

Université Jean Monnet
de Saint-Etienne

Ecole Nationale Supérieure
des Mines de Saint-Etienne

Thèse

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : Science et Génie des matériaux

PAR

Nadia SBAÏ - BENCHIKH

**Couches minces nanostructurées de carbone dopées ou
alliées : Elaboration par ablation laser femtoseconde et
caractérisations**

Composition du jury :

| | | |
|--------------|--|-------------------|
| A. Boukenter | Professeur à l'Université de Saint-Etienne | Président de Jury |
| J-M Martin | Professeur à l'Ecole Centrale de Lyon Membre de l'Institut Universitaire de France | Rapporteur |
| M. Benlahsen | Professeur à l'Université de Picardie | Rapporteur |
| C. Champeaux | Maître de conférences à l'Université de Limoges | Examinatrice |
| C. Donnet | Professeur à l'Université de Saint-Etienne Membre de l'Institut Universitaire de France | Examineur |
| K. Wolski | Maître de recherche à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne | Examineur |
| F. Garrelie | Maître de conférences à l'Université de Saint-Etienne | Invitée |
| J. Fontaine | Chargé de recherche CNRS à l'Ecole Centrale de Lyon | Invité |

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 3 |
| Chapitre 1 : Etat de l'art sur les couches minces de carbone amorphes ou nanostructurées | 10 |
| 1.1 Les couches minces « tetrahedral-amorphous Carbon » (ta-C) parmi les composés carbonés | 12 |
| 1.1.1 Les formes allotropiques du carbone | 12 |
| 1.1.2 Les couches minces de « tetrahedral-amorphous Carbon » ta-C | 14 |
| 1.1.3 Différents procédés d'élaboration des ta-C | 18 |
| a. Dépôts de type PECVD | 18 |
| b. Dépôts de type PVD | 19 |
| 1.1.4 Les dépôts par laser impulsionnels (PLD : Pulsed Laser Deposition) | 21 |
| a. L'ablation laser en mode nanoseconde : | 23 |
| b. L'ablation laser en mode femtoseconde : | 24 |
| 1.2 Relation structure –propriétés des ta-C dopés ou alliés | 27 |
| 1.2.1 Propriétés mécaniques et tribologiques | 28 |
| 1.2.2 Propriétés électriques | 28 |
| 1.2.3 Propriétés de mouillage | 30 |
| 1.2.4 Propriétés optiques | 31 |
| 1.3 Démarche de la thèse | 32 |
| Références Bibliographiques | 34 |
| Chapitre 2 : Démarche expérimentale | 41 |
| 2.1 Procédé et paramètres d'élaboration | 42 |
| 2.1.1 La source laser femtoseconde | 43 |
| 2.1.2 L'enceinte de dépôt | 45 |
| 2.1.3 Détermination de la fluence laser | 49 |
| 2.1.4 Les paramètres d'élaboration | 51 |
| 2.2 Caractérisations analytiques et structurales | 57 |
| 2.2.1 Présentation comparative des techniques de caractérisations des films ta-C : | 57 |
| 2.2.2 Choix des techniques dans le cadre de notre travail | 61 |
| 2.3 Caractérisations des propriétés des ta-C dopés/alliés | 63 |
| 2.3.1 Propriétés mécaniques et comportement tribologique | 64 |
| 2.3.2 Propriétés opto-électriques | 68 |
| Glossaire | 72 |
| Références Bibliographiques | 73 |

| | |
|---|------------|
| Chapitre 3 : Caractérisations analytiques et nanostructurales des ta-C dopés et alliés | 75 |
| 3.1 Composition élémentaire des couches (RBS) | 76 |
| 3.2 Morphologie de surface | 83 |
| 3.2.1 Synthèse des observations par microscopie électronique à balayage : | 83 |
| 3.2.2 Analyse par microscopie à force atomique (AFM) : | 88 |
| 3.2.3 Etude de mouillabilité | 90 |
| 3.3 Interface Métal – Carbone | 94 |
| 3.4 Nanostructure des couches minces ta-C dopées/alliées | 101 |
| 3.4.1 Etude par microscope électronique à transmission filtrée en énergie | 101 |
| 3.4.2 Etude par diffraction des rayons X (DRX) | 105 |
| 3.4.3 Microscopie électronique en transmission en mode haute résolution | 108 |
| 3.5 Structure du carbone | 117 |
| 3.5.1 Mesure par spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) | 117 |
| 3.5.2 Spectroscopie Raman | 126 |
| Références Bibliographiques | 134 |
| Chapitre 4 : Caractérisations de propriétés des ta-C dopés et alliés | 136 |
| 4.1 Propriétés mécaniques et comportement tribologique | 137 |
| 4.1.1 Comportement tribologique de référence : ta-C non dopé ni allié | 137 |
| 4.1.2 Comportement tribologique des ta-C dopés et alliés par Ni et Ta | 139 |
| 4.1.3 Première interprétation possible : un mécanisme d'usure abrasive ? | 140 |
| 4.1.4 Seconde interprétation possible : un mécanisme d'usure adhésive ? | 143 |
| 4.2 Propriétés optiques et électriques | 149 |
| 4.2.1 Propriétés optiques | 149 |
| 4.2.2 Propriétés électriques | 153 |
| Références Bibliographiques | 158 |
| Chapitre 5 : Discussion synthétique et Conclusion | 159 |
| Références Bibliographiques | 169 |
| ANNEXES | 170 |

Introduction

Les recherches incessantes pour synthétiser des films de carbone amorphe (notés ta-C pour « tetrahedral amorphous carbon » ou DLC « Diamond-Like Carbon ») avec des propriétés physiques toujours améliorées ont conduit les chercheurs à envisager le dopage ou l'alliage de ces films par des éléments variés.

En raison de leurs propriétés particulières, les composites métal-carbone ont suscité un vif intérêt depuis les années 80, date des premiers travaux dans ce domaine [1, 2]. Les propriétés mécaniques, tribologiques, magnétiques, diélectriques, optiques, des couches composites ta-C ou ta-C: H déposées par différents procédés ont été étudiées en y incorporant des éléments tels l'oxygène, le silicium, le fluor, l'azote ou des métaux (W, Ti, Ta, Fe, Ni, Cr, Cu, Co, Ru, Au, Sn, Mo, Zr) [3-8].

En effet, le dopage ou alliage des films ta-C permet de concilier certaines de leurs caractéristiques encore critiques, comme des contraintes compressives élevées ou une trop faible conductivité. Une telle approche de type « chimie combinatoire », consistant à coupler le carbone avec des hétéroatomes, est susceptible de conférer un ensemble de propriétés qu'aucun des éléments pris séparément ne possède. Le caractère multifonctionnel de ces composites nano-structurés est très recherché, par exemple pour obtenir des revêtements à haute résistance mécanique possédant à la fois une absorption optique sélective, ou bien une conductivité spécifique.

Parmi les différentes techniques de synthèse existantes, le dépôt de films minces par ablation laser, souvent désigné par l'acronyme anglo-saxon PLD (Pulsed Laser Deposition) a déjà largement démontré ses potentialités et sa flexibilité pour synthétiser un éventail important de métaux, de semi-conducteurs et de diélectriques à composition spécifique parfois difficile voire impossible à synthétiser par d'autres méthodes [9]. Enfin, en configuration multicibles, la PLD permet de réaliser des hétérostructures telles que des couches dopées ou encore à gradient de composition [10-12].

Dans cette étude, nous choisirons l'ablation laser en régime femtoseconde (PLD fs) comme procédé de synthèse des films ta-C dopés ou alliés par des hétéroéléments. A notre connaissance, aucune publication sur les ta-C dopés par PLD femtoseconde, n'a été encore réalisée.

Nous mettrons en avant les potentialités de la PLD fs pour réaliser des couches minces de ta-C dopés (faible concentration en hétéroatome) et alliés (forte concentration en hétéroatomes) avec des couplages structures - propriétés inhérents à ce type de couches. Par ailleurs, cette technique [13] a déjà montré les possibilités de déposer des couches minces ta-C [14] avec des propriétés intéressantes notamment avec un coefficient de frottement relativement très faible dans des conditions tribologiques standards.

Une étude comparative avec l'ablation laser en mode nanoseconde pourra alors être menée, grâce aux travaux de Orlianges et al. [8, 15] au sein du Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (SPCTS) de l'Université de Limoges et, qui portent sur la synthèse de films ta-C dopés/alliés par PLD nanoseconde et leurs caractérisations.

Ce travail s'est inscrit autour de multiples collaborations comme le montre la figure I-1 :

- ❖ Le *Laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation (LTSI) de l'université Jean Monnet de Saint-Etienne* où a été réalisée la partie élaboration par ablation laser des couches minces de ta-C dopés/alliés. Cette étude a été menée sous la direction de **C. Donnet**.
- ❖ Le *Centre des Sciences des Matériaux et Structure (SMS) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSMSE)*, pour la partie caractérisations structurales des couches minces (spectroscopie de photoélectrons X - XPS, diffraction des rayons X - GXR, microscopie électronique à balayage en très haute résolution – MEB/FEG). Ce travail a été mené sous la co-direction de **K. Wolski**.
- ❖ Le groupement de recherche **GDR 2449 « Couches minces de carbone amorphes et nanostructurées »**, sous la direction de **C. Godet**, qui a permis :

∅ d'effectuer des études en microscopie électronique à transmission en mode haute résolution (HRTEM), grâce à la collaboration de **J.N. Rouzaud (Ecole Normale Supérieure de Paris, ENS)**, et de **J.Y. Laval (Ecole Supérieure de Physique Chimie de Paris, ESPCI)**.

∅ d'effectuer des mesures par spectroscopie Raman et infrarouge mais aussi de réaliser des études de propriétés optiques et électriques des couches minces composites

synthétisées, au sein du *Laboratoire de physique et de la matière condensée (LPMC) de l'université Jules Vernes d'Amiens* grâce à la collaboration avec *M. Benlahsen, K. Zellama, Y. Gagou et A. Zeinert*.

∅ d'effectuer des études de propriétés nanomécaniques et de comportement tribologique ainsi qu'une caractérisation par microscopie électronique à transmission filtrée en énergie (EFTEM), au sein du *Laboratoire de Tribologie et Dynamiques des Systèmes (LTDS) de l'Ecole Centrale de Lyon* grâce à la collaboration avec *M. Belin, J. Fontaine, M.I. de Barros, B. Vacher et S. Pavan*.

∅ d'effectuer des mesures par microscopie à force atomique (AFM) au sein du *Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de l'université Paris 6* par la collaboration avec *C. Deslouis, Y. Pailleret et A. Lagrini*

- ❖ Le programme *CNRS « matériaux 2002 »* a permis de donner un cadre pour une étude comparative avec l'ablation laser nanoseconde, par le biais d'une collaboration avec le *Centre des Sciences des Procédés Céramiques (SPCTS) de l'université de Limoges*.

Laboratoire T.S.I :

Élaboration par ablation laser

Centre SMS École des Mines :

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

Sujet de Thèse :

Élaboration par ablation laser femtoseconde et Étude des propriétés de Couches minces nanostructurées de ta-C dopées ou alliées :

GDR 2449 « Couches minces de carbone amorphes et/ou nanostructurées » :

- Propriétés opto-électrique et étude structurale (LPMC Université Jules Vernes d'Amiens)

Programme CNRS « Matériaux 2002 » :

- PLD nanoseconde (SPCTS de Limoges)

Figure I-1 : Contexte des travaux de la thèse

Dans ce manuscrit, nous présenterons dans une première partie une revue synthétique des films ta-C. Nous insisterons sur les différentes structures de carbone, les différents procédés de synthèse des ta-C en nous focalisant tout particulièrement sur l'ablation laser qui est le procédé de synthèse utilisé ici. Ainsi que les principales propriétés physiques des ta-C dopés/alliés. Nous serons attentifs aux différences et aux similitudes entre la PLD en mode nanoseconde, largement répandue, et la PLD en mode femtoseconde, plus récente. Nous constaterons alors l'absence de publications, à notre connaissance, sur la synthèse et l'étude de couches minces ta-C dopées et alliées par des métaux, en PLD femtoseconde. Notre travail se situe donc très en amont dans ce domaine.

Le deuxième chapitre présente le protocole d'élaboration qui a été mis en place pour la synthèse des couches minces de ta-C dopées ou alliées par des métaux, et notamment le choix des métaux. De plus, la complexité de ces couches minces, mixtes nanostructurées et/ou amorphes, nous a amené à réaliser une discussion comparative des différentes techniques de caractérisations analytiques et structurales permettant d'expliquer notre choix des méthodes d'analyses. La confrontation des résultats d'analyses des films ta-C dopés/alliés, n'est que très rarement discutée, en fonction du choix des méthodes.

Le troisième chapitre explore les résultats issus des caractérisations analytiques et structurales des films de carbone amorphe dopé ou allié par des métaux, en fonction du métal incorporé et de la teneur atomique du métal. Cette étude est nécessaire dans la compréhension des phénomènes lors du dopage/alliage et aussi dans la particularité de la PLD fs à synthétiser des couches minces ta-C dopés/alliés de structure originale.

Enfin, le quatrième chapitre exposera les propriétés mécaniques et de comportement tribologique ainsi que les propriétés optiques et électriques de ces nouveaux matériaux. Ces études ont été menées en fonction du dopant incorporé et de leur concentration atomique. Ce chapitre visera à corrélérer la nanostructure des couches minces synthétisées avec leurs propriétés et montrer les perspectives prometteuses de la PLD fs dans la recherche de fonctionnalités nouvelles de couches minces.

Références Bibliographiques

- [1] M. Sikkens, "Properties of spectrally selective Ni-C films produced by reactive sputtering", *Solar Energy Materials*, 6 (403) (1982).
- [2] R.A. Roy, R. Messier and S. Krishnaswamy, "Preparation and properties of RF-sputtered polymer-metal thin films", *Thin Solid Films*, 109 (27) (1983).
- [3] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng.*, R37 (4-6) (2002) 129.
- [4] A.A. Voevodin, S.J.P. Laube, S.D. Walck, J.S. Solomon, M.S. Donley and J.S. Zabinski, "Pulsed laser deposition of diamond-like amorphous carbon films from graphite and polycarbonate targets", *J. Appl. Phys.*, 78 (6) (1995) p 4123-4130.
- [5] D.B. Chrisey and G.K. Hubler, "Pulsed laser deposition of thin films", Editor (ed.), 0-471-59218-8. (1994)
- [6] T. Szörenyi, C. Fuchs and E. Fogarassy, *Surf. Coat. Technol.*, 125 (308) (2000).
- [7] P.B. Oliete, T.C. Rojas, A. Fernandez, A. Gedanken, Y. Koltypin and F. Palacio, *Acta Materialia*, 52 (2004) 2165.
- [8] J.C. Orianges, "Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur dopé ; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants MEMS RF", Université de Limoges,
- [9] D.B. Chrisey and G.K. Hubler, "Pulsed laser deposition of thin films", Willey intersc., (1992).
- [10] J. Perrière, R.M. Defourneau, A. Laurent, M. Morcrette and W. Seiler, "Growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ films by laser ablation", *Physica C: Superconductivity*, 311 (3-4) (1999) 231-238.
- [11] C. Champeaux, P. Marchet and A. Catherinot, "Epitaxial ferroelectric PZT and BST thin films by pulsed UV laser deposition", *Applied Surface Science*, 96-98 (1996) 775-778.
- [12] L. Goux, M. Gervais, F. Gervais, A. Catherinot, C. Champeaux and F. Sabary, "Characterization of pulsed laser deposited $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ on Pt-coated silicon substrates", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 5 (2-3) (2002) 189-194.
- [13] F. Garrelie, C. Jonin, E. Baubeau, E. Audouard, P. Laporte, A. Catherinot and C. Champeaux, *CLEO CFK5*, (mai 2000) 615.

-
- [14] A.S. Loir, "Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables", Thèse Université Jean Monnet de Saint-Etienne, (2004) 191 pages.
- [15] J.C. Orlianges, C. Champeaux, A. Catherinot, A. Pothier, P. Blondy, P. Abelard and B. Angleraud, "Electrical properties of pure and metal doped pulsed laser deposited carbon films", Thin Solid Films, 453-454 (2004) 291-295.

Chapitre 1 : Etat de l'art sur les couches minces de carbone amorphes ou nanostructurées

Le diamant, qui possède des propriétés remarquables, notamment la plus grande dureté et la plus grande conductivité thermique parmi tous les matériaux connus, trouve de nombreuses applications dans divers domaines (fabrication d'outils, usinage de matériaux, électronique, etc.). Toutes ces qualités ont suscité un grand intérêt dans le monde scientifique pour élaborer ce matériau sous forme de couches minces ou de revêtements [2-5].

Ainsi, suite à de nombreux travaux de synthèse de diamant en couches minces [6, 7], de nouvelles formes du carbone ont été découvertes, présentant des propriétés très attractives, souvent proches de celles du diamant naturel. Cette famille de matériaux porte le nom de tetrahedral-amorphous Carbon (ta-C). Les premières études et publications concernant les couches ta-C datent des années 70 [8-10]. Il faudra cependant attendre les années 90 pour que ces études aboutissent à un fort développement industriel ciblé vers des applications aussi variées que l'automobile, l'électronique, l'optique ou encore le biomédical [11].

Cependant, quelque soit la technique, les couches ta-C présentent certaines limitations : contraintes internes souvent élevées réduisant leur adhérence ou encore altération de leur comportement tribologique sous environnement humide.

L'incorporation d'hétéroatomes (métaux, métalloïdes), en proportion variable, a permis de diversifier les compositions et les nanostructures des ta-C et d'élargir ainsi leurs champs d'application. Notre travail de recherche se situe précisément dans cette perspective et a pour objectif de contribuer aux recherches actuelles dans ce domaine.

Dans ce chapitre, nous proposons un rappel sur la nature allotropique du carbone. Puis nous présenterons succinctement les différentes techniques de dépôts utilisées actuellement, ainsi que les principales relations structures - propriétés des ta-C en général. Dans une troisième partie, nous nous focaliserons sur la bibliographie des ta-C dopés ou alliés synthétisés par différents procédés dont le dépôt par ablation laser pulsé (PLD, Pulsed Laser Deposition), en insistant tout particulièrement sur l'ablation laser en modes nanoseconde et femtoseconde. Notons qu'à ce jour, à notre connaissance aucuns travaux de recherche sur l'ablation laser en mode femtoseconde des ta-C dopés ou alliés par des métaux n'a été publié. Ce sera précisément l'objet de nos travaux expérimentaux. Enfin, dans une dernière partie, nous exposerons la démarche suivie au cours de ce travail de thèse.

1.1 Les couches minces « tetrahedral-amorphous Carbon » (ta-C) parmi les composés carbonés

1.1.1 Les formes allotropiques du carbone

L'atome de carbone, premier élément de la colonne IV de la classification périodique de Mendeleïev, se différencie des autres éléments de ce groupe (Si, Ge...) de par ses variétés allotropiques.

Pour former une liaison chimique, les électrons des couches supérieures (2s et 2p) du carbone se répartissent sur des orbitales atomiques hybrides, appelées « sp » car combinant les orbitales 2s et 2p. La réorganisation des orbitales est l'hybridation. Cet atome tétravalent peut alors adopter 3 différentes configurations de liaison :

□ La configuration sp^3 , où l'atome est dit « tétravalent ». Ses 4 électrons de valence établissent une liaison σ forte avec un atome voisin.

□ La configuration sp^2 où l'atome est « trivalent ». Un des 4 électrons de valence établit une liaison π plus faible avec une orbitale $p\pi$ voisine.

□ La configuration sp^1 où l'atome est « divalent », car seulement deux électrons de valence participent à des liaisons fortes σ .

Les différentes hybridations du carbone sont à l'origine des différentes formes allotropiques du carbone, à savoir les diamants, les graphites et les carbynes. Le graphite et le diamant (Fig. 1-1) sont les deux principales phases cristallines du carbone :

Le carbone d'hybridation sp^3 conduit à la structure du diamant qui est métastable à pression et température ambiantes. Le diamant, tout en conservant ses liaisons covalentes tétraédriques et sa densité, cristallise dans les systèmes cubiques et hexagonaux [12].

Le graphite est la forme stable du carbone à pression et température ambiante. Le graphite parfait ne contient que des atomes de carbone hybridés sp^2 dont l'organisation la plus courante est la structure hexagonale, bien qu'il existe également une forme rhomboédrique. La liaison entre plans est de type « Van Der Waals » [13].

Néanmoins certaines formes de carbone, découvertes plus récemment, sont intermédiaires, et combinent les hybridations sp^3 et sp^2 . Il s'agit des fullerènes (exemple : C_{60}) et des nanotubes (Fig. 1-2).

Parmi les formes désordonnées du carbone, on peut distinguer les carbones vitreux, les noirs de carbone, obtenus sous forme massive, qui consistent en du graphite plus ou moins désordonné avec des cycles hexagonaux organisés sur de petits domaines.




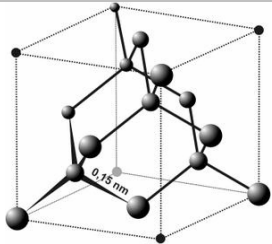
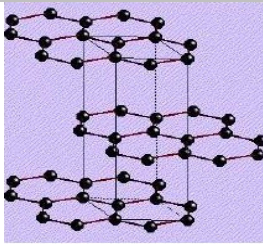
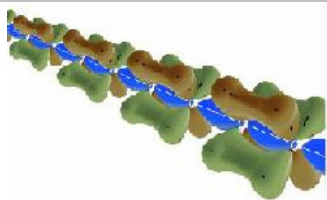
| sp^3 | sp^2 | sp |
|--|--|--|
|  |  |  |
| Diamant | Graphite | Carbyne |
|  |  |  |

Figure 1-1 : Schéma des différentes hybridations du carbone et types de carbone associés

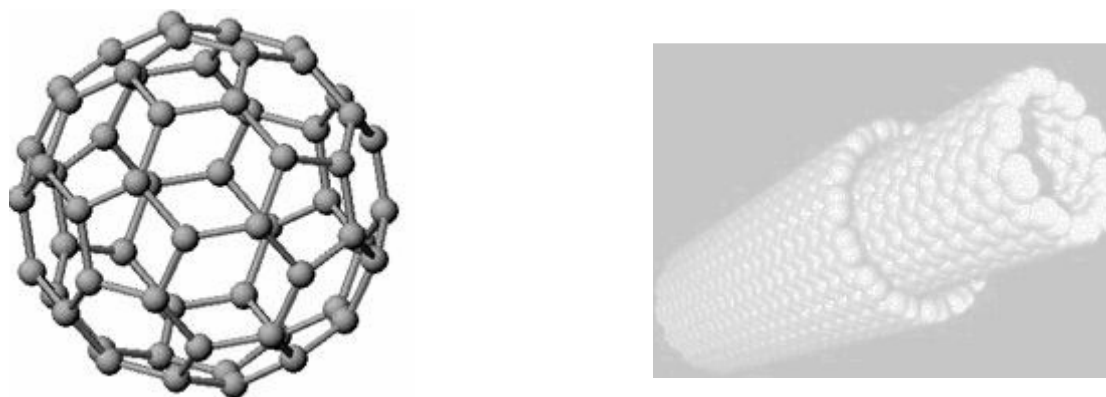


Figure 1-2 : Représentation schématique (a) du fullerène C_{60} (« ballon de football ») et (b) d'un nanotube (feuille de graphène enroulé et refermé sur lui-même)

1.1.2 Les couches minces de « tetrahedral-amorphous Carbon » ta-C

Les « tetrahedral-amorphous Carbon » sont des matériaux amorphes, métastables, contenant une fraction significative de carbone hybridé sp^3 .

On peut distinguer quatre grandes familles de carbone amorphe, selon qu'ils contiennent de l'hydrogène ou non, et selon la proportion d'hybridation sp^3 :

les carbones amorphes, noté a-C (hybridation sp^2 majoritaire) ou ta-C (prépondérance sp^3 majoritaire),

les carbones amorphes hydrogénés, noté a-C:H (hybridation sp^2 majoritaire) ou ta-C:H (prépondérance sp^3 majoritaire)

Un pseudo diagramme de phases ternaire (Fig.1-3), proposé en premier par Jacob et Moller [14], puis repris et développé par Robertson, permet de classer les compositions des différentes formes d'alliages de a-C-H. On peut observer en particulier que les a-C:H les plus hydrogénés ont des compositions proches de certains polymères, ce qui justifie parfois leur appellation de « Polymer-Like Carbon ».

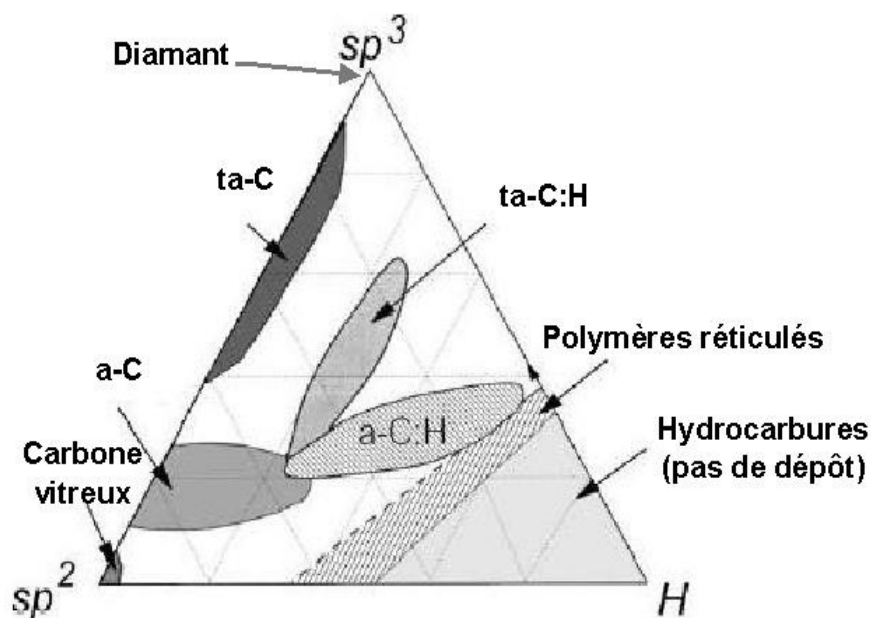


Figure 1-3 : Diagramme ternaire proposé par Robertson [1]

Une vingtaine d'années de recherche sur les ta-C a conduit à considérer les ta-C comme une famille de matériaux carbonés présentant ainsi un très large spectre de propriétés. Pour illustrer l'importance de cet essor, les deux graphes suivants (Fig.1-4) précisent le nombre de publications (Fig.1-4b) et le nombre de brevets déposés par an (Fig.1-4a) concernant les couches ta-C. Les graphes ne sont pas exhaustifs, dans la mesure où chacun d'entre eux a été établi seulement avec une base donnée (éditeur Elsevier pour les publications, brevets déposés aux USA). En revanche, l'évolution et la comparaison des deux graphes sont riches d'enseignement :

✎ Une première période (1971 – 1990) s'est concrétisée par une production scientifique avec un faible intérêt industriel. Les connaissances sur les relations structure-propriétés étaient insuffisantes pour crédibiliser suffisamment ces couches, en vue d'applications.

✎ Une seconde période (postérieure à 1990) au cours de laquelle le nombre de dépôts de brevets n'a pas cessé d'augmenter. Cette période confirme l'usage croissant des ta-C dans la technologie, ce qui a stimulé un regain d'intérêts pour les travaux de nature plus fondamentale, comme le dopage des couches par exemple. Notre travail de recherche se situe précisément dans ce contexte.

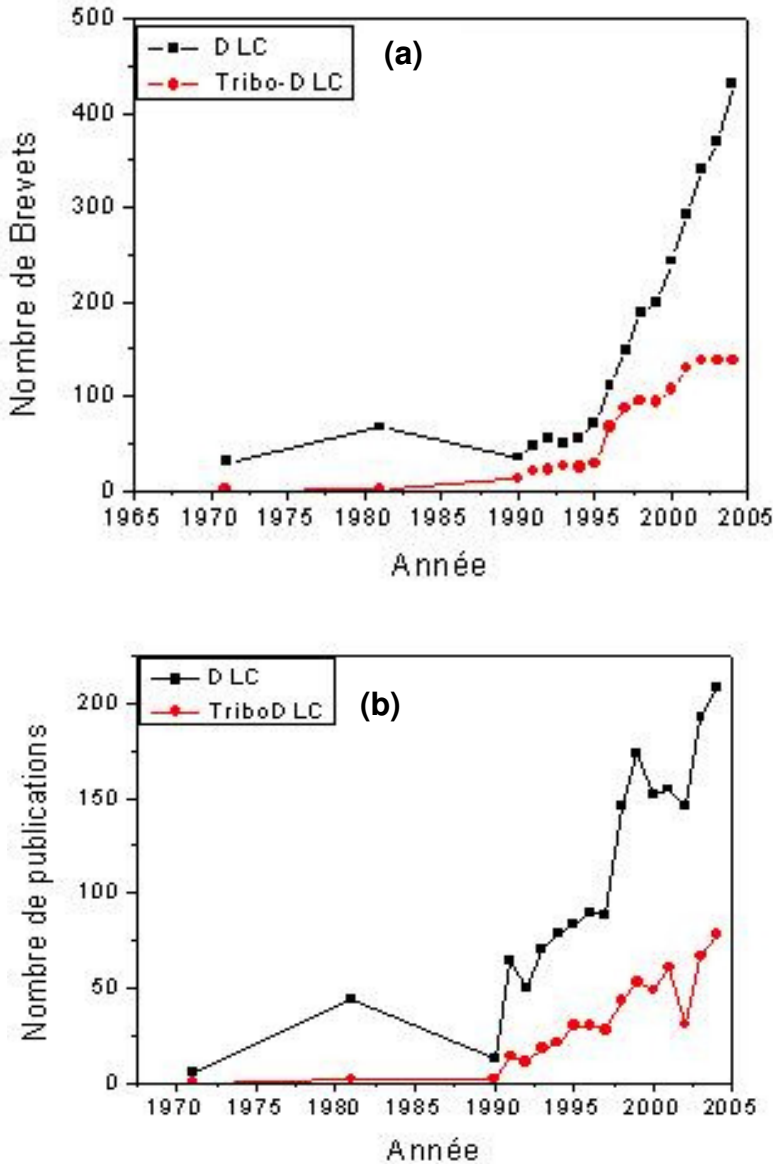


Figure 1-4 : (a) Nombre de brevets aux USA et (b) nombre de publications sur Science Direct Elsevier de 1971 à 2004

Il faut aussi noter, que les propriétés physiques (électriques, optiques,...) et mécaniques (dureté, élasticité, contraintes) des ta-C sont directement liées au rapport sp^3/sp^2 et à la présence d'éventuels éléments d'addition tels que l'hydrogène, dont la concentration peut varier de moins de 10 % à 50 % atomique [15-19]. Il est à noter que le rapport sp^3/sp^2 est fortement dépendant du taux d'hydrogène contenu dans la couche.

Pour les ta-C avec un fort taux d'hybridation en carbone sp^3 , les propriétés sont proches de celles du diamant. Ce sont des semi-conducteurs à large bande interdite ayant une grande dureté, une inertie chimique et qui présentent une transparence optique dans le visible et le proche infrarouge [20-22]. Depuis une vingtaine d'années, les ta-C sont utilisés dans un large éventail d'applications comme revêtements de surface pour le stockage magnétique des données (disques durs...) pour minimiser l'usure des mécanismes, comme revêtements optiques, couches protectrices à usage biomédical avec le traitement des prothèses de hanche et de genou, et aussi dans les microsystèmes électromécaniques (MEMS). Ils ont notamment des propriétés d'émission électronique sous champ électrique (pour des champs de l'ordre de $10V/\mu m$) qui ouvrent une perspective d'application à la réalisation d'écrans plats en remplacement des micro pointes de molybdène de fabrication délicate [23].

Actuellement, sur le plan industriel, les applications mécaniques et tribologiques sont beaucoup plus développées que celles reposant sur les propriétés électroniques des ta-C. Les principaux développements technologiques en cours portent sur leur utilisation dans le domaine de l'automobile et plus particulièrement en compétition, comme couche tribologique (lubrifiant solide) à faible usure dans les moteurs et systèmes d'injection sous haute pression. Le dépôt à température modérée ($< 150^\circ C$) de couches performantes est un atout majeur pour les revêtements d'alliages métalliques spéciaux à basse température de revenu, ou encore pour le traitement de surface des polymères (joints d'étanchéité et plasturgie).

Toutefois, l'optimisation de la composition et des propriétés physiques (mécaniques, tribologiques, opto-électriques) du ta-C doit être menée en relation avec les procédés de synthèse, selon les applications visées.

1.1.3 Différents procédés d'élaboration des ta-C

Dès lors, plusieurs méthodes ont été développées pour synthétiser des films ta-C [1, 24]. Les méthodes d'élaboration des couches minces ta-C sont essentiellement des traitements sous vide, permettant la génération d'une vapeur à base de carbone.

Ces techniques de dépôt peuvent se classer en deux grandes familles :

Les dépôts physiques en phase vapeur, PVD (Physical Vapor Deposition)

Les dépôts chimiques en phase vapeur assisté par plasma, PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

D'une manière générale, il a été montré que les propriétés physiques des films ta-C dépendent de l'impact énergétique des ions [24]. Ainsi, des films polymériques ductiles sont obtenus pour des faibles énergies ioniques. Pour des énergies d'impact plus élevées (entre une dizaine et une centaine d'électron volt), les films de ta-C obtenus sont plus durs, mais au-dessus de 100 eV (1.6×10^{-16} J), les ta-C évoluent vers des systèmes graphitiques. Il existe donc un optimum d'énergie d'impact pour la genèse des ta-C.

a. Dépôts de type PECVD

Le procédé par voie chimique assistée par plasma, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) ou *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition* (PACVD), est une technique qui permet de réaliser des dépôts solides à partir de la dissociation de précurseurs gazeux (hydrocarbures gazeux) assistées par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de différents types :

- soit des « *plasmas thermiques* », tels que les arcs électriques à pression atmosphérique,
- soit des *plasmas « froids »*, tels que les décharges entretenues (alternatives) à basse pression : décharges basse fréquence, radio-fréquence (RF) [24-27] ou micro-onde (MW) [28, 29].

Les dépôts ta-C obtenus par procédé PECVD sont de type carbone hydrogéné avec un taux variable de liaisons sp^3 suivant les paramètres du procédé. Ils peuvent présenter des inclusions de diamant polycristallin [29].

Ce procédé a favorisé l’exploitation industrielle des propriétés des films ta-C en permettant de réaliser des pièces en quantités importantes [30]. La limitation principale du procédé PECVD est la difficulté de déposer des matériaux purs, en particulier exempt d’hydrogène. La température des substrats étant relativement basse, les gaz produits par la réaction ne sont pas désorbés et se trouvent donc incorporés dans la couche. Par ailleurs, l’interaction du plasma avec les substrats peut éventuellement conduire à des inhomogénéités sur des pièces de géométrie complexe ou à des phénomènes de décharges électriques sur des pointes.

b. Dépôts de type PVD

Les techniques de dépôt en phase vapeur (PVD) sont une bonne alternative aux techniques PECVD en particulier pour des considérations environnementales (pas de précurseurs gazeux) mais aussi dans la production de films ta-C non hydrogénés.

Dans les années 60, la micro-électronique a été très demandeuse de procédés sous vide, d’une part pour des raisons de pureté des matériaux, et d’autre part pour le contrôle précis des compositions et propriétés des couches minces de dépôts. Les recherches pour diversifier les techniques de dépôt de couches minces sous vide ont conduit au développement des techniques de pulvérisation cathodique vers la fin des années 60, et finalement du procédé magnétron à partir de 1973 [31-33].

Les différentes techniques PVD sont :

les techniques dites « *par faisceau d’ions* »,

les techniques dites « *d’évaporation* » *par arc électrique* (Cathodic Arc),

les techniques de *pulvérisation cathodique* (Sputtering)

les techniques d’*ablation laser pulsé* (PLD : Pulsed Laser Deposition) qui est l’outil essentiel utilisé pour l’élaboration de nos films. Elle sera développée plus loin de manière spécifique.

C’est en 1971 que Aisenberg et Chabot [8] utiliseront la technique de faisceau d’ions pour l’élaboration des premiers films de carbone amorphes tétraédriques (ta-C, « tetrahedral-amorphous Carbon »). Les dépôts par faisceau d’ions (Mass Ion Selected Beam, MSIB) consistent à focaliser sur un substrat un faisceau d’ions monoénergétiques obtenus par sélection en masse. Les avantages de ce procédé sont nombreux, notamment la capacité à contrôler la nature et l’énergie des espèces ioniques lors du dépôt de ta-C [34, 35]. Cependant

la faible vitesse de dépôt, le coût et la taille du dispositif de dépôt sont les principaux inconvénients.

La pulvérisation cathodique (Sputtering) utilise le bombardement ionique de la cible pour pulvériser le matériau à déposer. Les ions sont généralement produits par un plasma d'argon créé dans l'enceinte, entre les parois liées à la masse et la cible portée à un potentiel négatif. Ce plasma permet non seulement de pulvériser la cible lorsque la tension appliquée est suffisamment grande, mais également de décaper une surface, que ce soit celle de la cible (augmentation de sa pureté) ou celle des substrats à revêtir (pour un meilleur accrochage de la couche par élimination des couches de contamination superficielle). Différents types de décharges peuvent être utilisés : continues (DC) ou alternatives (le plus souvent à haute fréquence RF : radiofréquence, 13.6 MHz).

Cette technique est la plus utilisée industriellement pour le dépôt de couches minces de ta-C non hydrogénés. Un inconvénient majeur est la limitation en dureté des films ta-C due à une quantité plus faible d'espèces ionisées par rapport aux espèces neutres dans le plasma [1].

La technique « Ion Beam Assisted Sputtering Deposition » est un système à double source d'ions, l'une pour éjecter les atomes de la cible, l'autre pour bombarder le film en croissance. En faisant varier les caractéristiques du bombardement ionique, on modifie alors la nature des liaisons (conversion des liaisons sp^2 en sp^3 [33]) ainsi que les propriétés du film (conductivité électrique, dureté, absorption optique).

Le procédé par arc cathodique sous vide (Cathodic Vacuum Arc, CVA) [36] est une méthode d'évaporation très répandue pour la production de ta-C. Elle consiste à générer un arc électrique entre une électrode et la cible de carbone, conduisant à la formation d'espèces volatiles carbonées. Le faisceau ionique contient des microparticules qui peuvent être filtrées en passant le plasma au travers d'un filtre magnétique torique [37, 38]. Cette technique est plus communément appelée arc cathodique filtré sous vide (Filtered Cathodic Vacuum Arc, FCVA). L'avantage de cette technique réside dans le fort pourcentage d'ions contenus dans le flux émis (10 à 100 %), dans la grande énergie cinétique de ces ions (40 à 100 eV), couplés à une vitesse de dépôt élevée (de l'ordre du nm/s). Ainsi Shi et al [39] ont obtenu des films de ta-C avec un taux de carbone hybridé sp^3 de 87% pour des énergies d'ions de l'ordre de 95 eV. Ce procédé est utilisé à l'échelle industrielle. Les désavantages sont que le filtrage n'est

pas suffisant pour certaines applications et que le faisceau cathodique est instable. La stabilité de la cathode peut être améliorée en y appliquant un champ magnétique pour déplacer le spot à la surface de la cathode [36, 40].

1.1.4 Les dépôts par laser impulsionnels (PLD : Pulsed Laser Deposition)

Le dépôt de couches minces par ablation laser est une technique relativement récente (en particulier pour les carbones dopés) par rapport à la plupart des autres techniques.

Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure 1-5 est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impulsif sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement.

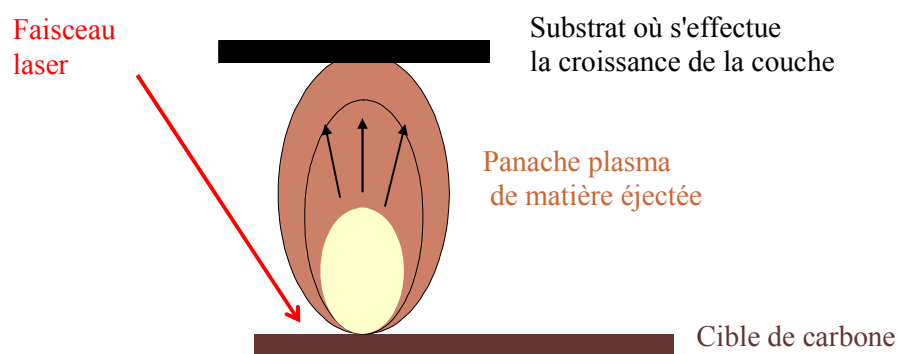


Figure 1-5 : principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

Une des particularités de l'ablation par laser pulsé est la production dans le plasma laser d'espèces chimiques (neutres ou ionisées) de très grande énergie cinétique (100 à 1000 eV ou plus).

C'est une technique qui possède de nombreux avantages [41, 42] parmi lesquels :

- une température de dépôt relativement faible,
- la possibilité de déposer des films minces directement à partir de cibles solides,

la possibilité de réaliser des couches minces mixtes et de contrôler leur stœchiométrie et leur composition grâce une approche de type chimie combinatoire à partir de l'ablation de cibles distinctes placées sur un porte-échantillons multicible dans l'enceinte sous vide.

De plus, l'utilisation d'un système multicibles permet dans une même expérience :

- de déposer des multicouches en contrôlant précisément l'épaisseur de chaque couche et le nombre de couches déposées,
- de réaliser le dopage avec des matériaux initialement sous forme de cibles solides (dopage par des métaux par exemple).

La technique de dépôt par ablation laser se distingue des techniques plus conventionnelles de type PVD ou PECVD, par la vitesse de dépôt. En effet, la vitesse moyenne est relativement faible, mais compte tenu du caractère impulsif du procédé, la vitesse instantanée, c'est à dire rapportée à la durée de dépôt du panache plasma, est considérable et peut atteindre le mm/h. Dans le cas d'un laser femtoseconde par exemple, la vitesse de dépôt est de l'ordre de $1/100^{\text{ème}}$ de monocouche atomique par tir laser (durée "d'écrasement" du panache $\approx 1 \mu\text{s}$) [43].

Les facteurs influençant fortement la structure et les propriétés des dépôts sont la fluence laser (ou la densité de puissance) et la longueur d'onde du laser utilisé lors de la synthèse. En effet, ces deux paramètres modifient l'énergie cinétique des atomes et des ions de carbone éjectés. Une courte longueur d'onde du laser correspond à une quantité d'énergie absorbée par une cible quelconque plus importante que celle dans le cas des lasers émettant à des longueurs d'onde supérieures. L'énergie des espèces éjectées formant le panache de matière est alors plus élevée. D'une manière plus générale, ces espèces ont des énergies analogues à celles des espèces créées par arc cathodique ou par faisceau d'ions sélectionnés en masse c'est-à-dire de l'ordre de quelques centaines d'électrons-volts (eV) [44-47]. Cette gamme d'énergie semble en effet optimale pour le dépôt de ta-C possédant une forte proportion d'atomes hybridés sp^3 [48]. Par ablation laser, il est possible de réaliser des couches minces possédant des propriétés particulières (supraconducteurs à haute température critique, ferroélectriques, lubrifiants solides...) [49-51].

Le dépôt par ablation laser est généralement conduit avec des lasers de durée d'impulsion nanoseconde (10^{-9} s) et la plupart des travaux reportés sur les ta-C portent sur leur élaboration en mode nanoseconde [42, 45].

L'essor des lasers de durée d'impulsion femtoseconde (10^{-15} s) apparaît prometteur pour produire des couches minces de haute qualité. Quelques travaux ont été consacrés à la caractérisation des plasmas induits par ablation laser femtoseconde et ont montré que les lasers femtoseconde produisent des plasmas fortement énergétiques, avec des énergies de particules excédant le keV [20, 52].

Si de nombreux travaux ont été consacrés au dépôt de couches minces par ablation laser nanoseconde, peu de travaux sont en revanche consacrés au dépôt de couches minces par ablation laser femtoseconde. Les premiers travaux sont apparus en 1999, et cette technique connaît actuellement un développement conséquent.

Nous présentons, à la suite, l'ensemble des travaux consacrés à l'élaboration de couches minces de ta-C par ablation laser en mode nanoseconde, en comparaison de ceux réalisés par ablation laser en mode femtoseconde. Un des objectifs de ce travail est en effet l'utilisation d'un laser en mode femtoseconde pour le dépôt de couches minces de carbone dopé ou allié par des éléments métalliques.

a. L'ablation laser en mode nanoseconde :

Les types de lasers générant des impulsions nanoseconde (ns) sont généralement [41, 53, 54] des lasers Néodyme : Yttrium Aluminium Grenat (Nd : YAG) émettant à une longueur d'onde de 1064 nm ou des lasers excimères émettant à de plus courtes longueurs d'onde (193 et 248 nm). Ces derniers ont la particularité d'émettre des photons d'énergie cinétique plus élevée [18, 47, 55, 56] avec des espèces éjectées lors de l'interaction laser-cible d'énergie plus élevée, de l'ordre de quelques centaines d'électrons-volts (analogues aux énergies des espèces créées par arc cathodique ou par faisceau d'ions sélectionnés en masse).

L'existence de particules de taille micronique éjectées lors de l'interaction laser-cible constitue un inconvénient majeur du procédé de dépôt par PLD ns. En effet, ces agrégats d'atomes, de diamètre de l'ordre de 1-10 μm [11] viennent se déposer sur le substrat et modifier ainsi l'état de surface du matériau déposé, ce qui peut entraîner des « rugosités » de surface et provoquer une détérioration des propriétés de surface suivant la fluence laser utilisée. Cependant des récents travaux, réalisés par le Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), ont montré la possibilité de s'affranchir

des problèmes liés au dépôt de particules condensées sur le film [57-59], notamment en utilisant des cibles de carbone vitreux à la place de carbone graphite.

Le dépôt de carbone par ablation laser en régime nanoseconde permet de réaliser, à température ambiante, des films minces de ta-C homogènes sur de grandes surfaces, avec un taux d'hybridation sp^3 généralement élevé, jusqu'à 85 à 95 % [55, 60]. En outre, ce procédé permet d'obtenir des couches minces dont les propriétés électriques, mécaniques (dureté : $H > 40$ GPa, Module d'Young : $E > 600$ GPa) et optiques sont particulièrement prometteuses. Cependant les films ta-C par PLD ns présentent une contrainte compressive intrinsèque élevée (de l'ordre de 2 GPa) pouvant conduire à des défauts d'adhérence.

b. L'ablation laser en mode femtoseconde :

La technique de génération d'impulsions ultra-courtes dans le domaine femtoseconde est relativement récente puisque les premières sources lasers ont été mises au point au début des années 80. L'apparition de sources femtosecondes utilisant des solides comme milieu actif (cristaux de saphir dopés au titane) en 1990 fut une évolution essentielle pour les différentes applications potentielles dans les domaines de la physique, de la chimie ou encore de la biologie. La mise en œuvre de telles sources implique des appareillages et des méthodes de travail très rigoureux compte tenu de la forte densité de puissance délivrée par ce type de laser, susceptible d'endommager les optiques de ces appareils. De plus, la maîtrise de la source est délicate et essentielle même si ces systèmes tendent à devenir de plus en plus fiables et si les procédures de réglages et d'optimisation se simplifient grandement.

Les principales sources de laser utilisées sont soit des lasers Ti : saphir émettant, à une longueur d'onde de 800 nm, de durée d'impulsions 100 à 150 fs, soit des lasers KrF émettant, à une longueur d'onde de 248 nm, des impulsions d'une durée de l'ordre de 500 fs.

La différence entre les lasers de durée d'impulsion nanoseconde et ceux de durée d'impulsion femtoseconde résident dans les caractéristiques différentes de l'interaction laser-matière. En effet, la « zone thermiquement affectée » (ZAT) par les impulsions nanosecondes lors de l'interaction laser-matière est très supérieure à celle obtenue en mode femtoseconde [61].

La littérature est relativement peu abondante concernant le dépôt de couches minces par ablation laser femtoseconde et, depuis 1999, date des premiers travaux de Banks et al. [62] et

Qian et al [20] concernant le dépôt de ta-C par PLD femtoseconde, peu de travaux ont été publiés, exceptés pour les nitrures (CN, TiN, BN) [63, 64], les oxydes de zinc (ZnO) [65] et les ta-C non dopés ou non alliés (travaux synthétisés plus loin, et issus du notre laboratoire).

Pour la synthèse de couches minces par ablation laser, l’un des intérêts de l’utilisation d’un laser de durée d’impulsion femtoseconde réside en particulier dans la distribution énergétique des espèces du panache plasma. Nous reportons sur la figure 1-6, le spectre de temps de vol (TOF) obtenu par Qian et al. [20] dans le cas de l’ablation d’une cible de carbone graphite par un laser de durée d’impulsion femtoseconde pour le dépôt de ta-C. Deux composantes sont clairement identifiées, la plus rapide d’entre elles correspondant à une énergie cinétique supérieure au keV. La présence d’une contribution ionique de haute énergie est susceptible de jouer un rôle important dans les mécanismes d’adhésion.

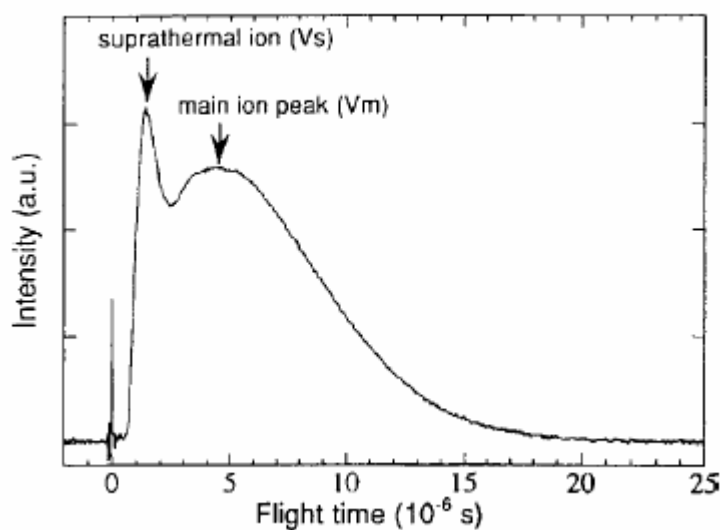


Figure 1-6 : Courbe de temps de vol des ions carbone lors de l’ablation d’une cible de graphite par un laser de durée d’impulsion femtoseconde (d’après Qian et al.[20]).

L’éjection des particules de taille micronique à la surface des dépôts ta-C est observée dans le panache plasma créé par laser femtoseconde [20, 66]. Cependant, le nombre et la taille de ces particules sont réduits par rapport au mode nanoseconde.

L’élaboration par PLD fs aboutit à des films de carbone amorphe possédant une proportion d’atomes de carbone hybridés sp^3 variant de 40 à 75 %. Par ailleurs, les dépôts réalisés par

PLD femtoseconde montrent une inertie chimique et des propriétés optiques remarquables (transparence optique dans le visible, le proche infra-rouge voire même l'ultra-violet) [20, 22, 67]. Yao et al. rapportent également des propriétés mécaniques intéressantes, notamment une micro-dureté de l'ordre de 40 à 55 GPa [22]. Des travaux menés au sein de notre laboratoire [66, 68] ont permis d'obtenir des couches minces ta-C présentant des propriétés mécaniques et tribologiques (coefficients d'usure extrêmement faibles, de l'ordre de $10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) très intéressantes, en particulier dans une perspective d'application biomédicale.

Aucune étude ne met malheureusement clairement en évidence le bénéfice réel apporté par l'utilisation d'un laser de durée d'impulsion femtoseconde par rapport aux lasers conventionnels de durée d'impulsion nanoseconde pour l'élaboration de couches minces de ta-C. Une réduction des contraintes internes est bien observée mais aucune différence structurale notable n'a pu être mise en évidence lors de l'élaboration des couches minces de ta-C par PLD femtoseconde [43].

Depuis 1999, avec les premiers résultats des films ta-C élaborés par ablation laser femtoseconde [20, 62, 69], une grande variété de films a aussi été réalisés par PLD femtoseconde tels que des films de CN [63], BaTiO₃ [70], PTFE [71], ZnO [65, 72], BN [73], TiN [64], Al-Mg-B-Ti [74], des semiconducteurs tels que GaAs [75] et des quasicristaux [76]. A l'exception des films ta-C, ce procédé de dépôt conduit le plus souvent à des films nanostructurés avec des tailles de grains à l'échelle du nanomètre et des propriétés significativement différentes des films élaborés par PLD nanoseconde. De part la nature nanostructurée des couches obtenues par PLD femtoseconde, un des intérêts de cette technique de dépôt peut être la faculté à doper les couches de ta-C par des nanostructures (telles que des métaux, par exemple). Les recherches sur le dopage des ta-C sont actuellement en plein essor, compte tenu d'une part de la possibilité de limiter certaines caractéristiques critiques (contraintes internes trop élevées, faible mobilité des porteurs de charge ...), d'autre part d'étendre et de diversifier leurs domaines d'application via des propriétés « à la carte » en fonction de la nanostructure obtenue.

De nos jours, le challenge étant de pouvoir synthétiser des couches minces de ta-C à caractère multifonctionnelle puisque la principale application envisagée est celle de revêtements mécaniques possédant à la fois une absorption optique sélective, ou bien une conductivité spécifique. Ceci constituera les travaux sur les propriétés physiques des composites métal-carbone que nous présenterons à la suite.

1.2 Relation structure –propriétés des ta-C dopés ou alliés

Les premières études sur les composites métal-carbone datent du début des années 80, et rapportent leurs propriétés mécaniques, optiques et électriques [77, 78]. Entre autres, les films ta-C dopés ou alliés présentent des contraintes internes généralement plus faibles que les ta-C purs, ce qui leur permet d'être déposés sur différents types de substrats avec un moindre risque de décohésion. De plus, le caractère multifonctionnel, très recherché, de ces composites nanostructurés, offre une possibilité « d'élargissement » des propriétés avec une sélection de ces dernières suivant l'application visée. Comme nous l'avons dit précédemment la principale application envisagée serait celle de revêtements mécaniques possédant à la fois une absorption optique sélective ou bien une conductivité spécifique.

Selon la concentration de l'élément ajouté, les films ta-C ainsi réalisés peuvent être dopés ou alliés. Le dopage des ta-C est réalisé soit avec des métaux de transition (W, Ti, Ta, Fe, Ni, Cr, Cu, Co, Ru, Au, Sn, Mo, Zr), soit par incorporation d'éléments tels que l'oxygène, le silicium, le fluor ou l'azote [2, 42, 46, 79, 80]. Les propriétés mécaniques, tribologiques, magnétiques, diélectriques, optiques, des couches composites a-C :X ou a-C: H :X, déposées par différents procédés, ont été étudiées en y incorporant les hétéroatomes X, cités plus haut. Une utilisation large de ces films est observée dans de nombreux domaines, notamment dans l'analyse électrochimique, pour les capteurs ampérométriques performants conçus sous forme de matrices de micro-électrodes et élaborés par les techniques de la microélectronique [81, 82] ainsi que pour le traitement d'effluents industriels.

Les caractéristiques physico-chimiques et structurales des ta-C dopés ou alliés mettent en évidence des modes de liaison et d'incorporation spécifique entre les éléments introduits, le carbone et/ou l'hydrogène, ainsi que des nanostructures remarquables. La dispersion de particules métalliques de taille nanométrique dans une matrice diélectrique conduit alors à des matériaux aux propriétés singulières.

Dans cette partie, nous passons en revue les principales propriétés des couches minces de carbone amorphe dopé/allié quelque soit leur procédé de synthèse.

1.2.1 Propriétés mécaniques et tribologiques

Une diminution des contraintes résiduelles, couplée à une meilleure tenue thermique des couches, sont souvent les conséquences de ces traitements de dopage ou d'alliage. Dans le domaine des applications mécaniques, il est désormais possible d'obtenir des films de grande dureté avec un faible coefficient de frottement. Wei et al [83] ont par exemple comparé la structure et les propriétés mécaniques de films a-C :Cu, a-C :Ti et a-C :Si obtenus par ablation laser nanoseconde d'une cible de carbone graphite dans laquelle un secteur de métal est inséré. Lors de l'irradiation laser, la cible tourne et un co-dépôt de carbone et de métal est ainsi réalisé à chaque tour de cible. Le nombre de couches superposées est ainsi contrôlé par la durée d'irradiation, compte tenu de la vitesse de rotation de la cible. Ces auteurs ont montré que, contrairement à l'adhésion, les propriétés de contraintes, de dureté et de frottement dépendent de l'hétéroatome incorporé.

Willmott et al [49] ont exploité la souplesse de l'ablation laser, en termes de diversité de compositions et de structures capables d'être réalisées, pour déposer des films MeC_xN_{1-x} (Me = Zr, Zr-Al, Ti, V), en mettant l'accent sur leur composition, leur microstructure et leurs propriétés optiques et mécaniques. En particulier, ils ont montré que le coefficient de frottement de certains de ces films était significativement plus bas que la plupart des autres couches avec une valeur dureté très élevée. Il existe encore de nombreux travaux mettant en avant l'amélioration des propriétés mécaniques et notamment la diminution des contraintes (Narayan et al. [83, 84], Voevodin [41]) ainsi que du meilleur comportement tribologique des ta-C (faible coefficient de frottement) par dopage/alliage des ta-C [85].

1.2.2 Propriétés électriques

Les potentialités offertes par le dopage/alliage des ta-C dans le domaine de l'électronique semblent également très prometteuses, compte tenu des nanostructures et compositions variées de ces composites.

