



Couches minces nanostructurées de carbone amorphe dopées ou alliées : Elaboration par ablation laser femtoseconde et Caractérisations

Nadia Sbaï - Benchikh

- (1) Laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation, St-Etienne. Dir. Thèse: C.Donnet
- (2) Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Co-dir. Thèse: K.Wolski

Laboratoire T.S.I UMR 5513:

Élaboration par ablation laser

Caractérisations de structure des matériaux (XPS, GXRD, MEB)



GDR 2449 « Couches minces de carbone amorphe et/ou nanostructurée » :

*Laboratoire de Tribologie et Dynamiques des Systèmes (LTDS) Ecole Centrale de Lyon,
Laboratoire de Physique de la matière condensée (LPMC) à Amiens,
ENS Paris, LISE Paris*

Programme CNRS « Matériaux 2002 » :

*Laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et Traitement de Surface (SPCTS) de Limoges,
LTDS- ECL*

- **Revue sur les couches minces de carbone amorphe noté DLC « Diamond-Like Carbon »**
- **Les techniques de dépôt - Pourquoi l'ablation laser femtoseconde?**
- **Objectifs et Méthodologie**
- **Dispositifs et Protocoles expérimentaux**
- **Analyses morpho-structurales**
- **Propriétés physiques**
- **Conclusions et Perspectives**

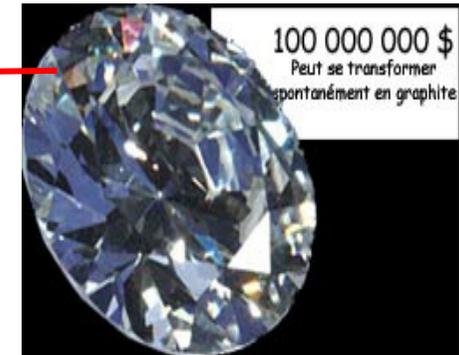
Revue sur les DLC (1)

Qu'est que les DLC :

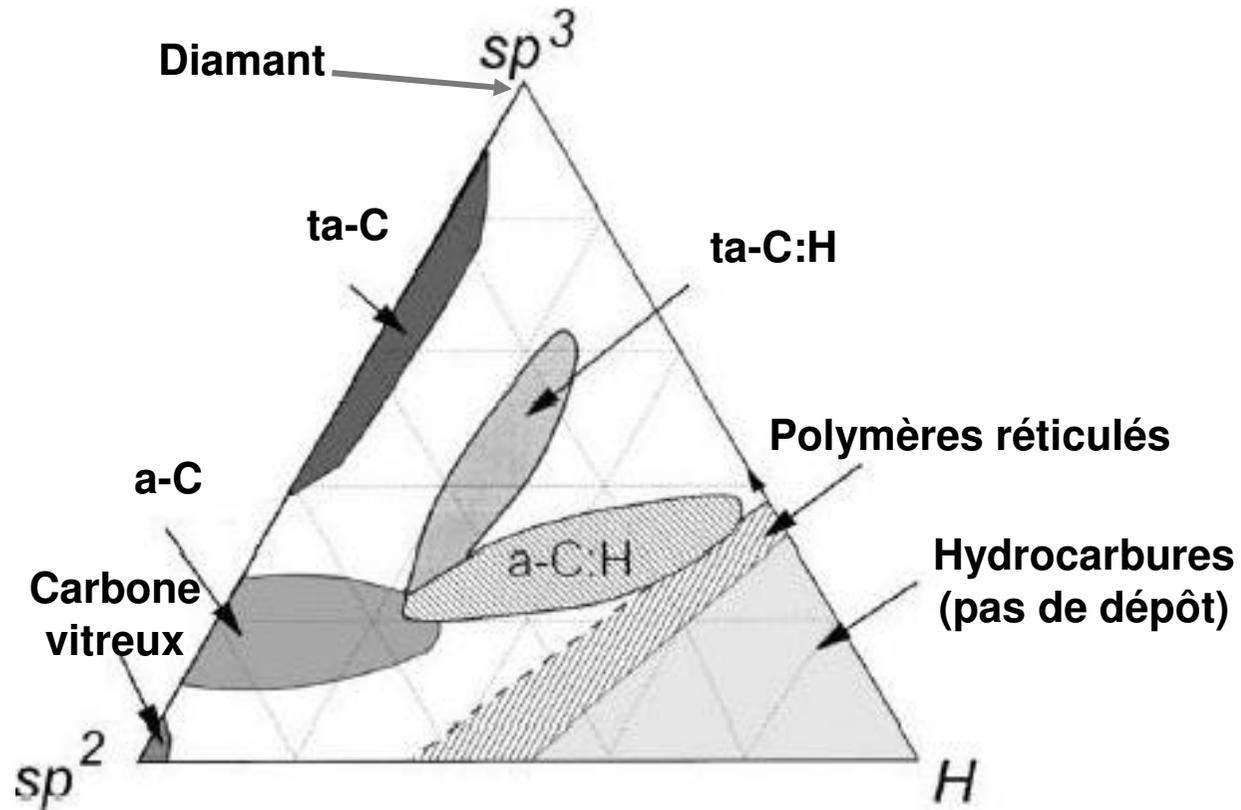
Les DLC « Diamond-Like Carbon » sont une famille de **matériaux carbonés amorphe** à fort taux d'hybridation en carbone **sp³** et aux propriétés proches de celles **diamant**.



 Graphite	Diamant 
Opaque à la lumière visible	Transparent à la lumière visible
100 % sp ²	100% sp ³
Anisotrope	Isotrope
Dureté faible	Dureté élevée
Conducteur électrique ($5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)	Isolant électrique ($10^{14} - 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$)
Conduit moyennement la chaleur	Excellent conducteur de chaleur



Revue sur les DLC (2)



Deux familles de carbone amorphe :

Hydrogéné



Non hydrogéné



Revue sur les DLC (3) : dopage / alliage des DLC

➤ Introduction d'hétéro-atomes dans les DLC

Si F N B P S ...

Concentrations atomiques <1% à 50%



Couches (t)a-C:(H):X

➤ Elargissement du spectre de propriétés des a-C:X

Réduction des contraintes résiduelles

Moindre dépendance du frottement / usure vis-à-vis
de l'humidité

Diminution de la dureté des couches

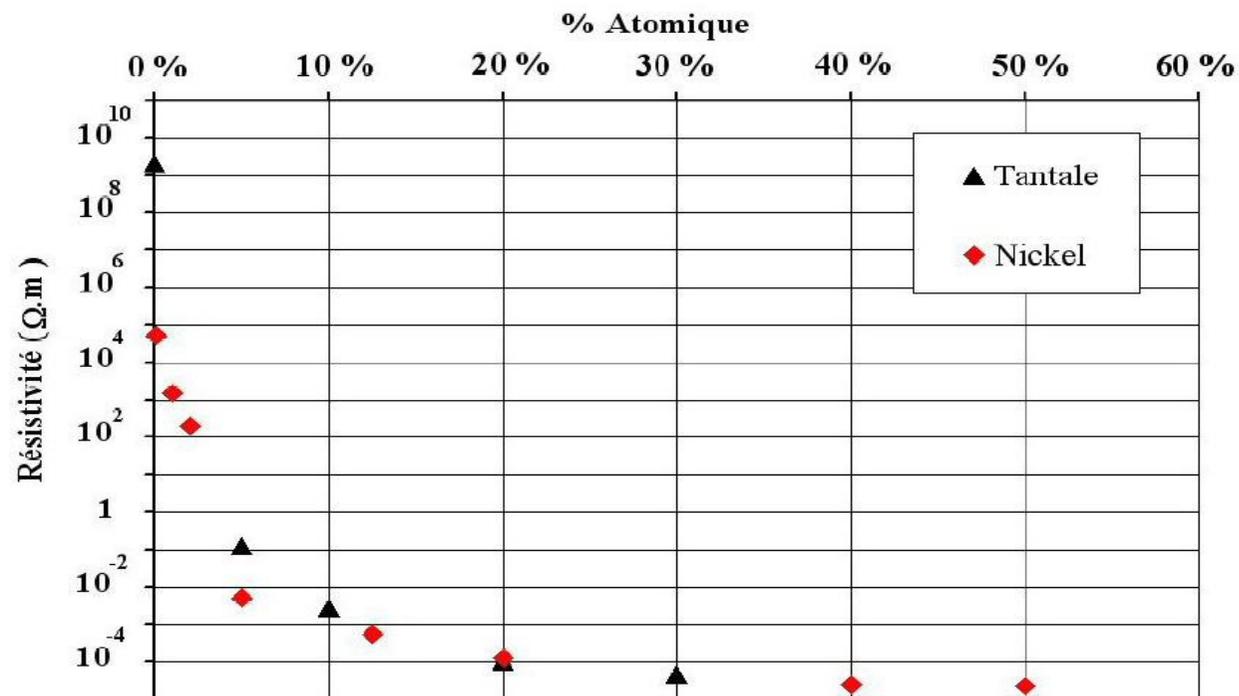
Propriétés physiques spécifiques à l'atome introduit

Revue sur les DLC (4) : dopage / alliage des DLC

➤ Dopage des DLC :

⇒ Limiter certaines caractéristiques critiques des DLC

⇒ Par des métaux : contrôle de la conductivité électrique



- Revue sur les couches minces de carbone amorphe noté DLC « Diamond-Like Carbon »
- **Les techniques de dépôt - Pourquoi l'ablation laser femtoseconde?**
- Objectifs et Méthodologie
- Dispositifs et Protocole expérimentaux
- Analyses morpho-structurales
- Propriétés physiques
- Conclusions et Perspectives

Les techniques de dépôts

Deux grandes familles de techniques :

Par voie chimique, CVD

➤ **DLC : PECVD**

« Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition »

- Dissociation de précurseurs gazeux
- a-C:H ou ta-C:H

Par voie physique, PVD

« Physical Vapor Deposition »

- pas de précurseurs gazeux
- ta-C non hydrogéné
- contrôle précis des compositions

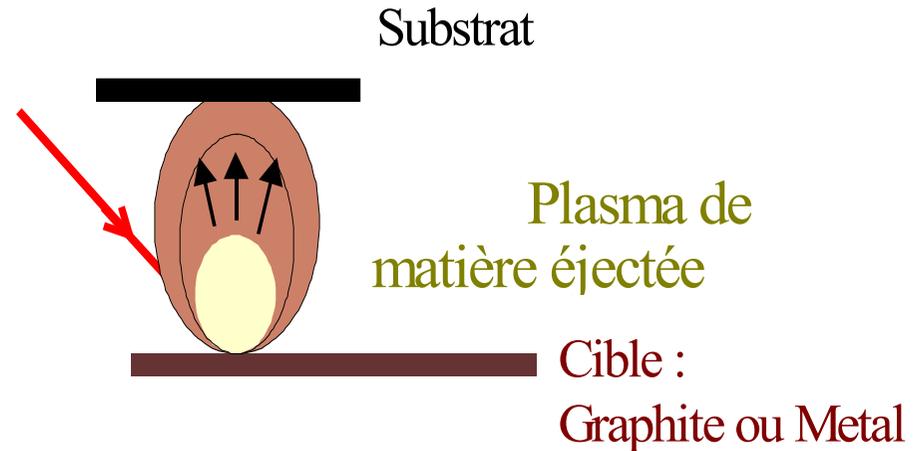
➤ **L'ablation laser : PLD** « Pulsed Laser Deposition »

L'Ablation Laser (PLD)

Principe de la PLD : faisceau laser

⇒ PLD nanoseconde ($\tau \approx 10^{-9}$ s)

⇒ PLD femtoseconde ($\tau \approx 10^{-15}$ s)

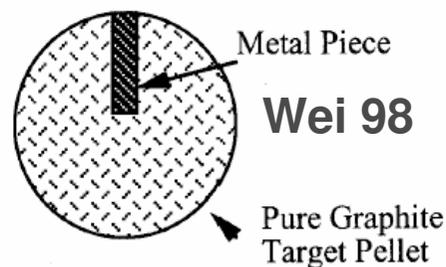


Developement des dépôts de DLC par Ablation Laser (PLD)

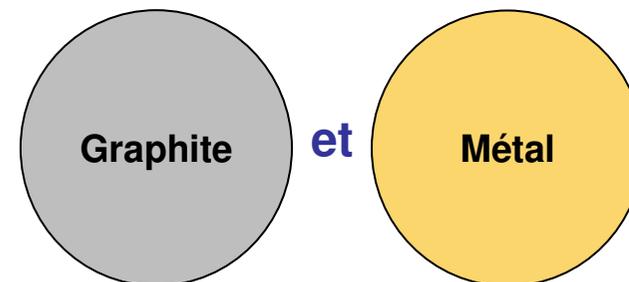
→ Utilisation large de la PLD nanoseconde à Tambiant. Voevodin > 90

→ Précédentes études Wei 98, Zhu 01, Trusso 02, Suda 02, Orlanges 04 ...

