

UNIVERSITE DE NANTES  
ECOLE POLYTECH NANTES

---

ECOLE DOCTORALE

MATIERE, MOLECULES, MATERIAUX EN PAYS DE LA LOIRE – 3MPL

Année 2014

**Synthèse, caractérisation, et propriétés de couches minces nanocomposites  
nickel/carbone et cuivre/carbone déposées par procédés plasmas**

---

**THESE DE DOCTORAT**

Discipline : Physique des Matériaux

Spécialité : Couches minces, Plasmas froids, Nanomatériaux

Présentée et soutenue par

**Nicolas BOUTS**

*Le 13/11/2014, devant le jury ci-dessous*

Rapporteurs : Florence GARRELIE : Professeur, Université Jean Monnet de St Etienne  
Chantal LEBORGNE : Professeur, Université d'Orléans

Examineurs : Bernard HUMBERT : Professeur, Université de Nantes  
Laurent LE BRIZOUAL : Professeur, Université de Rennes 1  
Pierre-Yves TESSIER : Docteur, Maître de conférences, Université de Nantes  
Agnès GRANIER : Directrice de recherche, CNRS  
Benoît ANGLERAUD : Docteur, Maître de conférences, Université de Nantes  
Hamada Boujtita : Docteur, Maître de conférences, Université de Nantes

*Directeur de thèse : Pierre-Yves TESSIER*

*Co-directeur/encadrants de thèse : Benoît ANGLERAUD et Agnès GRANIER*







## **Remerciements**

*Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein de l'équipe Plasmas et Couches Minces, à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes. Ces trois années de thèse ont beaucoup compté pour moi, tant d'un point de vue professionnel que personnel. Elles m'ont permis de découvrir le monde de la recherche en y participant activement, mais aussi de rencontrer des personnes aux qualités humaines et professionnelles certaines, qui ont contribué à mon épanouissement au sein de l'institut.*

*Je tiens tout d'abord à remercier les rapporteurs ainsi que les membres du jury pour le temps passé à examiner et à corriger mon manuscrit. Mes remerciements vont ensuite directement à mon directeur de thèse, Dr. Pierre-Yves Tessier qui m'a accueilli sur sa thématique, et m'a transmis une partie de son savoir au travers de nos trop rares discussions. Son tempérament calme et serein s'est très bien accordé avec mes excès d'énergie, permettant de me cadrer dans mes travaux. Je tire de cette rencontre beaucoup de satisfaction, et le remercie du temps accordé durant ces trois ans. Un grand merci aussi pour m'avoir permis d'enseigner 200 heures à Polytech'Nantes. Je souhaiterais ensuite remercier mes co-encadrants, le Dr. Benoît Angleraud et la directrice de recherches Agnès Granier, qui ont grandement participé à la cohérence du manuscrit présenté ici. Pour leurs corrections et leur aide, je les remercie. Une mention spéciale pour Benoît qui nous a permis de nous hydrater lors des périodes estivales, chose importante à Nantes, capitale Bretonne du beau temps.*

*Une autre personne qui a beaucoup compté pour moi durant ces trois années, n'est autre que la personne qui a su me communiquer une partie de sa passion scientifique et m'a en outre permis d'accéder à cette thèse en me recrutant en stage de fin de master : le chargé de recherches Abdel Aziz El Mel. Si certains diront qu'il est trop vif, trop méticuleux, et « un brin exigeant », d'autres dont je fais partie verront ici des qualités indéniables, mises au service de la recherche scientifique. C'est en grande partie grâce à lui que j'ai pris goût pour ce métier, et que j'ai toujours cherché à me dépasser durant la thèse. Même à distance, et alors que mon directeur de thèse devenait chef d'équipe et l'une de mes co-encadrantes passait dans la direction du laboratoire, Abdel a toujours gardé contact avec moi pour me conseiller et m'orienter dans mes travaux. Nos longues discussions se prolongeant parfois tard dans la nuit et nos nombreux échanges de mails sur des sujets scientifiques ou non m'ont permis de trouver en lui un allier sérieux et un véritable ami sur lequel je peux compter dans*

la « vraie vie ». Un grand merci donc à Abdel, j'espère garder contact avec lui aussi longtemps que possible. Promis, après la soutenance, je t'emmène à la pêche au brochet!

Je tiens aussi à remercier mes nombreux collaborateurs rencontrés au cours de ces trois ans. L'étude des propriétés piézorésistives des couches minces nc-Ni/C a été rendue possible grâce à la collaboration du directeur de l'institut des sciences des matériaux de Kaunas en Lituanie, le professeur Sigitas Tamulėvicius ainsi que de son collaborateur, le docteur Rimantas Gudaitis. Les qualités de catalyseurs pour la croissance des nanotubes de carbone des couches nc-Ni/C ont été explorées grâce à une étroite collaboration avec la directrice du laboratoire GREMI d'Orléans, le professeur Chantal Leborgne, ainsi que sa collaboratrice le docteur Mireille Gaillard. L'étude de la gravure par voie électrochimique des couches nc-Cu/C présentée dans ce manuscrit ont été réalisées dans le laboratoire du CEISAM à Nantes, avec le concours du docteur Mohamed Boujtita ainsi que de du docteur Cyril Delacote. Des études préliminaires ont aussi été réalisées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes, dans l'équipe ST2E avec le professeur Thierry Brousse, et son étudiante en thèse Mylène Brachet. Enfin, les dosages RBS des couches nc-Ni/C ont été réalisés avec le docteur Miguel Manso Silvan du département de physique appliquée de l'université autonome de Madrid et de sa collaboratrice le docteur Maria Dolores.

Toutes ces collaborations ont très fortement contribué à la qualité du travail présenté dans ce manuscrit, et m'ont permis d'évoluer dans des univers divers et très variés. Je remercie sincèrement toutes les personnes mentionnées dans ce paragraphe pour le temps qu'ils m'ont accordé, ainsi que pour les explications qu'ils m'ont fournies, indispensables à ma compréhension des phénomènes impliqués.

Une famille souvent occultée lors de la diffusion de résultats scientifiques est le staff technique, composé des ingénieurs et techniciens qui permettent de « faire tourner » le laboratoire. Les machines de dépôt utilisées pendant cette thèse sont entretenues par Franck Petitgas, qui réalise un travail « sur mesures, et toujours à la hauteur ». Les images par microscopie électronique à balayage que je présente ici ont toutes été réalisées par mes soins, mais cela n'aurait jamais été possible si je n'avais pas été aussi bien formé par Nicolas Stephant ainsi que son collègue Luan Nguyen. La partie microscopie électronique en transmission a été réalisée en étroite collaboration avec le docteur Eric Gautron et son collègue Nicolas Gautier, qui n'ont pas hésité à me laisser jouer avec leur « joujou » à quelques centaines de milliers d'euros. Merci à eux donc pour leur contribution, et

*notamment pour les astuces de préparation d'échantillons. Les nombreuses analyses de composition chimique présentées dans ce manuscrit ont été réalisées grâce à un accès privilégié aux systèmes d'analyses. C'est principalement Jonathan Hamon qui m'a permis de devenir autonome sur cette machine. Merci à lui pour cette confiance, et pour les discussions autour de la machine. Toutes les analyses Raman réalisées durant cette thèse n'ont été possibles que grâce à Jean Yves Mevellec, qui a su prendre le temps de me communiquer sa passion sur la spectroscopie vibrationnelle. Technique à laquelle le Professeur Bernard Humbert m'avait déjà grandement sensibilisé au cours de ma formation. Si rencontrer des gens qualifiés est monnaie courante à l'institut, en croiser des capables d'aborder des sujets aussi complexes avec une si grande aisance est chose rare. Je les remercie donc pour ce temps passé avec moi à discuter du Raman dans le carbone amorphe.*

*Une grande partie de mes remerciements revient à mes collègues directs, doctorants et post-doctorants, stagiaires, collègues de « galère » avec qui nous avons beaucoup échangé sur de nombreux sujets scientifiques et autres (surtout autres, et heureusement qu'on ne parle pas que de sciences). Un grand merci donc à Julien Camus (t'as vu t'es le premier !), Gildas Guignard (ami motard dans l'âme), Antoine Quenardel (oui mais non... mais oui !?), Sabine Fabert (allez l'OM !), Salma Bensalem (chaud comme un barbecue), Axel Ferrec (spécialiste de la tribologie), Julien Keraudy (que la force soit avec toi), Laetitia Donero (toujours un pull, on sait pas pourquoi...), Sylvain Sim (vive les nems), Romain Meunier (et son rire), Madec Quérré (la star de IMN News), Damien Thirry (félicitation pour le chtiot), Alexandre Garreau, Frédéric Reisdorffer, Arnaud Pageau, etc... ainsi que les éternels oubliés (désolé).*

*Enfin, les personnes qui comptent le plus à mes yeux, et sans qui tout cela n'aurait pas été possible : ma famille. Mon père, ma mère, ma sœur, mon beau-frère, mes grands-parents, mes belles mères, et mes beaux pères, mais aussi mes belles sœurs (et oui même vous !), mes demi-frères et mes demi-sœurs (je mets « demi » pour être sûr que vous vous reconnaissez) toutes ces personnes qui contribuent chaque jour à faire de moi ce que je suis, et que je ne remerciais jamais assez. Je le leur dit ici, merci à vous de m'avoir toujours soutenu dans mes choix qu'ils aient été bons ou non. Promis, je passe mon permis voiture avant de m'offrir un avion de chasse... ou pas.*

*Et en tout dernier lieu, là où réside l'essentiel, je dédie ces travaux aux deux femmes de ma vie : ma compagne Pauline Colas et ma fille Elena Bouts qui nous a rejoint il y a*

*bientôt un an. C'est en vous que je trouve les motivations et la force d'avancer chaque jour. Je ne sais pas ce que je faisais de ma vie avant de vous avoir toutes les deux à mes côtés. Comme quelqu'un de célèbre l'a sûrement dit avant moi (j'en suis presque sûr), toute victoire ne mérite d'être remportée que si nous avons quelqu'un avec qui la partager. Merci d'être présentes tous les jours pour moi. J'espère l'être et le demeurer tout autant pour vous aussi longtemps que possible.*





# SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre 1</b>	
Les couches minces nanocomposites métal/carbone .....	5
1.1 Les matériaux nanocomposites métal/carbone.....	6
1.1.1 Présentation et classification .....	6
1.1.2 Intérêts des matériaux nanocomposites .....	8
1.2 Nature de la matrice de carbone .....	9
1.2.1 Les différentes hybridations du carbone.....	9
1.2.2 Le carbone amorphe.....	11
1.3 Généralités sur les couches minces nanocomposites métal/carbone .....	13
1.3.1 Synthèse, morphologie, et microstructure .....	13
1.3.2 Propriétés et applications.....	31
1.4 Conclusion et objectifs de thèse .....	33
Bibliographie <i>Chapitre 1</i> .....	36
<b>Chapitre 2</b>	
Techniques de synthèse et d'étude des couches.....	41
2.1 Les plasmas froids .....	42
2.1.1 Définition générale d'un procédé de dépôt par plasma.....	42
2.1.2 Paramètres importants des procédés plasma.....	43

<b>2.2 Le dépôt de matériaux par procédés plasma .....</b>	<b>46</b>
2.2.1 La pulvérisation cathodique magnétron.....	46
2.2.2 Le dépôt par voie chimique assisté par plasma .....	49
2.2.3 Les procédés hybrides PVD/PECVD .....	50
<b>2.3 Dispositifs expérimentaux utilisés .....</b>	<b>51</b>
2.3.1 Procédé hybride PVD/PECVD .....	51
2.3.2 Copulvérisation magnétron .....	53
<b>2.4 Techniques d'analyses des couches nc-Me/C.....</b>	<b>56</b>
2.4.1 Composition chimique .....	56
2.4.2 Morphologie des couches .....	57
2.4.3 Microstructure des couches .....	58
<b>2.5 Conclusion.....</b>	<b>61</b>

### Chapitre 3

#### Couches minces nc-Ni/C synthétisées par procédé hybride et par copulvérisation magnétron ...63

<b>3.1 Composition chimique.....</b>	<b>64</b>
<b>3.1.1 Analyses XPS .....</b>	<b>64</b>
3.1.2 Analyses EDX .....	65
3.1.3 Analyses RBS et ERDA.....	67
<b>3.2 Morphologie des couches .....</b>	<b>69</b>
<b>3.2.1 Microscopie électronique à balayage .....</b>	<b>69</b>
3.2.2 Microscopie électronique en transmission.....	70
<b>3.3 Microstructure des couches .....</b>	<b>75</b>
<b>3.3.1 Microstructure des nanoparticules de nickel par DRX .....</b>	<b>76</b>
3.3.2 Microstructure de la matrice de carbone.....	79
<b>3.4 Propriétés électriques.....</b>	<b>94</b>
<b>3.4.1 Couches minces déposées par les deux procédés. ....</b>	<b>94</b>

<b>3.5 Conclusion.....</b>	<b>100</b>
<b>Bibliographie du <i>Chapitre 3</i>.....</b>	<b>101</b>

## **Chapitre 4**

### **Couches minces nc-Cu/C synthétisées par procédé hybride et par copulvérisation magnétron 103**

<b>4.1 Composition chimique .....</b>	<b>104</b>
<b>4.1.1 Analyses XPS .....</b>	<b>104</b>
<b>4.2 Morphologie des couches .....</b>	<b>108</b>
4.2.1 Microscopie électronique à balayage.....	108
4.2.2 Microscopie électronique en transmission.....	111
<b>4.3 Microstructure des couches .....</b>	<b>119</b>
4.3.1 Analyses DRX.....	119
4.3.2 Microstructure des couches par analyses XPS.....	122
<b>4.4 Propriétés électriques.....</b>	<b>124</b>
4.4.1 Couches déposées par procédé hybride .....	124
4.4.2 Couches déposées par copulvérisation .....	125
<b>4.5 Conclusion.....</b>	<b>128</b>
<b>Bibliographie du <i>Chapitre 4</i>.....</b>	<b>130</b>

## **Chapitre 5**

### **Applications des couches nc-Ni/C et nc-Cu/C .....**

<b>5.1 Couches nc-Ni/C pour la croissance de nanotubes de carbone .....</b>	<b>134</b>
5.1.1 Introduction.....	134
5.1.2 Méthode expérimentale .....	136
5.1.3 Résultats et discussion.....	138
5.1.4 Conclusion .....	151

<b>5.2. Comportement piézorésistif des couches nc-Ni/C déposées par procédé hybride .....</b>	<b>155</b>
5.2.1 Introduction .....	155
5.2.2 Méthode expérimentale .....	156
5.2.3 Résultats et discussions .....	158
<b>5.3 Couches de carbone nanoporeuses par gravure sélective de couches nc-Cu/C.....</b>	<b>163</b>
5.3.1 Introduction .....	163
5.3.2 Méthode expérimentale .....	164
5.3.3 Résultats et discussion.....	167
5.3.4 Conclusion .....	178
<b>5.4 Couches de carbone nanoporeuses par gravure sélective de couches nc-Cu/C par voie électrochimique .....</b>	<b>179</b>
5.4.1 Introduction .....	179
5.4.2 Méthodes expérimentales .....	180
5.4.3 Résultats et discussions .....	181
<b>5.5 Conclusion.....</b>	<b>186</b>
<b>Bibliographie du <i>Chapitre 5</i>.....</b>	<b>188</b>
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>193</b>
<b>Annexe 1</b>	
<b>Vitesse de dépôt des couches.....</b>	<b>201</b>
A-1.1 Vitesse de dépôt des couches déposées par procédé hybride .....	202
A-1.2 Vitesse de dépôt des couches déposées par copulvérisation .....	203
<b>Annexe 2</b>	
<b>Optimisation des conditions d'érosion des couches avant analyse XPS .....</b>	<b>205</b>
A-2.1 Les couches nc-Ni/C .....	206
A-2.2 Les couches nc-Cu/C.....	209
<b>Annexe 3</b>	
<b>Détermination d'une méthode de décomposition du pic C 1s .....</b>	<b>215</b>

## **Annexe 4**

### **Effet de l'érosion ionique sur la microstructure de la matrice de carbone amorphe par XPS...221**

A-4.1 Couches nc-Ni/C .....221

A-4.2 Les couches nc-Cu/C.....223



# Introduction générale

Ces dernières décennies, l'avènement de la physique moderne a permis aux chercheurs d'accéder à un monde encore peu connu : le monde atomique et submicronique. Depuis l'invention du microscope électronique, nous pouvons « observer » les atomes, et le développement relativement récent des microscopes à force atomique nous permet aujourd'hui de les manipuler. Les nombreuses recherches effectuées dans ce « nouveau monde » nous ont permis d'accumuler suffisamment de connaissances pour pouvoir aujourd'hui exploiter de manière industrielle les propriétés particulières que présentent les matériaux à l'échelle nanométrique. Ainsi, des matériaux innovants tels que des revêtements super-hydrophobes, des adhésifs réutilisables à l'infini, ou encore des électrodes transparentes intégrées sur des lunettes à réalité augmentée voient le jour. Néanmoins, si les progrès réalisés ces dernières années sont importants, bon nombre de nanomatériaux restent à être étudiés, développés et intégrés dans des dispositifs novateurs. C'est particulièrement le cas des matériaux nanocomposites métal/carbone (nc-Me/C). En fonction de leur proportion et de leur nature, le carbone et le métal vont différemment s'organiser dans un même matériau donnant naissance à des propriétés qui pourront être soit une combinaison des propriétés individuelles des constituants, soit une nouvelle propriété propre au mélange. Si bon nombre de systèmes métal/carbone ont d'ores et déjà été étudiés et des propriétés exclusives reportées, les origines et donc le contrôle de ces propriétés restent mal maîtrisés.

Ma thèse s'est effectuée au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes dans l'équipe des Plasmas et des Couches Minces (PCM). Elle s'inscrit dans la continuité de la thèse soutenue en 2011 par A.A. El Mel sur la synthèse de couches minces nanocomposites titane/carbone et nickel/carbone déposées par un procédé plasma hybride combinant la pulvérisation cathodique magnétron, et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

Les caractéristiques morphologiques et microstructurales de ces matériaux composites sont très dépendantes de l'affinité chimique du métal vis-à-vis du carbone. Elles sont déterminantes dans les spécificités des propriétés physicochimiques fonctionnelles de ces matériaux. Le titane, déjà étudié dans le laboratoire, fait partie d'une classe de métaux ayant

une très forte affinité avec le carbone. Ce type de couches est principalement utilisé dans des applications de revêtements durs à faibles coefficients de frottement. Le nickel appartient à une deuxième famille de métaux, possédant une faible affinité avec le carbone. Ces couches se sont révélées être de bons catalyseurs pour la croissance de nanotubes de carbone, et des candidats sérieux pour des applications en tant que capteur de déformation mettant en jeu leurs propriétés de piézorésistivité. Le cuivre quant à lui, est représentatif d'une troisième catégorie de métaux pour lesquels l'affinité chimique avec le carbone est très faible. Ce type de métal peut conduire à des morphologies de composites différentes de celles des composites Ti/C ou Ni/C, et peu d'applications ont encore été mises en évidence pour ce type de couches à ce jour. La classification énoncée ici, ainsi qu'un état des connaissances dans le domaine des nanocomposites métal/carbone seront présentés au *Chapitre 1*.

Au cours de ma thèse, une poursuite de l'étude des couches nc-Ni/C a été réalisée et la synthèse de couches nc-Cu/C a été mise en œuvre. Les objectifs sont d'une part d'accroître les connaissances des caractéristiques morphologiques et microstructurales de ces matériaux en fonction de leur composition chimique, et d'autre part d'évaluer leurs possibilités de synthèse par un autre procédé plasma que celui déjà utilisé dans l'équipe : un procédé de copulvérisation cathodique d'une cible de graphite et d'une cible métallique. La caractérisation poussée des couches métal/carbone a nécessité l'emploi de plusieurs techniques d'analyse : microscopie électronique (à balayage et en transmission), diffraction des rayons X, spectroscopie de photoélectrons X, spectroscopie d'ions Rutherford, spectroscopie Raman multi longueurs d'onde et mesures de conductivité par méthode des quatre pointes. Les techniques de synthèse et de caractérisation des couches seront présentées *Chapitre 2*. Les résultats obtenus sur les couches nc-Ni/C seront présentés dans le *Chapitre 3*, alors que ceux obtenus sur les couches nc-Cu/C seront présentés dans le *Chapitre 4*. On s'intéressera aussi dans ces chapitres aux propriétés électriques de ces matériaux, en tentant de les relier à leurs caractéristiques microstructurales.

Le *Chapitre 5* quant à lui, sera dédié à l'étude de certaines des propriétés intéressantes que présentent les couches nc-Ni/C et nc-Cu/C. Les propriétés de piézorésistivité des couches minces nc-Ni/C ont été étudiées, en vue de leur intégration dans des dispositifs fonctionnels de capteurs de déformation. Les propriétés de catalyseurs pour la croissance de nanotubes de carbone des couches nc-Ni/C déposées par le procédé hybride ont aussi été approfondies. Plus spécifiquement, l'impact de la composition chimique, et donc de la morphologie et de la microstructure des couches minces nc-Ni/C sur les propriétés des nanotubes obtenus a été

étudié. Par ailleurs, une technique nouvelle et originale de synthèse de matériau carboné nanoporeux a été mise au point à partir des couches nc-Cu/C, en appliquant les concepts de désalliage à ce système. Enfin, une étude de gravure préférentielle du cuivre contenu dans ces couches par voie électrochimique a été réalisée, conduisant elle aussi à la synthèse de membranes de carbone nanoporeux.

# Sommaire Chapitre 1

<b>1.1</b>	<b>Les matériaux nanocomposites métal/carbone .....</b>	<b>6</b>
1.1.1	Présentation et classification .....	6
1.1.2	Intérêts des matériaux nanocomposites .....	8
<b>1.2</b>	<b>Nature de la matrice de carbone.....</b>	<b>9</b>
1.2.1	Les différentes hybridations du carbone.....	9
1.2.2	Le carbone amorphe.....	11
<b>1.3</b>	<b>Généralités sur les couches minces nanocomposites métal/carbone .....</b>	<b>13</b>
1.3.1	Synthèse, morphologie, et microstructure .....	13
	1.3.1.1 Modes de croissance des couches minces nanocomposites métal/carbone par procédé plasma .....	13
	1.3.1.2 Morphologie et comportement en température .....	17
	1.3.1.3 Microstructure et comportement en température .....	23
1.3.2	Propriétés et applications .....	31
<b>1.4</b>	<b>Conclusion et objectifs de thèse .....</b>	<b>33</b>
	<b>Bibliographie <i>Chapitre 1</i> .....</b>	<b>36</b>

# Chapitre 1

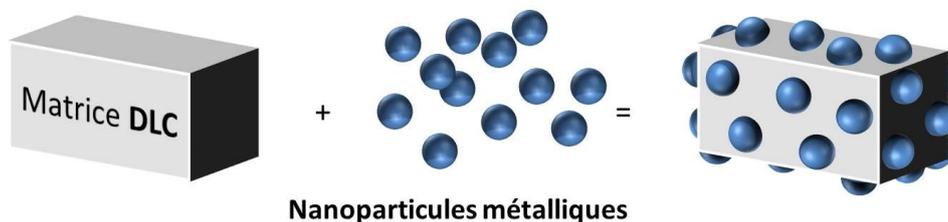
## Les couches minces nanocomposites métal/carbone

Dans ce chapitre nous allons faire état de l'avancement des recherches sur les matériaux nanocomposites métal/carbone (nc-Me/C). Dans une première partie, une classification des différents matériaux nc-Me/C sera présentée. L'accent sera mis sur l'impact des relations métal/carbone sur les caractéristiques des couches. Une deuxième partie sera dédiée à la présentation des différents types de carbone amorphe pouvant être présents dans les couches nc-Me/C. Enfin, dans une troisième partie, nous présenterons les généralités sur les couches minces nc-Me/C, au travers de l'exemple de trois systèmes appartenant aux trois classes différentes. Nous nous intéresserons ici aux modes de croissance de ces couches, à leur morphologie et microstructure, mais aussi à leur comportement en température.

# 1.1 Les matériaux nanocomposites métal/carbone

## 1.1.1 Présentation et classification

Les couches minces nanocomposites métal/carbone consistent en des nanoparticules métalliques incluses dans une matrice de carbone amorphe (**Fig. 1.1**).



**Figure 1.1** Schéma représentatif d'un matériau nanocomposite métal/carbone.

L'intérêt principal de la synthèse et l'étude de ces matériaux est de combiner les propriétés physico-chimiques intéressantes du carbone amorphe (*e.g.*, forte dureté, bonne stabilité chimique, etc...) à celles d'un métal, et ainsi d'en obtenir de nouvelles.

Dans les couches minces nc-Me/C, beaucoup de facteurs peuvent avoir un impact sur les propriétés du matériau. Par exemple, la répartition spatiale des nanoparticules (*i.e.*, taille, forme, et densité) ainsi que leur microstructure (*i.e.*, structure cristalline, phase) sont liées à la nature et à la proportion du métal présent dans la couche.<sup>[1]</sup> Le carbone amorphe enrobant ces nanoparticules peut aussi être de différentes natures en fonction du procédé de synthèse utilisé et des interactions entre le métal considéré et la matrice de carbone.<sup>[2]</sup>

Au travers des études réalisées ces vingt dernières années sur les différents systèmes nc-Me/C, un paramètre pertinent utilisé pour classer les différents systèmes nc-Me/C est « l'affinité » du carbone avec le métal considéré. En effet, ce paramètre influence directement la croissance, la morphologie et la microstructure des couches minces nc-Me/C, et donc leurs propriétés physiques.<sup>[2,3]</sup> Dans toute la suite de ce manuscrit, et dans le contexte de cette étude, le terme d'« affinité » entre métal et carbone sera utilisé pour désigner la capacité du métal à former un carbure.

Ainsi, en considérant l'affinité que présente le métal inséré avec le carbone, on peut distinguer trois types de systèmes nc-Me/C (**Fig. 1.2**) :<sup>[4]</sup>

- **Classe I**: Les systèmes nc-Me/C dont le métal présente une forte affinité avec le carbone. Dans ces matériaux, une phase thermodynamiquement stable de carbure existe.
- **Classe II**: Les systèmes nc-Me/C dont le métal présente une faible affinité avec le carbone. Dans ce cas, une phase de carbure peut exister, mais elle est généralement métastable dans les conditions standards de température et de pression, et sous stœchiométrique dans les couches minces nc-Me/C.
- **Classe III**: Les systèmes nc-Me/C dont le métal ne présente pas d'affinité avec le carbone. Ici aucune phase de carbure ne peut exister, et la séparation de phase est totale.

Les deux systèmes étudiés durant cette thèse sont les nc-Ni/C (**classe II**) et les nc-Cu/C (**classe III**). Les généralités énoncées pour chacune de ces deux classes sont donc valables pour ces deux systèmes, et des précisions seront apportées pour chacun d'entre eux lorsque cela sera nécessaire.