Le dopage ou l'alliage permet de modifier les propriétés électriques des films ta-C, ouvrant ainsi la porte à un champ d'applications plus large. De très fortes permittivités diélectriques ont par exemple été observées [86, 87]. Huang et al [87] ont obtenu des nanocomposites constitués de 3% de Mo dispersé dans une matrice de carbone amorphe avec des constantes

diélectriques de l'ordre de 100. Ces fortes valeurs de permittivité sont mises à profit pour la fabrication de capacités intégrées et les technologies les plus avancées exigent des capacités de plus en plus importantes dans des surfaces de plus en plus réduites (mémoires dynamiques à accès aléatoire DRAM, applications radiofréquence). D'autres travaux [58, 88] montrent la diminution brutale de la résistivité dès les plus faibles dopages testés. Des études récentes menées par Orlianges et al. [57, 89], sur le dopage de ta-C par PLD nanoseconde, ont montré la faisabilité de les intégrer comme résistance localisée dans les microsystèmes électromécaniques MEMS. Les couches ta-C déposées par PLD, qui présentent déjà de très bonnes propriétés mécaniques et qui seraient rendues conductrices par dopage, augmenteraient considérablement la durée de vie des circuits MEMS. Leur choix s'est porté sur un dopage par des métaux. En effet, un dopage en phase vapeur, en augmentant la pression de gaz ambiant, induit une dégradation des propriétés mécaniques des couches liée au freinage des espèces éjectées lors de l'ablation laser. Ils ont ainsi étudié l'effet du dopage (entre 1% at. et 50% at.) par le nickel et la tantale : le tantale contrairement au nickel, peut se lier au carbone (formation d'un carbure). D'après leurs travaux, le dopage, même pour des faibles valeurs, fait rapidement décroître la proportion de la phase sp^3 dans les couches. De façon parallèle, la résistivité des couches diminue brutalement dès 1% at. de métal incorporé dans les films ta-C. Cependant, l'influence de la nature du métal dopant (formation ou non d'un carbure) n'a pu être établie en ce qui concerne l'évolution des propriétés électriques. De plus, une étude succincte des couches dopées au nickel en impédancemétrie, a permis de constater un changement de la nature des propriétés électriques des couches pour un dopage supérieur à 2% at. En deçà de ce dopage, la couche présente à la fois des propriétés capacitives et résistives alors qu'au-delà, leur comportement est purement résistif.

Corbella et al [90] ont aussi incorporé des métaux de transition (Mo, Nb, Ti, W) dans la matrice de ta-C et ont montré la dépendance en conduction et notamment de l'énergie d'activation en fonction de la teneur en métal incorporé. Un travail important reste cependant à faire dans ce domaine, sur les caractérisations des films métal/carbone (concentration en métal, taille, géométrie et organisation des agrégats). Ces nanotechnologies demandent en effet de pouvoir produire des films avec une bonne conduction mais sans altérer les propriétés mécaniques.

Par ailleurs, des travaux sur l'émission de champ (EFE, Electron Field Emission) sur le ta-C dopé ont été mis en avant. Les modifications apportées aux propriétés électriques des films ta-C dopés devraient permettre d'augmenter la densité de courant extraite et l'homogénéité de l'émission et cela pour un matériau déposé à température ambiante (600°C pour les

nanotubes) et très inerte chimiquement ce qui n'est pas forcément le cas des nanotubes. Suda et al. [91] ont déjà mené des études sur des films a-C dopé par du bore, obtenu par ablation laser nanoseconde, pour des applications mettant en œuvre l'émission à effet de champ rendant favorable l'étude d'émission de champs. Gupta et al. [92] ont amélioré les propriétés de champs d'émission par dopage au soufre de carbone nanocristallin (n-C:S).

1.2.3 Propriétés de mouillage

La surface des matériaux ta-C dopé/allié a une importance pour le développement technologique. Pour les applications dans les systèmes microélectromécaniques (MEMS), l'énergie de surface est très importante. Elle affecte la striction due au contact entre les surfaces avec des énergies de surface élevées créant de forte striction, en particulier sous environnement humide. Les propriétés d'usage relatives à la surface des couches minces ta-C dopées ou alliées (ou à leur interface avec un milieu liquide ou solide) constituent un centre d'intérêt important, tant dans les domaines de la tribochimie, que des cathodes froides, de l'électrochimie, ou des bio-capteurs.

Des travaux ont montré que l'incorporation de métal dans les films a-C permettait par exemple d'ajuster les propriétés de mouillage [93, 94]. Kwok et al. [95] ont mené une étude sur la bio-compatibilité des films ta-C par dopage au phosphore et notamment sur la compatibilité avec le sang. Jusqu'à présent, peu de travaux fondamentaux se sont intéressés à la caractérisation conjointe des propriétés physico-chimiques et électroniques de ces surfaces de carbone amorphe et nanostructuré.

Au cours de ce travail, nous nous intéresserons aux propriétés de mouillage des films ta-C dopés/alliés qui sont très peu étudiés dans les différents travaux, alors que cette caractéristique de surfaces est majeure dans les nanotechnologies.

1.2.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des ta-C peuvent être aussi contrôlées par incorporation d’hétéroéléments. En effet, la composition et la nanostructure de ces hétéroéléments, peuvent influencer sur les paramètres optiques notamment sur l’indice de la couche.

Trusso et al. [96] ont réalisé l’ablation en milieu réactif (N_2) d’une cible de carbure de silicium SiC afin d’étudier le gap optique et l’indice de réfraction sur les films à base de SiCN. Mominuzzaman et al. [97] ont montré l’influence d’un dopage par du phosphore (1 à 7% en masse) sur le gap optique et la résistivité électriques des films a-C.

On observe également une absorption sélective et une susceptibilité du troisième ordre très élevées sur les films a-C dopés ou alliés par des métaux [77, 98, 99]. Le champ électrique peut se trouver localement amplifié d’un facteur 10^4 à 10^5 , conduisant à une non-linéarité de l’indice optique très importante. Les temps de relaxation associés à ce phénomène sont de surcroît extrêmement courts (picoseconde), ce qui laisse envisager des applications prometteuses en optique non-linéaire ultra-rapide. Suivant la nature, la densité, ainsi que la taille des particules, il est possible d’obtenir une absorption dans une gamme de longueurs d’onde s’étendant du proche UV au proche IR. Cette absorption sélective est intéressante pour la fabrication de filtres optiques ou de films absorbants dans la bande spectrale du rayonnement solaire (conversion de l’énergie solaire). Là encore on peut tirer profit des propriétés de la matrice de carbone amorphe, notamment de sa dureté mécanique, pour réaliser des couches protectrices aux propriétés optiques spécifiques.

Le couplage de propriétés physiques semble être un enjeu dans l’avenir des nanotechnologies. Dans la conception d’un micro-système, on peut donc envisager de coupler diverses propriétés mécaniques, tribologiques, chimiques ou optoélectroniques particulières de ces couches.

Cependant, les relations entre les propriétés nanostructurales et les propriétés physiques ne sont que très rarement évoquées alors que les applications, ainsi que la compréhension des phénomènes, nécessitent une bonne connaissance des corrélations entre les procédés de dépôt et les caractéristiques des couches obtenues. Il serait notamment souhaitable de pouvoir produire des films sur la base d’une approche de type « chimie combinatoire ». Il s’agit idéalement d’être en capacité de formuler la composition de la couche en fonction des

propriétés requises pour l’application visée. Cet objectif à long terme est ambitieux, mais constitue un défi à relever dans la fonctionnalisation des surfaces.

C’est dans ce contexte très interdisciplinaire que s’inscrit ce sujet de thèse dont les objectifs principaux seront de mettre en avant les caractéristiques de l’ablation laser en mode femtoseconde pour la réalisation de couches minces de carbone dopées et alliées par des métaux, en insistant tout particulièrement sur leur caractérisation analytique et structurale en corrélation avec une sélection de propriétés physiques et fonctionnelles.

1.3 Démarche de la thèse

Au cours de ce travail, nous allons montrer les potentialités de l’ablation laser (PLD) en mode femtoseconde (fs) pour le dopage et l’alliage par des métaux de couches minces de carbone amorphe de structures et propriétés spécifiques.

La PLD en mode femtoseconde [66] a déjà montré la possibilité à déposer des couches minces ta-C [67], présentant notamment un frottement relativement faible dans des conditions d’usage standard (air ambiant, dans un contact en glissement pur). Le présent travail est dans la continuité du précédent. Il constitue très probablement l’un des premiers travaux sur la PLD fs de couches minces de carbone amorphe dopées/alliées par des métaux. La plupart des travaux publiés ont en effet démontré la nature nanostructurée des couches minces, issues de l’ablation laser de cibles métalliques. Aucune publication sur le dopage de ta-C par des métaux, réalisé par PLD femtoseconde, n’a été encore réalisée à notre connaissance. Ce procédé de dépôt offre en effet la faculté de doper les couches de ta-C par des nanostructures métalliques, compte tenu des travaux récents réalisés par PLD femtoseconde avec des cibles métalliques. Cette approche de type « chimie combinatoire », est rendue possible par une configuration expérimentale de dépôt compatible avec une ablation séquencée de carbone, couplée à une ablation d’une ou plusieurs cibles métalliques. Cette configuration, que nous avons mis en place dans le cadre de notre travail, offre un large potentiel de réalisation de couches de ta-C alliées/dopées par des métaux.

L’approche de dopage/alliage des ta-C vise ainsi à réduire certaines caractéristiques encore critiques des couches minces de ta-C (contraintes élevées, faible conductivité...) mais aussi d’ouvrir plus largement les champs d’applications et d’apporter des fonctionnalités nouvelles.

Une première partie de cette étude a consisté à mettre en place et à équiper une enceinte de dépôt dédiée à l'ablation laser de métaux et de carbone. Un dispositif multicibles, permettant le montage de huit cibles de nature différentes, équipe désormais notre système de dépôt. Nous avons aussi mis au point un protocole d'élaboration spécifique permettant de réaliser le dopage ou l'alliage des ta-C et d'assurer la reproductibilité des couches minces réalisées.

Une deuxième étape est dédiée aux études structurales et analytiques de ces couches minces en fonction du métal et de la concentration atomique en métal dopant, afin d'observer les phénomènes dus à l'incorporation d'hétéroéléments. Comme nous l'avons souligné en introduction, cette étude a pu être menée grâce à la co-direction avec le centre SMS de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne mais aussi grâce à notre participation au GDR 2449 « Couches minces nanostructurées et amorphes » ainsi qu'au programme CNRS « Matériaux 2002 ».

Une dernière partie est consacrée à l'étude de certaines propriétés physiques afin de mettre en avant les spécificités de ces nouveaux matériaux inhérents au procédé d'ablation laser en mode femtoseconde. L'objectif visé est naturellement de corrélérer ces propriétés avec les caractéristiques morphologiques et nanostructurales des couches.

Ces efforts dans le domaine des caractérisations sont nécessaires pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu et donc mieux maîtriser les propriétés des films obtenus.

Références Bibliographiques

- [1] J. Robertson, "Diamond -like amorphous carbon", Mater. Sci. Eng., R 271 (2002) 1-153.
- [2] J. Robertson, Mater. Sci. Eng., R37 (4-6) (2002) 129.
- [3] A. Erdemir and C. Donnet, in : B. Bhushan (Ed.), Modern Tribology Handbook, II, CRC Press, (2001) pp. 871-908.
- [4] E.W. Plummer, R. Ismail, A.V. Matzdorf, J.D. Melechko and R. Zhang, Prog. Surf. Sci., 67 (17) (2001).
- [5] C. Donnet, Surf. Coat. Technol., 100-101 (180) (1998).
- [6] W. Eversole, US Patents 3030187 and 3030188, (1962).
- [7] J.C. Angus, H.A. Will and W.S. Stanko, J. Appl. Phys., 39 (1968) 2915.
- [8] S. Aisenberg, R. Chabot, J. Appl. Phys., 42 (1971) 2953.
- [9] E.G. Spencer, P.H. Schmidt, D.C. Joy and F.J. Sansalone, Appl. Phys. Lett., 29 (118) (1976).
- [10] H.R. Kaufmann, J. Vac. Sci. Technol., 15 (272) (1978).
- [11] B. Angleraud, F. Garrelie, F. Tetard and A. Catherinot, "study of particules ejected after pulsed laser ablation of a graphite target", Appl. Surf. Sci., 138-139 (1999) p 507-511.
- [12] C. Kittel, in: Dunod (Ed.) Physique de l'état solide, (1983).
- [13] M.L. Thèye, Bulletin de la S.F.P., n°96 (3) (1994).
- [14] W. Jacob and W. Möller, Appl. Phys. Lett., 63 (13) (1993) 1171.
- [15] C.A. Davis, V.S. Veerasamy, G.A.J. Amaratunga, W.L. Milne and D.R. Mckenzie, Philos. Mag., B 69 (1994) 1121.
- [16] M. Dyuyniewski, Thesis Technical Univ Lodz, (2000).
- [17] C. Godet, N.M. Conway, J.E. Bourre, K. Bouamra, A. Grosman and C. Ortega, J. Appl. Phys., 91 (2002) 4154.
- [18] S. Rey, F. Antoni, B. Prevot, E. Fogarassy, J.C. Arnault, J. Hommet, F. Le Normand and P. Boher, "Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation", Appl. Phys. A, 71 (2000) p 433-439.

- [19] E. Staryga, "The electrical conductivity of thin diamond-like carbon films", *Sci. Bull Tech. Univ.*, 902, z. 307, Lodz (2002).
- [20] F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S.D. Dutta and P.P. Pronko, "High intensity femtosecond laser deposition of diamond-like carbon thin films", *J. Appl. Phys.*, 86 (4) (1999) 2280-2281.
- [21] M. Okoshi, S. Higuchi and M. Hanabusa, *J. Appl. Phys.*, 86 (3) (1999) 1768-1770.
- [22] D.S. Yao, J.-R. Liu, L.-G. Wang, C.-X. Yu and R.-J. Zhan, *Chin. Phys. Lett.*, 17 (7) (2000) 540-541.
- [23] F. Davanloo, C.B. Collins, K.J. Koivusaari and S. Leppävuori, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (1) (2000).
- [24] J.C. Angus, P. Koidl and S. Domitz, "Plasma Deposited Thin Films", in: J. Mort, F. Jansen (Eds.), CRC Press, Boca Raton, FL (1986) pp. 93-103.
- [25] G. Fedosenko, D. Korsec, J. Engemann, D. Lyebyedyev and H.C. Scheer, "Investigation of diamond-like carbon films synthesized by multi-jet hollow cathode rf plasma source", *Thin Solid Films*, 406 (2002) 275-281.
- [26] W. Zhang, A. Tanaka, K. Wazumi and Y. Koga, "Effect of environment on friction and wear properties of diamond-like carbon film", *Thin Solid Films*, 413 (2002) 104-109.
- [27] C. Meunier, E. Tomasella, S. Vives and S. Mikhailov, "X-Ray reflectometry study of diamond-like carbon films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Diamond and Rel. Mater.*, 10 (2001) 1491-1496.
- [28] M. Pandey, D. Bhattacharyya, D.S. Patil, K. Ramachandran and N. Venkatramani, "Diamond-like carbon coatings : AFM and ellipsometric studies", *Surf. Coat. Technol.*, 182 (2004) 24-34.
- [29] M.C. Castex, E. Lefeuvre, J. Achard, A. Tardieu, C. Beuillé and H. Schneider, "Bulk CVD diamond devices for UV and XUV detection", *Diamond and Rel. Mater.*, 12 (2003) 1804-1808.
- [30] A. Richardt and A.M. Durand, "Le vide - les couches minces - les couches dures", PARIS : IN FINE, ISBN 2-84046-030-0 (1994).
- [31] A.P. Mousinho, M. Massi and J.M. Jaramillo, "Micro-machine fabrication using diamond-like carbon film", *Diamond Relat. Mater.*, 12 (2003) p. 1041-1044, 73 - 74.
- [32] N.A. Sánchez, C. Rincón, G. Zambrano, H. Galindo and P. Prieto, "Characterization of diamond-like carbon (DLC) thin films prepared by r.f. magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, 373 (247-250) (2000).

- [33] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Robertson and R. Samlenski, " Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating", J. Appl. Phys., 79 (3) (1996) p 1416-1422.
- [34] R. Kalish, Y. Lifshitz, K. Nugen and S. Praver, "Thermal stability and relaxation in diamond-like carbon. A Raman study of films with different sp^3 fractions (ta-C to a-C)", Appl. Phys. Lett., 74 (20) (1999) p. 2936-2938.
- [35] S.R. Kasi, H.K. and J.W. Rabalais, "Chemically bonded diamondlike films frm ion-beam deposition", J. Vac. Sci. Technol., A 6 (3) (1998) P 178861792.
- [36] D.R.M. Kenzie, Rep. Prog. Phys., 59 (1996) 1611.
- [37] J.G. Brown, Ann. Rev. Mater. Sci., 28 (1998) 243.
- [38] S. Anders, A. Anders and I.G. Brown, J. Appl. Phys., 74 (1993) 4239.
- [39] D. Shi Xu, B.K. Flynn, S. Tay, K.W. Praver, S.R. Nugent, P. Silva, Y. Lifshitz and W.I. Milne, "Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon fillms with high sp^3 fraction deposited using a filtered cathodic arc", Philos. Mag., B 76 (3) (1997) 351-361.
- [40] B.F. Coil, in: S.R.P Silva et al. (Eds), Amorphous Carbon, Worid Scientific, singapore, (1998).
- [41] A.A. Voevodin and M.S. Donley, "Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition : a critical review", Surf. Coat. Technol., 82 (1996) p 199 - 213.
- [42] D.B. Chrisey and G.K. Hubler, "Pulsed laser deposition of thin films", Editor (ed.), 0-471-59218-8. (1994)
- [43] F. Garrelie, "Elaboration de couches minces par ablation laser femtoseconde", formation permanente CNRS "carbone amorphe et nanostructurés, (2004), p.1 Château de Goutelas, Marcoux
- [44] M. Bonelli, A.P. Fioravanti, A. Miotello and P.M. Ossi, "Structural and mechanical properties of ta-C films grown by pulsed laser deposition", Europhys. Lett., 50 (4) (2000) p 501-506.
- [45] M. Tabbal, P. Mérel, M. Chaker, A. El Khakani, E.G. Herbert, B.N. Lucas and M.E. O'Hern, "Effect of laser intensity on the microstructural and mechanical properties of pulsed laser deposited diamond-like-carbon thin films", J. Appl. Phys., 85 (7) (1999) p 3860-3865.
- [46] A.A. Voevodin, S.J.P. Laube, S.D. Walck, J.S. Solomon, M.S. Donley and J.S. Zabinski, "Pulsed laser deposition of diamond-like amorphous carbon films from graphite and polycarbonate targets", J. Appl. Phys., 78 (6) (1995) p 4123-4130.

- [47] C. Germain, "Etude du panache créé lors de l'interaction entre le faisceau d'un laser U.V. et une cible de carbone. Application à la réalisation de couches minces", Thèse, Université de Limoges, (1993) 237 pages.
- [48] D.H.L. V.I. Merkulov, G.E. Jellison, Jr., A.A. Puretzky and D.B. Geohegan, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (18) (1998) 2591-2593.
- [49] P.R. Willmott and H. Spillmann, "Materials by design--exploiting the unique properties of pulsed laser deposition for the synthesis of novel hard materials and structures", *Applied Surface Science*, 197-198 (2002) 432-437.
- [50] M. Morstein, P.R. Willmott, H. Spillmann and M. Döbeli, "From nitride to carbide: control of zirconium-based hard materials film growth and their characterization", *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 75 (6) (2002) 647-654.
- [51] S. Zhu, C.-H. Su, J.C. Cochrane, S. Lehoczky, I. Muntele and D. Ila, "Growth of carbon nanostructure materials using laser vaporization", *Diamond and Related Materials*, 10 (3-7) (2001) 1190-1194.
- [52] F. Garrelie, "Elaboration de couches minces par ablation laser femtoseconde", Formation permanente CNRS "carbone amorphe et nanostructurés, (2004), p.2 Château de Goutelas, Marcoux
- [53] C.B. Collins, F. Davanloo, D.R. Jander, T.J. Lee, H. Park and J.H. You, "Microstructure of amorphous diamond films", *J. Appl. Phys.*, 69 (11) (1991) p 7862-7870.
- [54] S.S. Wagal, E.M. Juengerman and C.B. Collins, "Diamond-like carbon films prepared with a laser ion source", *Appl. Phys. Lett.*, 53 (3) (1988) p 187-188.
- [55] D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, T. Gu and R.W. Collins, "Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films", *J. Appl. Phys.*, 71 (11) (1992) p 5675-5684.
- [56] M.N. Séméria, J. Baylet, B. Montmayeul, C. Germain, B. Angleraud and A. Catherinot, "Carbon FED requirements – application to a PLD carbon cathode", *Diamond Relat. Mater.*, 8 (1999) p 801-804.
- [57] J.C. Orlianges, "Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur dopé ; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants MEMS RF", Université de Limoges,
- [58] J.C. Orlianges, C. Champeaux, A. Catherinot and P. Blondy, *J. Phys. IV France*, 108 (67-70) (2003).
- [59] J.C. Orlianges, C. Champeaux, A. Catherinot, T. Merle and B. Angleraud, "Pulsed laser deposition of tetrahedral amorphous carbon films from glassy

- carbon and graphite targets: a comparative study", *Thin Solid Films*, 482 (2004) 285-290.
- [60] A.A. Voevodin and M.S. Donley, *Surf. Coat. Technol.*, 82 (1996) 199-213.
- [61] R.L. Harzic, "Etude des procédés laser femtoseconde pour le micro-usinage à effets thermiques limités", 229 pages.
- [62] P.S. Bank, L. Dinh, B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Komashko, A.M. Rubenchik, M.D. Perry and W. Mclean, "Short-pulse laser deposition of diamond-like carbon thin films", *Appl. Phys. A*, 69 [Suppl.] (1999) S347-S353.
- [63] Z. Geretovszky, Z. Kantor and T. Szörényi, *Appl. Surf. Sci.*, 208-209 (2003) 547-552.
- [64] Z. Zhang, P.A. Vanrompay, J.A. Nees, R. Clarke, X. Pan and P.P. Pronko, *Appl. Surf. Sci.*, 154-155 (2000) 165-171.
- [65] J. Perrière, E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, V. Craciun, O. Albert, J.C. Loulergue and J. Etchepare, *J. Appl. Phys.*, 91 (2) (2002) 690-696.
- [66] F. Garrelie, C. Jonin, E. Baubeau, E. Audouard, P. Laporte, A. Catherinot and C. Champeaux, *CLEO CFK5*, (mai 2000) 615.
- [67] A.S. Loir, "Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables", Thèse Université Jean Monnet de Saint-Etienne, (2004) 191 pages.
- [68] A.S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, M. Belin, B. Forest, F. Rogemond and P. Laporte, *Thin Solid Films*, 453-454 (2004) 531-536.
- [69] A.V. Rode, B. Luther-Davies and E.G. Gamaly, *J. Appl. Phys.*, 85 (8) (1999) 4222.
- [70] E. Millon, J. Perrière, R.M. Défourneau, D. Défourneau, O. Albert and J. Etchepare, *Appl. Phys. A*, A77 (1) (2003) 73.
- [71] M. Womack, M. Vendan and P. Molian, *Appl. Surf. Sci.*, 221 (99) (2004).
- [72] M. Okoshi, K. Higashikawa and M. Hanabusa, *Appl. Surf. Sci.*, 154-155 (2000) 424.
- [73] C.R. Lululescu, H. Miyake and S. Sato, *Appl. Surf. Sci.*, 197-198 (2002) 499.
- [74] Y. Tian, M. Wolmack, P. Molian, C.C.H. Lo, J.W. Anderegg and A.M. Russel, *Thin Solid Films*, 418 (2002) 129.
- [75] T.W. Trelenberg, L.N. Dinh, C.K. Saw, B.C. Stuart and M. Balooch, *Appl. Surf. Sci.*, 221 (2004) 364.

- [76] R. Teghil, L. D'alessio, A. Santagata, M. Zaccagnino, D. Ferro and D.J. Sordelet, *Appl. Surf. Sci.*, 210 (2003) 307.
- [77] M. Sikkens, "Properties of spectrally selective Ni-C films produced by reactive sputtering", *Solar Energy Materials*, 6 (403) (1982).
- [78] R.A. Roy, R. Messier and S. Krishnaswamy, "Preparation and properties of RF-sputtered polymer-metal thin films", *Thin Solid Films*, 109 (27) (1983).
- [79] T. Szörenyi, C. Fuchs and E. Fogarassy, *Surf. Coat. Technol.*, 125 (308) (2000).
- [80] P.B. Oliete, T.C. Rojas, A. Fernandez, A. Gedanken, Y. Koltypin and F. Palacio, *Acta Materialia*, 52 (2004) 2165.
- [81] C. Provent, W. Haenni, E. Santoli and P. Rychen, "B-doped diamond electrodes and microelectrodes-arrays for the measurement of sulfate and peroxodisulfate", *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3737.
- [82] K.L. Soh, W.P. Kang, J.L. Davidson, S. Basu, Y.M. Wong, D.E. Cliffel, A.B. Bondsq and G.M. Swain, "Diamond-derived microelectrodes array for electrochemical analysis", *Diamond and Related Mater.*, 13 (2004) 2009.
- [83] Q. Wei, R.J. Narayan, J. Narayan, J. Sankar and A.K. Sharma, "Improvement of wear resistance of pulsed laser deposited diamond-like carbon films through incorporation of metals", *Materials Science and Engineering B*, 53 (3) (1998) 262-266.
- [84] A.K. Sharma, R.J. Narayan, J. Narayan and K. Jagannadham, *Mat. Sc. Eng.*, B77 (2000) 139.
- [85] W. Zhang, A. Tanaka, K. Wazumi and Y. Koga, "Mechanical and tribological properties of Ar incorporated diamond-like carbon films", *Thin Solid Films*, 416 (1-2) (2002) 145-152.
- [86] A.B. Pakhomov, S.K. Wong, X. Yan and X.X. Zhang, "Low frequency divergence of the dielectric constant in metal-insulator nanocomposites with tunneling", *Physical Review B*, 58 (1998) R13375.
- [87] Q.F. Huang, S.F. Yoon, Rusli, Q. Zhang and J. Ahn, "Dielectric properties of molybdenum containing diamond like carbon films deposited using electron cyclotron resonance chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 409, (211) ((2002)) 4-5.
- [88] K. Baba and R. Hatada, "reparation and properties of metal-containing diamond-like carbon films by magnetron plasma source ion implantation", *Surf. Coat. Technol.*, 196 (1-3) (2004) 207-210.
- [89] J.C. Orlianges, C. Champeaux, A. Gatherinot, A. Pothier, P. Blondy, P. Abelard and B. Angleraud, "Electrical properties of pure and metal doped pulsed laser deposited carbon films", *Thin Solid Films*, 453-454 (2004) 291-295.

- [90] C. Corbella, G. Oncins, M.A. Gómez, M.C. Polo, E. Pascual, J. García-Céspedes, J.L. Andújar and E. Bertran, "Structure of diamond-like carbon films containing transition metals deposited by reactive magnetron sputtering", *Diamond and Rel. Mater.*, 14 (3-7) (2005) 1103-1107.
- [91] Y. Suda, Y. Suganuma, Y. Sakai, K. Suzuki, J. Tsujino and N. Homma, "Preparation of double layer film of boron and carbon by pulsed laser deposition", *Applied Surface Science*, 197-198 (2002) 603-606.
- [92] S. Gupta, B.R. Weiner and G. Morell, "Investigations of the electron field emission properties and microstructure correlation in sulfur-incorporated nanocrystalline carbon thin films", *Journal of Applied Physics*, 91 (12) (2002) 10088-10097.
- [93] J.S. Chen, S.P. Lau, Z. Sun, G.Y. Chen, Y.J. Li, B.K. Tay and E. Al., *Thin Solid Films*, 398-399 (110) (2001).
- [94] P. Zhang, B.K. Tay, G.Q. Yu, S.P. Lau and Y.Q. Fu, *Diam. Rel. Mater.*, 13 (459) (2004).
- [95] S.C.H. Kwok, J. Wang and P.K. Chu, "Surface energy, wettability, and blood compatibility phosphorous doped diamond-like carbon films", *Diam. Rel. Mater.*, 14 (1) (2004) 78-85.
- [96] S. Trusso, F. Barreca and F. Neri, "Bonding configurations and optical band gap for nitrogenated amorphous silicon carbide films prepared by pulsed laser ablation", *Journal of Applied Physics*, 92 (2002).
- [97] S.M. Mominuzzaman, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, "Diamond-like carbon by pulsed laser deposition from a camphoric carbon target: effect of phosphorus incorporation", *Diamond and Related Materials*, 10 (9-10) (2001) 1839-1842.
- [98] R.K. Roy, S. Gupta, B. Deb and A.K. Pal, *Vacuum*, 70 (2003) 543.
- [99] GDR CNRS "carbone amorphe et nanostructurés", (2004)

Chapitre 2 : Démarche expérimentale

Ce chapitre décrit, en premier lieu, tout le protocole d'élaboration qui a été mis en place pour la synthèse des couches minces ta-C dopées ou alliées par des métaux.

Nous présentons à la suite une discussion comparative des différentes techniques de caractérisations analytiques et structurales. En effet la confrontation des résultats d'analyse des films ta-C dopés/alliés, rarement discutée, en fonction du choix des méthodes, est nécessaire devant la complexité de ces couches minces, à la fois nanostructurées et/ou amorphes, et constituées d'un élément léger qu'est le carbone. Les études de caractérisations de ces films doivent être menées de manière plus approfondies pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu et donc mieux maîtriser les propriétés des films obtenus.

Enfin, dans une dernière partie, nous présentons les différentes propriétés physiques étudiées pour mettre en avant le caractère multifonctionnel de ces composites nanostructurés puisqu'une des principales applications envisagées est celle de revêtements mécaniques possédant à la fois des propriétés optiques et/ou électriques spécifiques.

2.1.2.1 Procédé et paramètres d'élaboration

Les éléments utilisés pour la technique de dépôt par ablation laser sont constitués d'une chaîne laser de durée d'impulsion femtoseconde (10^{-15} s) et d'une enceinte de dépôt sous ultravide. Un système de contrôle du porte-cibles et du temps de tir du faisceau laser sur ces cibles a aussi été mis en place afin de réaliser un contrôle précis des concentrations des éléments introduits. La réalisation de films minces composites de carbone et de métaux a nécessité au préalable une préparation spécifique des cibles métalliques et un calibrage des paramètres selon le matériau cible introduit pour le dopage ou l'alliage désiré.

Nous allons dans un premier temps présenter le laser et la chambre de dépôt, puis dans un second temps détailler le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des films alliés ou dopés de carbone par des métaux.

2.1.1 La source laser femtoseconde

La réussite d'une application utilisant le laser exige un choix judicieux de la technologie du laser et de la géométrie de focalisation. Le laser utilisé ici est un laser Ti :saphir nommé « Concerto » (BMI / TCL) dont les caractéristiques sont les suivantes :

| | |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| Longueur d'onde | 800 nm |
| Energie par impulsion | 1,5 mJ maximum |
| Largeur temporelle de l'impulsion | 150 fs ($150 \cdot 10^{-15}$ s) |
| Fréquence de répétition | 1 kHz |

Ces caractéristiques permettent ainsi d'obtenir des densités de puissance sur la cible de l'ordre de 10^{14} W/cm².

Le laser « Concerto » est une chaîne laser femtoseconde amplifiée avec comme milieu de gain l'oxyde d'aluminium dopé au titane (Ti :Al₂O₃) plus communément appelé Ti :saphir. Le saphir dopé titane est un matériau réfractaire, très dur, chimiquement stable et d'excellente conductivité thermique (30 W/K.m) qui lui permet de supporter des puissances optiques importantes lors du pompage. Les impulsions femtosecondes sont générées par un oscillateur de type « Vitesse Duo » (Société COHERENT) qui intègre dans le même boîtier un laser de pompe à diode continu de type « verdi » et l'oscillateur Ti :saphire. Le milieu de gain de ce laser de pompe est du Nd :YVO₄ (Néodyme : Yttrium orthovanadate). Le laser de pompe Nd:YLF impose la cadence des impulsions amplifiées qui seront générées. Sa cadence est fixée à 1 kHz. Le barreau de Nd:YLF est pompé par lampes à décharge (Fig. 2-1).

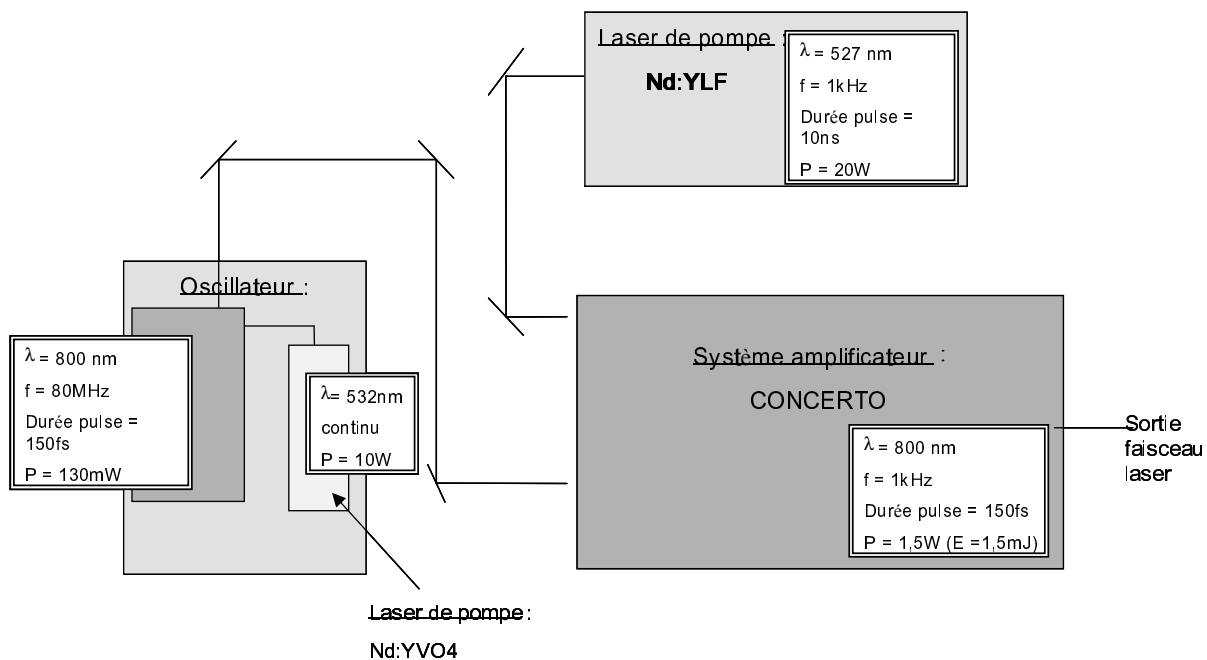


Figure 2-1 : Schéma de la chaîne laser femtoseconde

Le principe de base de l'amplification d'impulsions courtes est l'amplification par dérive de fréquence (*Chirped Pulse Amplification*). Le principe, comme reporté sur la figure 2-2, consiste à étirer temporellement l'impulsion initiale (énergie de l'ordre du nJ, durée d'impulsion, 150 fs) jusqu'à des valeurs de durée d'impulsion de 10^3 à 10^5 fois supérieures (0,1-1 ns). Ce procédé diminue l'intensité dans le même rapport sans changer la densité d'énergie. L'impulsion étirée est ensuite amplifiée avec un large facteur allant de 10^6 à 10^{12} par l'intermédiaire d'amplificateurs type amplificateur régénératif ou multi-passages. L'impulsion amplifiée et extraite des étages amplificateurs est ensuite re-comprimée temporellement par un facteur égal à celui de l'étirement, pour retrouver sa valeur initiale de durée d'impulsion (150 fs). Les impulsions atteignent ainsi typiquement des énergies de l'ordre du millijoule. Pour étirer puis re-comprimer les impulsions, on utilise une paire de réseau de diffraction. Les précisions techniques concernant le laser Concerto et les systèmes femtosecondes sont détaillées par ailleurs [1, 2].

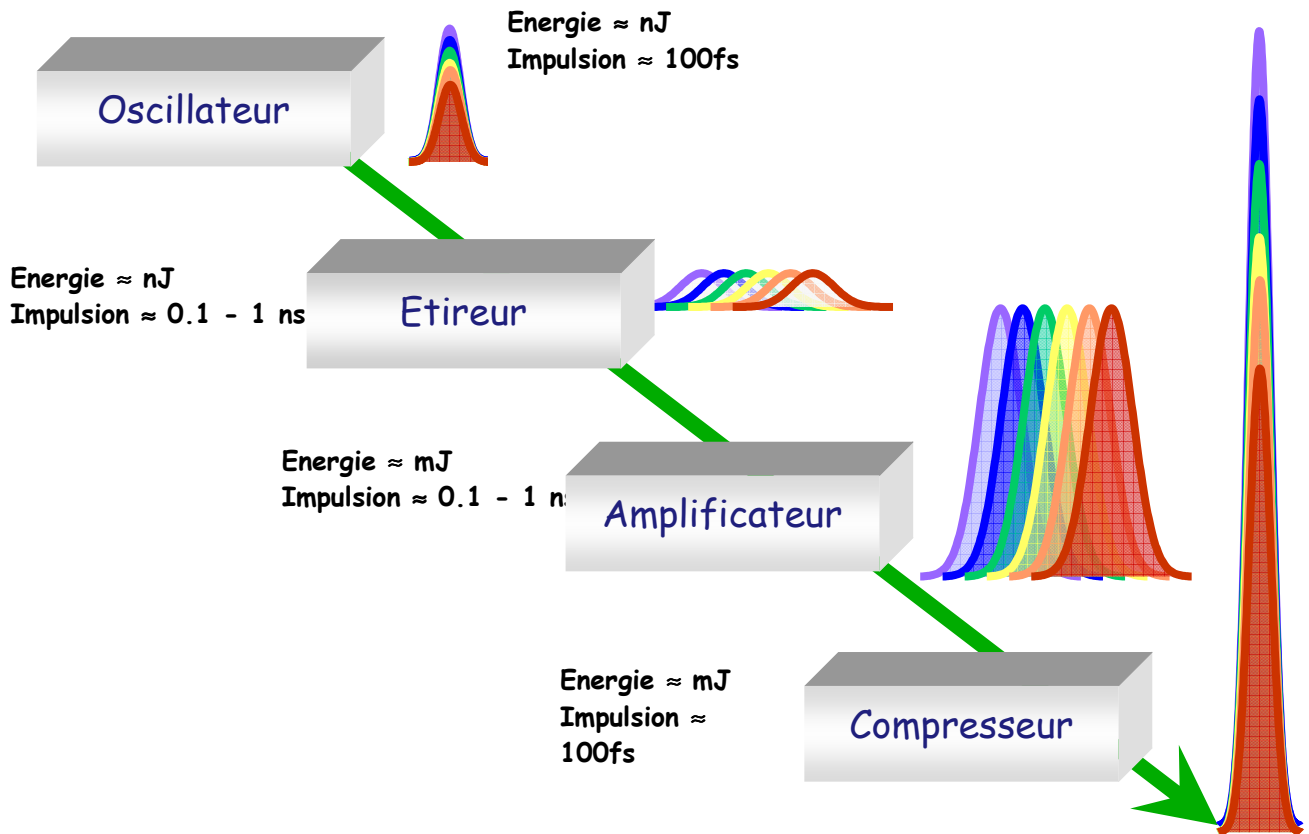


Figure 2-2 : L'Amplification d'Impulsions à Dérive de Fréquence

2.1.2 L'enceinte de dépôt

La chambre où sont synthétisés les dépôts a été réalisée par la société Méca 2000 (figures 2-3 et 2-4).

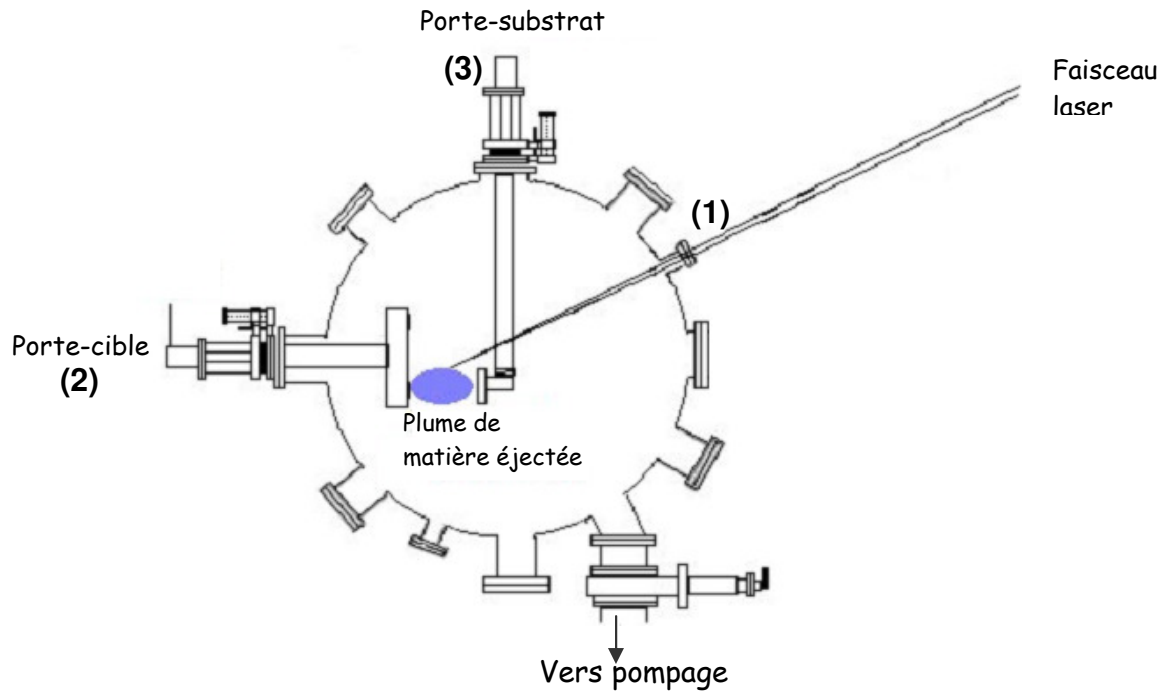


Figure 2-3 : Schéma du dispositif expérimental de dépôt



Figure 2-4 : Photo de l'enceinte d'ablation

tel-00142211, version 1 - 23 Apr 2007

L'enceinte est en acier inoxydable 304L. Le diamètre externe de cette enceinte est de 50 cm.

Cette enceinte est munie de 9 brides de sortie pour recevoir les différents éléments nécessaires à sa pleine utilisation, et de hublots en silice d'épaisseur 5 mm. Un des hublots en silice, numéroté (1) sur la figure 2-3 et positionné à 45° par rapport à la normale à la cible, permet la transmission du faisceau laser qui arrive sur la face externe. La perte d'énergie liée à la traversée du faisceau à travers le hublot est de l'ordre de 8 % (4% estimé pour chacune des deux faces de ce hublot).

Deux bras manipulateurs (numérotés (2), (3)) placés à 90° l'un de l'autre permettent le support des cibles et du substrat. Le premier bras (3) qui sert de porte-substrat, permet un déplacement précis du substrat suivant les trois directions de l'espace x, y, z et sa rotation jusqu'à 360° (déplacement au 1/10^{ème} de mm près et rotation à 0,5° près).

Le porte-cibles (2) possède un premier degré de liberté, selon l'axe horizontal, qui permet de faire varier la distance cible-substrat, et deux types de rotations suivant une disposition « planétaire ». Une première rotation permet la révolution de l'ensemble des cibles (ou barillet) afin de les amener sous le faisceau laser. La seconde commande la rotation des cibles sur elles-mêmes. Cette dernière rotation permet un renouvellement de la surface de la cible après chaque impact laser. Ces deux types de rotations sont possible grâce à une motorisation du barillet. Un boîtier de contrôle permet également de régler la vitesse de rotation de la cible sélectionnée et le déplacement de cette dernière.

Différentes configurations de systèmes peuvent être mises en place pour la réalisation de couches minces mixtes. Wei et al [3] (Cf. chapitre 1§2) ont par exemple réalisé des co-dépôts par PLD en utilisant une cible de carbone graphite dans laquelle un secteur de métal est inséré.

Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un système multicibles dans lequel les cibles sont distinctes et dont l'irradiation par le laser peut-être programmée et contrôlée comme expliquée à la suite. L'intérêt de ce système est de donner une grande souplesse dans le choix des dopants et dans leurs proportions par rapport au carbone, mais aussi la possibilité ultime de faire varier la composition en fonction de l'épaisseur de la couche.

Pour cela le pilotage par PC du porte-cibles et d'un obturateur de faisceau laser est indispensable. Le contrôle d'envoi ou de coupure du faisceau laser est réalisé par un obturateur à électroaimant commandé par un amplificateur de tension non-inverseur, couplé à

un transistor (réalisé par M. Landry, [4]) et un programme Vi sous LabVIEW pilote à distance le porte-cibles et l'obturateur électronique.

Le système de pompage (Société Varian) de la chambre de dépôt est assuré par une pompe sèche de type « scroll » (La Triscroll 300) de débit $12.6 \text{ m}^3/\text{heure}$ et de pression limite 10^{-2} Torr. Elle est reliée via une valve d'isolation (VPI Valve) à une pompe turbomoléculaire Varian Turbo-V 301 de débit normal de 280 l/s (pression limite théorique 2.10^{-6} Pa). Le vide poussé est établi successivement via l'ouverture et la fermeture de vannes reliant l'enceinte à la pompe primaire, la pompe primaire à la pompe turbomoléculaire et l'enceinte au système total de pompage.

Trois têtes de jauge placées dans l'enceinte mesurent la pression :

- Une jauge à capacitance (CDG) qui mesure des pressions dans une gamme de 760 à 10^{-1} Torr.
- Une jauge à thermocouple « ConvecTorr » dont la réponse est plus rapide qu'une jauge « pirani ». Elle permet des mesures de pression dans une gamme comprise entre 760 Torr à 10^{-3} Torr.
- Une jauge de vide secondaire (10^{-2} à 10^{-7} torr) à cathode froide.

Ces systèmes de jauges sont contrôlés par un contrôleur multi-jauges fourni par la société Varian.

Le faisceau laser, de durée d'impulsions 150 femtoseconde, est amené dans l'enceinte à l'aide de 5 miroirs à 90° en BK7 (MELLES GRIOT), traités anti-reflets avec une réflectance supérieure à $99,5 \%$ pour une longueur d'onde de 800 nm . L'élargissement temporel induit par ces optiques est nul pour la durée des impulsions délivrées par le laser Concerto. Sur le trajet optique, un diaphragme est placé afin de travailler avec un faisceau le plus homogène possible. Ce faisceau est focalisé par une lentille, en silice fondue, biconvexe de distance focale 500 mm et de diamètre 30 mm (MELLES GRIOT). Cette dernière repose sur deux platines de déplacement micrométrique et est positionnée à environ 50 cm de la cible irradiée, située à l'intérieur de l'enceinte. Un tube rallonge de 100 mm , fixé sur le hublot d'entrée du faisceau laser, la protège des projections de particules dues à l'interaction laser – matière, nuisibles à une bonne transmission du faisceau laser. De plus, le faisceau qui arrive sur la cible choisie avec une incidence de 45° dirige préférentiellement l'éjection de matière perpendiculairement à la cible, permettant de limiter la formation d'un dépôt sur le hublot de silice.

Cependant, cette fenêtre d'entrée du faisceau se pollue et nécessite un nettoyage. Le nettoyage consiste à retirer la fine pellicule de carbone qui est venue se déposer sur le hublot à l'aide d'une pâte diamantée (9 μm) et d'éthanol puis à sécher cette paroi afin d'éviter toute trace de solvant qui pourrait nuire à la bonne transmission du faisceau.

2.1.3 Détermination de la fluence laser

Un des paramètres principaux du procédé de dépôt par ablation laser est la fluence laser. La fluence laser F est le rapport entre l'énergie E d'une impulsion laser, exprimée en Joule, et la surface S d'impact du faisceau laser sur la cible, exprimée en cm^2 :

$$F = \frac{E}{S}$$

L'énergie laser moyenne est mesurée à l'aide d'un puissance-mètre Gentec PS-310 au niveau du dernier miroir sur le trajet optique. Cette énergie est ensuite calculée pour une impulsion unique.

La surface d'impact S est mesurée en ablatant durant 3s une cible de graphite à une position fixée de la cible dans l'enceinte et en mesurant par microscopie optique (microscope optique Olympus) la taille de la zone affectée en fonction de la focalisation du faisceau laser contrôlée en ajustant la distance cible – lentille.

Cette lentille de focalisation repose sur deux platines de déplacement micrométrique permettant un déplacement longitudinal de 25 mm.

La mesure de l'aire de cette surface est très délicate [5] et son estimation conduit à une grande incertitude sur le résultat final. Pour plus de précision et de cohérence, nous avons opté pour des mesures de surface d'impact directement sur la cible de graphite. En effet, les valeurs de fluence ainsi déterminées tiennent compte de l'interaction laser-matière dans le cas du graphite et représentent donc la fluence laser réelle.

Les mesures d'impact sur les cibles métalliques, utilisées pour la synthèse des couches minces mixtes, ont montré les mêmes valeurs de fluence suivant la distance cible – lentille que dans le cas du graphite. Donc la fluence laser ne dépend pas du matériau cible.

La figure 2-5 représente l'évolution de la fluence laser en J/cm^2 et de la surface d'impact en cm^2 en fonction de la position de la lentille par rapport à la cible.

Sur cette figure :

- le point A correspond à la fluence laser maximale de $3,3 \text{ J/cm}^2$,
- le point B correspond à une fluence laser moyenne de $2,5 \text{ J/cm}^2$,
- le point C correspond à une faible fluence laser de $1,3 \text{ J/cm}^2$.

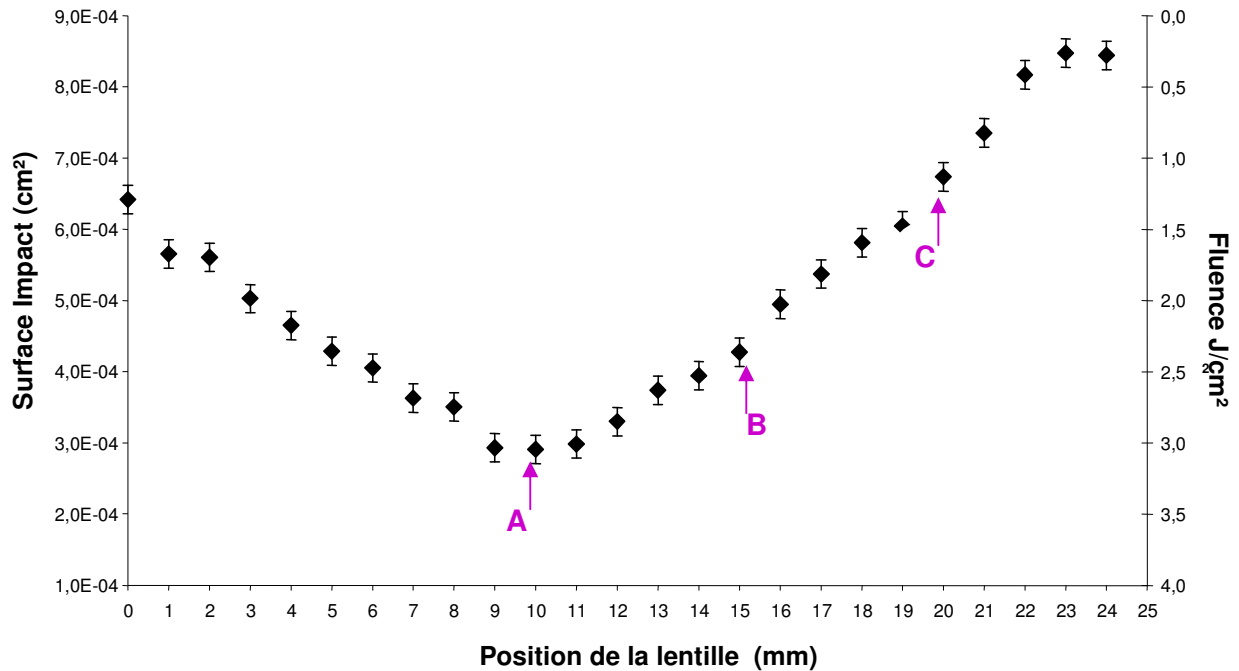


Figure 2-5 : Exemple de mesure de fluence laser sur une cible de carbone graphite

La puissance délivrée par le laser Concerto et l'alignement du trajet optique nous permettent de travailler ainsi avec une gamme de fluence laser allant de 1 à 4 J.cm^{-2} . Nous avons décidé d'effectuer cette première étude sur le dopage et l'alliage du carbone en travaillant à une fluence intermédiaire de $2,7 \text{ J.cm}^{-2}$ située entre la fluence maximale, pour laquelle l'adhérence des films ta-C est limitée en épaisseur malgré un fort taux d'hybridation en carbone sp^3 , et la fluence minimale où les films ta-C ont une bonne adhérence mais présentent un très faible taux d'hybridation en carbone sp^3 [6].

Le passage de la fluence à la densité de puissance est déterminée en divisant la valeur de la fluence par la durée d'impulsion laser (ici par 150.10^{-15}s). Ainsi pour nos mesures de fluence présentées sur ce graphe, nous avons mesuré une puissance de $1,1 \text{ W}$ et la surface d'impact est d'environ 4.10^{-4} cm^2 pour une fluence de $2,7 \text{ J/cm}^2$.

De nombreux travaux ont été réalisés afin de déterminer la position du substrat par rapport à la cible permettant d'élaborer des films les plus reproductibles possibles en terme d'épaisseur et de structure [5, 7, 8]. Par ablation laser en mode femtoseconde, des essais d'élaboration en fonction de la distance cible-substrat ont montré qu'une distance de 3,6 cm permettait de collecter une plus grande quantité de matière et de conserver un flux important de particules sur la couche en croissance [6]. Nous choisirons donc une distance cible-substrat de 3,6 cm. De plus, l'intérêt de cette valeur permettra de comparer avec les films ta-C réalisés au sein du laboratoire T.S.I.

2.1.4 Les paramètres d'élaboration

Polissage et nettoyage des cibles et des substrats

La première étape de réalisation d'un dépôt consiste à préparer les cibles métalliques et le substrat. Afin d'élaborer des films les plus reproductibles possibles, la surface des cibles métalliques utilisées doit être reproductible. Ainsi, les métaux cibles utilisés ont dû être au préalable polis « façon miroir ». Tout d'abord, un polissage par disques abrasifs successifs de grain de plus en plus fin, allant de 320 à 1000 grains par cm^2 , a été effectué durant 5 minutes pour chaque type de grain. Après chaque polissage la cible est rincée à l'acétone. Puis chaque matériau est poli « façon miroir » par trois disques feutres où est pulvérisée de la poudre diamantée de granulométrie respective de 6μ , 3μ et 1μ , successivement durant 5 minutes. Les cibles métalliques sont aussi rincées, entre chaque polissage « façon miroir », par de l'acétone.

Finalement, pour éliminer toutes les impuretés ou les graisses qui pourraient être présentes, chaque échantillon est placé successivement durant 3 minutes dans des bains d'acétone puis d'éthanol agités par ultra-sons. Afin d'éviter toute trace résiduelle lors de l'évaporation des solvants, les échantillons sont séchés soigneusement sous flux d'azote. Ce séchage est facilité par le dernier solvant particulièrement volatil.

Le choix des cibles et substrats constitue la deuxième étape du protocole d'élaboration.

Choix des substrats :

Le choix du substrat est essentiellement dicté par la nature des mesures effectuées sur les couches obtenues :

| Analyses \ Substrats | Silicium dopé type p | Silicium non dopé | Silicium fortement dopé (type n) | Quartz | Grille de cuivre |
|--|----------------------|-------------------|----------------------------------|--------|------------------|
| Caractérisations analytiques et structurales | • | • | | | • |
| | | | | | |
| | | | | | |
| Mesures capacitives | | | • | | |
| Mesures résistives | | | | • | |
| Mesures optiques | | • | | • | |
| Mesures mécanique et tribologiques | • | | | | |

Tableau 2-1 : Type de substrats en fonction du type de caractérisations

Comme le représente le tableau ci-dessus (tableau 2-1), du silicium monocristallin de surface orientée (100), dopé par du bore (type p, $\rho = 0,075 \Omega \cdot \text{cm}$), du silicium monocristallin non dopé et des grilles de cuivre sont utilisés pour les analyses morpho-structurales (cf. paragraphe 2.2).

L'étude des propriétés physiques va aussi nécessiter des substrats de silicium de surface orientée (100) faiblement dopé (type p) ou fortement dopé n^+ (dopé à l'arsenic, $\rho = 0,0055 \Omega \cdot \text{cm}$) ou du quartz isolant selon la technique de caractérisation.

Choix des cibles :

Divers travaux (cf. chapitre 1§2) sur l'alliage ou le dopage des films ta-C ont mis en évidence l'amélioration des contraintes mais aussi des propriétés de transport par rapport au ta-C. La formation ou non de liaisons entre l'hétéroatome introduit et le carbone va aussi induire des changements sur ces propriétés.

Pour réaliser le dopage ou l'alliage du carbone, nous avons choisi deux cibles métalliques présentant une différence d'affinité chimique significative avec le carbone : le nickel qui a

une affinité très faible avec le carbone et le tantale qui présente une grande affinité chimique avec le carbone.

En effet le diagramme de phase nickel – carbone (Ni-C, figure 2-6) [9] ne montre aucune phase de carbure dans ce système (nature « carbophobe » du nickel).

Quant au tantale (Figure 2-7) [10, 11], il présente une grande affinité chimique avec le carbone, avec la co-existence possible de différentes phases de carbure de tantale suivant la concentration atomique de carbone et la température, parmi lesquelles :

- ⇒ une phase hexagonale $\alpha\text{Ta}_2\text{C}$
- ⇒ une phase orthorhombique $\beta\text{Ta}_2\text{C}$
- ⇒ une phase cubique TaC

Les cibles de graphite fournies par la société Sodemi (Saint-Ouen l'Aumone, 95) sont de qualité EK926 (R5340P) de haute pureté (99,997 %). Le diamètre est de 25 mm et l'épaisseur 3 mm. Leur densité est de $1,72 \text{ g.cm}^{-3}$ et la taille moyenne des grains est de 15 μm . Les cibles sont synthétisées par pression isostatique, c'est-à-dire à force constante dans toutes les directions.