→ Contrôle précis des concentrations des films a-C:X



OU



Orlianges 04

Ablation continue d'une cible

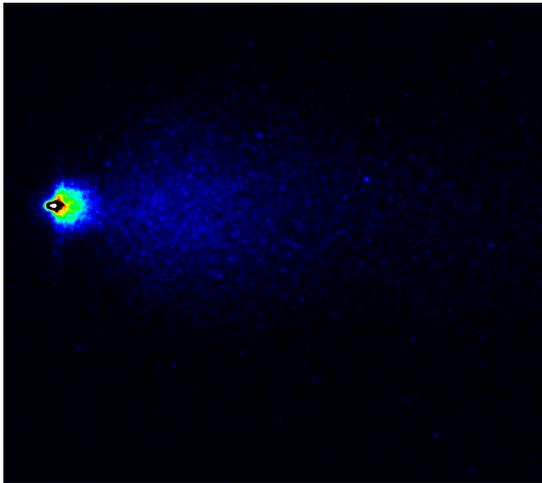
Ablation séquentielle de 2 cibles

➤ Pourquoi la PLD femtoseconde ?

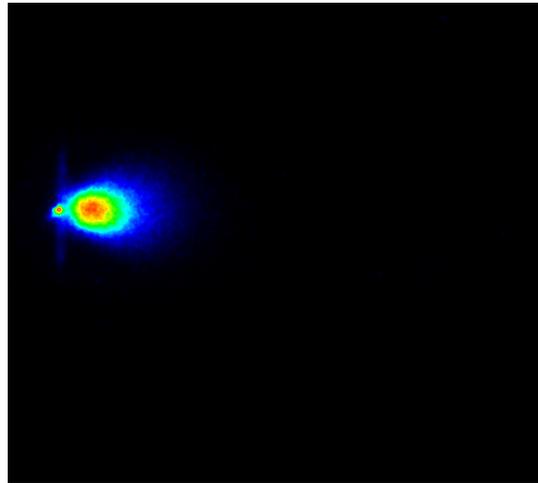
	PLD Nanoseconde	PLD Femtoseconde
Densité de Puissance	$10^8 - 10^{11} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$	$> 10^{13} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$
Densité d'escarbilles	élevée	faible
Energie cinétique des espèces	qq 10^2 eV	qq 10^3 eV Adhérence améliorée
Morphologie des dépôts : Cas de ZnO Perrière et al., 2002	Croissance colonnaire	Nanocristaux de ZnO

Contrôle du procédé de dépôt par imagerie du plasma

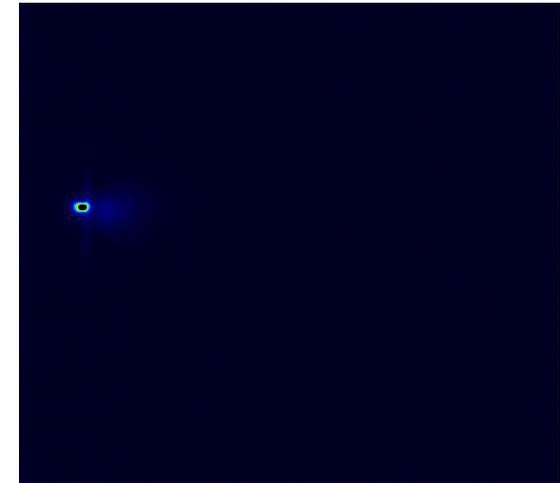
Images obtenues à l'aide d'une caméra Intensifiée (I.C.C.D.) à un délai de 900 ns après l'impulsion laser sur la cible



Graphite



Nickel

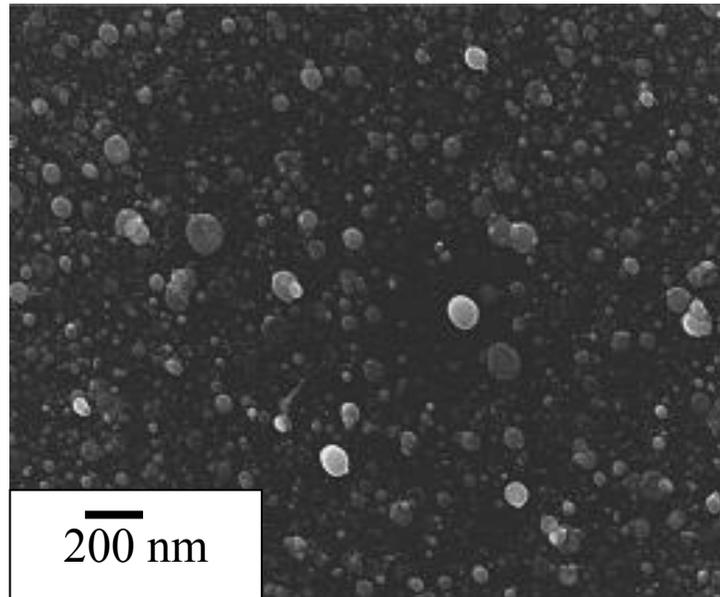


Tantale

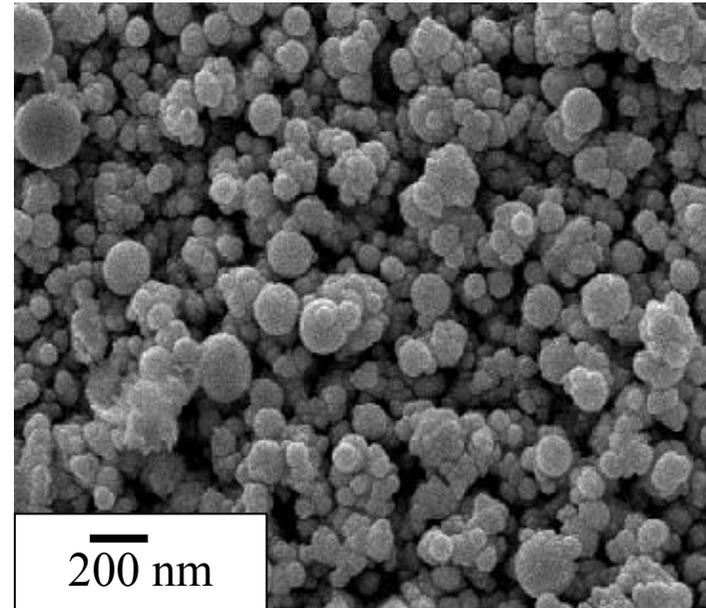
- Expansion des plasmas de métaux (Ni, Ta) très différente de celle du plasma de carbone
- Clusters Me observés dans le panache plasma par spectroscopie optique d'émission

PLD femtoseconde des métaux

Ablation laser femtoseconde de cibles métalliques



Nickel



Tantale

➤ **Formation de nanoclusters métalliques**

- Revue sur les couches minces de carbone amorphe noté DLC « Diamond-Like Carbon »
- Les techniques de dépôt - Pourquoi l'ablation laser femtoseconde?
- **Objectifs et Méthodologie**
- Dispositifs et Protocole expérimentaux
- Analyses morpho-structurales
- Propriétés physiques
- Conclusions et Perspectives

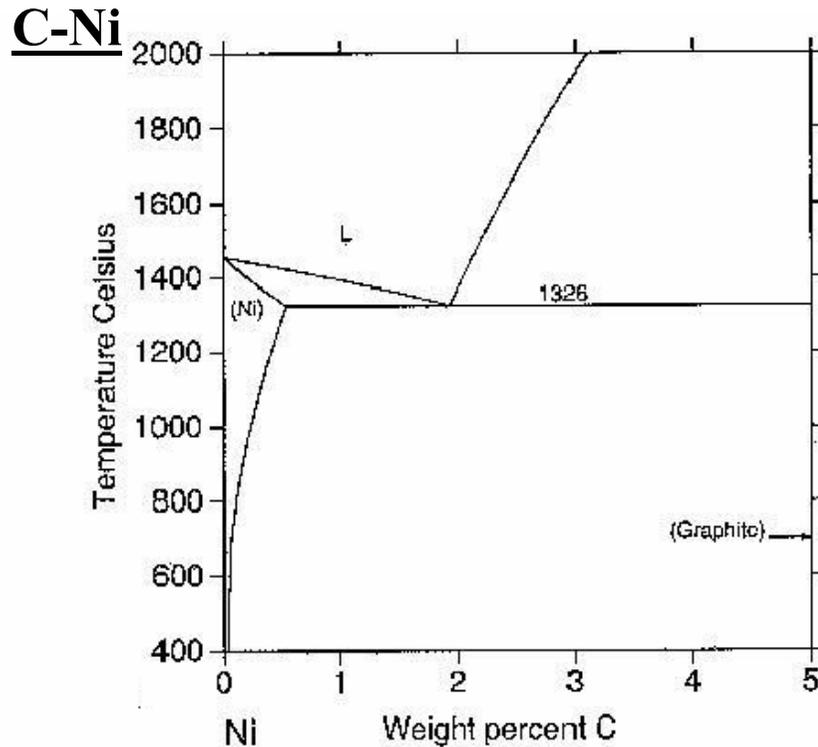
Objectifs et Méthodologies

- **Introduire des clusters Me dans une matrice de DLC**
 - ➔ Mise en place d'un dispositif original de dépôt séquentiel : ablation alternée de cibles métal et de graphite.

- **Etudier les modifications induites par les espèces Me introduites**
 - ➔ Caractérisations analytiques et nanostructurales des C:Me

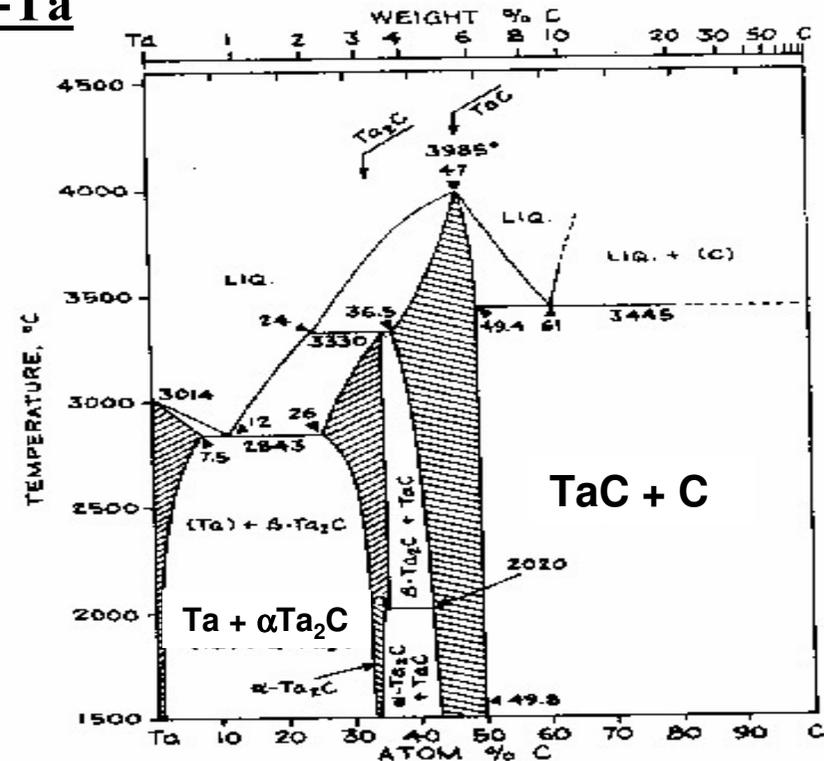
- **Montrer l'intérêt de la PLD fs sur les propriétés des films et recherche de nouvelles fonctionnalités des C:Me**
 - ➔ Comportement tribologique, propriétés mécaniques
 - ➔ Propriétés optiques, électriques

- Programme CNRS « Matériaux 2002 »
- Dépôt de DLC dopés ou alliés par des métaux : Ni et Ta



Ni : « carbophobe »

C-Ta



Ta : « carbophile »

Dépôt de couches minces a-C:Ni et a-C:Ta pour des teneurs :

1% at. < % at. < 15 % at.