A partir de cette classification, on peut construire un tableau périodique des éléments en soulignant les affinités avec le carbone des différents métaux (**Fig. 1.2**).

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	■	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	

■ Forte affinité avec le carbone  
■ Faible affinité avec le carbone  
■ Aucune affinité avec le carbone

**Figure 1.2** Tableau récapitulatif des éléments intégrant ceux ayant déjà été étudiés dans les couches nc-Me/C. Les éléments surlignés en rouge appartiennent à la classe I, les éléments surlignés en orange appartiennent à la classe II, et les éléments surlignés en vert à la classe III.[4]

Nous allons voir par la suite qu'en fonction de la classe à laquelle appartiennent les métaux composant les couches minces nc-Me/C, ces dernières vont présenter différentes caractéristiques (*i.e.*, différentes morphologies et microstructures), et donc différentes propriétés physiques, et seront destinées à différentes applications.

### 1.1.2 Intérêts des matériaux nanocomposites

Depuis leur découverte en 1987 par H. Dimigen et. al.,<sup>[5]</sup> les études sur les couches minces nc-Me/C se sont multipliées à travers le monde. De nombreux systèmes nc-Me/C peuvent aujourd'hui être synthétisés sous forme de couches minces, et on trouve dans la littérature une multitude d'études sur des systèmes comme les couches minces nc-Ti/C,<sup>[6-9]</sup> nc-V/C,<sup>[2,3]</sup> nc-W/C,<sup>[10-12]</sup> nc-Co/C,<sup>[2,3]</sup> nc-Ni/C,<sup>[1,13,13,14,14-31]</sup> ou encore nc-Cu/C.<sup>[2,3,32-41]</sup>

Au fil des années, cette famille de matériaux s'est positionnée en candidat sérieux pour diverses applications, incluant le domaine des revêtements durs à faibles coefficients de frottement,<sup>[6,7,10-12]</sup> le domaine des capteurs de déformation,<sup>[27,29]</sup> celui du stockage de données magnétiques,<sup>[24]</sup> ou encore dans celui des matériaux biocompatibles.<sup>[31]</sup> Comme nous allons le voir dans la suite de ce paragraphe, les propriétés physiques de ces matériaux varient fortement en fonction de la classe à laquelle appartient le système étudié.

## 1.2 Nature de la matrice de carbone

Les couches nanocomposites sont donc constituées de nanoparticules métalliques enrobées dans une matrice de carbone amorphe. La nature et les propriétés physiques de cette matrice influencent celles des couches nc-Me/C au même titre que le métal inséré. Nous allons rappeler ici des notions de base concernant le carbone, et plus particulièrement sur le carbone amorphe.

### 1.2.1 Les différentes hybridations du carbone

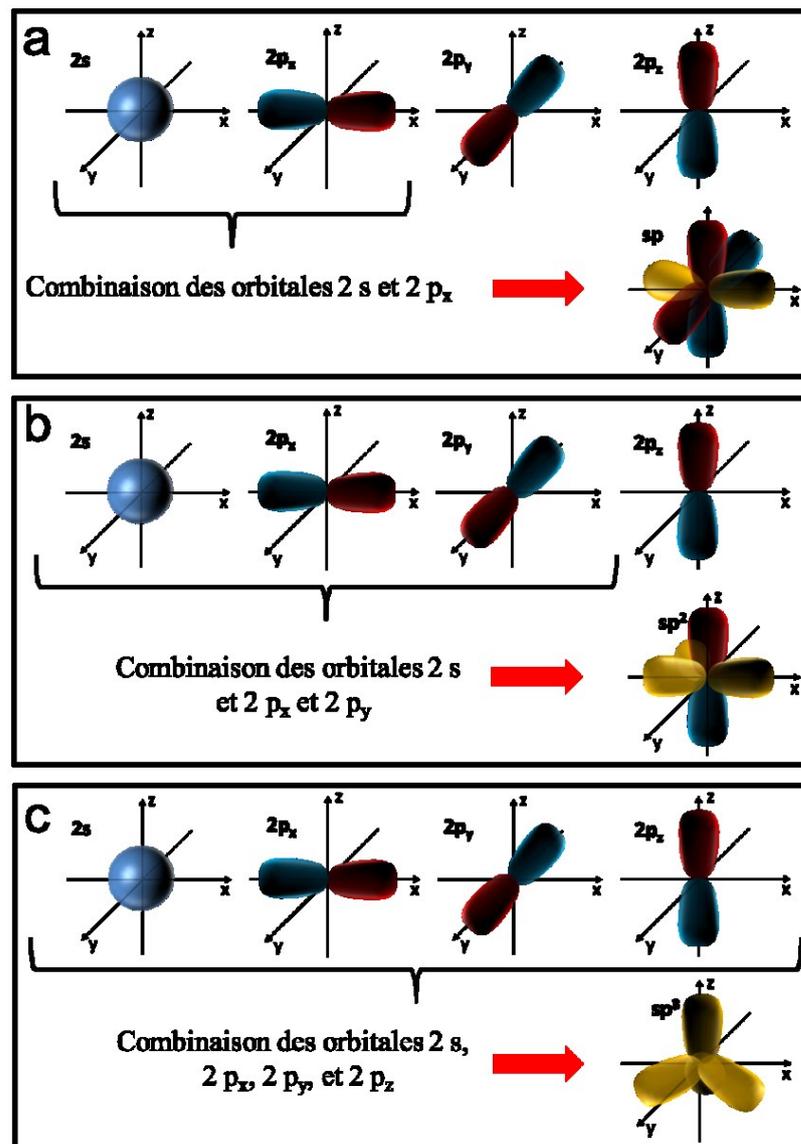
Le carbone est un élément présent en abondance sur terre depuis sa formation, et provient de la nucléosynthèse qui s'est déroulée au cœur des étoiles il y a des millions d'années, peu après le big-bang. On le trouve majoritairement sous forme de sédiments, dans le pétrole et le charbon, ou encore sous des formes pures que sont le graphite et le diamant.

Cet élément possède 6 électrons, et présente donc une structure électronique de type  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Dans un solide ou une molécule, les électrons de valence des atomes de carbone qui assurent les liaisons chimiques sont donc répartis sur deux types d'orbitales: s et p. Les combinaisons linéaires de ces orbitales survenant lors de la liaison de l'atome de carbone au sein d'un solide ou d'une molécule sont communément appelées hybridations. On distingue alors 3 types d'hybridations selon le nombre de liaisons que fait l'atome de carbone avec les atomes l'entourant:

- Un atome de carbone avec un état d'hybridation sp ne peut se lier qu'avec deux autres atomes (*e.g.*, acétylène). Dans ce cas, la combinaison d'une orbitale de type s avec une orbitale de type p conduit à la formation de deux orbitales hybrides sp correspondant à deux liaisons sigmas colinéaires (**Fig. 1.3a**). Les deux électrons restant occuperont des orbitales p dont le recouvrement avec les orbitales p voisines correspondent aux liaisons pi de la triple liaison.
- Un atome de carbone avec un état d'hybridation dit  $sp^2$  peut se lier à trois autres atomes (*e.g.*, éthylène). Cette hybridation correspond à la combinaison d'une orbitale de type s avec deux orbitales de type p et conduit à la formation de trois

orbitales de type  $sp^2$  occupées chacune par un électron (Fig. 1.3b). L'électron restant se positionnera sur une orbitale p impliquée dans la liaison pi de la double liaison.

- Enfin, si l'atome de carbone est dans l'état d'hybridation  $sp^3$ , il est en liaison avec quatre autres atomes (e.g., méthane). L'hybridation de l'orbitale s avec les trois orbitales de type p conduit à la formation de quatre orbitales  $sp^3$  impliquées dans les 4 liaisons sigma (Fig. 1.3c).



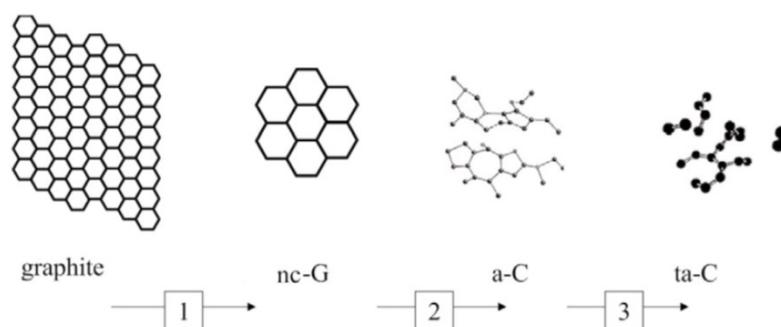
**Figure 1.3** Représentations schématiques des différentes hybridations possibles du carbone : (a)  $sp$ , (b)  $sp^2$ , et (c)  $sp^3$ .

Le nombre de liaisons que fait le carbone avec ses proches voisins est donc traduit par son hybridation. Nous verrons par la suite que les propriétés physiques d'un matériau carboné sont très fortement liées à l'état d'hybridation majoritaire. D'autres paramètres comme la présence d'hétéroéléments peuvent aussi influencer sur les propriétés d'un matériau carboné.

## 1.2.2 Le carbone amorphe

Le terme de carbone amorphe désigne tout matériau carboné ne présentant pas de structure cristalline définie. Contrairement au graphite et au diamant, les différents types de carbone amorphe ne peuvent en effet pas être décrits à l'aide d'un des quatorze réseaux de Bravais. Il s'agit d'un mélange désordonné d'atomes de carbone hybridés  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$  liés les uns avec les autres, et ne présentant pas d'ordre à longue distance. On retrouve le carbone amorphe dans les suies, le charbon, ou encore dans les cendres.

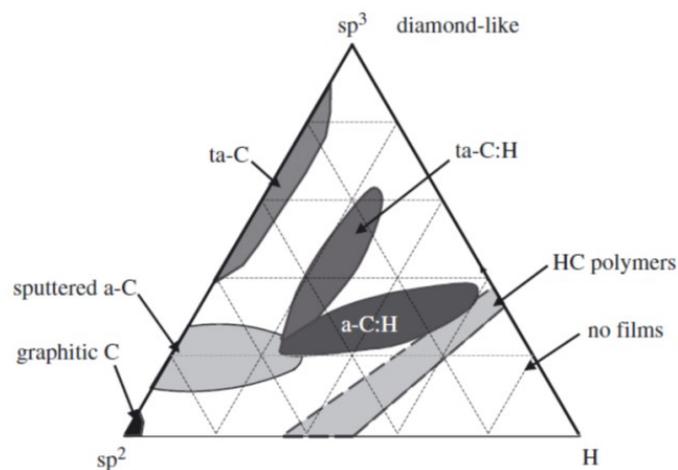
Les atomes de carbone dans une phase de carbone amorphe peuvent s'organiser sous formes de chaînes ou de cycles aromatiques.<sup>[42-46]</sup> Ces différentes structures vont s'auto-organiser sur quelques nanomètres pour former des agrégats, qui eux-mêmes vont s'organiser les uns en fonction des autres de manière plus ou moins cohérente formant finalement le matériau. Ainsi, la notion d'ordre dans le carbone amorphe désigne principalement la distance sur laquelle ces structures sont organisées. Cette distance est communément appelée longueur de cohérence, et est généralement notée  $L_a$ . Dans le cas du graphite, on distingue la distance de cohérence dans le plan de la distance de cohérence d'empilement. Une représentation proposée par Casiraghi et. al. en 2007 permet de situer les différents types de carbone amorphe par rapport au graphite, en fonction de l'ordre dans le matériau (**Fig. 1. 4**).<sup>[43]</sup>



**Figure 1.4** Classification de plusieurs matériaux carbonés en fonction de l'ordre qui y règne (ordre décroissant de la gauche vers la droite).<sup>[43]</sup>

L'organisation microstructurale détermine toujours les différentes propriétés physiques d'un matériau. Dans le cas du carbone amorphe, il a été montré que les taux d'hybridation  $sp^2/sp^3$  et d'hydrogène présent dans une couche modifiaient fortement l'organisation microstructurale du carbone amorphe et donc ses propriétés.<sup>[42,46,47]</sup>

Il existe une grande diversité de carbone amorphe que l'on distingue principalement par leur taux d'hybridation  $sp^2/sp^3$  ainsi que par leur taux d'hydrogène. Un diagramme ternaire a été proposé par Ferrari et Robertson afin de classer les différents types de carbone amorphe, en fonction du taux d'hybridation  $sp^2/sp^3$ , ainsi que du taux d'hydrogène contenu dans la couche (**Fig. 1.5**).



**Figure 1.5** Diagramme ternaire permettant la classification des types de carbone amorphe en fonction de leur taux d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et  $sp^3$  et de leur taux d'hydrogène.<sup>[42]</sup>

D'une manière générale, alors que les matériaux à forts taux d'hybridation  $sp^2$  (*graphitic C*, *sputtered C*, *a-C* - **Fig. 1.5**) ont des conductivité électrique qui se rapprochent de celle du graphite, ceux qui présentent un fort taux d'hybridation  $sp^3$  (*ta-C*, *ta-C:H* - **Fig.1.5**) ont de très faibles conductivités électriques. D'un point de vue mécanique, les matériaux faiblement hydrogénés qui présentent un fort taux d'hybridation  $sp^3$  (*ta-C* - **Fig.1.5**) sont généralement plus durs que les matériaux hydrogénés (*ta-C:H*, *HC polymers* - **Fig.1.5**). La classification proposée par Robertson permet donc de différencier les différents types de carbone amorphe rencontrés dans la littérature.

Selon sa microstructure le carbone amorphe trouve des applications diverses, telles que des revêtements d'outils de coupe soumis à de fortes cadences, des revêtements anticorrosion, ou encore des couches anti reflets infra-rouge.<sup>[30,42,43,48]</sup> Ainsi la nature mais

aussi la taille des différents agrégats présents dans le carbone amorphe vont fortement modifier les propriétés de celui-ci.

Les couches minces nc-Me/C sont en partie constituées de carbone amorphe. La nature et les propriétés du carbone amorphe vont directement dépendre du procédé et des conditions de synthèse des couches. La nature des interactions entre le métal et le carbone va aussi fortement influencer la microstructure finale de la matrice de carbone. Au cours de cette thèse, cet aspect a été étudié pour les couches minces nc-Me/C de deux classes différentes synthétisées par deux procédés différents.

## **1.3 Généralités sur les couches minces nanocomposites métal/carbone**

### **1.3.1 Synthèse, morphologie, et microstructure**

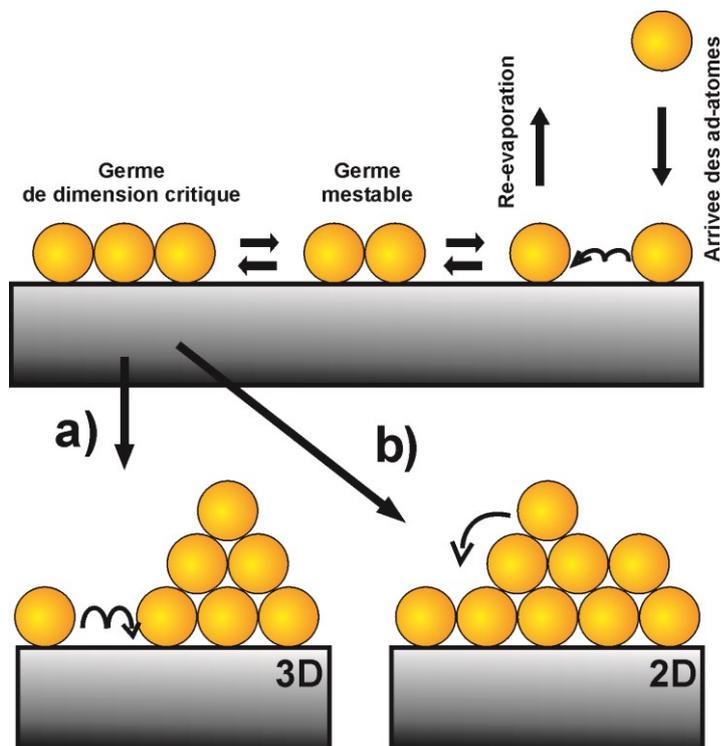
#### **1.3.1.1 Modes de croissance des couches minces nanocomposites métal/carbone par procédé plasma**

Le but de ce paragraphe est d'identifier quels sont les paramètres pertinents à prendre en compte pour expliquer l'obtention des différentes morphologies des couches. Nous parlerons dans un premier temps des modes de croissance rencontrés dans les cas de dépôt « classiques » en phase vapeur en considérant une seule espèce déposée, puis nous nous intéresserons au cas particulier des systèmes avec deux espèces déposées simultanément. Nous ne nous intéresserons principalement qu'aux cas du dépôt physique par pulvérisation cathodique magnétron, et à celui du dépôt chimique assisté par plasma, qui ont été étudiés plus particulièrement au cours de la thèse.

Dans le cas classique du dépôt par pulvérisation cathodique, on part d'une cible solide constituée de l'élément que l'on souhaite déposer. On génère ensuite une décharge sur cette cible en atmosphère d'argon qui aura comme conséquence de ioniser le gaz présent. Les ions  $\text{Ar}^+$  formés vont ensuite éjecter les atomes constituant la cible pour qu'ils se déposent sur un substrat placé en vis-à-vis. Tout le processus se fait dans des conditions de vide secondaire, permettant le transport des espèces. Le but de ce procédé est de déposer des couches minces

dont l'épaisseur, la morphologie et la microstructure sont très finement contrôlables en jouant sur les paramètres de dépôt (*e.g.*, pression, distance cible/substrat, puissances dissipées dans la décharge, etc...). On met ici à profit les conditions hors équilibre thermodynamique des plasmas pour obtenir des phases qui ne pourraient être obtenues dans des conditions standards (*c.f.* Chapitre 2 - §2.1).

Lorsqu'un atome est pulvérisé hors de la cible, il va se propager dans le plasma composé d'atomes, d'ions et d'électrons. Suite à une succession de collisions sa course se termine sur les parois du réacteur, ou bien sur le substrat placé en vis-à-vis de la cible. Une fois que l'atome arrive à la surface du substrat, il doit s'accommoder thermiquement, c'est-à-dire accorder son énergie avec celle du support. Il peut être évaporé (s'il a accumulé trop d'énergie), ou bien diffuser et s'immobiliser sur un site de germination. Ce site est un lieu sur le substrat où l'énergie libre de l'atome est minimale et donc favorable à sa stabilisation. Les autres atomes arrivent en continu sur la surface du substrat, et la croissance de la couche se fait suivant différents modes de croissance en fonction des interactions entre le substrat et les atomes déposés (**Fig. 1. 6**).



**Figure 1. 6** Représentation schématique des modes de croissance rencontrés dans les procédés de dépôt physique en phase vapeur.

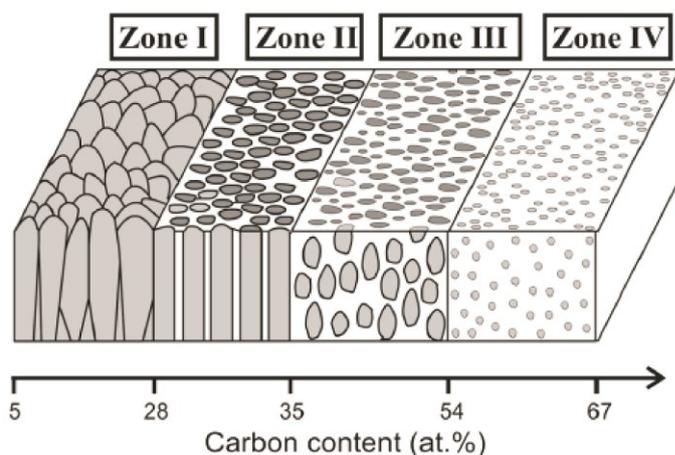
Plusieurs cas de figures peuvent alors être identifiés :

- Si l'énergie de liaison entre deux atomes est plus élevée que l'énergie de liaison entre le substrat et un atome, alors la croissance de la couche sera de type « Volmer-Weber » (**Fig. 1.6a**). Dans ce cas, la croissance de la couche est tridimensionnelle : les atomes arrivent à la surface, diffusent, puis se lient avec un autre atome déjà adsorbé au substrat. Ces liaisons conduisent à la formation d'îlots qui vont ensuite s'agréger les uns aux autres pour former une couche continue composée d'agglomérats d'îlots (*i.e.*, colonnes).
- Si l'énergie de liaison entre deux atomes est inférieure ou égale à celle mise en jeu dans une liaison atome/substrat, alors la croissance de la couche est de type « Frank-van der Merwe » (**Fig. 1.6b**). La croissance est ici bidimensionnelle : les atomes arrivent sur la surface du substrat dont beaucoup de sites sont déjà occupés par les premiers atomes arrivés en surface. Très vite la surface vue par les atomes arrivant est composée d'autres atomes, et la croissance se fait ainsi couche après couche. Dans ce cas le mode de croissance peut évoluer vers une croissance de type « Volmer-Weber ». On parle alors de croissance de type « Stranski-Krastanov ». Ce phénomène survient lorsque la croissance bidimensionnelle n'est plus favorable énergétiquement. Ceci peut se produire par exemple quand il y a une relaxation d'énergie élastique emmagasinée dans la structure sous-jacente.

Ainsi, le mode de croissance d'une couche mince déposée en phase vapeur est principalement lié à l'affinité relative qu'a l'espèce déposée avec le substrat comparée à celle qu'elle a avec elle-même et aux phénomènes de diffusion en surface des atomes. Ces paramètres peuvent être modifiés en fonction du matériau déposé, du substrat, ou encore de l'énergie des atomes arrivant à la surface ou de la température du substrat. En modifiant les paramètres de dépôt on peut donc obtenir une couche mince plutôt colonnaire, globulaire, compacte, poreuse, etc...

Dans le cas de dépôt de matériaux constitués de deux éléments, on considère deux flux incidents d'espèces distinctes possédant chacune des propriétés différentes (*i.e.*, affinité avec le substrat et coefficients de diffusion). Les deux espèces arrivant à la surface du substrat vont donc chacune préférer un mode de croissance particulier, et c'est la compétition entre ces deux modes de croissance qui va définir la morphologie finale de la couche mince obtenue. La compétition entre les deux modes de croissance définis précédemment est arbitrée par les flux respectifs des atomes arrivant à la surface, ainsi que par les paramètres de dépôt mentionnés un peu plus haut (*i.e.*, température du substrat, énergie des atomes, et longueurs de diffusion). Les affinités respectives qu'ont les deux espèces l'une avec l'autre sont bien sûr déterminantes pour le mode de croissance.

Il a ainsi été montré dans le cas de couches minces nc-Ni/C synthétisées par évaporation de cibles de nickel et de graphite par arc cathodique qu'une large gamme de morphologies et de microstructures pouvait être obtenue en jouant sur les flux d'atomes arrivant sur le substrat, ainsi que sur la température de celui-ci.<sup>[13]</sup> Des études analogues réalisées sur d'autres systèmes nc-Me/C ont rapporté des évolutions de morphologies similaires.<sup>[1-3]</sup> Dans des conditions de dépôt classiques sans apport de température externe, la morphologie la plus observée dans le cas des couches minces nc-Me/C consiste en des nanoparticules métalliques ou riches en métal enrobées dans une matrice de carbone amorphe. La forme, la taille et la nature de ces nanoparticules va principalement dépendre des flux respectifs des atomes de différentes natures arrivant à la surface du substrat, et donc d'un point de vue matériau, de la composition chimique globale de la couche. On observe généralement une évolution d'une morphologie colonnaire pour des forts taux de métal, vers une morphologie de type granulaire (*i.e.*, nanoparticules métalliques sphériques dans une matrice de carbone amorphe) lorsque l'on diminue ce taux de métal. Une étude réalisée par A. A. El Mel lors de sa thèse au sein du laboratoire sur le système nc-Ni/C, a rapporté une évolution classique représentée sur la **Figure 1.7**.<sup>[1]</sup>



**Figure 1.7** Evolution de la morphologie observée en fonction de la composition en carbone dans le cas de couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride PVD/PECVD.<sup>[1]</sup>

On observe dans ce cas l'évolution d'une morphologie de type colonnaire pour des faibles taux de carbone vers une morphologie consistant en des nanoparticules métalliques enrobées dans une matrice de carbone amorphe pour des plus forts taux de carbone. Un point original consiste en la présence de nanofils de nickel verticalement alignés au substrat dans le cas d'une couche mince contenant 70 at. % de nickel (% C ~ 30 at. %).

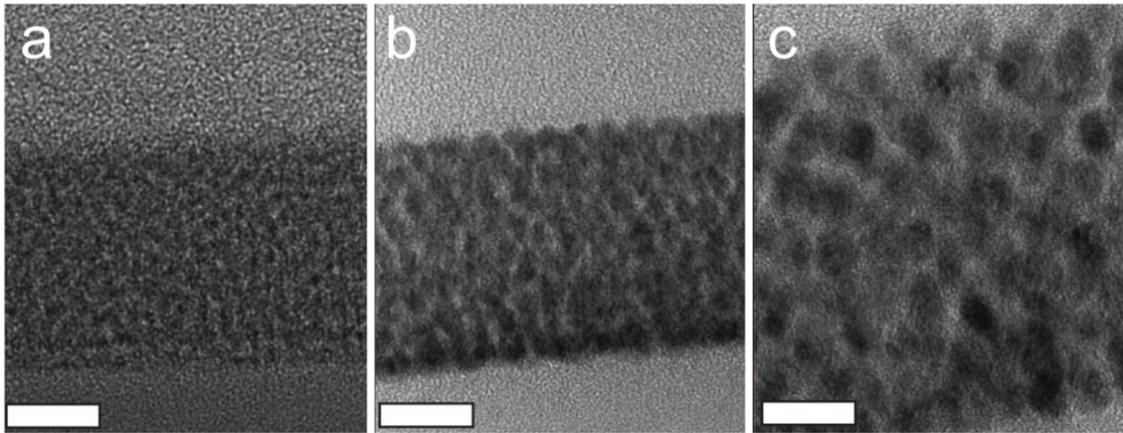
D'autres morphologies, consistant en des multicouches carbone/métal ont par ailleurs été observées dans le cas des couches minces nc-Cu/C, nc-Pt, et nc-Ni/C synthétisées par pulvérisation cathodique réactive,<sup>[49]</sup> ainsi que dans le cas de couches minces nc-Cu/C synthétisées par évaporation par arc cathodique.<sup>[32]</sup> L'obtention de telles morphologies découle de conditions de synthèses favorisant plutôt une croissance de type « Franck-van der Merwe », alternativement favorable pour le métal puis pour le carbone, et ainsi de suite. Ces morphologies sont cependant plus rarement rapportées.