Les cibles de nickel et de tantale sont fournies par la société Goodfellow et sont sous forme d'échantillons solides de très haute pureté (> 99,9%).

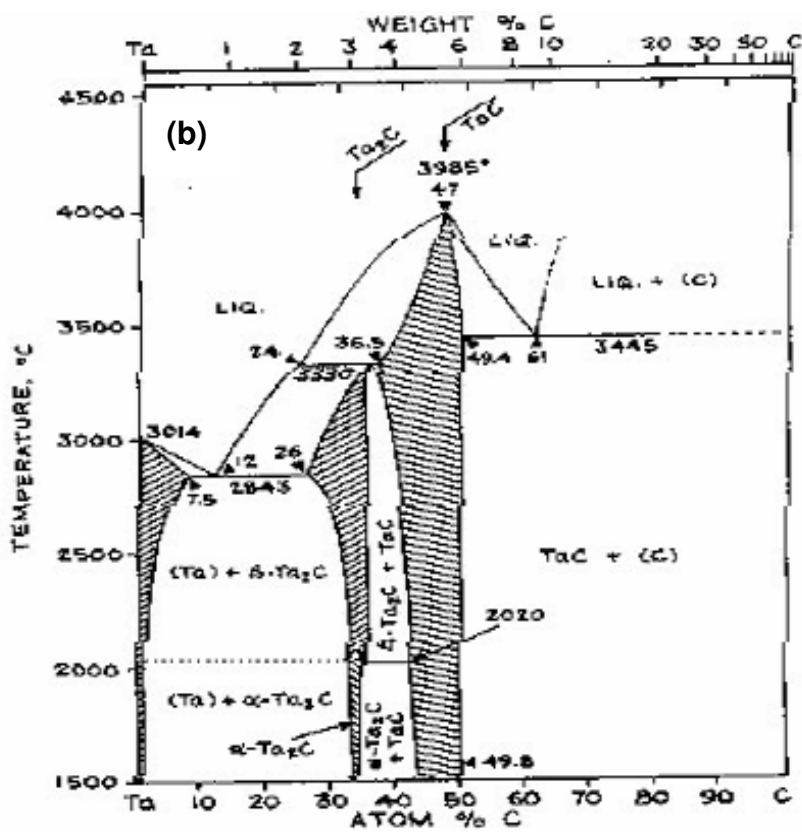
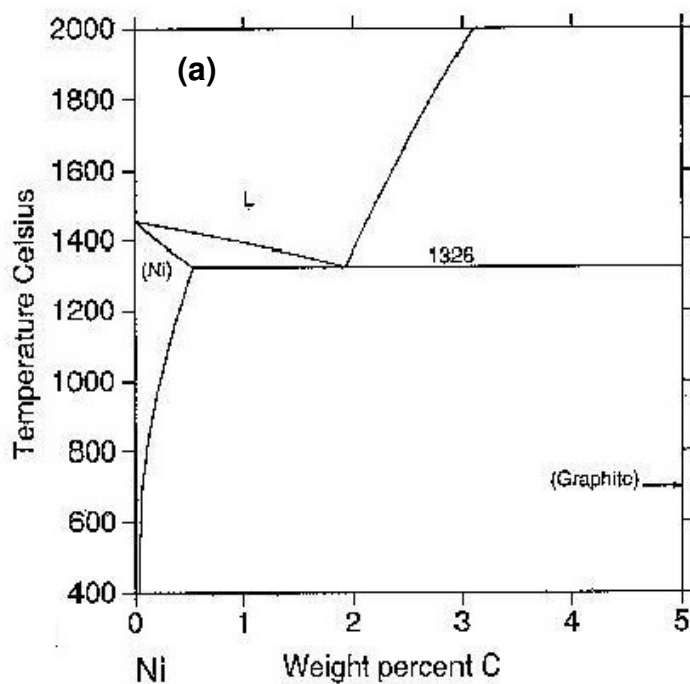


Figure 2-6 : (a) Diagramme de phase du système binaire nickel – carbone [108]
 (b) : Diagramme de phase du système binaire tantale – carbone [109]

tel-00142211, version 1 - 23 Apr 2007

Etalonnage des vitesses de dépôt

La procédure expérimentale pour le dopage et l'alliage demande d'abord d'étalonner les paramètres suivant la concentration en dopant désiré et l'épaisseur du film souhaité. Il est donc nécessaire de connaître la vitesse de dépôt de chaque élément introduit. Dans un premier temps, la vitesse de dépôt de chaque élément a été mesurée à faible, moyenne et forte fluence. Les vitesses de dépôt du graphite, du nickel et du tantale, sont répertoriées sur le tableau ci-dessous (tableau 2-2). Nous n'avons mesuré les vitesses de dépôt à faible et forte fluences que dans le cas d'un seul métal : le nickel.

| Fluence Cibles | 1,6 J.cm ⁻² | 2,7 J.cm ⁻² | 3,7 J.cm ⁻² |
|-------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| C | 40 nm/min | 22 nm/min | 18 nm/min |
| Ni | 60 nm/min | 35 nm/min | 18 nm/min |
| Ta | | 37 nm/min | |

Tableau 2-2 : Vitesse de dépôt des cibles en fonction de la fluence

A fluence moyenne de 2,7 J/cm², la vitesse de dépôt du carbone v_C est de 22 nm/min, celle du nickel v_{Ni} est de 35 nm/min et qui est du même ordre de grandeur que la vitesse de dépôt du tantale $v_{Ta} = 37,5$ nm/min.

Une fois les vitesses de dépôt connues, il est alors aisé de remonter au temps d'ablation nécessaire sur chaque élément cible pour contrôler le taux de dopage et l'épaisseur souhaitée.

Protocole pour la réalisation des ta-C dopés ou alliés

La cible de carbone graphite et la cible de métal (nickel ou tantale) sont placées sur des supports distincts du porte – cible.

Lors d'une séquence, le laser est coupé via l'obturateur mécanique, la première cible est alors amenée en position pour recevoir le laser. Elle est alors mise en rotation sur elle-même. L'obturateur de faisceau est ensuite ouvert et le faisceau est envoyé sur cette cible pendant un temps déterminé selon la concentration atomique de carbone désiré. Puis le faisceau laser est inhibé pour pouvoir amener la deuxième cible en position de tir laser. Le faisceau est alors de nouveau renvoyé sur la cible positionnée. Le laser balayera successivement en boucle les deux cibles jusqu'à un nombre de séquences choisi correspondant à une épaisseur désirée pour le

film dopé. Durant toutes les séquences, chaque cible est maintenue en rotation sur elle-même de sorte que le laser, qui explore la cible suivant une trajectoire circulaire au cours du temps, use uniformément la cible.

Pour doper une couche ta-C en évitant d'avoir une structure stratifiée, nous avons choisi de minimiser systématiquement le temps d'ablation sur la cible de dopage, ce qui a pour conséquence de réaliser un grand nombre de séquences d'ablation successives carbone/métal. Nous avons choisi ici 1s comme temps minimal de tir laser sur le métal. Le temps d'ablation de 1s sur les cibles métalliques sera maintenu constant pour tous les films dopés et la stœchiométrie de ces films sera donc déterminée en ajustant le temps de tir laser sur la cible graphite.

Le choix de maintenir constant le temps de tir laser sur la cible métallique permettra de mieux cerner les phénomènes susceptibles d'apparaître puisque nous jouons sur un seul paramètre (le temps de tir laser sur le carbone) pour ajuster la stœchiométrie des couches. Notons que cette procédure de dépôt séquencée permet d'éviter toute interaction entre le plasma de carbone et le plasma du métal. Nous privilégions ainsi exclusivement une approche de type chimie combinatoire localisée dans la couche en cours de croissance, par interaction des strates successives de carbone et métal déposés.

A titre d'exemple, les deux tableaux suivants (tableaux 2-3 et 2-4) résument le nombre de séquences à réaliser pour obtenir l'épaisseur souhaitée et le temps d'ablation utile :

- pour un film dopé constitué de 2% at. de métal et 98% at. de carbone (noté Me_2C_{98}),
- pour un film allié constitué de 15% at. de métal et 95% at. de carbone ($\text{Me}_{15}\text{C}_{85}$) :

| Me_2C_{98} | Durée d'une séquence | Nombre de séquences pour 100 nm | Nombre de séquences pour 1000 nm |
|----------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| C | 89 s | 3 | 30 |
| Me | 1s | | |

Tableau 2-3 : Paramètres d'élaboration d'un film ta-C dopé à 2% at. de métal.

| Me ₁₅ C ₈₅ | Durée d'une séquence | Nombre de séquences pour 100 nm | Nombre de séquences pour 1000 nm |
|----------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| C | 9 s | 24 | 240 |
| Me | 1s | | |

Tableau 2-4 : Paramètres d'élaboration d'un alliage de 85% at. de C et 15% at. de Me.

Afin de désigner par des indices adaptés, chacune des couches élaborées en fonction du métal et de sa teneur incorporé dans le film de carbone amorphe (ta-C), une terminologie a été mise en place. Les films dopés ou alliés par du tantale seront notés C :Ta suivi de la concentration atomique (x% at.) en métal incorporé, alors que ceux dopés ou alliés par du nickel seront notés C :Ni x% at.

2.2.2.2 Caractérisations analytiques et structurales

Afin d'explorer les films de ta-C dopés ou alliés par ablation laser femtoseconde, diverses techniques d'analyse ont été employées. Cette pluralité de caractérisations est nécessaire face à la diversité de compositions de ces matériaux, constitués de métal et d'un élément léger (le carbone) et dont la morphologie peut être nanostructurée et/ou amorphe. D'autre part la combinaison et la confrontation des différentes techniques vont permettre d'obtenir les informations indispensables pour tenter d'établir des corrélations entre la nature des couches et leurs propriétés.

2.2.1.2.2.1 Présentation comparative des techniques de caractérisations des films ta-C :

Caractériser sur le plan physico-chimique et structural un ta-C n'est pas d'une grande facilité. Ces matériaux présentent la plus grande diversité de compositions, de structures et de propriétés, fonctions du procédé de dépôt.

En effet, ils sont constitués d'un élément léger, le carbone. D'après des travaux décrits dans le chapitre 1 (paragraphe 1.3), certains ta-C contiennent en plus de l'hydrogène comme

élément léger (ce dernier élément est généralement présent dans le cas de films ta-C élaborés par décomposition d'un précurseur hydrocarboné). La nature, l'état chimique et la concentration d'éléments de « dopage » (faibles concentrations) et d'éléments « d'alliage » (fortes concentrations), notamment N, P, B, Si, F et divers métaux, rendent l'analyse plus complexe. De plus, l'hybridation du carbone, caractérisée généralement par une distribution sp^2 et sp^3 , fonction des mécanismes prévalant lors de la synthèse de la couche, est une caractéristique délicate à quantifier dans une couche mince.

L'utilisation des techniques d'analyse de surface participe au besoin de comprendre, de contrôler et d'améliorer ces matériaux. Elles sont fondées sur l'interaction entre un rayonnement (photons, électrons, ions) et la matière solide (Fig. 2-7) et peuvent être classées schématiquement en techniques spectroscopiques et microscopiques. D'autres techniques, comme les techniques de champ proche, utilisent les propriétés de l'interaction matière-matière à courte portée, c'est-à-dire à l'échelle atomique ou sub-longueur d'onde.

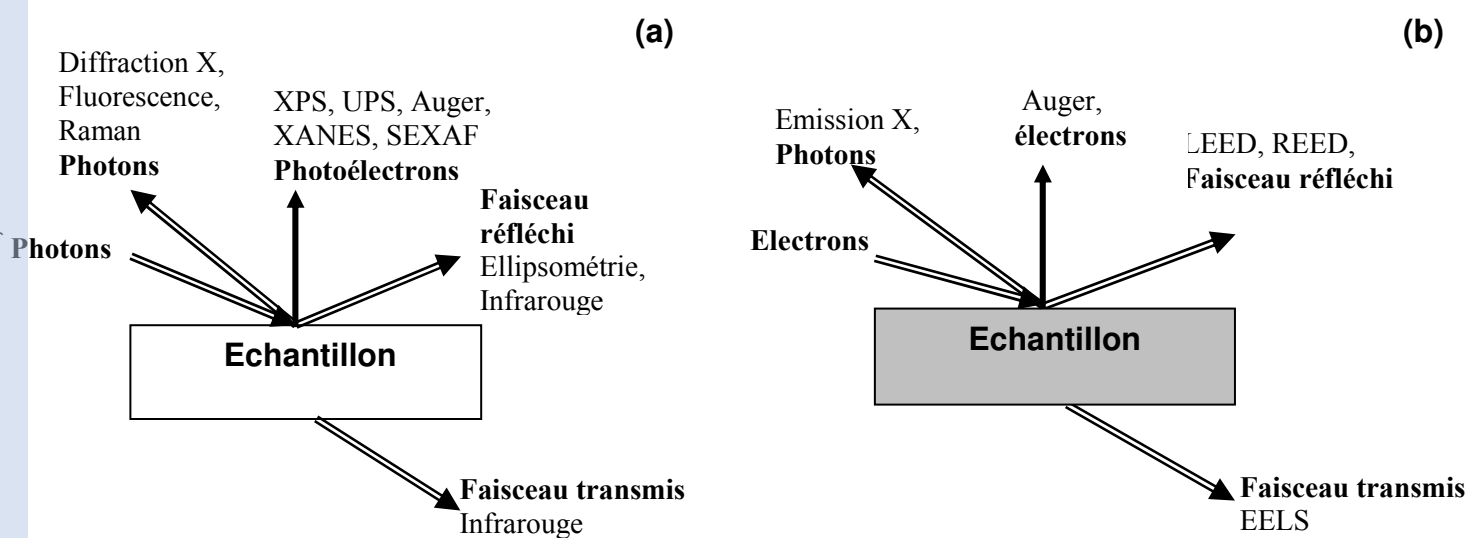


Figure 2-7 : Principaux processus d'interaction rayonnement-matière et les techniques d'analyse de surface associée:

- (a) Interaction photon-matière
 (b) Interaction électron-matière

Les principales techniques utilisées fréquemment ou ponctuellement pour l'analyse des ta-C sont reportées dans le tableau 2-5, présenté à la suite [12]. Ce tableau, non exhaustif, synthétise pour chaque technique de caractérisation, ses principaux apports, ses principales limitations et ses difficultés de mise en œuvre.

| | Apports et avantages | Limitations | Difficultés de mise en œuvre |
|----------------------|---|--|---|
| XPS | Analyse élémentaire Identification des états chimiques Quantification possible | Analyse limitée à l'extrême surface (< 5 nm) Insensible à H | Interprétation signal carbone controversée Abrasion nécessaire pour analyser la couche de ta-C |
| FTIR | Identification fine des liaisons C-H et C-X (dopant) | Analyse quantitative peu précise | Difficulté d'interpréter les bandes C-C superposées aux bandes C-H |
| RBS et NRA | Analyse élémentaire qualitative et quantitative : dosage des dopants en fonction de la profondeur Accès indirect à la masse volumique | Insensible à H | Effets de charge et dégâts d'irradiation possibles |
| ERDA | Quantification de l'hydrogène | Profondeur sondée limitée à quelques centaines de nm | Effets de charge et dégâts d'irradiation possibles |
| TEM/EELS | Sensibilité à l'environnement chimique élémentaire, notamment l'hybridation du carbone Imagerie et diffraction de nanocristaux possible | Analyse limitée à une faible épaisseur (< 100 nm) | Préparation délicate des échantillons Effets de charge et dégâts d'irradiation possibles |
| XANES | Sensibilité à l'environnement chimique élémentaire, notamment l'hybridation du carbone Résolution énergétique supérieure à celle de l'EELS | Analyse limitée à une faible épaisseur (5 à 50 nm suivant mode de détection) | Synchrotron requis Interprétation fine souvent délicate à conduire |
| Raman Visible | Identification des liaisons Sensibilité qualitative et quantitative au désordre structural à l'échelle moléculaire | Faible sensibilité Csp^3 | Spectres souvent constitués de bandes larges |
| Raman UV | Idem que Raman visible + bonne sensibilité Csp^3 | | Spectres souvent constitués de bandes larges |
| NMR | Analyse 1H , ^{13}C , ^{15}N ... Quantification précise de l'environnement chimique | Abondance naturelle faible de certains noyaux (ex. : ^{15}N dans CN_x) | Conditionnement du ta-C (\approx 50 mg pulvérulent) |

Tableau 2-5 : Comparatif de quelques techniques de caractérisation utilisées pour les ta-C.
Le glossaire en fin de chapitre détaille les acronymes.

Ainsi, le choix de la technique la mieux adaptée sera effectué en fonction du degré de résolution spatiale et de la profondeur d'analyse nécessaire, des éléments chimiques recherchés, des quantités à détecter et aussi de la nature de l'échantillon. Ainsi, une bonne connaissance des techniques, de leurs performances et de leurs limitations sont nécessaires pour obtenir l'information souhaitée.

Une méthodologie pertinente de caractérisation est basée sur une approche « Top Down » [13] avec la nécessité de coupler les méthodes d'analyse entre elles. Cela signifie que le choix des outils d'analyse est effectué en fonction de l'information recherchée sur les couches minces. Nous avons privilégié cette approche dans le cadre de ce travail. Nous en justifions à présent les bases.

Les principales informations analytiques recherchées pour nos couches sont les suivantes :

- les concentrations atomiques des éléments introduits (carbone, métaux),
- la nature des liaisons chimiques,
- l'hybridation du carbone,
- la structure à l'échelle microscopique et nanométrique.

Le tableau 2-6 est complémentaire du précédent (tableau 2-5) : il présente, pour chaque type d'informations recherchées, les techniques les plus utilisées, incluant celles que nous avons retenues et qui seront précisées à la suite, en justifiant leur intérêt pour nos matériaux :

| | XPS | FTIR | RBS NRA | ERDA | TEM EELS | XANES | Raman Vis | Raman UV | NMR |
|---------------------------------|-----|------|------------|------|-------------|-------|--------------|-------------|-----|
| Analyse élémentaire (sauf H) | • | | • | | • | • | | | |
| Analyse H | | | | • | | | | | • |
| Liaisons chimiques | • | • | | | • | • | • | • | • |
| Hybridation carbone | • | • | | | • | • | • | • | • |
| Ordre local et nanostructure | | | | | • | • | • | • | |

Tableau 2-6 : Techniques les plus utilisées en fonction de l'information recherchée.

2.2.2.2.2 Choix des techniques dans le cadre de notre travail

Nous proposons une discussion comparative à partir des résultats de ce tableau, dans la mesure où la confrontation des résultats d'analyse des ta-C est rarement discutée dans la littérature, en fonction du choix des méthodes.

- ❖ Tout d'abord, l'analyse élémentaire quantitative a été réalisée par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS). Le principe de cette méthode d'analyse par faisceau d'ions repose sur la détection de particules chargées rétrodiffusées élastiquement par les noyaux constitutifs du matériau à analyser. Cette méthode permet de séparer les éléments en fonction de leur masse atomique et de déterminer leur distribution en profondeur. Diverses informations sur le matériau bombardé peuvent être alors obtenues telles que la composition élémentaire, la quantification atomique dans l'épaisseur analysée, en particulier dans notre cas le dosage de l'élément dopant (nickel ou tantale) relativement au constituant principal qu'est le carbone.
- ❖ Pour l'analyse chimique, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été aussi utilisée. Elle ne sonde en général que les cinq premières couches atomiques. L'analyse détaillée des spectres XPS peut apporter des informations complémentaires sur la composition et l'état chimique des différents atomes. Elle est parfois utilisée pour quantifier l'hybridation du carbone. Mais le décalage théorique entre le pic du diamant (pic Csp^3) et celui du graphite (pic Csp^2) est très faible (0,9 eV) et le désordre structural des ta-C qui tend à élargir sensiblement les pics dans le même ordre de grandeur, donne une information souvent très discutée [14, 15].
- ❖ La structure cristalline a été étudiée grâce à la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD). Elle permet aussi de donner un ordre de grandeur de la dimension des cristaux élémentaires, à l'échelle nanométrique. La variation d'incidence permet de faire varier l'épaisseur sondée. Lorsque l'incidence est de l'ordre de 0,1 degré (valeur qui dépend en fait de la nature du matériau sondé), on ne sonde que les toutes premières couches atomiques de la surface, mais on peut sonder jusqu'à plusieurs micromètres lorsque l'incidence devient de moins en moins rasante. Les tests sont non destructifs et le plus souvent peuvent être réalisés à l'air. Ils ne nécessitent pas de préparation

d'échantillons ultra-minces et transparents comme en microscopie ou en diffraction d'électrons par transmission. En revanche, les surfaces à tester doivent être d'autant plus grandes et planes que l'incidence choisie est rasante. Un diamètre de zone analysée supérieur à 10 mm est le plus souvent souhaitable.

- ❖ Pour caractériser les liaisons dans les films ta-C, en lien avec l'ordre local, la spectroscopie Raman dans le visible est une des techniques les plus utilisées. Schématiquement, le diamant et le graphite monocristallin ont chacun un seul mode actif caractérisé par un pic respectivement à 1332 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} (raie G). Le graphite « désordonné » a un second mode actif, avec un signal centré vers 1350 cm^{-1} (raie D). Dans les ta-C de structure amorphe, les raies sont considérablement élargies et le rapport de section efficace est très défavorable à la quantification précise du Csp^3 [16]. L'interprétation d'un spectre Raman de ta-C est très délicate. On peut néanmoins observer que beaucoup de publications s'intéressent à la position des raies (D) et (G) et à leur rapport d'intensité $I(D)/I(G)$, ce qui permet de quantifier d'une certaine manière le degré de désordre dans les ta-C [17].
- ❖ La spectroscopie dans l'infrarouge a été aussi initiée en complément du Raman, dans le but d'identifier la nature du carbone et les proportions des différentes liaisons entre le carbone et les hétéroatomes incorporés à la matrice. Puisque certains modes actifs en Raman sont inactifs en infrarouge et inversement, l'étude comparée des spectres infrarouges et Raman donnera une caractérisation vibrationnelle détaillée.
- ❖ Enfin, la visualisation de la surface effectuée généralement par microscopie électronique à balayage équipée d'un canon à effet de champs (FEG, « Field Emission Gun ») a permis d'obtenir une image de la surface dans le domaine nanométrique, avec une quantification possible de la taille des nano-objets visualisés grâce à un logiciel d'analyse d'images dédié.
- ❖ La microscopie électronique à transmission (TEM), notamment à haute résolution (HRTEM) permet, avec une pratique experte, de sonder directement la structure jusqu'à l'échelle atomique. Elle permet de recueillir des informations cristallographiques en complément des informations morphologiques : existence de domaine de transition

amorphe/cristallin, orientations cristallines ou composition chimique différente. La microscopie électronique à transmission filtrée en énergie (EFTEM) a été également utilisée dans le but de réaliser des cartographies de la composition chimique des couches dopées ou alliées.

L'étude analytique et structurale des matériaux n'est pas évidente pour les matériaux composites ta-C dopés par des métaux, compte-tenu de l'hétérogénéité des atomes et des nanostructures présents, de la présence d'éléments légers et de l'hybridation du carbone. La préparation des échantillons doit être adaptée à l'outil d'analyse, notamment le choix du substrat :

Les films ont été déposés sur du silicium de type p pour les analyses par spectroscopies XPS, Raman, RBS, diffraction de rayons X ainsi que pour les mesures mécaniques et de comportement tribologique.

Les dépôts ont été réalisés sur du silicium monocristallin non dopé pour les mesures de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier afin de transmettre tout le signal sans l'absorber.

Les mesures de conductivité en continu ont nécessité l'utilisation du quartz, isolant et résistant à des températures élevées. Les mesures de résistance de surface en fonction de la température ont été réalisées sur des films déposés sur substrat silicium fortement dopé de type n+ .

2.3.2.3 Caractérisations des propriétés des ta-C dopés/alliés

La technique de dépôt sous vide par ablation laser femtoseconde a déjà permis de réaliser avec succès de nombreux autres matériaux couvrant une large gamme de propriétés. Depuis le début des années 80, de nombreuses recherches ont été menées sur les composites métal-carbone, avec une caractérisation de leurs propriétés mécaniques, optiques et électriques [18, 19]. Ces matériaux sont composés de plusieurs éléments dont l'association peut conférer un ensemble de propriétés qu'aucun des éléments pris séparément ne possède. Le caractère multifonctionnel de ces composites nanostructurés a toujours été recherché puisque diverses applications polyfonctionnelles sont envisageables, notamment sous la forme de revêtements

mécaniques possédant à la fois une absorption optique sélective, ou bien une conductivité spécifique.

Dans cette partie, nous proposons une exploration des propriétés mécaniques, tribologiques, optiques et électriques des couches minces ta-C dopées ou alliées, afin de mettre en avant cette pluri-fonctionnalité liée à la nanostructure contrôlée. Notre objectif est également de corrélérer ces propriétés avec l'ensemble des caractéristiques analytiques et structurales, afin de mieux comprendre les phénomènes induits par l'incorporation d'hétéroatomes.

2.3.1 Propriétés mécaniques et comportement tribologique

La dureté et le module d'élasticité ont été évalués en fonction de l'élément dopant (nickel et tantale). Ces deux propriétés ont été étudiées à l'aide d'un nano-indenteur XP sur le site de l'Ecole Centrale de Lyon, au sein du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes. Les mesures ont été réalisées par S. Pavan.

L'appareillage est représenté sur la figure 2-9 et permet de réaliser des indentations. Il est équipé d'une tête de mesure dotée d'une pointe de type Berkovich, à géométrie pyramidale et à base triangulaire. Le principe consiste à appliquer une charge créée par le passage d'un courant dans une bobine (repérée *C*) insérée dans un aimant. La force ainsi générée dans l'axe de la colonne (repérée *B*) provoque le déplacement de cette colonne, qui va se traduire par une variation de la capacité du capteur : $Q = C \times V$. La mesure de ce déplacement se fait par l'intermédiaire d'un capteur capacitif (*E*) (la mesure de la capacité est une mesure différentielle entre les deux plaques entourant la colonne). L'ensemble est monté sur un bâti (*F*) qui possède une rigidité très élevée (7 MN.m^{-1}) afin de se rapprocher le plus possible des expériences idéales c'est-à-dire à colonne infiniment rigide. Cet appareil est isolé de l'extérieur de façon à éviter toutes les perturbations dues aux vibrations et aux variations de température. Par conséquent il repose sur une table à coussin d'air et l'ensemble est enfermé dans une pièce acoustique. Enfin, le porte-échantillon (*A*) permet de disposer 5 échantillons dans le dispositif.

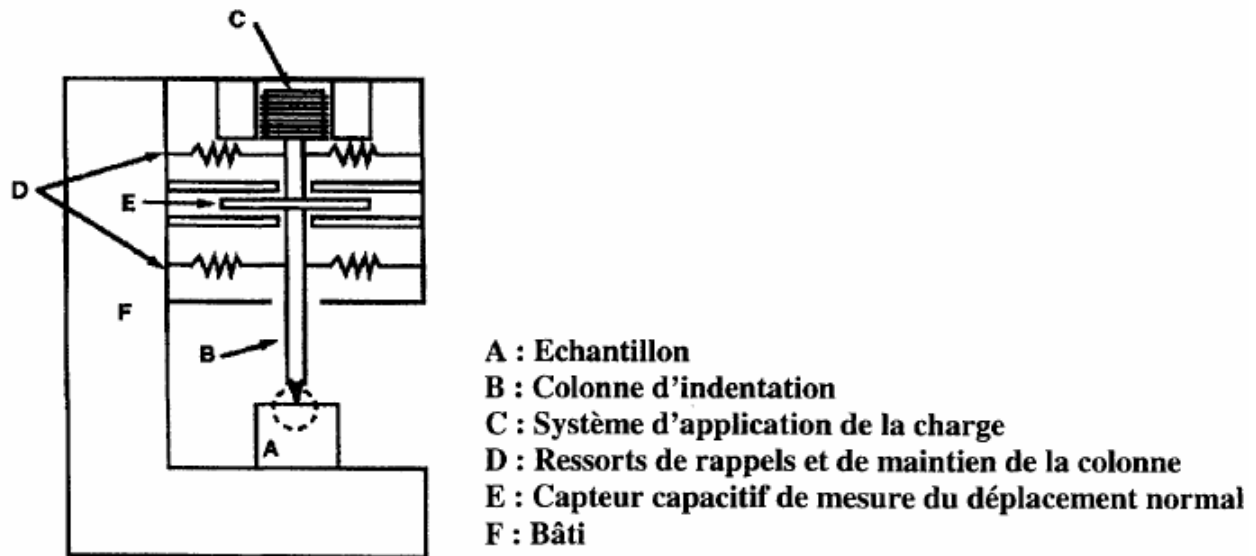


Figure 2-9 : Schéma de principe du nanoindenteur XP

Le système utilisé dans nos essais, réalisés en mode statique (sans mouvement continu et sans mouvement oscillant) avec une amplitude de force de 100 mN, a une résolution en force et en déplacement de 0,3 μN et 0,8 nm respectivement. L'essai statique a été le tout premier essai de dureté instrumenté donnant les grandeurs mécaniques d'un matériau. Cette mesure, au point de charge maximale, nous permet de déterminer la raideur de contact S , l'aire de contact A , la dureté H et le module d'élasticité encore appelé module d'Young E .

Les caractérisations tribologiques vont permettre d'obtenir les coefficients de frottement et d'usure des matériaux. Ces essais ont été réalisés à l'Ecole Centrale de Lyon par M. Belin et J. Fontaine.

Le principe consiste à mettre deux corps en contact mutuel, sous une force de contact F_N , tout en contrôlant un déplacement relatif en glissement pur. Il apparaît alors une force de frottement F_T qui va s'opposer au glissement.

Le coefficient de frottement est défini comme étant le rapport de la force tangentielle F_T sur la force normale supportée par le contact F_N . Il dépend de la nature des deux corps en contact et des paramètres expérimentaux. L'usure, conséquence du frottement produit au niveau de la zone de contact, est estimée en calculant le volume de la trace d'usure au niveau du film après un nombre de cycles défini. Les paramètres influençant le taux d'usure sont la force de

contact, la température, l'aire de contact, l'état physico-chimique des surfaces frottantes (rugosité, couches d'oxydes), la structure cristallographique et les propriétés mécaniques des matériaux (dureté). Ces paramètres peuvent en effet modifier la nature et la structure du film de transfert qui se crée lors des frottements qui lui-même peut interagir différemment avec les surfaces en contact. L'absence ou la présence d'un lubrifiant ou d'agents actifs en frottement (additifs anti-usure) peut également jouer un rôle sur les phénomènes d'usure.

Les essais réalisés dans cette étude sont des essais bille-plan, à sec (sans lubrifiant), à mouvement alterné, comme représenté sur la figure 2-10a, dans des conditions de température ambiante et de pression atmosphérique (humidité relative RH = 25-30 %). Ils consistent à déplacer une bille en acier AISI 52100 (100Cr6) polie, de diamètre 6 mm (rugosité moyenne : $< 0,1 \mu\text{m}$) durant un nombre de cycle N, avec une charge de 2N, une vitesse de déplacement de 2 mm/s sur une amplitude comprise entre 3 à 5 mm. Des images « triboscopiques » ont également été obtenues (figure 2-10b) : ces images consistent à représenter les valeurs de force de frottement échantillonnées tout au long du test de frottement, en fonction du nombre N de cycles et de la position x du contact sur le plan. A chaque valeur de force est associée une couleur ou un contraste de gris, ce qui permet de détecter toute modification de frottement avec une meilleure résolution spatiale et temporelle que ne le permet la courbe délivrant l'évolution du frottement moyen en fonction du nombre de cycles. Comme l'illustre la figure 2-10c, des essais en amplitude variable ont été effectués pour sonder les phénomènes de croissance de la couche de transfert en début de frottement : l'amplitude est maximale pour un nombre de cycles N1, puis elle est restreinte sur une amplitude plus faible pour les N2 cycles suivants et ainsi de suite. La visualisation des traces d'usure au terme du test permet d'avoir une image du contact sur le plan revêtu représentatif des premiers instants du frottement.

La pression de Hertz maximale qui résulte de ces conditions de contact est de 0,8 GPa avec un diamètre de hertz de $70\mu\text{m}$. Ces conditions ont été choisies dans la mesure où elles sont représentatives d'un test tribologique standard destiné à comparer le comportement tribologique de nos couches avec les données tribologiques publiées sur les ta-C.

Simultanément à la mesure de force de frottement F_T , une mesure de résistance électrique de contact est effectuée. L'objectif n'est pas de sonder cette propriété de manière aussi fine qu'avec un test spécifique (tel que celui décrit plus loin), mais d'avoir la possibilité de détecter une variation de résistivité couplée à une usure de la couche. L'utilisation de silicium dopé permet ainsi d'assurer une conduction de surface entre la bille en acier et le silicium en l'absence de couches ta-C. La présence d'une telle couche modifie cette résistance de contact, qui dépendra en corollaire de l'usure induite au cours du frottement. Le couplage de la mesure

de frottement et de résistance de contact peut ainsi apporter une information précieuse sur la cinétique d'usure de nos couches.

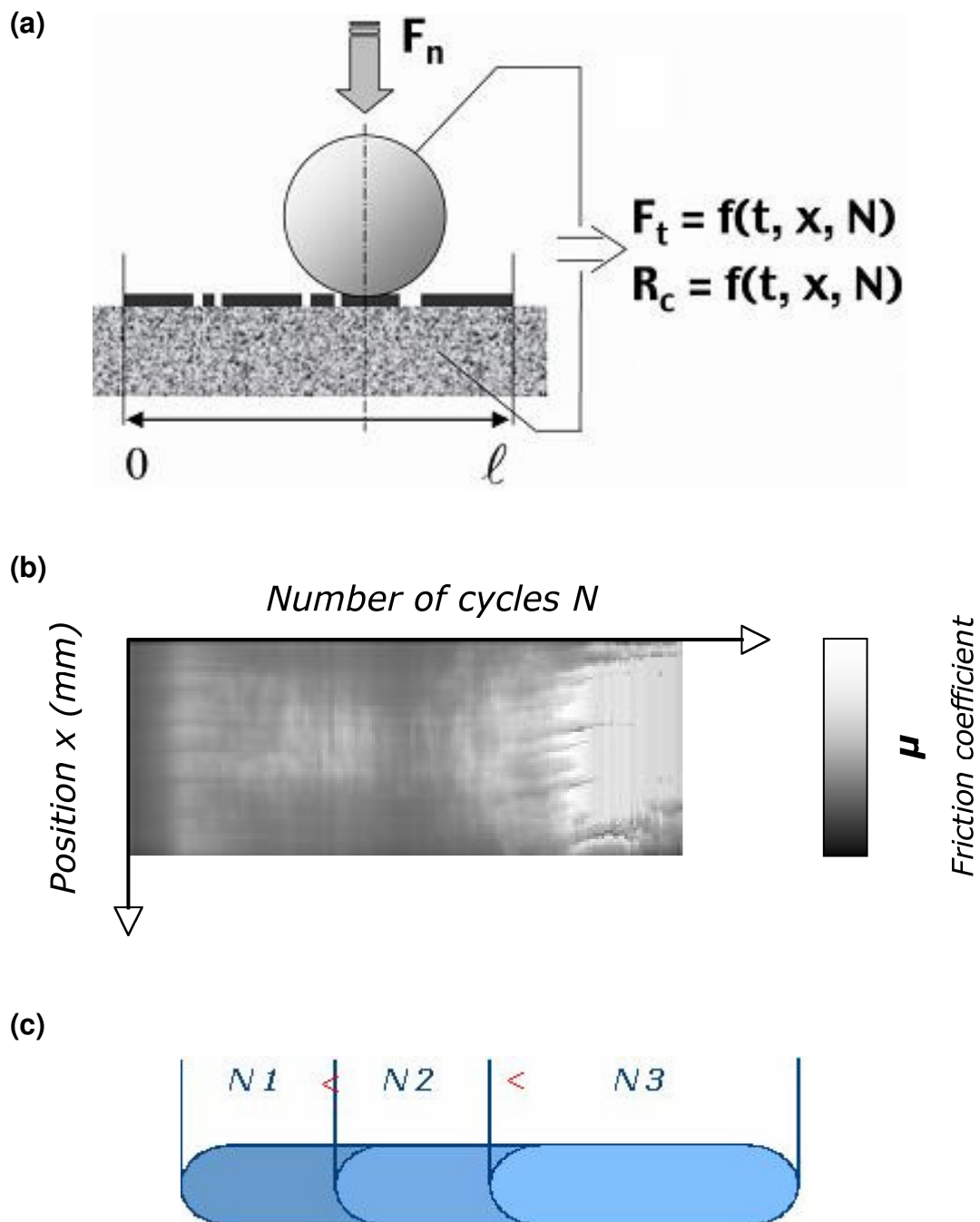


Figure 2-10 : (a) tribomètre pin-on-flat (essai bille-plan), (b) images « triboscopiques » des traces d'usures en fonction du nombre de cycles et (c) essais en amplitude variable.

2.3.2 Propriétés opto-électriques

La dispersion de particules métalliques de taille nanométrique dans une matrice diélectrique peut conduire à des matériaux aux propriétés singulières. L'étude des propriétés à la fois optiques et électriques des films ta-C dopés/alliés va mettre en avant les particularités liées à la présence d'hétéroatomes mais aussi liées à leur morphologie. Ces deux propriétés ont été réalisées au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Université Jules Verne d'Amiens, par la collaboration de Y.Gagou, A. Zeinert et M. Benlahsen.

Propriétés optiques :

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de la présence d'agrégats dans la matrice de carbone. L'intérêt de la spectroscopie d'absorption UV-VIS (ultra-violet - visible) repose sur le fait que les différences d'énergie correspondent, dans la région étudiée, à celle des états électroniques des atomes et molécules.

Les mesures, présentées ici, ont aussi été menées dans une optique de renseignements complémentaires sur les propriétés physiques de ces nouveaux matériaux.

Nous avons donc dans un premier temps mené une étude des caractéristiques optiques en fonction du type de dopant et de leur concentration atomique.

Parmi les techniques de surface, la spectrophotométrie en réflexion permet de détecter des signaux provenant de fractions de monocouches. Elles sont sensibles à tout changement structural ou chimique et ont l'avantage d'être non destructives, et ne nécessitent pas de vide autour de l'échantillon.

L'étude des propriétés optiques des couches minces de ta-C dopées ou alliées par des métaux, en particulier au bord de l'absorption optique, se révèle être un bon moyen pour caractériser ces couches. L'évolution du gap optique permettra d'avoir une idée qualitative sur l'évolution de la structure des films avec la concentration atomique en métal incorporé.

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre, à doubles faisceaux, *Varian de type Cary*. Il repose sur le principe suivant : une onde, dont la longueur d'onde varie entre le proche UV et le proche IR (i.e. 300 et 3300 nm), traverse le système substrat + couche. On mesure alors l'intensité de l'onde transmise afin d'obtenir la courbe de la transmission en fonction de la longueur d'onde. Le schéma du principe de mesure est détaillé en annexe. La résolution sur la longueur d'onde est comprise entre 1 nm dans le visible et 3 nm dans l'IR. L'absorption de la

lumière par les échantillons va induire des transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction, ce qui permettra de déterminer le gap optique.

Définition du gap E_{04} :

D'une manière générale, les états électroniques dans un semi-conducteur amorphe sont classés en deux catégories : les états étendus et les états localisés. Les états étendus se situent à l'intérieur des bandes dans des régions de forte densité d'états (bande de conduction et de valence). La séparation en énergie entre les seuils de mobilité est : $E_{\mu} = E_c - E_v$. Les états localisés sont généralement des états induits dans le gap par le désordre et les défauts structuraux. La définition du gap optique E_g revient donc à placer la séparation entre les états étendus et les états localisés, du point de vue optique.

Dans un amorphe la présence des défauts et l'absence de symétrie font qu'il n'existe pas véritablement de bande interdite. Cela dit entre bande de valence et bande de conduction, les états accessibles sont en beaucoup plus faible proportion. On peut alors définir arbitrairement le gap E_{04} comme étant la différence d'énergie entre bande de valence et bande de conduction lorsque le coefficient d'absorption α est égal à 10^4 cm^{-1} . Nous rappelons que $\alpha(\omega) = 4\pi k / \lambda$ où k est le coefficient d'extinction et λ la longueur d'onde.

L'indice d'un matériau s'écrit sous la forme complexe :

$$n^* = n + ik \quad \text{où } n \text{ est la partie réelle de l'indice et représente l'indice de réfraction,}$$

$$\text{le coefficient d'extinction } k \text{ représente la partie imaginaire de } n^*.$$

A partir des indices n_i et de l'épaisseur d de la couche mince, nous pouvons déterminer par une méthode numérique (logiciel « Film Wizard », société Filmtek) le gap optique E_{04} en utilisant la courbe de réflexion.

Des mesures optiques, on aura alors accès :

- à l'indice de réfraction du film n_{film} et de la matrice de carbone n_{carbone}
- au gap optique E_{04}
- à l'épaisseur. En réalité, on se sert de l'épaisseur du film mesurée par profilométrie sur l'appareil « Dektak », pour fixer l'épaisseur de la couche avant dépouillement du spectre optique, de manière à réduire le nombre d'inconnues et de minimiser les incertitudes sur la détermination des grandeurs optiques.

L'évolution du gap E_{04} nous donne une idée qualitative de l'évolution de la structure du film. En effet la diminution du gap peut révéler différents phénomènes : une multiplication

des clusters, un rapprochement des clusters (par exemple, certaines parties du film se transforment en sites graphitiques, sites correspondant à l'état stable du carbone dans les CNTP).

Propriétés électriques :

En ce qui concerne les propriétés électriques, le carbone dopé ou les composites métal-carbone sont particulièrement intéressants pour le contrôle des contraintes résiduelles dans les applications MEMs (Micro-Systèmes Electro-Mécaniques) pour l'opto-électronique du futur [8]. Des mesures de conductivité en courant continu ont été effectuées en température à un dopage précis en nickel et en tantale afin de mettre en évidence et d'élucider les différents régimes de transport électriques (en particulier les processus thermiquement activés) mais aussi l'observation directe de changements de la microstructure dus aux recuits ou au refroidissement subis par la couche.

La méthode utilisée est une méthode dite « 4 pointes ». Le dispositif expérimental, simple à mettre en œuvre, utilise la méthode de Van der Pauw [20]. Cette méthode consiste à mesurer la résistance de surface dont les limites sont définies par les 4 contacts métalliques (ici, des électrodes de platine déposées par évaporation dans un plasma d'argon). On mesure la résistance R_a à partir de la mesure de la tension et du courant sur les paires de plots opposés respectifs. On procède de la même manière dans le sens croisé pour mesurer la résistance R_b .

Le schéma suivant (Fig. 2-11) illustre le montage :

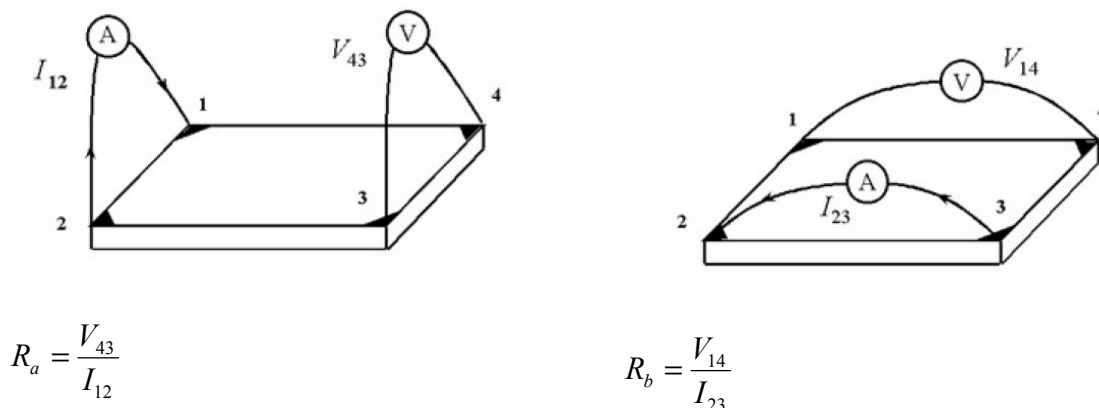


Figure 2-11 : Schéma illustrant la méthode de mesure type Van Der Pauw

La résistance de surface R_s est ensuite calculée numériquement en résolvant l'équation suivante, dite de Van Der Pauw :

$$\exp\left(-\pi \frac{R_a}{R_s}\right) + \exp\left(-\pi \frac{R_b}{R_s}\right) = 1$$

Cette équation est le théorème dit de Van Der Pauw [20] confirmé expérimentalement : la résistance de surface peut se calculer à partir de la résolution de cette équation.

La résistivité de la couche est ensuite déduite à partir de la relation : $\rho_s = R_s \times \alpha$; où α est un facteur géométrique prenant en compte la distance entre les plots et l'épaisseur de la couche.

Les mesures ont été effectuées dans un petit four de référence LINKAM TP93 de très faible gradient avec une précision de lecture de 0,01 K et muni d'un système de refroidissement par pompage de l'azote liquide (assuré par un « Cooling Pump »). Ce four peut donc fonctionner à basse température jusqu'à l'azote liquide (77 K), ainsi qu'à haute température, jusqu'à 1073 K.

Les contacts sont reliés par câbles blindés à deux appareils de mesure : le Multimètre Keithley 6517 Electrometer/High Resistance Meter, de grande précision de l'ordre du microvolt, et au générateur de courant Keithley 220 Programmable Current Source, générant des courants constants allant de 1 μ A jusqu'à 100 mA. L'ensemble du dispositif est piloté par un micro-ordinateur.

Avant chaque mesure, des caractéristiques $I = f(V)$ ont été effectuées afin de déduire une zone de linéarité permettant de choisir le courant à appliquer à l'échantillon. Celui-ci doit être choisi dans cette zone de linéarité, qui correspond à la loi d'OHM.

Le protocole de mesure consiste à imposer ce courant fixe à travers l'échantillon et à mesurer la tension de sortie aux bornes de celui-ci. On pourra alors déduire, que toute évolution de la tension proviendra de la variation de la résistance R_s avec l'évolution de la température. Pour chaque échantillon, nous représenterons, dans ce qui suit, les courbes des variations de la résistivité de surface en fonction de la température, et dans la plage de température allant de 70 à 373 K.

Glossaire

| | |
|-------|--|
| XPS | X-Ray Photoelectron Spectroscopy |
| FTIR | Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy |
| RBS | Rutherford Backscattering Spectroscopy |
| NRA | Nuclear Reaction Spectroscopy |
| ERDA | Elastic Recoil Detection Analysis |
| TEM | Transmission Electron Microscopy (HRTEM : High Resolution TEM) |
| EELS | Electron Energy Loss Spectroscopy |
| EFTEM | Energy Filtred Transmission Electron Microscopy |
| XANES | X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |

Références Bibliographiques

- [1] R. Le Harzic, "Etude des procédés laser femtoseconde pour le micro-usinage à effets thermiques limités", Thèse Université Jean Monnet de Saint-Etienne (2003) 229 pages.
- [2] P. Laporte and F. Salin, "Systèmes femtosecondes" SAINT-ETIENNE : Collection Intégration, Publications de l'Université de Saint-Etienne (2001) 420 pages ISBN 2-86272- 210-3.
- [3] Q. Wei, A.K. Sharma, J. Sankar and J. Narayan, "Mechanical properties of diamond-like carbon composite thin films prepared by pulsed laser deposition" Composites Part B: Engineering 30 (7) (1999) 675-684.
- [4] M. Landry, "Implanter un obturateur électronique de faisceau contrôlable par LabVIEW pour couper le faisceau d'un laser femtoseconde." stage réalisé en 2002 à l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne ,
- [5] C. Germain, "Etude du panache créé lors de l'interaction entre le faisceau d'un laser U.V. et une cible de carbone. Application à la réalisation de couches minces" Thèse, Université de Limoges (1993) 237 pages.
- [6] A.S. Loir, "Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables" Thèse Université Jean Monnet de Saint-Etienne (2004) 191 pages.
- [7] B. Angleraud, F. Garrelie, F. Tetard and A. Catherinot, "study of particules ejected after pulsed laser ablation of a graphite target" Appl. Surf. Sci. 138-139 (1999) p 507-511.
- [8] J.C. Orlianges, "Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur dopé ; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants MEMS RF", Université de Limoges,
- [9] A. Gabriel, P. Custafson and I. Ansara, Calphad 11 (203) (1987).
- [10] P.T. Moseley and C.J. Seabrook, Acta Crystallogr. B29 (1170) (1973).
- [11] E. Rudy, "AFML-TR-65-2, Part V : "Compendium of Phase Diagram Data"" A.F. MATERIALS LAB.; WRIGHT-PATTERSON AFB (1969) p. 175.
- [12] C. Donnet, "Caractérisation des DLC : Complémentarité des analyses", Ecole thématique CNRS "carbone amorphe et nanostructurés, (2004), Château de Goutelas (Marcoux)
- [13] Rivière, "Handbook of Surface and Interface Analysis" Dekker (1998).

- [14] R. Haerle, E. Riedo, A. Pasquarello and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 65 (45501) (2001).
- [15] G. Speranza and N. Laidani, "Measurement of the relative abundance of sp² and sp³ hybridised atoms in carbon-based materials by XPS: a critical approach. Part II" *Diamond and Related Materials* 13 (3) (2004) 451-458.
- [16] S.R. Salis, D.J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage and D. Rodway, *Diamond and Rel. Mater.* 5 (1996) 589.
- [17] A.C. Ferrari, A. Libassi, B.K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L.M. Brown, S.E. Rodil, B. Kleinsorge and J. Robertson, *Phys. Rev. B* 62 (11089) (2000).
- [18] R.A. Roy, R. Messier and S. Krishnaswamy, "Preparation and properties of RF-sputtered polymer-metal thin films" *Thin Solid Films* 109 (27) (1983).
- [19] M. Sikkens, "Properties of spectrally selective Ni-C films produced by reactive sputtering" *Solar Energy Materials* 6 (403) (1982).
- [20] L.J. Van Der Pauw, "A method of Measuring Specific Resistivity and Hall effect Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape" *Philips Tech. Rev.* 20 (1958) 220-224.

Chapitre 3 : Caractérisations analytiques et nanostructurales des ta-C dopés et alliés

Dans ce chapitre, l'exploration des couches minces de ta-C dopées et alliées par du nickel ou du tantale pour différents teneurs en métal est entreprise. Les analyses des couches minces présentées suivent un cheminement particulier où chaque analyse présentée fait appel à une autre pour corrélérer et comprendre les résultats d'étude de ces couches. Un protocole analytique a donc été mis en place pour l'étude au niveau morpho-structural de celles-ci. Nous présentons ici, les analyses élémentaires quantitatives (RBS) et qualitatives (XPS), structurales (GIXRD, TEM, Raman, FTIR) et morphologiques (SEM/FEG, AFM) issues de ces films afin de corrélérer la nanostructure de ces nouveaux matériaux au procédé d'élaboration qu'est la PLD en régime femtoseconde. La justification des techniques analytiques sélectionnées a été argumentée dans le chapitre 2.

3.1 Composition élémentaire des couches (RBS)

Les analyses RBS ont été réalisées par M. Guégan de la Société Arcane au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan (CENBG). L'étude porte sur des couches de ta-C dopées respectivement au nickel (2%, 5% et 15% at. en Ni) et au tantale (2%, 5% et 15% at. en Ta) obtenues à partir de l'ablation laser d'une cible de carbone graphite et d'une cible métallique (nickel ou tantale selon le dopant souhaité) et sur une couche ta-C, obtenue par ablation laser d'une cible de carbone graphite. Les valeurs en épaisseurs des films étudiés, mesurées au profilomètre (« Dektak III »), sont données dans le tableau 3-1.

| Films : | ta-C | C :Ni | | | C :Ta | | |
|------------------|------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|
| | | 2% at. | 5% at. | 15% at. | 2% at. | 5% at. | 15% at. |
| Epaisseur (nm) : | 140 | 760 | 675 | 890 | 1040 | 1280 | 1250 |

Tableau 3-1: Epaisseurs (en nm) déterminées par profilométrie, des échantillons ta-C et C :Me.

L'objectif de cette étape est de doser l'élément dopant relativement au constituant principal qu'est le carbone afin de vérifier la validité de notre étalonnage du dopage décrit dans le

chapitre 2. D'autres informations quantitatives sur l'épaisseur et la densité volumique ont également pu être déduites de ces analyses. Le faisceau analytique utilisé ici est constitué par un faisceau d'ions He^+ d'énergie égale à 2.3 MeV délivrés par l'accélérateur électrostatique de type Van De Graaff du CENBG. L'intensité du faisceau d'ions est de l'ordre de la dizaine de nA pour un spot d'analyse de diamètre 2 mm. Les particules incidentes rétro-diffusées par les noyaux des atomes cibles sont détectées suivant un angle de rétrodiffusion de 160° par rapport à la direction initiale. Cet angle permet de maximiser le rendement de rétrodiffusion, donc la sensibilité de détection. Les spectres caractéristiques de nos échantillons modèles sont présentés sur la figure 3-1.

La forme des spectres RBS dépend de la composition et de la répartition des éléments constituant la cible, qui forment des paliers dans le cas de matériaux massifs et des pics pour les dépôts très minces. Sur ces spectres sont portés :

- en abscisse la perte d'énergie E des particules détectées après rétrodiffusion, grandeur qui inclut à la fois l'information « masse de l'atome diffuseur » et « profondeur de rétrodiffusion pour un élément donné »,
- en ordonnée le nombre de ces particules vues par le détecteur, nombre représentatif de la concentration de l'élément détecté à une profondeur donnée.

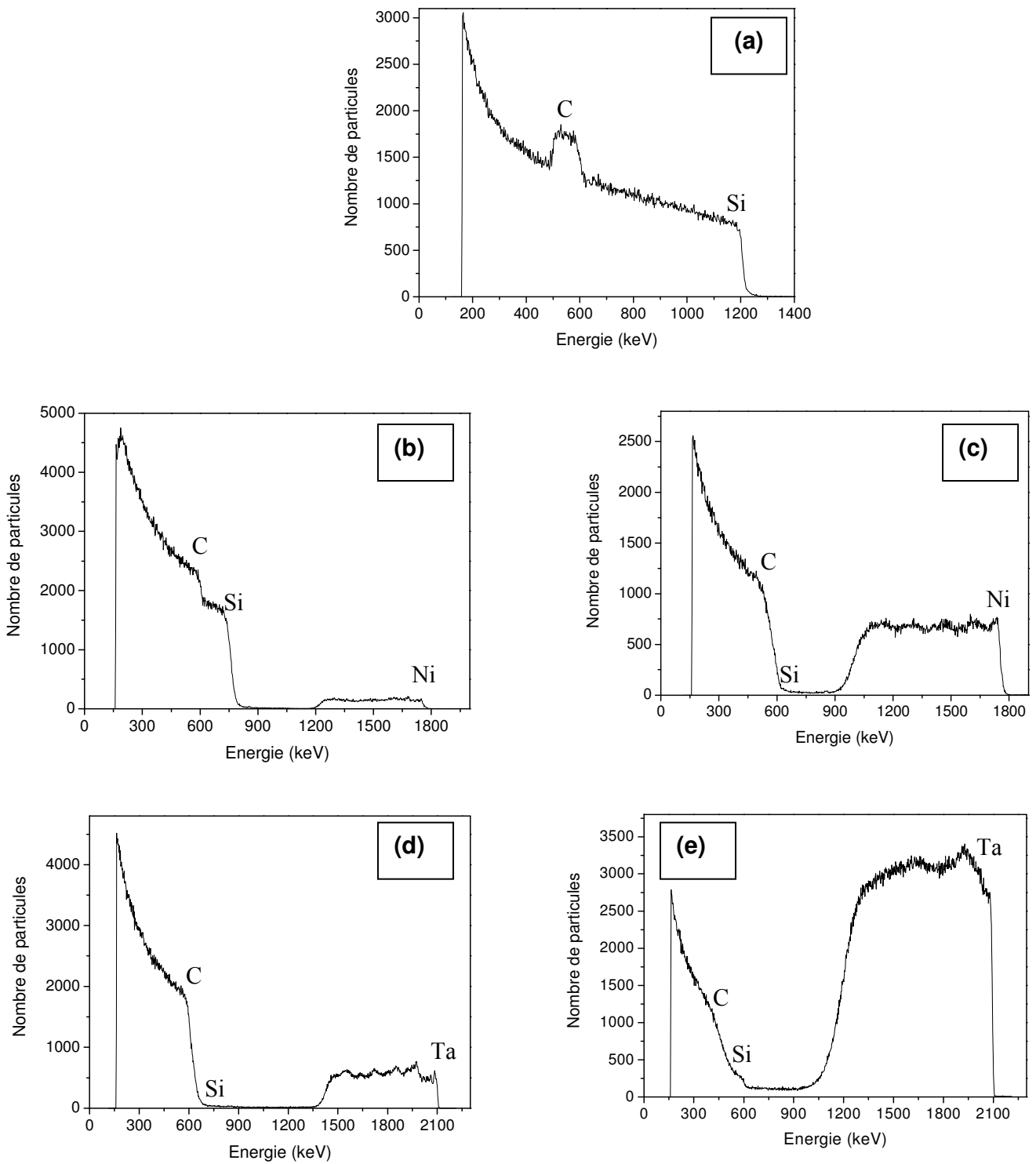


Figure 3-1 : Spectre RBS expérimental des échantillons :

- (a) ta-C,
- (b) C :Ni 2% at. , (c) C :Ni 15% at.
- (d) C :Ta 2% at. , (e) C :Ta 15% at.

