avons précédemment étudié le processus de l'oxydation anodique et l'influence de deux paramètres essentiels : la concentration et la température de l'électrolyte [2]. Par ailleurs, l'aspect analytique de cette étude a fait l'objet d'un travail séparé, portant sur l'utilisation de l'implantation ionique pour la préparation d'échantillons étalons [3].

Nous donnons ici les résultats de l'étude structurale des films d'oxyde, en relation avec les paramètres du processus d'anodisation. En effet, la variation du potentiel en fonction du temps, durant l'oxydation anodique, présente des irrégularités qui pourraient correspondre à des modifications de la structure de l'oxyde (Fig. 1). Il y aurait passage d'un état amorphe à un état cristallin [4]. Mais, ces singularités pourraient aussi provenir de phénomènes de claquage, associés à des effets tels que la dissolution partielle du film d'oxyde, les changements de phase, ou encore les relaxations de contraintes mécaniques [5].

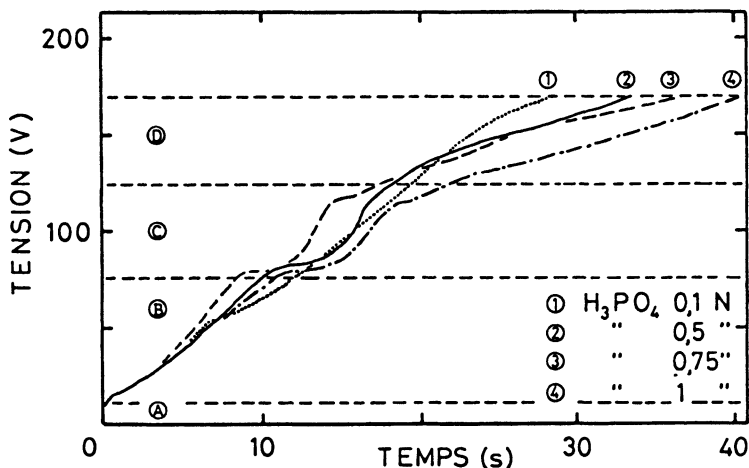


Fig. 1. — Variation du potentiel en fonction du temps, pour différentes concentrations de l'électrolyte. Pour les concentrations les plus élevées (courbes 2, 3 et 4), on distingue les zones A (surtension initiale), B (variation linéaire), C (claquage) et D (ralentissement de la croissance de l'oxyde). Pour la concentration 0,1 N, la zone des claquages n'existe pas, mais le changement de pente se produit dès le voisinage de 50 volts. [Voltage values versus time for some bath concentration values. For the highest one (curves nr 2, 3 and 4), we can see the parts A (initial over-voltage), B (linear variation), C (breakdown) and D (oxidation speed/decreasing). For the 0.1 N concentration value, there is no breakdown, but a new gradient occurs from 50 V.]

Il y a également un écart à la stoechiométrie, qui est attribué à la persistance d'une phase amorphe aux faibles tensions d'anodisation, et surtout à la présence d'ions étrangers, ainsi qu'à celle d'un mélange de sous-oxydes tels que TiO et Ti₂O₃ [5].

Les claquages locaux observés durant le processus de l'oxydation anodique ont également été associés au mécanisme d'incorporation d'ions provenant de l'électrolyte [6]. Cette explication est corroborée par nos propres observations, selon lesquelles ces claquages ont lieu principalement dans les solutions les plus concentrées d'acide orthophosphorique (0,5 N à 1 N), plutôt que dans

les solutions diluées à 0,1 N (Fig. 1).

Les principales variétés cristallographiques sont ici les mêmes que dans le cas de l'oxydation thermique, où l'on observe également un écart à la stoechiométrie de TiO_2 .

En milieu acide (H_2SO_4 ou H_3PO_4), on observe souvent deux transformations structurales de l'oxyde, qui dépendent du potentiel d'anodisation. La première est un passage amorphe / anatase, la seconde est une évolution progressive anatase / rutile. Le potentiel critique qui sépare ces deux transformations dépend de la nature et de la concentration de l'électrolyte [7, 8]. En outre, les incorporations d'ions provenant de celui-ci ont une influence sur la structure cristalline de l'oxyde, ce qui est l'effet recherché.

De nombreuses études ont été consacrées à la structure des oxydes de titane. Leurs résultats font apparaître une importante dispersion, qui résulte de deux causes principales. D'une part, la composition des films n'est pas simple, et elle dépend fortement des paramètres de l'oxydation anodique. D'autre part, la diversité des techniques de mesure est, en elle-même, une cause de dispersion. Une meilleure approche ne peut résulter que de l'emploi conjoint de techniques complémentaires.