### 1.3.1.2 Morphologie et comportement en température

Dans cette partie, nous allons présenter l'impact de l'affinité du métal avec le carbone sur la morphologie et la microstructure des couches minces nc-Me/C. Pour cela nous allons principalement nous baser sur une étude comparative de trois systèmes appartenant aux trois classes définies précédemment : les couches minces nc-V/C appartenant à la classe I, les couches minces nc-Co/C appartenant à la classe II, et les couches minces nc-Cu/C appartenant à la classe III (**Fig. 1.2**).<sup>[2,3]</sup>

Dans cette étude, des couches minces ont été synthétisées par pulvérisation assistée par canon à ions d'une cible de graphite sur laquelle on a fixé une bande de métal. Ces couches minces présentent une composition en métal évaluée autour de 70 at. %. Cette étude nous servira de support pour présenter les morphologies couramment observées dans les couches minces nc-Me/C synthétisées par procédé plasma.

La morphologie observée pour ces trois systèmes sans chauffage intentionnel du substrat pendant le dépôt est présentée sur la **Figure 1.8**.



**Figure 1.8** Morphologies de couches minces nc-V/C (a), nc-Co/C (b), et nc-Cu/C (c) observées par microscopie électronique en transmission et contenant  $\sim 70$  at.% de métal. La barre blanche représente 5 nm.<sup>[2]</sup>

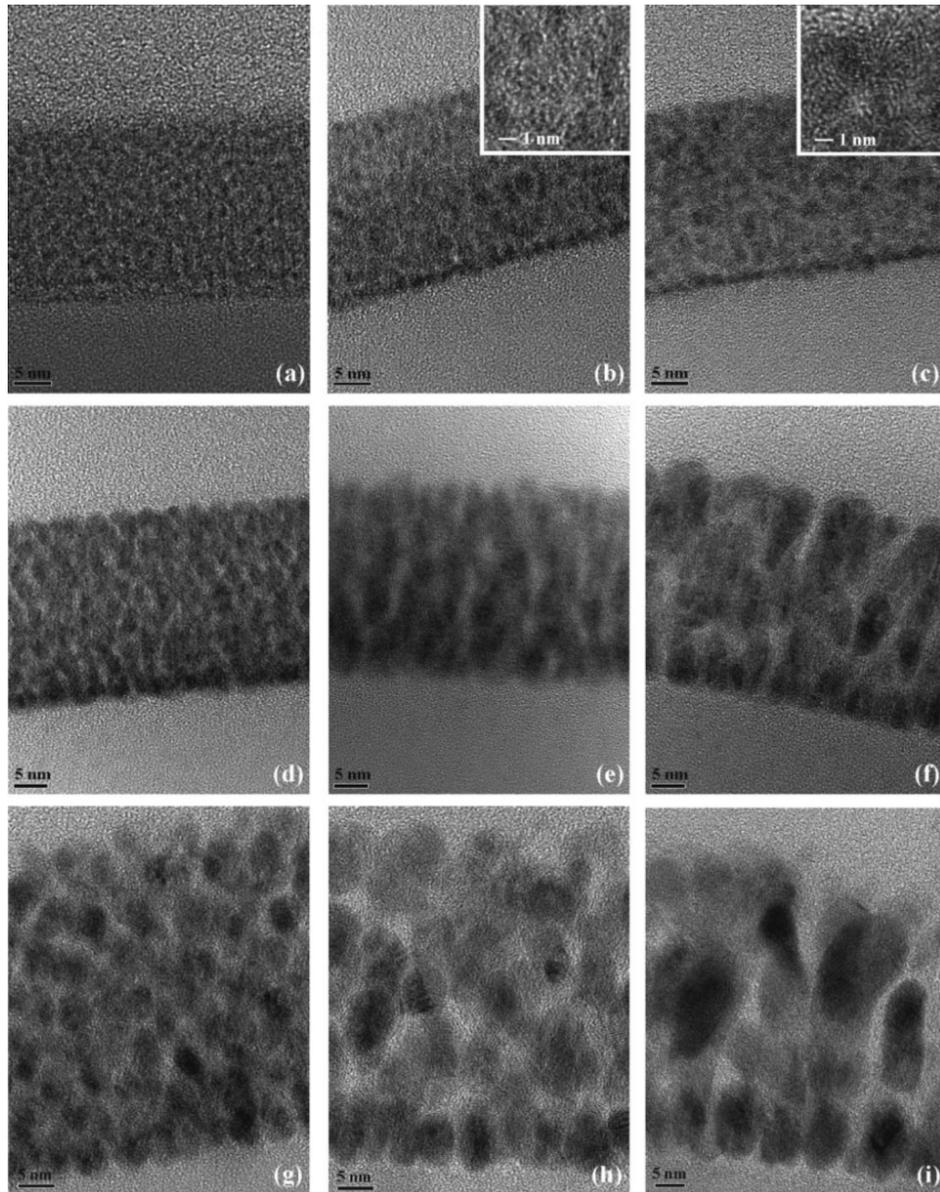
Les couches minces nc-Me/C consistent en des nanoparticules métalliques (taches sombres sur les micrographies) enrobées dans une matrice de carbone amorphe (fine peau claire sur les micrographies) (**Fig. 1.8**). Ce type de morphologie est observé pour des concentrations en métal typiquement comprises entre 15 et 85 at.% indépendamment de la technique de synthèse et du système considérés.<sup>[1,2,9,32,50,51]</sup> Pour des taux de métal supérieurs, on observe généralement des morphologies analogues à celles observées dans le cas des métaux purs (structure colonnaire). Pour des taux de métal inférieurs, les couches minces consistent en du carbone amorphe dopé avec du métal (*i.e.*, dispersion d'atomes métalliques dans une matrice de carbone amorphe).

Dans cette gamme de compositions (*i.e.*,  $15 < \% \text{ Me} < 85$  at. %), la taille des nanoparticules est dépendante de la composition chimique des couches nc-Me/C, et varie typiquement entre 5 et 30 nm.<sup>[1,9]</sup> Cette évolution de taille est majoritairement liée à la compétition des modes de croissance du métal et du carbone durant la synthèse. Les coefficients de diffusion des deux espèces en présence, leur affinité respective, et leur potentiel d'interaction avec le substrat sont les facteurs principaux qui influencent la taille des nanoparticules. Ainsi, selon les systèmes présentés ici, on note des différences de taille pour des compositions chimiques similaires. On remarque en effet que les nanoparticules présentes dans la couche nc-V/C (**Fig. 1.8a**) semblent être plus petites que celles contenues dans les couches nc-Co/C (**Fig. 1.8.b**), elles même plus petites que celles contenues dans les couches nc-Cu/C (**Fig. 1.8c**), alors que ces trois systèmes contiennent tous 70 at. % de métal et ont tous été synthétisés par le même procédé.

En plus de la taille, la forme des nanoparticules métalliques dépend aussi fortement de la composition chimique des couches nc-Me/C.<sup>[1]</sup> Ici aussi, cette évolution de forme des nanoparticules avec la composition chimique des couches provient principalement de la compétition entre les modes de croissance du carbone et du métal, qui elle-même dépend de la proportion des flux arrivant à la surface du substrat. En effet, alors que les nanoparticules présentent une forme allongée pour des forts taux de métal, celles-ci sont de plus en plus sphériques lorsque l'on diminue le taux de métal.

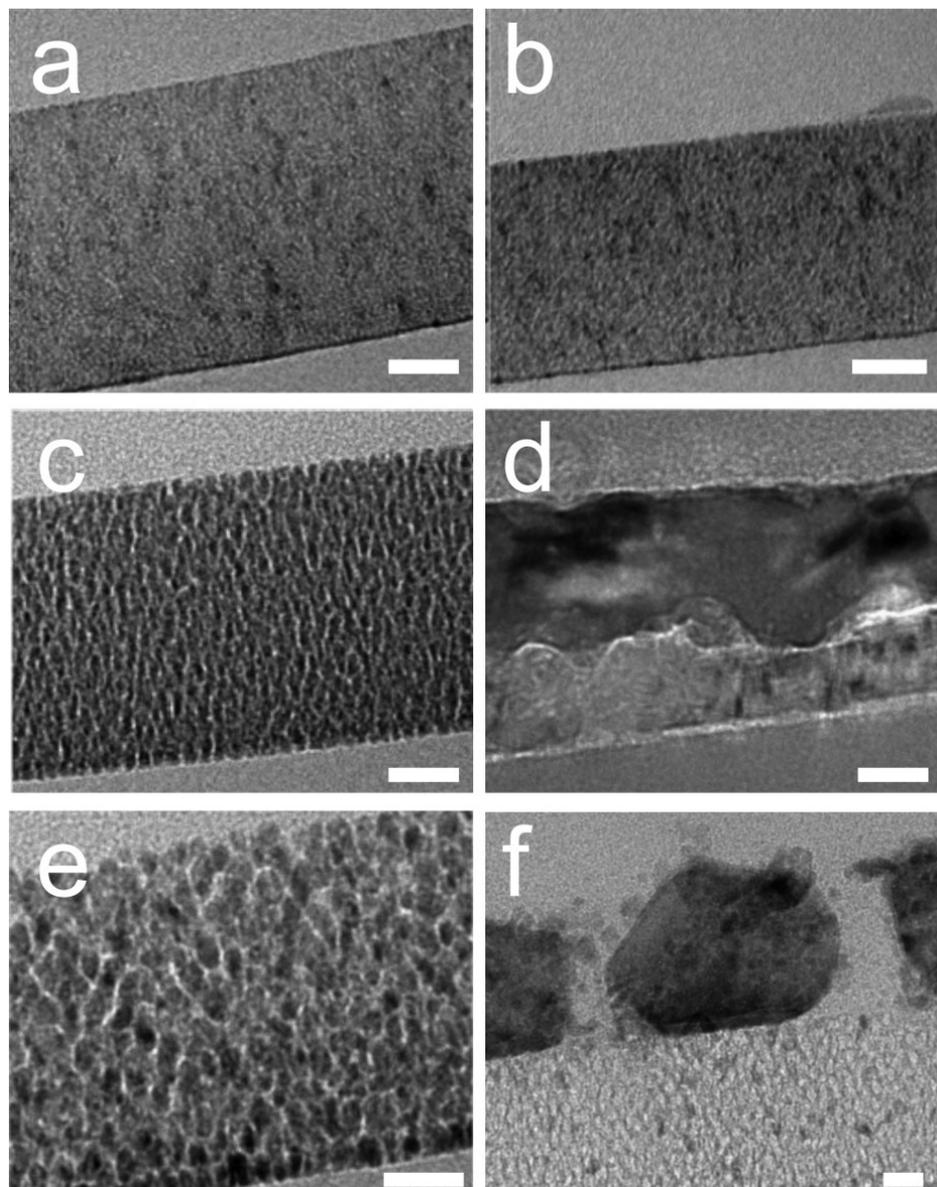
Un autre paramètre pouvant fortement influencer la morphologie des couches minces nc-Me/C est la température pendant ou après le dépôt. Pour certaines applications, il est nécessaire de « stabiliser » les propriétés des couches minces nc-Me/C avant leur intégration dans des dispositifs fonctionnels.<sup>[27,29]</sup> La stabilisation des couches nc-Me/C consiste généralement à soumettre le matériau à un recuit à une température supérieure à celle à laquelle le matériau sera soumis pendant son utilisation courante, afin de provoquer des modifications microstructurales qui seront irréversibles dans ses conditions d'utilisation. Pour cela, les couches minces sont soit déposées à haute température, soit recuites après dépôt. Ces étapes de chauffage pendant ou après le dépôt peuvent plus ou moins fortement modifier la morphologie et la microstructure des couches minces nc-Me/C, et donc leurs propriétés, en fonction des systèmes considérés (*i.e.*, classe I, II, ou III). Il est donc primordial de contrôler l'impact d'un traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces nc-Me/C.

Des études faites sur différents systèmes nc-Me/C ont rapporté des évolutions différentes de la morphologie avec la température de synthèse en fonction du système considéré (**Fig. 1.9**).



**Figure 1.9** Micrographies TEM obtenus à partir de couches minces nc-V/C (a-c), nc-Co/C (d-f), nc-Cu/C (g-i) pour différentes températures de synthèse : à température ambiante (a,d,g), à 300 °C (b,e,h), et à 500 °C (c, f, i).<sup>[2]</sup>

De même, d'autres études ont rapporté l'évolution de la morphologie en fonction de la température de recuit des couches. L'évolution de la morphologie pour des couches minces nc-V/C, nc-Co/C, et nc-Cu/C déposées à température ambiante et recuites à 700 °C est présentée **Figure 1.10**.



**Figure 1.10** Morphologie des couches minces nc-V/C (a,b), nc-Co/C (c,d), et nc-Cu/C (e,f) contenant 70 at. % de métal, déposées à température ambiante (a,c,e), et recuites à 700 °C (b,d,f).<sup>[3]</sup>

D'après les **figures 1.9 et 1.10**, on observe que les couches minces nc-V/C (classe I) sont les couches minces dont la morphologie est la moins modifiée par l'apport de chaleur pendant et post-dépôt. Dans le cas de ce système, pour différentes températures de synthèse, on observe que les nanoparticules ne changent pas de taille (**Fig. 1.9a-c**). Aucune diffusion n'est par ailleurs constatée. De même, un recuit à 700 °C ne modifie pas la morphologie de la couche (**Fig. 1.10a,b**).

Les couches minces nc-Co/C (classe II) présentent une morphologie très différente en fonction de la température de dépôt. Les nanoparticules deviennent de plus en plus grosses lorsque l'on augmente la température de dépôt (**Fig. 1.9d-f**). Par ailleurs, un recuit à 700 °C d'une couche nc-Co/C contenant 70 at. % de cobalt conduit à sa délamination (présence de trous à l'interface substrat/couche mince), ainsi qu'à la diffusion en surface du cobalt contenu dans la couche (**Fig. 1.10c,d**).

Dans le cas des couches minces nc-Cu/C, une augmentation de la température de synthèse conduit ici aussi à une augmentation de la taille des nanoparticules, de manière analogue au cas des couches minces nc-Co/C (**Fig. 1.9g-i**). Un recuit à 700 °C conduit quant à lui à la diffusion en surface du cuivre contenu dans la couche, ainsi qu'à son agglomération sous forme de grosses nanoparticules (**Fig. 1.10e,f**).

D'après ces études, la morphologie des couches minces nc-Me/C est différemment modifiée par un apport d'énergie thermique en fonction de l'affinité que présente le métal avec le carbone. Des couches minces nc-Me/C appartenant à la classe I (forte affinité du métal avec le carbone) sont très stables en température. Pour cette classe de matériaux l'apport de chaleur pendant ou après le dépôt n'influe pas sur la morphologie des couches. Les couches minces nc-Me/C appartenant aux classes II et III sont beaucoup plus sensibles à la température. Durant la synthèse, une augmentation de la température du substrat conduit à une augmentation de la taille des nanoparticules. Un recuit post-dépôt conduit quant à lui à une diffusion en surface du métal contenu à l'origine dans les couches sous forme de nanoparticules. La variation en taille des nanoparticules avec la température de synthèse peut être attribuée à une favorisation de la coalescence des nanoparticules métalliques due à une augmentation du coefficient de diffusion du métal à la surface du substrat dans un premier temps, puis dans le volume des couches lors de la croissance de la couche. En effet, ce phénomène n'est observé que dans le cas des couches minces possédant une faible ou aucune affinité avec le carbone. Les couches minces nc-Me/C dont le métal a une forte affinité avec le carbone ne seront que très peu affectées par la température de dépôt, à cause des liaisons chimiques fortes que fait le métal avec le carbone durant le dépôt. Dans ce cas, le métal se lie préférentiellement avec le carbone pour former un carbure, et n'a pas de raison énergétique de diffuser pour se lier avec un autre atome de métal. La diffusion observée après recuit des couches est elle aussi liée à l'affinité qu'a le métal avec le carbone. Sous l'effet de la température, les atomes de métal peu ou non liés avec le carbone vont chercher à se lier les

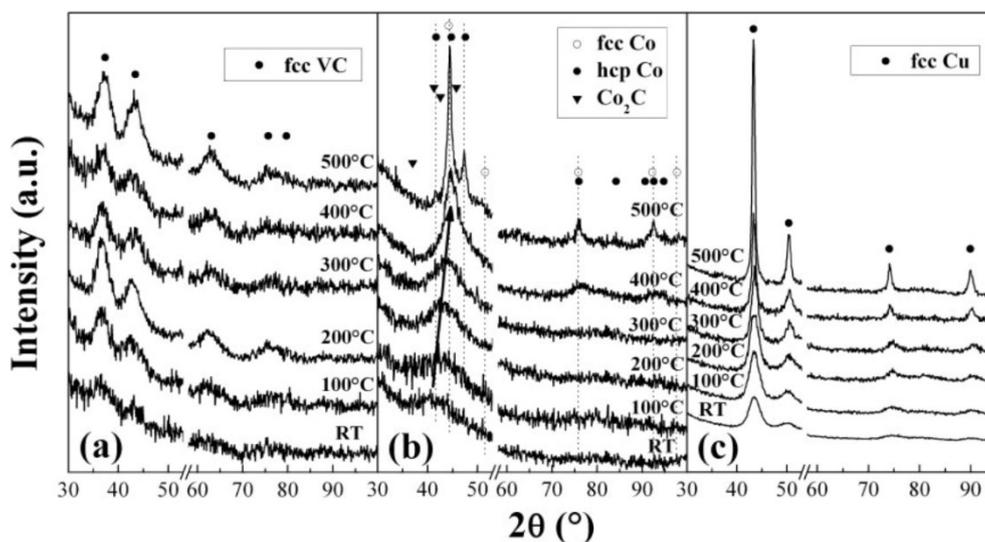
uns aux autres, impliquant une diffusion des atomes métalliques en surface suivi de leur coalescence.

Nous avons donc vu au travers de ces deux études,<sup>[2,3]</sup> que l'affinité du métal avec le carbone joue un rôle important dans la morphologie des couches minces nc-Me/C, ainsi que sur le comportement des couches nc-Me/C sous l'effet de la température (de synthèse ou post-dépôt). Nous allons dans la suite montrer que ce même paramètre influe fortement sur la microstructure des couches minces nc-Me/C.

### 1.3.1.3 Microstructure et comportement en température

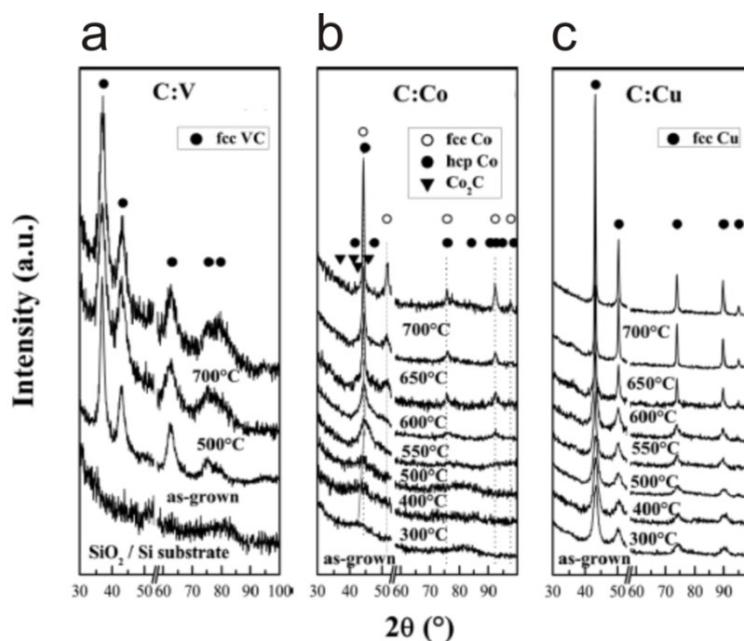
#### i) *Microstructure des nanoparticules métalliques*

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des couches minces nc-Me/C procure des informations sur les structures cristallines présentes dans les matériaux. Dans les couches minces nc-Me/C, le carbone enrobant les nanoparticules est amorphe, et ne fournit donc aucun pic sur les diffractogrammes obtenus. Les diffractogrammes observés peuvent alors directement être associés aux cristallites composant les nanoparticules métalliques présentes dans les couches nc-Me/C. Des exemples de diffractogrammes obtenus pour des systèmes nc-Me/C appartenant aux différentes classes sont présentés **Figure 1.11** pour différentes températures de dépôt.



**Figure 1.11** Diffractogrammes obtenus sur des couches minces nc-V/C (a), nc-Co/C (b), et nc-Cu/C (c) pour différentes températures de synthèse (de température ambiante à  $T = 500$  °C).<sup>[2]</sup>

De manière analogue à la partie précédente, une étude de l'évolution de la structure cristalline présente au sein des couches nc-Me/C appartenant aux différentes classes de nc-Me/C recuites à différentes température est présentée **figure 1.12**.



**Figure 1.12** Evolution de la microstructure observée par diffraction des rayons-X des couches minces nc-V/C (a), nc-Co/C (b), et nc-Cu/C (c) en fonction de la température de recuit.<sup>[3]</sup>

D'après ces études, nous voyons que les diffractogrammes des couches minces nc-V/C et nc-Co/C déposées à température ambiante présentent des pics de diffraction de faible intensité (**Figs. 1.11a,b** et **1.12a,b**). Ceux des couches nc-Cu/C non recuites présentent quant à eux un signal intense avec des pics bien définis (**Figs. 1.11c** et **1.12c**). Cette différence de signal peut être attribuée à une meilleure cristallisation des nanoparticules.

D'autre part, dans le cas des couches minces nc-V/C les pics présents peuvent être attribués à une phase de carbure de vanadium (VC) cristallisée dans une maille cubique à faces centrées.<sup>[2,3]</sup> L'identification de la phase cristalline présente au sein des couches nc-Co/C est plus incertaine. En effet, les faibles différences entre les paramètres de maille des phases hexagonales compactes, et cubique à face centrée de cobalt conduisent à des diffractogrammes très similaires. Enfin dans le cas des couches minces nc-Cu/C on observe un fort signal correspondant à une phase cubique à faces centrées de cuivre pur. Le fort signal provient des plus grosses nanoparticules de cuivre qui semblent ici être bien cristallisées.<sup>[2,3]</sup>

Si l'on étend ces observations au cas général des couches minces nc-Me/C déposées à température ambiante, les différentes études menées sur les différents systèmes ont conduit à certaines tendances :

- les métaux ayant une forte affinité avec le métal (classe I) forment un carbure durant la synthèse. Cette phase est thermodynamiquement stable, et son obtention est très probable durant le dépôt.<sup>[6,8-12,52,53]</sup>
- Les métaux ayant une faible affinité avec le carbone (classe II) peuvent aussi former un carbure. Dans ce cas cette phase peut être thermodynamiquement métastable à température ambiante, et son obtention durant le dépôt provient du fait que les conditions de synthèse se font hors équilibre thermodynamique (*cf. chapitre 2 Les procédés plasma*).<sup>[1,15,19,54-56]</sup>
- Enfin, dans le cas de couches minces ne possédant pas d'affinité avec le carbone (classe III), aucun carbure n'est obtenu. Les nanoparticules sont bien cristallisées dans la phase cristalline la plus stable du métal.<sup>[34,38,49,57]</sup>

Une étude de l'effet de la température pendant et après le dépôt sur la microstructure des couches minces nc-V/C, nc-Co/C, et nc-Cu/C est aussi présentée sur les **figures 1.11 et 1.12**. Les cristallites constituant les couches minces nc-V/C sont cristallisées dans une phase de carbure de vanadium cubique à faces centrées pour toutes les températures de synthèse et de recuit (**Figs. 1.11a et 1.12a**). Cette invariance de la microstructure à la température est attribuée principalement à la stabilité thermodynamique de la phase de carbure de vanadium.<sup>[2,3]</sup> Nous remarquons cependant que l'intensité du signal tend à augmenter avec la température de synthèse et de recuit, indiquant une amélioration de la cristallinité des nanoparticules. Dans le cas des couches minces nc-Co/C déposées à température ambiante le discernement de la phase présente est plus complexe (**Figs. 1.11b et 1.12b**). En effet, dans ce cas, plusieurs phases peuvent coexister. Il est admis qu'une phase de carbure de cobalt coexiste avec une phase hexagonale compacte de cobalt pour des dépôts réalisés à température ambiante, alors que l'augmentation de la température de synthèse et de recuit conduit à la formation d'une phase de métal pur cristallisé dans une maille hexagonale compacte et cubique à faces centrées.<sup>[2,3]</sup> Dans le cas des couches minces nc-Cu/C, on observe que la phase de cuivre obtenue à température ambiante ne dépend ni de

la température de synthèse, ni de la température de recuit (**Figs. 1.11c et 1.12c**). En effet, on observe une augmentation significative du signal dans ce cas, traduisant une amélioration de la cristallinité de la couche. Aucun changement de phase n'est cependant observé avec la température de recuit ou de synthèse.

Ces observations faites sur les systèmes nc-V/C, nc-Co/C et nc-Cu/C peuvent être étendues à l'ensemble des couches minces nc-Me/C.

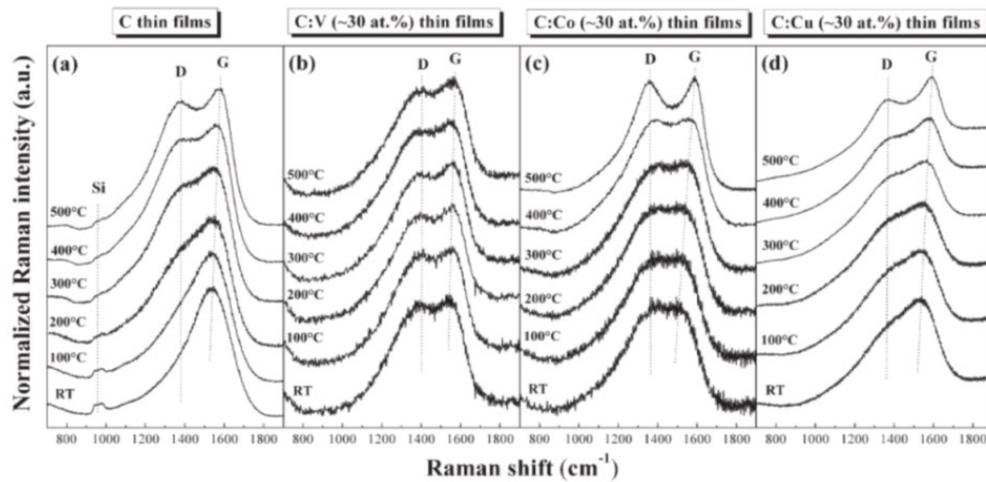
- Dans le cas de couches minces nc-Me/C contenant un métal appartenant à la classe I (forte affinité avec le carbone), les nanoparticules sont généralement composées d'un carbure ( $\text{MeC}_x$ ) très stable en température. En effet, les matériaux de la classe I présentent tous une phase de carbure thermodynamiquement stable dont la formation est très probable durant le dépôt. La température de dépôt impacte très peu sur une telle phase de carbure, et une étape de recuit n'aura que très peu d'effet sur la morphologie et la microstructure des couches minces nc-Me/C. [3,6,8,9,51,52]
- Si les couches minces nc-Me/C contiennent un métal appartenant à la classe II (faible affinité avec le carbone), les nanoparticules peuvent être composées d'un mélange d'une phase de carbure sous stœchiométrique ( $\text{Me}_{1-x}\text{C}_x$ ) et d'une phase métallique. Pour ces métaux, une phase de carbure existe, mais elle est thermodynamiquement métastable à température ambiante et ne s'obtient que pour des fortes températures dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Le fait que l'on puisse les retrouver sous une forme solide dans les couches minces nc-Me/C provient du fait que ces couches aient été synthétisées hors équilibre thermodynamique. Dans ce cas, la phase constituant les nanoparticules est généralement très sensible à la température. Le recuit ou le dépôt à haute température de telles couches impacte fortement la microstructure des couches minces nc-Me/C. [1,15,20,49,54-58]
- Enfin, si les couches nc-Me/C sont constituées d'un métal ne possédant pas d'affinité avec le carbone (classe III), les nanoparticules sont composées uniquement de métal. La phase cristalline des nanoparticules présentes dans les couches nc-Me/C ne dépend pas de la température de synthèse ou d'un éventuel recuit. L'apport de température (pendant ou post-dépôt) conduit généralement à la diffusion des nanoparticules en surface de la couche. [2,3,35,36,40,50,59]

## ii) *Microstructure de la matrice de carbone amorphe*

D'après les nombreuses études menées sur les différents systèmes nc-Me/C, la matrice de carbone entourant les nanoparticules est amorphe. Cependant, comme nous l'avons montré plus haut dans ce rapport, la nature et l'organisation microstructurale du carbone amorphe peuvent fortement modifier ses propriétés. Dans le cas des couches minces nc-Me/C, la matrice de carbone amorphe constitue l'un des deux composants du matériau. Sa nature et ses propriétés vont donc nécessairement modifier les propriétés générales du matériau composite, au même titre que celles des nanoparticules.