L'épaisseur de chacune des couches est donné dans le tableau 3-1

L'énergie du faisceau incident a été choisie de telle façon que l'on puisse visualiser la totalité de la réponse d'un des constituants du dépôt sur chaque échantillon :

- Sur la couche de carbone non dopée, la réponse de cet élément se superpose à celle du silicium du substrat, dans la mesure où celui-ci a une masse atomique supérieure à celle du carbone de la couche. L'épaisseur du film ta-C (d'épaisseur mesurée 140 nm), est liée à la largeur du signal de carbone. Le recul du signal du substrat vers les basses énergies, par rapport à ce même signal relatif au substrat sans dépôt, constitue indirectement une information sur la présence d'une couche superficielle.
- Sur les couches dopées nickel ou tantale plus épaisses que la couche de carbone pure (Cf. tableau 3-1), le front de descente du signal carbone se situe à trop basse énergie et n'est pas visible sur le spectre. Il est donc impossible d'évaluer l'énergie des ions qui rétrodiffusent sur les dernières couches de carbone à l'interface avec le silicium. L'information sur l'épaisseur du dépôt est alors uniquement apportée par l'interprétation de la réponse de l'élément dopant.

✂ Le rapport Ni/C ou Ta/C est obtenu à partir de la hauteur du signal de l'élément dopant, en tenant compte de la charge mesurée et de l'angle solide expérimental et en supposant que seuls ces deux constituants sont présents dans le dépôt.

✂ A l'aide de cette composition, nous déterminons alors la quantité de matière présente dans la zone analysée à partir du spectre (exprimée en nombre d'atomes par cm^2) grâce à la largeur du signal de l'élément lourd.

✂ Enfin l'information sur la répartition en profondeur de ce dernier est directement obtenue par la visualisation du plateau de son signal : un plateau régulier traduit une concentration à peu près constante en fonction de la profondeur (en toute rigueur, sur des épaisseurs importantes, une concentration constante d'un élément donné en fonction de la profondeur conduit à un signal dont l'intensité évolue en $1/E^2$ pour des énergies décroissantes : plus E est faible, plus le rendement de rétrodiffusion élastique augmente. Ce phénomène, bien observable sur le signal du silicium massif, n'est pas significatif pour les éléments constituant la couche en raison de son épaisseur faible).

Nous avons synthétisé les différents résultats dans le tableau 3-2, dans lequel les épaisseurs sont exprimées en nombre total d'atomes par unité de surface en cm^2 (10^{15} at./ cm^2), et les

concentrations moyennes en % atomique. Les incertitudes de mesure sur les épaisseurs sont de l'ordre de quelques pourcents en valeur relative.

| | Epaisseur (10^{15} at./cm ²) | %at. Ni | %at. Ta |
|---------------|---|---------|---------|
| ta-C | 2 180 | 0 | 0 |
| C :Ni 2% at. | 9 350 | 1 à 2 | - |
| C :Ni 5% at. | 7 650 | 4 | - |
| C :Ni 15% at. | 11 000 | 15 | - |
| C :Ta 2% at. | 11 400 | - | 1 |
| C :Ta 5% at. | 12 400 | - | 3 |
| C :Ta 15% at. | 13 500 | - | 10 |

Tableau 3-2 : Epaisseurs des échantillons modèles, issues des analyses RBS et exprimées en 10^{15} at./cm².

Ces concentrations sont des valeurs moyennes représentatives de la totalité du dépôt, mais l'observation de la forme des signaux des métaux montre que cette concentration n'est pas rigoureusement constante dans le volume et suit des fluctuations que l'on peut directement observer sur le plateau des signaux. Ces fluctuations peuvent être dues au fait que le faisceau d'ions sonde à la fois dans les couches minces, des zones contenant des métaux et des zones ne contenant aucun élément métallique. Ce qui est le cas lorsque le faisceau d'analyse a un diamètre plus grand que les rugosités de surface de ces films. Dans notre cas, les couches contiennent localement des zones avec des nodules métalliques et des zones sans nodules. Ceci entraîne alors des fluctuations en fonction de la profondeur de rétrodiffusion visualisée en abscisse sur les spectres RBS. Comme nous le préciserons en détail dans le paragraphe 3.2, nos échantillons présentent en effet une rugosité à l'échelle sub-micronique non observée en l'absence de dopants métalliques. Cette rugosité de surface peut certainement expliquer les légères fluctuations des signaux RBS relatifs aux éléments métalliques, observés sur les spectres. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

A partir des informations obtenues, il est alors possible d'estimer la masse volumique $\rho_{\text{expérimentale}}$ des couches, d'après la formule reliant les épaisseurs X (en g.cm⁻²) obtenues des analyses RBS (les valeurs des épaisseurs sont synthétisés dans le tableau 3.2) et l'épaisseur L (en cm) mesurée par profilométrie (Cf. tableau 3-1). En effet :

$$X \text{ (g.cm}^{-2}\text{)} = \rho_{\text{expérimentale}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} \cdot L \text{ (cm)}$$

$$\rho_{\text{expérimentale}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} = \frac{x(\text{at.cm}^{-2}) \cdot M}{N_A \cdot L(\text{cm})}$$

où M est la masse molaire en g.mol⁻¹

N_A le nombre d'Avogadro en at.mol⁻¹

Le tableau 3-3 synthétise les valeurs de masse volumique expérimentale $\rho_{\text{expérimentale}}$ et théorique $(1-x)\rho_C + x\rho_{Me}$ (x représente la quantité atomique de dopant) pour les compositions relatives à nos couches. Les valeurs utilisées pour le calcul théorique sont : $\rho_C = 3,1 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Ni} = 8,9 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{Ta} = 16,6 \text{ g/cm}^3$. ρ_C est la valeur choisie à partir des résultats RBS, alors que ρ_{Ni} et ρ_{Ta} sont les valeurs respectives du nickel et du tantale métalliques prises dans la littérature. Cette hypothèse d'additivité des masses volumiques pondérées se justifie a priori, dans la mesure où nous réalisons un dépôt séquentiel avec des apports de carbone et des apports de métal non simultanés mais alternés. Comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, ce choix, destiné à comprendre l'évolution de nos masses volumiques expérimentales, sera justifié compte tenu de la nanostructure de nos couches (nodules métalliques dispersés dans une matrice carbonée).

| Notation des couches | Masse Volumique $\rho_{\text{expérimentale}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$ | $(1-x)\rho_C + x\rho_{Me} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$ |
|----------------------|--|---|
| ta-C | 3.1 | 3.1 |
| C :Ni 2% at. | 2.6 | 3.2 |
| C :Ni 5% at. | 2.7 | 3.4 |
| C :Ni 15% at. | 3.9 | 4 |
| C :Ta 2% at. | 2.3 (0.8%) – 2.7 (2%at) | 3.2 (0.8%) – 3.4 (2%at) |
| C :Ta 5% at. | 2.7 (2.8%) – 3.3 (5%at) | 3.5 (2.8%) – 3.8 (5%at) |
| C :Ta 15% at. | 5.2 (10%) – 6.7 (15%at.) | 4.45 (10%) – 5.1 (15%) |

Tableau 3-3 : Masse volumique expérimentale $\rho_{\text{expérimentale}}$ et théorique $\rho_C + \rho_{Me}$ exprimée en g.cm⁻³ du film ta-C et des films C :Me.

Dans le cas des films dopés par du Ta, la valeur de ρ , qui dépend de la teneur en métal, a été calculée soit à partir de la teneur souhaitée lors du dépôt (chiffre « en gras »), soit à partir de la teneur quantifiée par RBS.

Pour le film de ta-C, on obtient une masse volumique de 3.1 g.cm^{-3} , valeur qui est supérieure à celle du graphite (2.3 g.cm^{-3}) et légèrement inférieure à celle du diamant (3.5

$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Ces indications montrent déjà que le film de carbone non dopé a une densité plus proche de celle du diamant. Mais cela ne constitue nullement une preuve de sa composition ni de sa structure.

De plus, les couches de ta-C dopées ont une masse volumique qui évolue suivant le pourcentage et la nature du dopant introduit. Ainsi, par incorporation de nickel, la masse volumique diminue (pour C :Ni 2% at. : $\rho_{\text{expérimentale}} = 2,6 \text{ g/cm}^3$) puis augmente à partir de 5% at. de nickel incorporé dans la matrice (pour C :Ni 15% at. : $\rho_{\text{expérimentale}} = 3,9 \text{ g/cm}^3$). Ce phénomène est mis en évidence sur la figure 3-2. Le même phénomène est observé dans le cas du tantale mais avec une valeur de masse volumique $\rho_{\text{expérimentale}}$ significativement plus proche de $\rho_{\text{C}} + \rho_{\text{Me}}$ pour une teneur en métal donné.

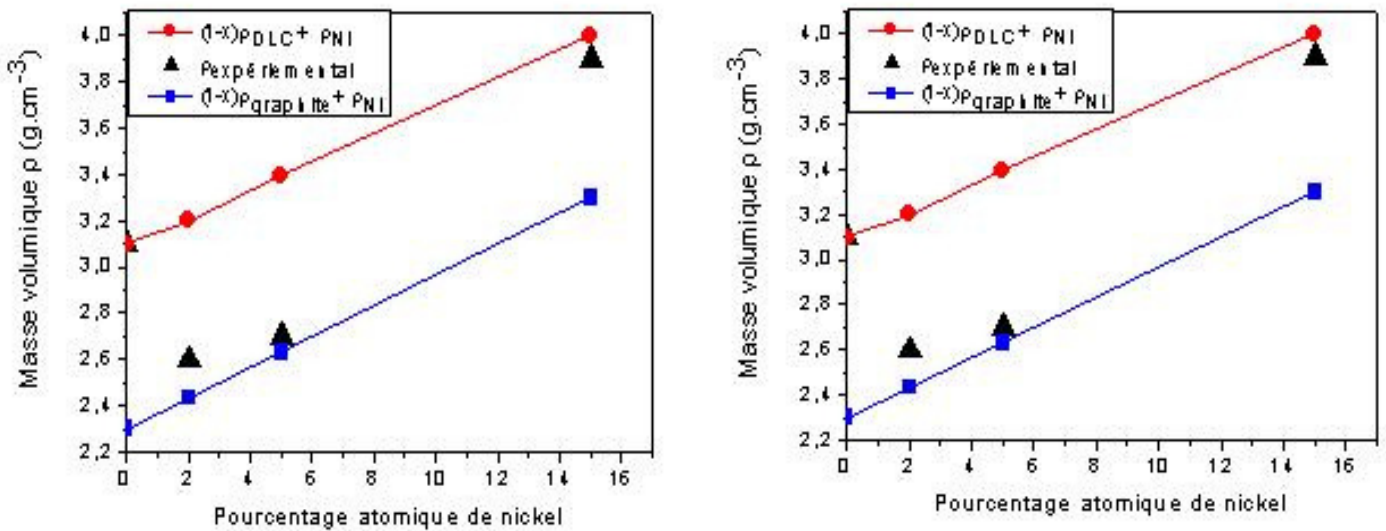


Figure 3-2 : Evolution de la masse volumique expérimentale $\rho_{\text{expérimentale}}$ et théorique $\rho_{\text{C}} + \rho_{\text{Me}}$ en fonction du pourcentage atomique de métal incorporé dans la matrice à base carbonée.

A 2% et 5% de métal, $\rho_{\text{expérimentale}}$ est plus faible que la somme qui prend en compte la masse volumique du métal. Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat : soit l'impact des particules métalliques issues du plasma « graphitise » effectivement le carbone déjà déposé lors du dépôt séquentiel, ce qui diminuerait sa masse volumique convergeant alors vers la valeur théorique du graphite, soit la porosité de la couche augmente significativement. Au-delà de 5% atomique, la masse volumique augmente, se rapprochant de la valeur $\rho_{\text{C}} + \rho_{\text{Me}}$ dans le cas du nickel, en la dépassant dans le cas du tantale. Soit la graphitisation cesse (ce qui

est peu probable compte tenu d'un apport plus important de particules métalliques susceptible de perturber le carbone déjà déposé), soit la porosité diminue. C'est probablement cette dernière hypothèse qui est la plus probable, compte tenu de la nanostructure des couches identifiée par les analyses présentées à la suite.

3.2 Morphologie de surface

3.2.1 Synthèse des observations par microscopie électronique à balayage :

La morphologie des couches minces a été observée par microscopie électronique à balayage équipé d'un canon à effet de champs (JEOL 6500F du centre de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne), afin d'atteindre une résolution sub-micronique. Les clichés obtenus ont été imagés par un système d'analyse d'image ANALYSIS 833 (Logiciel du centre SMS de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne). Ce logiciel permet la binarisation des images, le seuillage et la détection des particules afin d'évaluer le nombre de particules en fonction de leur taille (tracé sous forme d'histogramme) et de remonter ainsi à la taille moyenne des particules présentes dans chacun des films.

Une première observation des films issus de trois dépôts monoélémentaires (C, Ni, Ta) a d'abord été effectuée en fonction de la fluence laser. Sur la figure 3-3, sont représentées les images d'un film de carbone (ta-C) d'épaisseur 100 nm, d'un film de nickel d'épaisseur 100 nm ainsi que de tantale d'épaisseur 300 nm, tous déposés par ablation laser femtoseconde à une fluence moyenne de $2.6\text{J}/\text{cm}^2$.

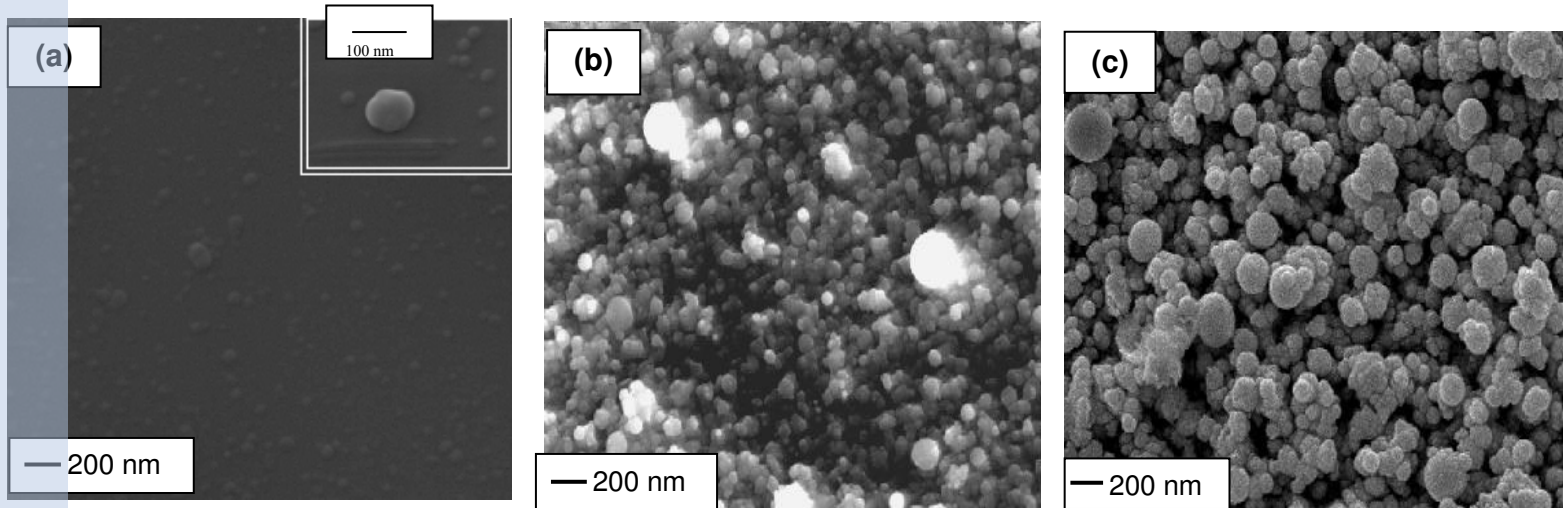


Figure 3-3 : Images de films (a) ta-C, (b) nickel et (c) tantale élaborés à une fluence moyenne de $2,6 \text{ J/cm}^2$, obtenues par microscopie électronique à balayage à émission de champ.

L'observation par microscopie électronique à balayage de ces couches a permis de montrer que l'ablation de cibles métalliques, par laser femtoseconde, produit des films constitués de particules dont la taille varie de 10 à 150 nm approximativement. La formation de nanoagrégats ne dépend pas de la fluence puisque, comme le montre les images ci-dessous (Fig. 3-4) aussi bien à forte qu'à faible fluence, les films sont constitués de clusters de différentes tailles systématiquement dans une gamme sub-micronique. Cependant, l'augmentation de la fluence laser va modifier la taille de ces nanoagrégats :

- pour une faible fluence ($1,7 \text{ J/cm}^2$), les particules ont des tailles comprises entre 15 nm et 160 nm environ avec une taille moyenne de $60 \text{ nm} \pm 45 \text{ nm}$.
- pour une forte fluence ($3,7 \text{ J/cm}^2$), les particules ont des tailles comprises entre 15 nm et 130 nm environ avec une taille moyenne de $42 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$.

Nous observons donc une distribution en taille des particules plus fine lorsque la fluence augmente. Une explication de ce phénomène pourrait être que l'augmentation de la fluence laser, qui correspond à une diminution de la surface d'impact laser (Cf. Chapitre 2 : Fig.2.5), induit des modifications de la densité de plasma.

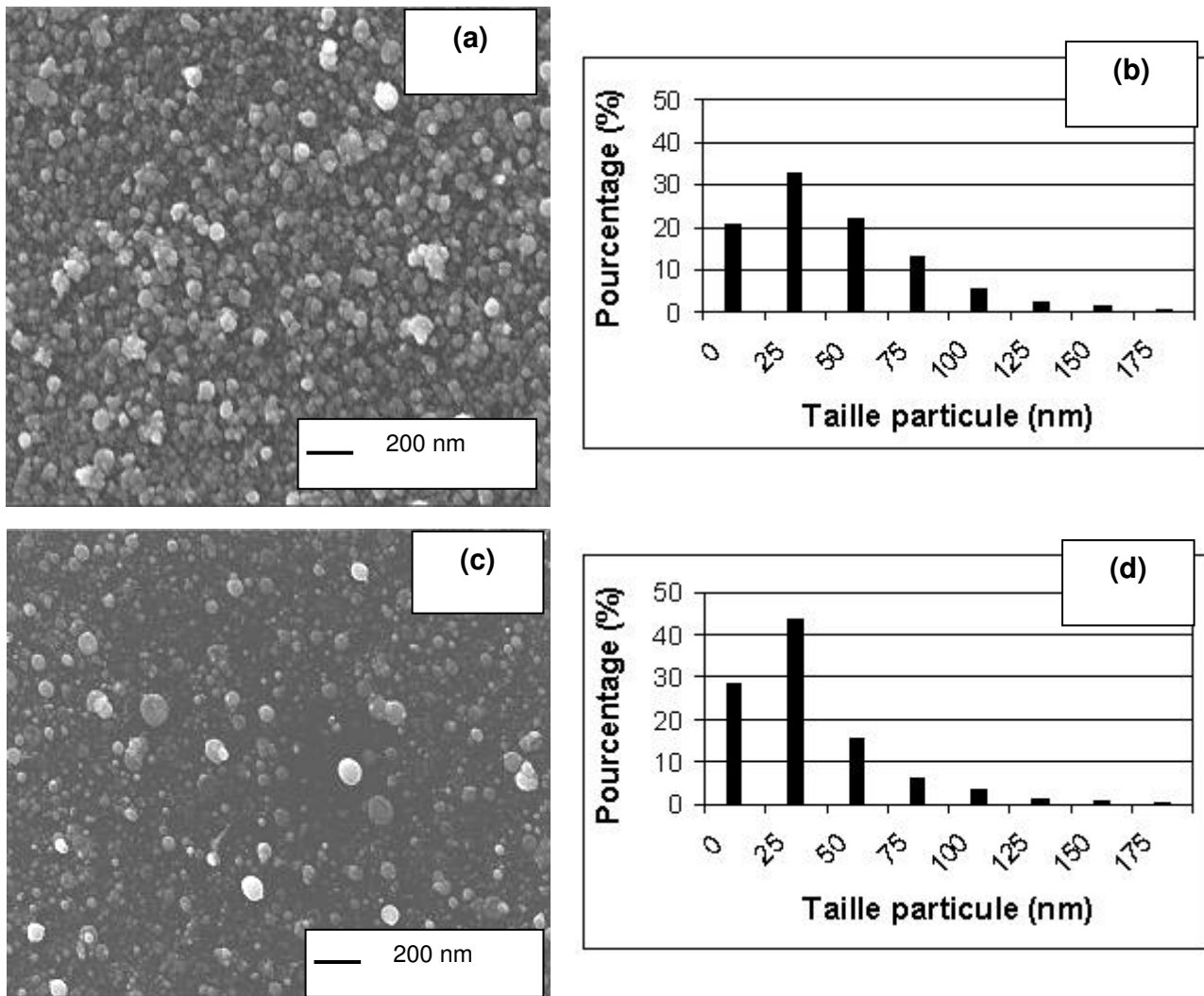


Figure 3.4 : Image des films de nickel et leur histogramme associé qui représente le pourcentage de particules en fonction de leur taille (a)-(b) à faible fluence ($1,5 \text{ J/cm}^2$) et (c)-(d) à forte fluence ($3,7 \text{ J/cm}^2$)

Les travaux de recherche réalisés précédemment au LTSI [1] avaient montré que le paramètre de la fluence laser avait peu d'effets sur les propriétés et la nature des couches minces de ta-C pures dans la gamme de fluence laser de 1 à 5 J/cm^2 . En supposant, que la fluence laser aura aussi peu d'effet sur les couches minces de carbone dopées/alliées, nous avons décidé de fixer une valeur de fluence pour approfondir le couplage des analyses sur les couches de ta-C dopées/alliées. De plus, compte-tenu que ces travaux sont les premiers concernant le dopage des couches ta-C pures par ablation laser en mode femtoseconde (Cf. chapitre 1), il est nécessaire de comprendre en profondeur la nanostructure et la composition de ces nouveaux matériaux pour un protocole d'élaboration fixé. L'ajustement de la fluence sera une étude qui pourra alors se faire dans l'avenir afin de comparer ou d'améliorer des matériaux issus de la fluence moyenne.

Les couches de ta-C dopées élaborées suivant le protocole décrit au chapitre 2 et d'épaisseur 100 nm, ont été observées par SEM/FEG (Fig. 3.5 et 3.6) et analysées par un logiciel d'analyse d'images (« Soft Imaging System SIS ») afin de comparer l'effet du dopant ainsi que de la concentration en dopant sur les films ta-C.

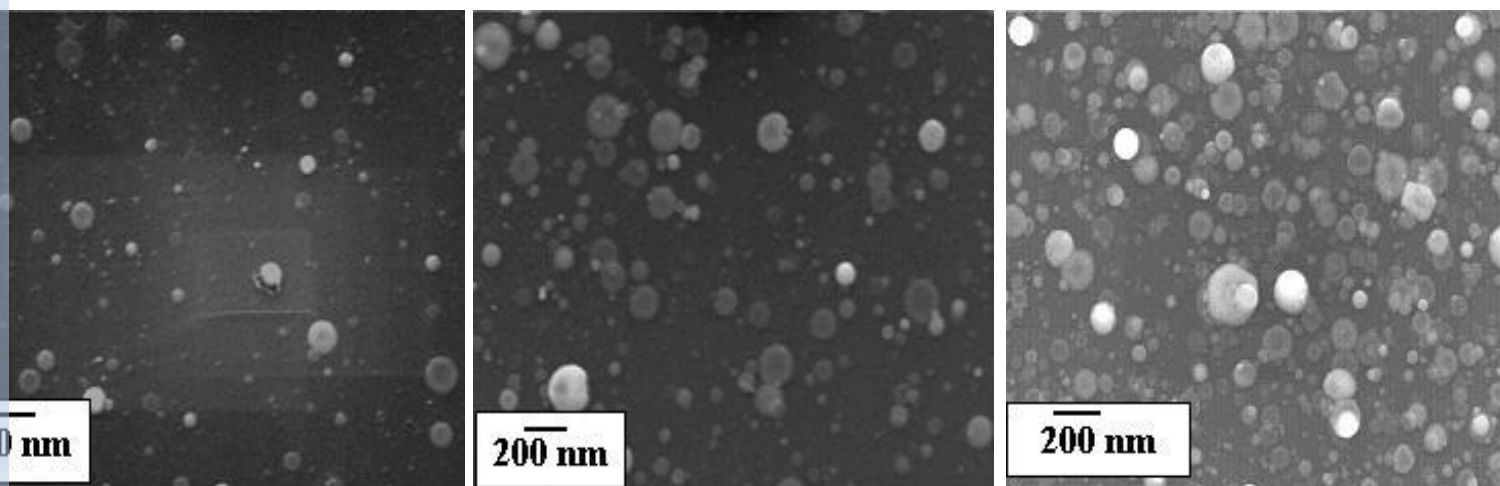


Figure 3-5 : Images SEM/FEG des films (a) C:Ni 2% at., (b) C:Ni 5% at. et (c) C:Ni 15% at.

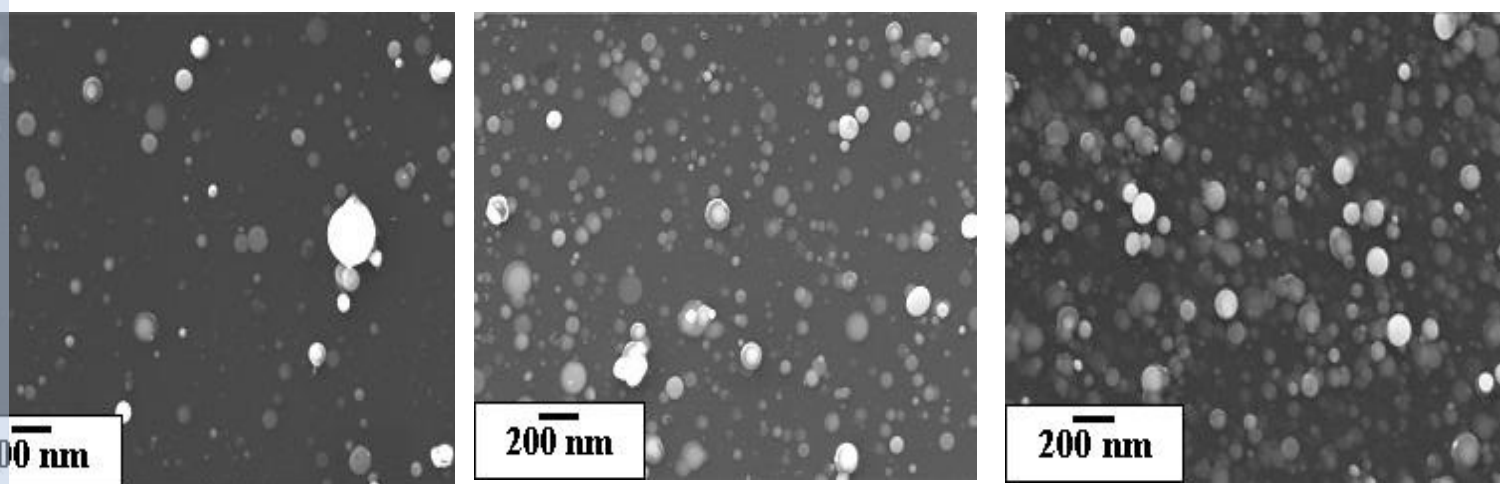


Figure 3-6 : Images SEM/FEG des films (a) C:Ta 2% at., (b) C:Ta 5% at. et (c) C:Ta 15% at.

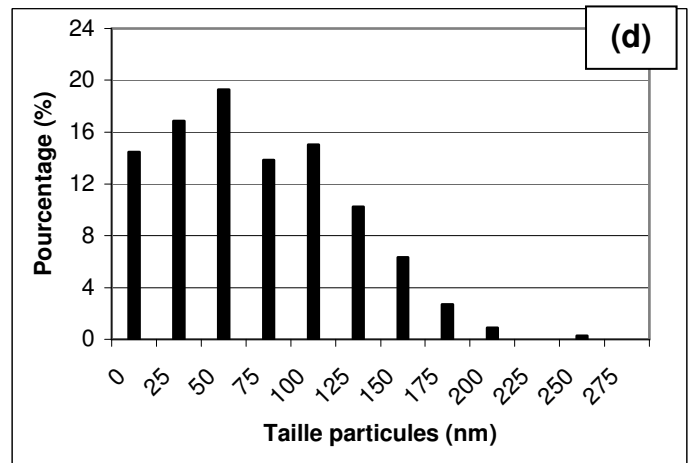
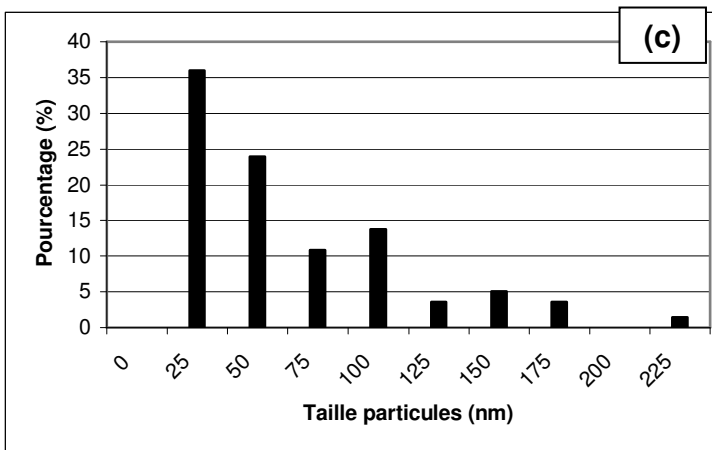
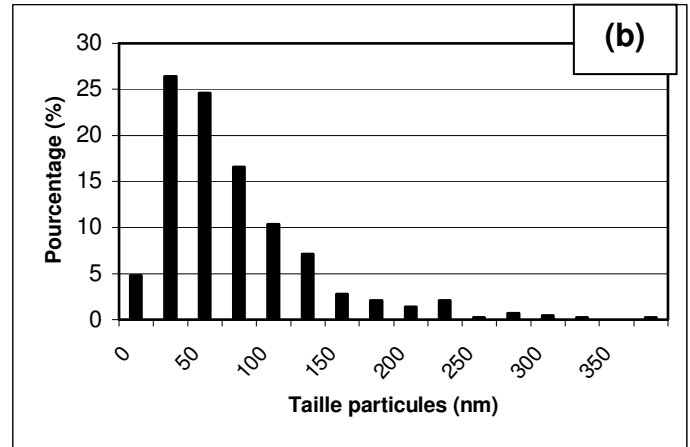
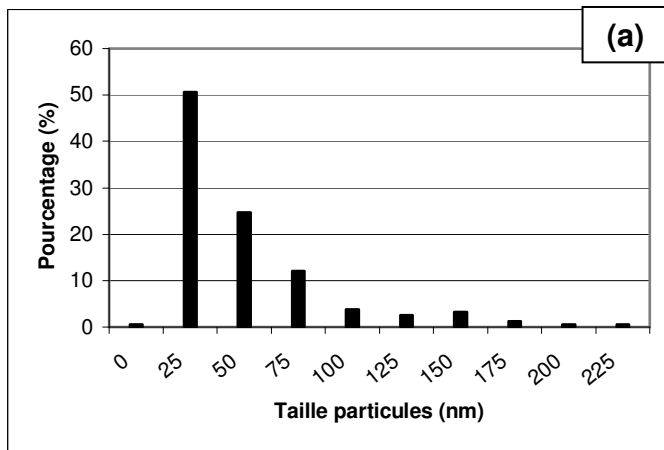


Figure 3-7 : Histogrammes des distributions en taille des particules exprimées en pourcentage pour les films de carbone dopés au nickel à (a) 2% at. et (b) 5% at. et les films de carbone dopés au tantale (c) à 2% at. et (d) 15% at.

D'après les graphes ci-dessus (Fig. 3-7), on constate que l'augmentation de la concentration atomique des dopants métalliques modifie la distribution en taille des grains : plus la teneur en métal sera faible plus cette distribution sera fine. A 2% at. de nickel, la taille moyenne passe de $62 \text{ nm} \pm 32 \text{ nm}$ à une taille moyenne de $68 \text{ nm} \pm 34 \text{ nm}$ pour des teneurs respectives de 2% at. Ni et 15% at. Ni. Dans le cas du dopage par du tantale, la taille moyenne des particules varie de $75 \text{ nm} \pm 42 \text{ nm}$ pour 2% at. à $82 \pm 41 \text{ nm}$ pour 15% at. de Ta dans le film. Plus la teneur en métal augmente, plus on observe une légère croissance de la taille moyenne des nodules. Cette évolution peut s'expliquer par une légère coalescence des nodules entre eux, aux plus fortes teneurs métalliques. La taille et le nombre de particules

présentes dans les couches diffèrent aussi selon le type de métal incorporé. Dans le cas d'un dopage au nickel, les grains sont plus petits et présentent une distribution en taille plus fine que dans le cas d'un dopage au tantale. Une explication plus approfondie de cette observation nécessiterait sans aucun doute une étude de la distribution des espèces dans le panache plasma des métaux ablatés.

3.2.2 Analyse par microscopie à force atomique (AFM) :

L'étude des rugosités de surface de ces films a été affinée par microscopie à force atomique (AFM) en « tapping mode », au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de Paris VI, en collaboration avec A. Pailleret et C. Deslouis. La caractérisation de la topographie des surfaces est menée afin de tester la qualité des dépôts et de corréler les mesures de rugosité avec les mesures de réflectivité.

Les images AFM de topographie, déflexion et friction ont été réalisées en mode contact à l'air (PicoSPM, Molecular Imaging) en utilisant des pointes pyramidales en nitrure de silicium portés par des cantilevers (constante de raideur = 0.38 N/m) également en nitrure de silicium et recouverts d'or. La vitesse de balayage est de 8000 nm/s.

La figure 3-8 montre les images AFM en trois dimensions des films de ta-C dopés/alliés d'épaisseurs 300 nm, et leur profil de rugosité associé. Les analyses ont été réalisées sur des surfaces au plus égal à $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$.

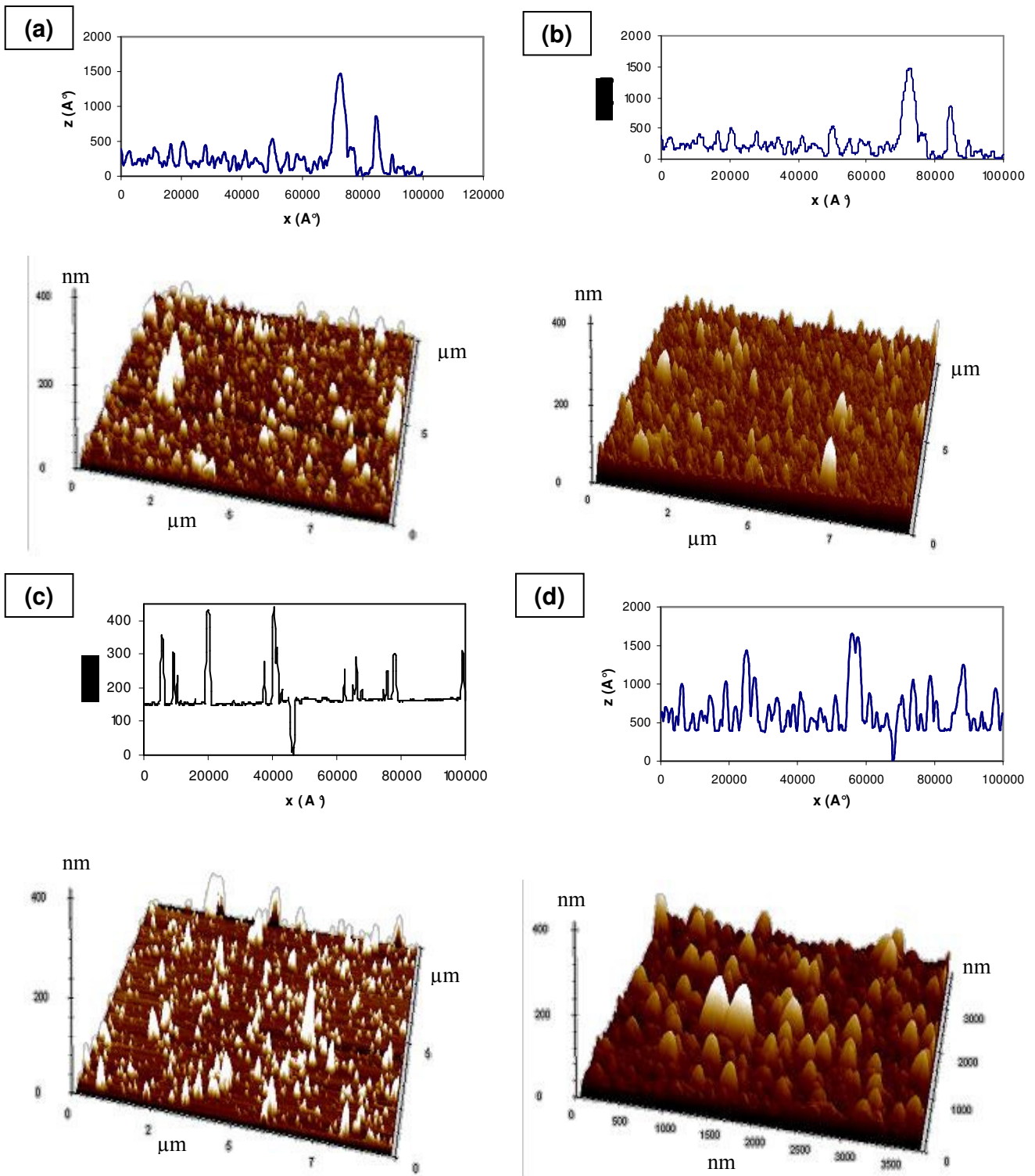


Figure 3-8 : Profils de rugosité et images 3D obtenues, par microscopie à force atomique (AFM) en « tapping mode », de films (a) a-C:Ni 2% at., (b) a-C:Ni 15% at., (c) a-C:Ta 2% at. et (d) a-C:Ta 15% at.

La rugosité de surface peut être quantitativement identifiée par la racine carrée moyenne de rugosité R_{rms} (root-mean-squared roughness) donnée par l'écart type des résultats issus de l'AFM :

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}}$$

Où z_n représente la taille de la particule n , \bar{z} est égal à la moyenne des tailles z_n et N le nombre totale de particules mesuré par AFM.

Les films dopés présentent une rugosité RMS plus élevée que celle du film non dopé a-C (RMS \approx 2 nm pour une épaisseur de 300 nm). Pour les films dopés par 15% at. de métal, la rugosité est plus importante dans le cas du Ta (RMS \approx 50 nm) que dans celui du Ni (RMS \approx 32 nm). Ces résultats sont cohérents avec les observations de la microscopie électronique présentées précédemment.

La teneur en dopant n'influe pas sur la rugosité lorsque le nickel est incorporé. Par contre, lorsque l'on incorpore du tantale, la rugosité augmente avec la teneur en métal. Ce qui peut vraisemblablement être due à une taille moyenne de nodules plus importante avec ce dernier élément.

Pour les films dopés au tantale, on peut observer, sur le profil de rugosité, la présence de creux dont la hauteur correspond à la hauteur des rugosités maximales. Une hypothèse sur ces creux serait la marque laissée par une particule qui se serait décollée.

Les analyses par microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique montrent la morphologie et l'état de surface subi par le film ta-C lors de l'incorporation en élément métallique.

Nous avons donc entrepris d'étudier les propriétés de surface, notamment par des mesures de mouillage avec analyse de l'interface entre les films solides et un liquide déposé sur chacun d'eux.

3.2.3 Etude de mouillabilité

Le principe et le protocole de détermination des paramètres de mouillabilité sont décrits en annexe. Le goniomètre utilisé est le modèle CAM-PLUS MICRO de la société TANTEC INC. Il permet la mesure d'angle de contact, à température ambiante, à l'interface entre le

film et une goutte de solvant déposée, afin d'estimer les énergies libre de surface (composantes polaires γ_S^p , dispersives γ_S^d , et totale γ_S) suivant l'équation (Eq. 3.1) de Young-Laplace et en utilisant le modèle de Owens et Wendt [2]. Il est aussi possible de discriminer la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide.

$$\cos\theta = -1 + \frac{2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}}{\gamma_L} + \frac{2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}}{\gamma_L} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Où γ_L^p , γ_L^d , et γ_L représentent respectivement les composantes polaires, dispersives et totale de l'énergie de surface du liquide.

Deux liquides de polarités différentes (eau déionisée et formamide) ont été utilisés pour la mesure d'angle de contact sur les couches ta-C, C :Ni 2% at., C :Ni 15% at. et C :Ta 15% at. d'épaisseur 300 nm chacune. Les angles de contact mesurés avec une goutte d'eau pour les films ta-C, C :Ni 2% at., C :Ni 15%at. et C :Ta 15%at. sont respectivement 75°, 105°, 110°, 107°. Les valeurs d'angles pour les films dopés/alliés (supérieures ou proches de 90°) sont comparables à des matériaux non mouillants tel que le téflon.

Les tableaux 3-4 et 3-5 ci-dessous donnent les valeurs des différentes composantes de l'énergie de surface des liquides tests et des films, composantes représentées également sous forme d'histogramme (Fig. 3-9).

| Energie de surface (mN/cm ²) Echantillons | γ_L | γ_L^d | γ_L^p |
|---|------------|--------------|--------------|
| Eau | 72,8 | 22,1 | 50,7 |
| Formamide | 58,2 | 39,5 | 18,7 |

Tableau 3-4 : Energie de surface totale γ_L , dispersive γ_L^d et polaire γ_L^p des deux liquides de test.

| Echantillons \ Energie de surface (mN/cm ²) | γ_s | γ_s^d | γ_s^p |
|---|------------|--------------|--------------|
| ta-C | 32,2 | 20,1 | 12,1 |
| C :Ni 2% at. | 12,2 | 8,8 | 3,3 |
| C :Ni 15%at. | 17,2 | 16,8 | 0,4 |
| C :Ta 15%at. | 34,1 | 34,0 | 0,1 |
| ta-C [3] | 35,9 | 23,5 | 12,4 |
| C :Al 5% at. [3] | 21,8 | 15,2 | 6,6 |
| C :Ti 5% at. [3] | 27,3 | 21,3 | 5,9 |

Tableau 3-5 : Energie de surface totale γ_s , dispersive γ_s^d et polaire γ_s^p des films ta-C, C :Ni 2% at., C :Ni 15%at. et C :Ta 15%at et des deux liquides de test.

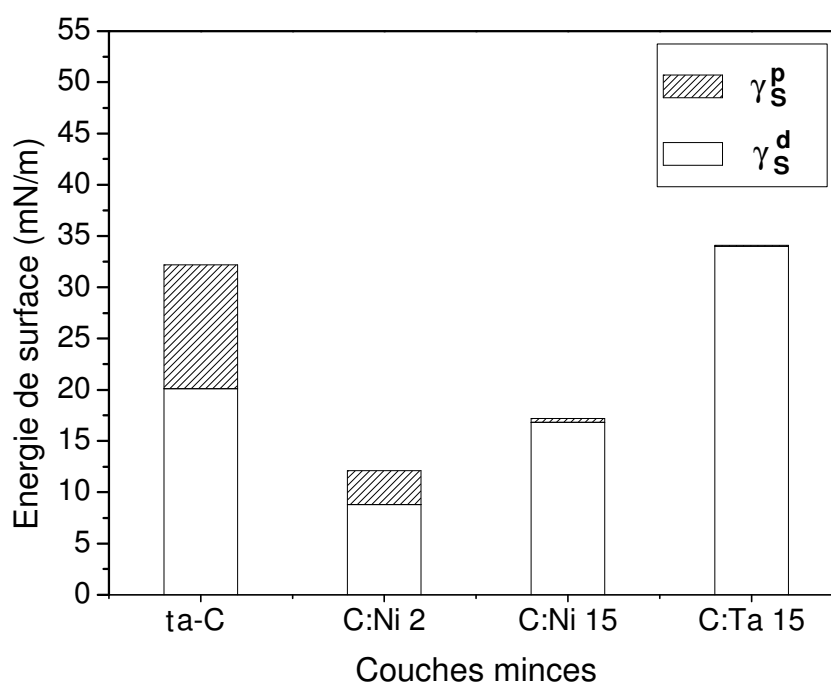


Figure 3-9 : Energie de surface total γ_s , dispersive γ_s^d et polaire γ_s^p des films ta-C, C :Ni 2% at., C :Ni 15%at. et C :Ta 15%at et des deux liquides de test.

Nous constatons que les films C:Ni ont une énergie de surface totale plus faible que le film ta-C. La composante polaire des films C:Ni diminue avec l'augmentation de la teneur en nickel et devient négligeable à 15% at. de nickel. Dans le cas du dopage à 15% at. de tantale, l'énergie de surface totale ne varie pratiquement pas en raison d'une diminution de la composante polaire accompagnée d'une augmentation de la composante dispersive. Les résultats cités ici sont en accord avec les données déjà publiées d'énergies de surface de films C:Me, montrant une diminution systématique de la composante polaire avec l'incorporation de métal, et une différence significative de la composante polaire d'un métal à un autre (tableau 3-5) [3]. Les composantes polaires des films C:Ni 15% at. et C:Ta 15% at. sont quasi nulles comme pour le téflon. La composante dispersive du C:Ni 15% at. a une valeur proche de celle du téflon, ce qui lui confère des propriétés très faible de mouillabilité. Par contre, C:Ta 15% at. a une énergie dispersive proche du double de celle du téflon.

La dispersion des valeurs d'énergie de surface observée dans la littérature est fréquemment expliquée [3, 4] par l'adsorption d'oxygène en surface des films, responsable d'une faible composante polaire. De plus, il est bien connu que l'énergie de surface est sensible à la morphologie superficielle ainsi qu'à la composition chimique [3-5]. La différence d'affinité chimique entre le nickel et le tantale avec le carbone pourrait alors expliquer cette différence d'énergie de surface.

Les premières analyses effectuées montrent que la nature du métal incorporé va sensiblement influencer sur la morphologie de surface des films. En effet, pour un même pourcentage d'hétéroatomes introduits, C:Ta 15% at. a une rugosité plus importante que C:Ni 15% at. et une énergie de surface du même ordre que ta-C et donc plus élevée que C:Ni 15% at. De plus, le nickel « carbophobe » aura tendance à former des particules plus petites que le tantale « carbophile ». La teneur en dopant métallique joue aussi sur la taille et la rugosité des particules dans les films ta-C ainsi que sur l'énergie de surface totale, polaire et dispersive.

La présence de particules de taille de l'ordre de la centaine de nanomètres dans ces films aura vraisemblablement une influence sur les propriétés physiques, notamment les propriétés de transport électrique et les propriétés optiques. Cela fera l'objet du chapitre 4.

3.3 Interface Métal – Carbone

La surface des films composites a été spécifiquement analysée par spectroscopie de photoélectrons issus de l'irradiation X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) puisque cette technique sonde généralement des épaisseurs de l'ordre de quelques nanomètres. Des informations sur la nature des atomes et des liaisons chimiques en surface en sont alors extraites, plus particulièrement tout phénomène d'interface entre le métal et le carbone.

Le principe de cette technique est détaillé en annexe.

Procédure expérimentale :

L'analyseur utilisé est de type Mac III semi-dispersif, du constructeur CAMECA et la source de rayons X utilisée est une anode de magnésium $MgK\alpha$ (1253.6 eV). Le spectromètre a été calibré de sorte que les pics $Cu2p_{3/2}$ et $Cu3p$ soient localisés à 932.6 eV et 75.1 eV respectivement. La chambre d'analyse est mise sous environ 2.10^{-9} hPa. Le logiciel KERNEL permet l'acquisition et l'analyse des spectres, le mode d'acquisition à une résolution de 1 eV et 0.5 eV avec un pas de 0.25 eV pour une acquisition directe des spectres généraux (réalisés sur un grand domaine d'énergie : ~ 1000 eV) et un pas de 0.10 eV pour une acquisition détaillée des spectres c'est-à-dire où l'on couvre un domaine d'environ 30 eV autour du pic souhaité.

Dans l'enceinte d'analyse, tous les films sont nettoyés par abrasion ionique sous faisceau d'argon (Ar^+) car les films synthétisés sont naturellement recouverts d'une couche de contamination. Le canon à ions de la société RIBER a une vitesse théorique d'abrasion de 1 nm/heure et ne doit normalement pas modifier la structure des couches minces analysées. Cependant, par mesure de précaution, l'acquisition des spectres a été réalisée pendant différents temps d'abrasion, afin de contrôler l'effet de ce nettoyage de surface. La taille de la zone analysée sur les échantillons est de 3mm x 3mm et d'épaisseur 100 nm.

Une fine couche d'or (~ 10 nm) est préalablement déposée par vaporisation sur une partie des films pour éviter tout effet de charge qui pourrait modifier l'énergie cinétique des électrons présents dans l'échantillon ou créer un élargissement des pics, surtout pour les échantillons isolants ou dans le cas d'alliages métalliques oxydés. Les spectres sont tous calibrés sur la position du pic $4f_{7/2}$ de l'au situé à $83,8 \text{ eV} \pm 0,2\text{eV}$.

Les cibles graphite et métalliques utilisées pour la synthèse des couches minces ont également été analysées dans la même configuration expérimentale. Leurs spectres serviront

de référence pour les valeurs de déplacement chimique des éléments. Nous présenterons à la suite, les résultats d'analyse des couches minces de ta-C pure, de tantale pure et de nickel pure ainsi que des films C :Ni 15% at. et C :Ta 15% at.

Résultats et discussion :

Sur tous les spectres présentés ici, on porte en abscisse l'énergie de liaison caractéristique de l'atome et de son environnement chimique.

L'analyse XPS de la cible de nickel montre que le signal Ni 2p du nickel métallique (Fig. 3-12c) est identique à celui des références [6] c'est-à-dire avec un niveau $2p_{3/2}$ situé à $852,3 \pm 0,1$ eV, et un écart de 17,4 eV entre les deux sous niveaux de dégénérescence du niveau 2p. Par contre, l'analyse de la cible de tantale montre que la cible de tantale est encore oxydée même après 55 min d'abrasion, d'après la position du doublet 4f du signal du tantale (Fig. 3-13c). Le tantale est en effet un élément dont la cinétique d'oxydation est rapide. Compte tenu de notre système d'abrasion ionique, il faudrait abraiser l'échantillon pendant plusieurs heures pour ôter la couche d'oxyde de contamination. Le signal C1s de la cible de carbone graphite (Fig 3-10a) est situé à 284,2 eV, avec un pic fin de largeur à mi-hauteur de 1,79 eV. La position de ce signal sera utilisée par la suite comme référence de l'hybridation sp^2 du carbone [7, 8].

L'analyse du film ta-C a été réalisée pour différents temps d'abrasion ionique, afin de contrôler l'impact de cette abrasion sur la structure du film. Toutes ces acquisitions ont montré que la position du pic C1s ne varie pratiquement pas aux incertitudes de résolution près (0,1 eV), l'intensité de ce signal diminue légèrement dès les cinq premières minutes pour ne pratiquement plus diminuer et l'intensité du pic de l'oxygène O1s diminue significativement avec le temps d'abrasion. Les mêmes effets de l'abrasion sont aussi constatés sur les autres couches minces, à savoir, un changement léger en position ($<0,5$ eV) et en intensité des éléments principaux du film, dès les premières minutes d'abrasion puis aucune variation au-delà sauf dans le cas de l'oxygène dont l'intensité diminue de manière significative. L'abrasion ionique sous faisceau d'argon élimine l'oxygène et le carbone de pollution dus à une contamination des échantillons au contact de l'air et ne modifie donc pas la structure des films analysés. Un temps d'abrasion moyen de 25 min semble suffisant pour le nettoyage des échantillons de ta-C et l'étude des spectres.

Le spectre du film ta-C après 25 min d'abrasion est alors étudié (Fig. 3-11a). Le signal C1s est un signal large (largeur à mi-hauteur FWHM = 2 eV) signe de la présence de contributions diverses. En effet le signal d'un film purement graphitique ou diamant présente une largeur à

mi-hauteur bien inférieure à 2 eV (Cf. Fig. 3-10a). Malgré les différentes controverses qui existent encore sur la décomposition spectrale du carbone, nous avons tout de même tenté une déconvolution de ce signal, tout en restant prudent sur leur interprétation. Le signal déconvolué (Fig. 3-11b) montre deux contributions principales à 285,3 eV et 284,4 eV qui peuvent être respectivement attribuées à l'hybridation sp^3 et à l'hybridation sp^2 du carbone [7-9]. L'hybridation sp^3 est attribuée au diamant et l'hybridation sp^2 est attribuée à la présence de graphite. Le rapport de ces deux contributions n'a pas été analysé car sa valeur n'est pas assez fiable et caractéristique réellement de la quantité de la structure adamantin par rapport à la structure graphitique.

Le film contenant 15% at. de nickel donne le spectre présenté sur la figure 3-12a et réalisé après abrasion de 25 min. Les éléments détectés sont le nickel, le carbone et l'oxygène. Sur cette figure sont reportées les transitions et les énergies de liaisons pour les raies principales, ainsi que les pics Auger. Le signal du nickel reporté sur la figure 3-12b est comparé avec le spectre partiel du nickel de la cible utilisée pour l'ablation pur et le signal Ni2p déterminé par Wagner et al [6] (Fig 3-12c et 3-12d respectivement).

La position des niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du Ni situé respectivement à 852,9 et 870,3 eV, avec un écart de 17,4 eV, indique que le nickel dans le film C :Ni 15% at. est métallique.

Comme dans le cas du film ta-C, le signal du carbone du film C :Ni 15% at. (Fig. 3-11c) à 284,24 eV possède un pic de largeur à mi-hauteur 2,1 eV, signe de la présence d'au moins deux contributions. La déconvolution de ce signal présentée, sur la même figure, présente deux contributions à 285,3 eV et 284,4 eV qui peuvent être respectivement attribuées à l'hybridation sp^3 et à l'hybridation sp^2 du carbone.

Le spectre du film de carbone contenant 15% at. de tantale (Fig. 3-13a) permet de détecter les éléments tantale, carbone et oxygène. Les raies principales des différentes transitions et énergie de liaison, ainsi que les pics Auger, y sont également reportés. Le signal du tantale 4f est comparé (Fig. 3-13b) avec les signaux du tantale de la cible et de la littérature pour le Ta pur et oxydé [6, 10] (Fig. 3-13c et 3-13d respectivement). D'après la littérature la position du doublet $4f_{5/2}$ du film C :Ta 15% at., situé à 23,1 eV, correspond au carbure de tantale [11]. D'ailleurs, le signal large (FWHM = 2,1 eV) du carbone situé à 284,34 eV montre deux épaulements aux faibles énergies de liaison. Ce signal a alors été déconvolué en tenant compte de la présence de ces épaulements. Il présente quatre contributions principales. La décomposition du signal est donnée de manière qualitative afin d'apprécier la modification du signal C par incorporation de tantale. Les deux contributions (1) et (2) situées à 285,3 eV et 284,4 eV sont attribuées respectivement aux hybridation sp^3 et sp^2 du carbone comme dans le

cas des films C :Ni 15% at. et du film ta-C. Les deux composantes (3) et (4) à plus faibles énergies, et situées respectivement à 283,9 eV et 283,5 eV peuvent être attribuées d'après la littérature aux liaisons tantale-carbone dans les carbures TaC [11].

L'étude par XPS a permis de mettre en évidence, la présence de liaisons Ta-C en surface du film C :Ta 15% at. Alors que dans le cas du film C :Ni 15% at., le nickel « carbophile » ne se lie pas au carbone comme le prévoient les diagrammes de phase tantale-carbone et nickel-carbone, présentés au chapitre 2. Cependant, la largeur, l'intensité et la largeur à mi-hauteur du signal C1s, dans les films ta-C, C :Ni 15% at. et C :Ta 15% at., ne nous permettent pas de conclure sur la composition exacte du carbone car la déconvolution réalisée dans le cadre de cette étude ne quantifie pas ces contributions. Sur cette base prudente, nous pouvons ainsi supposer que les deux types d'hybridations sp^3 et sp^2 relatifs respectivement au diamant et au graphite sont présentes dans ces films, mais sans proposer de quantification qui de toute manière ne serait représentative que de l'extrême surface de la couche.

La structure de ces films et les liaisons présentes doivent donc être analysées de manière plus fine.

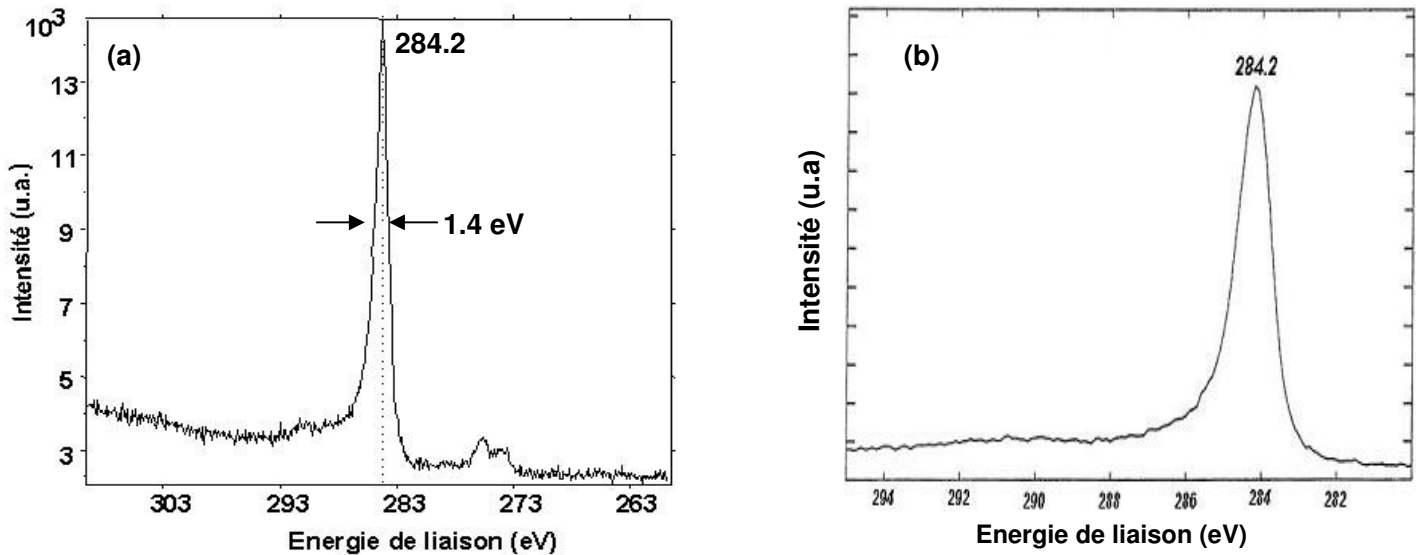


Figure 3-10 : Spectre XPS (a) d'une cible de graphite de largeur à mi-hauteur FWHM = 1,4 eV et (b) du carbone 1s dans le polyéthylène [6].