Choix des méthodes de caractérisations analytiques et structurales :

- Couches minces $\approx 1\mu\text{m}$
- Structure amorphe ou nanostructurée
- Chimie du C (sp^3 , sp^2 , sp^1)
- Métastable : sensibilité aux « rayonnements »

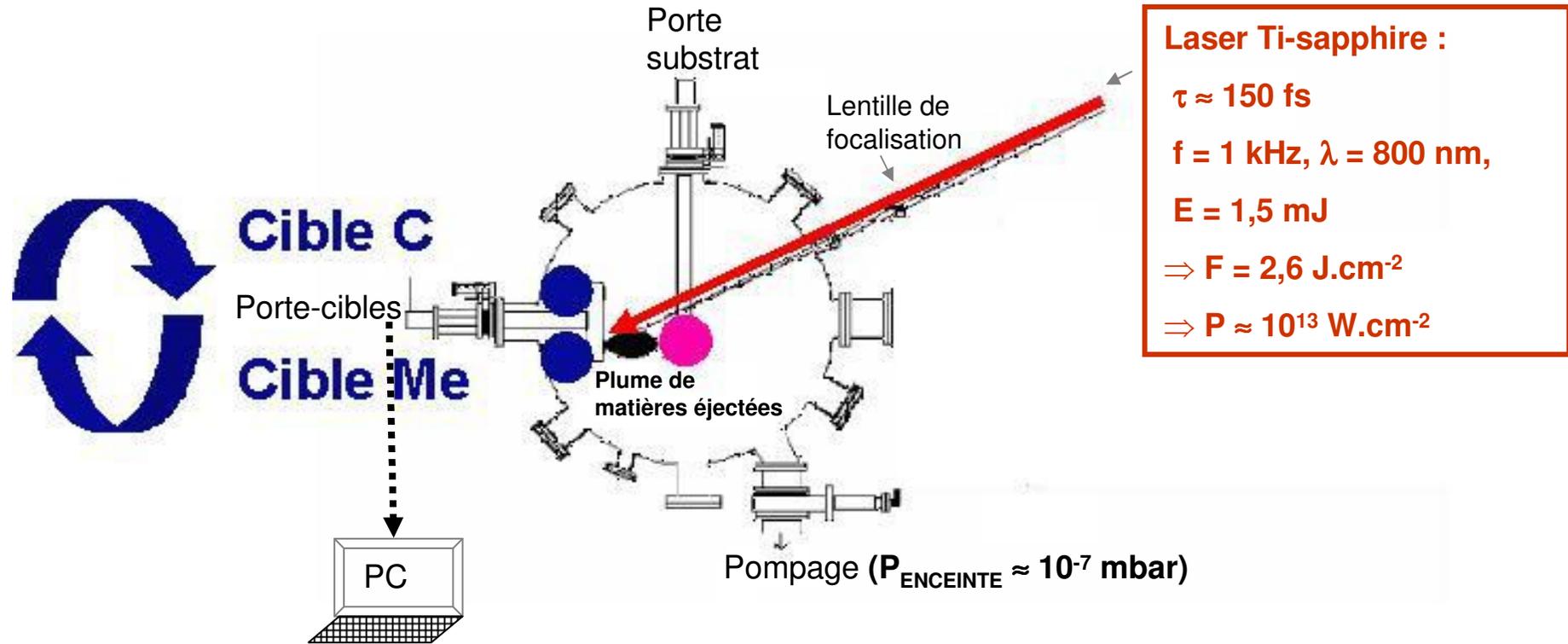
	XPS	FTIR	RBS NRA	ERDA	TEM EELS	XANES	Raman Vis	Raman UV	NMR
Analyse élémentaire (no H)	•		•		•	•			
Analyse H				•					•
Liaisons chimiques	•	•			•	•	•	•	•
Hybridation C	•	•			•	•	•	•	•
Ordre local nanostructure					•	•	•	•	

- Revue sur les couches minces de carbone amorphe noté DLC « Diamond-Like Carbon »
- Les techniques de dépôt - Pourquoi l'ablation laser femtoseconde?
- Objectifs et Méthodologie
- **Dispositifs et Protocole expérimentaux**
- Analyses morpho-structurales
- Propriétés physiques
- Conclusions et Perspectives

PROCEDURE EXPERIMENTALE



PROCEDURE EXPERIMENTALE



➤ Ablation alternée C / Me et séquencée

Eléments	Vitesse d'ablation
Carbone	22 nm/min
Tantale	37 nm/min
Nickel	35 nm/min



Composition dépôt $\approx 1 \mu\text{m}$	Séquences d'ablation
C 85% at. Ni 15% at.	Ablation C : 240 séquences de 9 s Ablation Ni : 240 séquences de 1 s

Dépôt de a-C:Ni et a-C:Ta pour des teneurs : 1% at. < % at. < 15 % at.

Choix des techniques d'analyses

- RBS : **Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford**
⇒ **Analyse élémentaire quantitative du dopage et vérification du protocole d'étalonnage**

- MEB/ FEG : **Microscopie Electronique à Balayage par Canon à Effet de Champ**
⇒ **Morphologie des couches**

- HRTEM : **Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution**
⇒ **Analyse de la structure à l'échelle atomique.**

- EFTEM : **MET Filtrée en Energie**
⇒ **Imagerie élémentaire des couches**

- GXRD : **Diffraction des Rayons X sous incidence rasante**
⇒ **Etude de la structure cristalline**

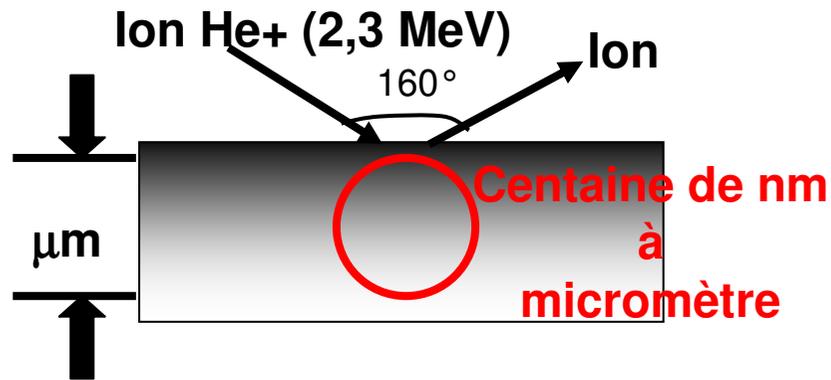
- XPS : **Spectroscopie de Photoélectrons X**
⇒ **Analyse chimique d'extrême surface**

- Spectroscopie Infrarouge et Spectroscopie Raman :
⇒ **Liaisons et ordre/désordre**

- Revue sur les couches minces de carbone amorphe noté DLC « Diamond-Like Carbon »
- Les techniques de dépôt - Pourquoi l'ablation laser femtoseconde?
- Objectifs et Méthodologie
- Dispositifs et Protocole expérimentaux
- **Analyses morpho-structurales**
- Propriétés physiques
- Conclusions et Perspectives

Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)²³

➤ Principe :



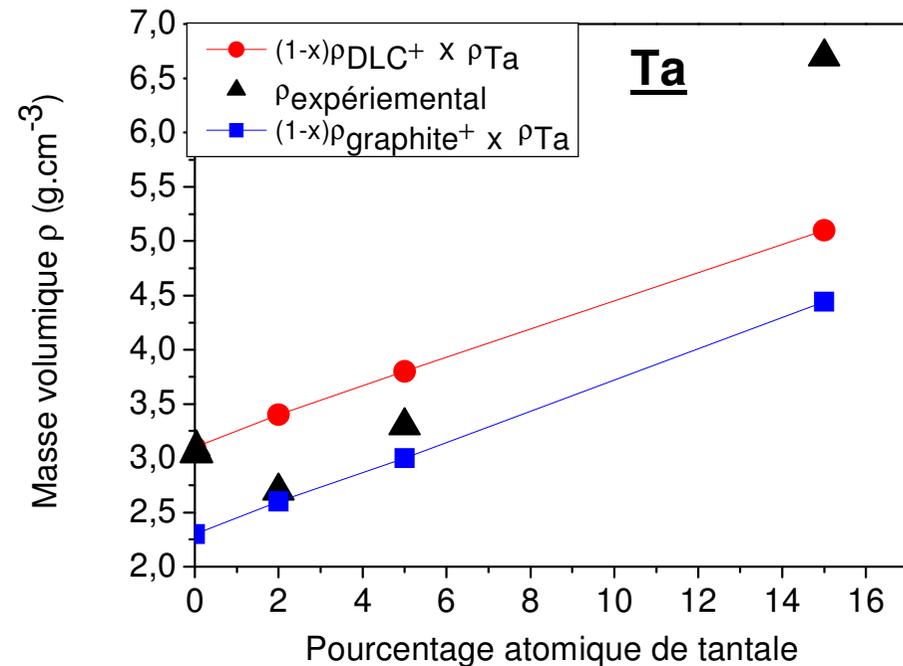
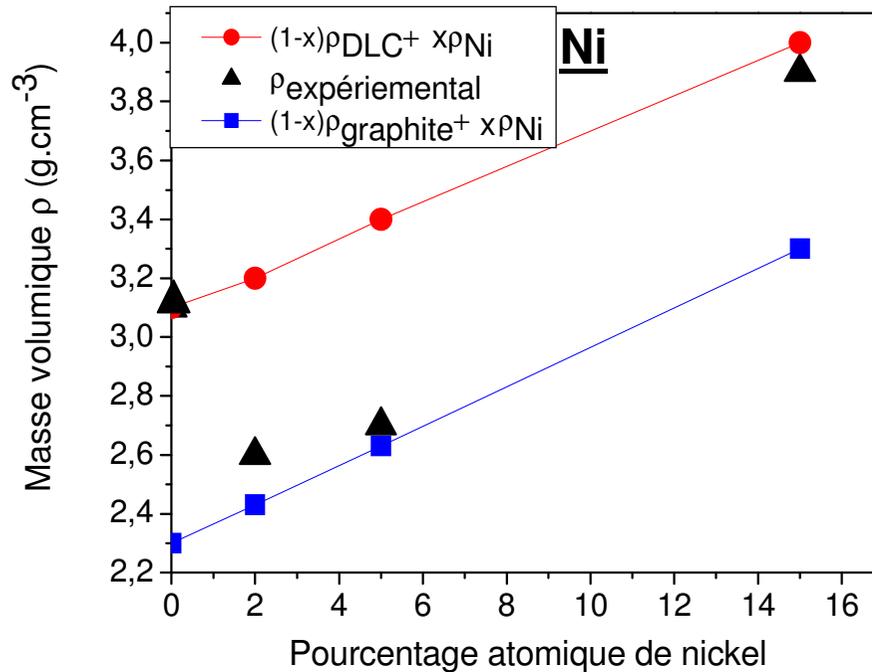
- ➔ Dosage des dopants en fonction de la profondeur
- ➔ Accès indirect à la masse volumique

	Epaisseur en nm	Epaisseur (10^{15} at./cm ²)	% at. dopant RBS
C:Ni 2% at.	760	9 350	1 à 2%
C:Ni 15% at.	890	11 000	15%
C:Ta 2% at.	1040	11 400	1%
C:Ta 15% at.	1250	13 500	10%

⇒ Validation de la méthode de dopage des couches minces de carbone

Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)²⁴

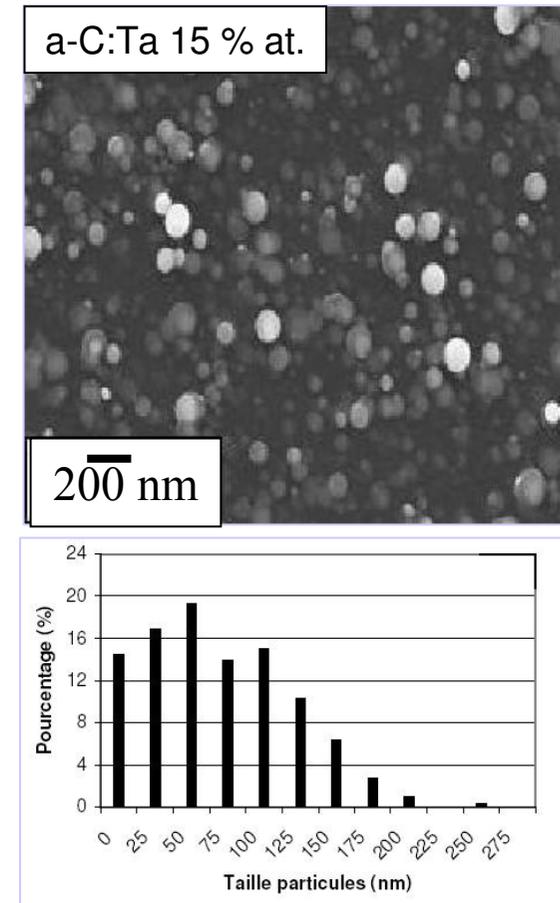
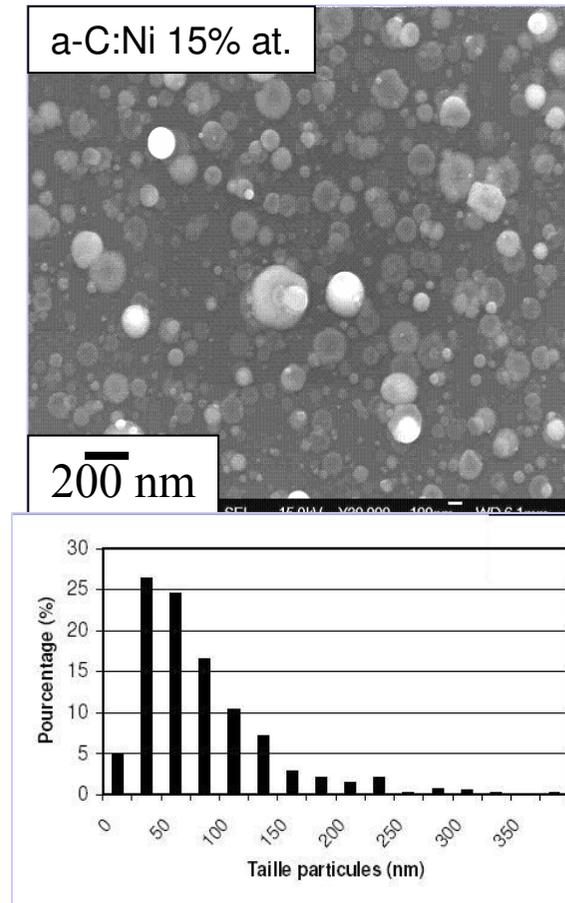
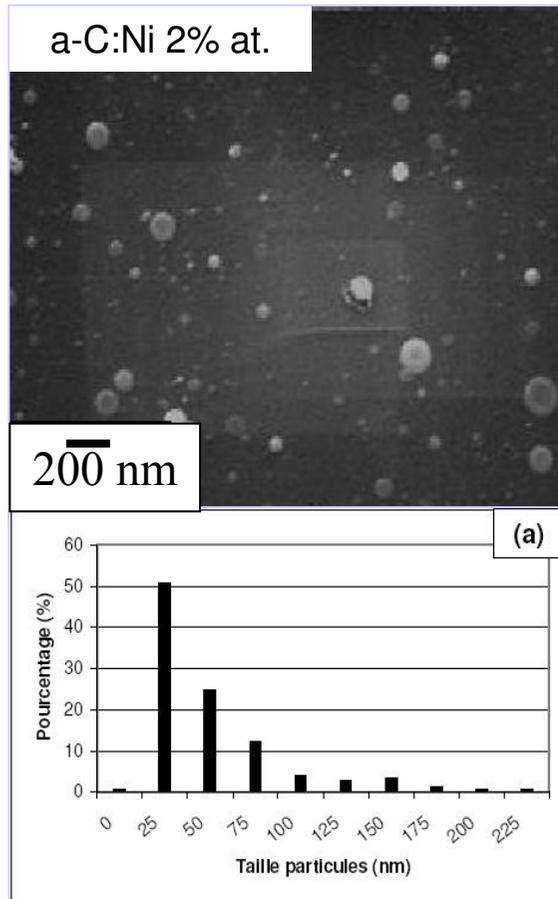
➤ Densité volumique des couches minces $\rho_{\text{expérimentale}}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) :