La spectroscopie Raman est l'une des techniques privilégiées pour l'étude non destructive et non invasive des matériaux carbonés (*c.f.* *Chapitre 2 – §2.4.3.2*). Rappelons simplement ici qu'elle nous renseigne sur l'organisation microstructurale du carbone. On peut notamment grâce à cette technique accéder à la proportion d'atomes de carbone organisés sous forme de cycles aromatiques, à la taille des agrégats formés par ces structures, ainsi qu'à leur distribution en taille au sein de la matrice de carbone amorphe.<sup>[60]</sup> Pour accéder à ces caractéristiques, une analyse fine des spectres Raman (décomposition spectrale) doit être faite. La position, la largeur à mi-hauteur, et les intensités relatives des principales bandes sont liées à la micro-organisation du carbone. Les techniques d'analyse des spectres Raman des matériaux carbonés seront données plus en détail dans le *Chapitre 2* de ce manuscrit. En première approximation, dans le cas du carbone amorphe, nous pouvons dire que deux spectres Raman différents obtenus dans les mêmes conditions (*i.e.*, même longueur d'onde incidente) indiquent deux structures différentes.<sup>[17,28,44-46,60,61]</sup>

Les spectres Raman obtenus sur des couches minces nc-V/C, nc-Co/C, et nc-Cu/C déposées à différentes températures sont présentés sur la **Figure 1.13**.

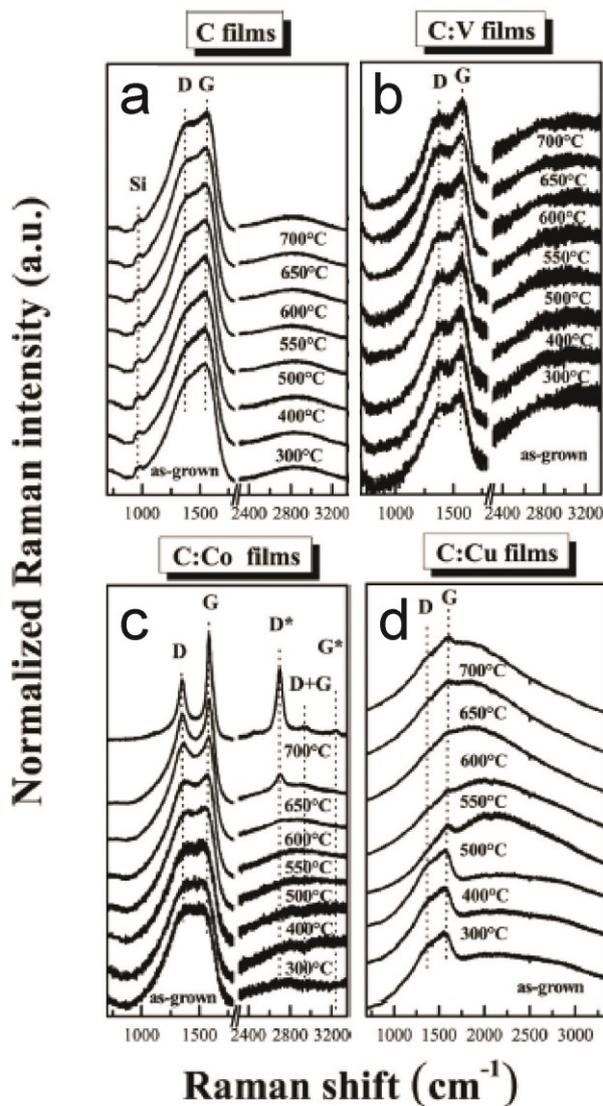


**Figure 1.13** Spectres Raman obtenus pour des couches minces de carbone (a), nc-V/C (b), nc-Co/C (c), nc-Cu/C (d) déposées à température ambiante, et à 100, 200, 300, 400, et 500 °C.<sup>[2]</sup>

Pour tous les systèmes considérés ici, l'insertion de métal dans une couche mince de carbone amorphe modifie fortement la microstructure de celle-ci. En effet, dans le cas d'une couche de carbone pur déposée à température ambiante, on remarque une large bande principale située aux alentours de  $1520\text{ cm}^{-1}$  (**Fig. 1.13a**). Cette bande correspond à l'interaction entre les photons incidents et le mode de vibration de type « élancement » de tous les atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , et est couramment dénotée « bande G ». Le spectre du carbone amorphe se décompose aussi en une autre bande située autour de  $1400\text{ cm}^{-1}$  (petit épaulement de la bande G sur la **Figure 1.13a**). Cette deuxième bande est la bande D, et est attribuées aux vibrations de type respiratoire de tous les cycles aromatiques.

Dans le cas des couches minces nc-Me/C déposées à température ambiante, on remarque que la bande D est plus intense que dans le cas d'une couche de carbone amorphe (**Fig. 13a-d**). L'augmentation en intensité de cette bande implique nécessairement l'augmentation en proportion dans le matériau des structures responsables du mode vibration associé, et donc des cycles aromatiques. De plus, on observe que la position, la largeur à mi-hauteur, et les intensités relatives des deux bandes varient en fonction du métal considéré (**Fig. 13b-d**). Cela implique des modifications microstructurales de la matrice de carbone amorphe différentes en fonction du métal inséré considéré.

L'impact de la température de recuit sur la microstructure de la matrice de carbone des couches minces nc-V/C, nc-Co/C, et nc-Cu/C est présenté sur la **figure 1.14**.



**Figure 1.14** Spectres Raman obtenus pour une longueur d'onde incidente de 532 nm sur des couches minces de carbone amorphe (a), nc-V/C (b), nc-Co/C (c), nc-Cu/C (d) pour différentes températures de recuit (de 300 °C à 700 °C).<sup>[3]</sup>

Pour un même système, nous voyons qu'une augmentation de la température (pendant ou post-dépôt) modifie différemment la forme des spectres Raman obtenus en fonction du système considéré. En effet, les spectres Raman obtenus pour le système nc-V/C ne sont pas (ou peu) modifiés ni par la température de dépôt (**Fig. 1.13b**) ni par la température de recuit (**Fig. 1.14b**), indiquant une microstructure de la matrice de carbone amorphe stable en température. Ce comportement est cohérent avec la stabilité en température de la cristallinité des nanoparticules de carbure de vanadium (**Figs. 1.11a et 1.12a**). D'un autre côté, les couches minces nc-Co/C et nc-Cu/C présentent des spectres Raman très différents selon la température de dépôt considérée (**Figs. 1.13c,d**). On observe une forte augmentation des intensités relatives  $I_D/I_G$  avec la température de dépôt et de recuit, impliquant une augmentation des proportions de cycles aromatiques dans les phases de carbone amorphe composant ces couches. (**Figs. 1.13c,d et 1.14c,d**). Dans ce dernier cas, le très faible rapport

signal/bruit issu des couches minces nc-Cu/C provient de la diffusion en surface du cuivre métallique durant le recuit, comme observé par MET (**Fig. 1.10f**).

D'après les différentes études, nous pouvons dire que l'insertion de métal (quel qu'il soit) dans une couche mince de carbone amorphe favorise une organisation des atomes de carbone sous forme de cycles aromatiques.

Dans le cas des matériaux de classe I, la température de synthèse modifie peu l'organisation microstructurale de la matrice de carbone amorphe. De même, un recuit de ces couches ne conduit pas à une forte modification de son organisation.<sup>[2,3]</sup>

Les couches minces nc-Me/C de classe II sont beaucoup plus sensibles à la température de synthèse. En effet dans ce cas, une favorisation de l'organisation du carbone amorphe sous forme de cycles aromatiques par un apport de chaleur pendant ou post-dépôt est observée.<sup>[13,15,28,62]</sup> On parle alors de l'effet catalytique du métal pour la graphitisation du carbone. Cet effet est d'ailleurs particulièrement observé dans le cas des couches minces nc-Ni/C qui ont été étudiées durant cette thèse.<sup>[15]</sup> Les propriétés catalytiques de ces métaux peuvent être utilisées pour la croissance de nanotubes de carbone (NTC's) à basse température.<sup>[63]</sup> Une étude a d'ailleurs été réalisée au cours de cette thèse sur ce dernier point et sera présentée *Chapitre 5*.

Dans le cas des métaux présentant une très faible affinité avec le carbone (classe III), la modification de la microstructure de la matrice de carbone amorphe induites par l'insertion de métal est généralement attribuée au mode de croissance des couches (*i.e.*, pas d'interactions entre métal et carbone).<sup>[2,3]</sup>

### 1.3.2 Propriétés et applications

En fonction de leur nature (et donc de leurs caractéristiques microstructurales), les couches minces nc-Me/C peuvent présenter une large gamme de propriétés physiques. Nous allons ici présenter les propriétés d'intérêt rencontrées dans la littérature, et identifier dans quelles applications ces matériaux peuvent être intégrés.

Comme nous l'avons vu, les couches minces nc-Me/C appartenant à la classe I contiennent généralement un carbure métallique. Ces carbures sont thermodynamiquement très stables et leur formation implique des énergies de liaison très fortes. Ces matériaux présentent alors souvent des duretés élevées. De plus le carbone amorphe composant les matériaux nc-Me/C est connu pour ses propriétés tribologiques remarquables (*e.g.*, faibles coefficients de frottements) qui peuvent se combiner avec des duretés élevées. Ainsi, l'insertion des métaux appartenant à cette classe dans du carbone amorphe permet d'augmenter sa dureté, et de bénéficier de ses propriétés tribologiques exceptionnelles.<sup>[6,12]</sup> On retrouve donc ces matériaux principalement dans des applications de revêtements durs pour des outils de coupe soumis à de fortes cadences, et dont l'utilisation ne permet pas de lubrifiant liquide. Par ailleurs l'insertion de métal dans le carbone amorphe conduit généralement à une augmentation de la conductivité électrique, permettant d'envisager l'utilisation de ces couches minces en tant que revêtement dur conducteur.

Les couches minces nc-Me/C appartenant à la classe II, peuvent elles aussi contenir des carbures, mais ces carbures sont sous stœchiométriques, et les couches minces nc-Me/C sont moins stables en température. Les performances mécaniques de ces matériaux sont moins élevées que celles des matériaux de la classe I, mais restent tout de même respectables.<sup>[18,31]</sup> La faible stabilité en température de ces couches limite cependant fortement leur intérêt pour de telles applications. Les métaux de cette catégorie sont principalement des métaux ferromagnétiques (*e.g.*, Ni, Co, Fe, ect...), et les principales recherches récentes sur cette famille de matériaux ont été réalisées dans une optique de stockage d'information magnétique à haute densité.<sup>[24,55,58,64]</sup> Dans ce type d'application, chaque nanoparticule est associée à un dipôle magnétique, dont le moment magnétique peut être modifié. Par ailleurs, dans le cas des couches minces nc-Ni/C, des propriétés de piezorésistivité intéressantes ont récemment été reportées. Ces couches présentent des forts facteurs de jauge (*i.e.*, grande variation de la résistance électrique sous l'effet d'une contrainte) couplés à des coefficients de résistance en température proche de zéro (*i.e.*, faible dépendance de la résistance électrique à la

température), les plaçant comme bon candidats pour des applications de capteurs de déformation. Au cours de cette thèse, les propriétés de piezorésistivité des couches nc-Ni/C ont été étudiées et seront présentées *Chapitre 5*.

Le principal intérêt des couches minces nc-Me/C de la troisième catégorie (classe III) consiste en la capacité de modifier la conductivité électrique du matériau en jouant sur sa composition chimique.<sup>[37,65]</sup> Des études du comportement mécanique de ces couches ont tout de même rapporté de très faibles coefficients de frottements, mais l'insertion de métal ne permet cependant pas dans ce cas d'augmenter la dureté.<sup>[59]</sup> Tout comme les systèmes de classe II, l'instabilité de ces couches en température est un problème rédhibitoire pour des applications de revêtements durs. Nous présenterons dans cette thèse une application originale et inédite dérivée de ce type de couches qui consiste en l'exploitation de la morphologie particulière qu'elles présentent pour la synthèse de couches minces de carbone amorphe nanoporeuses par un procédé de gravure sélective.

## 1.4 Conclusion et objectifs de thèse

Nous avons donc vu que la morphologie et la microstructure des couches minces nc-Me/C étaient fortement dépendantes du type de métal considéré et de la température de dépôt appliquée durant la synthèse. Nous pouvons différencier trois types de comportements des couches minces nc-Me/C en fonction de l'affinité qu'a le métal avec le carbone :

- Le premier type correspond aux couches minces nc-Me/C contenant un métal possédant une forte affinité avec le carbone (classe I). Ces couches sont constituées de nanoparticules de carbure, enrobées dans une matrice de carbone amorphe. La phase des nanoparticules et la nature de la matrice de carbone amorphe sont très stables en température. Ces couches trouvent généralement des applications dans le domaine des revêtements protecteurs. Dans le laboratoire, ce type de couches a été étudié au cours de la thèse d'A. A. El Mel au travers du système nc-Ti/C déposé par procédé hybride PVD/PECVD. Les différentes études menées sur ce système ont révélé la capacité du procédé de synthèse de déposer des couches présentant une large gamme de composition chimique. Les propriétés mécaniques avaient été étudiées, révélant une dureté mécanique accrue par l'insertion de titane au sein des couches, couplé à un comportement tribologique amélioré. Les moyens de détermination de la composition chimique de ces couches avaient par ailleurs été optimisés pour ce système.
- Le second type de couches minces nc-Me/C regroupe les couches dont le métal possède une faible affinité avec le carbone (classe II). Dans ces couches une phase de carbure sous stœchiométrique compose généralement les nanoparticules. Cette phase est thermodynamiquement instable, et un faible apport d'énergie au matériau suffit généralement pour le déstabiliser. Les propriétés magnétiques de ces couches en font des bons candidats pour des applications de stockage d'information magnétique à haute densité. Les propriétés de piezorésistivité intéressantes de ces matériaux permettent d'envisager leur utilisation en tant que capteurs de déformation. Cette famille de matériau avait commencé à être étudiée au cours de la thèse d'A. A. El Mel au travers du système nc-Ni/C déposé par procédé hybride PVD/PECVD. Dans ce cas, une évolution de morphologie originale avait été mise en évidence, et leur utilisation en tant que catalyseur pour la croissance de nanotubes de carbone avait été évaluée. L'étude du comportement électrique de ces couches en fonction de leur composition

chimique avait révélé de fortes variations de la conductivité électrique en fonction de leur composition chimique.

- Le dernier type de couches minces nc-Me/C concerne les couches minces contenant un métal possédant une faible affinité avec le carbone (classe III). Dans ce cas, les nanoparticules sont uniquement constituées de métal, et un apport de chaleur conduit généralement à la diffusion et à l'agglomération en surface du métal. Peu d'applications ont à ce jour été trouvées pour cette famille de matériaux, et aucune étude n'avait jusqu'à ce jour été réalisée au sein du laboratoire.

Dans ce contexte, mon travail de thèse s'inscrit dans la continuité de la thèse d'A. A. El Mel et les objectifs principaux de mon travail de thèse étaient :

- De développer et d'optimiser la synthèse de matériaux nanocomposites métal/carbone de classes II et III en élargissant les techniques de synthèse à un autre procédé plasma disponible au laboratoire : la copulvérisation magnétron. Les systèmes nc-Ni/C et nc-Cu/C ont été choisis pour cette étude. Cette étude nous a aussi permis d'identifier l'impact du procédé de synthèse et le rôle de l'hydrogène sur les propriétés et les caractéristiques microstructurales des couches minces nc-Ni/C et nc-Cu/C et sera présentée en détails *Chapitres 3 et 4*.
- D'étudier les origines du phénomène de percolation électrique précédemment observé sur les couches nc-Ni/C déposées par PVD/PECVD. Cet effet a un impact considérable sur les propriétés électriques des couches et est intéressant à étudier dans l'optique de l'exploitation de ces matériaux pour des applications piezorésistives. Pour cela, une étude systématique de la microstructure de la matrice de carbone amorphe a été réalisée aux moyens de la spectroscopie Raman multi longueurs d'onde. Par ailleurs, l'étude du comportement électrique d'un système de classe III (nc-Cu/C) nous a permis d'approfondir nos connaissances sur les origines d'un tel comportement électrique. Cette étude sera présentée pour les deux systèmes dans les *Chapitres 3 et 4* de ce manuscrit.

- D'évaluer les propriétés de piezorésistivité des couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride PVD/PECVD. Pour cela, nous avons fait appel à une collaboration avec l'institut des sciences des matériaux de l'université de Kaunas en Lituanie. Cette partie sera présentée *Chapitre 5*.
- D'évaluer les propriétés de catalyseur pour la croissance de NTC's des couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride PVD/PECVD. Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec le laboratoire GREMI de l'université d'Orléans. Cette partie sera détaillée *Chapitre 5*.
- Enfin, l'équipe s'intéresse au développement d'électrode carbonées nanostructurées (nanofils, nanotubes, mésoporeux, etc...) susceptibles d'être intégrées dans des applications de capteurs ou de micro stockage d'énergie. Dans ce cadre, l'un des objectifs assigné à ma thèse était d'évaluer les possibilités offertes par ces matériaux nanocomposites pour réaliser des matériaux carbonés nanoporeux par gravure sélective du métal contenu dans les couches. Ce type d'électrode, du fait de sa très grande surface spécifique, pourrait être utilisée comme électrode de capacité à forte valeur. Une évaluation de la capacité double couche développée par les membranes a été réalisée par les moyens de l'électrochimie en collaboration avec le laboratoire CEISAM de Nantes et l'équipe ST2E de l'IMN. Les résultats préliminaires de cette étude seront présentés en détail dans le *Chapitre 5*.

# Bibliographie *Chapitre 1*

- [1] El Mel AA, Bouts N, Grigore E, Gautron E, Granier A, Angleraud B, et al. Shape control of nickel nanostructures incorporated in amorphous carbon films: From globular nanoparticles toward aligned nanowires. *J Appl Phys* 2012;111:114309. doi:10.1063/1.4728164.
- [2] Berndt M, Krause M, Abrasonis G, Mücklich A, Munnik F, Kolitsch A, et al. Morphology and Structure of C:Co, C:V, and C:Cu Nanocomposite Films. *Plasma Process Polym* 2009;6:S902–S906. doi:10.1002/ppap.200932308.
- [3] Berndt M, Abrasonis G, Kovács GJ, Krause M, Munnik F, Heller R, et al. Bulk diffusion induced structural modifications of carbon-transition metal nanocomposite films. *J Appl Phys* 2011;109:063503. doi:10.1063/1.3559302.
- [4] Jansson U, Lewin E. Sputter deposition of transition-metal carbide films — A critical review from a chemical perspective. *Thin Solid Films* 2013;536:1–24. doi:10.1016/j.tsf.2013.02.019.
- [5] Dimigen H, Hübsch H, Memming R. Tribological and electrical properties of metal-containing hydrogenated carbon films. *Appl Phys Lett* 1987;50:1056. doi:10.1063/1.97968.
- [6] Zehnder T, Patscheider J. Nanocomposite TiC/a-C:H hard coatings deposited by reactive PVD. *Surf Coat Technol* 2000;133-134:138–44. doi:10.1016/S0257-8972(00)00888-4.
- [7] Zehnder T. Nanostructural and mechanical properties of nanocomposite nc-TiC/a-C:H films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering. *J Appl Phys* 2004;95:4327. doi:10.1063/1.1650898.
- [8] Lewin E, Wilhelmsson O, Jansson U. Nanocomposite nc-TiC/a-C thin films for electrical contact applications. *J Appl Phys* 2006;100:054303. doi:10.1063/1.2336302.
- [9] El Mel AA, Angleraud B, Gautron E, Granier A, Tessier PY. Microstructure and composition of TiC/a-C:H nanocomposite thin films deposited by a hybrid IPVD/PECVD process. *Surf Coat Technol* 2010;204:1880–3. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.09.045.
- [10] Miki H, Takeno T, Takagi T. Tribological properties of multilayer DLC/W-DLC films on Si. *Thin Solid Films* 2008;516:5414–8. doi:10.1016/j.tsf.2007.07.113.
- [11] Schiffmann KI. Phenomena in microwear experiments on metal-free and metal-containing diamond-like carbon coatings: friction, wear, fatigue and plastic deformation. *Surf Coat Technol* 2004;177-178:453–8. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.08.064.
- [12] Voevodin AA, O’Neill JP, Zabinski JS. Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications. *Surf Coat Technol* 1999;116-119:36–45. doi:10.1016/S0257-8972(99)00228-5.
- [13] Abrasonis G, Kovács GJ, Ryves L, Krause M, Mücklich A, Munnik F, et al. Phase separation in carbon-nickel films during hyperthermal ion deposition. *J Appl Phys* 2009;105:083518. doi:10.1063/1.3110187.
- [14] Abrasonis G, Oates TWH, Kovács GJ, Grenzer J, Persson POA, Heinig K-HH, et al. Nanoscale precipitation patterns in carbon–nickel nanocomposite thin films: Period and tilt control via ion energy and deposition angle. *J Appl Phys* 2010;108:043503. doi:10.1063/1.3467521.
- [15] Abrasonis G, Krause M, Mücklich A, Sedláčková K, Radnóczy G, Kreissig U, et al. Growth regimes and metal enhanced 6-fold ring clustering of carbon in carbon–nickel composite thin films. *Carbon* 2007;45:2995–3006. doi:10.1016/j.carbon.2007.09.044.
- [16] Sedláčková K, Grasin RO, Ujvári T, Bertóti I, Radnóczy G. Carbon-metal (Ni or Ti) nanocomposite thin films for functional applications. *Solid State Sci* 2009;11:1815–8. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.05.018.
- [17] Huang QF, Yoon SF, Rusli, Chew K, Ahn J. Characterization of metal-containing carbon films using Raman scattering. *J Appl Phys* 2001;90:4520. doi:10.1063/1.1402969.
- [18] Kukiełka S, Gulbiński W, Pauleau Y, Dub SN, Grob JJ. Composition, mechanical properties and friction behavior of nickel/hydrogenated amorphous carbon composite films. *Surf Coat Technol* 2006;200:6258–62. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.045.

- [19] Pandey B, Hussain S. Effect of nickel incorporation on the optical properties of diamond-like carbon (DLC) matrix. *J Phys Chem Solids* 2011;72:1111–6. doi:10.1016/j.jpcs.2011.06.003.
- [20] Ingham B, Gaston N, Fahy K, Chin XY, Dotzler CJ, Rees E, et al. Extended X-ray Absorption Fine Structure and X-ray Diffraction Examination of Sputtered Nickel Carbon Binary Thin Films for Fuel Cell Applications. *J Phys Chem C* 2012;116:6159–65. doi:10.1021/jp207308g.
- [21] Paul R, Sharma MK, Chatterjee R, Hussain S, Bhar R, Pal AK. Ferromagnetism in nanocrystalline nickel incorporated diamond-like carbon thin films. *Appl Surf Sci* 2012;258:5850–7. doi:10.1016/j.apsusc.2012.02.114.
- [22] Usman A, Rafique MS, Khaleeq-ur-Rahman M, Siraj K, Anjum S, Latif H, et al. Growth and characterization of Ni:DLC composite films using pulsed laser deposition technique. *Mater Chem Phys* 2011;126:649–54. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.01.003.
- [23] Lewin E, Gorgoi M, Schäfers F, Svensson S, Jansson U. Influence of sputter damage on the XPS analysis of metastable nanocomposite coatings. *Surf Coat Technol* 2009;204:455–62. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.08.006.
- [24] Fonseca FC, Ferlauto AS, Alvarez F, Goya GF, Jardim RF. Morphological and magnetic properties of carbon–nickel nanocomposite thin films. *J Appl Phys* 2005;97:044313. doi:10.1063/1.1852702.
- [25] Koppert R, Goettel D, Freitag-Weber O, Schultes G. Nickel containing diamond like carbon thin films. *Solid State Sci* 2009;11:1797–800. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.04.022.
- [26] Paul R, Pal AK. Ni-DLC Composite Films Prepared by CVD Technique: Synthesis and Characterization. *Adv Sci Lett* 2010;3:323–32. doi:10.1166/asl.2010.1130.
- [27] Uhlig S, Schmid-Engel H, Speicher T, Schultes G. Pressure sensitivity of piezoresistive nickel–carbon Ni:a-C:H thin films. *Sens Actuators Phys* 2013;193:129–35. doi:10.1016/j.sna.2012.12.027.
- [28] Kovács GJ, Veres M, Koós M, Radnóczy G. Raman spectroscopic study of magnetron sputtered carbon–nickel and carbon nitride–nickel composite films: The effect of nickel on the atomic structure of the C/CN<sub>x</sub> matrix. *Thin Solid Films* 2008;516:7910–5. doi:10.1016/j.tsf.2008.04.081.
- [29] Schultes G, Frey P, Goettel D, Freitag-Weber O. Strain sensitivity of nickel-containing amorphous hydrogenated carbon (Ni:a-C:H) thin films prepared by r.f. sputtering using substrate bias conditions. *Diam Relat Mater* 2006;15:80–9. doi:10.1016/j.diamond.2005.07.005.
- [30] Broitman E, Lindquist OPA, Hellgren N, Hultman L, Holloway BC. Structural, electrical, and optical properties of diamondlike carbon films deposited by dc magnetron sputtering. *J Vac Sci Technol Vac Surf Films* 2003;21:L23. doi:10.1116/1.1617277.
- [31] VijaiBharathy P, Chang Y-Y, Nataraj D, Yang Q, Yang S-M, Mangalaraj D, et al. Effect of nickel incorporation on structural, nanomechanical and biocompatible properties of amorphous hydrogenated carbon thin films prepared by low energy biased target ion beam deposition. *Thin Solid Films* 2010;519:1623–8. doi:10.1016/j.tsf.2010.08.164.
- [32] Abrasonis G, Kovács GJ, Tucker MD, Heller R, Krause M, Guenette MC, et al. Sculpting nanoscale precipitation patterns in nanocomposite thin films via hyperthermal ion deposition. *Appl Phys Lett* 2010;97:163108. doi:10.1063/1.3503967.
- [33] Chen C-C, Hong FC-N. Structure and properties of diamond-like carbon nanocomposite films containing copper nanoparticles. *Appl Surf Sci* 2005;242:261–9. doi:10.1016/j.apsusc.2004.08.036.
- [34] Dwivedi N, Kumar S, Malik HK, Sreekumar C, Dayal S, Rauthan CMS, et al. Investigation of properties of Cu containing DLC films produced by PECVD process. *J Phys Chem Solids* 2012;73:308–16. doi:10.1016/j.jpcs.2011.10.019.
- [35] Foong YM, Koh ATT, Ng HY, Chua DHC. Mechanism behind the surface evolution and microstructure changes of laser fabricated nanostructured carbon composite. *J Appl Phys* 2011;110:054904. doi:10.1063/1.3626828.