2. Préparation des échantillons.

Les échantillons ont été prélevés dans une tôle de titane non allié de 3 mm d'épaisseur (nuance UT 35, fournie par la société CEZUS). Le taux nominal d'impuretés est donné par le tableau I. La dimension moyenne des grains était de $30 \mu\text{m}$. Après un polissage mécanique au papier SiC, sous eau, jusqu'à la granulométrie 800, les échantillons ont été dégraissés à l'acétone, puis rincés à l'alcool sous ultrasons. Le choix de ce type de polissage résulte de travaux antérieurs qui montrent que le polissage mécanique favorise, aussitôt après, le processus d'oxydation anodique ; le polissage électrolytique ou chimique, à l'opposé, retarde cet amorçage [9].

Tableau I. — *Taux nominal d'impuretés du titane (% en masse).*

[Nominal impurities ratios in titanium (% weight).]

C	N	H	O	Fe
$\leq 0,10$	$\leq 0,03$	$\leq 0,0125$	$\leq 0,25$	$\leq 0,30$

L'oxydation anodique a été conduite sous une tension comprise entre 25 et 170 V, en évitant la zone des claquages. La densité de courant était maintenue à 15 mA/cm^2 et la température à 25°C . L'électrolyte était une solution d'acide orthophosphorique H_3PO_4 , aux concentrations 0,1 N, 0,5 N, 0,75 N et 1 N, le pH étant compris entre 1 et 3. Dans ces conditions, l'épaisseur du film d'oxyde variait d'environ 100 nm (25 volts) à 3250 nm (170 volts).

3. Résultats expérimentaux.

Nous avons utilisé la spectrométrie Raman laser, la diffraction des électrons en incidence rasante (RHEED) et la spectroscopie ESCA/XPS. Cette dernière technique n'est pas une méthode

structurale, mais elle complète les deux autres en donnant accès à l'état de valence des éléments analysés.

3.1 SPECTROMÉTRIE RAMAN-LASER. — Le spectromètre Raman à excitation laser était du type DILOR RT 30. La longueur d'onde de la raie excitatrice était de 514,5 nm, avec une puissance maximale du faisceau de 2 watts. Ce matériel utilise des barrettes de diodes, dont le temps de lecture est adapté à l'intensité de la diffusion par l'échantillon. Les unités sont alors arbitraires. La surface étudiée est inférieure à $1 \mu\text{m}^2$. L'analyse a porté sur des échantillons oxydés dans des solutions aux concentrations 0,1, 0,5 et 1 N. Les modes de vibration caractéristiques du rutile apparaissent pour des valeurs de nombre d'onde égales à 230, 445 et 610 cm^{-1} . Pour l'anatase, ces valeurs sont de 395, 520 et 635 cm^{-1} . Le pic 230 cm^{-1} du rutile, qui est le moins intense, s'observe difficilement si les échantillons sont mal cristallisés.

La profondeur de pénétration du rayonnement laser étant de quelques dixièmes de nanomètre, les signaux observés proviennent essentiellement de l'oxyde.

Pour un échantillon préparé sous une tension de 25 V dans la solution 0,1 N, le renforcement du signal vers 460 cm^{-1} est révélateur de la phase rutile, mal cristallisée (Fig. 2). Pour un échantillon préparé dans la même solution, mais sous une tension de 150 V, les renforcements de l'intensité à 400 et 510 cm^{-1} sont caractéristiques de la phase anatase, mal cristallisée elle-aussi (Fig. 3). Toutefois, cette couche d'oxyde semble comporter également des phases rutile locales, donc une structure mixte. Le spectre présente en effet un pic élargi vers 600 cm^{-1} , un pic caractéristique de l'anatase à 510 cm^{-1} , et une zone englobant les valeurs de 395 et 445 cm^{-1} .

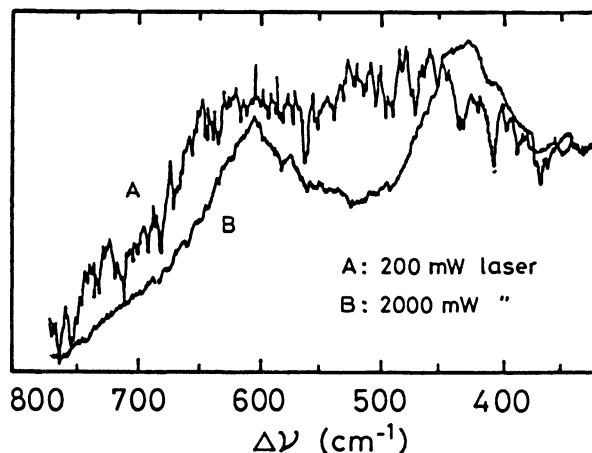


Fig. 2. — Recristallisation du film d'oxyde sous le faisceau laser (tension d'oxydation de 25 V, concentration 0,1 N).

[Induced crystallization of the oxide layer under laser irradiation (oxidation voltage 25 V, concentration 0.1 N).]

Ces deux échantillons, pour des valeurs relativement faibles de la puissance du laser (200 mW, ou 1500 mW sous eau) présentent un large pic, avec un maximum vers 600 cm^{-1} . Le second pic est moins bien observable, le rapport signal / fond étant médiocre dans ces films mal cristallisés.