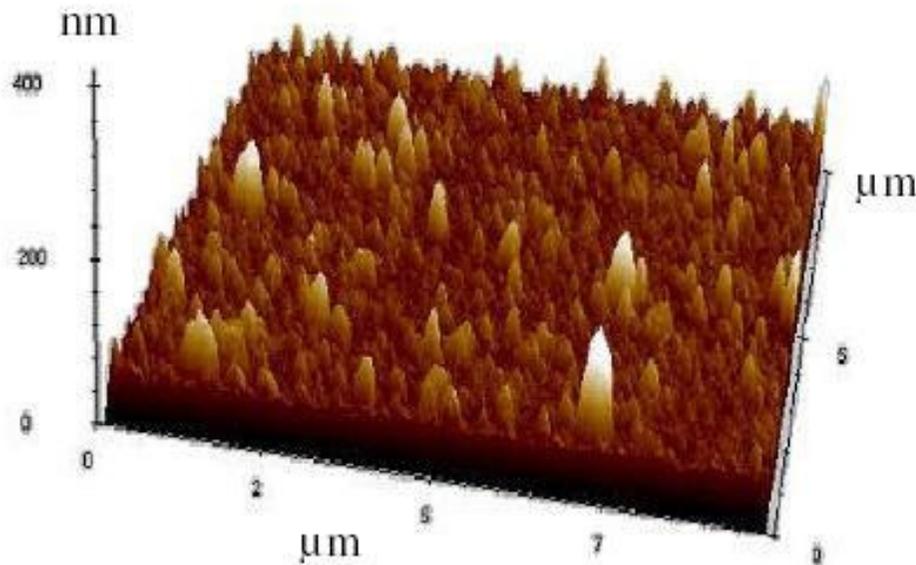
⇒ $\rho_{\text{graphite}} (2,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}) < \rho_{\text{DLC}} = 3,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} < \rho_{\text{diamant}} (3,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})$

⇒ Jusqu'à 2% at. Me : « **Graphitisation** » du carbone ou **porosité augmente**

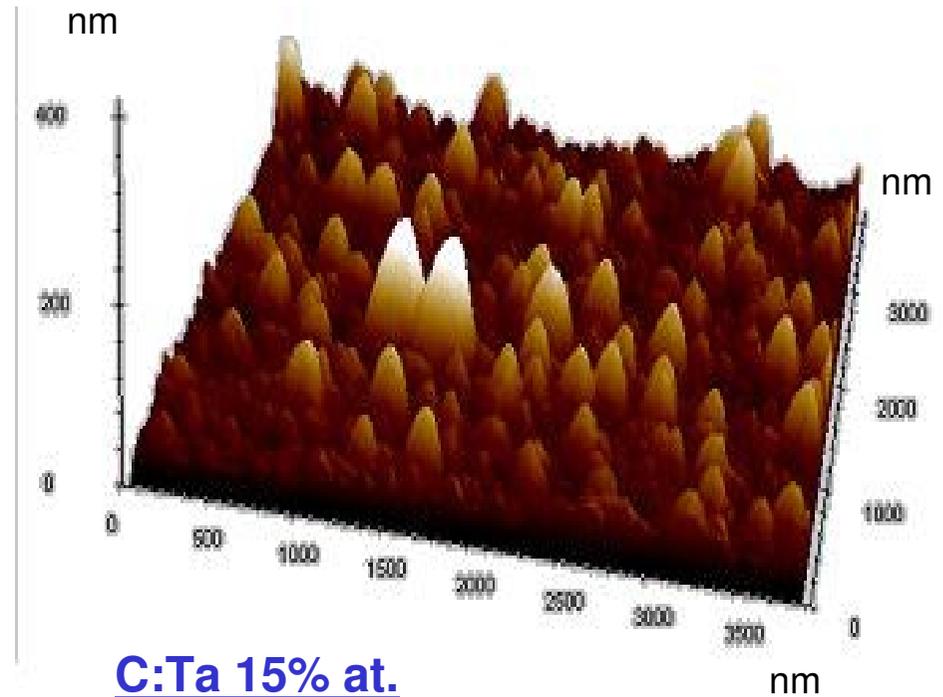
⇒ > 5% at. Me : « **Graphitisation** » **cesse** ou **porosité diminue**



- Evidence de la nanostructure des films DLC dopés : nodules ~ 10– 200 nm
- Augmentation en [Me] ⇒ distribution en taille plus large : Coalescence
- Taille moyenne des clusters Ni \approx 68 nm (C:Ni 15% at.)
- Taille moyenne des clusters Ta \approx 80 nm (C:Ta 15% at.)



C:Ni 15% at.



C:Ta 15% at.

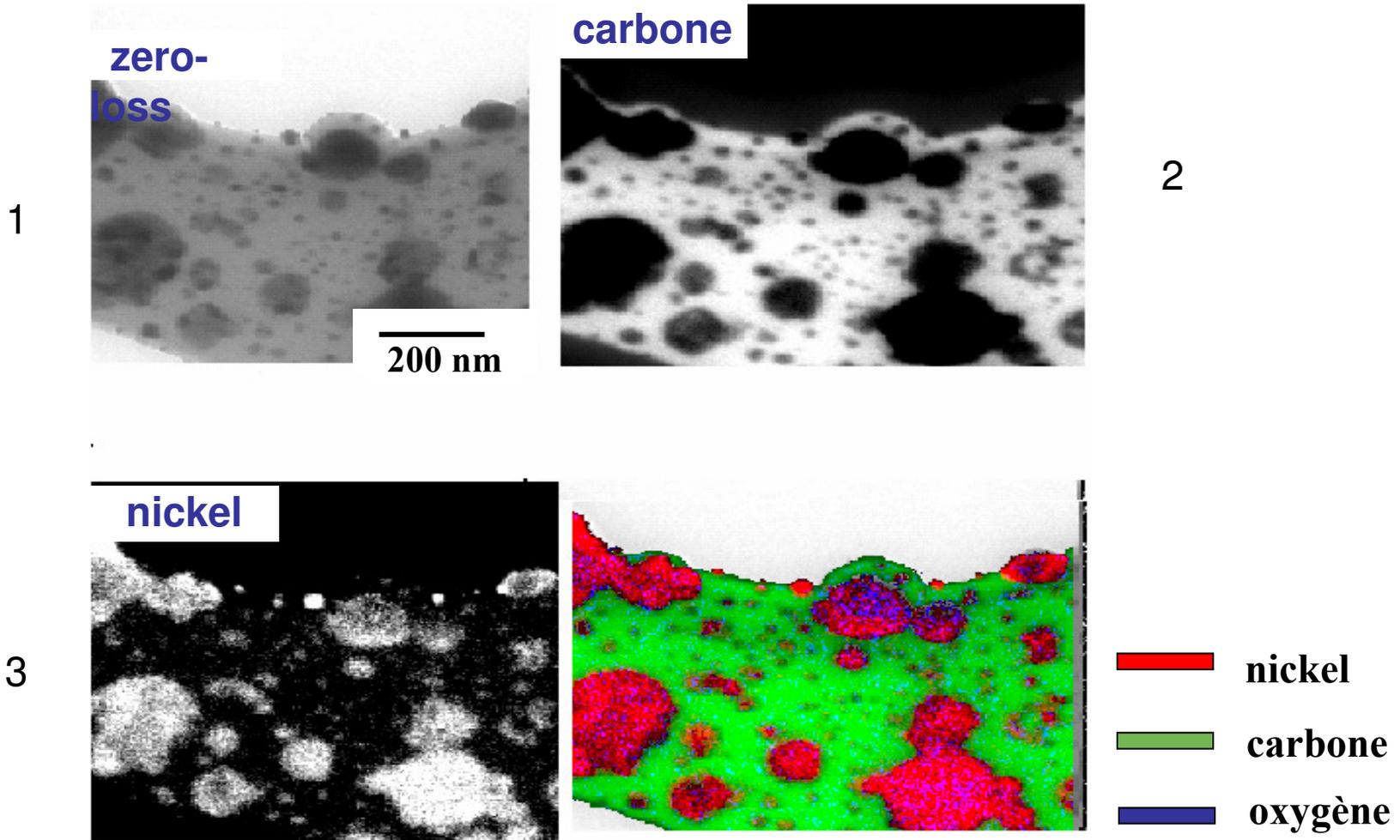
➤ Augmentation de la rugosité du DLC (RMS = 2 nm) par dopage Me

➤ $\text{RMS}_{\text{C:Ni 15\% at.}} = 32 \text{ nm}$

➤ $\text{RMS}_{\text{C:Ta 15\% at.}} = 50 \text{ nm}$

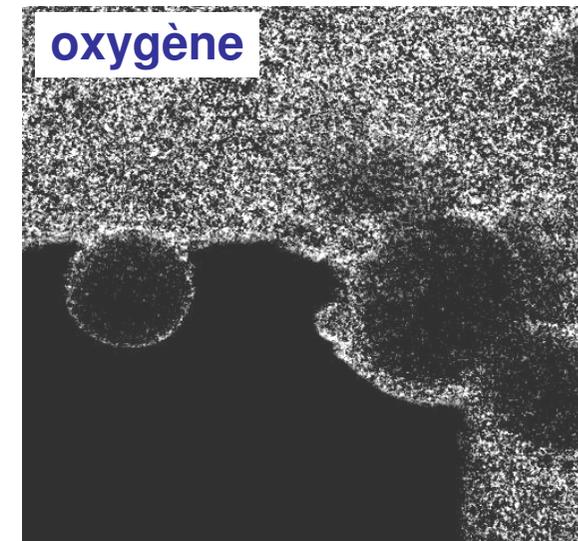
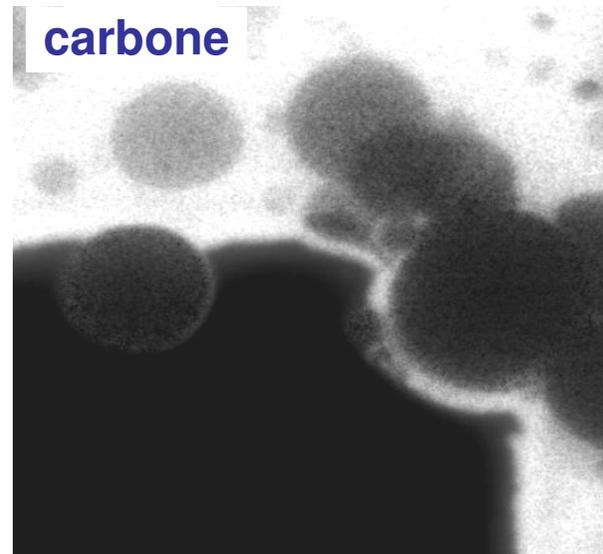
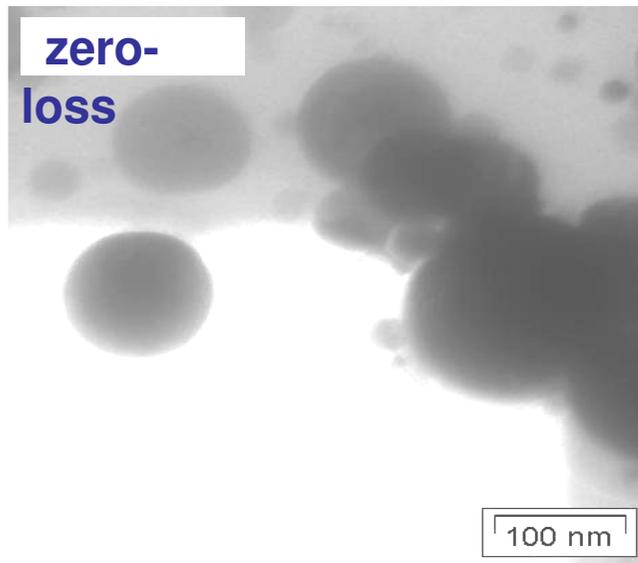
TEM filtrée en énergie : Imagerie élémentaire ²⁷

➤ Couche C:Ni 15% at.