- [36] Gerhards I, Ronning C, Hofsäss H, Seibt M, Gibhardt H. Ion beam synthesis of diamond-like carbon thin films containing copper nanocrystals. *J Appl Phys* 2003;93:1203. doi:10.1063/1.1531211.
- [37] Ghodselahi T, Vesaghi MA, Shafiekhani A, Ahmadi M, Panahandeh M, Heidari Saani M. Metal–nonmetal transition in the copper–carbon nanocomposite films. *Phys B Condens Matter* 2010;405:3949–51. doi:10.1016/j.physb.2010.06.035.
- [38] Ghodselahi T, Vesaghi MA, Shafiekhani A, Baradaran A, Karimi A, Mobini Z. Co-deposition process of RF-Sputtering and RF-PECVD of copper/carbon nanocomposite films. *Surf Coat Technol* 2008;202:2731–6. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.10.009.
- [39] Jao J-Y, Han S, Chang L-S, Chang C-L, Liu Y-C, Shih HC. Bias voltage effect on the structure and property of chromium copper–diamond-like carbon multilayer films fabricated by cathodic arc plasma. *Appl Surf Sci* 2010;256:7490–5. doi:10.1016/j.apsusc.2010.05.095.
- [40] Pauleau Y, Thiéry F. Nanostructured copper–carbon composite thin films produced by sputter deposition/microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition dual process. *Mater Lett* 2002;56:1053–8. doi:10.1016/S0167-577X(02)00676-6.
- [41] Sanjinés R, Benkahoul M, Sandu CS, Schmid PE, Lévy F. Relationship between the physical and structural properties of Nb<sub>z</sub>Si<sub>y</sub>N<sub>x</sub> thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering. *J Appl Phys* 2005;98:123511. doi:10.1063/1.2149488.
- [42] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater Sci Eng R Rep* 2002;37:129–281. doi:10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
- [43] Casiraghi C, Robertson J, Ferrari AC. Diamond-like carbon for data and beer storage. *Mater Today* 2007;10:44–53. doi:10.1016/S1369-7021(06)71791-6.
- [44] Chu PK, Li L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Mater Chem Phys* 2006;96:253–77. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.07.048.
- [45] Ferrari A, Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Phys Rev B* 2001;64. doi:10.1103/PhysRevB.64.075414.
- [46] Ferrari AC, Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos Trans R Soc Math Phys Eng Sci* 2004;362:2477–512. doi:10.1098/rsta.2004.1452.
- [47] Murakami Y, Hosaka K, Hamaguchi S. Effects of hydrogen incorporation in the formation of hydrogenated diamond-like carbon films. *J Phys Conf Ser* 2010;232:012007. doi:10.1088/1742-6596/232/1/012007.
- [48] Erdemir A, Donnet C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. *J Phys Appl Phys* 2006;39:R311–R327. doi:10.1088/0022-3727/39/18/R01.
- [49] Wu W-Y, Ting J-M. Growth and characteristics of metal-containing diamond-like carbon using a self-assembled process. *Carbon* 2006;44:1210–7. doi:10.1016/j.carbon.2005.10.051.
- [50] Dai W, Wang A. Deposition and properties of Al-containing diamond-like carbon films by a hybrid ion beam sources. *J Alloys Compd* 2011;509:4626–31. doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.132.
- [51] Andersson M, Högström J, Urbonaitė S, Furlan A, Nyholm L, Jansson U. Deposition and characterization of magnetron sputtered amorphous Cr–C films. *Vacuum* 2012;86:1408–16. doi:10.1016/j.vacuum.2012.01.021.
- [52] Stüber M, Leiste H, Ulrich S, Holleck H, Schild D. Microstructure and properties of low friction TiC/C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering. *Surf Coat Technol* 2002;150:218–26. doi:10.1016/S0257-8972(01)01493-1.
- [53] Voevodin AA, Prasad SV, Zabinski JS. Nanocrystalline carbide/amorphous carbon composites. *J Appl Phys* 1997;82:855. doi:10.1063/1.365784.
- [54] Tembre A, Clin M, Picot J-C, Dellis J-L, Henocque J, Bouzerar R, et al. Magnetic and electric properties of C–Co thin films prepared by vacuum arc technique. *J Alloys Compd* 2011;509:9123–6. doi:10.1016/j.jallcom.2011.06.068.
- [55] Nie X, Jiang J., Tung L., Spinu L, Meletis E. Multifunctional Co–C nanocomposite thin films. *Thin Solid Films* 2002;415:211–8. doi:10.1016/S0040-6090(02)00541-2.

- [56] Lamperti A, Garvilov KL, Levi-Setti R, Bongiorno G, Blomqvist M, Ossi PM, et al. SIMS analyses on Co:ns-C thin films. *Appl Surf Sci* 2004;231-232:859–63. doi:10.1016/j.apsusc.2004.03.150.
- [57] Baranov A, Fanchenko S, Calliari L, Speranza G, Minati L, Shorokhov AV, et al. a-C/Me (Me = Pt, Au) nanocomposite films for electrochemical gas sensors. *Diam Relat Mater* 2007;16:1365–9. doi:10.1016/j.diamond.2006.11.072.
- [58] Babonneau D, Briatico J, Petroff F, Cabioč'h T, Naudon A. Structural and magnetic properties of Fe<sub>x</sub>–C<sub>1-x</sub> nanocomposite thin films. *J Appl Phys* 2000;87:3432. doi:10.1063/1.372363.
- [59] Uglov V, Kuleshov A, Astashynskaya M, Anishchik V, Dub S, Thiery F, et al. Mechanical properties of copper/carbon nanocomposite films formed by microwave plasma assisted deposition techniques from argon/methane and argon/acetylene gas mixtures. *Compos Sci Technol* 2005;65:785–91. doi:10.1016/j.compscitech.2004.10.011.
- [60] Ferrari A, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys Rev B* 2000;61:14095–107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [61] Cui WG, Lai QB, Zhang L, Wang FM. Quantitative measurements of sp<sup>3</sup> content in DLC films with Raman spectroscopy. *Surf Coat Technol* 2010;205:1995–9. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.093.
- [62] Sedláčková K, Czirány Z, Ujvári T, Bertóti I, Grasin R, Kovács GJ, et al. The effect of the carbon matrix on the mechanical properties of nanocomposite films containing nickel nanoparticles. *Nanotechnology* 2007;18:445604. doi:10.1088/0957-4484/18/44/445604.
- [63] Achour A, El Mel AA, Bouts N, Gautron E, Grigore E, Angleraud B, et al. Carbon nanotube growth at 420°C using nickel/carbon composite thin films as catalyst supports. *Diam Relat Mater* 2013;34:76–83. doi:10.1016/j.diamond.2013.02.006.
- [64] Sedláčková K, Lobotka P, Vávra I, Radnóczy G. Structural, electrical and magnetic properties of carbon–nickel composite thin films. *Carbon* 2005;43:2192–8. doi:10.1016/j.carbon.2005.03.035.
- [65] Pyun M, Choi H, Park J-B, Lee D, Hasan M, Dong R, et al. Electrical and reliability characteristics of copper-doped carbon (CuC) based resistive switching devices for nonvolatile memory applications. *Appl Phys Lett* 2008;93:212907. doi:10.1063/1.3039064.

## Sommaire *Chapitre 2*

2.1 Les plasmas froids .....	42
2.1.1 Définition générale d'un procédé de dépôt par plasma .....	42
2.1.2 Paramètres importants des procédés plasma .....	43
2.1.2.1 Plasmas hors équilibre thermodynamique .....	43
2.1.2.2 Degré d'ionisation.....	43
2.1.2.3 Réaction entre particules dans les plasmas froids .....	44
2.1.2.4 Gaine et potentiels .....	45
2.2 Le dépôt de matériaux par procédés plasma .....	46
2.2.1 La pulvérisation cathodique magnétron .....	46
2.2.2 Le dépôt par voie chimique assisté par plasma .....	49
2.2.3 Les procédés hybrides PVD/PECVD .....	50
2.3 Dispositifs expérimentaux utilisés .....	51
2.3.1 Procédé hybride PVD/PECVD .....	51
2.3.1.1 Description du dispositif expérimental.....	51
2.3.1.2 Conditions de synthèse du procédé hybride .....	52
2.3.2 Copulvérisation magnétron .....	53
2.3.2.1 Description du dispositif expérimental.....	53
2.3.2.2 Conditions de synthèse des couches.....	54
2.4 Techniques d'analyses des couches nc-Me/C.....	56
2.4.1 Composition chimique.....	56
2.4.1.1 Spectroscopie de photoélectrons X - XPS .....	56
2.4.1.2 Spectroscopie de rayons X dispersés en énergie - EDX.....	57
2.4.1.3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford - RBS .....	57
2.4.2 Morphologie des couches .....	57
2.4.2.1 Microscopie électronique à balayage.....	57
2.4.2.2 Microscopie électronique en transmission .....	58
2.4.3 Microstructure des couches .....	58
2.4.3.1 Analyses XPS .....	58
2.4.3.2 Diffraction des rayons X - DRX.....	59
2.4.3.2 Spectroscopie Raman .....	59
2.5 Conclusion.....	61

# Chapitre 2

## Techniques de synthèse et d'étude des couches

Les couches minces synthétisées durant cette thèse ont été déposées par des procédés plasma froids. Dans ce chapitre, nous allons présenter les principes généraux des phénomènes physiques survenant dans les procédés plasma froids. Nous commencerons par donner la définition générale d'un plasma froid en faisant appel aux notions de degré d'ionisation, de températures ionique et électronique, et de gaine. Nous nous focaliserons ensuite sur les deux procédés de synthèse utilisés durant cette thèse : la pulvérisation cathodique magnétron et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Puis une dernière partie sera dédiée aux techniques d'analyses et de caractérisation utilisées pour caractériser les couches minces nc-Ni/C et nc-Cu/C.

## 2.1 Les plasmas froids

### 2.1.1 Définition générale d'un procédé de dépôt par plasma

Les plasmas sont des gaz partiellement ou totalement ionisés. Ils sont composés de mélanges de particules de natures différentes (*i.e.*, atomes et molécules neutres, excités ou ionisés, électrons, et photons). Principalement, on distingue les plasmas chauds, qui sont les plasmas très énergétiques existant au cœur des étoiles ou des plasmas de fusion (*e.g.*, ITER, etc...), et les plasmas froids créés en appliquant un champ électromagnétique sur un gaz à pression réduite (*i.e.*,  $P \ll 100$  Pa) ou atmosphérique hors équilibre thermodynamique ou proche de l'équilibre thermodynamique (*e.g.*, plasma d'arcs, etc...). Dans le cadre de cette thèse, on utilise des plasmas générés à basse pression hors équilibre thermodynamique pour déposer les couches minces nc-Me/C. Ce sont les conditions hors équilibre thermodynamique particulières qui permettent l'obtention de certaines phases thermodynamiquement métastables.

Dans le cas particulier de la pulvérisation cathodique, le champ électromagnétique appliqué va provoquer l'ionisation du gaz, le rendant alors conducteur, et permettant le passage du courant entre l'anode et la cathode. On utilise l'interaction entre le gaz ionisé et une cible métallique constituant la cathode pour déposer les atomes éjectés de la cible sur un substrat placé en vis-à-vis. Dans le cas du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour « Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition » en Anglais), ce sont les collisions entre les molécules constituant le gaz et les électrons du plasma qui vont dissocier les molécules pour former des radicaux qui vont se déposer à la surface du substrat et conduire à la synthèse de matériaux.

Nous allons dans la suite de ce paragraphe, mentionner brièvement les différents phénomènes survenant durant une décharge plasma, et préciser quels paramètres sont à considérer pour la définir. Ces généralités nous permettront plus loin de différencier les deux procédés plasma utilisés au cours de cette thèse (*i.e.*, procédé hybride PVD/PECVD et PVD), et d'anticiper l'effet des conditions de synthèse sur les caractéristiques des couches minces obtenues.

## 2.1.2 Paramètres importants des procédés plasma

Afin de bien comprendre dans quelle mesure les paramètres de dépôt peuvent modifier la microstructure finale des couches obtenues, il peut être utile de mentionner ici quelques paramètres importants des procédés plasma.

### 2.1.2.1 Plasmas hors équilibre thermodynamique

Le terme de plasma hors équilibre thermodynamique désigne les plasmas dans lesquels les différentes particules (*i.e.*, électrons, ions, et neutres) ont des énergies moyennes très différentes. Par exemple dans des conditions classiques de décharge plasma basse pression hors équilibre thermodynamique, l'énergie moyenne des électrons est de plusieurs eV, tandis que l'énergie des neutres et des ions est de quelques centièmes d'eV. Les conditions hors équilibre thermodynamiques sont généralement obtenues en appliquant une décharge dans des conditions de pression très inférieures à la pression atmosphérique.

### 2.1.2.2 Degré d'ionisation

L'application d'une décharge dans un milieu gazeux à basse pression va donc provoquer l'excitation et l'ionisation de ce gaz. La dissociation du gaz est aussi possible, si celui-ci est moléculaire. En simplifiant, les électrons du plasma vont entrer en collision avec les atomes ou les molécules du gaz contenu dans l'enceinte et provoquer leur excitation ou leur ionisation, formant ainsi des ions et des radicaux excités ou non. Pour accéder à la proportion de particules ionisées au sein d'un plasma, il est utile de définir le degré d'ionisation  $\alpha$ , qui rapporte la quantité d'espèces chargées à la quantité totale d'espèces présentes au sein du plasma (**Equ. 2.1**)

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad \text{Equation 2.1}$$

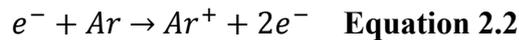
Où  $\alpha$  est le degré d'ionisation,  $n_i$  est la densité de particules ionisées, et  $n_n$  la densité de particules neutres.

Le degré d'ionisation ainsi défini varie typiquement entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$ , mais l'utilisation d'un dispositif magnétron, qui permet un piégeage des électrons au voisinage de l'anode par des champs magnétiques, permet d'obtenir des degrés d'ionisation de l'ordre de  $10^{-2}$ .

### 2.1.2.3 Réaction entre particules dans les plasmas froids

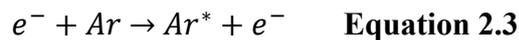
Les réactions pouvant survenir dans un plasma sont nombreuses et leur contribution respective influe grandement sur les caractéristiques finales des matériaux déposés. Les réactions principales sont les collisions électrons/neutres. Ces collisions donnent naissance à des phénomènes qui sont rappelés ci-dessous :

- **Ionisation par impact électronique** : ce phénomène tend à augmenter la population d'ions et d'électrons au sein du plasma. Dans la cas simple d'un plasma d'argon pur, la réaction peut s'écrire :



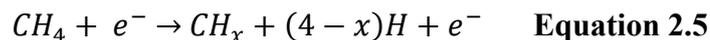
Cette réaction joue un rôle important dans le maintien d'une décharge plasma. C'est elle qui permet de compenser la perte d'électrons due à l'écoulement des charges aux parois.

- **Excitation électronique et émission de photons** : c'est ce phénomène qui est responsable de la lumière particulière des plasmas. Il provient de la désexcitation radiative d'espèces excitées, et peut être décrit, dans le cas d'un plasma d'argon, par les réactions successives présentées **Equations 2.3 et 2.4**.



Où  $h$  est la constant de Planck et  $\nu$  la fréquence du photon. La couleur du plasma dépend donc de l'énergie d'ionisation de l'espèce ionisée.

- **Dissociation moléculaire ou création de radicaux** : Ce phénomène provient de la collision entre un électron et une molécule. Dans un plasma de méthane par exemple, la fragmentation peut avoir lieu selon l'**Equation 2.5** :



Les radicaux  $CH_x$  ainsi formés vont soit directement participer à la croissance de la couche mince par diffusion en phase gazeuse et adsorption sur la surface de l'échantillon, soit indirectement après collision avec d'autres radicaux former des précurseurs se déposant. Les radicaux peuvent aussi exister sous leur forme ionisée.

#### 2.1.2.4 Gaine et potentiels

Quand un objet isolé électriquement est placé dans un plasma, les charges arrivant en sa surface ne peuvent pas s'écouler, ce qui conduit à une accumulation de charge, et donc à la création d'un potentiel de l'objet différent du potentiel existant au sein du plasma défini par son potentiel  $V_p$ . On parle alors de potentiel flottant noté  $V_f$ . La zone de variation de potentiel entre le potentiel plasma  $V_p$  et le potentiel de l'objet  $V_f$  est appelée gaine. Cette différence de potentiel ( $V_p - V_f$ ) est due au fait que la mobilité des électrons est plus grande que celle des ions. A l'établissement de la décharge, les électrons arrivent les premiers à la surface de l'objet qui acquiert alors une densité surfacique de charges négatives qui a pour effet de repousser les électrons, et d'attirer les ions. L'objet placé dans le plasma reçoit un flux d'électrons  $\Phi_e$  qui diminue jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint entre le flux d'électrons et le flux d'ions  $\Phi_i$  (on a alors  $\Phi_e = \Phi_i$ ). En régime établi, la surface de l'objet se trouve alors au potentiel flottant  $V_f$  dont la valeur est inférieure à celle du potentiel plasma  $V_p$ . Les ions ayant une énergie thermique faible, on considère que leur énergie qu'ils ont à leur arrivée à la surface de l'objet est celle qu'ils ont acquis lors de leur accélération dans la gaine, c'est-à-dire  $e(V_p - V_f)$ . Cette différence de potentiel définit l'énergie des ions bombardant le film en croissance, et a donc un effet important sur la structure finale sur matériau.

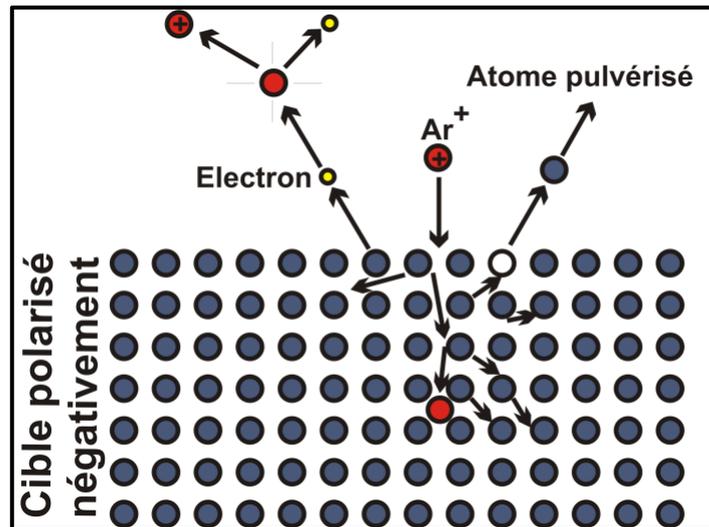
## 2.2 Le dépôt de matériaux par procédés plasma

Dans le cadre de cette thèse, deux procédés plasma différents ont été utilisés pour le dépôt et l'étude de couches minces nc-Ni/C et nc-Cu/C. L'un des deux procédés est un procédé hybride combinant la pulvérisation cathodique magnétron et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Le deuxième procédé est basé sur la copulvérisation cathodique magnétron simultanée de deux cibles. Nous allons donc rappeler ici les principes généraux de la pulvérisation cathodique magnétron et de la PECVD.

### 2.2.1 La pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt de matériaux sous vide permettant la synthèse de couches minces. Elle est connue depuis de nombreuses années et est couramment utilisée dans les laboratoires et à échelle industrielle pour permettre la synthèse de nombreux matériaux en autorisant une grande diversité de composition et de microstructures. Comme mentionné plus haut, cette technique consiste à appliquer une décharge entre une cathode (constituée du matériau que l'on souhaite déposer) et une anode (sur lequel on place généralement un substrat recevant le matériau à déposer). La décharge est appliquée dans une atmosphère composée d'un gaz neutre (*e.g.*, argon, etc...), mais peut aussi être appliquée en présence d'un gaz réactif (*e.g.*, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etc...). Dans ce dernier cas, on parle alors de pulvérisation cathodique réactive.

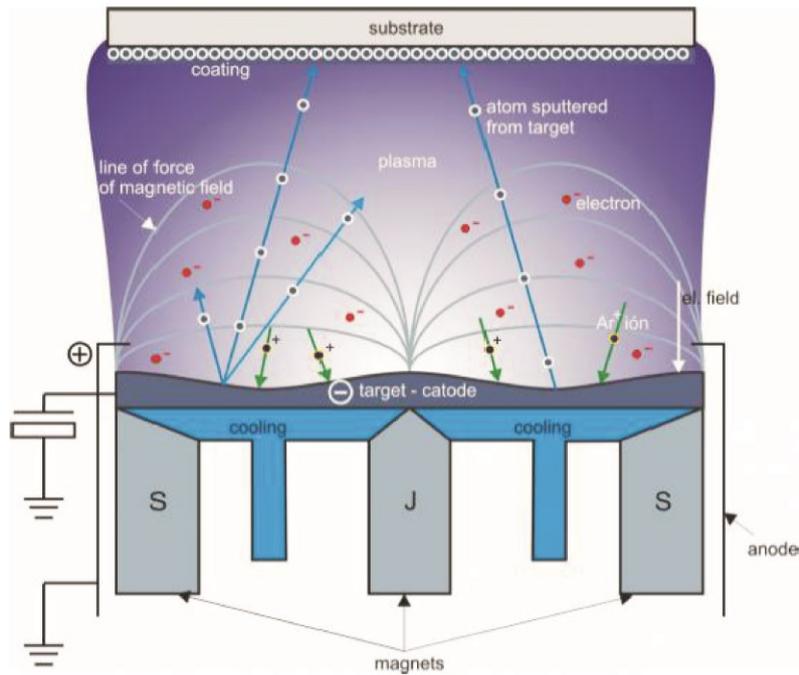
La décharge est créée en appliquant une différence de potentiel entre l'anode et la cathode. Le passage du courant dans la décharge va être possible grâce à l'ionisation du gaz injecté dans l'enceinte. Les ions positifs formés dans le plasma vont être accélérés vers la cathode polarisée négativement, conduisant à l'éjection d'atomes de la cible par un phénomène de pulvérisation. Dans des conditions de vide adéquates, les atomes pulvérisés hors de la cible vont ensuite diffuser dans l'enceinte et peuvent se condenser sur les parois ou sur un substrat placé en vis-à-vis. Dans le cas d'une décharge réactive, le gaz peut réagir avec les atomes éjectés de la cible, et ainsi former un composé. L'injection d'oxygène est par exemple couramment utilisée pour le dépôt d'oxydes métalliques (TiO<sub>2</sub>, NiO, etc...), alors que l'azote est employé dans la synthèse de nitrures (TiN, AlN, CrN, TiAlN, etc...). Le mécanisme de pulvérisation est représenté **Figure 2.1**.



**Figure 2.1** Schéma représentatif d'une cible lors d'une décharge plasma en atmosphère d'argon.

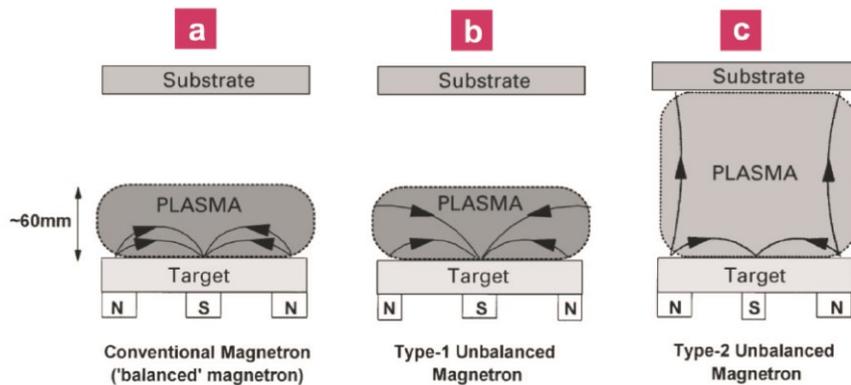
La vitesse de dépôt des couches dépend des conditions de décharge (*i.e.*, courant et tension appliqués à la cible). Cette vitesse dépend aussi du rendement de pulvérisation du matériau constituant la cible. Celui-ci est défini comme le rapport entre le nombre d'atomes éjectés de la cible par ion incident. Ce rendement noté  $\gamma$ , dépend du numéro et de la masse atomique de l'ion incident et des atomes de la cible, de l'énergie des ions et de l'énergie de liaison des atomes en surface de la cible.

En plaçant des aimants derrière la cible, on piège des électrons à son voisinage, et on augmente ainsi le degré d'ionisation dans cette région. Le courant d'ions frappant la cible augmente alors considérablement ce qui conduit à des vitesses de dépôt plus élevées. Ce type de dispositif est appelé cathode magnétron et est de nos jours couramment utilisé dans les procédés de dépôt par pulvérisation cathodique où de fortes vitesses de dépôt sont requises. La **Figure 2.2** présente un exemple de dispositif magnétron.