L'organisation cristalline peut être améliorée par l'emploi de puissances laser plus élevées. On constate alors qu'il n'y a pas recristallisation dans la phase anatase, comme on aurait pu le prévoir lors du recuit d'un film amorphe, ce qui se traduit par un spectre présentant des pics à 600 et

430 cm^{-1} (Fig. 2 et 3). Cette observation suggère l'existence de microcristallites d'un sous-oxyde, recristallisant partiellement dans la phase TiO_2 .

Cette recristallisation ne peut être confondue avec un processus d'endommagement par le rayonnement laser, car il y aurait alors une dégradation de la surface de l'oxyde visible au microscope du spectromètre. En outre, le spectre lui-même subirait des modifications telles qu'il n'y aurait pas de confusion possible.

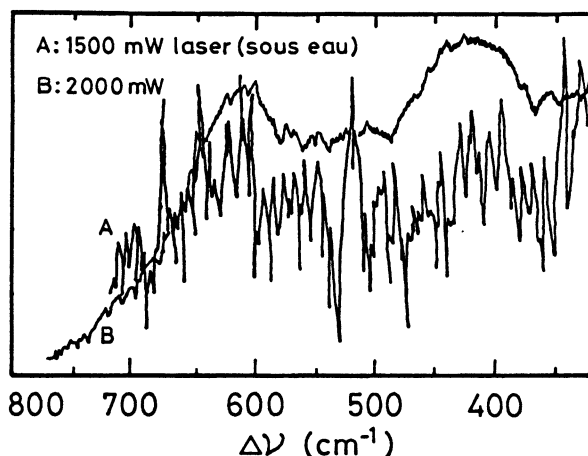


Fig. 3. — Recristallisation du film d'oxyde sous le faisceau laser, avec pré-existence de la phase rutile (tension d'oxydation de 150 V, concentration 0,1 N).

[New crystallization of the layer under laser irradiation, with previous rutile species (oxydation voltage 150 V, concentration 0.1 N)-]

Pour un échantillon préparé dans la solution à 0,5 N sous une tension de 150 V, le spectre obtenu à 1200 mW est caractéristique de microcristallites d'anatase. Avec une puissance laser de 200 mW, la recristallisation conduit à l'obtention d'une phase anatase bien organisée (Fig. 4). Enfin, pour la solution normale et 150 V, on observe la coexistence des variétés rutile et anatase, les cristallites étant assez stables pour ne pas évoluer sous le faisceau laser (Fig. 5).

Ces observations peuvent être expliquées par l'hypothèse d'une structure polyphasée initiale, comportant plusieurs sous-oxydes, avec un réarrangement ultérieur conduisant aux deux formes cristallines de TiO_2 . Elles sont à rapprocher des résultats d'autres travaux effectués eux-aussi par spectroscopie Raman.

Ainsi, Ohtsuka *et al.* ont montré que des films d'oxyde anodique, formés dans des solutions de phosphate de sodium (pH= 6,9), ou dans des solutions d'acide sulfurique (0,1 N), sont amorphes pour des valeurs de la tension inférieures à 7 V. Pour les valeurs plus élevées, ils cristallisent en phase anatase [10]. En revanche, on n'a jamais observé de spectres correspondant au sous-oxyde Ti_2O_3 , dont la principale structure se situe vers 300 cm^{-1} [11]. D'autres travaux ont porté sur des matériaux à faible distance d'ordre cristallin. Des films minces microcristallins, présentant l'ordre local de l'anatase, donnent un spectre Raman caractérisé par deux pics, situés respectivement à 630 cm^{-1} et à $340/350\text{ cm}^{-1}$ [12]. Des agrégats amorphes de TiO_2 , inclus dans un verre de silice, donnent deux pics supplémentaires, à 600 cm^{-1} et 430 cm^{-1} [13]. Ces agrégats cristallisent dans la phase anatase après chauffage à 600°C . Si la température atteint 1200°C , la structure de l'anatase se perfectionne, sans qu'il y ait pourtant apparition de la phase rutile. La similitude de l'ordre local des films dits amorphes avec celui de l'anatase est également démontrée par des expériences

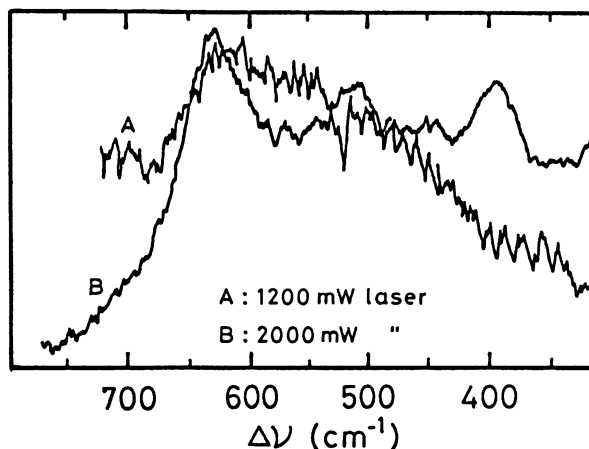


Fig. 4. — Evolution de la structure du film d'oxyde sous le faisceau laser, avec pré-existence de la phase anatase (tension d'oxydation de 150 V, concentration 0,5 N).