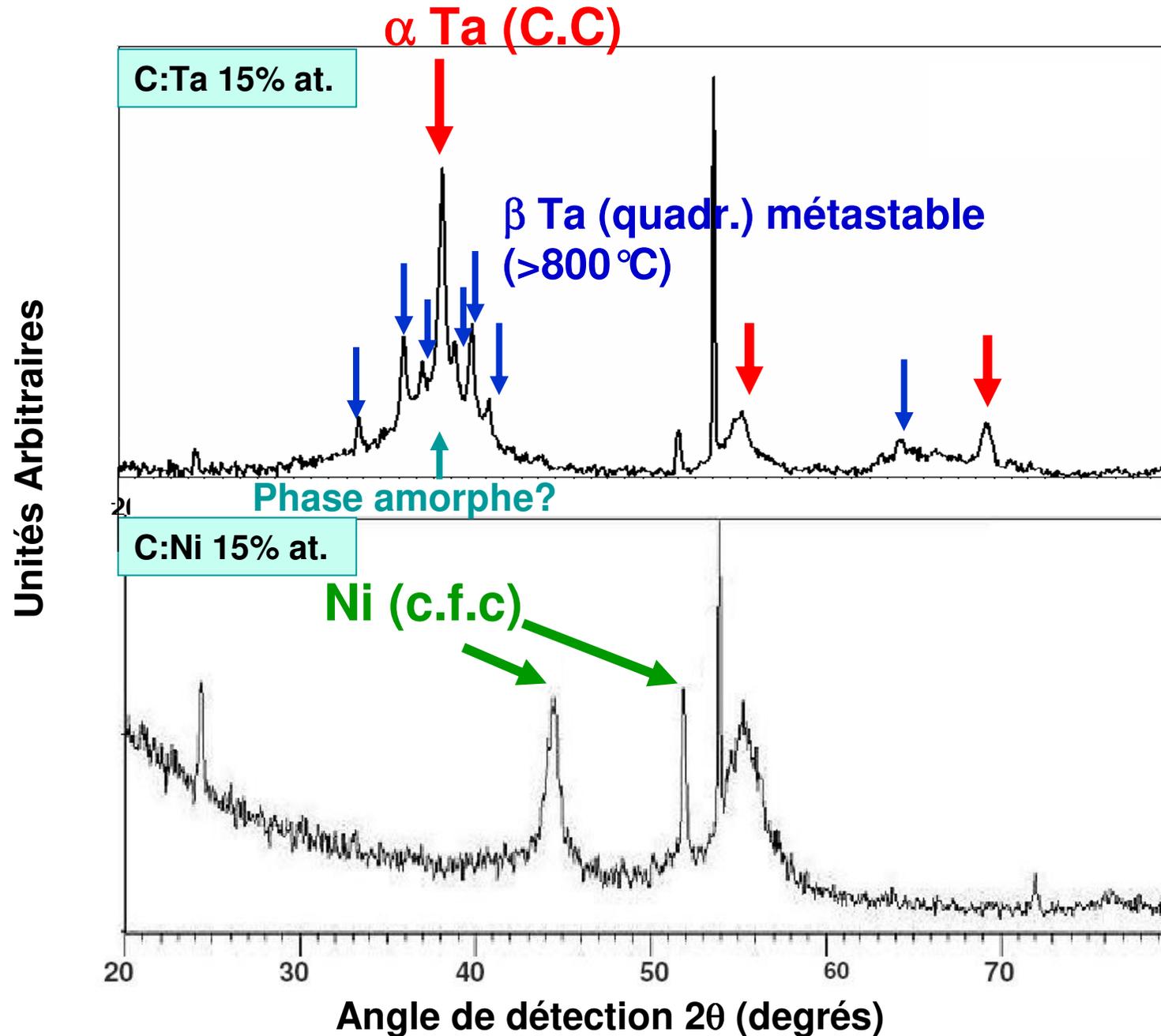
Dépôt a-C:Ni nanostructurés constitués de nodules d'une centaine de nanomètre répartis dans une matrice de carbone.

➤ Couche C:Ta 15% at.

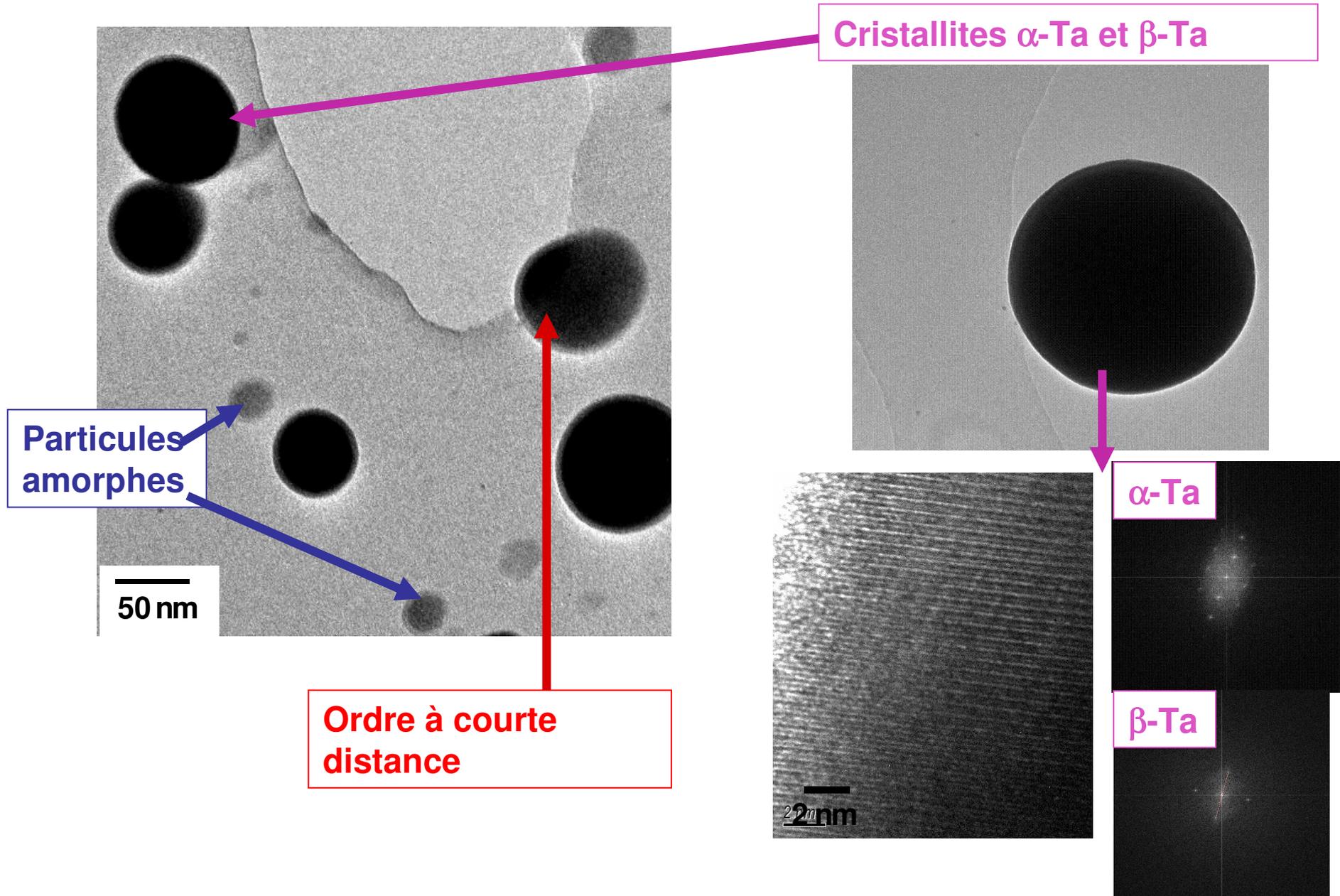


- Film a-C:Ta nanostructurés constitués de nodules (≤ 100 nm) répartis dans une matrice de carbone.
- Pas de carbone dans les nodules.
- Fine couche de carbone avec oxygène de contamination entoure quelques nodules.

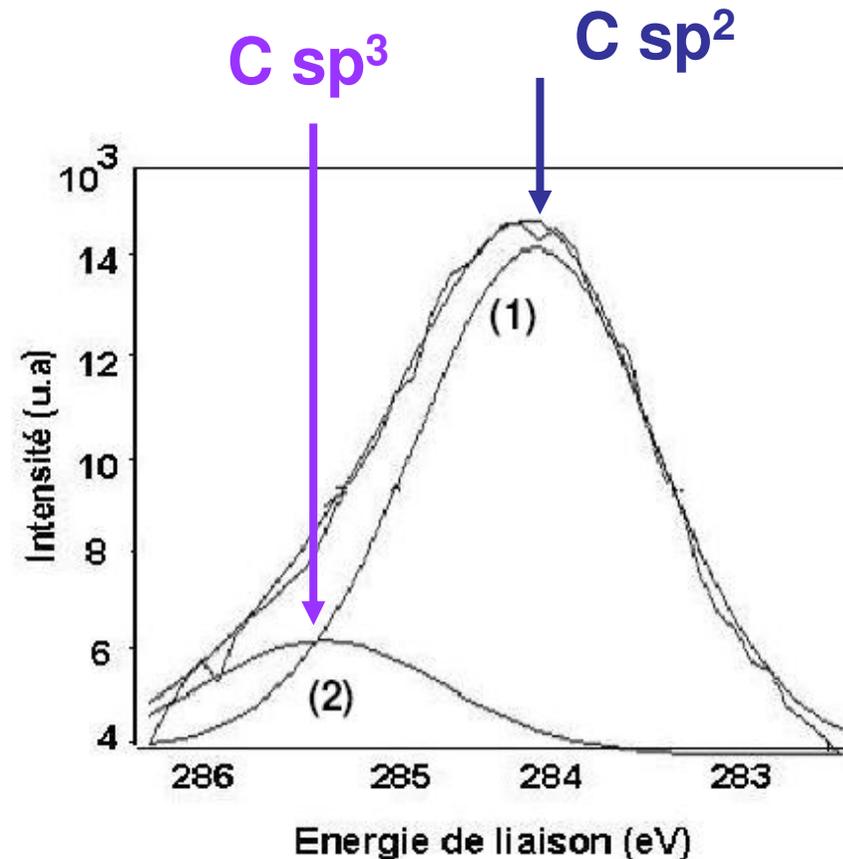
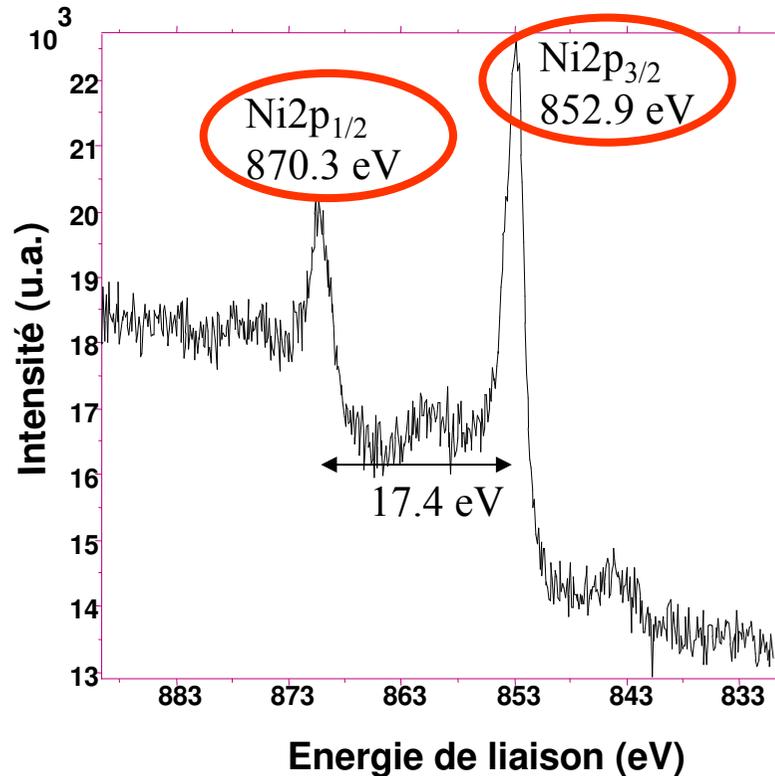
Diffraction des rayons X sous incidence rasante ²⁹