**Figure 2.2** Exemple de schéma de décharge plasma dans des conditions magnétron

Un dispositif magnétron classique est composé de deux aimants : un pôle central, et un disque périphérique (Figs. 2.2 et 2.3). En fonction des champs magnétiques respectifs développés par ces deux pièces, il est possible de confiner différemment le plasma.



**Figure 2.3** Schémas représentant les différents types de magnétrons existants, et les effets associés sur le confinement du plasma.

On distingue donc trois types de configurations :

- **Les magnétrons équilibrés (Fig. 2.3a)** : dans ce cas, toutes les lignes de champs émanant d'un pôle convergent vers un autre pôle. Le plasma est alors fortement confiné au voisinage de la cible. Ce type de magnétron équilibré à fort champ magnétique a été utilisé au cours de cette thèse pour la synthèse de couches par procédé hybride et par copulvérisation.
- **Les magnétrons déséquilibrés de type 1 (Fig. 2.3b)** : les lignes de champs sont ici orientées vers les parois de la chambre. Cela provient d'un pôle central renforcé par rapport au pôle extérieur. Ce type de dispositif permet de diminuer la densité du plasma au voisinage du substrat.
- **Les magnétrons déséquilibrés de type 2 (Fig. 2.3c)** : ici certaines des lignes de champs sont ouvertes et dirigées vers le porte substrat. Cette configuration permet aux électrons de fuir vers le substrat, et donc d'interagir avec les espèces présentes dans l'espace cible/porte-substrat. Le courant ionique mesuré au porte substrat est dans ce cas plus intense, et indique un bombardement ionique plus fort de la couche pendant sa croissance.

### 2.2.2 Le dépôt par voie chimique assisté par plasma

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) consiste à exposer un substrat porté à une haute température, à des précurseurs gazeux contenant les éléments que l'on souhaite déposer. Ce procédé est couramment utilisé pour la synthèse de matériaux avec une bonne cristallinité et une pureté élevée. La CVD est basée sur la décomposition et la réaction d'un gaz activés par un apport d'énergie à la surface du substrat sous forme de chaleur. Alors qu'à basse température, des matériaux amorphes sont généralement obtenus, des couches avec un fort degré de cristallinité peuvent ainsi être obtenues à forte température.

Afin d'abaisser la température de synthèse des couches par cette technique, il est possible d'assister la décomposition des gaz précurseurs par un procédé plasma. On dispose alors une source plasma (*e.g.*, antenne, spire, etc...) dans la chambre de dépôt afin de produire une décharge qui va permettre la dissociation des molécules contenant l'élément que l'on souhaite déposer. On parle alors de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Un procédé de ce type, couplé à un procédé de pulvérisation cathodique magnétron a été utilisé durant cette thèse, et sera dénommé procédé hybride PVD/PECVD dans la suite de ce manuscrit.

### 2.2.3 Les procédés hybrides PVD/PECVD

Les procédés hybrides PVD/PECVD sont aujourd'hui couramment utilisés pour la synthèse de matériaux composés de plusieurs éléments, et notamment dans le domaine des nanocomposites métal/carbone. Dans ce dernier cas, la source de métal est généralement une cible métallique disposée sur une cathode, alors que le carbone provient de la dissociation d'un gaz précurseur. Nous pouvons alors distinguer deux types de procédés hybrides PVD/PECVD :

- Les procédés PVD et PECVD dépendants
- Les procédés PVD et PECVD indépendants

Dans le cas des procédés hybrides dépendants, la source magnétron qui permet le dépôt de métal est aussi la source plasma qui va permettre de dissocier le gaz précurseur. Les électrons qui sont issus de la décharge magnétron vont alors dissocier les molécules de gaz précurseur selon l'équation réactionnelle analogue à celle présentée **Equation 2.5**. Ce procédé est couramment utilisé dans la synthèse de couches minces nc-Me/C, en utilisant le méthane ou l'acétylène comme précurseur de dépôt du carbone. Un inconvénient de ce type de procédé est les interactions potentielles qui peuvent survenir à la surface de la cible entre le carbone et le métal. Ces réactions peuvent conduire à une modification de la surface de la cible, et donc à une évolution de la microstructure ou de la composition de la couche déposée. L'utilisation d'un dispositif magnétron déséquilibré de type 2 (**Fig. 2.3c**) est dans ce cas conseillée pour éviter ces phénomènes. Pour les procédés hybrides indépendants, une source d'excitation indépendante de celle appliquée à la cathode magnétron est utilisée pour la dissociation du gaz précurseur. On utilise en général une spire positionnée à proximité du substrat et alimentée par un signal radiofréquence afin de générer un plasma additionnel à celui du plasma magnétron. Ce type de procédé permet de gérer de manière indépendante les paramètres PVD et PECVD, et autorise généralement une plus grande plage de fonctionnement des paramètres tels que la pression et la composition du gaz de décharge. Pour ces deux procédés, c'est principalement le taux de gaz précurseur injecté dans le réacteur qui va influencer sur la composition chimique des couches.

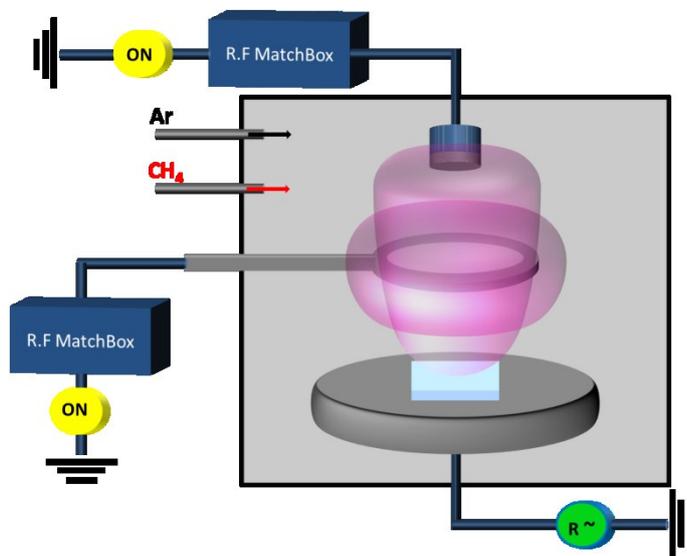
## 2.3 Dispositifs expérimentaux utilisés

Durant cette thèse, deux réacteurs plasmas ont été utilisés. L'un des deux procédés est un procédé hybride opérant en atmosphère argon/méthane, alors que l'autre est un procédé de copulvérisation magnétron utilisant une cible de graphite comme source de carbone.

### 2.3.1 Procédé hybride PVD/PECVD

#### 2.3.1.1 Description du dispositif expérimental

Le dispositif est présenté schématiquement **Figure 2.4**.



**Figure 2.4** Schéma représentatif du réacteur hybride PVD/PECVD

Le réacteur de dépôt est composé d'une enceinte sous vide dans laquelle sont disposés les éléments suivants :

- Une cathode cylindrique de diamètre 5 cm sur laquelle on fixe la cible composée du métal que l'on souhaite déposer. Cette cathode est équipée d'un dispositif magnétron équilibré (**Fig. 2.3a**). Un générateur radiofréquence (R.F. à 13.56 MHz) est connecté à la cathode, par l'intermédiaire d'une boîte d'accord.
- Un porte substrat de 5 cm de diamètre situé en vis-à-vis de la cathode à 8 cm. Il est possible de relier un générateur R.F. au porte-substrat afin de générer un plasma additionnel au niveau du substrat pendant le dépôt et ainsi modifier la polarisation

de celui-ci. Pour toutes les couches déposées ici, le porte substrat a été laissé au potentiel flottant (*i.e.*, pas de polarisation de la pièce).

- Une spire de 10 cm de diamètre est placée entre la cathode et le porte substrat à 4 cm, de la cathode. Un générateur R.F. indépendant est aussi relié à la spire par l'intermédiaire d'une boîte d'accord (13.56 MHz). Cette spire génère le plasma additionnel qui contribue à la décomposition du méthane.
- Le mélange gazeux (*i.e.*, argon/méthane) est injecté par une ligne de gaz située entre la cathode et le porte substrat.
- Le vide dans l'enceinte est assuré par un système de pompes primaires et secondaires, de manière à ce que la pression résiduelle dans l'enceinte soit inférieure à  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa avant chaque dépôt.
- Des caches placés entre la cathode et la spire, et entre la spire et le porte-substrat, permettent de procéder à des nettoyages de la cible, de la spire, et du substrat avant chaque dépôt.
- Un sas d'introduction permet l'introduction des substrats dans l'enceinte.

Au cours de cette thèse, deux types de cibles différentes ont été utilisées : une cible de nickel (*Kurt J. Lesker, Nickel, 50 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, 99.999 % en pureté*) a été utilisée pour les dépôts nc-Ni/C, alors qu'une cible de cuivre (*Kurt J. Lesker, Copper, 50 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, 99.999 % en pureté*) a été utilisée pour les dépôts de couches nc-Cu/C.

### **2.3.1.2 Conditions de synthèse du procédé hybride**

Les dépôts des couches nc-Ni/C et nc-Cu/C ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. Ces conditions sont détaillées dans ce paragraphe.

Les dépôts s'effectuent quand la pression résiduelle de  $3 \cdot 10^{-4}$  Pa est atteinte, ceci afin de limiter l'incorporation d'oxygène dans les couches. Une étape de nettoyage de la cible, de la spire et du porte-substrat est réalisée avant chaque dépôt, en générant un plasma d'argon en laissant les caches fermés. Les puissances appliquées sur la cible et la spire sont de 150 W et le temps de nettoyage est fixé à 10 minutes. Cette étape permet de décaper la couche superficielle de la cible, de la spire et du porte substrat afin d'éviter un phénomène de dérive du réacteur.

Pendant le dépôt, la pression dans l'enceinte est fixée à 0,67 Pa. Le vide résiduel avant dépôt est de l'ordre de  $4.10^{-4}$  Pa. La distance cible/porte-substrat est fixée à 8 cm. Un mélange d'argon et de méthane est injecté dans le réacteur. Le flux total est fixé à 10 sccm. Dans le but de modifier la composition chimique des couches, c'est la proportion de méthane dans le mélange gazeux qui a été modifiée pour chaque dépôt. Le taux de méthane est défini par :

$$\% CH_4 = \frac{\Phi_{CH_4}}{\Phi_{Ar} + \Phi_{CH_4}} \quad \text{Equation 2.6}$$

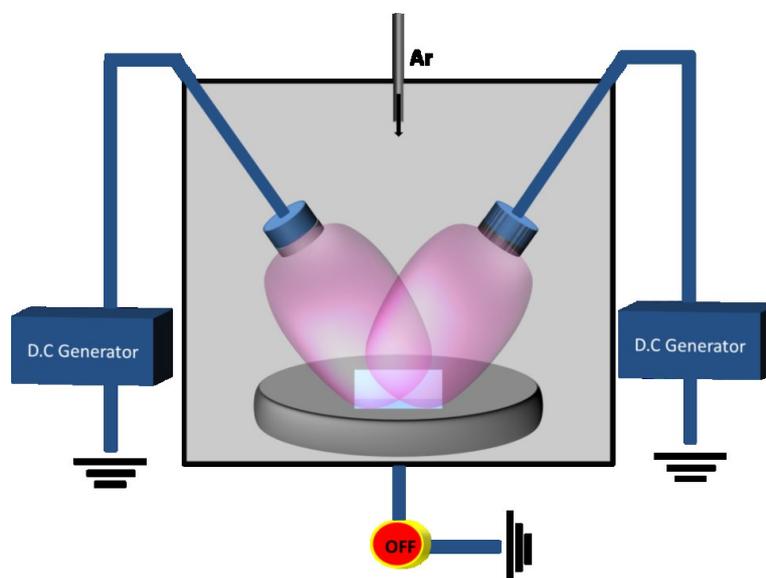
Où  $\Phi_{Ar}$  et  $\Phi_{CH_4}$  sont les flux respectifs d'argon et de méthane.

Le temps de dépôt est variable afin d'obtenir des couches de  $\sim 500$  nm d'épaisseur (l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du taux de méthane injecté est donnée dans l'Annexe I).

## 2.3.2 Copulvérisation magnétron

### 2.3.2.1 Description du dispositif expérimental

Ce procédé consiste en la pulvérisation simultanée de deux cibles fixées sur deux cathodes montées en géométrie co-focal convergentes vers un porte-substrat central. La première cible est composée du métal que l'on souhaite incorporer dans les couches (*i.e.*, nickel ou cuivre) et l'autre est une cible en graphite constituant donc ici la source de carbone. Un schéma du dispositif est présenté **Figure 2.5**.



**Figure 2.5** Schéma représentatif du réacteur de dépôt par copulvérisation magnétron

Ce dispositif de dépôt est donc constitué d'une enceinte dans laquelle sont disposés plusieurs éléments :

- Une cathode équipée d'une cible de graphite (*Kurt J. Lesker, graphite, 76 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, 99.999 % en pureté*) reliée à un générateur DC indépendant. Cette cathode est équipée d'un cache permettant le nettoyage des cibles avant dépôt.
- Une cathode équipée d'une cible métallique (*i.e., nickel ou cuivre ici*) (*Kurt J. Lesker, 76 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, 99.999 % en pureté*) reliée à un autre générateur indépendant. Cette cathode est équipée d'un cache permettant le nettoyage des cibles avant dépôt.
- Un porte substrat tournant et chauffant de 100 mm de diamètre, situé à 135 mm du nez des magnétrons. Ce porte substrat peut être connecté à un générateur R.F. pour générer un plasma additionnel au voisinage du substrat pendant le dépôt et permettre un bombardement ionique.
- Une ligne de gaz équipée d'un débitmètre massique permettant l'injection d'argon dans l'enceinte.
- Un sas d'introduction.

Le vide dans l'enceinte est maintenu grâce à un système de pompage classique, composé d'une pompe primaire couplée à une pompe turbo-moléculaire. Le vide résiduel avant dépôt est de l'ordre de  $4.10^{-4}$  Pa.

Pour ce dispositif, on procèdera à la synthèse de couches minces de différentes compositions chimiques en jouant sur le rapport des puissances appliquées sur les cibles métalliques ( $P_{Me}$ ) et sur la cible de graphite ( $P_{Gr}$ ).

### **2.3.2.2 Conditions de synthèse des couches**

Les conditions de dépôt des couches minces nc-Ni/C et nc-Cu/C déposées par ce procédé ont été identiques pour l'ensemble de cette étude. Elles sont rappelées dans ce paragraphe.

Les dépôts ne débutent que quand la pression résiduelle dans l'enceinte de  $3.10^{-4}$  Pa est atteinte. Une étape de nettoyage des cibles est réalisée avant chaque dépôt par plasma d'argon. Pour cette étape de nettoyage, les caches sont fermés, les puissances appliquées sur

les cibles de métal et de graphite sont fixées à 200 et 100 W respectivement, et le temps de nettoyage est fixé à 10 minutes.

Pendant le dépôt, la pression dans l'enceinte est fixée à 0,5 Pa. L'argon est injecté dans la chambre avec un débit de 50 sccm. Le porte substrat est soumis à une rotation de 5 tours/minutes. La puissance appliquée sur la cible de graphite est fixée à 100 W.

Afin de modifier la composition chimique des couches, c'est le rapport des puissances appliquées sur les cibles métalliques et de graphite  $P_{Me}/P_{Gr}$  qui a été modifié, en jouant sur la puissance appliquée sur la cible métallique.

Le temps de dépôt est variable afin d'obtenir des couches de  $\sim 500$  nm d'épaisseur (la vitesse de dépôt dépendant du rapport de puissance) (*c.f.*, *Annexe 1* - Vitesses de dépôt).

### **2.3.3 Substrats utilisés**

Différents substrats ont été utilisés durant cette thèse. Des substrats de silicium d'orientation (100) ont été choisis pour toutes les caractérisations microstructurales (*i.e.*, MEB, XPS, spectroscopie Raman). Des substrats de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (500 nm de  $\text{SiO}_2$ ) ont été utilisés pour les mesures électriques, afin de s'affranchir de la contribution du substrat dans le comportement électrique des couches. Ces mêmes substrats ont été utilisés pour les analyses par diffraction de rayons X, afin de s'affranchir de la contribution du silicium dans le diffractogramme obtenu, ainsi que pour l'étude de la croissance des nanotubes à partir des couches nc-Ni/C. La silice présente en surface du substrat sert dans ce dernier cas de couche barrière évitant la diffusion du nickel dans le silicium favorisé par les recuits des couches. Des substrats d'alumine ont été utilisés pour les mesures des propriétés de piézorésistivité des couches nc-Ni/C. Enfin, des lamelles de verre ont été préférées pour les mesures des propriétés optiques des couches de carbone nanoporeux, celles-ci étant transparentes sur la gamme de longueur d'onde incidente explorée.

## 2.4 Techniques d'analyses des couches nc-Me/C

### 2.4.1 Composition chimique

#### 2.4.1.1 Spectroscopie de photoélectrons X - XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse de surface de la composition chimique des matériaux. Cette technique repose sur l'effet photoélectrique décrit par Albert Einstein en 1905. Cet effet traite de l'éjection d'électrons d'un matériau sous l'effet d'une irradiation par un faisceau de photons. Lorsqu'un photon interagit avec un atome, une partie de son énergie peut servir à rompre la liaison entre un de ses électrons de cœur et son noyau. Il faut pour cela que l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) soit supérieure ou égale à l'énergie de liaison entre le noyau et l'électron,  $E_L$ . Si  $h\nu$  est supérieure à  $E_L$ , l'énergie excédante est alors transmise à l'électron sous forme d'énergie cinétique  $E_C$ , provoquant ainsi son éjection du niveau de cœur. L'électron éjecté peut alors traverser le matériau le séparant du niveau du vide et être émis hors de la surface de l'échantillon. Les valeurs des énergies de liaison des électrons issus des niveaux de cœur sont propres à chaque élément, et sont tabulées. L'expérimentateur n'a alors qu'à identifier les éléments présents dans les matériaux en comparant le spectre obtenu avec les valeurs rapportées dans la littérature. En connaissant les facteurs de sensibilité des différents éléments (sensibilité de l'élément à céder des photoélectrons sous l'effet d'un flux de photons) il est possible de remonter à la composition chimique de surface du matériau analysé à partir de l'intensité du pic de l'élément considéré.

Seuls les électrons issus de la proche surface des échantillons (~3 nm) pourront être analysés. Les électrons provenant du volume des couches subissent des collisions inélastiques et n'atteignent pas la surface.

Toutes les analyses présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sur un spectromètre *Kratos Nova*, après une étape d'érosion ionique optimisée et détaillée *Annexes 2 et 3*. La source de rayons X est une anode d'aluminium monochromatique. Les spectres larges ont été acquis avec un pas d'énergie de 160 eV menant à une résolution spectrale de 1 eV, alors que les spectres de zone détaillée ont été réalisés avec un pas d'énergie de 20 eV conduisant à une résolution spectrale de 0.1 eV.

### **2.4.1.2 Spectroscopie de rayons X dispersés en énergie - EDX**

Des analyses de composition chimique de volume ont été réalisées sur les couches nc-Me/C. Cette technique consiste ici à irradier les échantillons avec un faisceau d'électrons d'énergie connue, et à analyser le spectre de fluorescence X des échantillons. Ces analyses ont été réalisées sur un microscope *JEOL 5800* équipé d'une sonde EDX. Le libre parcours moyen des rayons X étant plus élevé que celui des photoélectrons, ces analyses permettent d'accéder à la composition chimique de volume des couches.

### **2.4.1.3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford - RBS**

La composition chimique de volume des couches a aussi été réalisée par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS : *Rutherford Backscattering Spectroscopy* en Anglais) au département de physique appliquée de l'université autonome de Madrid dans le cadre d'une collaboration avec le *Professeur Miguel Manso*. Cette technique consiste à accélérer des ions monoénergétiques  $H^+$  ou  $He^+$  sur l'échantillon, puis à analyser l'énergie des ions rétrodiffusés. Après traitement, les spectres obtenus permettent d'accéder au profil de composition chimique des couches dans leur épaisseur. L'accès aux compositions chimiques nécessite cependant une modélisation complexe des couches, qui a été réalisée directement par nos collaborateurs.

## **2.4.2 Morphologie des couches**

### **2.4.2.1 Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage a été utilisée au cours de cette thèse pour observer la morphologie fine des couches, à l'aide d'un microscope *JEOL 7600* opérant à 5 kV et permettant d'atteindre un grossissement maximal de 1 000 000 fois.

Outre l'observation de la surface des échantillons on peut aussi réaliser une observation de la coupe transverse des couches après clivage. Pour ces observations, les échantillons ont été soigneusement clivés, puis disposés sur des plots conducteurs adéquats. Un pont de laque d'argent a été réalisé sur chacune des couches pour permettre l'écoulement des charges de la surface de l'échantillon vers la masse (*i.e.*, plot métallique). Par ailleurs, aucune métallisation n'a été effectuée avant observation, afin de conserver une morphologie la plus proche de la réalité possible.

### **2.4.2.2 Microscopie électronique en transmission**

L'imagerie de la morphologie des couches a aussi été réalisée par microscopie électronique en transmission, sur un microscope *Hitachi HNAR-9000* utilisant un filament LaB<sub>6</sub> (hexaborure de lanthane) comme source d'électrons.

Pour ces observations, plusieurs techniques de préparation ont été utilisées. Une préparation par amincissement mécanique des couches peut être réalisée, mais est relativement fastidieuse. Cette préparation consiste à coller deux couches ensemble, à découper le « sandwich » ainsi formé en fines lamelles de dimensions micrométriques, puis à l'amincir progressivement à l'aide de papiers abrasifs de rugosité micrométrique. Une étape de finition par canon ionique est souvent nécessaire afin d'atteindre l'épaisseur adéquate. Bien que cette méthode ait prouvé ses qualités, elle est relativement fastidieuse, et n'a pas pu être réalisée pour tous les échantillons. Une autre méthode consiste à déposer les couches sur un substrat suffisamment souple (*e.g.*, polymère, etc...) pour permettre de le découper en tranches à l'aide d'un ultra-microtome. Cette technique permet l'observation rapide de couches minces en coupe transverse et a été utilisée au cours de cette thèse. Elle suppose néanmoins que la morphologie d'une couche ne dépende pas du substrat sur lequel on la dépose. Une autre technique consiste à disperser les résidus d'une couche obtenus par grattage de celle-ci sur une grille d'observation MET. Cette technique est rapide, mais ne renseigne pas sur l'orientation des structures observées. Elle a parfois été utilisée pour la confirmation des morphologies de conditions déjà observées par d'autres méthodes de préparation. Enfin, une dernière technique de préparation est le dépôt direct sur une grille d'observation MET. Cette technique n'est cependant exploitée que dans le cas d'une observation de la surface des dépôts.

## **2.4.3 Microstructure des couches**

### **2.4.3.1 Analyses XPS**

Les analyses XPS permettent aussi d'accéder à des informations sur les différents environnements chimiques des atomes présents dans les matériaux. Comme précisé plus haut (*c.f.* §2.4.1.1), la position en énergie d'un pic XPS correspond à l'énergie de liaison de

l'électron à l'atome. Cette énergie est dépendante de l'environnement chimique dans lequel se trouve l'atome.

Il est alors possible de décomposer un pic XPS en plusieurs composantes, chacune de ces composantes étant attribuée à différents environnements chimiques dans lequel l'atome est engagé. Un exemple de décomposition du niveau de cœur C 1s en plusieurs composantes est présenté en détail en *Annexe 3*.

#### **2.4.3.2 Diffraction des rayons X - DRX**

Des analyses des couches déposées par les deux procédés ont été réalisées par diffraction des rayons X (DRX) en configuration Bragg-Brentano. Cette technique repose sur la diffraction d'un faisceau de rayons X par la structure cristalline du matériau analysé selon les critères de Bragg. Ces critères consistent en l'existence d'interférences constructives entre l'onde incidente et les ondes diffusées. On parle alors de diffraction. L'étude de ce phénomène par une approche d'optique ondulatoire conduit à l'**Equation 2.10**.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{Equation 2.10}$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans diffractant,  $\theta$  est l'angle que fait le faisceau incident avec la surface,  $n$  un entier et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident.

Les analyses DRX en configuration Bragg-Brentano consistent donc à irradier un matériau avec un faisceau de rayons X monochromatique et à analyser le faisceau diffracté. En relevant les angles pour lequel le faisceau est diffracté, il est alors possible de remonter aux distances inter-réticulaires du cristal, et donc à la structure cristalline du matériau.

Dans cette étude, les diffractogrammes ont été obtenus grâce à un diffractomètre automatisé *Moxtek D8000*. La source de rayons X est une anode en cuivre.

#### **2.4.3.2 Spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation non destructive des matériaux permettant l'étude des modes vibratoires des liaisons que font les atomes le composant. Elle est basée sur un effet qui survient lors de l'interaction entre un flux de photon et la matière.

Lors de l'irradiation d'un matériau par une onde lumineuse, celui-ci va laisser passer une partie de l'onde, il va en réfléchir une autre partie, mais il va aussi en absorber une partie. L'absorption se traduit par une transmission partielle de l'énergie incidente à l'échantillon. Les photons incidents transmettent leur énergie au matériau en interagissant avec les nuages électroniques des atomes le composant. Ce phénomène implique la création d'un phonon qui peut se propager d'atomes en atomes par l'intermédiaire des liaisons. Les atomes sont donc excités sur des niveaux énergétiques supérieurs au niveau fondamental.

Le retour de ces niveaux énergétiques vers des niveaux fondamentaux se fait par création d'un photon de longueur d'onde correspondant à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. On dit que la diffusion de l'onde lumineuse est élastique lorsque le faisceau incident n'échange pas d'énergie avec le milieu analysé. Dans ce cas, le faisceau réémis aura la même longueur d'onde (et donc la même fréquence) que le faisceau incident. On parle alors de diffusion Rayleigh. C'est le phénomène de diffusion le plus probable lors de l'interaction d'une onde lumineuse avec un matériau.

La diffusion sera inélastique si le faisceau incident échange de l'énergie avec le milieu analysé. Le milieu peut en effet donner de l'énergie aux photons incidents (annihilation d'un phonon), ou bien gagner de l'énergie provenant des photons incidents (création d'un phonon). Dans les deux cas on observe un décalage en fréquence de l'onde diffusée. Lorsque le matériau reçoit de l'énergie des photons incidents, on parle de diffusion Stokes. Lorsque le matériau cède de l'énergie aux photons incidents, on parle de diffusion anti-Stokes. L'étude des radiations Stokes et anti-Stokes constitue la spectroscopie Raman. Il est à noter que les phénomènes Stokes sont plus probables que les phénomènes anti-Stokes. La fréquence des signaux recueillis nous renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration des molécules (ou groupement d'atomes) composant le matériau analysé.