[Structure evolution of the oxide layer under the laser beam, with previous anatase species (oxidation voltage 150 V, concentration 0.5 N).]

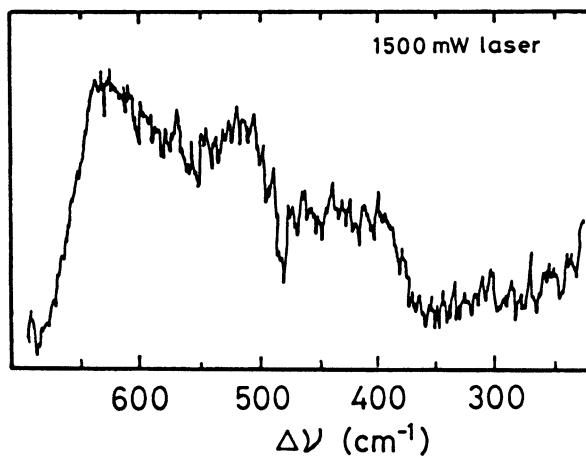


Fig. 5. — Coexistence des phases rutile et anatase (tension d'oxydation de 150 V, concentration 1 N)

[Coexistence of rutile and anatase species (oxidation voltage 150 V, concentration 1 N).]

de recuit laser [14]. Une puissance de 6 W est nécessaire pour obtenir la recristallisation. A partir de 8 W, le film évolue vers la structure rutile, mais se dégrade.

L'évolution des spectres Raman-laser sous une puissance assez élevée, mais non dommageable pour l'échantillon, peut donc être utilisée pour révéler des différences d'ordre local avant recristallisation.

3.2 DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — Nous avons utilisé un microscope JEOL 100, avec une tension d'accélération de 100 kV. La constante λ_L de la relation $\lambda_L = R \cdot d_{hkl}$, qui caractérise

la chambre de diffraction, a été déterminée par transmission avec une poudre d'or à grains fins. Nous avons également employé, comme références, des poudres de rutile et d'anatase.

Nous n'avons pas observé de diagrammes caractéristiques de l'état amorphe, pour une zone diffractante de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$ de diamètre et $0,15 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La plupart des échantillons donnent des anneaux ponctués, traduisant un état de cristallisation avancé, c'est-à-dire des grains de grandes dimensions. L'existence de ces grains semble indépendante de la tension de formation, donc de l'épaisseur de l'oxyde [2]. Certains échantillons, oxydés dans la solution 0,1 N, donnent des taches de diffraction. Il pourrait alors y avoir un état pseudo-monocristallin, ou une texture.

L'étude des diagrammes ne permet pas d'établir une relation entre l'état de cristallisation et l'épaisseur des films d'oxyde, contrairement aux observations d'ARSOV *et al.* dans H_2SO_4 , et de Blondeau *et al.* dans H_3PO_4 [7, 8].

L'exploitation des diagrammes de diffraction a montré la présence de plusieurs phases. Les deux variétés de dioxyde de titane (rutile et anatase) étaient systématiquement révélées par la présence d'un grand nombre de raies. En plus de celles-ci, nous avons observé des raies supplémentaires, qui correspondent à certains sous-oxydes de titane : TiO , Ti_2O_3 , $\text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_8O_{15} et $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$. En général, pour chaque diagramme, ces raies étaient en petit nombre pour un sous-oxyde donné, sauf pour la phase $\text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. Ce sous-oxyde est l'anoso-vite, de structure rhomboédrique (Tab. II).

Tableau II. — *Variation de la structure cristalline de l'oxyde anodique de titane en fonction des conditions de l'oxydation anodique (les chiffres correspondent au nombre de raies observées).*

[Crystallographic structure of titanium anodic oxide versus oxidation parameters (the data gives number of rays).]

Normalité	Potentiel	TiO	Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃ – TiO ₂	Ti ₃ O ₅	Ti ₄ O ₇	Ti ₅ O ₉	Ti ₈ O ₁₅	Ti ₁₀ O ₁₉	TiO ₂ Rutile	TiO ₂ Anatase
0,1 N	25		1	10	1		1		1		2
0,1	75			4	2	1	2			10	5
0,1	125		2	7	1	1	1		2	2	1
0,1	150	5			1			3			
0,5 N	100				1	3				1	1
0,5 N	150	2	3	10	2				1	17	11
1 N	50		5	2						4	1
1	125	2	2		2	2				4	3
1	150	1	1	2	2		1			8	7

La proportion des sous-oxydes varie avec les conditions de l'oxydation anodique. En général, lorsque le potentiel et la concentration de l'électrolyte augmentent, la formation de rutile et d'anatase devient plus importante. Les raies des sous-oxydes diminuent alors en nombre et en intensité. Toutefois, dans le cas particulier des oxydes formés dans la solution 0,1 N, on remarque qu'il y a beaucoup plus de raies correspondant aux sous-oxydes que de raies correspondant à TiO_2 ; de plus,

la variété anatase, instable thermodynamiquement, existe quelle que soit l'épaisseur de l'oxyde.