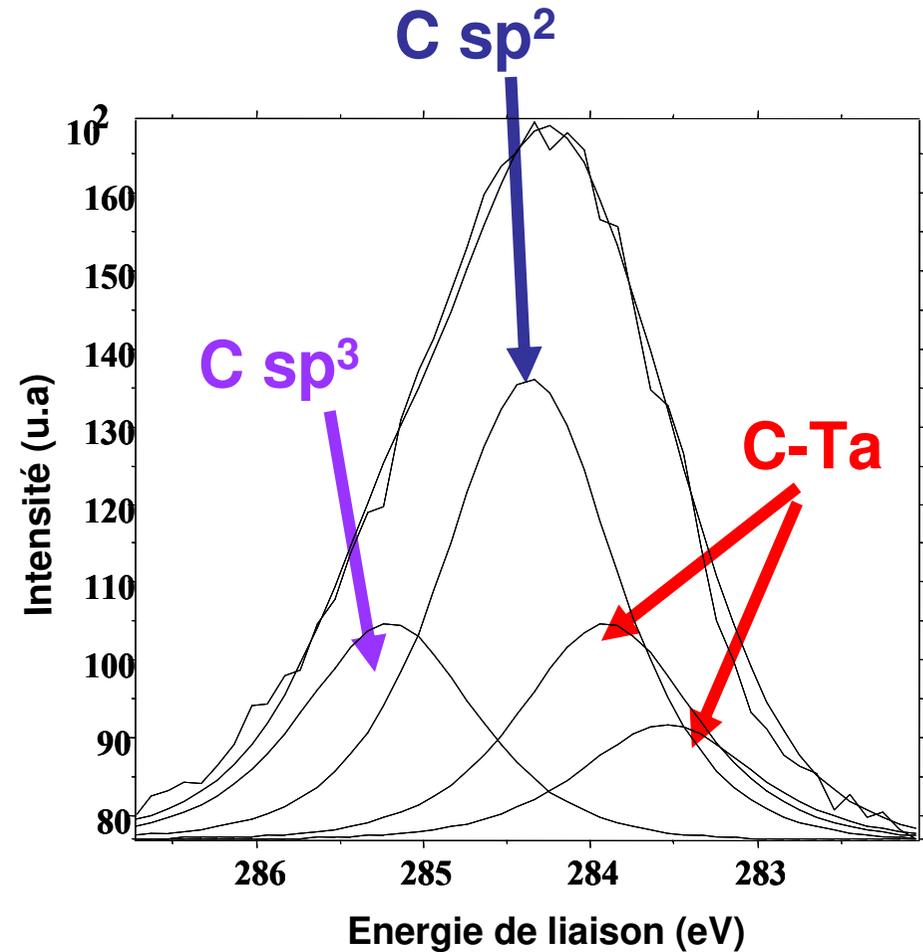
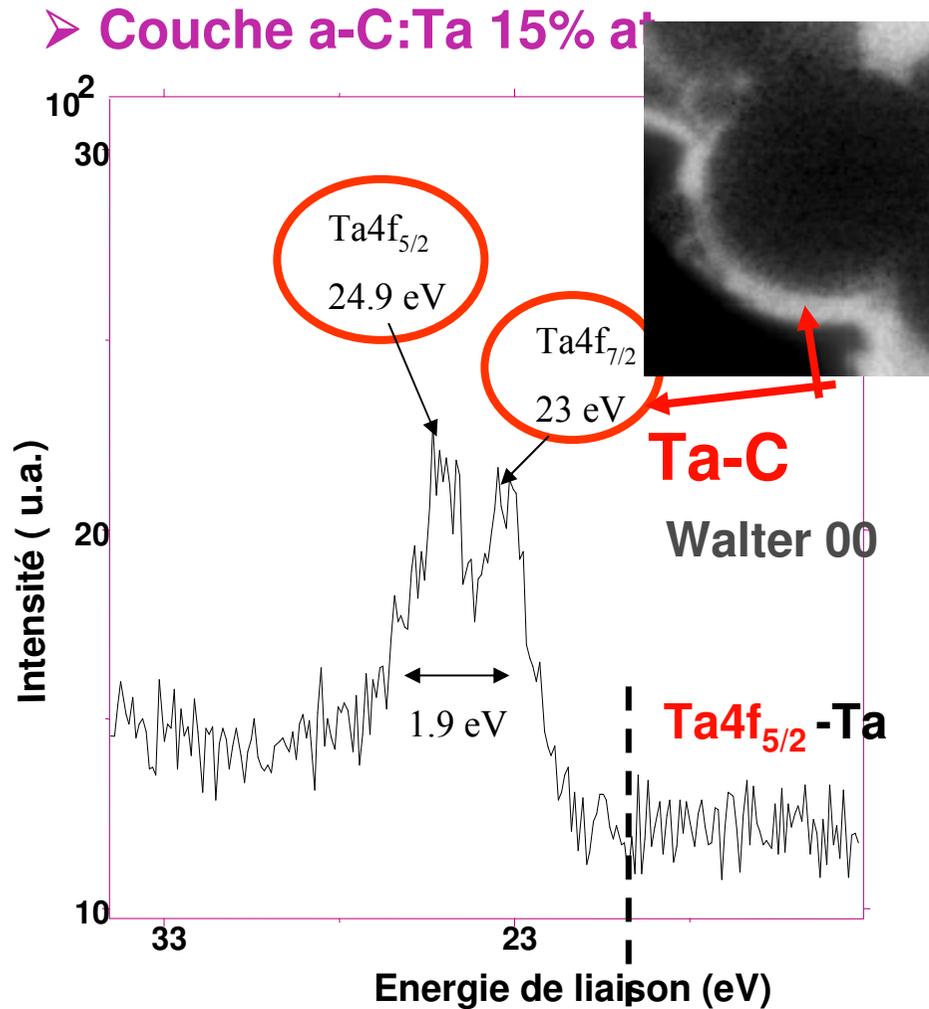
TEM haute résolution



➤ Couche a-C:Ni 15% at.

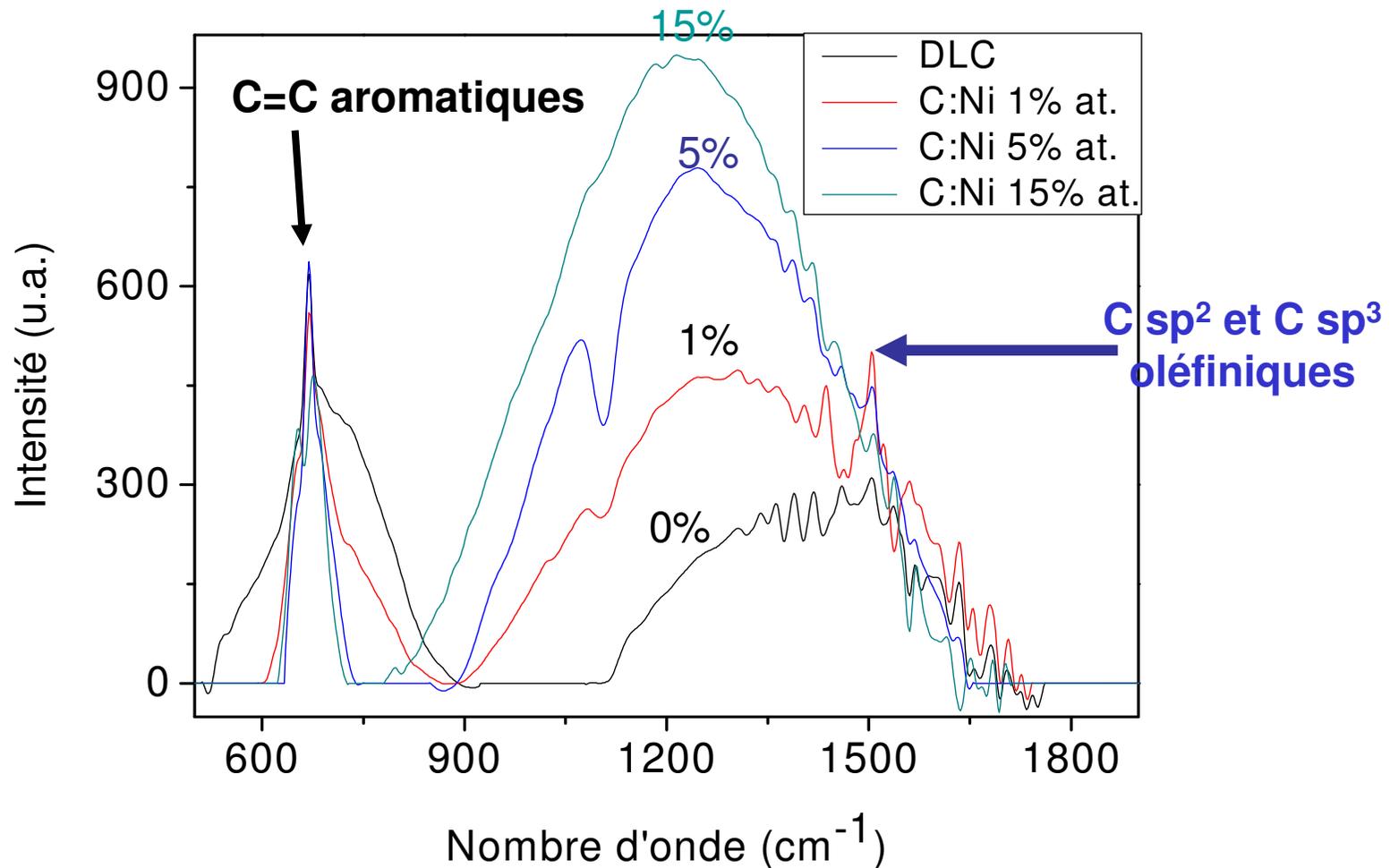


- Nickel sous forme métallique
- Deux contributions sp² et sp³ du carbone (sp², sp³ ?)



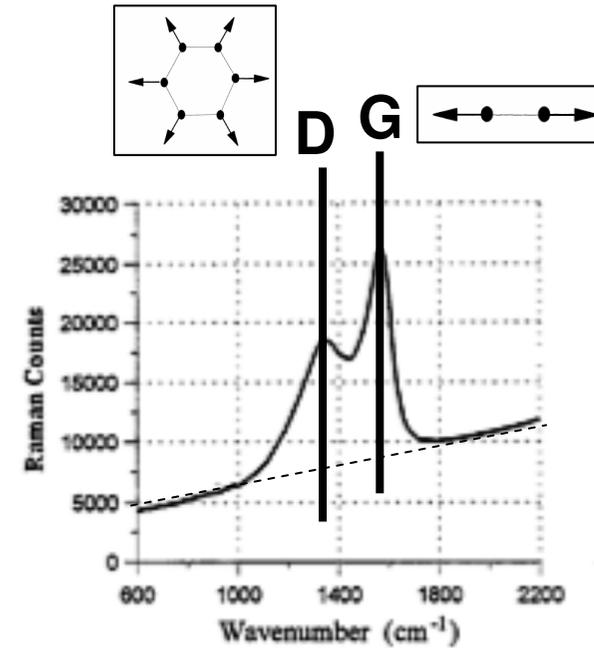
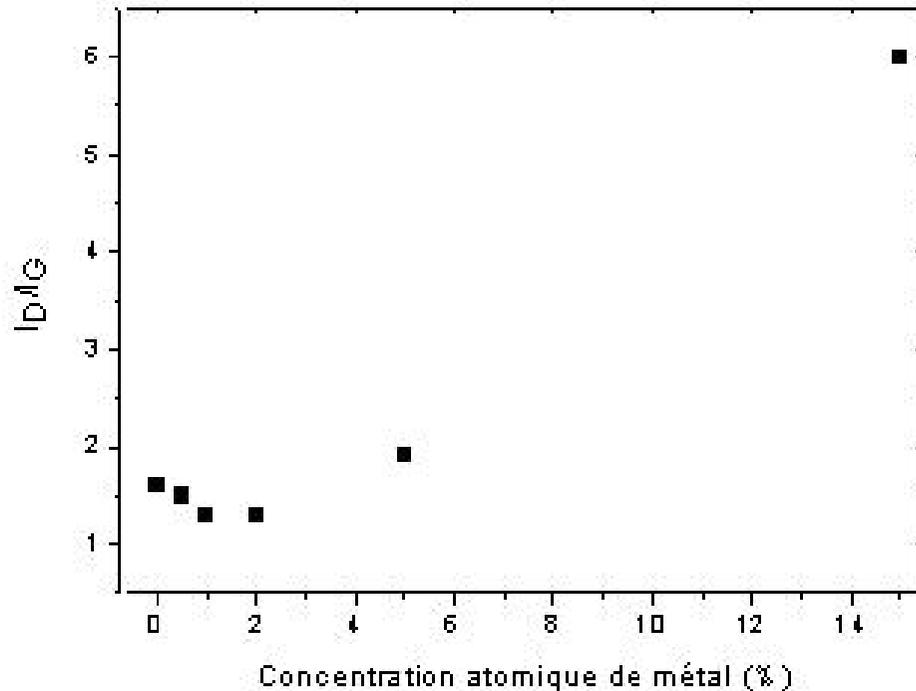
- Phase de carbure de tantale en interface Ta et C.
- Hybridations mixtes sp² et sp³ mais controversés

➤ IR Couches minces C:Ni



⇒ Matrice de C s'ordonne/désordonne avec la teneur en Me

➤ C:Ni.