#### **2.4.4 Propriétés électriques des couches**

Les propriétés électriques des couches ont été évaluées par la méthode des quatre pointes. Cette méthode évalue directement la résistivité d'un matériau en s'affranchissant des résistances de contact qui peuvent perturber les mesures. L'appareil utilisé durant cette thèse est un système automatisé *Auto Mapping System Model 280 CI*. Cet appareil est équipé de quatre pointes métalliques espacées de 0,5 mm. On injecte le courant électrique avec une intensité  $I$

constante entre les deux pointes externes et on mesure la tension  $V$  entre les deux pointes internes. L'appareil fournit la valeur de la résistance carré  $R_{\square}$ , à partir de laquelle il est possible de remonter à la résistivité  $\rho$  par l'intermédiaire de l'épaisseur  $e$  de la couche selon la formule :

$$\rho = e \times R_{\square} \qquad \text{Equation 2.11}$$

Cet appareil permet de mesurer des résistances carré comprise entre  $8.10^{-5}$  et  $8.10^5$   $\Omega_{\square}$ .

## 2.5 Conclusion

Nous disposons donc pour cette étude de deux procédés de synthèse : un procédé hybride combinant la PVD et la PECVD, et un procédé de copulvérisation (PVD). L'emploi de ces deux techniques devrait conduire à la possibilité de synthèse de couches sur une grande plage de composition chimique. Il sera intéressant d'étudier aussi l'impact du procédé sur la nature des couches et en particulier leur microstructure puis leurs propriétés. Un point intéressant aussi sera d'évaluer l'effet de l'hydrogène puisque le procédé hybride conduit à l'intégration d'hydrogène dans les couches, ce qui n'est pas le cas du procédé de copulvérisation.

Différentes méthodes d'analyses ont été mises en œuvre :

- Les techniques de spectroscopie de photoélectrons X et de rayons X dispersés en énergie nous ont permis de vérifier respectivement la composition chimique de surface et de volume. Lorsque cela était possible, des analyses de spectroscopie d'ions Rutherford rétrodiffusés nous ont permis de conforter ces analyses.
- Les techniques de microscopie électronique nous ont permis d'observer la morphologie des couches.
- La microstructure des couches a été analysée par des techniques telles que la diffraction des rayons X, et la spectroscopie Raman.
- Enfin, les propriétés électriques des couches ont été mesurées par méthode quatre pointe, nous permettant de nous affranchir des résistances de contact.

## Sommaire *Chapitre 3*

<b>3.1</b>	<b>Composition chimique.....</b>	<b>64</b>
3.1.1	Analyses XPS.....	64
3.1.2	Analyses EDX .....	65
3.1.3	Analyses RBS et ERDA.....	67
<b>3.2</b>	<b>Morphologie des couches .....</b>	<b>69</b>
3.2.1	Microscopie électronique à balayage .....	69
3.2.2	Microscopie électronique en transmission .....	70
<b>3.3</b>	<b>Microstructure des couches .....</b>	<b>75</b>
3.3.1	Microstructure des nanoparticules de nickel par DRX .....	76
3.3.2	Microstructure de la matrice de carbone.....	79
3.3.2.1	Analyses XPS.....	79
3.3.2.2	Spectroscopie Raman multi longueur d'onde. ....	83
<b>3.4</b>	<b>Propriétés électriques .....</b>	<b>94</b>
3.4.1	Couches minces déposées par les deux procédés. ....	94
3.4.1.1	Théorie de la percolation électrique .....	94
3.4.1.2	Mesure de la conductivité électrique des couches minces nc-Ni/C synthétisées par les deux procédés .....	95
<b>3.5</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>100</b>
	<b>Bibliographie du <i>Chapitre 3</i> .....</b>	<b>101</b>

# Chapitre 3

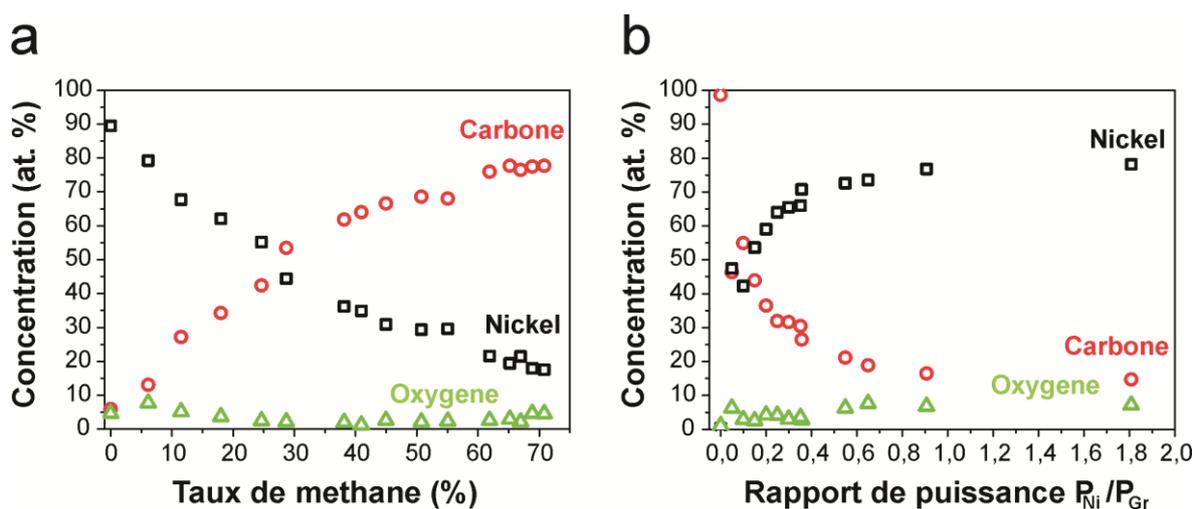
## Couches minces nc-Ni/C synthétisées par procédé hybride et par copulvérisation magnétron

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus lors de l'étude comparative de couches minces nanocomposites nickel/carbone synthétisées par deux procédés plasma différents. Le but de cette étude est d'arriver à une caractérisation morphologique et microstructurale poussée de ces matériaux en fonction de leur composition chimique, et en identifiant les différences et les similitudes observées entre les couches minces synthétisées par les deux procédés, d'observer l'impact du procédé de synthèse sur leur propriété. Cet aspect est indispensable en vue de l'évaluation des propriétés de ces couches présentées au *Chapitre 5* : l'utilisation comme catalyseurs de croissance de nanotubes de carbone, et comme matériau piezorésistif.

## 3.1 Composition chimique

### 3.1.1 Analyses XPS

La composition chimique des couches déposées dans différentes conditions par les deux procédés a été mesurée par XPS après une étape de décapage ionique de la surface optimisée de 100 secondes à une énergie de 0,5 keV (*c.f. Annexes 2 et 4*). Les évolutions de la composition chimique des couches minces nc-Ni/C synthétisées par les deux procédés plasma, en fonction des paramètres plasma variables mesurées par XPS sont présentées sur la **Figure 3.1**.



**Figure 3.1** Evolutions de la composition chimique des couches minces nc-Ni/C analysées par XPS en fonction des paramètres de dépôt pour les couches minces déposées par procédé hybride PVD/PECVD (a) et par copulvérisation (b).

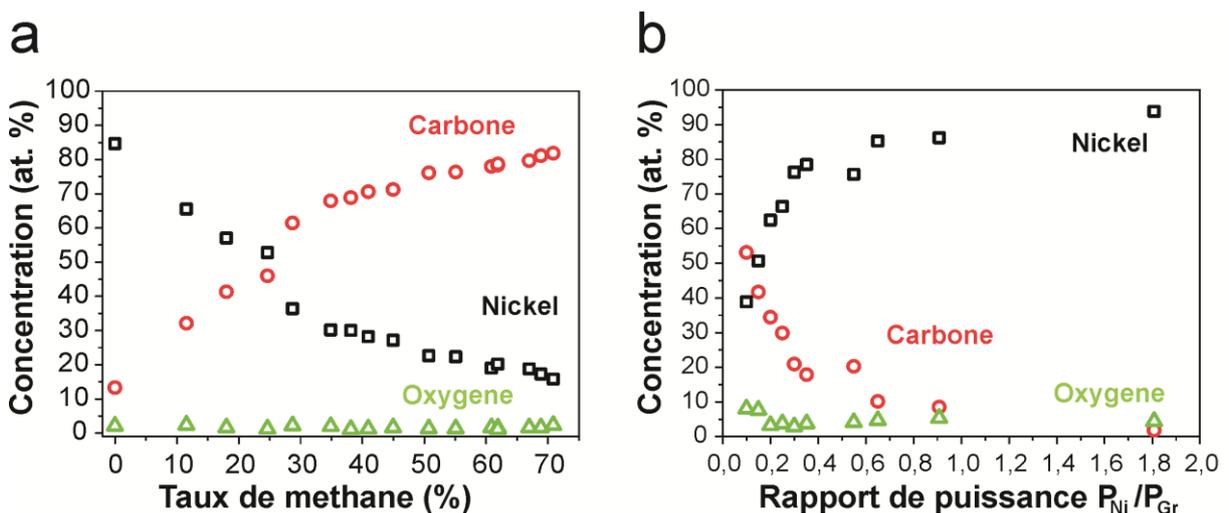
Le procédé plasma hybride (PVD/PECVD) permet la synthèse de couches minces nc-Ni/C avec un taux de nickel variant de 90 à 17 at. % en augmentant le taux de méthane de 0 à 72 % (**Fig. 3.1a**). D'un autre côté, le procédé de copulvérisation permet la synthèse de couches minces nc-Ni/C présentant un taux de nickel variant de 80 à 2 at. % en diminuant le rapport de puissances appliquées sur les cibles de nickel et de graphite ( $P_{Ni}/P_{Gr}$ ) de 1,8 à 0 (**Fig. 3.1b**). Bien qu'une étape d'érosion ionique ait été réalisée avant analyse, on remarque la présence d'un faible taux d'oxygène (~5 at. %) pour toutes les couches minces synthétisées par les deux procédés (**Fig. 3.1**). La présence d'oxygène dans les couches peut être attribuée à la pression résiduelle d'eau dans le réacteur durant la synthèse, ou à une contamination en volume lors de la remise à l'air entraînant l'incorporation d'oxygène dans la couche, ou bien à

un phénomène de re-dépôt de l'oxygène pulvérisé en surface des couches durant l'érosion ionique.

Par ailleurs dans le cas du procédé hybride, on remarque que pour les forts taux de méthane ( $\%CH_4 > 60\%$ ), le taux minimal de nickel dans les couches se stabilise autour de 20 at. % (**Fig. 3.1a**). Les essais effectués à plus fort taux de méthane (voire en méthane pur) ne permettent pas de maintenir une décharge magnétron stable au niveau de la cible de nickel qui se recouvre intégralement d'une couche de carbone amorphe hydrogénée. On bascule dans un régime de dépôt de carbone pur par PECVD. Cette limitation a par ailleurs été rapportée dans le cas d'un procédé analogue.<sup>[1]</sup>

### 3.1.2 Analyses EDX

La composition chimique en volume des couches minces nc-Ni/C a aussi été mesurée par spectroscopie de rayons X dispersés en énergie (EDX). Les évolutions de composition chimique en fonction des paramètres plasma sont présentés **Figure 3.2**.

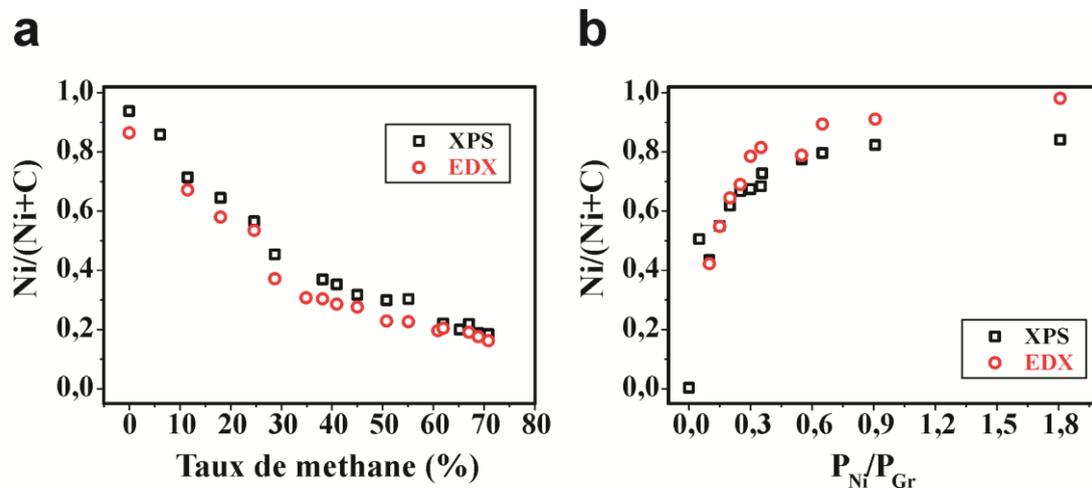


**Figure 3.2** Evolution de la composition chimique des couches nc-Ni/C mesurée par EDX des couches nc-Ni/C synthétisées par procédé hybride (a) et par co pulvérisation (b).

Pour le procédé hybride on mesure un taux de nickel compris entre 85 et 15 at. % en faisant varier le taux de méthane entre 0 et 72 % (**Fig. 3.2a**). Le taux d'oxygène mesuré est inférieur à 5 at. % pour tous les taux de méthane.

Le procédé de copulvérisation permet quant à lui la synthèse de couches contenant entre 94 et 40 at. % de nickel en faisant varier le rapport de puissances appliquées sur les cibles de nickel et de graphite ( $P_{Ni}/P_{Gr}$ ) entre 1.8 et 0,8 (**Fig. 3.2b**). Le taux d'oxygène est estimé autour de 10 at. % pour toutes les couches nc-Ni/C synthétisées par ce procédé.

Ces résultats sont en assez bon accord avec les analyses XPS. En effet, pour le procédé hybride, les analyses XPS fournissent une concentration en nickel de 45 at. % pour un taux de méthane injecté de 28 % (**Fig. 3.1a**), alors que les analyses EDX indiquent un taux de nickel de 38 at. % (**Fig. 3.2a**). Pour le procédé de copulvérisation, une concentration en nickel de 58 at.% est obtenue par l'analyse XPS d'une couche synthétisée avec un rapport de puissance  $P_{Ni}/P_{Gr}$  de 0.2 (**Fig. 3.1b**), alors que son analyse par EDX fournit une composition en nickel de 63 at. % (**Fig.3.2b**). On remarque que les différences entre les résultats XPS et EDX sont faibles pour les couches minces nc-Ni/C synthétisées par les deux procédés. Cela indique une bonne homogénéité de la composition chimique dans l'épaisseur de la couche. On remarque cependant que l'accord entre les analyses XPS et EDX est meilleur dans le cas des couches minces nc-Ni/C synthétisées par le procédé hybride que dans le cas des couches minces synthétisées par copulvérisation (**Fig. 3.3**). Le faible taux d'oxygène mesuré par EDX comparé à celui mesuré par XPS semble bien confirmer que l'oxygène se trouve en surface de l'échantillon.



**Figure 3.3.** Comparaison du rapport du taux de nickel sur le taux de carbone mesuré par XPS et par EDX pour les couches nc-Ni/C synthétisées par procédé hybride (a) et par copulvérisation (b).

Les plus grandes différences de composition chimiques mesurées par XPS et par EDX observées pour les couches synthétisées par copulvérisation (**Fig. 3.3b**) peuvent être attribuées

à une plus grande inhomogénéité de la composition chimique dans l'épaisseur de ces couches. Ces différences peuvent aussi être attribuées aux plus grandes différences de taux d'oxygène mesurés dans ce cas par les deux techniques, non pris en compte dans le rapport Ni/(Ni+C) représenté **Figure 3.3**. En effet les analyses XPS sont plus sensibles à la contamination de la surface par l'oxygène. Dans l'ensemble, les différences observées entre les deux techniques ne sont cependant pas critiques, et une bonne homogénéité de la composition chimique des couches dans leur épaisseur peut être supposée.

### 3.1.3 Analyses RBS et ERDA

Dans le but de confirmer les mesures effectuées par XPS et EDX, des analyses RBS et ERDA ont été réalisées sur 2 échantillons. Ces mesures ont aussi permis d'accéder au taux d'hydrogène présent dans les couches pour deux échantillons. Le résumé de ces analyses est présenté dans le **Tableau 3.1**.

	<b>Epaisseur (nm)</b>	$\frac{Ni}{Ni + C}$ <b>RBS</b>	$\frac{Ni}{Ni + C}$ <b>XPS</b>	$\frac{Ni}{Ni + C}$ <b>EDX</b>	<b>Hydrogène (at.%) ERDA</b>
<b>PVD/PECVD</b>	Couche 1 - de 0 à 500 nm	0,42	0,39		17
	Couche 2 - de 500 à 1250 nm	0,38		0,31	n. m.
	Couche 3 - de 1250 à 2075 nm	0,37			n. m.
<b>Copulvérisation</b>	Couche 1 - de 0 à 250 nm	0,54	0,56		7
	Couche 2 - de 250 à 500 nm	0,5		0,55	n.m.
	Couche 3 - de 500 à 800 nm	0,44			n.m.

**Tableau 3.1** Récapitulatif des mesures de compositions chimiques réalisées sur une couche mince nc-Ni/C synthétisée avec un taux de méthane de 38 % par procédé hybride, et d'un échantillon synthétisé avec un rapport de puissances sur les cibles de 0.15 par copulvérisation. Rq : La mention n.m. signifie non mesurable.

Les résultats RBS présentés dans le tableau 3.1 révèlent de légères inhomogénéités de la composition chimique des couches dans leurs épaisseurs. En effet, dans le cas de la couche déposée par procédé hybride, ces mesures révèlent un rapport Ni/(Ni+C) qui diminue de 0,42 à 0,37 lorsque l'on analyse des couches plus profondes. Dans le cas de la couche nc-Ni/C déposée par copulvérisation, ce rapport évolue de 0,54 à 0,44 lorsque l'on analyse des couches plus profondes. Dans les deux cas, il apparaît donc que la surface des couches soit

plus riche en nickel que leur volume. Ces tendances sont cohérentes avec les analyses XPS et EDX réalisées sur ces couches : les analyses XPS (de surface) révèlent un plus fort taux de nickel que les analyses EDX (de volume).

Le dosage du taux d'hydrogène présent dans les couches révèle un taux nettement supérieur dans le cas d'une couche mince nc-Ni/C synthétisée par procédé hybride (~ 17 at. %) comparé à une couche mince synthétisée par copulvérisation (~ 7 at. %). Ce fort taux d'hydrogène provient vraisemblablement de l'incorporation des radicaux  $\text{CH}_x$  formés par la décomposition du méthane durant la synthèse dans les couches nc-Ni/C. Le taux d'hydrogène non nul dans les couches minces nc-Ni/C synthétisées par copulvérisation (~ 7 at. %) peut provenir d'atomes d'hydrogène initialement présents dans l'eau constituant le gaz résiduel avant dépôt. Ce phénomène a par ailleurs été observé dans le cas de dépôt de couches minces par procédés plasma.<sup>[2-5]</sup>

### 3.1.4 Conclusion

Par les deux procédés, il est possible d'obtenir des couches sur une grande gamme de composition chimique. Les analyses mises en œuvre (XPS, EDX, et RBS) indiquent une légère inhomogénéité de la composition chimique dans l'épaisseur des couches déposées par les deux procédés. Si l'on se réfère aux mesures RBS réalisées sur les deux couches témoins (Tab. 3.1), le taux de nickel dans une couche déposée par procédé hybride diminue de 5 % lorsque l'on évolue de la surface vers l'interface couche/substrat, alors qu'il diminue de 10 % dans le cas d'une couche déposée par copulvérisation. A ce jour, nous n'avons pas identifié la raison de la raréfaction du taux de nickel dans le volume des couches. Peut-être cela est-il dû à un phénomène de diffusion du nickel du volume vers la surface des couches pendant ou après leur dépôt. Cependant, ni les analyses XPS et EDX présentées Figure 3.3, ni les observations par microscopie électronique présentées dans le paragraphe suivant ne semblent confirmer cette inhomogénéité pour l'ensemble des couches déposées par les deux procédés. Il est possible que ces observations ne soient vraies que pour les couches étudiées paragraphe 3.1.3. Des analyses de composition RBS systématiques sur l'ensemble des échantillons synthétisés par les deux procédés seraient alors nécessaires pour confirmer ces inhomogénéités. L'analyse ERDA met bien en évidence une plus forte incorporation de

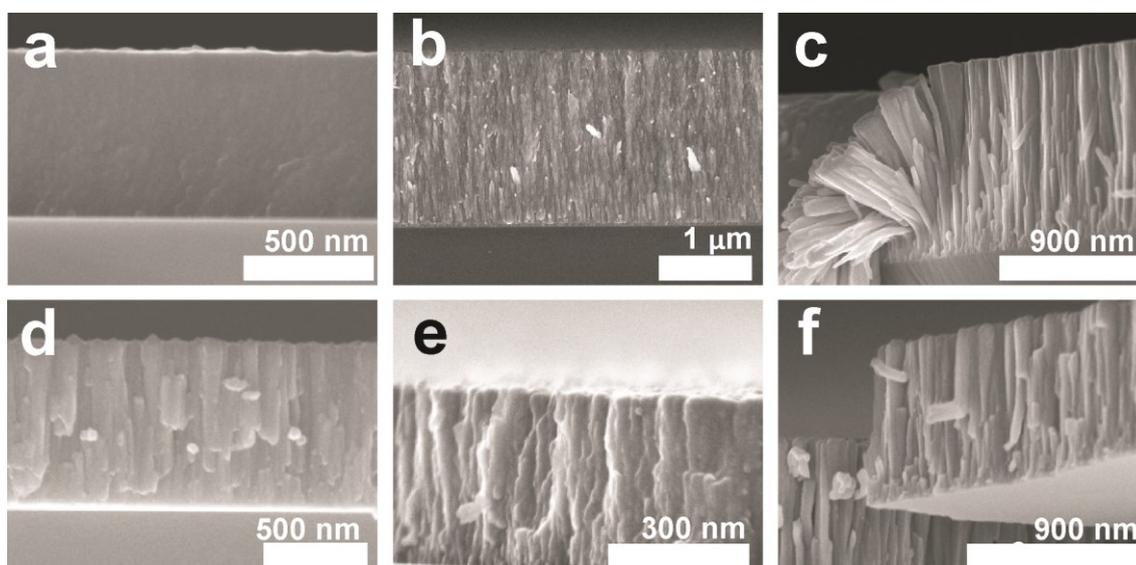
l'hydrogène dans les couches déposées par procédé hybride qui utilise le méthane comme précurseur du dépôt de carbone.

Dans la suite du manuscrit, et dans un souci de simplicité, les échantillons seront référencés par rapport à leur composition chimique déterminée par XPS après l'étape optimisée d'érosion ionique de 100 secondes à une énergie de 0.5 keV (*c.f.* Annexe 2), ces analyses ayant été réalisées sur l'ensemble des échantillons synthétisés durant cette thèse.

## 3.2 Morphologie des couches

### 3.2.1 Microscopie électronique à balayage

La morphologie des couches déposées par les deux procédés a été observée pour différentes compositions chimiques par microscopie électronique à balayage (MEB) (**Fig. 3.4**).



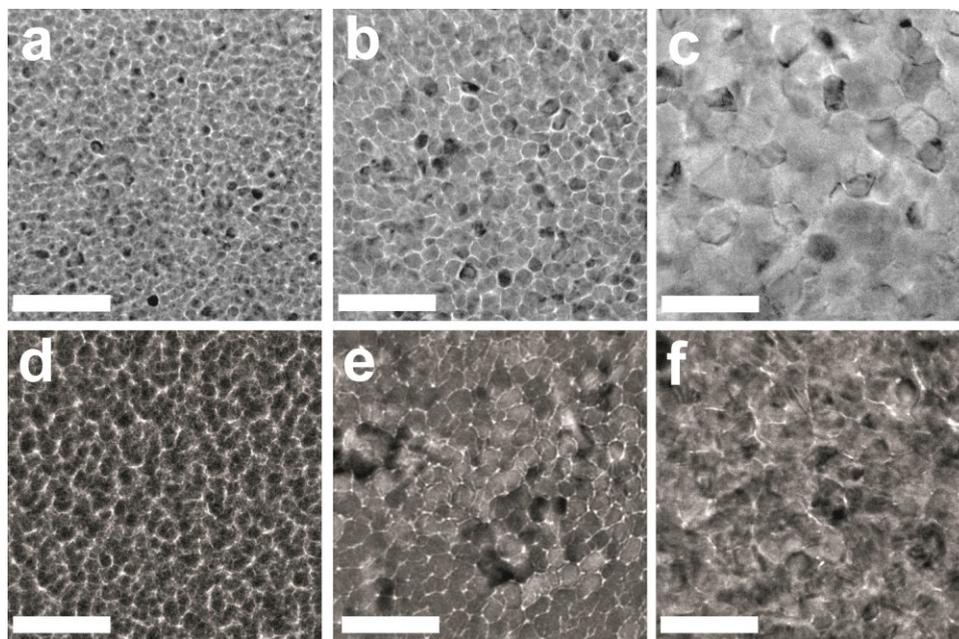
**Figure 3.4** Coupes transverses observées par MEB de couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride (a-c) et par copulvérisation (d-f) contenant 45 (a,d), 55 (b,e), et 68 (c,f) at. % de nickel.

Les couches minces nc-Ni/C contenant 45 at. % de nickel présentent des morphologies légèrement différentes en fonction de la technique de synthèse considérée (**Figs. 3.4a,d**). Dans le cas de couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride, la morphologie est plutôt compacte, et une observation fine de la morphologie par microscopie électronique à balayage

est difficile (**Fig. 3.4a**). Dans le cas de couches minces nc-Ni/C déposées par copulvérisation magnétron, on observe des structures verticales assimilables à des colonnes (**Fig 3.4d**). Ces structures peuvent toutefois être attribuées à des artefacts liés au clivage des couches minces pour leur observation. Pour des couches minces nc-Ni/C contenant 55 at.% de nickel, on distingue des nanoparticules allongées pour les deux procédés de synthèse (**Figs. 3.4b,e**). Enfin dans le cas des couches minces nc-Ni/C contenant 68 at. % de nickel, des nanoparticules verticalement alignées avec le substrat sont observées pour les deux procédés de synthèse (**Fig. 3.4c,f**). On remarque que ces nanoparticules se désolidarisent aisément de l'ensemble de la couche.