Le monoxyde de titane TiO , quant à lui, ne semble se former que pour des tensions importantes. Nos résultats de diffraction électronique suggèrent l'existence de plusieurs phases oxydées du titane, parmi lesquelles Ti_3O_5 (anosovite), TiO_2 rutile et TiO_2 anatase seraient majoritaires. Ces phases indiquent la présence du titane sous plusieurs valences. Il est bien connu que les métaux 3d (du Sc au Zn), dont le titane, peuvent présenter une large variété d'états de valence dans leurs oxydes. Cela, dans le cas du titane, est bien confirmé par le diagramme de phase des systèmes titane-oxygène, notamment celui établi par Wahlbeck et Gilles en 1966, dans des conditions totalement différentes des nôtres [15]. Outre le monoxyde TiO , les phases Ti_2O_3 et Ti_3O_5 et le dioxyde TiO_2 , il existe une suite de phases $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, dites de Magnéli, avec $4 \leq n \leq 10$, de structure assez proche de TiO_2 rutile. Ces composés, identifiés par diffraction X, sont thermodynamiquement stables. Des calculs basés sur des données de calorimétrie indiquent qu'entre Ti_3O_5 et TiO_2 , seule une énergie libre ΔG de 1,2 kcal / atome.gramme est requise pour la formation de toutes ces phases intermédiaires [16]. Pour d'aussi grands écarts, le modèle de défauts ponctuels n'est plus approprié pour décrire la non-stoechiométrie dans TiO_2 rutile. L'existence des phases de Magnéli est expliquée par des cisaillements cristallographiques, selon lesquels l'oxygène diffuse vers la surface ; ces cisaillements sont connus sous le nom de défauts de Wadsley [17].

Par ailleurs, Eror et Smyth ont étudié le désordre créé par le dopage de TiO_2 rutile par des ions Nb^{5+} [18]. D'après ces auteurs, il n'est pas nécessaire d'invoquer les structures type cisaillement ; ils proposent un modèle selon lequel il y aurait compensation de l'occupation des sites Ti^{4+} par Nb^{5+} , avec la création d'un nombre égal d'ions Ti^{3+} . Ces derniers provoqueraient l'élévation de la conductivité électrique, souvent constatée dans le rutile sous-stoechiométrique. A température ambiante, la limite de solubilité de Nb_2O_5 dans TiO_2 est de l'ordre de 10 %. On peut penser que le phosphore a un rôle équivalent, et qu'il est à l'origine de la formation des sous-oxydes en se substituant au titane. Toutefois, si Ti^{4+} et Nb^{5+} ont des rayons ioniques très proches (respectivement 0,68 et 0,70 Å), le rayon ionique de P^{5+} est deux fois plus petit que celui du titane (0,34 Å) ; il est donc difficile de concevoir le phosphore uniquement en position substitutionnelle. Par ailleurs, cette hypothèse semble incompatible avec l'évolution progressive vers TiO_2 aux forts potentiels d'anodisation, alors que nous avons constaté l'accélération de l'incorporation du phosphore dans ces conditions. Elle n'explique pas non plus la formation de TiO_2 anatase, phase thermodynamiquement instable, mais dont la densité plus faible la rend plus susceptible d'incorporer des ions.

3.3 SPECTROSCOPIE ESCA/XPS. — Nous avons utilisé un spectromètre V.G. avec une anticathode de magnésium, sous un vide de l'ordre de 10^{-8} torr. L'abrasion ionique a été réalisée au moyen d'un faisceau d'ions Ar^+ .

L'analyse des éléments phosphore, titane et oxygène, a été faite sur une série d'échantillons d'oxydes anodiques préparés dans différentes solutions de H_3PO_4 , sous plusieurs potentiels (Tab. III).

3.3.1 Analyse du phosphore. — L'analyse des échantillons oxydés dans les solutions 0,5, 0,75 et 1 N a montré que le phosphore existe à deux états de valence. En surface, l'énergie du pic de phosphore est $P_1 = 134,0 \pm 0,2$ eV. Le pic P_2 (à 129 eV) est faible, voire inexistant, sur les profondeurs analysées, dans le cas des échantillons oxydés dans la solution 0,1 N.

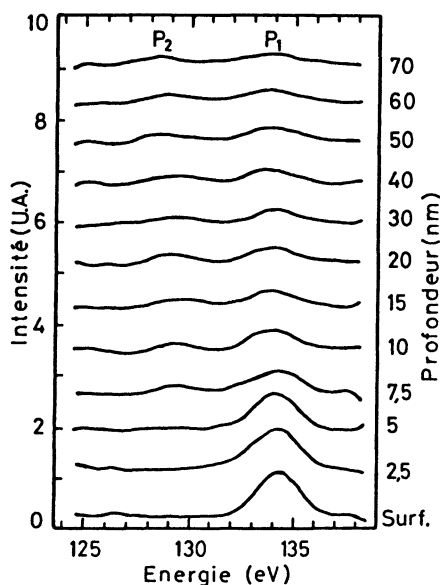
La figure 6 montre l'évolution de ces deux pics à partir de la surface d'un échantillon oxydé à 170 V dans la solution normale de H_3PO_4 ; P_1 est très important à la surface, alors que P_2 apparaît à la profondeur de 5 nm.