Dumkum et al. 1997

- Jusqu'à 2% at., augmentation ordre des amas graphitiques et du taux C_{sp^2}
- Au-delà, désorganisations du réseau C

- Revue sur les couches minces de carbone amorphe noté DLC « Diamond-Like Carbon »
- Les techniques de dépôt - Pourquoi l'ablation laser femtoseconde?
- Objectifs et Méthodologie
- Dispositifs et Protocole expérimentaux
- Analyses morpho-structurales
- **Propriétés physiques**
- Conclusions et Perspectives

Comportement tribologique

Conditions expérimentales standard :

Tribomètre Pin material: 52100 bearing steel

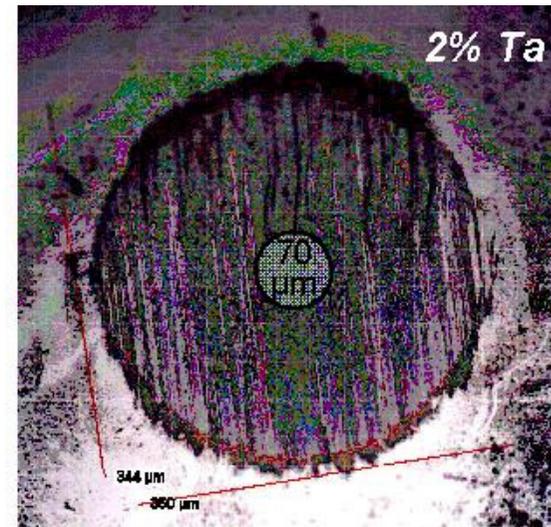
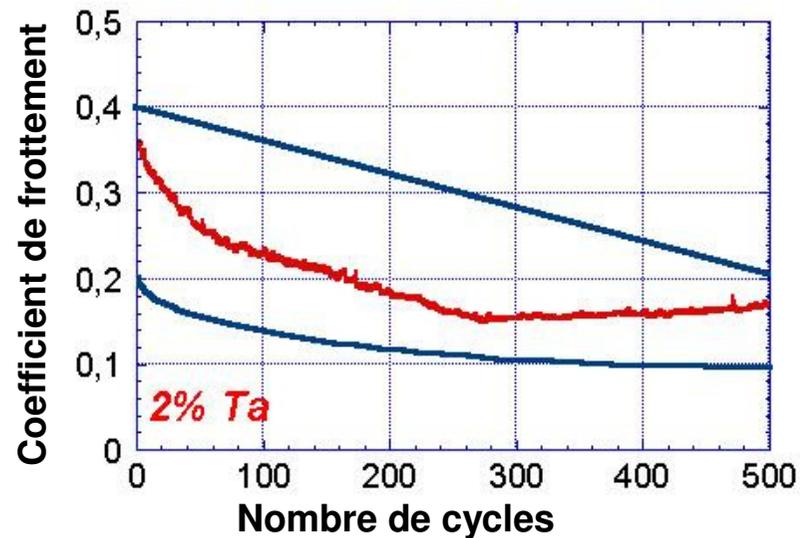
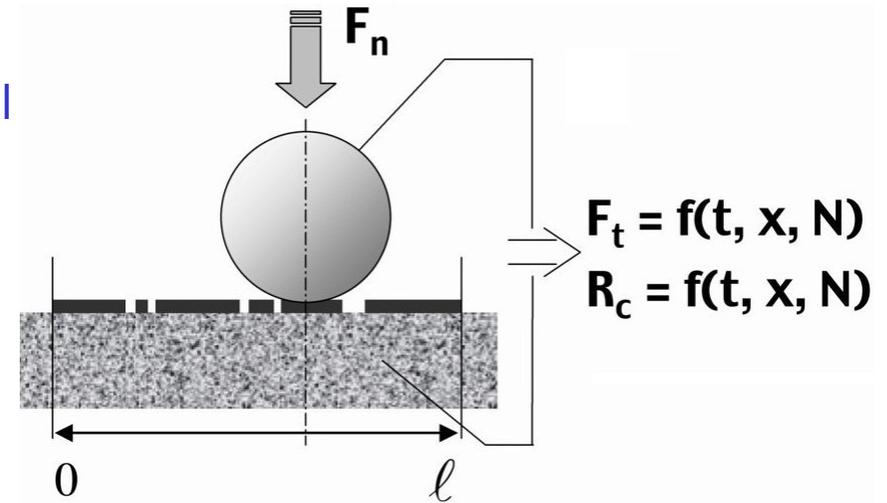
Rayon: 3 mm

Charge: 2 N

Amplitude : 3 to 5 mm

Vitesse déplacement : 2 mm/s

Hertz: $P_{\max} = 0.8 \text{ GPa}$ et $2a = 70 \text{ }\mu\text{m}$



➤ Lubrifiant solide

➤ Usure importante de l'antagoniste

Comportement tribologique et mécaniques

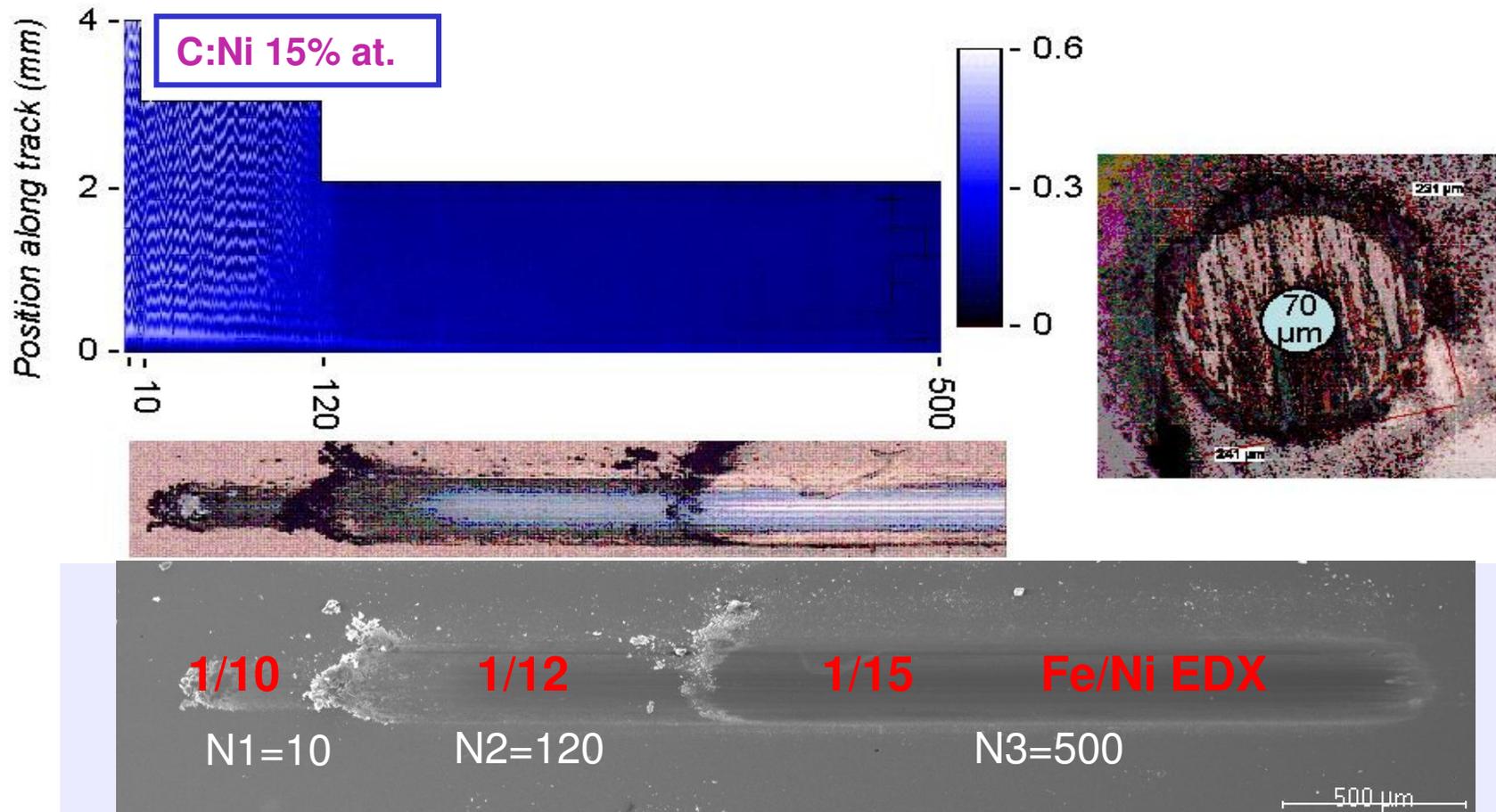
➤ Mesure de microdureté :

Pure DLC	ta-C:Me (15%)	acier
H~25 GPa	H~1-4 GPa	H~2-4 GPa

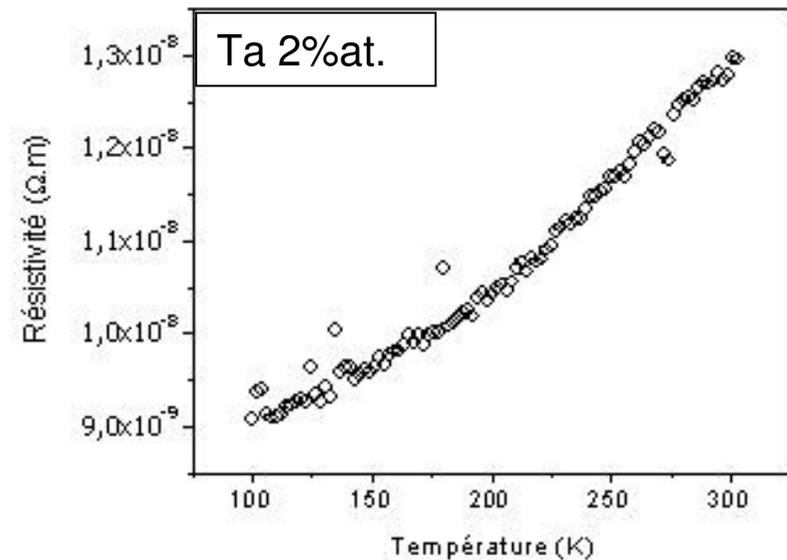
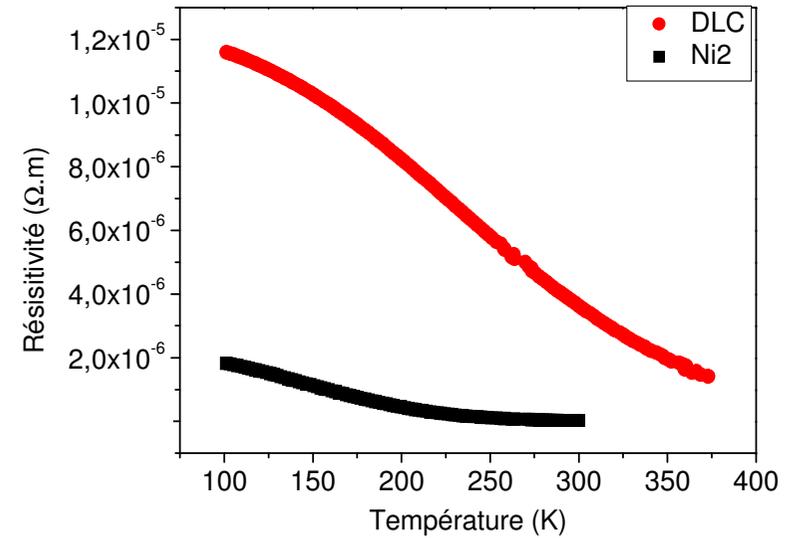
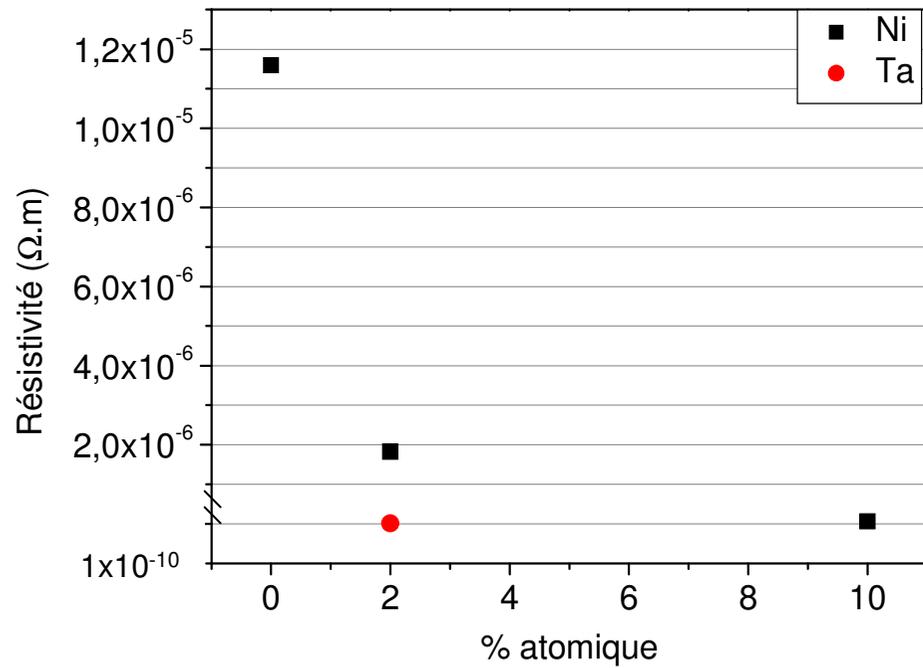
⇒ **Usure abrasive**