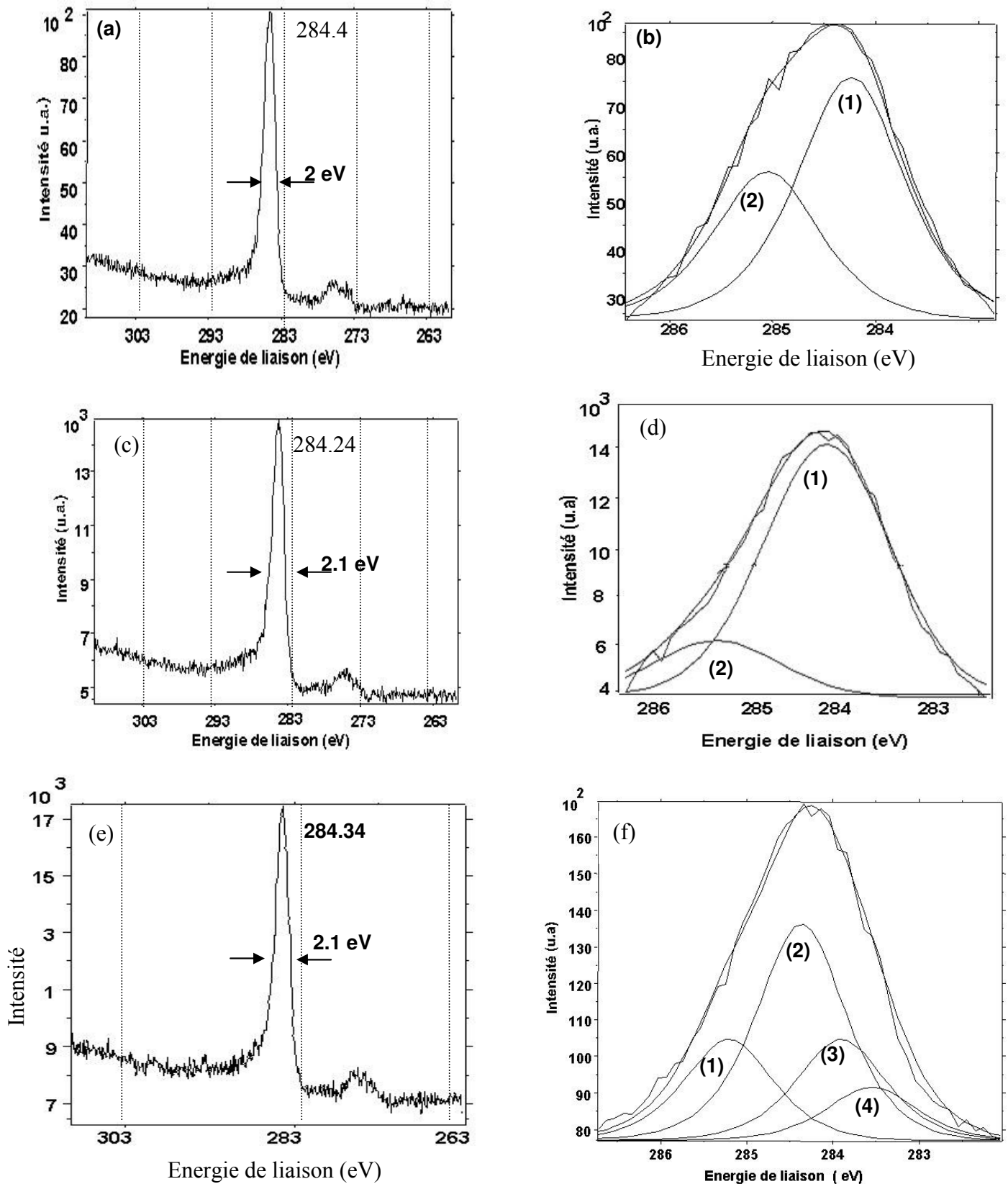
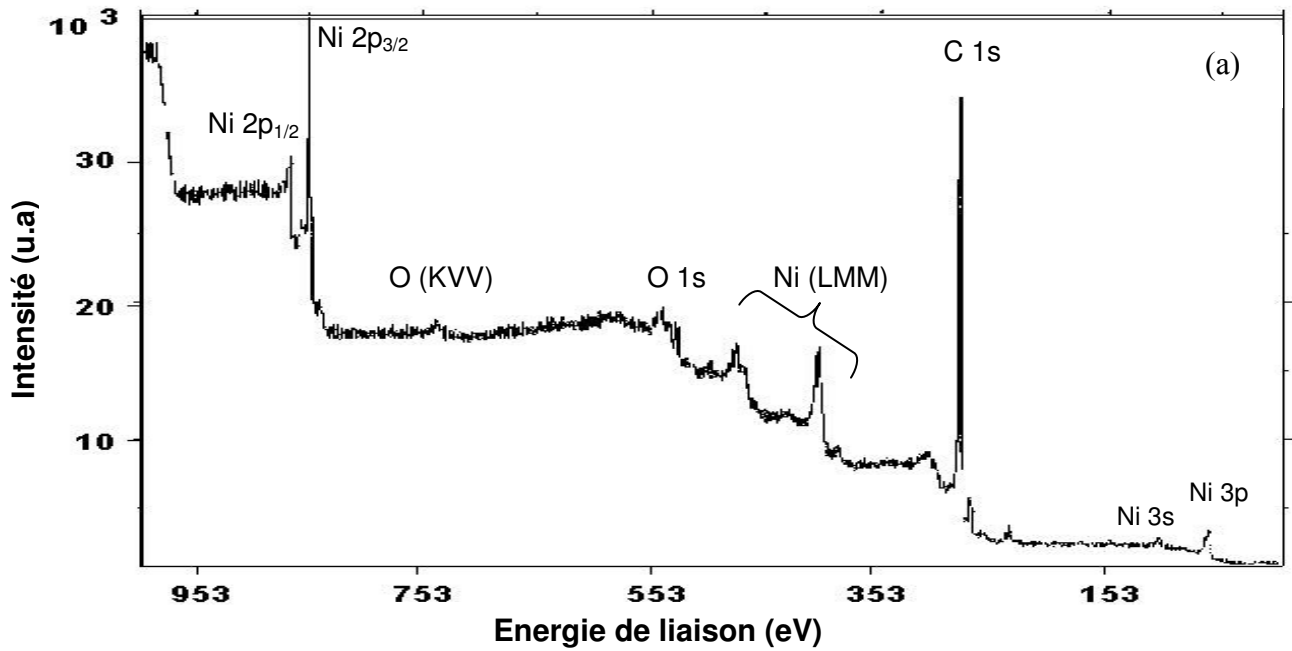


Figure 3-11 : (a) Spectres C1s du ta-C et (b) déconvolué en 2 signaux (1) 284,2 et (2) 285,1 eV (c) Spectres C1s du film C :Ni 15% at. et (d) déconvolué en 2 signaux (1) 284,2 et (2) 285,3 eV (e) Spectres C1s du film C :Ta 15% at. et (f) déconvolué en 4 signaux (1) 283,5 – (2) 283,9 - (3) 284,4 et (4) 285,2 eV



tel-00142211, version 1 - 23 Apr 2007

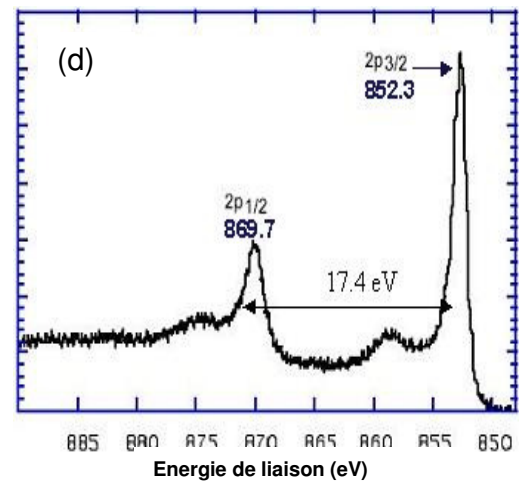
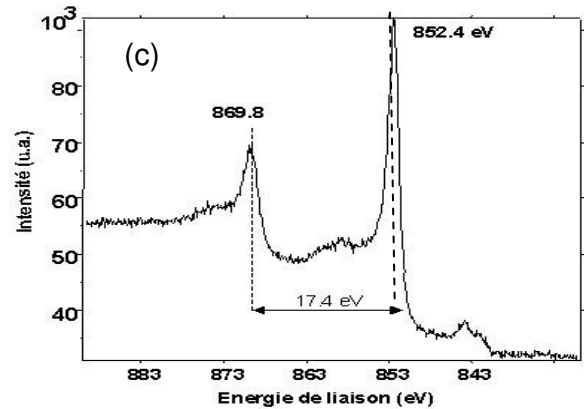
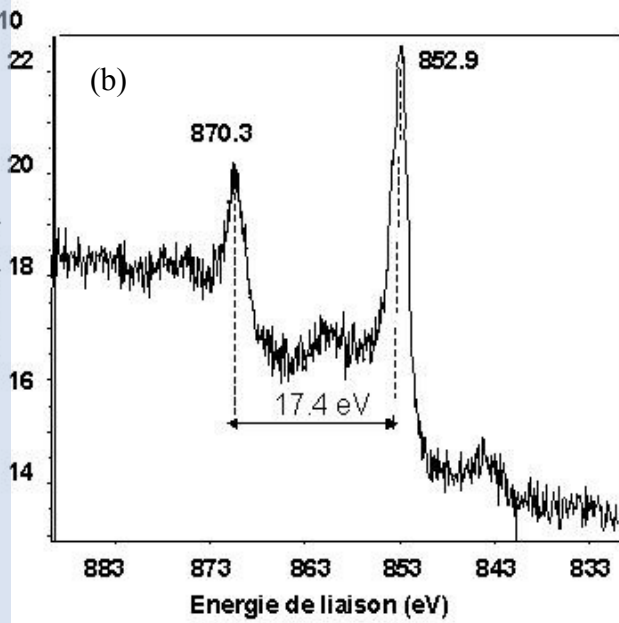


Figure 3-12 : Spectre XPS (a) du film C :Ni 15% at. et spectres partiel du signal Ni 2p (b) du nickel de la couche, (c) de la cible de nickel métallique et (d) du nickel métal référencé par [6].

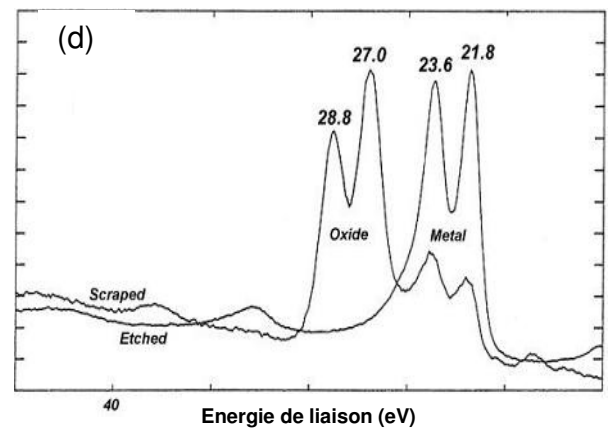
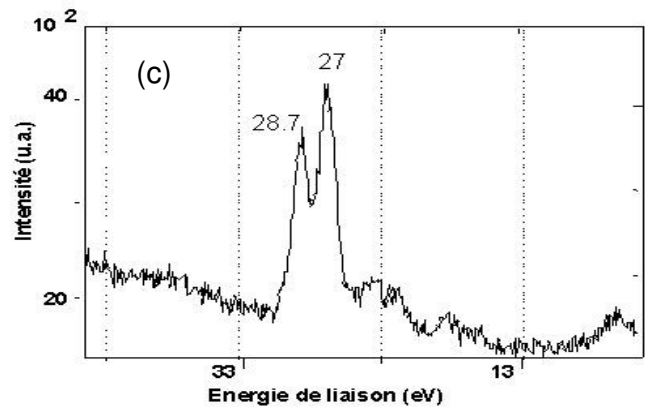
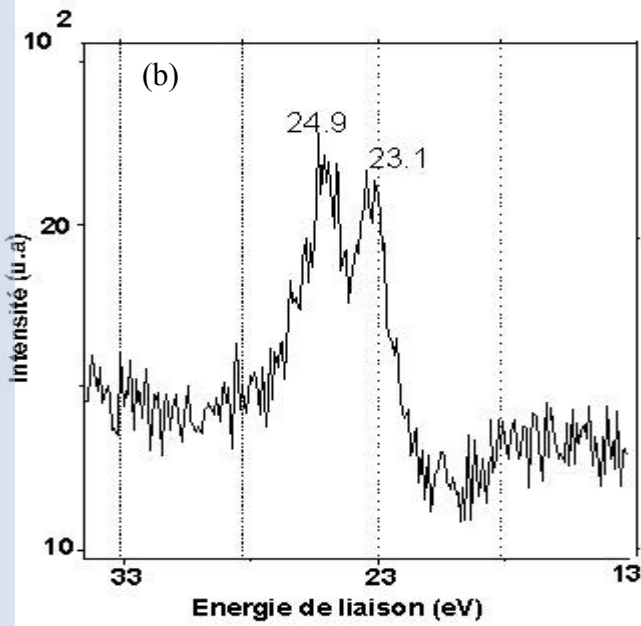
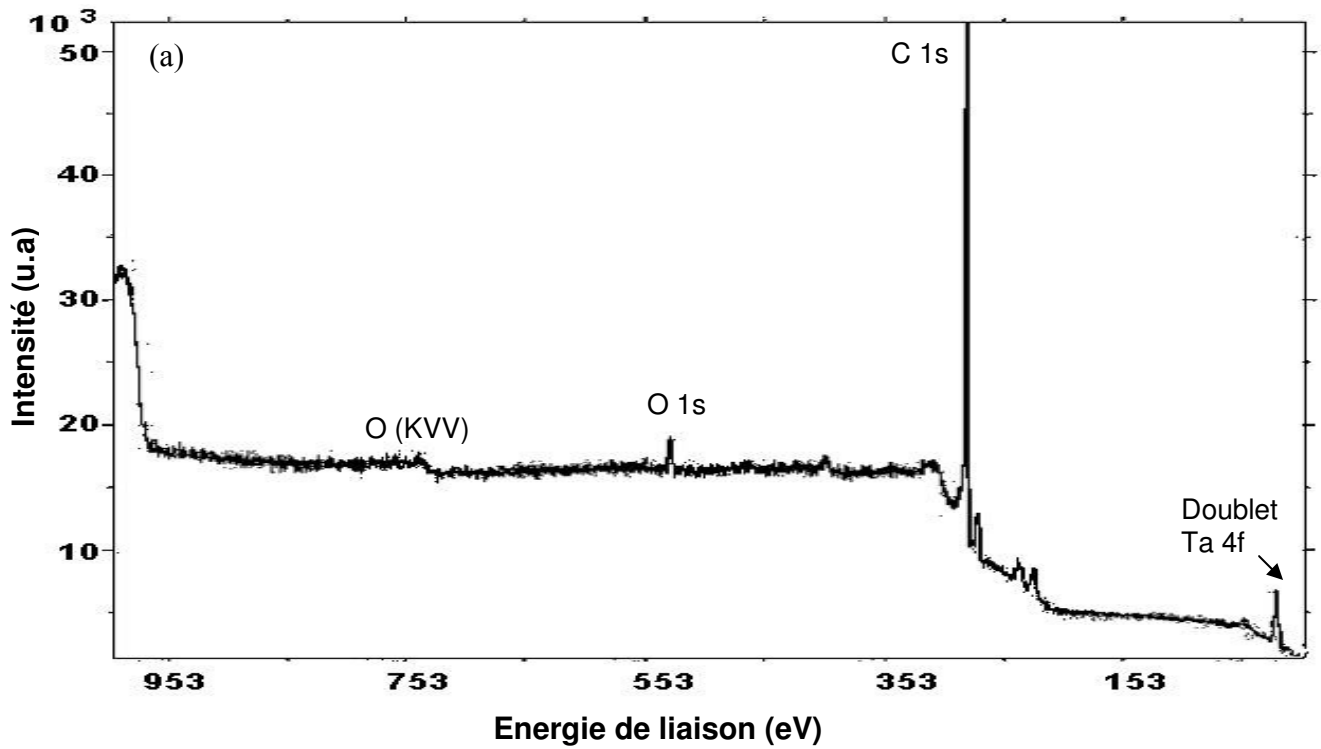


Figure 3-13 : Spectre XPS (a) du film C :Ta 15% at., et spectres partiel du signal Ta 4f (b) du tantale de la couche, (c) de la cible de tantale métallique et (d) du tantale métal et oxydé référencé par [6].

3.4 Nanostructure des couches minces ta-C dopées/alliées

Pour aller plus loin, dans l'étude morpho-structurale des couches minces de carbone dopées par des métaux, nous les avons observées par microscopie électronique à transmission (TEM).

3.4.1 Etude par microscope électronique à transmission filtrée en énergie

Pour ces études, les films de nickel pur, de tantale pur et les films de carbone dopé sont déposés sur une grille de cuivre préalablement couverte d'un film de carbone amorphe à trous. Nous avons choisi de déposer les films sur une grille de cuivre afin de ne pas recourir à un amincissement ionique ou abrasif, susceptible de modifier la structure des films. L'observation des grilles a tout d'abord été réalisé sur un microscope électronique à transmission filtré en énergie (EFTEM) LEO 912 équipé du filtre OMEGA alimenté sous haute tension 120 kV, au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) de l'Ecole Centrale de Lyon (responsable : B. VACHER). Ce microscope est équipé d'un filtre sélectif à perte d'énergie qui permet, en plus des observations fines, d'identifier les éléments et donc dans notre cas de connaître la répartition morphologique des éléments dans la couche.

Les films de nickel pur et tantale pur, réalisés par ablation laser femtoseconde de cibles de nickel et tantale respectivement, ont ensuite été observés par TEM et les diagrammes de diffraction obtenus pour ces films sont représentés sur la figure 3-14. La mesure des rayons de chaque anneau va permettre de déduire, à partir des fiches JCPDS (« Joint Committee on Powder Diffraction Standards »), les distances inter-réticulaires des structures cristallines présentes dans ces films.

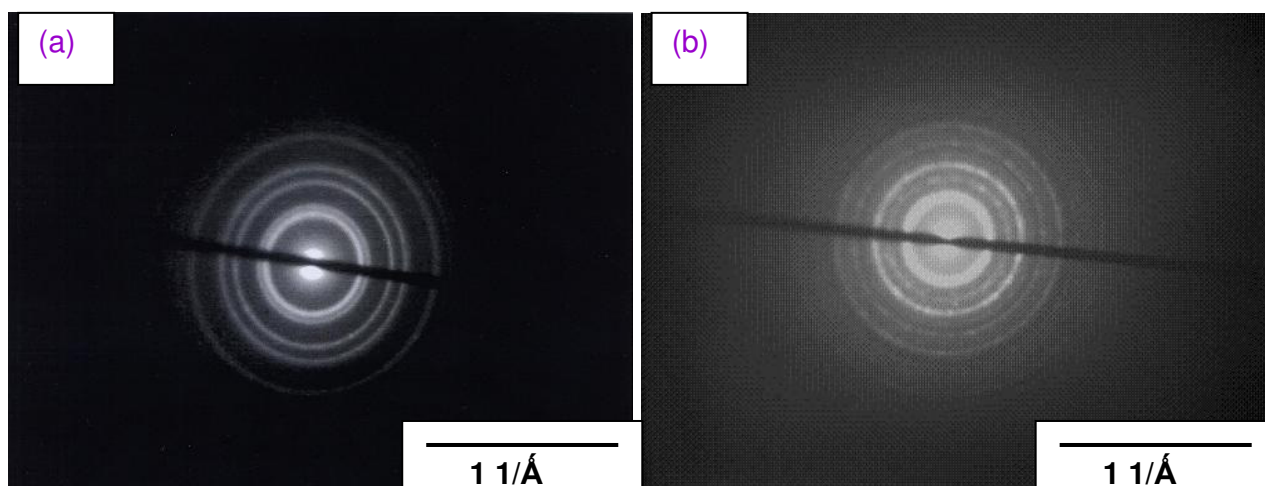


Figure 3-14 : Diagramme de diffraction du film de (a) nickel pur et (b) de tantale pur.

Le diagramme de diffraction du nickel pur (Fig. 3-14a) montre que le nickel est présent dans la phase cubique face centrée (C.F.C.) qui correspond à celle de la cible de nickel.

Quant au diagramme de phase du tantale pur (Fig. 3-14b), plus flou, les anneaux sont trop épais et ne permettent pas de discriminer correctement entre les différentes phases du tantale susceptibles d'être présentes, et aussi compte tenu des distances inter-réticulaires trop proches entre ces différentes phases.

Sur la figure 3-15 est présenté, l'aspect général de la grille de cuivre recouverte d'un film de carbone à trous laquelle a été déposée une couche de C :Ni 15% at. Nous distinguons des particules réparties aussi bien dans le film à trous qu'en bordure de certains trous. Les tailles des trous du film de la grille sont parfois trop grandes par rapport aux tailles maximales des particules pour qu'elles puissent recouvrir ces trous. On constate le même phénomène pour le films C :Ta 15% at. Il sera donc difficile de différencier pour ces derniers la structure du carbone issue de la couche de celle issue du film déposé sur la grille préalablement au dépôt par ablation laser.

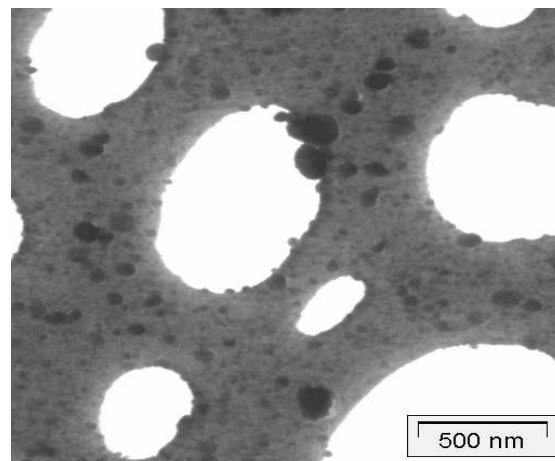


Figure 3-15 : Image du carbone amorphe à trou de la grille sur lequel a été déposé un film C :Ni 15% at. constitué de particules.

Les images en perte d'énergie des films a-C:Ni 15% at. et a-C:Ta 15% at. d'épaisseur 100 nm sont représentées respectivement sur les figure 3-16 et 3-17. La répartition de chacun des éléments présents dans la couche, à savoir le carbone, l'oxygène et le métal, est imagée par les zones claires représentées sur chacune des figures.

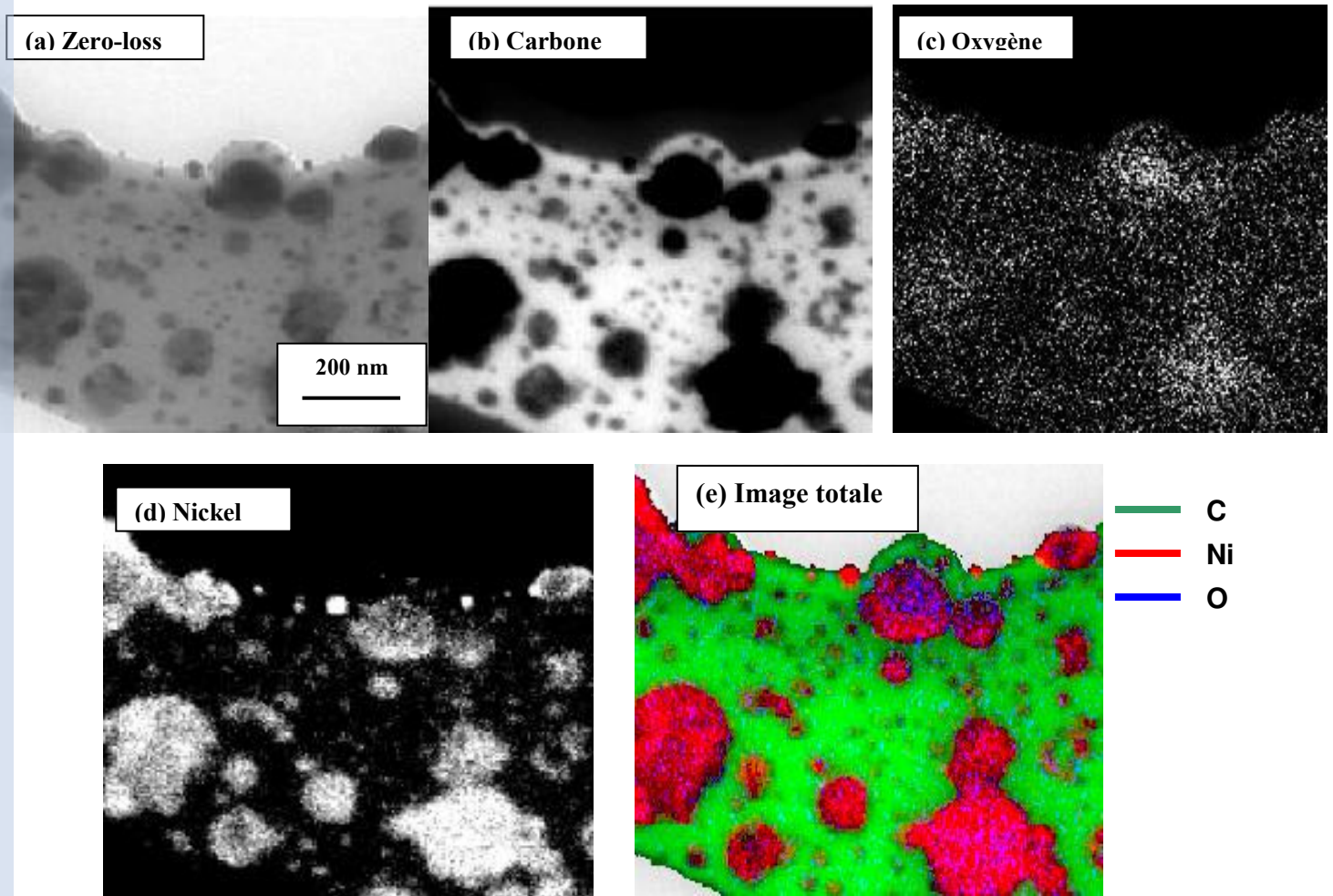


Figure 3-16: Images TEM filtrées en énergie du film a-C :Ni 15% at. (a) sans perte d'énergie (zero-loss), au seuil (b) du carbone, (c) de l'oxygène et (d) du nickel et (e) image assemblée à partir des images seuils. Le carbone, l'oxygène et le nickel sont identifiés par les surfaces claires sur les images (b), (c) et (d)

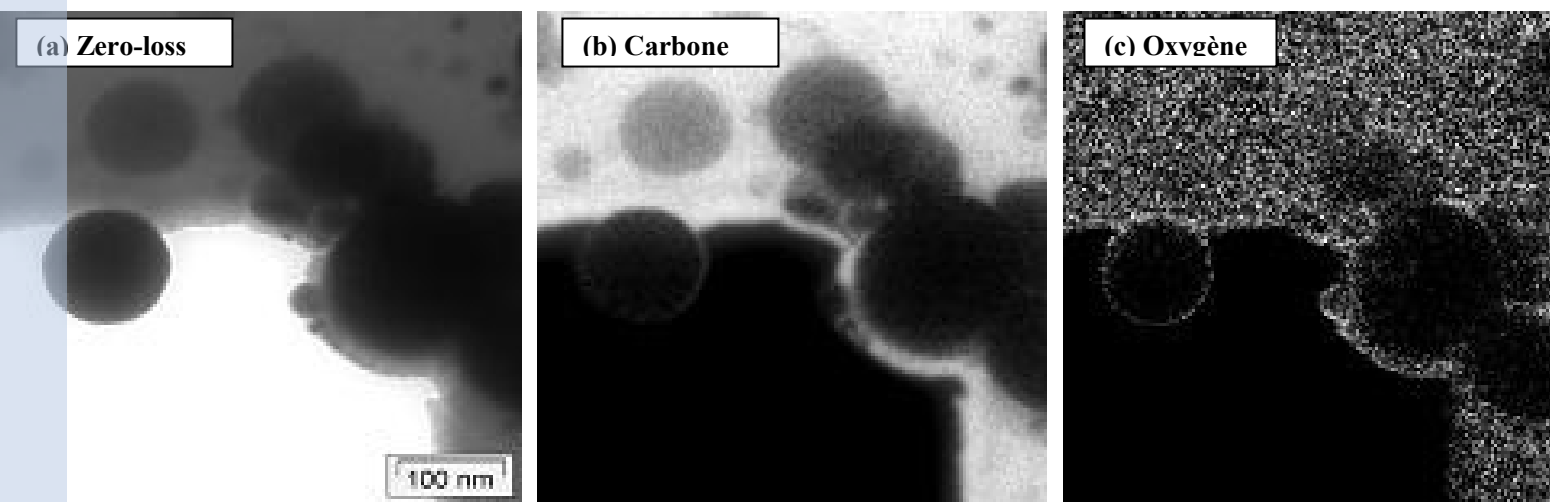


Figure 3-17 : Images filtrées en énergie du film a-C :Ta (a) sans perte d'énergie (zero-loss), au seuil (b) du carbone, (c) de l'oxygène. Le carbone et l'oxygène sont identifiés par les surfaces claires sur les images (b) et (c)

tel-00142211, version 1 - 23 Apr 2007

Pour les deux films C :Ni 15% at. et C :Ta 15% at., une image en champ clair (zero-loss) est d'abord réalisée (Fig. 3-15a et 3-16a) et permet de distinguer, dans chaque cas, des nodules plus ou moins sombres de taille inférieure ou égale à la centaine de nanomètre, dispersés dans une matrice plus claire. Cette différence de contraste assez marquée dévoile déjà une différence de composition entre les nodules et la matrice. Pour le film C:Ni 15% at., les images au seuil du carbone C1s, du nickel Ni2p et de l'oxygène O1s (représentées par les aires en clair sur la figure 3-16) indiquent clairement que ces composés sont constitués de particules de nickel réparties dans une matrice de carbone avec la présence de traces d'oxygène, que l'on ne peut quantifier.

Pour le film C :Ta 15% at., l'image au seuil du tantale n'a pu être enregistrée, compte-tenu de sa trop grande énergie des niveaux de cœur que ne peut détecter l'appareil. Seules les images au seuil du carbone et de l'oxygène sont recueillies. On distingue la matrice constituée de carbone et la présence d'oxygène sur cette matrice. Les nodules sont entourés d'une fine couche de carbone contenant de l'oxygène, comme on peut le voir sur les particules en bordure de trou sur la grille.

Pour les couches de carbone alliées, nous n'avons pas pu, par microscopie électronique à transmission conventionnelle, obtenir des informations sur leur structure cristallographique en raison des anneaux de diffraction flous ; probablement dus à la présence de phase amorphe.

L'étude cristallographique des films C :Ni 15% at. et C :Ta 15% at. a alors été approfondie par diffraction des rayons X sous incidence rasante.

3.4.2 Etude par diffraction des rayons X (DRX)

Les mesures sont réalisées sous deux angles d'incidence différents ($0,3^\circ$ et $0,7^\circ$) afin d'ajuster la profondeur de pénétration des rayons X à la taille des particules et à l'épaisseur de la couche. Nous avons utilisé un goniomètre D5000 reliée à une anode rotative XP18 et le système Dosophatex (breveté par R-Y. Fillit, l'ENSMSE). Le rayonnement incident est la raie $K\alpha$ du cuivre.

Les spectres de diffraction des films C :Ta 15% at. et C :Ni 15% at. sont représentés sur les figures 3-18 et 3-19 respectivement. Sur ces spectres, les pics non indexés sont relatifs au substrat de silicium (Si dopé au bore).

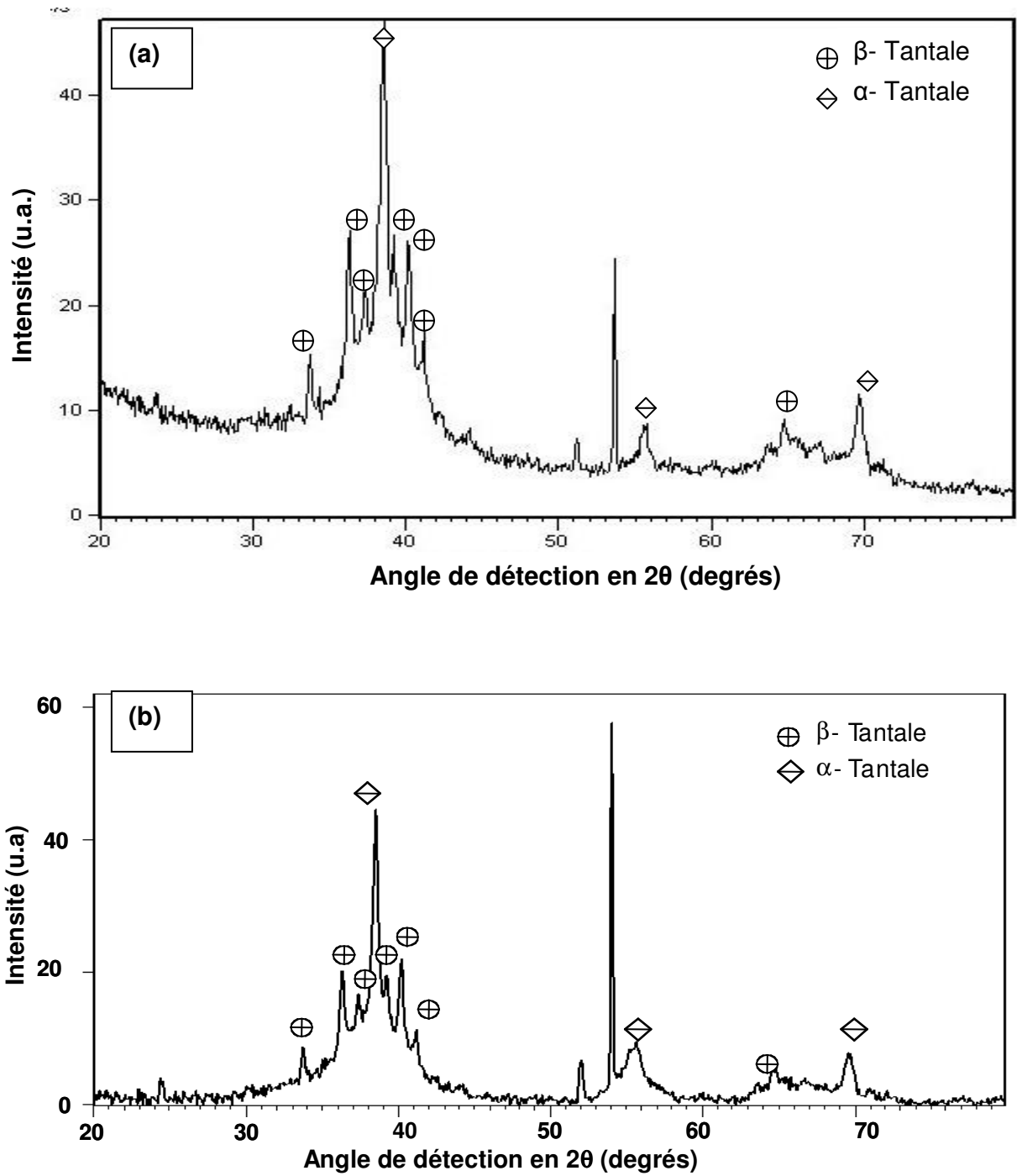


Figure 3-18 : spectre de diffraction des rayons X du film C :Ta 15% at. sous incidence rasante (a) de $0,3^\circ$ et (b) de $0,7^\circ$

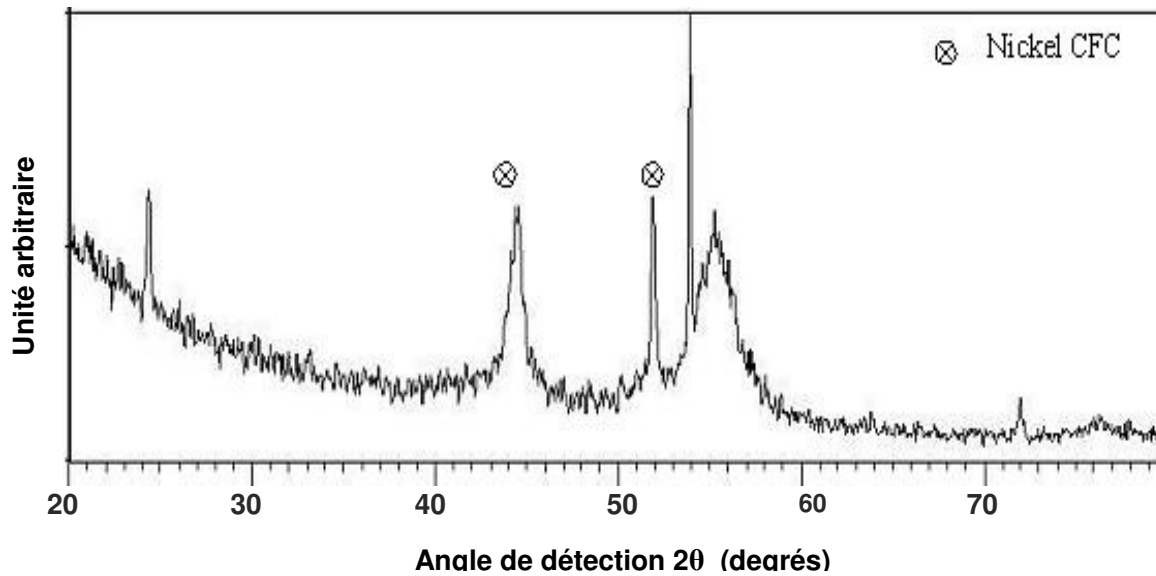


Figure 3-19: spectre de diffraction des rayons X du film C :Ni 15% at. sous incidence rasante de 0,7°

Sur le spectre de diffraction du film C :Ni 15% at., apparaît un seul type de contribution qui correspond à la phase stable cubique faces centrées du nickel. Cette phase est la même que celle de la cible utilisée pour l'ablation laser.

La taille des cristallites d'une phase est calculée à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur de ces pics, en appliquant la formule de Scherrer :

$$\text{Taille d'un cristallite} = K\lambda / B_{\text{struct.}} \cos\theta$$

où $B_{\text{struct.}}$ décrit l'élargissement structural qui correspond à la largeur à mi-hauteur d'une raie.

K décrit le facteur de forme du cristallite [12]

λ longueur d'onde utilisée : 1,54026 Å

θ est l'angle d'incidence de la mesure.

On obtient ainsi une valeur moyenne de la taille des cristallites de 80 nm pour la phase CFC du nickel.

Sur la figure 3.18, les digrammes de diffraction du film C :Ta 15% at. sont donnés pour deux angles d'incidence et montrent que l'interprétation des spectres ne dépend pas de l'angle d'incidence. Dans ce film, trois phases sont identifiées :

- Une phase de tantale cubique centrée (α Ta) qui est une phase stable dans les conditions normales de température et de pression. La taille des cristallites de cette phase est de 100 nm environ, d'après la largeur à mi-hauteur des raies. Notons que cette phase est la même que celle de la cible métallique de tantale utilisée pour l'ablation.
- Une phase métastable de tantale quadratique (β Ta) qui a déjà été observée à des températures supérieures à 800°C [13].
- Une troisième contribution correspondant probablement à la présence d'une phase amorphe, compte tenu de la forme « en bosse » du signal centré sur le pic de la phase stable α Ta. Cependant, cette contribution peut aussi être due à une phase présente très minoritairement par rapport aux deux autres phases, de sorte qu'elle ne puisse apparaître nettement.

Pour approfondir l'étude du film C :Ta 15% at., nous avons effectué des études en microscopie électronique à transmission en mode haute résolution, grâce à la collaboration de J-N. Rouzaud, (directeur de recherche CNRS au laboratoire de géologie de l'Ecole Normale Supérieure de Paris) et de J-Y. Laval (Laboratoire de Physique du Solide de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie de Paris).

3.4.3 Microscopie électronique en transmission en mode haute résolution

Le microscope utilisé est le JEOL 2010 FEG de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie de Paris. C'est un microscope électronique en transmission (TEM) à émission de champ (tension d'accélération : 200 kV, taille minimale de la sonde : 0.5 nm). La résolution en franges de réseau est de 0,11 nm. Les analyses chimiques élémentaires sont réalisées grâce à un analyseur de rayons X sélectif en énergie (PGT) qui permet des analyses *in situ* sur des volumes inférieurs à 100 nm³ avec une précision de 0,1%.

Le film de ta-C a d'abord été observé (Fig. 3-20) afin de connaître réellement la nature amorphe ou cristalline de ce film. Pour ce faire, nous n'avons pas utilisé le procédé

d'amincissement ionique généralement utilisé pour les observations par ce type de microscope, car il est susceptible de perturber voir modifier la structure des ta-C, notamment du fait de possibles amorphisations locales sous l'impact du faisceau d'ions. Un film a donc été déposé directement sur un cristal de NaCl clivé, lequel a été ensuite dissout dans de l'eau distillée afin de recueillir sur une grille de cuivre le film flottant à la surface pour l'observation au TEM.

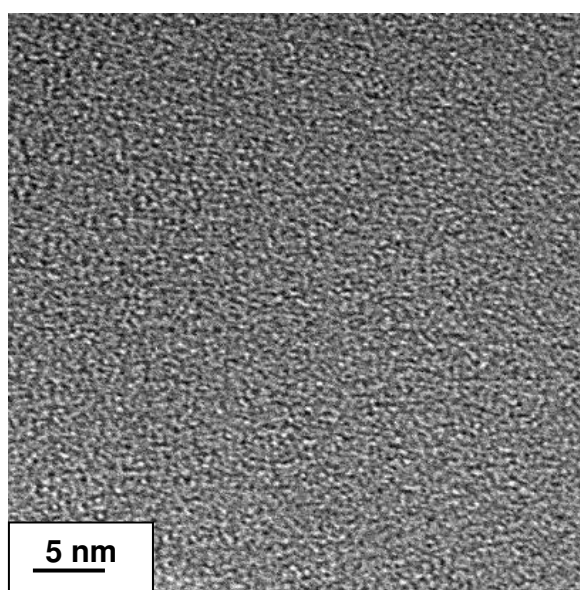


Figure 3-20 : film ta-C déposé et recueilli sur une micro-grille simple non recouverte.

Les différentes observations ont montré clairement la nature amorphe du carbone comme le montre la figure 3-20. Aucune particules cristallines de diamant ou de graphite n'ont été mises en évidence, ni franges de réseau caractéristiques de la présence de structures polyaromatiques, même de dimensions nanométriques. Les films ta-C réalisés par ablation laser femtoseconde sont donc amorphes, sans phase cristalline apparente.

Le film C :Ta 15% at. étudié a été réalisé par une séquence d'ablation de 9 secondes sur la cible de graphite et d'une séquence d'ablation d'1 seconde sur la cible de tantale métallique, afin d'obtenir un film d'épaisseur de quelques nanomètres, c'est-à-dire suffisamment mince pour pouvoir obtenir une image transmise interprétable en haute résolution.

Une portion du film C :Ta 15% at. d'une surface de $0,3\mu\text{m} \times 0,3\mu\text{m}$ est imagée sur la figure 3-21 .

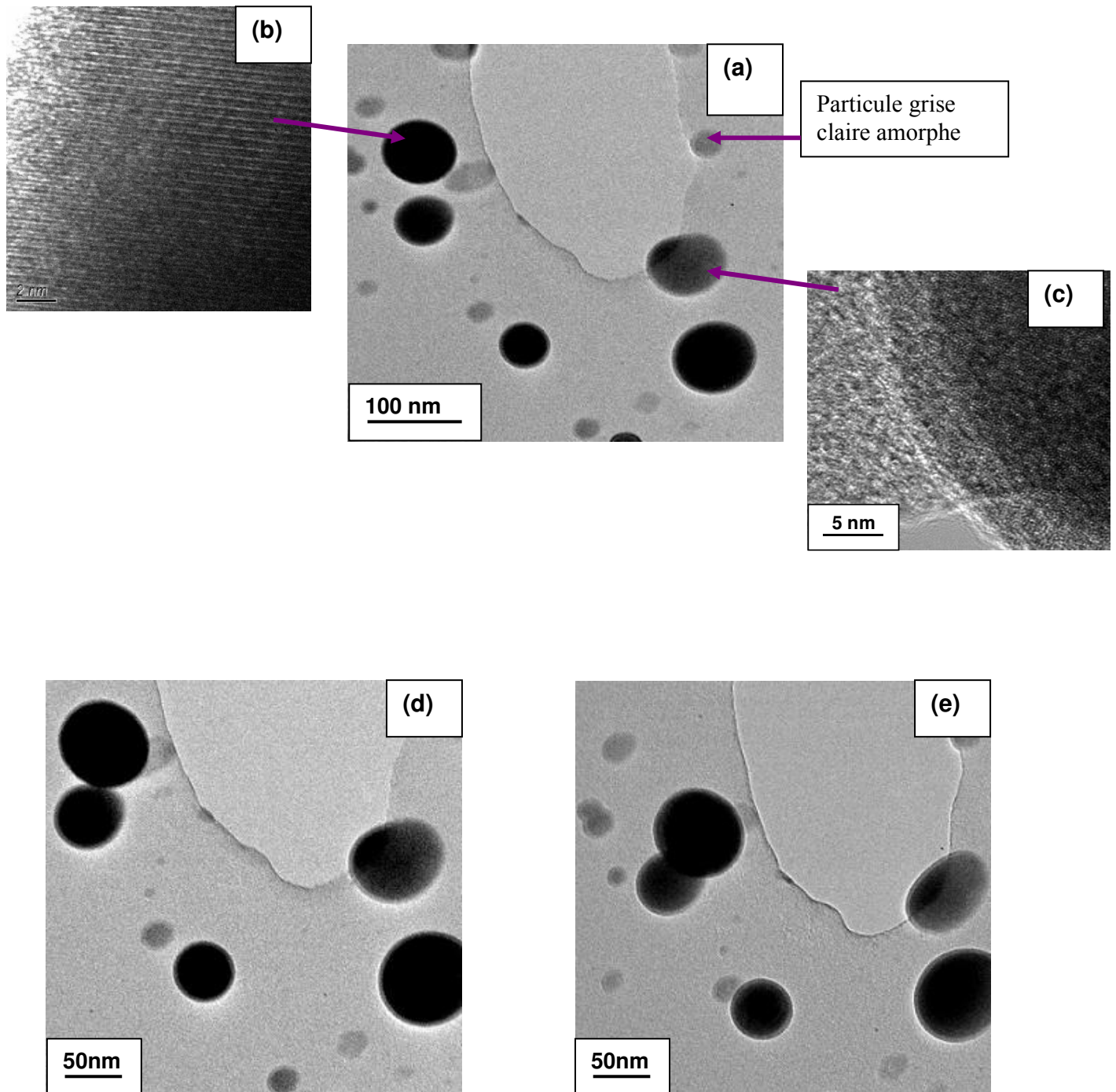


Figure 3-21 : Image par microscopie électronique en transmission du film C :Ta 15% at.
 (a) dévié de +20.,
 Image en haute résolution (b) d'une particule noire , (c) de la particule grise foncé avec un ordre à courte distance
 (d) tilt 0° et (e) tilt -20° par rapport au faisceau incident

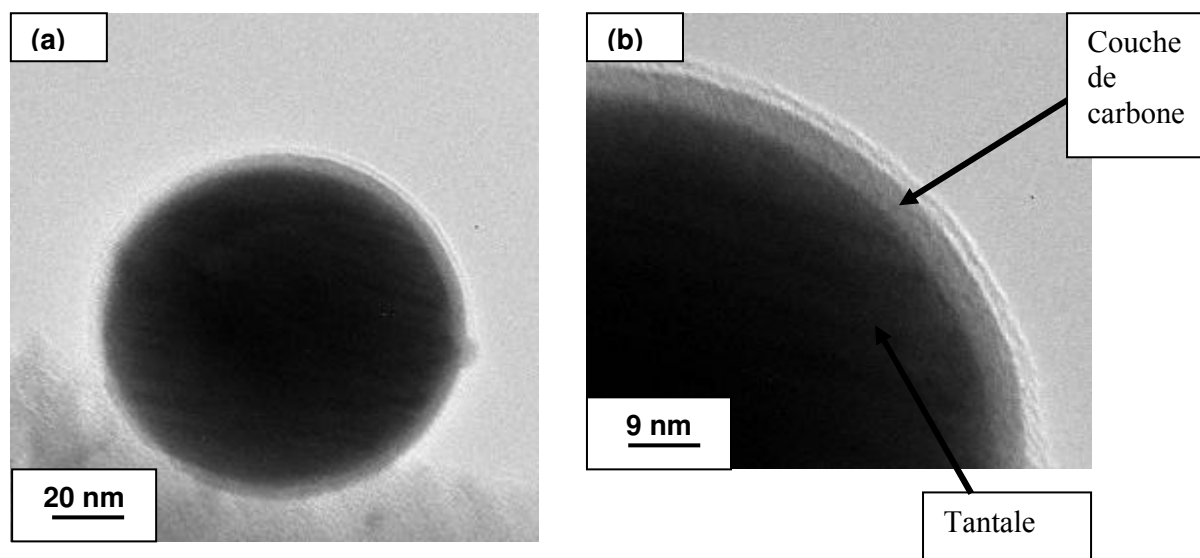


Figure 3-22 : Images MET en haute résolution (a) d'une particule de tantale et (b) agrandissement de cette particule entourée d'une auréole de carbone.

Du fait de la formation de nodules répartis de manière inhomogène dans le film, on obtient des tailles de nodules supérieures à l'épaisseur théorique calculée à partir des vitesses de dépôt de métal et de graphite ablatés. La taille des nodules varie de la dizaine de nanomètres (particules de couleur gris clair) à la centaine de nanomètres correspondant à des cristallites contrastés en noir sur le cliché. Lorsqu'on incline l'échantillon d'un angle compris entre $\pm 20^\circ$ par rapport au faisceau incident, les cristallites noirs restent sphériques, tandis que la forme des nodules de couleur gris clair et gris foncé, est modifiée. Les images de TEM correspondant à la projection d'un volume traversé sur un plan d'observation, ces dernières sont donc de forme ovale, tandis que les larges cristallites noirs sont sphériques. De plus, en fonction de l'inclinaison, la différence de contraste entre les nodules ne varie pas, ce qui suggère fortement qu'il s'agit de phases différentes. Il existe donc trois types de nodules correspondant à trois phases différentes :

- de larges cristallites noirs, de taille comprise entre 50 et 100 nm,
- des nodules gris foncé en plus faible quantité, de taille comparable
- des nodules gris clair, de plus petite taille, de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Des analyses ponctuelles élémentaires *in situ* par analyse X sélective en énergie (EDS) ainsi que l'imagerie TEM haute résolution (HRTEM) ont été réalisées sur des nodules en bordure de trou afin d'éviter la contribution du film de carbone amorphe de la grille-support.

Les analyses locales sur les trois types de nodules ont montré que ces derniers étaient constitués essentiellement de tantale (99%). Seuls les bords externes de ces particules contiennent une quantité de carbone significative (Fig. 3-22 et Fig. 3-17).

En mode haute résolution, la structure cristalline des cristallites noirs est clairement visible par la présence de franges de réseau, lesquelles peuvent parfois former des moirés (Fig.3-21b) par superposition de réseau. Les petits nodules gris apparaissent au contraire complètement amorphes (pas de franges de réseau). Les nodules gris foncés semblent avoir une organisation intermédiaire où seulement un ordre à courte distance peut être imagé (Fig. 3-21c).

La structure des cristallites noirs a alors été étudiée. Les images de franges de réseau par microscopie à transmission haute résolution ont été prises sur ces cristallites à cheval sur un trou de la micro-grille en carbone afin de ne pas avoir d'interférence avec ce support. L'étude a été faite sur deux cristaux noirs distincts A et B présentés respectivement sur les figures 3-23 et 3-24 auxquelles sont adjointes des images obtenues en haute résolution de ces particules (Fig. 3-23 pour la particules A et Fig. 3-24 pour la particule B).

Sur les images haute résolution, les mesures d'interfranges permettent d'accéder à la distance inter-réticulaire des plans atomiques d_{hkl} . L'exploitation de ces images a été faite à l'aide du logiciel Digital Micrograph (GATAN) de l'ESPCI. Deux méthodes ont été utilisées pour mesurer les distances inter-réticulaires d_{hkl} présentes sur ces deux cristaux :

- une mesure d'interfrange donne directement d . Nous avons travaillé sur 10 franges pour obtenir une meilleure précision.
- une mesure à partir de la transformée de Fourier du système de franges donne $1/d$ moyen et permet d'accéder à la valeur moyenne de l'interfrange. Cette seconde approche est plus fiable dans le cas de franges ondulées et/ou faiblement contrastées.

On obtient ainsi une liste de distances inter-réticulaires que nous avons comparées aux listes de d_{hkl} obtenues à partir des fiches JCPDS [13, 14] des deux phases mises en évidence par diffraction des rayons X. La procédure est alors la suivante : on repère les distances correspondant à la phase majoritaire, puis on s'assure que les distances restantes correspondent bien à celle de la seconde phase détectée par la DRX.