Du point de vue quantitatif, on voit sur la figure 7 que la concentration du phosphore (P_1) est relativement importante à l'extrême surface, et qu'elle décroît rapidement jusqu'à 15 nm. Au-delà, la décroissance devient beaucoup moins rapide. La concentration du phosphore (P_2) croît jusqu'à

Tableau III. — *Echantillons analysés par XPS.*

[XPS measurements.]

Normalité de l'électrolyte (Bath normality)	Potentiel d'anodisation (Anodic voltage) (V)	Profondeur d'analyse (Analysis depth) (nm)
1	50	75
	100	130
	170	160
0,75	50	70
	100	110
	170	70
0,5	100	160
	170	150
0,1	100	3
	170	5

Fig. 6. — Evolution des pics P₁ et P₂ du phosphore en fonction de la profondeur (tension d'oxydation de 170 V, solution 1 N).[Evolution of P₁ and P₂ phosphorus peaks versus depth (oxidation voltage 170 V, concentration 1 N).]

la profondeur de 20 nm, où elle se stabilise à la valeur de 1,5 at. % jusqu'à 150 nm. L'épaisseur de l'oxyde est voisine de 370 nm.

L'énergie (P₁) correspond bien au phosphore de valence V. Par contre, l'énergie du pic (P₂) peut correspondre aussi bien à un phosphore (degré d'oxydation -III) qu'au phosphore atomique (degré d'oxydation 0) (Tab. IV). Toutefois, on peut se demander si (P₂) existe vraiment dans la

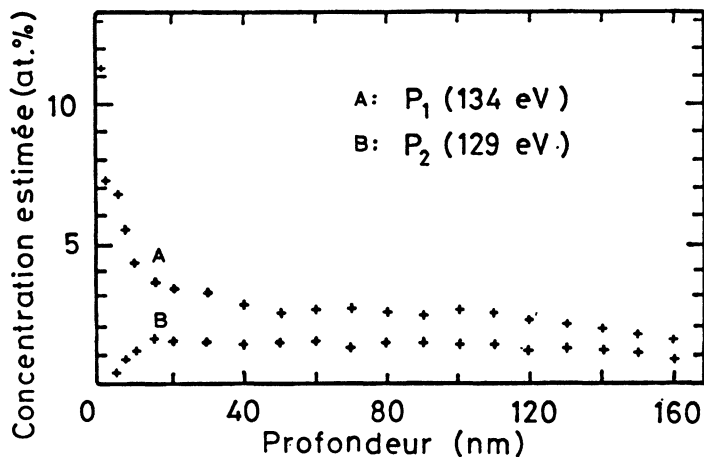


Fig. 7. — Evolution de la concentration de phosphore dans l'oxyde en fonction de la profondeur, pour deux états de valence correspondant aux pics P₁ et P₂.

[Evolution of phosphorus ratio in the oxide, versus depth, for two different valency states corresponding to peaks P₁ and P₂.]

Tableau IV. — Energie de liaison du phosphore dans différents composés.

[Phosphorus binding energy for some compounds.]

Composé	Energie de liaison 2p (eV)
CrP	128,4
MnP	128,9
GaP	128,9
BP	129,1
P	129,6
KH ₂ PO ₄	133,5
POBr ₃	134,0
(NaPO ₃) ₃	133,6
NaPO ₃	134,1
P ₂ O ₅	135,0

couche, ou s'il est produit par le bombardement des ions Ar⁺ durant l'érosion. Pour répondre à cette question, nous avons réalisé deux types d'essais.

D'une part, nous avons analysé en profondeur des échantillons d'hémi-pentoxyde de phosphore P₂O₅, ainsi que de divers phosphates, afin de mesurer l'énergie du pic phosphore dans ces composés et de rechercher un possible effet du bombardement des ions Ar⁺ sur la valence du phosphore.

Le spectre d'énergie du composé P₂O₅ a révélé, quelle que soit la profondeur, la présence d'un seul pic de phosphore à 135,0 ± 0,2 eV. Les échantillons de phosphates Na₂HPO₄ et Ca₃(PO₄)₂ ont donné des spectres d'énergie avec un seul pic de phosphore à l'énergie 136,5 eV, et NaH₂PO₂

l'a donné à 136,0 eV. Le pic (P_1) est donc plus proche de P_2O_5 que de ces différents phosphates, et reflète vraisemblablement une structure complexe du type $Ti_xP_yO_z$, où le phosphore possède la valence V.