- Dureté comparable entre C:Me et Acier

➤ Alternance de « glissés-collés » : Usure adhésive



Propriétés électriques

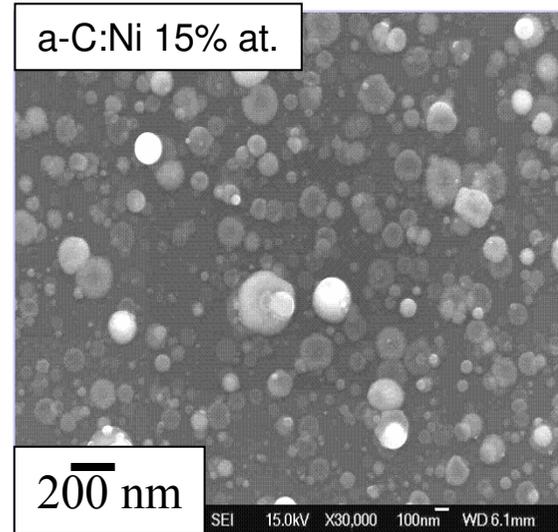


- C:Ni : comportement semi-conducteur
- C:Ta : comportement métallique

- Revue sur les couches minces de carbone amorphe noté DLC « Diamond-Like Carbon »
- Les techniques de dépôt - Pourquoi l'ablation laser femtoseconde?
- Objectifs et Méthodologie
- Dispositifs et Protocole expérimentaux
- Analyses morpho-structurales
- Propriétés physiques
- **Conclusions et Perspectives**

- **Elaboration de couches DLC nanostructurées**

↑ Ablation alternative et séquentielle (“chimie combinatoire”) de Ta (Ni) et C par PLD Femtoseconde :



↑ Formation des clusters métalliques en mode femto

↑ Effets du bombardement des clusters sur la matrice carbonée

↑ Couches : composite carbone / métal nanostructuré

- **Propriétés et comportement fonctionnels :**

⇒ Lubrifiant solide, résistance à l'usure, dureté comparable à celle de l'acier

⇒ Contrôle de la conductivité électrique

Perspectives :

↑ **Approfondir les mécanismes élémentaires de croissance par PLD femto**
Diagnostic plasma, Simulation

↑ **Elargir l'usage de la PLD femto sur d'autres systèmes nanostructurés**
Démarche "bottom up" : de la couche à l'application (notre travail)
Démarche "top down" : de l'application à l'optimisation de la couche ?

Collaboration GDR 2449

*GDR “ Couches minces de carbone amorphe et/ou nanostructurées
CNRS “Matériaux 2002*

↻ **LTDS : : M. Belin, J. Fontaine, M.I. De Barros, B. Vacher,**

J.M. Martin

↻ **LPMC : Y. Gagou, A. Zeinert, M. Benlahsen, K. Zellama**

↻ **ENS : J.N. Rouzaud**

↻ **ESPCI : J.Y. Laval**

↻ **LISE : A. Pailleret, C. Deslouis**

ZnO : Perrière et al., 2002

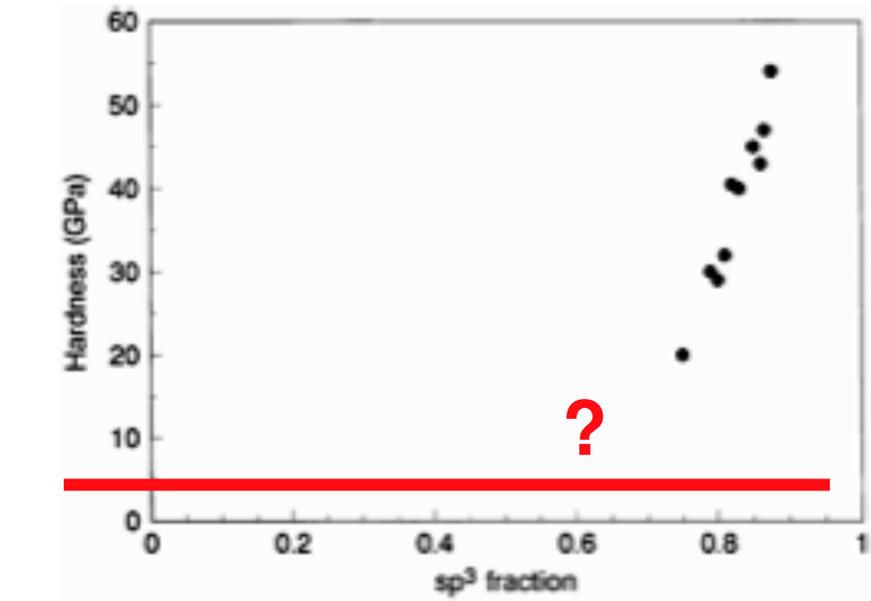
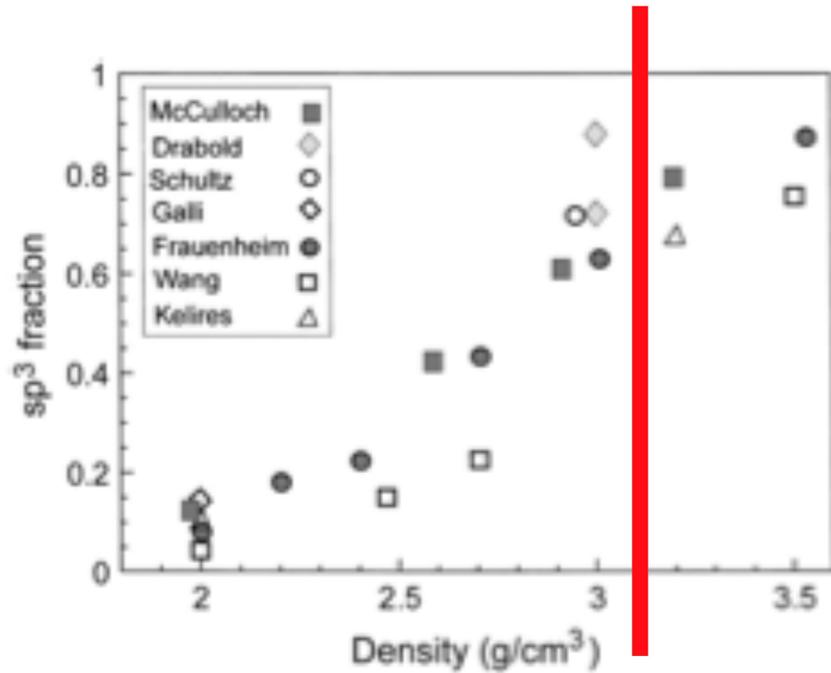
TABLE I. Structural properties of ZnO films grown by femtosecond and nanosecond laser ablation.

	Rocking curve FWHM	RBS χ_{\min}	FWHM ϕ scan	Stresses	Crystallite size
fs films	1.3–2°	60%–80%	1.39°	–330 MPa	10–15 nm
ns films	0.3°	2%	0.65°	–550 MPa	50 nm

Nanocristaux de
ZnO

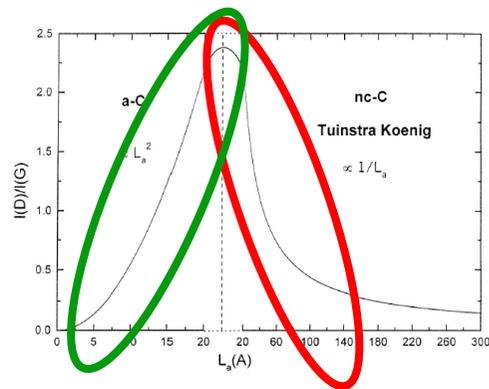
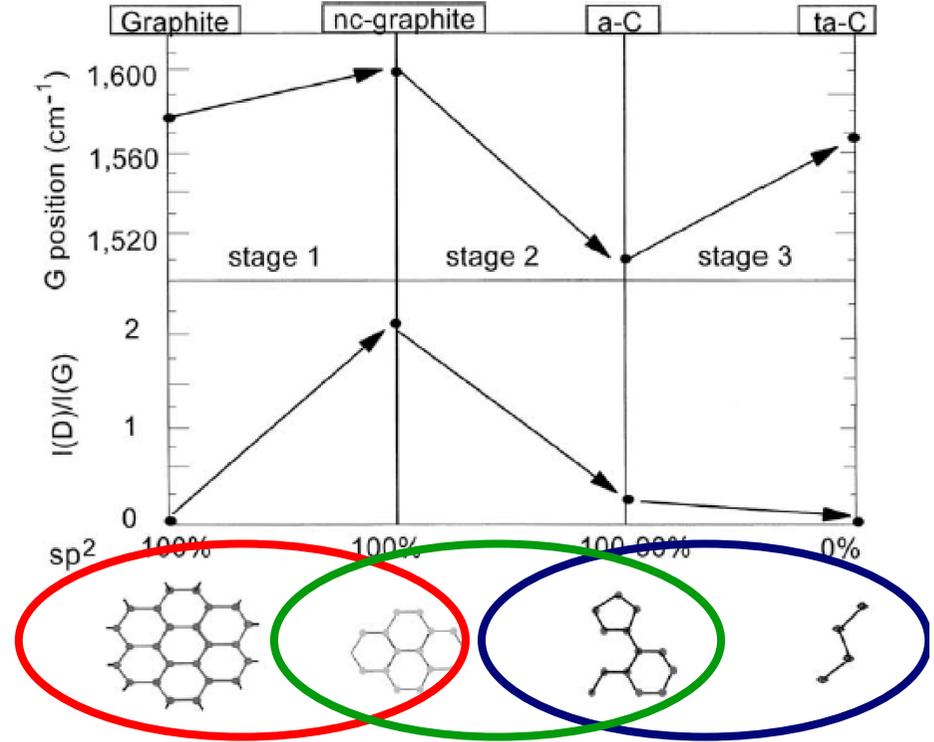
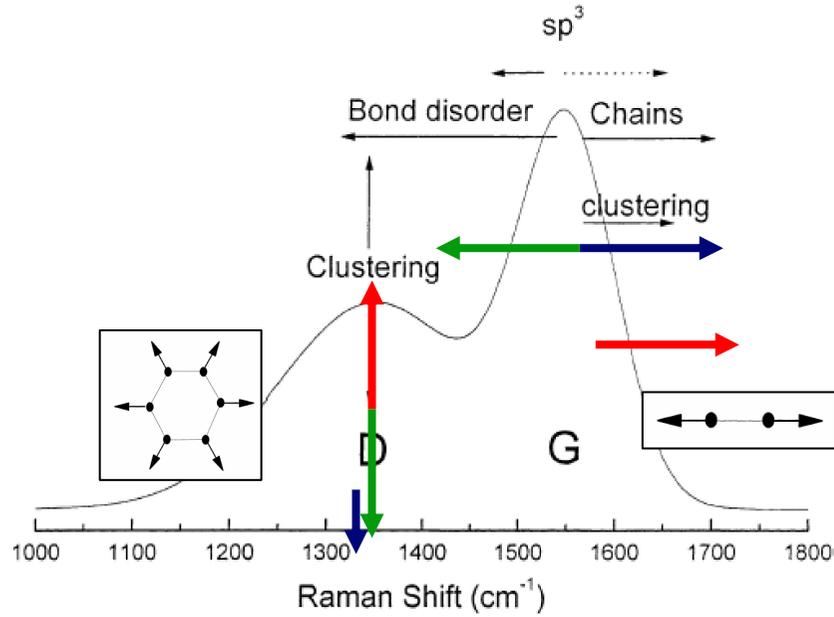
Croissance colonnaire

Relations structures - propriétés



Robertson, 2002
(Review)

Relations structures - propriétés



$\lambda_{\text{laser}} = 514.5 \text{ nm}$

Ferrari *et al.*, DRM 11 (2002) 1053

Miscibilité Fe-Ni élevée