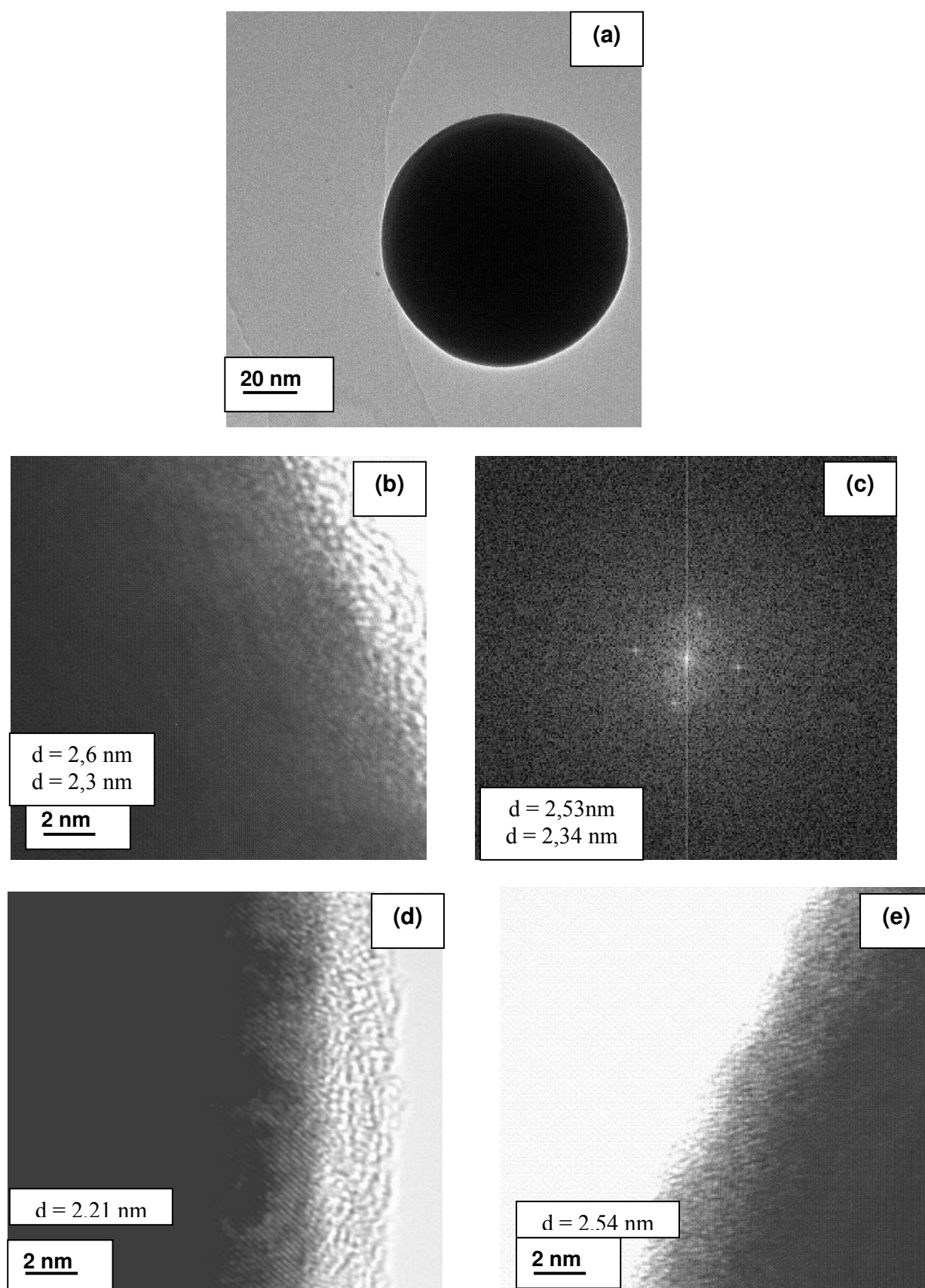


Figure 3-23 : (a) cristal noir, (b), (d), (e) frange de réseau et (c) transformée de Fourier de (b)

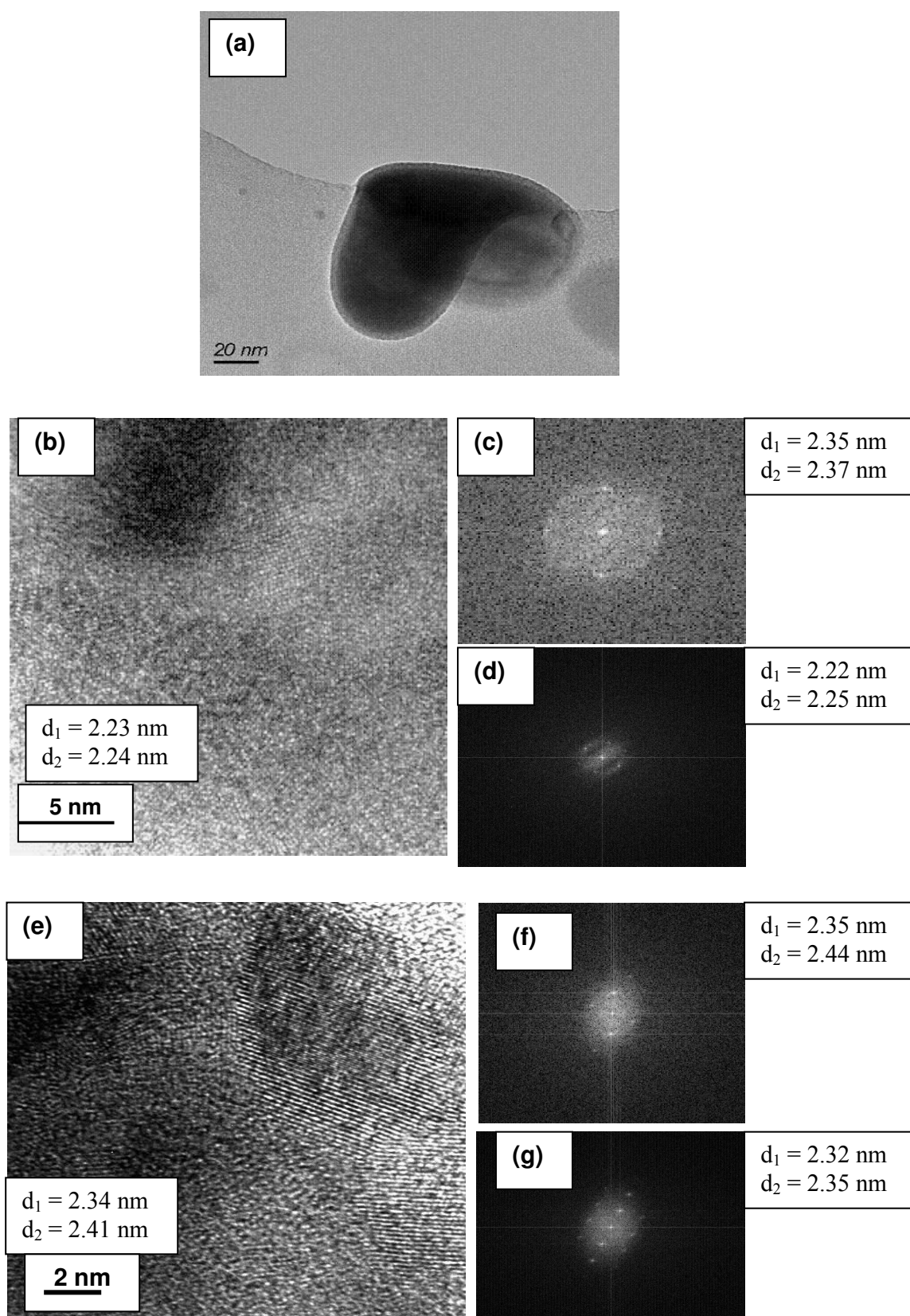


Figure 3-24 : (a) cristal noir, (b),(e) frange de réseau et (c-d) et (f-g) transformées de Fourier respectives de (b) et (e)

Liste des distances inter-réticulaires obtenues à partir des mesures effectuées sur une vingtaine de clichés de MET :

- d = 2.68 nm
- d = 2.56 nm
- d = 2.46 nm
- d = 2.44 nm
- d = 2.39 nm
- d = 2.35 nm
- d = 2.32 nm
- d = 2.3 nm
- d = 2.24 nm
- d = 2.17 nm

| α Ta [127] | | | β Ta [109] | | | TaC [128] | | |
|-------------------|------------|------------|------------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| d (Å) | Int | Hkl | d (Å) | Int | hkl | d (Å) | Int | hkl |
| 2.34 | 100 | 110 | 2.24 | 100 | 411 | 2.57 | 999 | 111 |
| 1.35 | 38 | 211 | 2.29 | 80 | 212 | | | |
| 1.65 | 21 | 200 | 2.47 | 80 | 410 | | | |
| | | | 2.19 | 65 | 331 | | | |
| | | | 2.40 | 55 | 330 | | | |
| | | | 2.35 | 55 | 202 | | | |
| | | | 2.66 | 40 | 002 | | | |

Tableau 3-6 : distances inter-réticulaires et indices de Miller des phases α Ta, β Ta et TaC données par la littérature.

Les valeurs mises en caractère « gras » sur le tableau 3-6 correspondent aux valeurs que nous avons mesurés sur les clichés de MET et qui coïncident avec celles de DRX. Au centième d'angström près, on retrouve en MET les mêmes valeurs que celles des principales

réflexions pour les deux particules et pour lesquelles une liste de distances inter-réticulaire d_{hkl} est extraite des fiches JCPDS (tableau 3-6).

La cohérence des résultats obtenus en microscopie électronique à transmission et en diffraction des rayons X s'explique par le fait qu'ils proviennent d'un même phénomène de diffraction des électrons dans le cas de la TEM, des rayons X dans le cas de la DRX. Sur le diagramme de diffraction, la phase principale est la phase cubique centrée α Ta et par MET, nous avons retrouvé une distance $d_{hkl} = 2,34$ nm correspondant à cette phase. Les autres distances d_{hkl} de la phase α Ta, beaucoup moins intenses, n'ont pas été observées.

D'autres séries de d_{hkl} obtenues correspondent à la phase la plus probable β Ta quadratique et notamment, nous avons retrouvé six des sept réflexions les plus intenses caractéristiques de la phase- β Ta.

En outre, une période de 2,57 nm semble correspondre au carbure de tantale (TaC). La présence de cette phase a été mise en évidence par spectroscopie des photoélectrons X mais la nanoanalyse X a montré qu'elle pourrait correspondre à la concentration faible de carbone autour de la particule. Un carbure de surface pourrait localement se former, mais si cette phase est présente, elle l'est alors de manière extrêmement minoritaire.

Par couplage des analyses DRX et HRTEM, nous avons ainsi pu imager les phases présentes dans le film C :Ta. Plusieurs phases ont été répertoriées sur un même cristallite et les cristaux noirs sont donc vraisemblablement constitués des phases cubique centrée et quadratique du tantale. En conclusion, nous pouvons dire que les cristaux noirs sont constitués d'un assemblage de petits cristallites des deux phases. Pour obtenir les relations entre les phases présentes, il faudrait réaliser une série d'analyses cristallographiques sur plusieurs cristallites en faisant varier les orientations.

Cependant, le procédé de réalisation des couches minces de carbone dopé ou allié pour la microscopie électronique à transmission ne nous a pas permis d'observer la structure du carbone à cause d'une confusion possible avec le carbone amorphe de la grille support de cuivre. On peut cependant raisonnablement supposer que ce carbone est amorphe, puisque des franges 002 représentatives du profil de plans graphitiques ($d_{002} \sim 0.35$ nm) n'ont pu être visualisées.

Cette hypothèse est confortée par la diffraction des rayons X sous incidence rasante, où aucun pic du carbone n'a clairement pu être mis en évidence.

3.5 Structure du carbone

Dans ce paragraphe, nous avons entrepris d'effectuer des analyses d'absorption infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) complétées par des analyses spectroscopiques Raman afin de remonter à la structure cristallographique et moléculaire du carbone dans nos films et observer l'impact de la teneur en particules métalliques sur le ta-C. Ces mesures ont pu être menées grâce à la collaboration de K. Zellama et M. Benlahsen au sein du Laboratoire de Physique de la matière condensée (LPMC) de l'Université Jules Verne à Amiens.

3.5.1 Mesure par spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Cette méthode est basée sur l'absorption sélective par l'échantillon d'un rayonnement infrarouge. Cette absorption se manifeste dès que la fréquence des photons incidents correspond à l'un des modes de vibration d'une liaison.

Ces modes de vibration peuvent être en élongation (« stretching ») ou en déformation (« bending »). Les fréquences auxquelles ils correspondent sont tabulées, ce qui donne accès à la microstructure.

Pour le carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), la connaissance des fréquences de vibration de molécules d'hydrocarbures nous permet d'identifier les liaisons C-C, C=C et C-H (Cf. tableau 3-9 page 133).

Dans le cas des liaisons C-H, il est possible de distinguer si la liaison implique un site Csp^3 ou un site Csp^2 . S'il s'agit d'un site de type Csp^2 , on peut savoir s'il s'inscrit dans une chaîne oléfinique ou un noyau aromatique.

On pourra également mettre en évidence une éventuelle contamination par l'oxygène (liaisons C=O et O-H).

Le banc infrarouge est un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque NICOLET dont le principe de base est détaillé en annexe.

Nous réalisons d'abord une première mesure sur un substrat nu afin d'éliminer l'absorption due au substrat et à l'atmosphère. Le logiciel ne traite ainsi que le faisceau transmis par la couche.

Détermination de l'absorption α

La loi de Beer donne l'expression du coefficient d'absorption α du film seul :

$$T = T_0 \exp [- (\alpha t)] \Leftrightarrow \alpha = (-1 / t) \ln (T / T_0)$$

Où T est le facteur de transmission déterminé (dans l'approximation des faibles absorptions) par le rapport entre l'intensité I (faisceau absorbé + faisceau de référence) et l'intensité sans absorption I_{sans} (faisceau de référence) : $I / I_{\text{sans}} \approx T$ (Cf. Annexe FTIR) et T_0 est la transmission sans absorption, déterminée par ajustement logiciel.

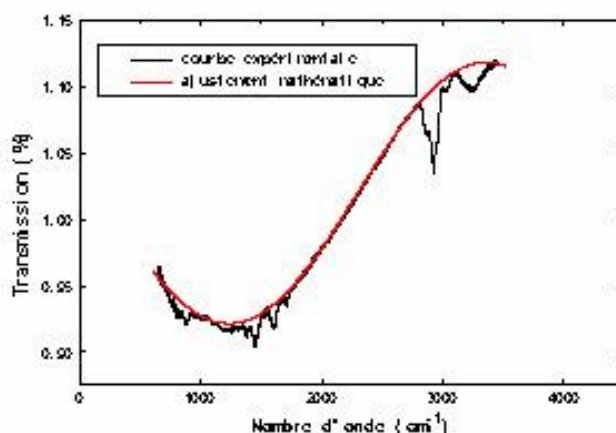


Figure 3-25 : Exemple de transmission infrarouge

Comme dans le cas d'école présenté sur la figure 3-25, on s'appuie sur les portions de spectre ne présentant pas d'absorption, et on la modélise (« fit ») avec une fonction de la forme :

$$T_0 = A + B \cos (C v + D)$$

où : v est le nombre d'onde.

Dans notre cas, la variation du nombre d'onde α est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Cet intervalle correspond aux fréquences de vibration qui nous intéressent.

Comme il est impératif d'utiliser un substrat transparent dans l'infrarouge, ces valeurs nous imposent l'utilisation d'échantillons déposés sur du silicium.

Nous disposons à présent de T et T_0 . L'épaisseur t du film sera mesurée par profilométrie.

Nous obtenons alors par la loi de Beer les évolutions du coefficient d'absorption α en fonction du nombre d'onde.

L'illustration précédente (Fig. 3-25) montre un pic de transmission aux environs de 3000 cm^{-1} . On retrouve cette singularité de manière nette sur la courbe d'absorption représentée sur la figure ci-dessous (Fig. 3-26).

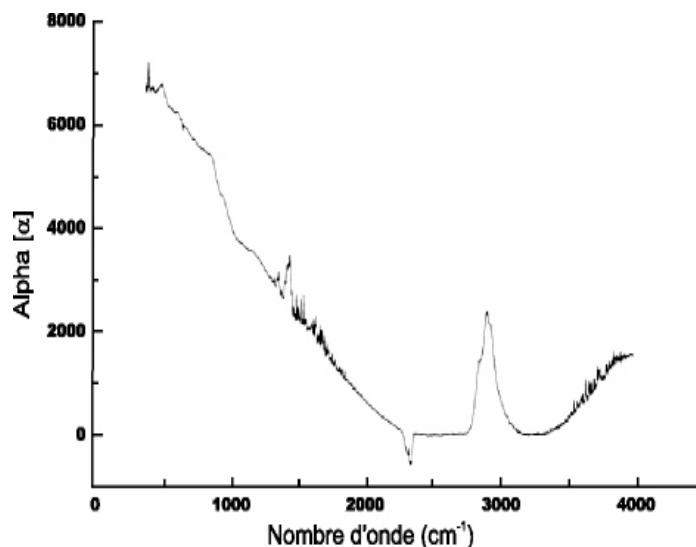


Figure 3-26 : Exemple d'absorption infrarouge d'un film de carbone amorphe hydrogéné a-C :H

Comme nous l'avons souligné plus haut, la singularité de la spectroscopie infrarouge (IR) est basée sur le fait que les bandes d'absorption, observées dans ce domaine spectral (400-4000 cm^{-1}), peuvent être reliées aux différents modes de vibrations (dus aux élongations ou déformations) des liaisons C-hétéroatomes (H par exemple) et C-C dans les configurations atomiques locales particulières. Le spectre d'absorption infrarouge correspondant par exemple aux modes d'élongations des liaisons C-H se distingue par une bande de forme bien définie (les pics et les épaulements clairement identifiables) de forte intensité.

Traitement des spectres d'absorption des dépôts ta- C et C :Me

Une liaison vibre selon deux modes différents : *élongation* ou *déformation*. L'intensité absorbée est proportionnelle au nombre de ces liaisons dans le film.

On peut donc obtenir des informations qualitatives (existence d'un type de liaison) et quantitative (évolutions du nombre de liaisons d'un type donné) sur chaque film.

On peut séparer les spectres en 3 parties :

- Entre 650 et 1850 cm^{-1} , où l'absorption est due aux vibrations en *déformation* (« bending ») des liaisons C-H, ainsi qu'aux vibrations en *élongation* des liaisons C=C et éventuellement C=O.
- Entre 2700 et 3100 cm^{-1} , où l'absorption est due aux vibrations en *élongation* (« stretching ») des liaisons C-H.

- Autour de 3450 cm^{-1} , où peut apparaître le pic de vibration en *élongation* de la liaison O-H.

Quel que soit l'intervalle d'étude, nous effectuerons toujours une normalisation à l'épaisseur afin de permettre les comparaisons entre spectres.

Couche ta-C :

L'analyse par absorption infrarouge de notre film ta-C pur (Fig. 3-27) présente deux régions d'absorption différentes situées autour de 600 cm^{-1} et entre $1200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Les doubles liaisons C=C vibrent indépendamment des liaisons simples C-C et leurs pics d'absorption infrarouge sont situés vers les fréquences $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ et $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ suivant les configurations qu'elles peuvent adopter (i.e. chaînes oléfiniques ou anneaux aromatiques). Les différents modes de vibrations sont résumés sur la figure 3-27 [16].

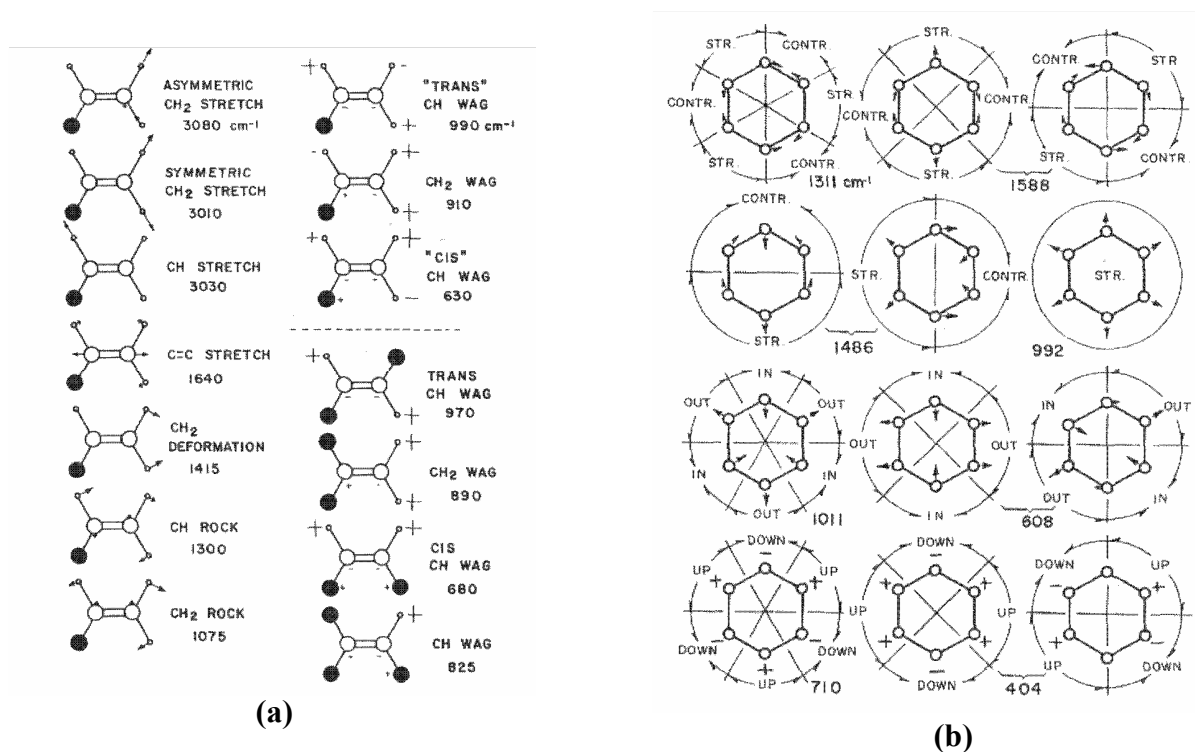


Figure 3-27 : a) Vibration des liaisons C=C en chaînes oléfiniques
b) Vibration des anneaux aromatiques

Rappelons que les liaisons entre atomes de carbone seul CC, de moment dipolaire nul à cause de la symétrie de charge dans la liaison, sont invisibles en spectroscopie infrarouge. L'existence de ces bandes suggère donc une différence d'asymétrie dans les liaisons CC et donc la présence de liaisons C-hétéroatomes (l'hydrogène). Cependant l'hydrogène incorporé

dans le ta-C existe en très faible quantité puisque nous n'observons aucune bande autour de 3000 cm^{-1} , caractéristique d'une proportion d'hydrogène supérieure ou égale à 1% atomique. La présence d'un très faible pic à 1700 cm^{-1} associé à la liaison C-O révèle la présence d'oxygène. La présence d'oxygène et d'hydrogène en faible quantité due soit à une contamination atmosphérique post-dépôt du film, soit à une contamination par les molécules d'eau résiduelles contenues dans l'enceinte de dépôt. Ce résultat est en accord avec les mesures XPS qui révèlent, elles aussi, des traces d'oxygène sur la surface du film mais qui tendent à diminuer fortement dès les premières minutes de nettoyage ionique sous faible flux d'argon (vitesse d'abrasion : 1 nm/heure). Ces résultats confortent l'hypothèse de porosité dans les films ta-C. En outre, nous constatons que les atomes de carbone sont majoritairement sous forme de liaisons C=C en cycles aromatiques en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [17, 18].

Mode de vibration des liaisons dans les films C: Me à teneur variable de métal :

Cas des films C :Ni

Afin d'observer l'évolution de la matrice de carbone sous l'effet du dopage ou de l'alliage, nous avons fait un balayage en concentration de 0,5% at. à 15% at. de nickel.

D'après le diagramme de phase C-Ni (chapitre 2, Fig. 2-6a), le nickel est peu susceptible d'être lié au carbone et les analyses XPS ont montré qu'en surface le nickel est sous forme métallique et non sous forme carbure. L'analyse des spectres d'absorption infrarouge montre, comme dans le cas du ta-C, deux régions d'absorption situées autour de 600 cm^{-1} et entre $1200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (figure 3-28), indicateur d'une différence d'assymétrie dans les liaisons CC et donc de la présence de liaisons carbone-hydrogène (C-H). Mais aucune bande autour de 3000 cm^{-1} (caractéristique d'une quantité suffisante d'hydrogène dans les films) n'est visible. Les mesures XPS ont aussi montré la présence de traces d'oxygène qui tend à diminuer dès les premiers instants de nettoyage par abrasion ionique. Les films C :Ni ont eux aussi subi une contamination post-dépôt. Les films sont donc poreux mais la porosité semble être faible compte-tenu de la très faible quantité d'hydrogène adsorbée.

L'interprétation des spectres d'absorption est assez complexe compte tenu de la micro hétérogénéité intrinsèque liée aux différentes hybridations du carbone et de la présence de nickel qui introduit des contributions supplémentaires. La comparaison de ces bandes pour chaque teneur en métal (0% at. à 15% at. de nickel) est présentée sur la figure 3-28.

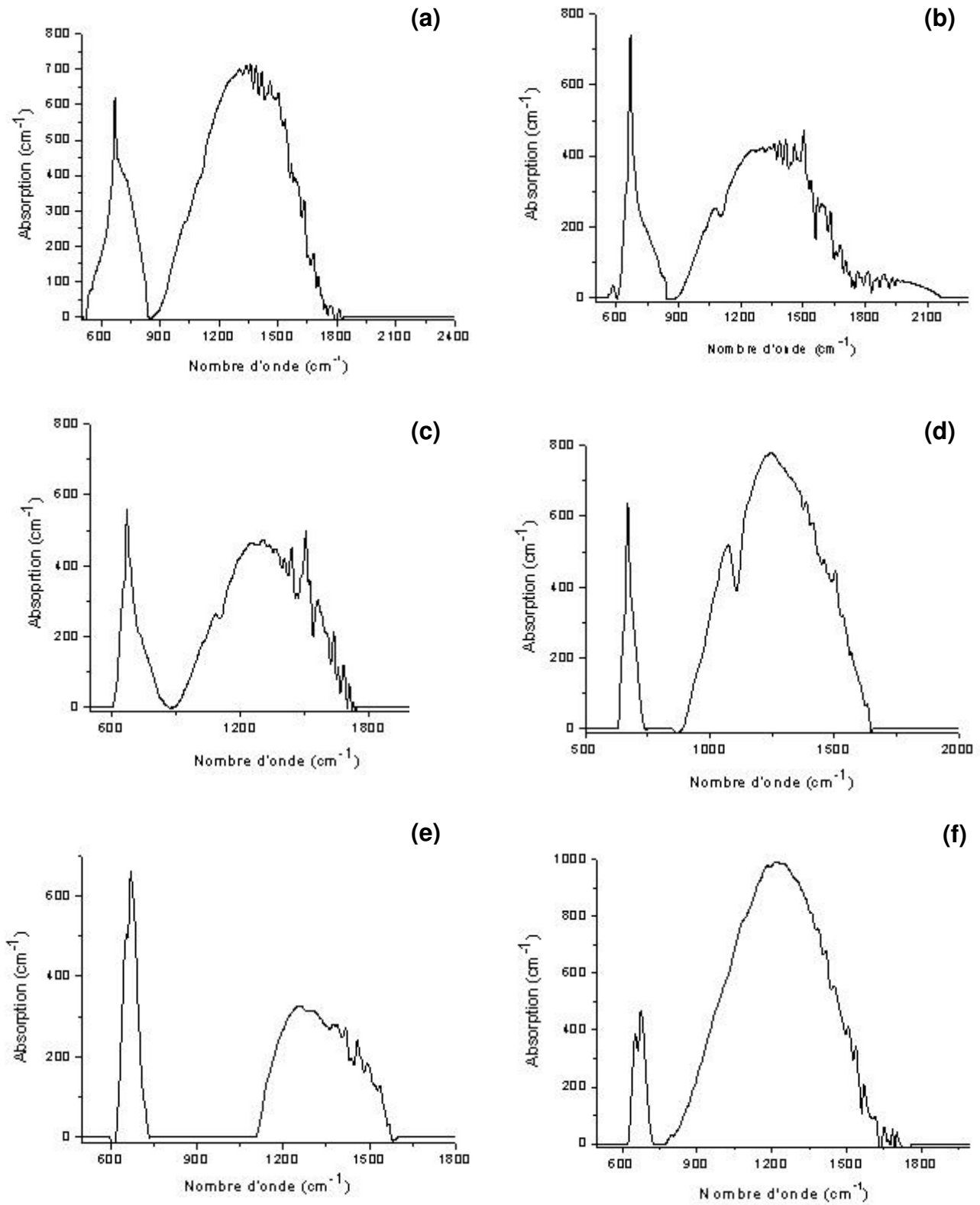


Figure 3-28 : Spectre d'absorption infrarouge (a) du film ta-C, (b) C:Ni 0,5% at., (c) C:Ni 1% at., (d) C:Ni 5% at., (e) C:Ni 10% at., (f) C:Ni 15% at.

| | Bande IR 500 –900 cm ⁻¹ | | | Bande IR 1100 –1700 cm ⁻¹ | | | Bande IR 3000 cm ⁻¹ | | |
|----------------|------------------------------------|-----------------------|-------|--------------------------------------|-----------------------|--------|--------------------------------|-----------------------|------|
| | Max | W (cm ⁻¹) | A | Max | W (cm ⁻¹) | A | Max | W (cm ⁻¹) | A |
| ta-C | 669 | 130 | 82000 | 1419 | 570 | 366000 | x | x | x |
| C :Ni 0,5% at. | 669 | 57 | 51068 | 1330 | 570 | 249500 | x | x | x |
| C :Ni 1% at. | 669 | 60 | 45938 | 1307 | 520 | 203100 | x | x | x |
| C :Ni 5% at. | 669 | 50 | 26337 | 1250 | 505 | 343602 | x | x | x |
| C :Ni 10% at. | 669 | 55 | 35941 | 1258 | 355 | 101785 | x | x | x |
| C :Ni 15% at. | 675 | 57 | 24483 | 1222 | 495 | 443352 | x | x | x |
| C :Ta 0,5% at. | 669 | 14 | 25169 | 1353 | 500 | 152278 | 2978 | 153 | 5287 |
| C :Ta 1% at. | 669 | 70 | 62907 | 1313 | 500 | 218000 | 2979 | 154 | 3140 |

Tableau 3-7 : Position du maximum d'amplitude (Max), de la largeur à mi-hauteur (W) et de l'intensité normalisée (A) de chaque bande d'absorption infrarouge (IR) des films ta-C et C :Me.

Pour chaque film analysé, nous reportons dans le tableau 3-7, la position des maxima d'amplitude des bandes d'absorption (noté « Max »), la largeur à mi-hauteur W de ces bandes, exprimé en cm⁻¹ et l'intensité intégrée A, normalisée par rapport à l'épaisseur, en fonction de la teneur en métal incorporé.

Par comparaison aux bandes d'absorption du film ta-C, l'intensité, la forme et la largeur à mi-hauteur de ces bandes évoluent avec la teneur en nickel incorporé. Nous observons deux cas :

- La première région d'absorption (entre 500 et 700 cm⁻¹) est caractéristique de la présence des liaisons C=C en cycles aromatiques. Nous constatons que l'incorporation du nickel ainsi que sa proportion influe sur l'environnement de la matrice de carbone. Ainsi, on peut remarquer qu'avec l'incorporation de nickel dans le film ta-C, la position du maximum ne fluctue pas mais la largeur à mi-hauteur et l'aire de cette bande diminue, c'est-à-dire que les chaînes aromatiques s'organisent. La croissance des clusters de nickel permet donc l'organisation des cycles aromatiques et tend ainsi à ordonner la matrice de carbone. Cette tendance s'accompagne d'une perte de flexibilité du matériau assurée par la matrice en carbone.

- Dans la région entre 1100 et 1700 cm^{-1} , l'absorption est essentiellement due au mode de vibration des groupements oléfiniques où le carbone peut être en configuration sp^2 ou sp^3 . Par contre l'évolution de la largeur à mi-hauteur et de l'aire de ces bandes évoluent différemment selon le pourcentage atomique de nickel dans la couche.

Dès 0,5% at. Ni, l'aire de la bande diminue jusqu'à 1% at. de Ni et la largeur à mi-hauteur commence à diminuer. Puis à partir de 5% at. de Ni, l'aire augmente de nouveau mais toujours avec un affinement de la bande. Ceci indique que les clusters de nickel qui sont en plus faible quantité dans la matrice de carbone (entre 0,5% et 1% at.) ordonnent cette matrice en brisant les chaînes oléfiniques pour former des amas aromatiques ordonnés comme le montre la bande située entre 500 et 700 cm^{-1} et qui s'affine. Entre 1% at. et 5% at., il se produit un phénomène inverse où l'aire de la bande augmente à nouveau, au détriment de la première bande, tout en continuant de s'affiner. Ce comportement laisse penser qu'à partir d'un certain seuil de concentration atomique de nickel, compris entre 1% et 5% at., la structure locale subit davantage de distorsions. La matrice de carbone se désorganise. Puis à partir de 10% at. Ni, cette bande diminue à nouveau en intensité et en aire, signe que la croissance des amas de nickel induit une augmentation de porosité dans les films. On constate donc une compétition entre la croissance des amas aromatiques et celles des chaînes oléfiniques et donc entre ordre et désordre dans la matrice carbonée. Cette matrice se graphitise de façon ordonnée ou désordonnée selon la concentration de Ni incorporée.

Cas des films C :Ta

Dans le cas du dopage par du tantale, nous avons procédé à une étude succincte sur des concentrations de 0,5% at. et 1% at. en tantale afin de comparer dès les premiers pourcentages atomiques de dopant, l'effet du tantale qui se lie au carbone par rapport au nickel « carbophobe ».

L'analyse des spectres infrarouge se distingue ici par l'existence de trois régions d'absorption différentes (Fig. 3-29).

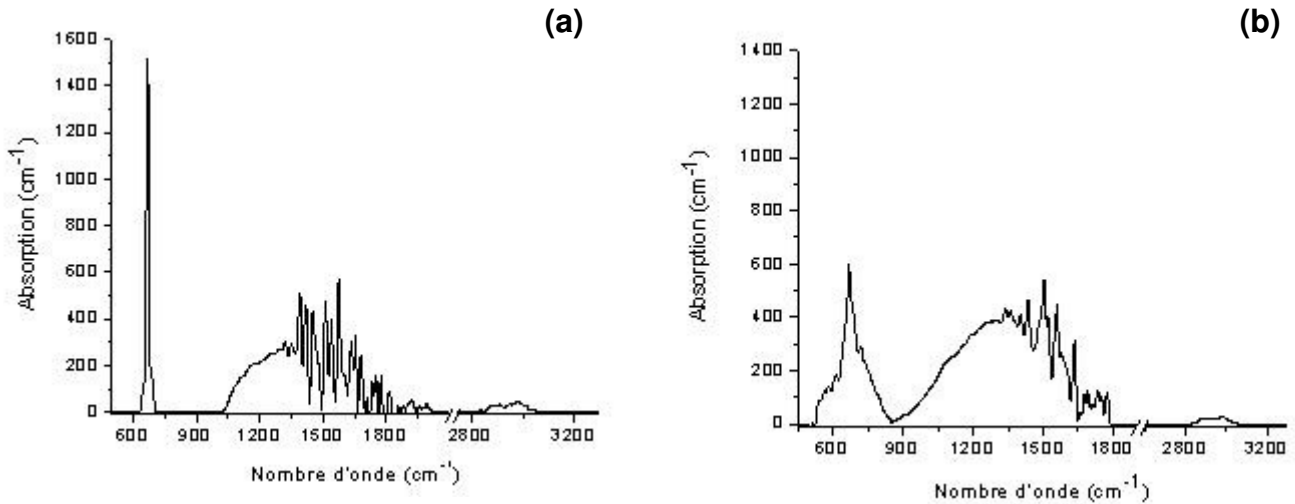


Figure 3-29 : Spectre d'absorption infrarouge (a) C :Ta 0,5% at. et (b) C :Ta 1% at.

En effet, nous observons par rapport au film ta-C et aux films C :Ni, une région située entre 2800 et 3100 cm^{-1} . La présence de cette dernière correspond aux modes d'élongation de la liaison C-H dans les groupes CH_n ($n = 1$ à 3) où l'atome de carbone peut être en configuration sp^2 et sp^3 .

Cette bande d'absorption est le résultat d'une contamination en volume des échantillons reliée à une forte porosité de ceux-ci. Outre cette région due à la contamination, on observe deux autres groupes de bandes d'absorption qui rappellent celles discutées pour les films C :Ni avec des différences significatives :

- La région d'absorption entre 500 et 700 cm^{-1} évolue différemment dans le cas de dopage au tantale. A 0,5% at. de Ta, la bande s'affine de manière drastique ($W = 14 \text{ cm}^{-1}$), l'aire associée à cette bande diminue mais son intensité augmente. Ceci montre une organisation importante de la matrice initiale ta-C par augmentation et arrangement des amas polymérisables. Par contre à 1% at. de Ta, cette bande s'élargit, son aire augmente alors, mais son intensité diminue : le nombre d'amas aromatiques diminue et ceux-ci se désorganisent (les anneaux se déforment).
- Dans la région entre 1100 et 1700 cm^{-1} : la bande s'affine, l'aire et l'intensité diminuent fortement dès l'incorporation de 0,5% at. de tantale, ce qui indique que le nombre de chaînes oléfiniques diminue pour former des amas aromatiques et qu'il y a réarrangement de la matrice. Par contre à partir de 1% at. Ta, la bande s'élargit à nouveau et son aire et intensité augmentent. Ceci suggère que c'est à un seuil voisin de 1% at. de Ta, que les clusters métalliques en plus grande quantité par rapport au nickel, vont casser les chaînes oléfiniques et désorganiser la matrice de carbone.

La présence de bandes d'absorption en infrarouge a permis de montrer une porosité existante dans les films ta-C et qui est modifiée par introduction d'éléments métalliques sous forme de nodules. Selon la nature de la chimie entre le carbone et le métal, la porosité évoluera différemment. Dans le cas des films C :Ta, la présence d'une absorption dans la région autour de 3000 cm^{-1} indique que le tantale crée une plus grande porosité dans la matrice de carbone que le nickel. Les différentes régions d'absorption mettent aussi en évidence la graphitisation du film ta-C sous l'impact des clusters métalliques. La matrice de carbone se graphitise de façon ordonnée ou désordonnée selon la concentration de métal incorporé dans la matrice. Un seuil de concentration (compris entre 1% et 5% at.) est mis en évidence pour lequel la matrice de carbone évolue différemment.

Pour mieux comprendre l'évolution de la matrice en fonction de la teneur en impureté il est nécessaire de comparer ces mesures avec la spectroscopie Raman.

3.5.2 Spectroscopie Raman

La technique consiste à étudier les transitions vibrationnelles entre les atomes d'une molécule à partir d'une diffusion inélastique de la lumière. L'effet Raman est le résultat de l'interaction des photons d'une source monochromatique avec les molécules de l'échantillon éclairé. Le principe de cette technique est détaillé en annexe.

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 3-30. Le faible nombre de photons réémis inélastiquement justifie l'emploi de sources d'éclairage intense comme les lasers. Pour notre étude nous avons utilisé :

- un laser à argon ionisé, d'une longueur d'onde de 514,5 nm sur des spectromètres Raman DILOR Z24 triple monochromateur et Jobin Yvon T64000 simple monochromateur.
- Un laser à hélium-néon, d'une longueur d'onde de 628,8 nm, sur un spectromètre Raman confocal.

L'ensemble des spectres a été réalisé dans une zone dont les nombres d'onde sont compris entre 800 et 2000 cm^{-1} . Toutefois, pour un grand nombre de couches minces de carbone amorphe, le spectre obtenu est la superposition de deux signaux : un signal très intense, appelé

photoluminescence, et le spectre Raman. Comme nous le présenterons plus loin, pour extraire le spectre Raman, nous avons soustrait le signal de photoluminescence au spectre brut.

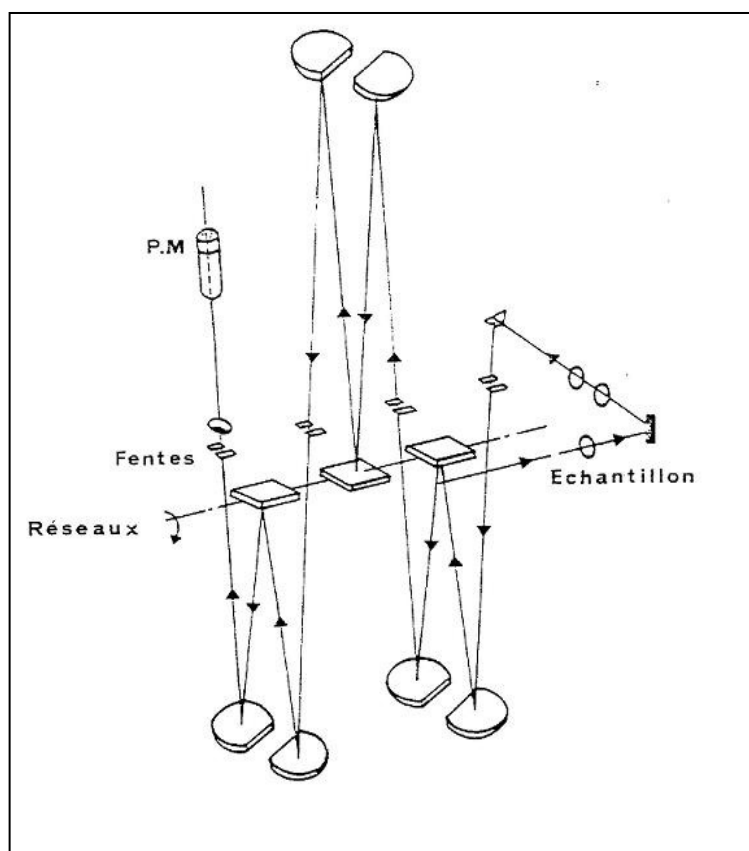


Figure 3-30 : Schéma du spectromètre Raman

Résultats expérimentaux

Les spectres Raman du carbone amorphe sont discutés à partir des spectres du graphite et du carbone désordonné. Le graphite sous la forme de cristal naturel présente un pic à 1580 cm^{-1} (pic G) qui correspond au mode E_{2G} dû à la diffusion des phonons du centre de zone et à la signature des vibrations symétriques E_{2g} de la double liaison C=C. Le spectre Raman du graphite microcristallin présente en plus un pic vers 1355 cm^{-1} ou pic D [19] qui contribue à la diffusion des phonons du bord de la zone de Brillouin activés par le désordre. Le pic D est dû à une relaxation des règles de sélection pour le mode de respiration A_{1g} [20]. Il représente d'une part la vibration A_{1g} asymétrique des doubles liaisons en bord des amas graphitiques d'autre part les liaisons simples C-C [20]. Notons que ces pics sont dans la plupart des cas déplacés par rapport à la position des pics G et D observés dans les matériaux cristallins ou polycristallins. Ces déplacements peuvent être dus à des déformations ou distorsions d'angle

de la liaison entre les molécules. En outre, le rapport des intensités de ces pics (I_D/I_G) peut donner des informations sur la taille des cristallites [19, 21]. Ce rapport donne aussi des informations sur la qualité cristalline et les évolutions de la structure graphitique. La détermination de la position et la largeur à mi-hauteur ΔG et ΔD des pics respectifs G et D ainsi que le rapport des intensités intégrées I_D/I_G va permettre d'analyser la structure du carbone.

Un exemple de décomposition en deux gaussiennes indépendantes du spectre Raman d'un film de carbone amorphe est représentée sur la figure 3-31.

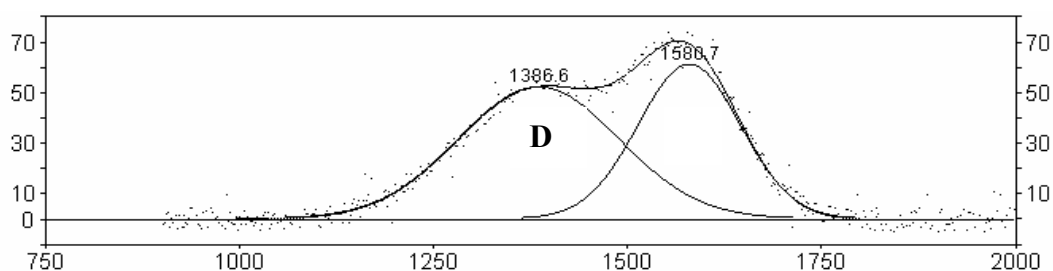


Figure 3-31 : Exemple de décomposition en gaussiennes d'un spectre Raman d'une couche de carbone amorphe

La figure 3-32 présente une comparaison des spectres Raman des films C :Me en fonction de la concentration atomique en élément métallique. Les spectres Raman et infrarouge sont similaires, on observe les mêmes liaisons mais excitées de manière différente.

Pour les films C : Ni 2% at. et C : Ni 10% at., de la luminescence vient s'ajouter au signal et le film à 10% at. de Ni est par ailleurs complètement noyé dans la photoluminescence. Comme il avait été souligné précédemment, les clusters métalliques sont répartis dans une matrice carbonée plus ou moins amorphe. Les clusters métalliques ont localement un faible gap alors que la matrice à hybridation mixte sp^2 et sp^3 a un gap beaucoup plus grand. La variation de la taille et du nombre de clusters entraîne de fortes fluctuations des bords de bandes. Le confinement des paires électron-trou, photoexcités dans les puits qui représentent les clusters, contrôle le rendement de photoluminescence. La bande de photoluminescence pour le film C : Ni 10% at. disparaît à 5% at. de Ni. Puis réapparaît sans noyer le signal Raman pour le film C : Ni 2% at. et disparaît à nouveau en descendant à 1% at. de Ni.

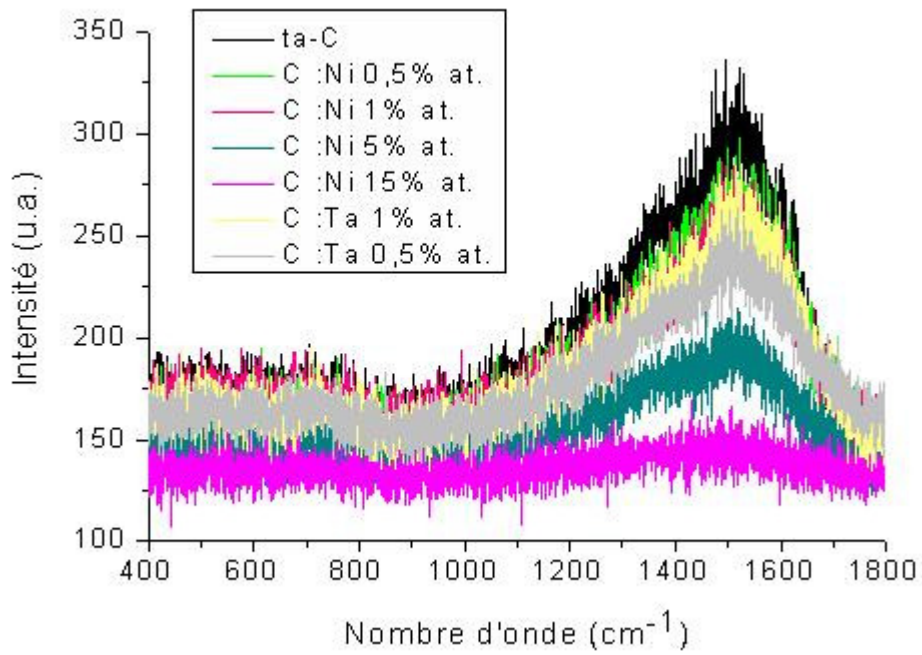


Figure 3-32 : Spectre Raman de films C :Me pour différentes concentrations atomiques en métal

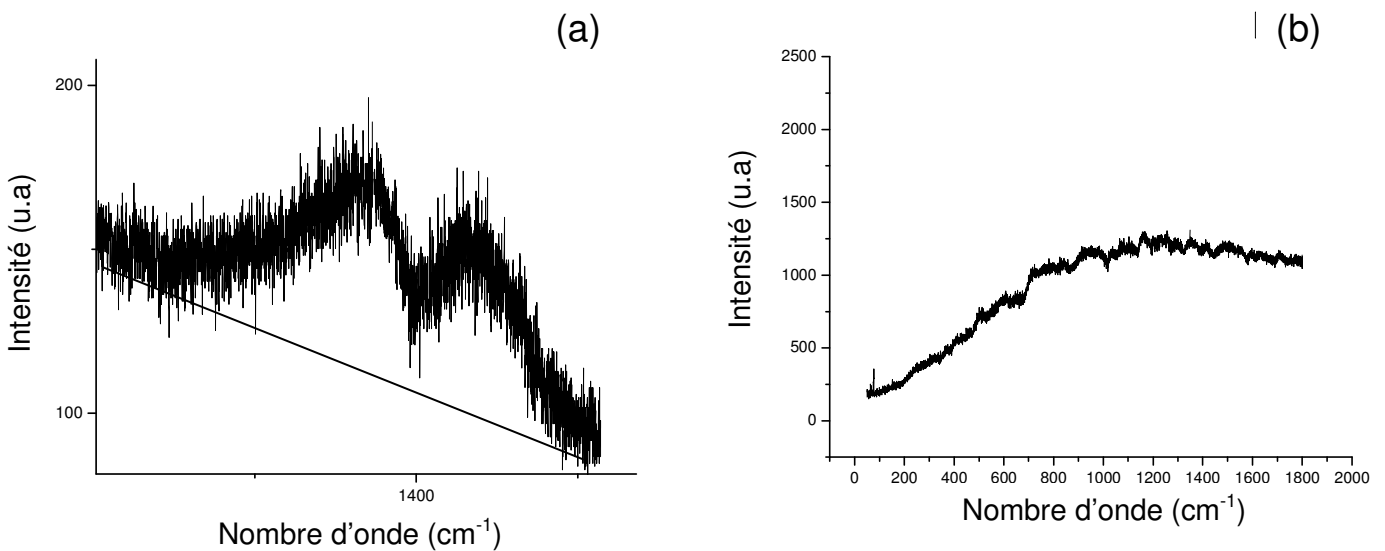


Figure 3-33: Spectres Raman des films (a) C : Ni 2% at. et (b) C : Ni 10% at.

| Films | Id /I _g | Bande D | | | Bande G | | |
|----------------|--------------------|--------------|---------------|---------------|-------------|---------------|---------------|
| | | Pic | W | A | Pic | W | A |
| ta-C | 1.6 | 1370 | 326 | 21950 | 1540 | 174 | 13380 |
| C :Ni 0,5% at. | 1.5 | 1380 | 368 | 24112 | 1545 | 205 | 15967 |
| C :Ni 1%at. | 1.3 | 1370 | 370 | 23217 | 1541 | 209 | 17428 |
| C :Ni 2% at. | 1.3 | 1300 | 211 | | 1542 | 148 | |
| C :Ni 5% at. | 1.9 | 1372 | 305 | 12327 | 1542 | 160 | 6443 |
| C :Ni 10% at. | | Fluorescence | | | | | |
| C :Ni 15% at. | | 1380 | Signal faible | Non mesurable | 1536 | Signal faible | Non mesurable |
| C :Ta 0,5% at. | 1.5 | 1365 | 382 | 16996 | 1535 | 202 | 11446 |
| C :Ta 1% at. | 1,1 | 1364 | 377 | 20931 | 1545 | 282 | 18533 |

Tableau 3-8 : positions maximums des pics Raman (noté « Max »), largeur à mi-hauteur W pour chacun des pics et aire intégrée A rapportée à l'épaisseur des films pour les couches minces ta-C et C :Me

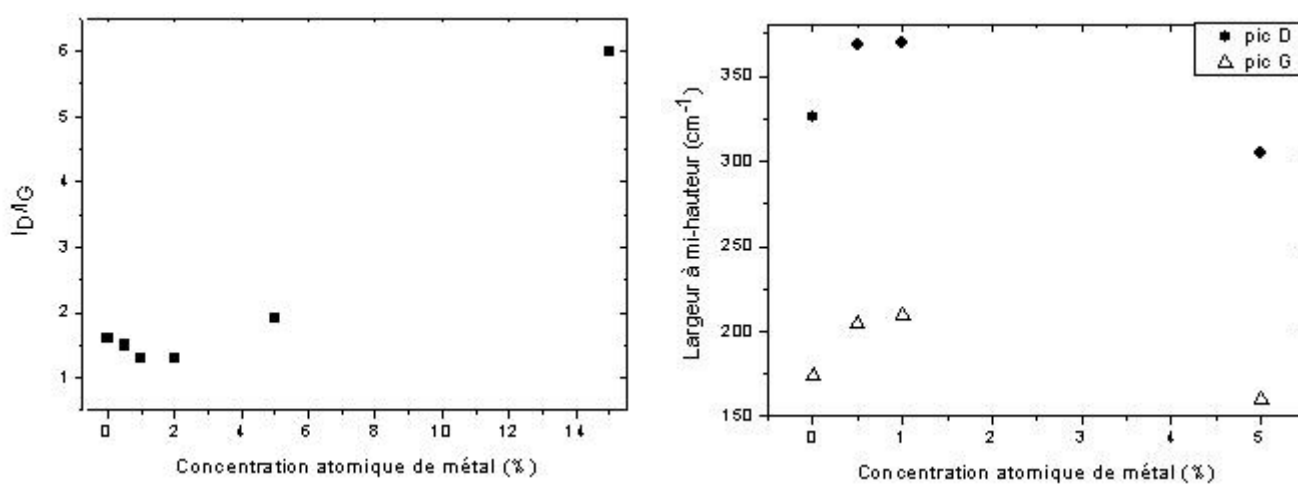


Figure 3-33 : Variation des caractéristiques Raman des films C :Ni en fonction du pourcentage atomique de nickel

Le tableau 3-8 synthétise pour les films ta-C et C :Me les positions maximums des pics Raman (notée « Max »), la largeur à mi-hauteur W pour chacun des pics, leur aire intégrée A rapportée à l'épaisseur des films.

Les positions des pics Raman ne varient pas de manière significative (excepté pour C :Ni 2% at. dont nous avons discuté précédemment et qui présente de la photoluminescence) et les variations observées sont dans la gamme d'incertitude due à la résolution. En outre, l'intensité de ces bandes diminue de façon drastique avec la concentration en métal, signe d'une modification nette de la structure du carbone sous l'impact des métaux.

Le rapport des intensités intégrées I_D/I_G en fonction de la teneur en métal (Fig. 3-33) montre une diminution (de 1,6 à 1,3) lorsque la concentration en nickel passe de 0 à 2% at. que nous associons d'abord à une diminution du désordre liée à une réorganisation des amas graphitiques C_{sp^2} présents dans la matrice carbonée. L'augmentation du rapport I_D/I_G observée pour des plus grandes concentrations de nickel est attribuée quant à elle au désordre croissant (distorsion) [21]. Dans le même temps, les grandeurs ΔG et ΔD augmentent et passent par un maximum (205 cm^{-1} pour ΔG et 370 cm^{-1} pour ΔD) pour C :Ni 1% at. puis diminuent au-delà de cette concentration atomique. L'augmentation de ΔD est liée à une augmentation du nombre des amas graphitiques. La diminution de ΔG et ΔD indique une relaxation des distorsions et normalement une diminution du désordre. Cependant les valeurs très élevées de ΔG et ΔD , 160 cm^{-1} et 305 cm^{-1} respectivement, suggèrent que ces films restent très désordonnés.

Ainsi, nous pouvons conclure que la matrice de carbone se graphitise et évolue de manière ordonnée jusqu'à 2% at. de Ni puis de façon désordonnée au-delà. Ces observations confirment les observations faites par FTIR. Dans le cas du tantale, les mêmes observations faites à 0,5% et 1% at. indiquent une graphitisation de la matrice de manière ordonnée jusqu'à une concentration proche de 1% at..

Il a déjà été montré que l'échauffement de couches de carbone amorphe (par recuit) [17, 18] menait à une graphitisation de ces films. L'ablation des cibles métalliques et de carbone ne se faisant pas simultanément, le plasma créé par le métal (nickel ou tantale) et celui du carbone n'interagissent pas. De ce fait, les particules métalliques, formées dans le plasma doivent arriver sur une couche mono séquentielle de carbone avec une énergie élevée qui diffuse dans le carbone. En résumé, l'augmentation du nombre d'atomes métalliques dopant réalisée par une diminution du temps d'ablation laser sur la cible de graphite, facilite la

diffusion de ces particules métalliques dans la couche mono séquentielle de carbone menant à sa graphitisation. Ce que confirment les spectroscopies Raman et FTIR.

Cependant, la graphitisation de la matrice de carbone a lieu de manière ordonnée jusqu'à une concentration seuil puis le réseau de carbone se désorganise (à partir de 2% at.). Les propriétés optoélectriques de ces films vont permettre la corrélation de ces résultats. Car plus un film se graphitise, plus le matériau possède un gap optique faible.

| | a-C:H dur | a-C:H mou | Configuration | Symétrie |
|-----------------------------|-----------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| Modes d'élongation | 3300 | 3300 | sp ¹ CH | A s |
| | 3045 | 3060 | sp ² CH arom | A s |
| | | 3025 | sp ² CH ₂ olef | B ₁ as |
| | 3000 | 3000 | sp ² CH olef | A s |
| | | 2970 | sp ³ CH ₃ | E ds |
| | | 2945 | sp ² CH ₂ olef | A ₁ ss |
| | 2920 | 2920 | sp ³ CH ₂ | B ₁ as |
| | 2920 | | sp ³ CH | A ₁ s |
| | | 2875 | sp ³ CH ₃ | A ₁ ss |
| | 2850 | sp ³ CH ₂ | A ₁ ss | |
| Modes de déformation | | 1490 | sp ³ CH ₃ | E dd |
| | | 1450 | sp ² CH ₂ olef | A ₁ scissors |
| | 1440 | 1450 | sp ³ CH ₂ | A ₁ scissors |
| | 1435 | 1445 | sp ² CH arom | A bend |
| | 1370 | | sp ³ CH | E bend |
| | | 1325 | sp ³ CH ₃ | A ₁ sd |
| | 1290 | 1280 | sp ² CH olef | A bend |
| | 1170 | 1180 | sp ³ CH ₂ | A ₂ twist |
| | | 1110 | sp ² CH ₂ olef | B ₂ wag |
| | | 1075 | sp ³ CH ₃ | E dd |
| | 1030 | 1030 | sp ³ CH ₂ | B ₂ wag |
| | 910 | 910 | sp ² CH ₂ olef | A ₂ twist |
| | 840 | 840 | sp ² CH olef | B bend |
| | 755 | 755 | sp ² CH arom | B bend |
| | | 700 | sp ¹ CH | E bend |
| | 700 | sp ² CH ₂ olef | B ₁ rock | |
| | 700 | sp ² CH ₂ | B ₁ rock | |

Tableau 3-9 : Fréquences, configurations et symétrie des différents modes de vibration de la liaison C-H [22].

Références Bibliographiques

- [1] A.S. Loir, "Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables", Thèse Université Jean Monnet de Saint-Etienne, (2004) 191 pages.
- [2] D.K. Owens and R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 174.
- [3] P. Zhang, B.K. Tay, G.Q. Yu, S.P. Lau and Y.Q. Fu, *Diam. Rel. Mater.*, 13 (459) (2004).
- [4] M. Grischke, K. Bewilogua, K. Trojan and H. Dimigen, *Surf. Coat. Technol.*, 15 (1995) 185-190.
- [5] B.K. Tay, D. Sheeja, S.P. Lau and J.X. Guo, "Study of surface energy of tetrahedral amorphous carbon films modified in various gas plasma", *Diam. Rel. Mater.*, 12 (2003) 2072-2076.
- [6] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis and J.F. Moulder, in: G.E. Meullenberg (Ed.) *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, (1979).
- [7] S.T. Jackson and R.G. Nuzzo, *Appl. Surf. Sci.*, 90 (195) (1995).
- [8] S. Watanabe, M. Shinohara, H. Kodama, T. Tanaka, M. Yoshida and T. Takagi, *Thin Solid Films*, 420-421 (2002) 253.
- [9] G. Speranza and N. Laidani, "Measurement of the relative abundance of sp² and sp³ hybridised atoms in carbon-based materials by XPS: a critical approach. Part II", *Diamond and Related Materials*, 13 (3) (2004) 451-458.
- [10] Y. Okazaki, T. Tateishi and Y. Ito, *Mat. Trans. JIM*, 38 (1) (1997) 78.
- [11] J. Walter, W. Boonchuduang and S. Hara, *J. of Alloys and Compounds*, 305 (2000) 259.
- [12] T.H. Dekeijer, J.L. Langford, E.J. Mittemeijer and A.B. Bojels, *J. Appl. Crystall.*, 15 (1982) 308-314.
- [13] P.T. Moseley and C.J. Seabrook, *Acta Crystallogr.*, B29 (1170) (1973).
- [14] Swanson and Tatge, *Nati. Bur. Stan. (U.S.)*, Circ. 539, i, 29 (1953).
- [15] M. Von Schwarz, O. Summa and O. , *Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltech.*, 12 (1933) 298.
- [16] N.B. Ccolthup, L.H. Daly and S.E. Wiberlet, Ed. *Academic Press*, (1990).