D'autre part, nous avons analysé un échantillon de titane implanté en phosphore, afin d'observer l'énergie des pics de cet élément. Dans cet échantillon, nous avons observé un seul pic d'énergie $129,0 \pm 0,2$ eV. Cette énergie est bien en accord avec l'énergie (P_2) des échantillons anodisés. Comme nous l'avons déjà indiqué, cette valeur correspond au phosphore P^0 , mais pourrait correspondre aussi à certains phosphures (MnP et GaP par exemple). Cette énergie pourrait donc être aussi bien celle du phosphure de titane $TiP_{0,92}$ que celle du phosphore en position interstitielle. Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie d'indication permettant de trancher entre ces deux hypothèses ; en particulier, le phosphure de titane n'a pas encore fait, à notre connaissance, l'objet d'une étude par XPS.

3.3.2 Analyse du titane et de l'oxygène. — En surface, nous n'avons observé que les pics correspondant à TiO_2 . Mais, dans la masse de l'oxyde, le pic de titane se déforme, ce qui indique la présence de plusieurs composés Ti_xO_z répartis en profondeur. Une tentative de décomposition de ce pic suggère que ces composés pourraient être TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 et TiO_2 , ainsi que Ti.

4. Discussion.

Les deux profils de phosphore établis par analyse XPS pourraient traduire l'incorporation du phosphore (P_1) sous l'effet du champ électrique intense et la formation de complexes $Ti_xP_yO_z$, ainsi que le réarrangement d'une partie des atomes de phosphore sous l'effet du claquage et la formation de phosphure de titane (P_2). L'absence du pic P_2 en surface pourrait s'expliquer par des raisons de cinétique d'évolution à travers le film, ainsi que par l'absorption d'ions phosphates lors de l'émersion de l'échantillon.

L'évolution de la forme chimique du phosphore $P_1 \rightarrow P_2$ s'accompagnerait de la libération d'oxygène, qui serait consommé par les sous-oxydes de titane. Cette oxydation serait d'ailleurs accélérée par l'effet thermique accompagnant le claquage. La réaction d'oxydation évoluerait dans un premier temps vers la forme TiO_2 anatase, qui est la moins dense et qu'on observe à haute température. Dans un deuxième temps, apparaîtrait le rutile. Notons que Amsel *et al.* ont envisagé une décomposition possible de l'ion PO_4^{3-} en O^{2-} et PO_3^- , et par conséquent une oxydation à partir de l'oxygène provenant de cette décomposition [19].

Dans une solution de H_3PO_4 0,6 N, Leach a établi une courbe de cinétique d'allure analogue à la nôtre, sans observer de phénomènes de claquage [4]. Il a interprété le changement de cinétique par une transition d'une phase amorphe, où la conductivité est de type ionique, à une phase cristalline, où la conductivité est de type électronique. Cette dernière étape serait activée par l'incorporation d'ions PO_4^{3-} , qui agiraient sur les propriétés semi-conductrices du film anodique. Blondeau [8] a mis en évidence l'évolution, sous le champ électrique, de la structure du film anodique de titane formé dans une solution de H_3PO_4 (1 N) d'un état amorphe vers les structures anatase, puis rutile.

Compte tenu des résultats obtenus par XPS, l'évolution vers la forme TiO_2 serait la conséquence du claquage du film anodique. Le courant électronique qui en résulte proviendrait du réarrangement d'une partie des composés complexes $Ti_xO_yP_z$, dans lesquels le phosphore possède la valence 5, vers un phosphure de titane stable chimiquement. Il y aurait oxydation du titane à partir de l'oxygène libéré par le phosphore. Cette formation de phosphure de titane impliquerait donc la migration des ions titane.

Les phases $Ti_2O_3 \cdot TiO_2$, Ti_3O_5 et Ti_nO_{2n-1} ($4 \leq n < 10$) sont de structure assez proche de TiO_2 rutile ; leur cristallisation dans cette phase, sous le faisceau laser, n'est donc pas surprenante. Ces

observations, associées à la transition de la cinétique de croissance du film anodique, peuvent être rapprochées du claquage électrique de la couche. Le claquage correspond à la perte des propriétés isolantes du film d'oxyde. Le gradient de charge qui existait dans l'oxyde est détruit, et le courant devient de type électronique. Ce redressement est souvent attribué à des propriétés semi-conductrices du film d'oxyde anodique ; un écart à la stoechiométrie serait alors nécessaire (avec présence d'ions Ti^{3+}) et faciliterait l'obtention de la semi-conduction de type-n, dans laquelle le courant est dû aux électrons [20]. Or, le phosphore est connu comme élément dopant donneur d'électrons ; il favorise la création de la semi-conduction de type-n. Il est possible que le claquage électrique fasse évoluer les formes $Ti_xP_yO_z$, non stables chimiquement, vers des formes plus stables. Le phosphore agirait alors comme donneur d'électrons, en engageant quatre de ses électrons dans des liaisons covalentes avec des atomes de titane tétravalents. L'électron excédentaire passerait dans la bande de conduction de TiO_2 , ce qui assurerait le courant électronique dans la couche d'oxyde.

5. Conclusion.

La spectroscopie Raman montre que la structure de l'oxyde anodique de titane varie en fonction du pH de l'électrolyte et de la tension appliquée. A faible concentration de l'électrolyte et à faible potentiel, la structure de l'oxyde est mal définie, et évolue vers TiO_2 rutile sous un faisceau laser plus puissant. Aux forts potentiels, et à concentration intermédiaire de l'électrolyte (solution 0,5 N), la structure est proche de celle de l'anatase ; elle l'atteint sous le faisceau. Par contre, à la concentration maximale de l'électrolyte et aux forts potentiels, il y a un mélange de rutile et d'anatase, stable malgré l'augmentation de la puissance du laser.

La médiocre définition des spectres Raman, avant cristallisation sous le faisceau, montre que l'oxyde initial ne peut pas se trouver uniquement sous la phase TiO_2 (quelle que soit sa variété). En effet, il en résulterait des spectres élargis, certes, mais mieux définis. Les phases en présence comportent donc différents sous-oxydes, à divers stades du processus de cristallisation.

La diffraction électronique permet de préciser ces résultats, en mettant en évidence, outre le rutile et l'anatase, des sous-oxydes. Nous avons identifié les sous-oxydes TiO , Ti_2O_3 , $Ti_2O_3 - TiO_2$ (orthorhombique) et Ti_3O_5 (monoclinique), ainsi que les phases de Magnéli Ti_1O_{2n-1} (avec $4 \leq n < 10$) et $Ti_{10}O_{19}$.

L'anatase et le rutile sont prédominants aux fortes concentrations et aux potentiels de formation supérieurs à 100 V, alors que les sous-oxydes le sont aux faibles potentiels, la phase la plus importante étant $Ti_2O_3 \cdot TiO_2$.

La transformation des sous-oxydes en TiO_2 anatase, puis rutile, sous le faisceau laser, pourrait résulter de claquages, eux-mêmes induits par une semi-conduction de type n favorisée par la présence de phosphore dans l'oxyde. Ce phosphore se combinerait avec le titane pour former un phosphore. Un tel mécanisme serait en faveur de l'idée selon laquelle l'oxyde se formerait à la fois par migration d'oxygène O^{2-} , d'espèces oxygénées $P_xO_y^{n-}$ provenant de l'électrolyte, et de cations de titane provenant du métal.

Bibliographie

- [1] GARCIA E.A., *Mét. Corr. Ind.* **638** (1978) 329 ; **639-640** (1978) 355 ; **641** (1979) 27.
- [2] FERDJANI S., DAVID D. et BERANGER G., à paraître dans *J. Less Common Met.*
- [3] FERDJANI S., DAVID D., FARKAS D. et BERANGER G., à paraître dans *Appl. Surf. Sci.*

- [4] LEACH J.S.L. et SIDGWICK D.H., Actes du 8e Congrès International sur la Corrosion de Métaux, Mayence (1981).
- [5] ALADJEM A., *J. Mater. Sci.* **8** (1973) 688.
- [6] FRADE G., BERANGER G. et LACOMBE P., Symposium International "Anodic oxides", (Electrochemical Society, New-York, 1969).
- [7] ARSOV L., FROELICHER M., FROMENT M. et HUGOT-le-GOFF A., *J. Chim. Phys.* **3** (1975) 275.
- [8] BLONDEAU G., FROELICHER M., FROMENT M. et HUGOT-le-GOFF A., *J. Less Common Met.* **56** (1977) 215.
- [9] BARAKAT Y., Thèse, Univ. Compiègne (1987).
- [10] OHTSUKA T., GUO J. et SATO N., *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 2473.
- [11] NEMANICH R.J., TSAI C.C. et CONNELL G.A.N., *Phys. Rev. Lett.* **44** (1980) 273.
- [12] HUGOT-le-GOFF A., *Thin Solid Films* **142** (1986) 193.
- [13] BEST M. et CONDRADE R.A., *J. Mater. sci. Lett.* **4** (1985) 994.
- [14] HSU L.S., SOLANSKI R., COLLINS G.J. et SHE C.Y., *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 1065.
- [15] GILLES P.W., CARLSON K.D., FRAZEN H.F. et WAHLBECK P.G., *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 2461.
- [16] GILLES P.W., The chemistry of extended defects in non-metallic solids, LeRoy Eyring et M. O'Keeffe Eds. (North-Holland, 1970) pp.75-88.
- [17] MAGNELI A., The chemistry of extended defects in non-metallic solids, LeRoy Eyring et M. O'Keeffe Eds. (North-Holland, 1970) pp. 148-163.
- [18] EROR N.G. et SMYTH D.M., The chemistry of extended defects in non-metallic solids, LeRoy Eyring et M. O'Keeffe Eds. (North-Holland, 1970) pp. 62-74.
- [19] AMSEL G., CHERKI C., FEULLADE G. et NADAI J.P., *J. Phys. Chem. Sol.* **30** (1969) 2117.
- [20] BODDY P.J., *J. Electrochem. Soc.* **115** (1968) 199.