- [17] M. Lejeune, "Etude des corrélations entre la microstructure locale et les propriétés des couches minces de carbone amorphe hydrogéné et de carbone amorphe nitruré", Thèse, Université de Picardie Jules Verne, 190 pages
- [18] B. Racine, "Contribution à l'étude des propriétés mécaniques et électriques du carbone amorphe hydrogéné (a-C:) en relation avec la microstructure", Thèse, Université de Picardie Jules Verne (Amiens), 167 pages
- [19] F. Tuinstra and J.L. Koenig, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1126.
- [20] J. Robertson, Phil. Mag. B, B35 (1992) 199.
- [21] A.C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B, 61 (2000) 14095.
- [22] B. Dischler, R.E. Sah, P. Koidl, W. Fluhr and A. Wokaum, Proc. 7th Int. Symp. on Plasma Chemistry, C.J.Timmerman, ed. (IUPAC Subcommittee of plasma).

Chapitre 4 : Caractérisations de propriétés des ta-C dopés et alliés

4.1 Propriétés mécaniques et comportement tribologique

4.1.1 Comportement tribologique de référence : ta-C pur

Dans un premier temps, nous avons effectué une série de tests tribologiques avec les couches de ta-C non dopées, afin d'être en mesure de comparer nos résultats avec ceux publiés dans le cadre des travaux de thèse d'A-S. LOIR [1]. Ces travaux ont permis de démontrer que, par PLD femtoseconde, il était possible de synthétiser des couches de ta-C présentant un coefficient de frottement de l'ordre de 0.1 – 0.2, avec une résistance à l'usure du plan très élevée ($10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot (\text{Nm})^{-1}$), dans des conditions de glissement pur, sous air ambiant, avec une pression de contact hertzienne de l'ordre de 500 MPa. En revanche, l'usure du pion est très rarement quantifiée.

Notre objectif étant d'évaluer l'intérêt des hétéroatomes incorporés au ta-C pour atteindre des fonctionnalités multiples (mécaniques, tribologiques, optiques, électriques). Il est primordial de vérifier si le comportement tribologique dans les mêmes conditions est significativement affecté par l'apport de ces hétéroatomes, en fonction de leur nature, de leur concentration et de leurs modes d'incorporation. Afin de pouvoir conduire cette comparaison, nous avons pris soin de tester à nouveau les couches de ta-C non dopées, élaborées dans les mêmes conditions que les couches étudiées dans [1].

La figure 4-1 présente, pour notre couche ta-C non dopée, l'évolution du coefficient de frottement moyen par cycle, en fonction du nombre de cycles, sous air ambiant et sous la pression maximale de contact Hertzien de 520 MPa.

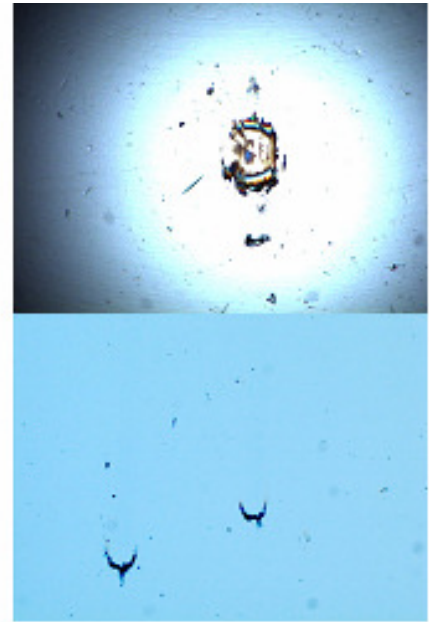
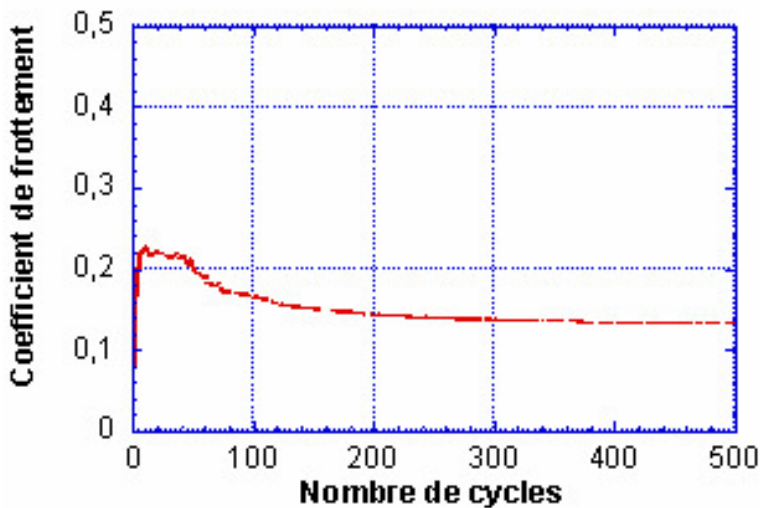


Figure 4-1 : Test de frottement d'une couche de ta-C non dopée, obtenue par PLD en mode femtoseconde. Images optiques de la trace d'usure sur la bille et sur le plan au terme de l'essai. La largeur de la trace est de l'ordre de 70 micromètres.

On observe un comportement habituel tout à fait comparable à ce qui a été publié pour ce type de couches élaborées au LTSI dans les mêmes conditions opératoires au cours de la période 2000-2002 : un régime transitoire d'une cinquantaine de cycles, avec un coefficient de frottement de l'ordre de 0.22, suivi par une stabilisation du frottement au voisinage de 0.14 jusqu'au terme des 500 cycles de l'essai représentatif. L'image optique présentée sur la même figure met en évidence :

- sur la bille initialement non revêtue, un tribofilm, doté d'une « couronne », dont le diamètre est de l'ordre du diamètre de contact hertzien, soit environ 70 micromètres. Le film de transfert est constitué de carbone prélevé à partir de la couche dès les premiers cycles de frottement. Cette couche n'a probablement pas rigoureusement la même structure que le ta-C initial, mais elle adhère suffisamment sur la bille pour assurer un glissement faible avec le film présent sur le plan antagoniste.
- sur le plan, deux traces d'usure (plusieurs tests ont été réalisés pour assurer la reproductibilité des résultats). Ces traces sont peu visibles et témoignent d'un mécanisme d'usure douce. Le nombre de cycles limité (500) ne permet pas de quantifier l'usure de manière appréciable, mais ces essais normalisés, conduits sous une pression de contact non négligeable (520 MPa), confirment le caractère lubrifiant solide de ces couches non dopées obtenues par PLD femtoseconde, comparativement à

l'abondante production scientifique publiée sur le frottement des ta-C, toute méthode de dépôt confondue.

4.1.2 Comportement tribologique des ta-C dopés et alliés par Ni et Ta

Dans les mêmes conditions d'essai, nous avons conduit une série de tests tribologiques avec les ta-C dopés et alliés par le nickel et le tantale, avec des concentrations comprises entre 2 et 15 %at. Une certaine dispersion des résultats de frottement a été observée, pour plusieurs essais sur une même couche, ainsi que d'une concentration à l'autre d'un métal donné. Pour plus de clarté, nous choisissons de représenter les résultats sur la figure 4-2 en identifiant :

- la courbe caractéristique du dépôt a-C:Ta (2 %at.) avec l'image optique de la zone de contact de la bille antagoniste au terme des 500 cycles,
- la zone bornée par les deux courbes extrêmes, définissant une enveloppe dans laquelle toutes les courbes de frottement s'inscrivent, quelle que soit la nature de l'hétéroatome introduit (Ni ou Ta) ou sa concentration (2, 5 et 15 %at.).

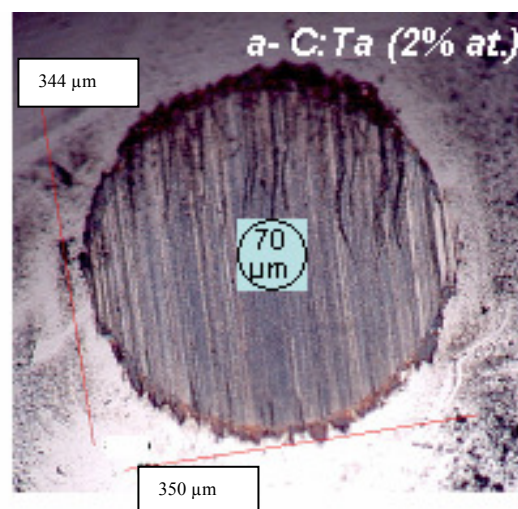
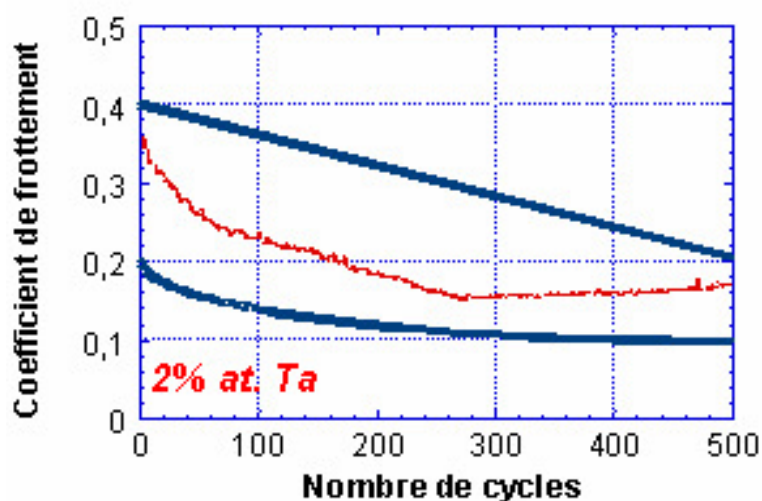


Figure 4-2 : Evolution globale du coefficient de frottement des ta-C dopés ou alliés par Ni ou Ta, en fonction du nombre de cycles : toutes les courbes sont inscrites dans l'enveloppe cernée par les deux courbes extrêmes. La courbe inscrite dans cette zone correspond à a-C:Ta (2 %at.). L'image optique montre la cicatrice d'usure correspondante, sur la bille.

A partir de l'ensemble des résultats de frottement, on peut dégager les observations suivantes :

- les couches dopées ou alliées présentent toutes un comportement de lubrifiant solide sans que la couche ne soit complètement usée ni délaminée au terme des 500 cycles d'essais systématiques.
- L'introduction des hétéroatomes, dans la gamme de concentration retenue, ne modifie pas l'ordre de grandeur des valeurs de coefficient de frottement, même si une légère augmentation est observée lors du régime transitoire par rapport aux essais relatifs au ta-C pur présentés plus haut : le frottement comporte une période initiale et transitoire autour de 0,3 en moyenne, suivie par une stabilisation au voisinage de 0,14. Certains essais ont conduit à un frottement stabilisé de 0,1, alors que d'autres essais se sont stabilisés à 0,2. Mais les essais de reproductibilité n'ont pas démontré que ces valeurs stabilisées étaient systématiquement corrélées à un type d'hétéroatome ou à sa concentration.
- Le résultat le plus spectaculaire et pour le moins inattendu vient de l'observation des traces d'usure sur la bille. Alors que le plan ne montre pas d'usure intense (même faciès d'usure douce que dans le cas du ta-C non dopé), la bille présente systématiquement une usure très importante et rarement observée avec des ta-C. Sur la figure 4-2, on peut observer la zone de contact circulaire usée, de diamètre de l'ordre de 350 micromètres. Par comparaison, le diamètre de contact herztien théorique, de 70 micromètres, a été ajouté au centre de la zone usée.

D'une manière très habituelle, des frottements de l'ordre de 0,1-0,2 avec des couches ta-C conduisent à une usure douce des deux antagonistes. En particulier, la bille, souvent non revêtue dans les essais tribologiques de cette nature, a une zone de contact de diamètre typiquement conforme à la zone de déformation élastique prédite par le calcul de Hertz, impliquant une perte de matière négligeable, comme dans le cas du ta-C non dopé présenté précédemment. L'introduction de nickel ou de tantale dans nos couches conduit à une zone usée 5 fois plus large qu'en l'absence de ces éléments. Ce résultat est d'autant plus surprenant que la bille est en acier à roulement 100C6, particulièrement résistant à l'usure.

4.1.3 Première interprétation possible : un mécanisme d'usure abrasive ?

Dans un essai tribologique, si une forte usure différentielle est observée sur l'un des antagonistes, un mécanisme d'usure abrasive peut être invoqué. L'usure abrasive survient lorsque des micro-rugosités et/ou des particules sont présentes dans le contact et sont

susceptibles de rayer l'un des antagonistes, voire les deux. Il s'ensuit un phénomène de labourage qui est authentifié par la présence de stries dans le sens du mouvement. Nos observations optiques montrent en effet de telles stries dans une direction particulière.

Etant donné la nature nano-rugueuse de nos couches dopées/alliées (chapitre 3), il est légitime de proposer comme première interprétation le rôle des inclusions métalliques insérées dans la matrice de ta-C, comme étant susceptibles de rayer la surface de l'acier, à l'image de particules abrasives incrustées dans un liant (ici, le ta-C). Si les nodules métalliques restent insérés dans le ta-C, on peut parler d'usure à deux corps. Si ces particules sont déchaussées lors du frottement et circulent librement dans le contact, on parlera d'usure à trois corps.

Cependant, il est bien connu en tribologie que l'usure abrasive, si elle nécessite en général un matériau rugueux, elle requiert en général que ce matériau rugueux soit au moins aussi dur que l'antagoniste, voire davantage [2]. Dans le chapitre 3, nous avons démontré que ces particules « incrustées » dans la matrice de ta-C étaient de nature métallique, avec une fine couche superficielle de carbure dans le cas du tantale. Or les métaux purs sont par nature moins durs que l'acier à roulement [3, 4]. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons procédé à des mesures de propriétés mécaniques par nano-indentation, sur les couches ta-C dopées à 15% en Ni et Ta, d'épaisseur dans la gamme du micromètre.

Le tableau 4.1 suivant synthétise les résultats que nous ne détaillerons pas, dans la mesure où ces essais n'avaient pas pour objectif de conduire une étude sur l'origine des propriétés nanomécaniques des couches, mais simplement d'avoir un ordre de grandeur de la dureté pour étayer notre discussion sur l'hypothèse de l'usure abrasive. Les conditions expérimentales des essais de microdureté sont détaillées dans le chapitre 2. Une charge maximale de 100 mN est appliquée et correspond à un enfoncement plastique compris entre 50 et 150 nm sur une couche d'épaisseur de l'ordre du micromètre.

| Couche ta-C | Couches a-C :Me (15 %at.) | Acier 100C6 |
|-------------|---------------------------|---------------|
| H = 25 GPa | H = 1 à 4 GPa | H = 2 à 4 GPa |

Tableau 4.1 : Valeurs de dureté des ta-C non dopés et alliés par 15 %at. de Ni ou Ta, mesurées par nanoindentation. La gamme de valeur de dureté pour l'acier 100C6 est extraite des données du fournisseur des billes (SNR).

La dureté de la couche ta-C non dopée, de rugosité négligeable à l'échelle du contact, est de 25 GPa. Cette valeur est conforme à la valeur de dureté mesurée pour la première génération de telles couches obtenues par PLD femtoseconde, au laboratoire TSI, dans les années 2000-2002 [1]. La nanodureté des films alliés avec 15 %at. de nickel ou de tantale est comprise entre 1 et 4 GPa. Cette incertitude correspond à la valeur minimale et à la valeur maximale des 5 tests de nanoindentation conduits sur chaque échantillon. Ces mesures ont, comme pour les tests tribologiques, révélé une certaine dispersion. Mais cet ordre de grandeur nous suffit pour comparer avec la dureté du 100C6 commercial (dureté comprise entre 2 et 4 GPa) : les couches de ta-C alliées à 15 %at. présentent une dureté comparable, quoique légèrement inférieure, à la dureté de l'acier 100C6.

Les essais de nanoindentation, conduits avec une pointe Berkovich, conduisent à une empreinte de taille microscopique, supérieure à la taille des plus gros nodules de métaux dispersés dans la matrice de ta-C : la mesure est donc représentative de la couche, avec une valeur de dureté inférieure à celle du ta-C pur, mais certainement supérieure à celle des métaux purs Ni et Ta (que nous n'avons pas mesuré) présents sous la forme de clusters.

En considérant la grandeur « dureté », nous sommes donc dans la configuration d'un frottement entre un acier dur 100C6 et un ta-C allié de dureté comparable, constitué d'un ensemble de nodules métalliques de taille sub-micronique et de dureté très probablement inférieure à la dureté de l'acier, nodules « incrustés » dans une matrice ta-C significativement plus dure que l'acier 100C6. Avec une telle configuration, on ne peut pas exclure une contribution d'usure abrasive, surtout si l'on considère que le frottement est opéré dans l'air ambiant avec très probablement une réaction tribochimique d'oxydation des métaux Ta et Ni sous frottement, conduisant à la formation de particules d'oxydes de taille sub-micronique, susceptibles de rayer l'acier. Ce phénomène n'exclut pas le rôle de la matrice de ta-C, de dureté supérieure à celle de l'antagoniste, pour contribuer à user celui-ci. Le faciès de la bille usée, avec ses stries uni-directionnelles, est cohérent avec une telle interprétation.

Néanmoins, nous avons poussé les tests tribologiques plus en avant, notamment avec les images triboscopiques, ce qui laisse place à une seconde hypothèse complémentaire qui n'exclura pas la contribution abrasive discutée dans ce paragraphe. Le fait que les nodules à base Ni ou Ta incrustés dans le ta-C aient une dureté très probablement inférieure, de manière

significative, à la dureté de l'acier 100C6, ne permet pas de nous satisfaire exclusivement de cette interprétation basée sur un mécanisme d'usure abrasive.

4.1.4 Seconde interprétation possible : un mécanisme d'usure adhésive ?

La figure 4-3 présente l'image triboscopique obtenue avec a-C:Ni (15% at.), dans le cadre d'un essai à amplitude variable, conduit en suivant le protocole expérimental décrit dans le chapitre 2.

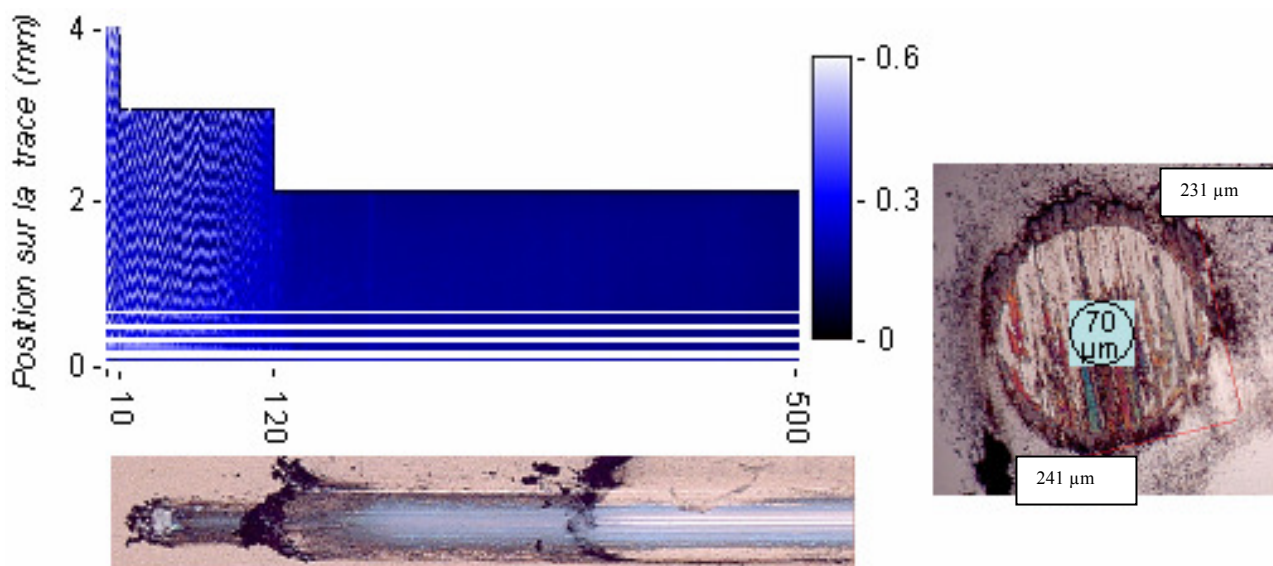


Figure 4-3 : Test tribologique à amplitude variable de a-C:Ni (15 %at.). Image optique du plan revêtu et de la bille non revêtue, au terme des 500 cycles de frottement.

Ces essais ont été conduits en trois étapes :

- Les 10 premiers cycles ont été effectués avec l'amplitude maximale de 4 mm. L'image de la cicatrice d'usure sur le plan au terme de ces 10 cycles est visible sur la partie la plus à gauche de la trace linéaire du plan : elle correspond à la zone où la trace est la moins large, ce qui est cohérent dans la mesure où l'usure est faible à ce stade du test. Sur l'image triboscopique, on observe, au cours de cette période initiale, des alternances de zones sombres et claires, avec un pas de l'ordre de 200 micromètres

(valeur déduite de l'image : sur 2 mm de trace, on observe environ une dizaine de « vagues » claires).

- La deuxième série de cycles correspond à une trace limitée à une amplitude de 3 mm, jusqu'au cycle 120. L'image révèle clairement la présence de ces alternances de zones sombres et claires, qui ont cependant tendance à s'estomper à partir de la centaine de cycles, pour disparaître quasi complètement au cycle 120. L'image optique de la trace pour cette deuxième étape du test correspond à la zone centrale, significativement plus large que la première. Une accumulation de débris est observée en extrémité de la trace.
- Enfin, la troisième et dernière série de cycles correspond à une amplitude de 2 mm seulement, à partir du cycle 120. La trace correspondante se superpose sur cette longueur à la zone de frottement des deux périodes précédentes. Dans cette ultime période qui s'achève au cycle 500, l'image de frottement est très homogène, avec une valeur de coefficient de frottement de l'ordre de 0.14, comprise dans l'enveloppe décrite dans la figure 4-2. La trace sur le plan est comparable en largeur à celle de la période précédente, mais avec une moindre accumulation de débris, ce qui est cohérent avec un régime permanent d'usure douce établi dès le terme de la période précédente. Enfin, l'image de la bille au terme du 500^{ème} cycle est conforme à ce que nous avons décrit précédemment : une usure spectaculaire de l'acier antagoniste.

Nous avons recherché à quantifier davantage les informations apportées par cette image triboscopique associée aux images optiques. En particulier, il nous a semblé pertinent de déduire du diamètre usé de la bille, un volume d'usure de celle-ci, en considérant que le volume usé présente une forme de calotte sphérique de diamètre de base égal au diamètre usé (Fig. 4-4).

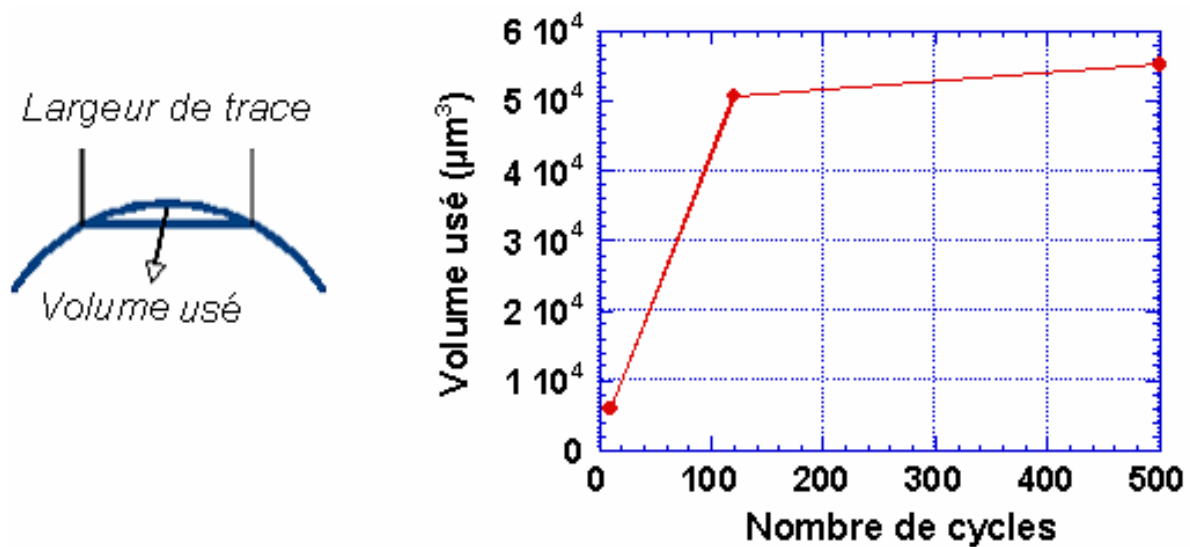


Figure 4-4 : Volume usé de la bille en acier 100C6, au terme des 3 phases du test de frottement à amplitude variable.

Pour quantifier le diamètre de la zone usée sur la bille en acier, nous avons effectué une mesure directe à partir de l'image microscopique (figure 4.3) dans le cas du terme de la 3^{ème} période correspondant au terme de l'essai. Comme ce diamètre correspond à la largeur de la trace mesurée sur le plan, nous avons fait l'hypothèse que cette largeur sur le plan, au terme des deux premières périodes (N=10 et N=120), devait correspondre au diamètre de la zone usée sur la bille. Nous n'avons cependant pas vérifié cette hypothèse, qui aurait nécessité « d'ouvrir le contact » au terme de chacune de ces périodes, pour contrôler le diamètre d'usure sur la bille.

Sur la base de cette méthode, nous observons que l'usure augmente de façon spectaculaire au cours des 120 premiers cycles, en particulier au cours de la 2^{ème} période comprise entre 10 cycles et 120 cycles. Au-delà, c'est-à-dire au cours de la 3^{ème} période, l'usure se stabilise pour n'augmenter que de manière négligeable, bien que cette ultime période soit la plus longue.

Ainsi, il semble légitime de corrélérer cette usure spectaculaire à la présence, sur l'image triboscopique, de stries caractéristiques d'alternances périodiques de frottement élevé et faible, avec un pas de l'ordre de 200 micromètres. Ce phénomène périodique est bien connu en tribologie : il s'agit de « stick-slip », ou encore alternance de « glissés-collés ». Dans un tel processus, le frottement monte subitement à une valeur élevée, suite à des forces d'adhésion entre les deux antagonistes. Puis, sous l'effet du mouvement imposé, il y a cisaillement

soudain du contact et donc glissement avec diminution brutale du frottement. Ensuite, les forces d'adhésion s'imposent à nouveau et ainsi de suite.

Le phénomène de stick-slip est très fréquent dans les mécanismes : il est en particulier responsable des bruits de frottement et il est souvent associé à un mécanisme d'usure adhésive. Ce mécanisme survient lorsqu'une solubilité totale ou partielle est possible entre les constituants (ou plutôt les phases) présent(e)s dans les deux antagonistes en contact sec (sans lubrifiant). Sous l'effet de la pression de contact, du cisaillement et/ou de l'élévation de température, il peut y avoir inter-diffusion des espèces atomiques, ce qui correspond à un mécanisme tribochimique. Ces interdiffusions peuvent aboutir à un phénomène dramatique : le grippage, ou soudure des deux antagonistes, avec destruction du contact. La lubrification fluide a pour objectif, entre autre, d'éviter le grippage. Un grand nombre de traitements de surface ont également pour fonction de limiter les risques de grippage.

Dans notre cas, on ne peut pas exclure un tel phénomène, dans la mesure où il existe des composés intermétalliques de type FeNi_3 et TaFe_2 , par exemple. Ces composés sont susceptibles de se former lors du frottement et de contribuer à ces effets de stick-slip, en « consommant » de manière spectaculaire la base fer de la bille qui a la plus faible longueur cinématique, en l'occurrence sa surface est exposée en permanence au frottement.

Cette hypothèse peut se combiner avec celle de l'usure abrasive décrite plus haute. En effet, la présence de stries sur le faciès d'usure de la bille, au terme de l'essai, peut être difficilement expliquée par l'usure adhésive.

Une question se pose alors : comment expliquer que le phénomène de stick-slip disparaisse progressivement sur une période de l'ordre de la centaine de cycles? Pour tenter de répondre à cette interrogation, nous avons effectué des mesures par EDX résolues dans les traces d'usure, dans un microscope électronique à balayage. Ces résultats sont rassemblés dans la figure 4-5, toujours relative à l'essai conduit avec a-C:Ni (15 %at.).

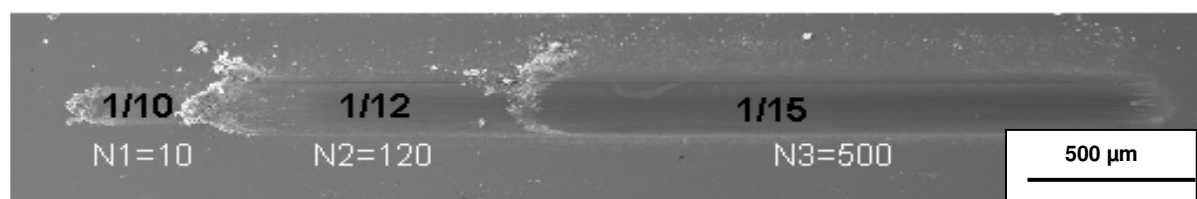


Figure 4-5 : Images MEB de la trace d'usure de a-C:Ni (15 %at.) et rapports Fe / Ni déduits d'une analyse EDX au centre de chacune des traces d'usure.

Sur cette figure associée aux quantifications Fe/Ni, nous pouvons observer deux phénomènes remarquables :

- Du fer est détecté sur le plan dès les premiers cycles de frottement ($N_1 = 10$, $Fe / Ni = 1/10$). Ce phénomène plaide en faveur d'une usure initiale de la bille, avec transfert de fer sur la couche a-C:Ni, vraisemblablement par affinité chimique entre Fe et Ni, en cohérence avec l'hypothèse d'usure adhésive étayée par le phénomène de stick-slip.
- La proportion relative de fer tend à diminuer sensiblement au cours du frottement, comme en témoigne la mesure à $N = 120$ cycles ($Fe / Ni = 1/12$) et la mesure ultime à $N = 500$ cycles ($Fe / Ni = 1/15$). Tout se passe comme si l'établissement d'un régime permanent de frottement, avec diminution du frottement et disparition progressive du stick-slip, contribuait à réduire la quantité de fer transférée sur le plan. Ce résultat est cohérent avec la quantification de l'usure de la bille, usure qui se stabilise entre $N = 120$ et $N = 500$ cycles, avec une trace du plan moins peuplée de particules d'usure.

A partir de l'ensemble de ces observations et hypothèses, il est ainsi possible de proposer un mécanisme somme toute assez complexe et rarement observé avec les couches ta-C : une usure initiale de type adhésive entraîne une consommation importante de fer à partir de la bille qui a la plus courte longueur cinématique. La formation de phases intermétalliques à base Fe/Ni et Fe/Ta peut être invoquée. Une forte accumulation de particules d'usure est observée au cours de cette période. Il s'ensuit une usure importante de la bille, conduisant à une forte augmentation de l'aire apparente de contact (de 70 micromètres à 350 micromètres) de diamètre. Cette augmentation d'aire apparente est ainsi d'un facteur 25 ($350^2 / 70^2$). En conséquence, la pression de contact diminue dans la même proportion, compte tenu du fait que la force normale reste constante : la pression maximale de Hertz, initialement à 520 MPa, chute donc à environ 20 MPa, ce qui change complètement les conditions de contact et est sans doute responsable de la stabilisation de l'usure et du frottement. Dans ces conditions, il est possible que des particules métalliques à base de Ni et de Ta s'oxydent et contribuent à rayer la bille sur toute sa zone de contact, mais ce mode d'usure abrasive n'est sans doute pas celui qui explique l'évolution majeure que nous avons décrite.

Ainsi, introduire un hétéroatome tel que Ni ou Ta dans un ta-C et utiliser une telle couche dans un contact contre un antagoniste en acier non revêtu, n'est pas sans conséquence spectaculaire sur le comportement tribologique. Dans notre cas, le frottement reste dans une

gamme comparable à celle de la majorité des ta-C, mais l'usure initiale de l'acier est augmentée de manière très significative.

La confirmation de nos interprétations nécessiterait sans aucun doute des essais complémentaires, notamment en utilisant une bille en céramique comme l'alumine ou le carbure de silicium. Dans ce cas, on peut s'attendre à l'absence de réactivité chimique avec le ta-C dopé ou allié. Mais nous n'avons pas eu l'opportunité de réaliser de tels tests qui constitueraient sans doute l'étape suivante de notre approche expérimentale.

Pour compléter cette étude destinée à explorer le comportement tribologique de nos couches dopées et alliées, nous avons conduit un test longue durée afin de savoir si la stabilisation du frottement et de l'usure observée au terme des 500 premiers cycles est susceptible d'être observée sur de plus longues périodes. La figure 4-6 présente ce résultat, pour une couche a-C:Ni (2 %at.).

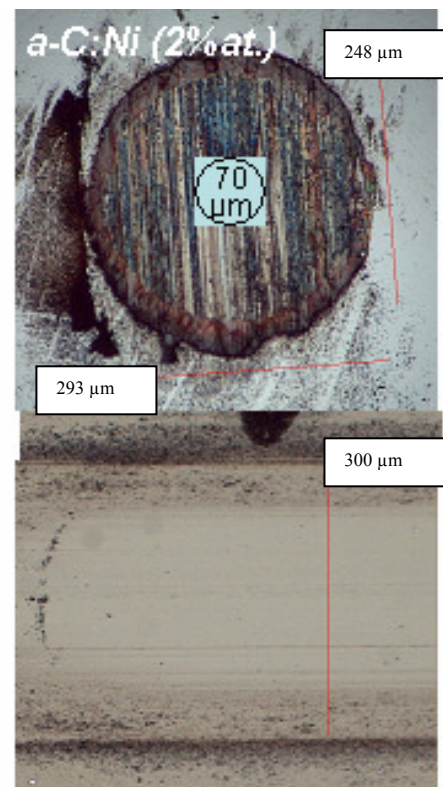
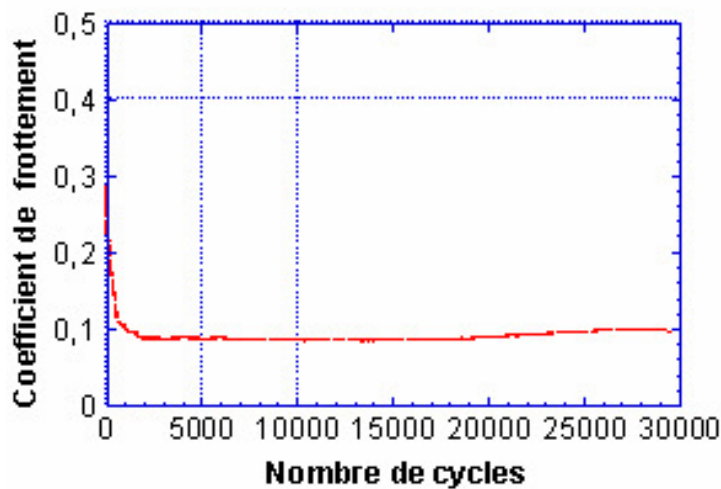


Figure 4-6 : Test tribologique « longue durée » (30000 cycles) relatif à a-C :Ni (2%at.).
Images optiques de la bille en acier et du plan revêtu au terme des 30000 cycles.

Nous observons dans ce cas l'un des meilleurs résultats de frottement obtenu avec nos couches : suite au régime transitoire initial, entraînant les mêmes phénomènes que ceux décrits précédemment (forte usure initiale de l'acier), le frottement se stabilise vers 0.1 sans que la couche ne s'use totalement ni ne se délamine. Compte tenu de nos interprétations, le régime stabilisé de frottement est certainement caractéristique d'une pression de contact très faible par rapport à la valeur initiale, compte tenu de l'augmentation spectaculaire de l'aire de contact issue de la période transitoire. L'usure de la couche reste faible sur la longue période stabilisée, avec peu de particules d'usure émises comme en témoigne l'image optique de la trace du plan au terme des 30000 cycles.

4.2 Propriétés optiques et électriques

4.2.1 Propriétés optiques

Nous présentons ici, les résultats obtenus pour les couches minces C :Me (Me = Ni ou Ta) en fonction du pourcentage atomique en hétéroatomes incorporés.

Le coefficient d'absorption optique est déterminé par la somme de toutes les transitions électroniques entre les états occupés de la bande de valence et les états vides de la bande de conduction. Suivant que l'on a un cristal ou un semi-conducteur amorphe, un modèle différent existe pour décrire les fonctions d'ondes représentant ces états électroniques :

- Dans un cristal, les fonctions d'onde sont décrites par des fonctions de Bloch qui dépendent de la périodicité du réseau.
- Dans le cas de solides amorphes, il n'y a pas d'ordre à grande distance. En conséquence, ils ne possèdent pas de bande interdite séparant les états de valence et de conduction mais une bande pseudo-interdite où la densité d'états est faible mais non nulle. Il existe alors plusieurs modèles de gap optique qui s'appliquent suivant le type d'échantillon étudié.

L'analyse des propriétés optiques des couches minces de carbone amorphe dopé/allié par des métaux nécessite donc d'adopter un modèle. Parmi les divers modèles existants pouvant être appliqués à la description de ces couches minces, nous avons utilisé le modèle de Maxwell-Garnett comme modèle de milieu effectif. Ce modèle permet de prendre en compte

la présence d'un mélange de deux milieux puisque nos couches sont constituées essentiellement de deux phases de carbone et de métal. De ce modèle, nous en déduisons le gap optique E_{04} . Nous rappelons que le gap est défini comme une valeur d'énergie nécessaire pour avoir une absorption α de 10^4 cm^{-1} . Ce gap E_{04} ne permet pas d'être relié à une propriété physique [5] mais permet d'accéder aux variations de comportement et de milieu des échantillons.

Dans le modèle de Maxwell-Garnett, nous avons ajusté des courbes théoriques aux courbes expérimentales suivant deux méthodes :

- La méthode de « Cauchy exponentielle » pour déterminer le coefficient d'extinction k couplée à la méthode de « Cauchy » pour définir l'indice de réfraction n . Ce modèle sera appelé « modèle 1 ». Dans ce cas, n et k se mettent sous les formes respectives :

$n(\lambda) = A_n + B_n/\lambda^2 + C_n/\lambda^4$ et $k(\lambda) = A_0 \exp[B(1.2398/\lambda - C)]$. λ est la longueur d'onde en cm, A est un coefficient positif, B et C sont des coefficients positifs ou négatifs.

- La méthode de « Cauchy » (modèle 2) pour déterminer l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. n et k s'écrivent alors respectivement sous les formes :

$n(\lambda) = A_n + B_n/\lambda^2 + C_n/\lambda^4$ et $k(\lambda) = A_k + B_k/\lambda^2 + C_k/\lambda^4$

Tout d'abord, nous avons réalisé ces mesures sur le film ta-C, d'épaisseur 150 nm, qui servira ainsi de référence pour rendre compte de l'évolution des caractéristiques optiques avec l'incorporation d'éléments métalliques.

Le spectre d'absorption en réflexion du film ta-C est représenté sur la figure 4-7a. Les modèles 1 et 2 appliqués à ce spectre se superposent parfaitement au spectre de réflexion. Sur la figure 4-7b, nous avons représenté l'évolution, en fonction de la longueur d'onde, de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k suivant le modèle 1 (« Cauchy » et « Cauchy exponentielle »).

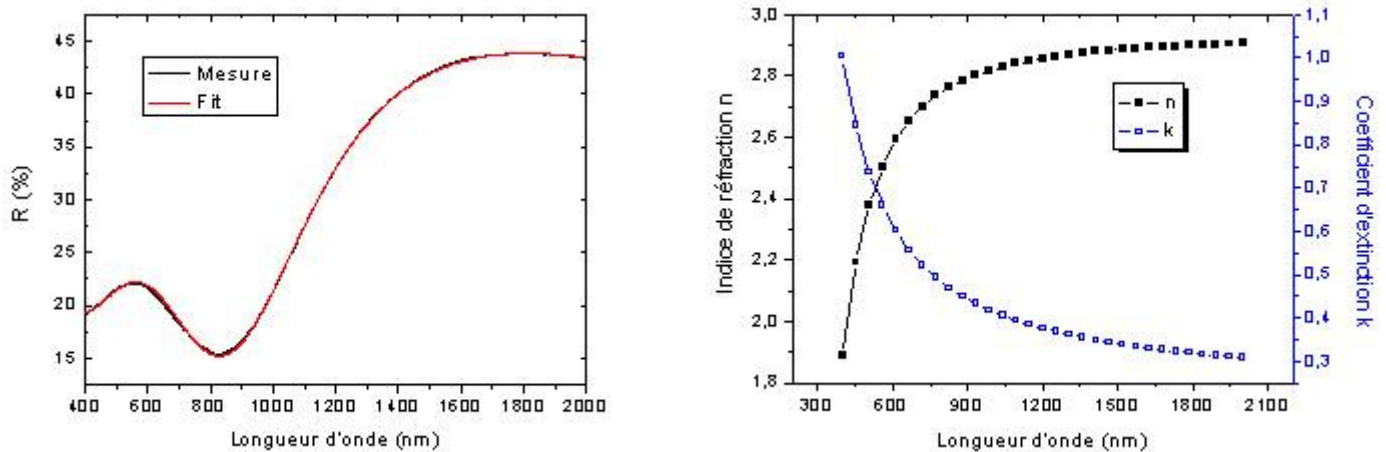


Figure 4-7a : (a) Spectre de réflexion du film ta-C avec la correspondance entre la courbe expérimentale et la courbe théorique (« fit »),
 (b) Indice et coefficient d'extinction obtenu par « fit » en fonction de longueur d'onde suivant le modèle 1.

Les deux modèles ont donné les mêmes valeurs d'indice optique n , soit 2,8 - 2,9. Cet indice est élevé et est cohérent avec un matériau dense. Le gap optique E_{04} , obtenu en comparant les deux modèles, est faible, de l'ordre de 0,4 eV. L'indice élevé et le gap faible du ta-C montrent clairement que ce matériau correspond à un carbone amorphe déposé à des énergies d'ions très élevées, supérieur à 500 eV, d'après Robertson [6]. Ces mesures se corrélaient parfaitement avec les mesures des énergies des espèces très élevées de l'ordre de 1 keV observées dans le plasma lors de l'ablation laser femtoseconde [7].

Le tableau 4-1 synthétise l'évolution, donnée à une longueur d'onde de $1\mu\text{m}$, de l'indice de réfraction de la matrice de carbone (n_{carbone}) et l'indice de réfraction des couches minces (n_{film}) en fonction du pourcentage atomique de nickel présent dans ces films et suivant les deux modèles 1 et 2.

| %at. Ni dans C :Ni | Indice du carbone n_{carbone} ($1\mu\text{m}$) | | Indice du film n_{film} ($1\mu\text{m}$) | |
|-----------------------|---|----------|---|----------|
| | Modèle 1 | Modèle 2 | Modèle 1 | Modèle 2 |
| 0 | 2.80 | 2.80 | 2.80 | 2.80 |
| 1 | 2.20 | 2.10 | 2.20 | 2.10 |
| 2 | 2.00 | 2.05 | 2.10 | 2.05 |
| 5 | 2.10 | 1.90 | 2.20 | 2.00 |
| 15 | 1.85 | 1.60 | 2.06 | 1.90 |

Tableau 4-1 : Evolution des indices n_{carbone} et n_{film} en fonction de la concentration atomique en % de nickel présents dans les films C :Me et suivant les modèles 1 et 2

Nous constatons que l'indice de la matrice de carbone n_{carbone} et l'indice de la couche n_{film} diminuent nettement, avec l'incorporation de nickel dans la matrice carbonée, et cela dès 1% at. de Ni. Selon le modèle, l'indice n_{carbone} varie en moyenne entre 1,7 et 2,1 pour des concentrations comprises entre 15%at. et 1% at. de Ni, respectivement. Les films C : Me deviennent de moins en moins compact pour des teneurs croissantes de nickel dans la couche. Le gap optique E_{04} , devient plus faible ($< 0,2$ eV) lorsque le nickel est incorporé. Ces faibles valeurs de gap semblent correspondre à des propriétés conductrices. Les mesures électriques permettront de confirmer cette affirmation. Cependant, pour la couche contenant 2% at. de nickel, le gap obtenu est beaucoup plus élevé et atteint 0,6 eV pour les deux méthodes utilisées. Nous avons constaté par spectroscopie Raman et infrarouge (FTIR), une variation différente du film pour 2% at. Ni. En effet, nous observons de la luminescence en Raman qui se superposait au spectre, et par FTIR une désorganisation de la matrice de carbone à 2% at. de Ni.

Dans le cas des films de ta-C dopés/alliés par du tantale, l'indice de la matrice de carbone (n_{carbone}) et du film (n_{film}) ne varie pratiquement pas pour des faibles pourcentages atomiques de tantale dans les films ta-C, contrairement au nickel. Pour C : Ta 2% at., nous obtenons des indices de n_{carbone} et n_{film} de 2,8 environ. Par contre pour des plus grandes concentrations atomiques de tantale dans la matrice carbonée, n_{carbone} et n_{film} diminuent et sont de l'ordre de 2,1 à 15% at. de Ta dans le carbone.

Les valeurs de gap optique diminuent lors de l'incorporation de tantale, comme dans le cas des films C : Ni. Les faibles valeurs de gap optiques ($< 0,2-0,3$ eV) pour les films C :Ta indiquent que ces films sont conducteurs.

Pour tous les films (ta-C et C :Me), les valeurs de gap optique et d'indice optique semblent montrer la présence de porosité dans ces couches. Les analyses par spectroscopies infrarouge et Raman ont aussi amené à subodorer la présence de porosité dans les couches minces. Cependant, cette affirmation ne pourrait être validée que par un modèle où nous pourrions introduire une troisième phase sous forme de porosité. Mais pour cela, il faudrait au préalable faire une mesure de porosité indépendante.

En conclusion, les mesures faites sur les films C : Ni par spectrophotométrie en réflexion, mettent en évidence un léger changement de la matrice de carbone par incorporation de nickel et ce dès 1% at. de Ni dans le film ta-C. L'incorporation de nickel va tendre à rendre le film ta-C (d'indice 2,8) moins compact. Contrairement au nickel, le tantale ne change pas l'indice de carbone à de faibles concentrations atomiques de dopant. Ce n'est que pour des grandes teneurs de tantale dans la matrice carbonée (15% at.) que l'indice diminue et rend les films C :Ta et la matrice de carbone moins compact. Quelque soit le type de dopant incorporé (Ni ou Ta) et la concentration atomique de dopant incorporé, les valeurs de gap optique des couches minces sont faibles et correspondent à des valeurs de milieux conducteurs. Ces résultats confortent les analyses faites par spectroscopie Raman et IR, où nous observions une graphitisation de la couche de carbone avec l'incorporation de nickel suggérant ainsi un matériau plus conducteur.

4.2.2 Propriétés électriques

Les propriétés semi-conductrices des carbones amorphes et nanostructurés sont généralement médiocres en raison d'une densité d'états localisés très importante dans le pseudo-gap. La conductivité à température ambiante σ_{RT} peut varier entre $10^2 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ dans les carbones de type graphitique (GLC, graphite-like carbon) et $10^{-14} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ dans les couches polymériques, riches en hydrogène (PLC, polymer-like carbon). La conductivité n'est pas corrélée simplement au rapport ($sp^3 / sp^2 + sp^3$) ou à l'énergie des ions lors du dépôt, mais dépend de l'organisation des clusters de Csp^2 à l'échelle du nanomètre (carbones nanostructurés) en particulier pour le ta-C riche en Csp^3 [8].

Le désordre joue un grand rôle dans le transport électrique des couches de carbone, quel que soit leur mode de synthèse. Une étude systématique de la dépendance en température de

la conductivité des carbones désordonnés (couches de diamant implantées ou de nano-diamant, agrégats en couches minces, couches amorphes de DLC, couches amorphes obtenues par pyrolyse de certains polymère, etc.) montre un comportement qualitativement très semblable. L'existence d'une multiplicité d'hybridations, avec des tailles de clusters hybridés sp^2 variables, constitue une première source de désordre pour les états électroniques des couches de carbone.

Parmi les nombreuses tentatives de dopage du carbone amorphe (a-C et a-C:H) utilisant divers éléments (N, P, B, atomes métalliques ...), peu de travaux donnent des précisions suffisantes sur l'évolution de la structure et les tendances observées dépendent du procédé de synthèse [6]. Pour les couches de carbone hydrogénées, dans la plupart des cas, l'incorporation d'hétéro-atomes conduit à une augmentation de la conductivité. L'augmentation de σ_{RT} pourrait provenir d'une conversion des atomes de C hybridés sp^3 en C hybridés sp^2 , au voisinage des hétéroatomes, comme l'indiquent des calculs de dynamique moléculaire [9].

Dans cette partie, nous présentons donc l'étude de la résistivité électrique des couches minces ta-C et C:Me en fonction de la température. La conductivité électrique est déduite directement en prenant l'inverse de la résistivité électrique.

Le principe de mesure ainsi que le dispositif expérimental ont été détaillés dans le chapitre 2.

Résultats expérimentaux :

Dans un premier temps, nous avons effectué des mesures de résistivité en fonction de la température sur le film ta-C pur (Fig. 4-8). La diminution de la résistivité lorsque la température augmente indique un comportement de semi-conducteur.

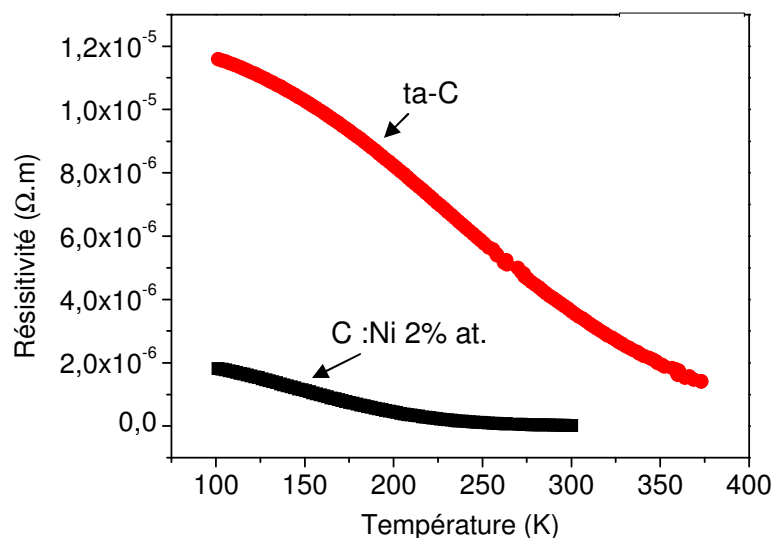


Figure 4-8 : Variation de la résistivité électrique ($\Omega.m$) en fonction de la température du film ta-C pur (épaisseur 200 nm).

Pour les composés carbonés à base de nickel (Fig. 4-9), les mesures ont été réalisées à un faible pourcentage atomique (2% at.) de nickel dopant et à un fort pourcentage (10% at.) en nickel. Nous observons les mêmes variations de la résistivité électrique avec la température que dans le cas du film ta-C, caractéristique d'un comportement semi-conducteur. La résistivité électrique diminue avec le dopage au nickel. Nous avons illustré les résistivités électriques des films C :Ni par une loi de type Arrhenius du type $\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta E}{2kT}}$ (k est la constante de Boltzmann).

En conclusion, l'énergie d'activation diminue avec le dopage au Ni. En se basant sur les mesures IR, cela est cohérent avec une graphitisation du matériau. Ainsi, la bande interdite se rétrécit et le comportement du matériau tend à devenir métallique.

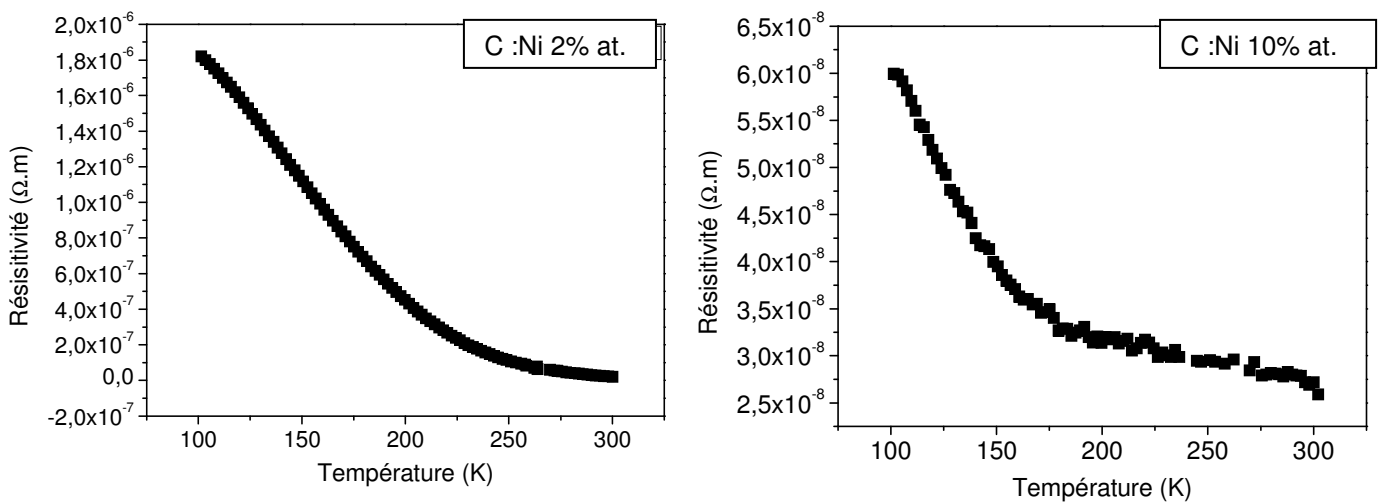


Figure 4-9 : Variation de la résistivité électrique ($\Omega.m$) en fonction de la température des films C :Ni 2% at. et C :Ni 10% at.

Dans le cas du dopage au tantale, l'étude a porté sur un dopage à 2% at. en comparaison du dopage à 2% at. de Ni. La figure 4-10 représente l'évolution de la résistivité électrique ρ du film C :Ta 2% at. en fonction de la température. Nous observons l'augmentation linéaire de ρ en fonction de la température. En effet, l'augmentation de la température permet une réorganisation structurale du matériau (désorption des hétéroatomes, migration des porosités vers la surface libre,...) accompagnée d'une graphitisation des films [10, 11]. Il s'agit d'un comportement métallique qui réduit considérablement les effets des défauts prédominants à basse température. Ainsi, la densité de phonons augmente avec la température.

La résistivité du matériau est décrite alors par une loi de type $\rho_{ph} = \frac{A}{MT_D^2} \cdot T$ avec T_D la température de Debye. (Remarque : aux basses températures on a : $\rho_{ph} = B \cdot T^5$).

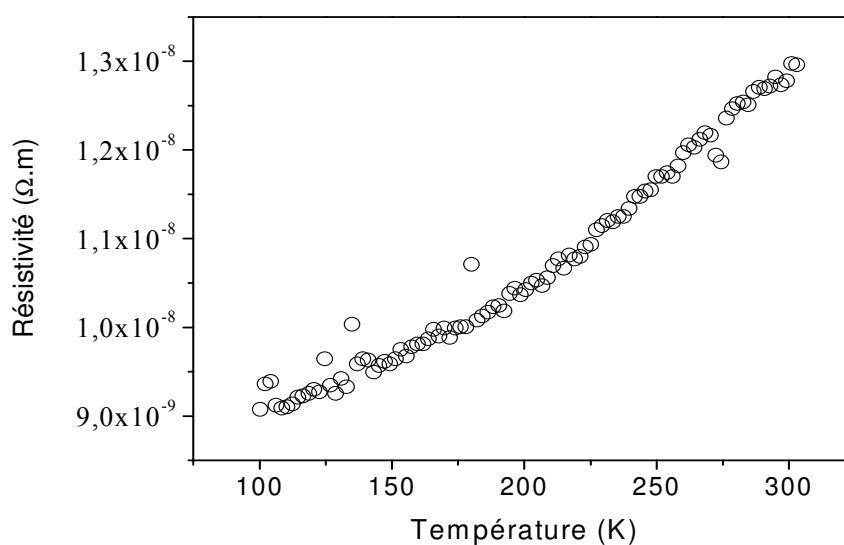


Figure 4-10 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température des films C :Ta 2% at.

En conclusion, le dopage du carbone avec les différents éléments chimiques retenus modifie fortement les propriétés électriques de celui-ci. Les propriétés électriques du film de carbone dopé seront différentes selon l'affinité chimique de l'élément introduit. Ces films suivent des processus thermiquement activés. Dans le cas d'un dopage au nickel, nous constatons une diminution systématique la résistivité ρ lorsque la température augmente, caractéristique d'un comportement de semi-conducteur. Une loi de type Arrhenius modélise les variations de la conductivité pour les dopages au Ni. Nous constatons également une diminution de la résistivité des films ta-C lors de l'insertion de clusters métalliques dans la matrice de carbone, entraînant une graphitisation du matériau. Ainsi, le comportement du matériau tend à devenir métallique.

Dans le cas du dopage au tantale, l'augmentation linéaire de ρ en fonction de la température décrit une réorganisation structurale du matériau (désorption des hétéroatomes, migration des porosités vers la surface libre,...) accompagnée d'une graphitisation et d'une densification des films [10-12]. Il s'agit d'un comportement métallique qui réduit considérablement les effets des défauts prédominant à basse température. Ainsi, la densité de phonons augmente avec la température. Ces différents composés pourraient, par ailleurs, trouver des applications pour la réalisation de capteurs, profitant de la versatilité de la PLD et de sa capacité à réaliser des dépôts contrôlés sur des microsystèmes.

Références Bibliographiques

- [1] A.S. Loir, "Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables", Thèse Université Jean Monnet de Saint-Etienne, (2004) 191 pages.
- [2] J.M. Georges, in: Eyrolles (Ed.) " Frottement, usure et lubrification ", chapitre III, (2000).
- [3] Techniques De L'ingénieur, "www.techniques-ingenieur.fr," M 2365.
- [4] Techniques De L'ingénieur, "www.techniques-ingenieur.fr", M 2250.
- [5] M.L. Thèye and V. Paret, "Spatial organisation of the sp² hybridized carbon atoms and electronic density of states of hydrogenated amorphous carbon films", Carbon, 40 (2002) 1153.
- [6] J. Robertson, "Diamond -like amorphous carbon", Mater. Sci. Eng., R 271 (2002) 1-153.
- [7] F. Garrelie, A.S. Loir, F. Goutaland, C. Donnet, R. Le Harzic, B. Angleraud, Y. Ouerdane and P. Laporte, Proceedings of SPIE, 4760 (301-308) (2002).
- [8] Y. Lifshitz, "Pitfalls in amorphous carbon studies", Diam. Relat. Mater., 12 (2003) 130.
- [9] P. Stumm, D.A. Drabold and P.A. Fedders, "Defects, doping, and conduction mechanisms in nitrogen-doped tetrahedral amorphous carbon", J. Appl. Phys., 81 (1997) 1289.
- [10] B. Racine, M. Benlahsen, K. Zellama, R. Bouzerar, J.P. Kleider and H.J. Von Bardeleben, "" Electronic properties of hydrogenated amorphous carbon films deposited using ECR-RF plasma method """, Diamand and Relat. Mater, 10 (2001) 200.
- [11] M. Benlahsen, B. Racine, M. Clin and K. Zellama, "" Comparative study of the effect of the thermal annealing on the hydrogen stability and the stress behavior in a-C:H films deposited by electron cyclotron resonance glow discharge and direct current multipolar plasma methods""", J. of Non Cryst. Solids, 266 (2000) 783.
- [12] M. Clin, M. Benlahsen, A. Zeinert, F. Portemer, K. Zellama and C. Naud, ""Effect of annealing on the structural and electrical properties of d.c. multipolar plasma deposited a-C :H films""", Thin Solids films, 312 (2000) 60.

Chapitre 5 : Discussion synthétique et Conclusion

La grande variabilité des propriétés des couches minces de carbone est l'un des intérêts majeurs pour les applications de ces films comme revêtements (*thin film coatings*) dans différents dispositifs électroniques, optiques ou mécaniques. Le carbone dopé ou les composites métal-carbone constitués d'éléments qui forment (Ti, Ta, Cr, W ...) ou non (Co, Ni, Cu, Zn, Ag ...) des carbures apportent un degré de liberté supplémentaire [1] et les premières études sur ces composites mettent en perspective des propriétés mécaniques, optiques et électriques prometteuses [2, 3]. Cependant, parmi les nombreuses tentatives de dopage du carbone amorphe avec divers éléments (N, P, B, atomes métalliques ...), peu de travaux donnent des précisions suffisantes sur l'évolution de la structure et les tendances observées dépendent du procédé de synthèse [4].

Le travail présenté dans ce manuscrit a cherché à mettre en avant les potentialités et la flexibilité de l'ablation laser en mode femtoseconde pour le dépôt de couches minces de carbone dopé ou allié par des métaux. L'objectif a également été de mettre en avant les apports de cette technique sur les propriétés de ce type de couches minces. A notre connaissance, aucune publication sur les ta-C dopés par PLD femtoseconde n'avait été encore réalisée.

Notre étude a donc porté sur la caractérisation morphologique, nanostructurale couplée à une évaluation de propriétés mécaniques, tribologiques, optiques et électriques de couches minces de carbone dopées ou alliées par des métaux, avec des teneurs atomiques en métal comprises entre 0,5%at. et 15%at. Les deux métaux sélectionnés ont été le nickel et le tantale de par leur différence d'affinité chimique avec le carbone.

□ Dans un premier temps, nous avons mis en place un protocole pour la réalisation des couches de ta-C alliées/dopées, par la mise en place d'une configuration expérimentale de dépôt compatible avec une ablation séquencée de carbone, couplée à une ablation d'une ou plusieurs cibles métalliques. Cette configuration expérimentale, décrite dans le chapitre 2, offre un large potentiel de réalisation de couches de ta-C alliées/dopées par des métaux et permet d'assurer une reproductibilité du processus de dépôt de ces couches minces. A partir de ce protocole mis au point, il sera possible dans le futur d'envisager des dépôts de multimatériaux de composition et de nanostructures très diverses, en fonction des applications recherchées. Nous considérons que cette étape constitue le premier apport significatif de notre travail de recherche.

Différentes techniques de caractérisations analytiques et nanostructurales, discutées en fonction du choix des méthodes, ont été nécessaires devant la complexité de ces couches minces, à la fois nanostructurées et/ou amorphes, et dont la matrice est constituée d'un élément léger, le carbone. La confrontation des résultats d'analyse de ces films ta-C dopés/alliés a ainsi pu être menée. Par cette démarche, nous avons souhaité montrer toute l'importance du couplage analytique en science des surfaces, en évitant de limiter la caractérisation des couches à une sélection trop restrictive de méthodes d'analyse, mais au contraire en confrontant et comparant ce que chacune d'elle est susceptible d'apporter comme information. Cette étape constitue certainement le deuxième apport significatif et, nous l'espérons, original, de notre travail de recherche.

Tentons une synthèse des résultats obtenus et décrits dans les chapitres 3 et 4.

□ Tout d'abord, nous avons validé notre méthode d'estimation du dopage des couches minces de carbone par la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS). Par ces mêmes mesures, il a aussi été possible d'évaluer une masse volumique $\rho_{\text{expérimentale}}$ des couches, exprimée en g.cm^{-3} :

- le film ta-C non dopé présente une densité de 3.1 g.cm^{-3} plus proche de celle du diamant (3.5 g.cm^{-3}) que celle du graphite (2.3 g.cm^{-3}).
- d'après les observations faites sur l'évolution de la masse volumique en fonction du pourcentage et de la nature du dopant introduit, plusieurs hypothèses sur l'évolution de la matrice du carbone en fonction du taux de dopage ont pu être émises :

⇒ à 2% at. et 5% at. de métal (Me) :

- soit l'impact des particules métalliques issues du plasma « graphitise » le carbone déjà déposé lors du dépôt séquentiel,
- soit la porosité de la couche augmente significativement.

□ Au-delà de 5% atomique :

- soit la graphitisation cesse (ce qui est peu probable compte tenu d'un apport plus important de particules métalliques susceptibles de perturber le carbone déjà déposé),
- soit la porosité diminue. C'est probablement cette dernière hypothèse qui est la plus probable, compte tenu de la nanostructure des couches identifiée par les analyses présentées tout au long du chapitre 3.

□ Les analyses morphologiques (MEB/FEG, AFM, mouillabilité) ont permis de mettre en évidence que l'ablation laser femtoseconde de cibles métalliques (quelque soit la fluence dans la gamme accessible sur notre dispositif expérimental) produit des films constitués de

particules dont la taille varie de 10 à 150 nm approximativement. La distribution en taille de ces agrégats est plus fine lorsque la fluence augmente. Notre étude morphologique des couches minces dopées s'est focalisée à une valeur de fluence située sensiblement au centre de la gamme accessible, soit $2,6 \text{ J/cm}^2$, afin d'approfondir le couplage des analyses sur les couches de ta-C dopées/alliées et de proposer des corrélations avec certaines de leurs propriétés physiques. Les principaux résultats issus de ces analyses sont cités ci-dessous :

□ L'augmentation de la concentration atomique de dopant métallique affine la distribution en taille des nodules avec, en moyenne, une légère croissance de leur taille. Cette évolution peut s'expliquer par une légère coalescence des nodules entre eux, aux plus fortes teneurs métalliques.

La taille et le nombre de particules présentes dans les couches diffèrent aussi selon le type de métal incorporé. Dans le cas d'un dopage au nickel, les grains sont plus petits et présentent une distribution en taille plus fine que dans le cas d'un dopage au tantale.

Une explication plus approfondie des deux observations précédentes nécessiterait sans aucun doute une étude par imagerie et spectroscopie de la distribution des espèces métalliques dans le panache plasma.

□ L'évolution de la rugosité des couches minces C:Me avec la teneur en métal dopant dépend aussi de l'affinité chimique du métal. Dans le cas du nickel, la concentration atomique de dopant n'influe pas sur la rugosité. Par contre, lorsque l'on incorpore du tantale, la rugosité augmente avec la teneur en métal.

□ Nous avons constaté une diminution systématique de la composante polaire de l'énergie de surface, avec l'incorporation de métal, et une différence significative de la composante polaire d'un métal à un autre, en accord avec les données déjà publiées d'énergies de surface de films C:Me. La dispersion des valeurs d'énergie de surface est fréquemment expliquée par l'adsorption d'oxygène en surface des films et qui peut être responsable d'une faible composante polaire. De plus, comme l'énergie de surface est sensible à la morphologie superficielle ainsi qu'à la composition chimique des films, la différence d'affinité chimique entre le nickel et le tantale avec le carbone pourrait expliquer les valeurs différentes d'énergie de surface en fonction de la nature du métal.

Les premières analyses effectuées montrent donc que la nature du métal incorporé (à fluence moyenne) va sensiblement influencer sur la morphologie de surface des films. La teneur en dopant métallique joue aussi sur la taille et la rugosité des particules dans les films ta-C, ainsi que sur l'énergie de surface totale, via les composantes polaire et dispersive.

Compte tenu de la procédure séquencée de dépôt, alternant carbone et métal, le bombardement de la couche de carbone par des particules métalliques semble entraîner une modification du carbone préalablement déposé. Mais alors une autre question se pose : le bombardement particulaire modifie-t-il aussi les premiers nodules de métal déposé, notamment la coalescence des particules entre elles? Il semble donc nécessaire, comme nous l'avons déjà affirmé, de réaliser des analyses du plasma pour comprendre les modifications subies par le film au cours de sa croissance.

La présence de particules de taille de l'ordre de la centaine de nanomètres dans ces films a clairement une influence sur les propriétés physiques, notamment les propriétés de transport électrique et les propriétés optiques qui ont été décrites dans le chapitre 4.

La surface des films composites a été analysée par spectroscopie de photoélectrons issus de l'irradiation X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) afin d'extraire des informations sur la nature des atomes et des liaisons chimiques en surface et, plus particulièrement tout phénomène d'interface entre le métal et le carbone. Le décapage par abrasion ionique sous faisceau d'argon des films a été contrôlé afin de vérifier toute modification structurale des films par le flux ionique d'argon.

L'étude par XPS a permis de mettre en évidence la présence de liaisons tantale-carbone dans le film C :Ta 15% at. Dans le cas du film C :Ni 15% at., conformément au diagramme de phase nickel-carbone (Cf. chapitre 2), le nickel « carbophobe » ne présente pas de liaison avec le carbone. Cependant, les caractéristiques du signal C1s, dans les films ta-C, C :Ni 15% at. et C :Ta 15% at., ne nous permettent pas de conclure sur la composition exacte du carbone mais nous pouvons supposer, d'après la littérature, que les deux types d'hybridations sp^3 et sp^2 , relatives respectivement au diamant et au graphite, sont présentes dans ces films. Nous estimons que l'XPS ne permet pas de quantifier avec certitude les taux d'hybridation du carbone dans la couche, d'autant que l'analyse ne concerne que les premiers nanomètres de la surface.

Des analyses plus fines au niveau morpho-structurale ont été effectuées par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) et dispersée en énergie (EFTEM), ainsi que par diffraction des rayons X sous incidence rasante (GXRDR).

□ Le nickel est présent dans la couche sous la phase cubique face centrée (c.f.c.) qui correspond à celle de la cible de nickel utilisée pour l'ablation laser.

□ Le film C :Ni 15% at. est constitué de nodules de nickel de taille moyenne $68 \text{ nm} \pm 34 \text{ nm}$, réparties dans une matrice de carbone avec la présence de traces d'oxygène, que l'on ne peut quantifier. Le nickel y est présent dans la phase stable cubique faces centrées.

□ Le film C :Ta 15% at. est constitué de nodules de taille inférieure ou égale à la centaine de nanomètre et de phases différentes, entourés d'une fine couche de carbone contenant de l'oxygène, et dispersés dans une matrice de carbone contenant des traces d'oxygène. Par diffraction des rayons X du film C :Ta 15% at., trois phases ont été identifiées :

⇒ Une phase de tantale cubique centrée (αTa) qui est la phase stable dans les conditions normales de température et de pression, et qui est la même que celle de la cible métallique de tantale utilisée pour l'ablation.

⇒ Une phase métastable de tantale quadratique (βTa) qui a déjà été observée dans la littérature à des températures supérieures à 800°C .

□ Une troisième contribution correspondant probablement à la présence d'une phase amorphe, compte tenu de la forme particulière du signal centré sur le pic de la phase stable αTa . Cependant, cette contribution peut aussi être due à une autre phase présente très minoritairement par rapport aux deux autres phases.

- La microscopie électronique en haute résolution a mis aussi en évidence, dans le film de C :Ta 15% at., la présence de trois types de nodules correspondant à plusieurs phases différentes :

⇒ de larges cristaux de contraste sombre, de taille comprise entre 50 et 100 nm, constitués d'un assemblage de petits cristallites des phases cubiques centrées et quadratiques du tantale. En outre, une phase de carbure de tantale (mise en évidence par spectroscopie des photoélectrons X) a aussi été identifiée et pourrait correspondre à la concentration faible de carbone autour de la particule. Cette affirmation repose sur des imageries chimiques des nodules obtenues par EFTEM. Un carbure de surface pourrait donc localement se former, mais si cette phase est présente, elle l'est alors de manière extrêmement minoritaire.

⇒ des nodules de contraste gris foncé, en plus faible quantité, de taille comparable.

⇒ des nodules de contraste gris clair, de plus petite taille, de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Le couplage des analyses GXRD et HRTEM a ainsi permis d'imager les phases présentes dans le film C :Ta.

La structure cristallographique et moléculaire du carbone sous l'impact de la teneur en particules métalliques dans le ta-C a été précisée par spectroscopie d'absorption infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) complétée par des analyses spectroscopiques Raman.

□ La présence d'oxygène et d'hydrogène en faible quantité dans les films ta-C et C:Me, due soit à une contamination atmosphérique post-dépôt du film, soit à une contamination par les molécules d'eau résiduelles contenues dans l'enceinte de dépôt, confortent l'hypothèse de porosité présentes dans ces films. La porosité des films ta-C est modifiée par introduction d'éléments métalliques sous forme de nodules. Le tantale crée une plus grande porosité dans la matrice de carbone que le nickel.

□ L'incorporation du métal, ainsi que sa proportion, influent sur l'environnement de la matrice de carbone. Les différentes régions d'absorption mettent aussi en évidence la graphitisation du film ta-C sous l'impact des clusters métalliques. Cette graphitisation sera plus ou moins ordonnée selon l'évolution de la quantité et de la taille des métaux dans la matrice. Un seuil de concentration est aussi mis en évidence où la matrice évolue différemment sous l'influence du dopage.

Comme l'ablation des cibles de métal et de carbone ne se fait pas simultanément, les particules métalliques, formées dans le plasma, arrivent sur une couche mono-séquentielle de carbone avec une énergie élevée, transférée sous forme thermique au réseau de carbone. Plus la concentration en dopant est élevée, ce qui correspond à une séquence brève de dépôt de carbone, donc à une couche de carbone fine (le temps d'ablation sur le carbone étant réduit), plus les particules métalliques bombardant la surface en cours de croissance auront tendance à graphitiser le carbone. Les propriétés optoélectriques de ces films semblent bien corrélées à ces résultats. A titre d'exemple, plus la phase carbonée se graphitise plus nous observons une diminution du gap optique.

Les couches minces C:Me, réalisées par ablation laser femtoseconde, possèdent une structure originale, constituée de nodules métalliques qui ont tendance à graphitiser la matrice de carbone. L'étude des propriétés physiques a alors été entreprise. Notre objectif a été d'évaluer l'intérêt des hétéroatomes incorporés au ta-C pour atteindre des fonctionnalités multiples (mécaniques, tribologiques, optiques, électriques).

Une étude spécifique de leur comportement tribologique, ainsi que leurs propriétés mécaniques, a d'abord été effectuée :

□ Le film ta-C non dopé présente un coefficient de frottement en atmosphère standard de l'ordre de 0.1 – 0.2, avec une résistance à l'usure du plan très élevée. Ces résultats confirment le caractère lubrifiant solide de ces couches non dopées obtenues par PLD femtoseconde, comportement déjà observé dans des travaux antérieurs réalisés au laboratoire.

□ Le frottement des couches dopées ou alliées se situe dans une gamme comparable à celle de la majorité des ta-C, et il ne semble pas y avoir de corrélation entre le frottement et la nature de l'hétéroatome introduit ou sa concentration. Elles présentent toutes un comportement de lubrifiant solide sans que la couche ne soit complètement usée ni délaminée au terme des 500 cycles d'essais systématiques caractéristiques d'un test standard.

□ Cependant le résultat spectaculaire, et pour le moins inattendu pour nos couches C :Me, est l'usure initiale de l'acier augmentée de manière très significative.

□ Les mesures de propriétés mécaniques réalisées par nano-indentation, sur les films alliés avec 15 %at. de nickel ou de tantale, d'épaisseur dans la gamme du micromètre, donnent des valeurs de nanodureté comprise entre 1 et 4 GPa, comparable avec la dureté du 100C6 commercial (dureté comprise entre 2 et 4 GPa). Ce résultat permet de considérer que le frottement s'exerce donc entre un acier dur 100C6 et un ta-C allié de dureté comparable.

Le mécanisme tribologique proposé, somme toute assez complexe et rarement observé avec des couches ta-C, peut être résumé de la manière suivante :

- une usure initiale de l'antagoniste (acier non revêtu) de type adhésive entraîne une consommation importante de fer prélevé sur la bille en acier, et la formation de phases intermétalliques à base Fe/Ni et Fe/Ta.

- Il s'ensuit une usure importante de la bille, conduisant à un changement complet des conditions de contact (forte augmentation de l'aire apparente de contact, diminution de la pression de contact) responsable sans doute de la stabilisation de l'usure et du frottement.

- une contribution d'usure abrasive, avec très probablement une réaction tribochimique d'oxydation des métaux Ta et Ni sous frottement, conduisant à la formation de particules d'oxydes de taille sub-micronique, susceptibles de rayer l'acier.

□ L'usure des couches minces C :Me reste faible pour des périodes de tests plus longues (stabilisation du frottement vers 0.1), avec peu de particules d'usure émises.

La confirmation de nos interprétations nécessiterait sans aucun doute des essais complémentaires, notamment en utilisant une bille en céramique comme l'alumine ou le carbure de silicium (absence de réactivité chimique avec le ta-C dopé ou allié).

Les mesures optiques par spectrophotométrie en réflexion aboutissent aux conclusions suivantes :

L'incorporation de nickel va tendre à rendre le film ta-C (d'indice 2,8) moins compact et ce pour des faibles concentrations atomiques de nickel (dès 1% at. Ni).

Dans le cas de l'incorporation de tantale, ce n'est que pour des teneurs élevées (15% at.) que l'indice diminue et rend les films C :Ta et la matrice de carbone moins compactes.

Pour toutes les couches (ta-C et C : Me), les valeurs de gap optique et d'indice optique semblent montrer la présence de porosité dans ces couches. Cependant, cette affirmation ne pourrait être validée que par des mesures spécifiques de porosité.

Quelque soit le type de dopant incorporé (Ni ou Ta) et sa concentration atomique, les couches sont conductrices. Ces résultats confortent les analyses faites par spectroscopie Raman et IR, où nous observons une graphitisation de la couche de carbone avec l'incorporation de nickel suggérant ainsi un matériau plus conducteur.

L'étude de la conductivité électrique des couches minces ta-C et C :Me en fonction de la température a aussi permis de confirmer le caractère conducteur de ces couches minces. L'affinité chimique du dopant avec le carbone modifie le type de comportement électrique. Dans le cas d'un dopage au nickel, nous constatons un comportement de semi-conducteur (diminution de la résistivité lorsque la température augmente) avec une diminution de l'énergie d'activation entraînant aussi une graphitisation du matériau. Le comportement du matériau tend à devenir métallique par dopage au Ni.

Dans le cas du dopage au tantale, l'augmentation linéaire de la résistivité en fonction de la température décrit une réorganisation structurale du matériau accompagnée d'une graphitisation et d'une densification des films. Il s'agit d'un comportement métallique qui réduit considérablement les effets des défauts prédominants à basse température. Ainsi, la densité de phonons augmente avec la température.

D'après les observations et mesures réalisées, nous pourrions envisager des applications de ces couches minces pour la réalisation de capteurs, profitant de la versatilité de la PLD et de sa capacité à réaliser des dépôts contrôlés sur des microsystemes.

Au cours de ce manuscrit, nous avons mis en évidence, l'intérêt de l'ablation laser en régime femtoseconde à réaliser des nanostructures à partir de l'ablation de cibles métalliques et, notamment à synthétiser des films ta-C dopés par des nodules métalliques de taille de la centaine de nanomètres. Cette particularité est propre à la PLD femtoseconde puisque

l'ablation laser en mode nanoseconde tend à former des couches plus homogènes. Nous avons ainsi montré l'apport de la PLD femtoseconde par rapport à la PLD nanoseconde et la complémentarité entre ces deux techniques d'ablation.

Le protocole d'élaboration mis au point a permis de réaliser des couches C:Me reproductibles, au caractère structural original constituées de nodules métalliques répartis dans une matrice de carbone, de chercher et imager les phases des éléments présents en mettant en évidence, dans le cas du film C:Ta, une phase métastable β Ta qui a déjà été observée à des températures supérieures à 800°C, mais aussi de montrer leur comportement tribologique original (forte usure de l'acier antagoniste) et leurs propriétés semiconductrices.

De ce fait, les travaux présentés dans notre mémoire ont couplé l'élaboration de couches minces, les caractérisations nanostructurales en confrontant une large gamme de techniques d'analyses complémentaires rarement réunies de la sorte, et des investigations de propriétés qui nécessiteront de plus en plus d'être étudiées de manière couplée, bien que relevant à la base de concepts différents (mécaniques, optiques, électriques). Cette exigence sera de plus en plus imposée pour de futures applications plurifonctionnelles des surfaces et des couches minces. Le prolongement naturel de notre travail serait sans aucun doute un couplage avec une investigation poussée des plasmas d'ablation et des interactions physiques qui en découlent au sein des couches au cours de leur croissance.

D'une manière plus générale, l'intérêt de nos recherches aura été de contribuer à un apport interdisciplinaire et nous sommes convaincus qu'une telle démarche s'imposera de plus en plus au niveau des recherches technologiques sur les surfaces et les couches minces, notamment dans le domaine des nanotechnologies actuellement très effervescent.

Références Bibliographiques

- [1] Y. Pauleau and F. Thiery, "Deposition and characterization of nanostructured metal/carbon composite films", *Surface and Coatings Technology*, 180 (2004) 313.
- [2] M. Sikkens, "Properties of spectrally selective Ni-C films produced by reactive sputtering", *Solar Energy Materials*, 6 (403) (1982).
- [3] R.A. Roy, R. Messier and S. Krishnaswamy, "Preparation and properties of RF-sputtered polymer-metal thin films", *Thin Solid Films*, 109 (27) (1983).
- [4] J. Robertson, "Diamond -like amorphous carbon", *Mater. Sci. Eng.*, R 271 (2002) 1-153.

ANNEXES

| | |
|--|------------|
| Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS) | 170 |
| Microscopie électronique | 173 |
| Microscopie à force atomique (AFM) : | 176 |
| Energie de surface (Mouillabilité) | 178 |
| Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) | 180 |
| Spectroscopie Raman | 182 |
| Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier | 185 |
| Spectrophotométrie en réflexion | 188 |

Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Introduction :

C'est en 1911 que Rutherford réalise l'expérience à la base de la technique de spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford désignée le plus souvent par l'acronyme RBS (pour Rutherford Backscattering Spectrometry), dans le but de vérifier le modèle atomique. Pour cela, il envoie un faisceau de particules α sur une feuille d'or. Il visualise ensuite les particules diffusées vers l'avant sur un écran en ZnS.

Actuellement, la RBS est mise en œuvre sur des accélérateurs produisant des faisceaux d'ions monocinétiques légers, le plus souvent des ions hélium d'énergie allant de quelques centaines de keV à quelques MeV. Ce faisceau est envoyé sur une cible à analyser. Les particules rétrodiffusées sont recueillies par un détecteur, et l'on déduit du spectre en énergie de ces particules des informations telles que la composition élémentaire, la concentration atomique et la distribution en profondeur des éléments présents dans la zone superficielle d'un matériau. La sélectivité et la sensibilité dépendent de la nature du matériau étudié et des paramètres expérimentaux. En particulier, la sensibilité est limitée pour les éléments légers, notamment s'ils sont incorporés dans une matrice de masse atomique plus élevée.

Principe :

La technique RBS est basée sur l'interaction coulombienne élastique (conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système projectile-cible) entre les noyaux des atomes d'une cible et le projectile (faisceau d'ions de haute énergie). C'est une analyse élémentaire quantitative et non destructive au voisinage de la surface des solides et en particulier des matériaux en couche mince.

La figure A-1 présente un schéma descriptif de la technique de rétrodiffusion Rutherford. L'angle de détection θ (angle entre la direction du faisceau incident et le détecteur) typique est de 165° . Le matériau à analyser est bombardé par un faisceau d'ions légers (H^+ , He^+) de haute énergie (0.5 à 2.5 MeV). Deux phénomènes principaux se produisent :

- Perte d'énergie des particules lors de leur passage dans l'échantillon, et ce aussi bien à l'aller qu'au retour. La quantité d'énergie perdue dépend du pouvoir d'arrêt principalement électronique du matériau.
- Perte d'énergie des particules via la collision entre un atome et l'ion projectile. Le rapport entre l'énergie du projectile avant et après la collision est appelé facteur

cinématique K. C'est le phénomène de rétrodiffusion qui permet l'identification des éléments et de leur concentration.

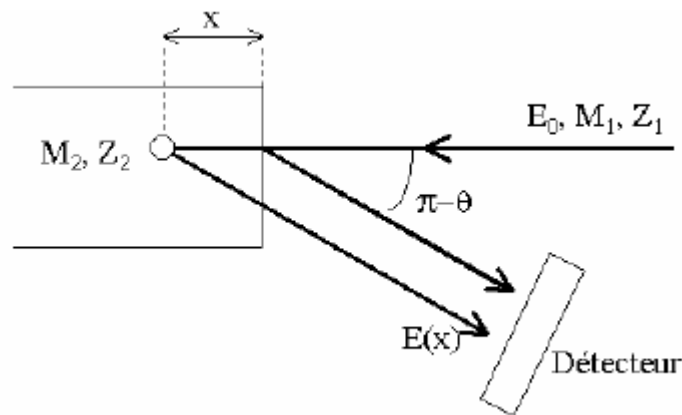


Figure A-1 : Schéma de principe de la rétrodiffusion Rutherford

Cette technique donne alors accès à une triple information concernant le système étudié : le caractère élastique de la diffusion permet d'effectuer une analyse en masse par l'intermédiaire du facteur cinématique K en se référant à l'équation (A.1).

la détermination du nombre de particules détectées à une énergie donnée définit la stoechiométrie de la cible considérée *via* la section efficace de diffusion Rutherford σ selon l'équation (A.2).

le ralentissement des ions par excitation électronique pendant la traversée de la cible permet une analyse de la distribution en profondeur des différents éléments la composant.

Les paramètres essentiels de la spectrométrie RBS sont le facteur cinématique de collision K, la section efficace de diffusion σ et le pouvoir d'arrêt S.

Le facteur cinématique K est défini comme le rapport entre l'énergie de la particule rétrodiffusée (après la collision) E_1 et l'énergie de la particule incidente (avant la collision) E_0 selon l'expression :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{(M_1 + M_2)} \right]^2 \quad (\text{A.1})$$

Ainsi le facteur cinématique K ne dépend que des masses M_1 et M_2 et de l'angle θ : pour un angle θ donné, la valeur de l'énergie de la particule rétrodiffusée permet d'identifier la nature des atomes de la cible.

- ✦ Le nombre de particules rétrodiffusées pour une espèce donnée d'atomes de la cible est déterminé par la probabilité d'interaction entre les ions incidents et les atomes de la matrice cristalline. Cette probabilité correspond à la section efficace de diffusion σ .

L'expression de la section efficace différentielle de Rutherford $\sigma(\theta) = \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$ s'écrit :

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 \cdot e^2}{4 \cdot E_0 \cdot \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \right]^2 \quad (\text{A.2})$$

où Z_1 et Z_2 sont les numéros atomiques respectifs du projectile et de la cible, E_0 l'énergie des ions incidents et θ l'angle de diffusion. L'équation (A.2) montre que la sensibilité de la technique est meilleure pour une cible lourde, puisque la section efficace est proportionnelle à Z_2^2 .

L'équation A.2 permet de déduire le nombre de particules rétrodiffusées et analysées par le détecteur à l'énergie E (H = hauteur du spectre à l'énergie E) :

$$H(E) = Q \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}(E) \cdot N \cdot \tau$$

$H(E)$: nombre de particules rétrodiffusées détectées à l'énergie E

N : nombre d'atomes par unité de volume

τ : épaisseur analysée

Q : nombre d'ions incidents

$d\Omega$: angle solide du détecteur

$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E)$: section efficace différentielle à l'énergie E

- ✦ En RBS, l'analyse en profondeur est déduite de la perte d'énergie de la particule incidente sur son trajet aller et retour. La perte d'énergie dE des ions sur l'épaisseur dx de matière est appelée le pouvoir d'arrêt S :

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0}$$

L'ensemble de ces grandeurs est tabulé en fonction de la nature des atomes et des ions incidents. Concrètement, le dépouillement consiste à construire un spectre théorique et à le superposer au spectre expérimental, afin d'ajuster les paramètres du spectre et en déduire les grandeurs recherchées.

Microscopie électronique

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) :

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) consiste à balayer point par point la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons aussi fin que possible. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Le MEB est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où le faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électro-magnétiques pour exciter l'objet à étudier (Fig. A-2).

Figure A-2 : Vue générale d'un MEB

Le microscope électronique à balayage utilisé est un JEOL 6500F, situé à l'ENSM de Saint-Etienne. Il est muni d'un canon à effet de champs permettant d'obtenir des images de plus haute résolution. Une tension de 15 kV a été choisie pour ces expériences après une étude du rendement d'émission secondaire. L'intensité du faisceau est de l'ordre de 20 pA et la charge utilisée pour enregistrer une image est 600 pC.

La microscopie électronique à transmission (TEM) :

Le microscope électronique à transmission est un instrument adapté à l'étude de la microstructure des matériaux.

Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est

focalisé par des champs magnétiques (lentilles électromagnétiques) de l'ordre du tesla sur une partie d'échantillon (de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de millimètre).

Pour que les électrons se propagent, le système est sous vide (de 10^{-5} Torr au niveau de l'image à 10^{-7} Torr au niveau de l'objet et du canon à électrons) grâce à un système de vide différentiel. L'objet à étudier est placé dans le plan dit « objet » au dessous des lentilles « condenseurs » qui focalisent le faisceau d'électrons sur l'échantillon (Fig. A-3). Les électrons traversent la matrice et sont récupérés par la lentille objectif pour en faire une image dans le « plan image ». Selon leur couplage, l'ensemble des lentilles permet d'imager dans le plan d'observation en l'agrandissant :

- soit le plan *image* de la lentille objectif pour le *mode image*
- soit le plan *focal* de l'objectif pour le *mode diffraction*.

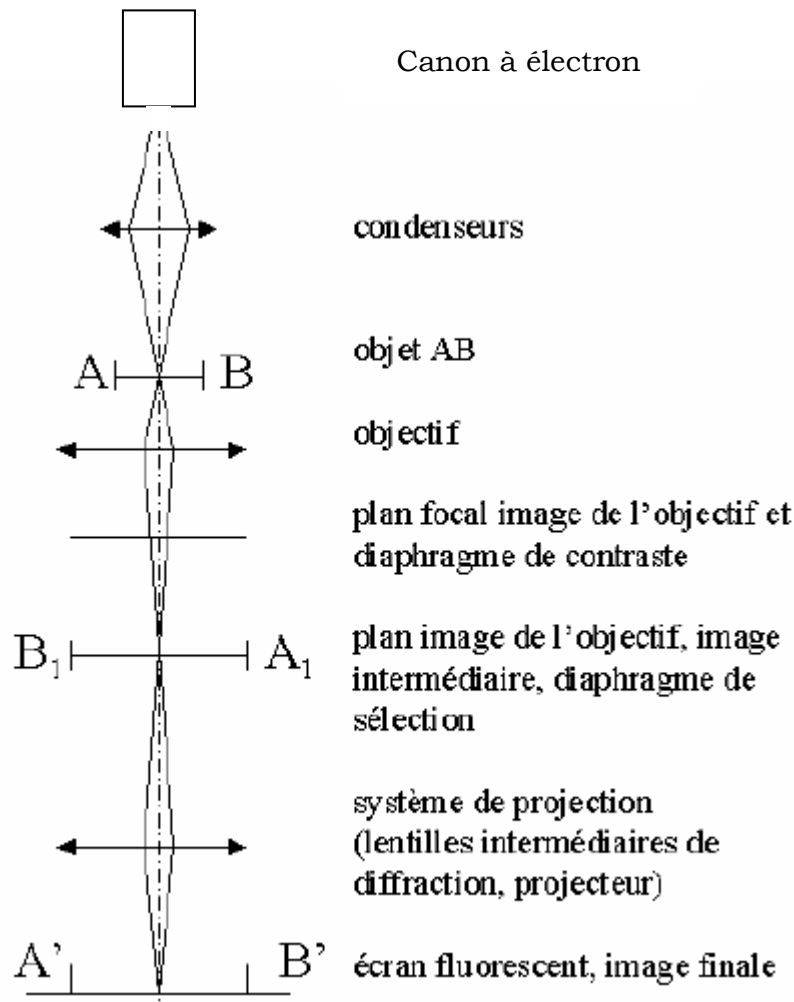


Figure A-3 : Schéma du microscope électronique à transmission

Microscopie à force atomique (AFM)

Historique :

La microscopie à force atomique doit son invention en 1985 à G. Binnig et H. Rohrer (prix Nobel de physique en 1986). Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales) mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse.

Principe :

Le principe de fonctionnement du microscope est basé sur la détection des forces interatomiques (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) s'exerçant entre une pointe associée à un levier de constante de raideur fixe, et la surface d'un échantillon (cf. Fig. A-4).

Figure A-4 : Schéma de principe du microscope à force atomique

La pointe est placée à une distance d (quelques nanomètres) de la surface de l'échantillon. Elle est solidaire d'un dispositif qui guide son déplacement. Grâce à un système de transducteurs piézoélectriques (céramiques), elle peut être finement déplacée par rapport à l'échantillon dans les trois directions de l'espace: X, Y (plan de la surface) et Z (perpendiculaire à la surface). La position de la sonde est mesurée par l'intermédiaire d'un laser focalisé à l'extrémité du levier (au dessus de la pointe). La réflexion de ce signal laser est

collectée sur un photodétecteur constitué de quatre cellules photoélectriques. Cette réflexion permet de détecter les variations locales des forces (Cf. Fig. A-4). Cette analyse nécessite un alignement au préalable du spot réfléchi au centre des quatre cellules photosensibles.

L'imagerie AFM permet ainsi d'acquérir des images tridimensionnelles de la surface d'un échantillon en maintenant une force constante entre la pointe et la surface. Le système d'asservissement ajuste en permanence la position de la sonde perpendiculairement à la surface, dans le but de maintenir constante la consigne au cours du balayage. Cette consigne suivant le mode d'imagerie est liée soit à la déflexion du levier (mode contact) soit à l'amplitude d'oscillation de ce même levier (mode non contact, contact intermittent ou tapping). C'est le mode contact qui permet d'obtenir directement la topographie, c'est à dire le relief des surfaces.

L'étude par microscopie à force atomique (AFM) entreprise dans ce manuscrit a été réalisée au sein du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de Paris VI, par A. Pailleret.

Les images AFM de topographie, déflexion et friction ont été réalisées en mode contact « tapping mode », à l'air (PicoSPM, Molecular Imaging) en utilisant des pointes pyramidales en nitrure de silicium portés par des cantilevers (constante de raideur = 0.38 N/m) également en nitrure de silicium et recouverts d'or. La vitesse de balayage est de 8000 nm/s.

Energie de surface (Mouillabilité)

Introduction :

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide par la mesure d'angle de contact et la nature hydrophile ou hydrophobe de cette surface. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de calculer l'énergie de surface du liquide ou du solide.

Principe :

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact θ (Fig. A-5).

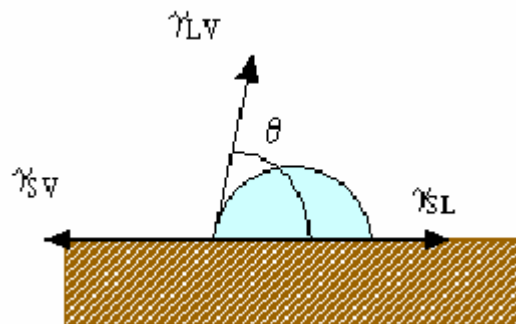


Figure A-5 : Angle de mouillage d'un liquide sur une surface solide.

La mesure de cet angle nous donne deux types d'informations principales :

Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.

Si on utilise plusieurs liquides de référence différents, on peut accéder à l'énergie libre de la surface γ_s , tout en discriminant les composantes polaires γ_s^p ou apolaires γ_s^d (appelés aussi composantes dispersives) de cette énergie en utilisant l'équation de Young suivant le modèle de Owens Wendt [118] :

$$\text{Eq : } \cos\theta = -1 + \frac{2 \cdot \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}}{\gamma_L} + \frac{2 \cdot \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}}{\gamma_L}$$

Dispositif expérimental :

Le protocole expérimental pour la mesure de l'angle de contact est montré par la figure A-6. Une goutte de liquide test (eau ou formamide) est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon analysé. Une table de translation XYZ supporte l'échantillon éclairé par une source lumineuse. Il permet de positionner l'échantillon de sorte à projeter l'image de la goutte sur un écran circulaire placé en face du support par un système d'optiques. L'angle de contact se lit directement sur l'écran de mesure, en degré.

La procédure de mesure est répétée 3 fois pour des mesures précises.

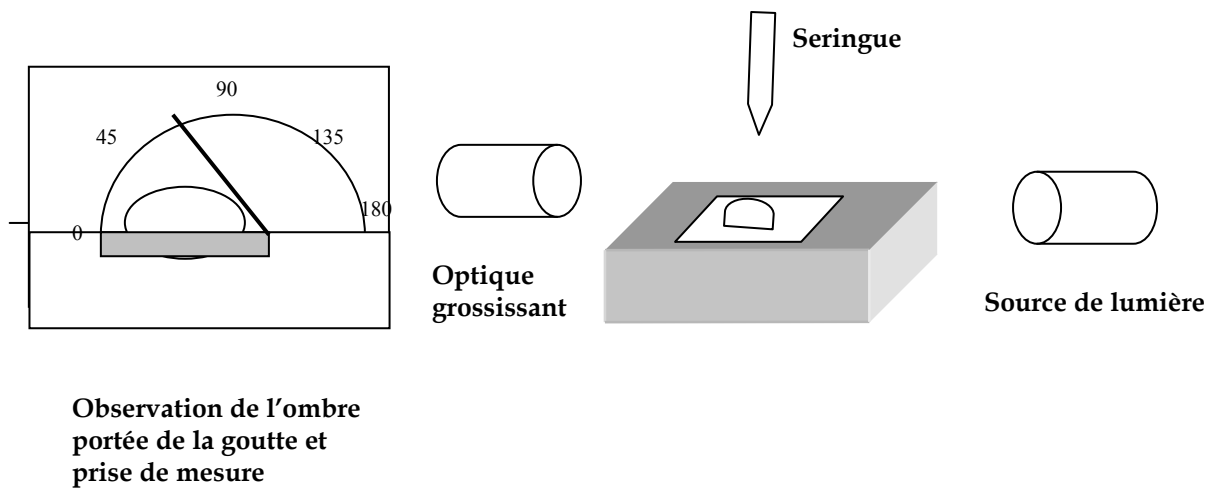


Figure A-6 : Protocole expérimental

Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Introduction

La spectroscopie des photoélectrons, couramment appelée *XPS* (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ou *ESCA* (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), exploite l'effet photoélectrique découvert par Einstein. En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors des électrons, afin de retrouver son état de stabilité initial. Ces électrons issus d'un processus de photoémission (Fig.A-7) sont qualifiés de photoélectrons.

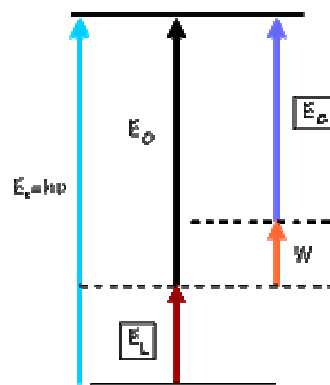


Figure A-7 : Diagramme énergétique du processus de photoémission

Principe de la technique

L'analyse des surfaces par XPS se fait donc par irradiation d'un échantillon avec un rayonnement de photons X monochromatiques et par mesure de l'énergie des électrons émis. Les sources de rayon X telles que Mg $K\alpha$ (1253.6 eV) ou Al $K\alpha$ (1486.6 eV) sont généralement utilisées. Les photons interagissent avec les atomes de surfaces du matériau, et des électrons sont émis par effet photoélectronique. Les électrons émis possèdent une énergie cinétique mesurable qui est donnée par la relation :

$$E_C = h\nu - E_L - W$$

où E_C est l'énergie cinétique de l'électron émis (Kinetic Energy), $h\nu$ est l'énergie du photon incident, E_L est l'énergie de liaison de l'orbitale atomique dont provient l'électron émis (Binding Energy) et W est le travail de sortie du spectromètre, évalué par étalonnage. W est la

conséquence d'une différence de potentiel électrique entre l'échantillon et l'analyseur. d'extractions des électrons de l'échantillon.

Tous les spectres présentés dans notre rapport ont pour abscisse l'énergie de liaison plutôt que l'énergie cinétique. C'est en effet E_L qui est caractéristique de l'élément et de son environnement chimique car chaque élément possède un ensemble d'énergies de liaison unique. Ainsi, par l'XPS, nous pouvons identifier un élément et sa concentration à la surface d'un matériau. Parfois des déplacements dans les énergies de liaison peuvent être observés (chemical shifts), ils proviennent de différences dans les potentiels chimiques et les polarisabilités des composants. Ces déplacements chimiques peuvent être utilisés pour identifier les états chimiques du matériau analysé.

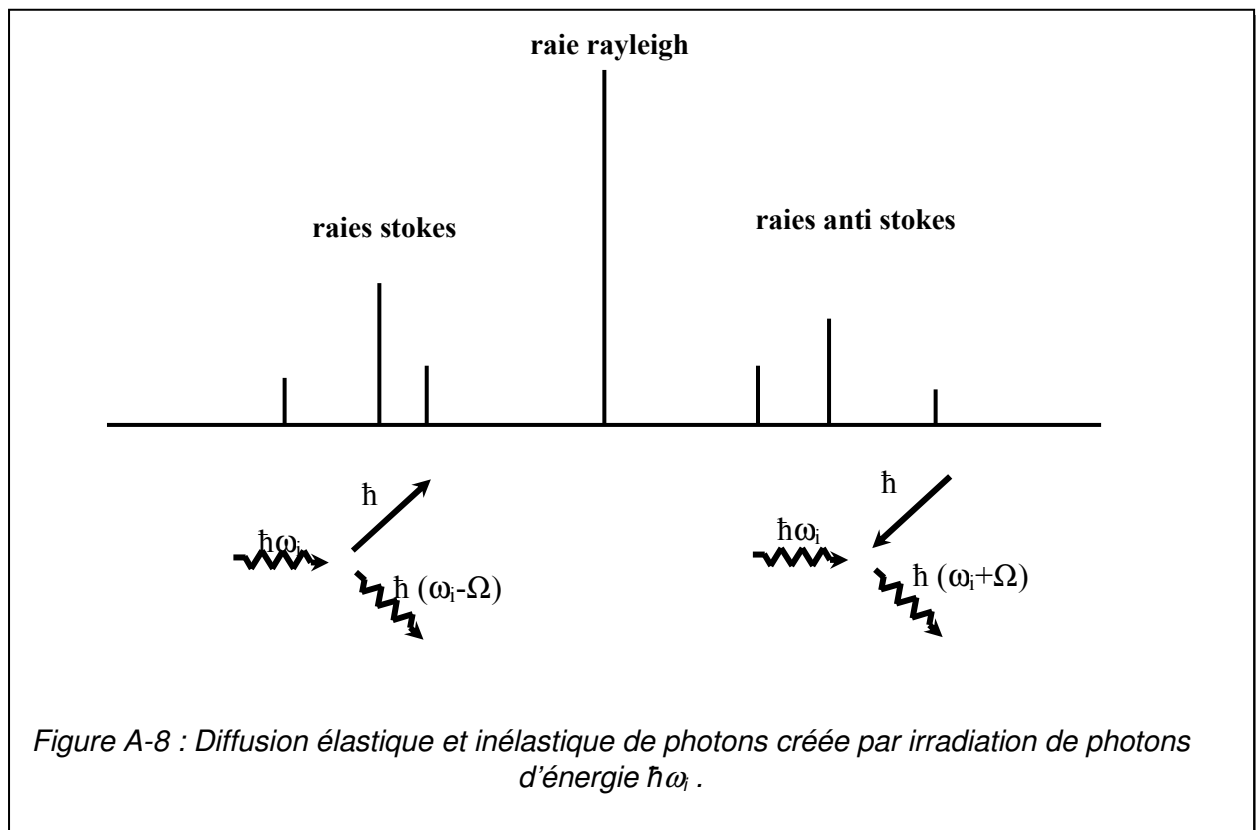
Spectroscopie Raman

L'effet Raman

L'effet Raman est le résultat de l'interaction des photons d'une source monochromatique avec les atomes et les molécules de l'échantillon éclairé.

Deux types d'interactions se produisent alors :

- une diffusion élastique (sans changement d'énergie) : une partie des photons sont réémis par l'échantillon à la même énergie que les photons incidents. C'est la diffusion *Rayleigh*.
- une diffusion inélastique (avec changement d'énergie) : des photons (1 sur 10^8) sont émis avec une différence d'énergie par rapport aux photons incidents. Cette différence correspond en fait à l'énergie mise en jeu lors d'une transition entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle du matériau étudié. On parle alors d'effet Raman. Les radiations diffusées décalées vers les basses fréquences (les grandes longueurs ondes) représentent la diffusion *Stokes* et celles décalées vers les hautes fréquences (les longueurs ondes plus courtes) représentent la diffusion *anti-Stokes*.



En reportant sur un diagramme l'intensité du rayonnement diffusé en fonction de la fréquence (Fig. A-8), on obtient de part et d'autre de la raie Rayleigh, des raies spectrales de faibles intensité [10^{-3} à 10^{-12} fois plus faibles de celle de *Rayleigh*], dues à l'effet Raman des diffusions *Stokes* et *anti-Stokes*, correspondant aux états internes vibrationnels et rotationnels des molécules. A basse température, la différence observée expérimentalement, entre la diffusion Stokes et anti-Stokes, au profit de la première, peut être expliquée par l'influence des populations relatives dans les différents niveaux sur l'intensité du spectre Raman sachant que la probabilité d'observation de transitions anti-Stokes, partant de niveaux moins peuplés, est plus faible que pour les transitions Stokes.

Ainsi, plutôt que de longueurs d'onde absolues, on utilise la différence en longueur d'onde entre les diffusions Raman et Rayleigh, faisant coïncider le zéro de l'échelle des nombres d'onde avec celui de la radiation excitatrice. On parle alors de « Shift Raman ».

$$\text{Shift Raman (cm}^{-1}\text{)} = (1/\lambda_i) - (1/\lambda_R)$$

Où λ_i est la longueur d'onde d'excitation et λ_R est celle d'émission Raman.

Dans un matériau amorphe, en l'absence de périodicité du réseau, les règles de sélection sont relaxées sur les vecteurs d'onde ($q \cong 0$). En outre, l'absence de validité du concept de zone de Brillouin conduit l'ensemble des modes de vibrations du « réseau » à interagir avec le rayonnement incident et contribuer à la réponse Raman.

Ainsi, la section efficace différentielle de la diffusion Raman du premier ordre (cas d'un seul phonon) est donnée par la relation suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = A \frac{\bar{n}(\omega, T) + 1}{\omega} C(\omega) g_a(\omega)$$

où $\bar{n}(\omega, T)$ est le facteur de population des phonons (distribution de Bose-Einstein) et qui dépend de la température et de la fréquence. Le paramètre A dépend des propriétés optiques de l'échantillon ; $C(\omega)$ le coefficient de couplage reflétant l'interaction électrons-phonons et $g_a(\omega)$ la densité d'états de vibration du matériau.

En supposant A constant, l'intensité diffusée au premier ordre est donc donnée par :

$$I^{(1)} = \frac{\bar{n}(\omega, T) + 1}{\omega} C(\omega) g_a(\omega)$$

L'intensité de diffusion Raman d'ordre n (n phonons) est le produit d'autoconvolution successive (n fois) de celle du premier ordre.

En conclusion, on peut considérer que l'intensité totale à une fréquence donnée est en fait la somme de toutes ces contributions. Celle-ci dépend :

- de la polarisabilité des liaisons dans une distribution microscopique ;
- de la puissance incidente du volume sondé ;
- de la température du volume sondé ;
- de la profondeur de pénétration de la lumière dans échantillon ;
- de la réponse du dispositif expérimental (résolution du spectromètre, sensibilité du détecteur).

Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

Principe

Cette méthode est basée sur l'absorption sélective par l'échantillon d'un rayonnement émis dans l'infrarouge. Cette absorption se manifeste dès que la fréquence des photons incidents correspond à l'un des modes de vibration d'une liaison. Les modes de vibration peuvent être en élongation ("stretching") ou en déformation (« bending ») et les fréquences auxquelles ils correspondent sont tabulées, ce qui donne accès à la nature des liaisons.

La connaissance des fréquences de vibration de molécules hydrocarbonées (Cf. chapitre 3, tableau 3-9, p. 132) nous permet d'identifier les liaisons C-C, C=C et C-H susceptibles d'être présents dans le carbone amorphe hydrogéné (a-C:H).

Dans le cas des liaisons C-H, il est possible de distinguer si la liaison implique un site Csp^3 ou un site Csp^2 . Et lorsque le site est de type Csp^2 , on peut savoir s'il s'inscrit dans une chaîne oléfinique ou un noyau aromatique. On peut également mettre en évidence une éventuelle contamination par l'oxygène et par l'eau (liaisons C=O et O-H).

Dispositif expérimental :

Le banc infrarouge est un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque NICOLET. Le principe de base est celui de l'interféromètre de Michelson, auquel on adjoint une source lumineuse infrarouge (IR) et un détecteur (Fig.A-9).

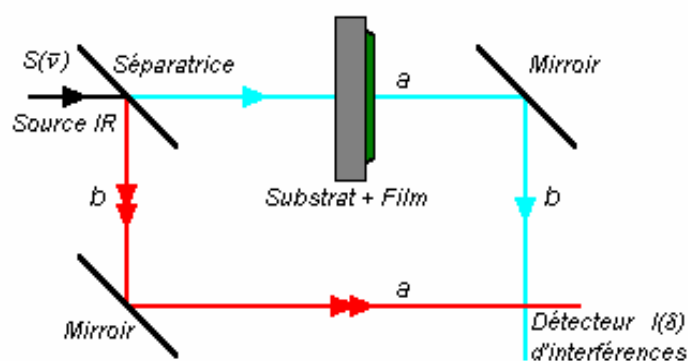


Figure A-9 : Spectrophotomètre Infrarouge

Le faisceau infrarouge est divisé en 2 faisceaux d'égale intensité par une lame séparatrice.

L'un est dirigé en incidence normale sur l'échantillon : la traversée de l'ensemble (substrat + film) provoque un déphasage qui s'ajoute au phénomène d'absorption.

L'autre faisceau ne subit aucune transformation et est directement dirigée vers le détecteur. Celui-ci enregistre la figure d'interférence entre l'intensité transmise et celle inchangée (interférogramme). On élimine l'absorption due au substrat et à l'atmosphère en réalisant au préalable un relevé sur un substrat nu. Le logiciel ne traite ainsi *que le faisceau transmis par la couche*.

Signification théorique des spectres obtenus

- Le détecteur mesure une intensité I telle que :

$$I = I f_1 + f_2 I$$

où f_1 = amplitude du faisceau traversant l'échantillon

f_2 = amplitude du faisceau de référence

- L'expression de l'amplitude du faisceau de référence est :

$$f_2 = (I_0 / 2)^{1/2} \exp [i (q \cdot n_0 (a + b))]$$

avec I_0 = intensité du faisceau incident q = module du vecteur d'onde du faisceau

n_0 = indice de réfraction de l'air a, b = facteur géométrique

- Pour l'amplitude du faisceau traversant l'échantillon, on utilise la loi d'absorption de Beer :

$$f_2 = (I_0 / 2)^{1/2} \exp [i (q \cdot n_0 (a + b))] \cdot \exp [i (q \cdot \delta n \cdot t)] \cdot \exp [- (\alpha t / 2)]$$

avec en plus δn = différence entre les indices de réfraction de la couche et de l'air

t = épaisseur de la couche

α = coefficient d'absorption optique

De là, en introduisant le facteur de transmission : $T = \exp [- (\alpha t / 2)]$

L'intensité totale devient :

$$I = I f_1 + f_2 I^2 = (I_0 / 2) [1 + T^2 + 2T \cos (q \cdot \delta n \cdot t)]$$

Soit quand il n'y a pas d'absorption ($\alpha = 0$) : $I_{\text{sans}} = I_0 [1 + \cos (q \cdot \delta n \cdot t)]$

Le rapport entre l'intensité I (faisceau absorbé + faisceau de référence) et l'intensité sans absorption I_{sans} (faisceau de référence) est :

$$I / I_{\text{sans}} = 1 - (I / I_{\text{sans}}) \cdot T + [(1 - T^2) / (2 (1 + \cos (q \cdot \delta n \cdot t)))]$$

Soit dans l'approximation des faibles absorptions : $I / I_{\text{sans}} \approx T$

Remarque : pour les ajustements (zone de spectre sans absorption), on prend la fonction :

$$I_{\text{sans}} = I_0 [A + B \cos (q \cdot \delta n \cdot t)] \quad \Leftrightarrow \quad T_0 = [A + B \cos (q \cdot \delta n \cdot t)]$$

Spectrophotométrie en réflexion

Principe :

La spectroscopie optique repose sur la relation de Bohr-Einstein :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu = h c \bar{\nu} \quad (h = \text{constante de Planck}).$$

Cette relation lie les états énergétiques discrets E_i d'un atome ou d'une molécule à la fréquence ν (ou le nombre d'onde $\bar{\nu}$) d'une radiation électromagnétique. Par conséquent une radiation absorbée ou émise de fréquence ν désigne des différences de niveaux d'énergie spécifiques. L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électromagnétique, responsable des liaisons entre atomes, et des énergies de vibration et de rotation, dues aux mouvements internes de la molécule.

Dispositif expérimental :

Les mesures de réflexion sont effectuées en incidence normale ($0,8^\circ$) à l'aide d'un accessoire V-W (Fig. A-10.) qui permet d'obtenir le facteur de réflexion en valeur absolue. Pour s'affranchir des conditions expérimentales (gaz résiduel, flux lumineux, sensibilité du détecteur, diaphragme du porte-substrat...), une première mesure est effectuée en l'absence de tout échantillon, avec le miroir mobile en position M_1 (trajet V). On obtient un spectre de référence : la ligne de base. Une deuxième mesure s'effectue en présence de la couche avec le miroir mobile M_2 (trajet W). Il y a double réflexion sur l'échantillon et les trajets optiques sont par ailleurs identiques dans les deux cas (V et W). On obtient ainsi la valeur absolue du carré du facteur de réflexion de l'échantillon, R^2 .

Comme nos substrats sont de taille inférieure à la distance séparant les deux zones de réflexion dans la configuration W, nous avons été obligés, lors de la seconde mesure, de placer un miroir de référence en aluminium côte à côte de l'échantillon. Dans ce cas, on mesure le produit RR_{Alu} et non R^2 ; R_{Alu} étant préalablement déterminé par une mesure supplémentaire effectuée dans les mêmes conditions.

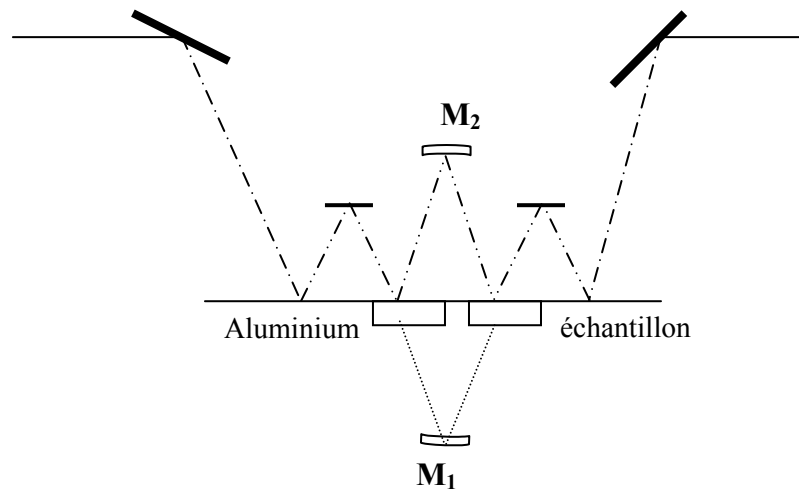


Figure A-10 : Schéma du dispositif de réflexion spéculaire de type V-W du spectrophotomètre Cary.

- [1] D.K. Owens and R.C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. 13 (1969) 174.