### 3.2.2 Microscopie électronique en transmission

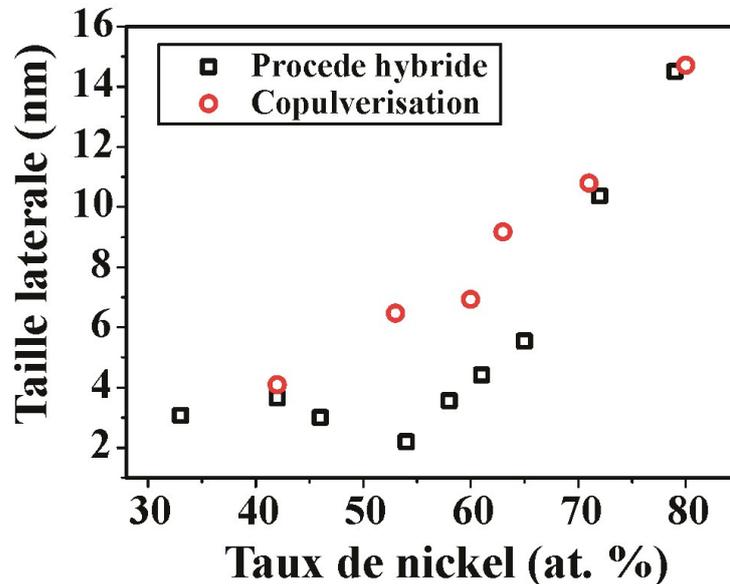
La morphologie des couches nc-Ni/C a aussi été observée par microscopie électronique en transmission (MET) (**Figure 3.5**).



**Figure 3.5** Observations de la surface par MET de couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride (a-c) et par copulvérisation (d-f) contenant 60 (a,d), 71 (b,e), et 80 (c,f) at. % de nickel. La barre blanche correspond à 50 nm.

Nous pouvons confirmer la présence de nanoparticules de nickel (taches sombres sur les micrographies) séparées par une fine peau de carbone (zones plus claires sur les micrographes). Ces nanoparticules sont observables pour des taux de nickel inférieurs à 71 at.

% (Figs. 3.5a,b,d,e). Pour des taux de nickel supérieurs, on observe des grains de nickel accolés les uns aux autres (Figs. 3.5c,f). De plus nous remarquons que la taille latérale des nanoparticules de nickel augmente lorsque l'on augmente le taux de nickel dans les couches nc-Ni/C (Fig. 3.5). Un traitement de ces micrographies par un logiciel basé sur les différences de contraste permet d'estimer la taille latérale moyenne des nanoparticules de nickel (Fig. 3.6).

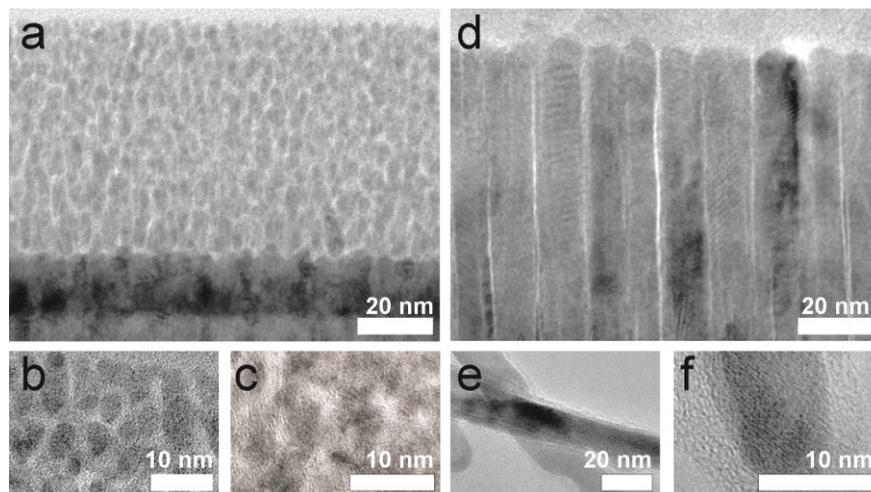


**Figure 3.6** Evolution de la taille latérale des nanoparticules de nickel mesurée à partir des clichés MET en fonction de la concentration atomique de nickel mesurée par XPS dans les couches minces nc-Ni/C déposées par les deux procédés.

On remarque que les évolutions en fonction du taux de nickel dans les couches minces nc-Ni/C sont similaires (Fig. 3.6). Une augmentation du taux de nickel dans les couches minces nc-Ni/C synthétisées par les deux procédés conduit à une augmentation de la dimension latérale des nanoparticules de nickel. Cette observation est en bon accord avec les précédentes études réalisées sur ce système,<sup>[6]</sup> ainsi que sur les différentes études menées sur d'autres systèmes nc-Me/C.<sup>[7-10]</sup> Pour des taux de nickel médians (55 at. % < % Ni < 70 at. %) on remarque néanmoins que les nanoparticules contenues dans les couches minces nc-Ni/C déposées par copulvérisation sont légèrement plus grosses que celles contenues dans les couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride (Figs. 3.5a-d et Fig. 3.6). Ces différences de taille de nanoparticules peuvent certainement être attribuées à des différences de modes de croissance des couches synthétisées par les deux procédés. Nous verrons par la

suite si cette légère différence de taille de nanoparticules influe sur les propriétés physiques des couches.

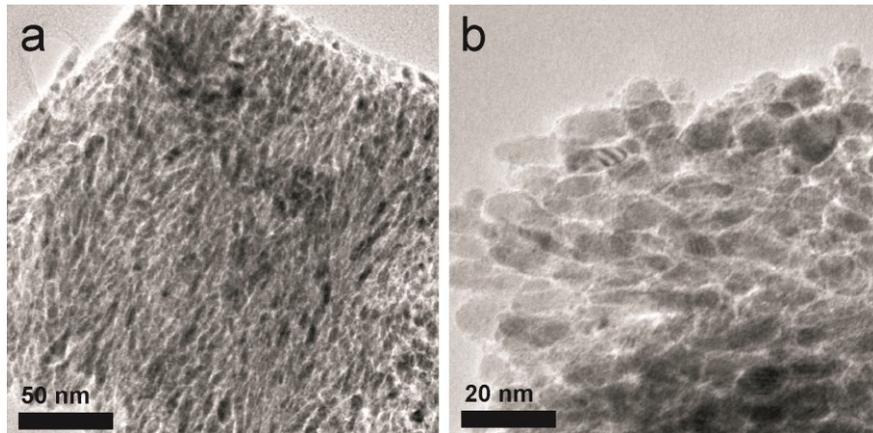
Une observation par MET de coupes transverses est préférable pour le discernement complet de la morphologie et de la microstructure de ces couches. Les observations réalisées en coupe transverse par MET sur des couches minces de deux compositions chimiques différentes déposées par procédé hybride sont présentées sur la **Figure 3.7**.



**Figure 3.7** Coupes transverses de couches minces nc-Ni/C contenant  $\sim 45$  (a-c) et  $\sim 68$  (d-f) at. % de nickel observées par MET.

Les évolutions de morphologie observées par MEB se retrouvent bien par MET. Une couche mince contenant 45 at. % de nickel présente une morphologie consistant en des nanoparticules métalliques sphériques de  $\sim 3$  nm de diamètre enrobées dans une matrice de carbone amorphe (**Figs. 3.7a-c**). Par ailleurs, la distance séparant les nanoparticules est estimée autour de 1 ou 2 nm (**Fig. 3.7c**). La couche mince présentant un taux de nickel de 68 at. % présente quant à elle une morphologie originale constituée de nanofils de nickel perpendiculairement alignés au substrat, et séparés les uns des autres par une matrice de carbone amorphe (**Fig. 3.7d**). Cette peau de carbone semble ici être plus fine ( $< 1$  nm).

L'observation d'une couche mince déposée par le procédé hybride et présentant un taux de nickel intermédiaire est présentée sur la **Figure 3. 8**.



**Figure 3.8** Observation par MET d'une couche mince nc-Ni/C déposée par procédé hybride contenant ~ 55 at. % de nickel.

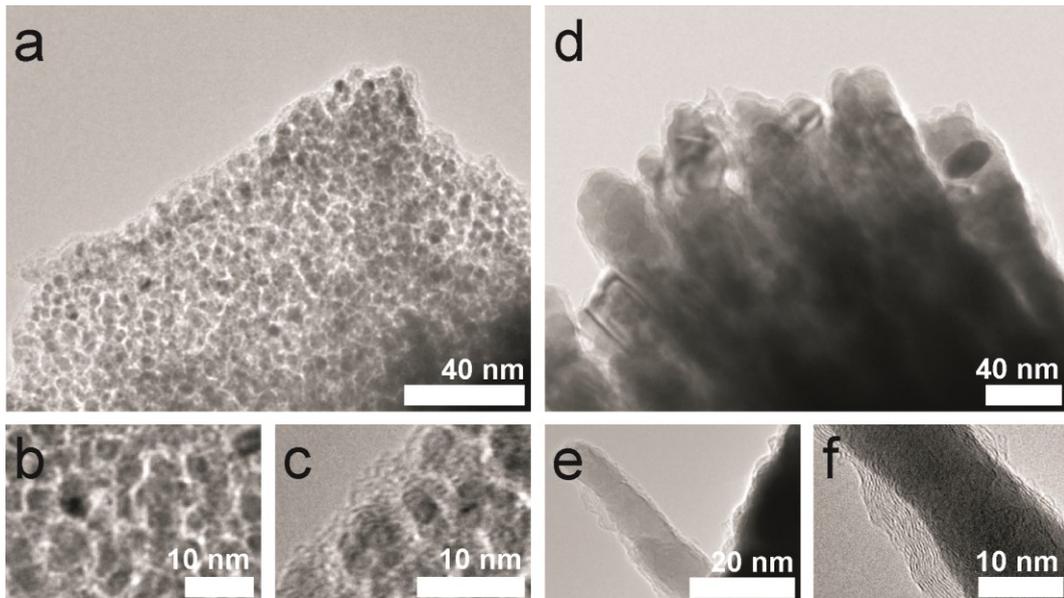
Une couche mince nc-Ni/C contenant 55 at. % de nickel déposée par procédé hybride contient donc des nanoparticules allongées dont la dimension latérale est inférieure à la dimension verticale (*i.e.*, rapport d'aspect  $> 1$ ) (**Fig. 3.8**). Cette morphologie est cohérente avec celle observée par MEB (**Fig. 3.4b**), ainsi qu'avec notre connaissance de ce système.<sup>[6]</sup>

Toutes ces observations sont cohérentes avec celles effectuées lors de la thèse d'A. A. El Mel sur un réacteur ayant une géométrie d'antenne différente : les couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride présentent une morphologie qui dépend de leur composition chimique. On retrouve les évolutions classiques décrites au *Chapitre 1 - §1.2.2* :

- Une couche mince contenant une faible proportion de nickel (*i.e.*, %Ni  $< 50$  at. %) contient des petites nanoparticules sphériques d'environ 3 nm de diamètre (**Figs. 3.7a-c**).
- Une couche mince contenant une proportion de nickel moyenne (*i.e.*, 50 at. %  $<$  %Ni  $< 70$  at. %) est composée de nanoparticules allongées, avec une dimension latérale inférieure à la dimension verticale (**Fig. 3.8**).
- une couche mince contenant un fort taux de nickel (*i.e.*,  $>70$  at. %) présente des nanoparticules très allongées dans le sens du dépôt (*i.e.*, verticalement au substrat) (**Figs. 3.4c et 3.7d-f**).

Il est par ailleurs intéressant de remarquer que le carbone amorphe entourant les nanoparticules ne présente aucun ordre cristallin. En effet, aucun plan n'est observable sur les clichés à forts grossissements (**Figs. 3.7c,f et 3.8b**), indiquant une structure amorphe.

Des observations analogues ont été réalisées sur des couches minces nc-Ni/C déposées par copulvérisation. Les clichés MET obtenus sont présentés **Figure 3.9**.



**Figure 3.9** Coupes transverses de couches minces nc-Ni/C déposées par copulvérisation magnétron contenant  $\sim 42$  (a-c) et  $\sim 70$  (d-f) at. % de nickel observées par MET.

D'après ces observations, on observe bien une évolution de morphologie analogue à celle observée dans le cas de couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride. En effet, des nanoparticules sphériques sont observées dans le cas de couches minces nc-Ni/C contenant 42 at. % de nickel (**Fig. 3.9a-c**), alors que des nanoparticules allongées sont observées pour des couches minces nc-Ni/C contenant 70 at. % de nickel (**Fig. 3.9d-f**).

Une différence frappante apparaît cependant ici : alors qu'aucun ordre cristallin de la matrice de carbone amorphe n'était observé pour des couches minces déposées par procédé hybride (**Figs. 3.7 et 3.8**), on remarque ici sur les clichés à fort grossissement, des plans parallèles entourant les nanoparticules métalliques (**Fig. 3.9c,e,f**). La mesure de la distance entre ces plans rapporte une valeur de  $3.3 \text{ \AA}$ , témoignant de la présence de plans graphéniques entourant les nanoparticules de nickel dans les couches minces nc-Ni/C déposées par copulvérisation. Nous vérifierons si la présence de telles structures peut modifier les propriétés physiques des couches nc-Ni/C lors de l'étude des propriétés électriques de ces couches présentée plus loin dans ce chapitre. Enfin, il est intéressant de remarquer qu'une même composition chimique conduit globalement au même type de morphologie pour les deux procédés de synthèse considérés ici. Ces observations tendent à confirmer que la

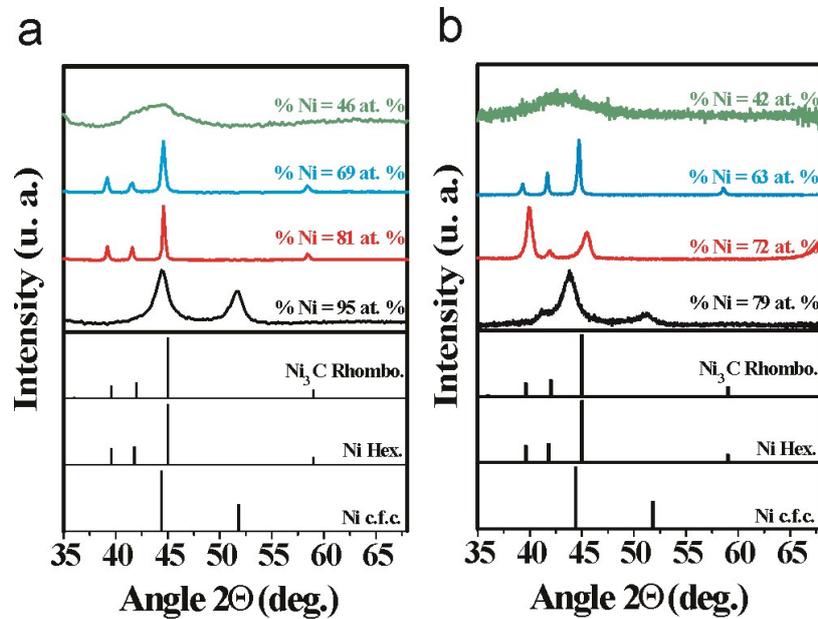
composition chimique (*i.e.*, les flux respectifs d'atomes arrivant à la surface du substrat) est déterminante dans l'obtention de la morphologie finale.

### 3.3 Microstructure des couches

Nous avons présenté dans la partie précédente les similitudes et les différences de morphologies observées entre les couches minces nc-Ni/C déposées par deux procédés plasma différents. Nous avons pu voir que, malgré les différences de conditions de synthèse des deux procédés, des morphologies analogues étaient observées. Nous allons dans cette partie nous intéresser à la microstructure des couches minces nc-Ni/C, et plus particulièrement à l'impact qu'a le procédé de synthèse sur celle-ci. Nous avons déjà vu qu'un ordre cristallin du carbone amorphe était obtenu dans le cas des couches minces nc-Ni/C déposées par copulvérisation, alors que ce n'était pas le cas dans le cas des couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride (**Figs. 3.7 - 9**). Les couches minces nc-Ni/C étant composées de deux phases distinctes, et chacune d'entre elles jouant un rôle dans les propriétés physiques des couches minces, nous allons d'abord présenter l'étude de la microstructure des nanoparticules métalliques par diffraction des rayons-X, puis celle de la microstructure de la matrice de carbone amorphe par XPS et par analyse Raman multi longueurs d'ondes.

### 3.3.1 Microstructure des nanoparticules de nickel par DRX

La **figure 3.10** présente les diffractogrammes obtenus pour des couches minces nc-Ni/C présentant différents taux de nickel synthétisés par les deux procédés.



**Figure 3.10** Diffractogrammes obtenus pour des couches nc-Ni/C synthétisées par procédé hybride (a) et par copolvérisation magnétron (b) pour différentes compositions chimiques.

Pour des forts taux de nickel, une phase cristalline de nickel à maille cubique faces centrées est observée. Les pics situés à 42.4 et 51.8 ° témoignent de cette phase (**Figs. 3.10a,b**). Si l'on diminue le taux de nickel dans les couches on observe l'apparition de nouveaux pics, situés autour de 39.6, 45, et 59 ° (**Figs. 3.10a,b**). La position de ces pics correspond à celle d'une phase de carbure de nickel  $\text{Ni}_3\text{C}$  dans une structure rhomboédrique ou hexagonale. Enfin, si on continue de diminuer le taux de nickel dans les couches, on observe l'élargissement d'un pic situé aux alentours de 45 ° correspondant à la diminution en taille des cristallites remplissant les critères de Bragg.

L'information majeure que l'on peut tirer de ces analyses est que la phase cristalline présente au sein des couches minces nc-Ni/C, dépend de la composition chimique des couches, et que la maille cubique à faces centrées initialement constituant les nanoparticules pour des forts taux de nickel est perturbée par l'incorporation de carbone. Le changement du diagramme de diffraction observé quand on diminue la concentration de carbone dans les couches est attribué à la formation de grains de carbure métallique. Par ailleurs, nous

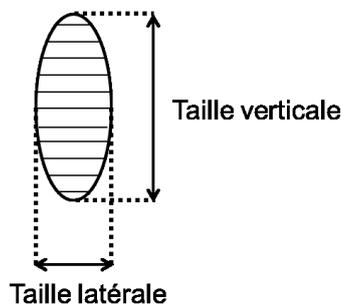
remarquons que l'évolution de la phase cristalline en fonction de la composition chimique des couches dépend du procédé de synthèse considéré. Pour les couches synthétisées par le procédé hybride, une phase différente de la phase cubique à faces centrées n'est observée que pour des taux de nickel supérieurs à 81 at. %, alors que cette même phase n'est observée que pour des taux de nickel supérieurs à 72 at. % dans le cas du procédé de copulvérisation. Ces différences traduisent ici aussi des différences de mode de croissance durant le dépôt selon le procédé considéré. L'incorporation d'une faible quantité de carbone dans les couches nc-Ni/C déposées par le procédé hybride suffit à induire une perturbation de la phase de nickel cubique à faces centrées, alors qu'une plus forte proportion est nécessaire dans le cas des couches minces nc-Ni/C déposées par copulvérisation.

A partir de ces diffractogrammes, et en appliquant la formule de Debye-Scherrer (**Equ. 3.1**), il est possible d'accéder à la taille des domaines cristallins répondant aux critères de Bragg.

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \times \cos\theta} \quad \text{Équation 3.1}$$

où  $t$  est la dimension des cristallites,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons-X incidents,  $\varepsilon$  la largeur à mi-hauteur du pic considéré, et  $\Theta$  l'angle du pic considéré.

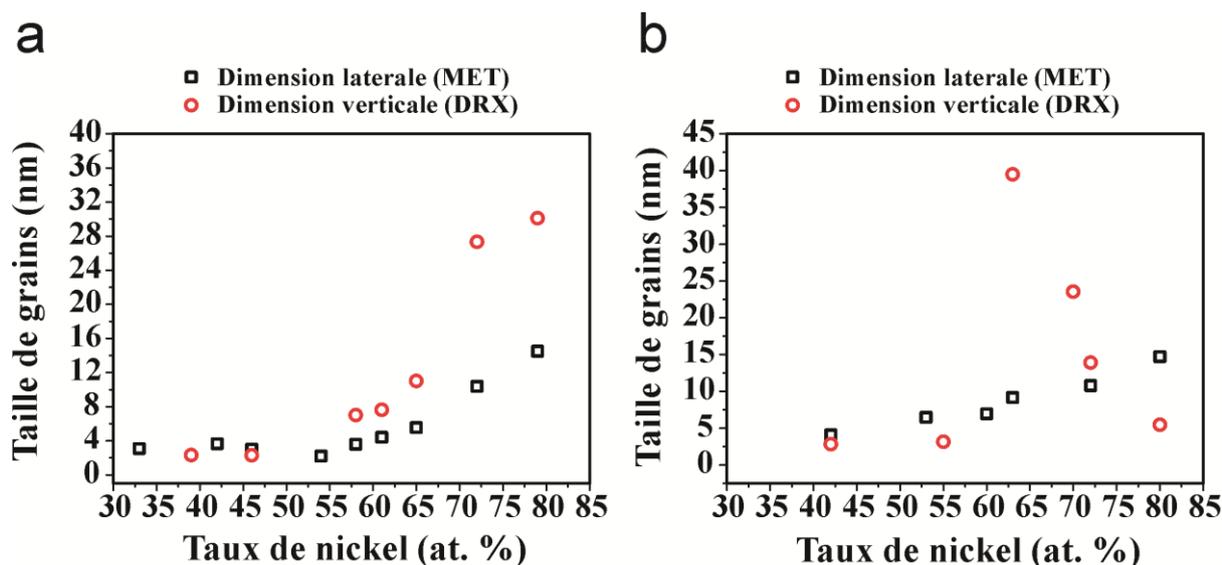
La dimension calculée à l'aide de cette équation (**Équ. 3.1**) correspond en fait à la longueur verticale sur laquelle les plans cristallins parallèles à la surface analysée sont ordonnés (**Fig. 3.11**). La taille latérale des nanoparticules peut être observée et mesurée par microscopie électronique en transmission.



**Fig. 3.11** Représentation d'une cristallite

**La figure 3.11** représente une cristallite composant les nanoparticules. En appliquant la formule de Debye-Scherrer aux pics les plus intenses des diffractogrammes, nous pouvons

donc compléter les mesures de dimensions latérales effectuées par microscopie électronique en transmission (**Fig. 3.12**). Il est ainsi possible d'évaluer la forme des cristallites.



**Figure 3.12** Evolutions des dimensions latérales et verticales des cristallites contenues dans les couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride (a) et par copulvérisation (b) en fonction de leur composition en nickel.

Dans le cas du procédé hybride (**Fig. 3.12a**), pour des faibles taux de nickel (% Ni < 57 at. %) les dimensions latérales et verticales sont similaires, indépendantes de la composition chimique, et estimées autour de 3 nm. Dans ce cas, les nanoparticules sont supposées monocristallines et sont sphériques. Pour des taux de nickel supérieurs à 57 at. %, les dimensions latérales et verticales augmentent indépendamment l'une de l'autre, conduisant à des structures dont la dimension verticale est supérieure à la dimension latérale. La dimension latérale évolue de 3 à 15 nm lorsque l'on augmente le taux de nickel de 57 à 80 at. %, alors que la dimension verticale augmente de 3 à 30 nm. On obtient pour un taux de nickel de 80 at. % des structures de 30 nm de haut et de 15 nm de large, soit un rapport d'aspect de 2. Cela signifie que les structures colonnaires observées par MET pour cette gamme de composition chimique sont composées de cristallites verticalement allongées, empilées les unes au-dessus des autres.

Un comportement similaire est observé pour les couches déposées par copulvérisation magnétron (**Fig. 3.12b**) : des nanoparticules sphériques à très faibles taux de nickel, et des cristallites verticalement allongées pour des taux de nickel intermédiaires (63 at. % < % Ni < 71 at. %). Néanmoins, à fort taux de nickel (% Ni > 72 at. %), on observe

dans ce cas une diminution de la dimension verticale avec le taux de nickel accompagnée d'une augmentation de la dimension latérale. Cette dernière observation indique donc que les nanoparticules présentes dans les couches nc-Ni/C sont composées de cristallites latéralement étirées empilées les unes au-dessus des autres. Ce comportement n'a pas été observé pour les couches déposées par procédé hybride.

### 3.3.2 Microstructure de la matrice de carbone

Pour accéder à l'organisation microstructurale de la matrice de carbone amorphe, nous avons utilisé deux techniques présentes au sein du laboratoire : la spectroscopie de photo-électrons X et la spectroscopie Raman. Nous allons donc dans cette partie présenter les résultats obtenus par ces deux techniques d'analyse.

#### 3.3.2.1 Analyses XPS

##### *i) Méthode de décomposition du pic C 1s*

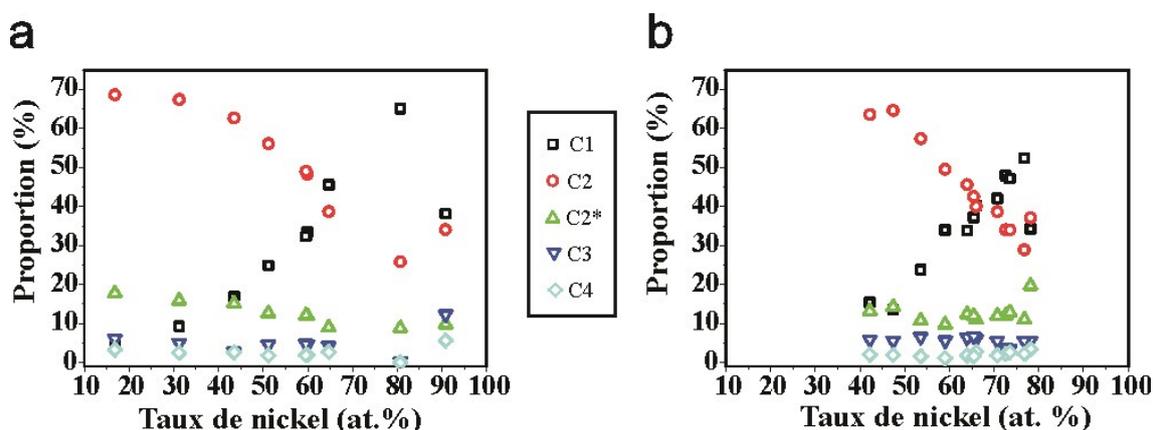
La méthode de décomposition des spectres XPS utilisée au cours de cette étude est présentée et discutée en annexe de ce document (*c.f. Annexe 3*). Dans le cas des matériaux nc-Me/C, l'étude de la matrice de carbone amorphe présente au sein des couches se fait par l'intermédiaire de la décomposition en plusieurs composantes du niveau de cœur C 1s proche d'une énergie de liaison de 284,5 eV.<sup>[6,11-16]</sup> Ce pic a été largement étudié pour beaucoup de systèmes carbonés (*e.g.*, carbone amorphe, NTC's, graphite, diamant, polymères, etc...), et plusieurs composantes ont été identifiées. Ces composantes sont rappelées ci-dessous :

- La composante C1, correspondant aux atomes de carbone liés aux atomes métalliques dans un carbure métallique est située vers 283,3 eV.
- La composante C2, correspondant aux atomes de carbone liés à d'autres atomes de carbone en hybridation  $sp^2$ , est située vers 284,6 eV.
- La composante C2\*, correspondant aux atomes de carbone liés à d'autres atomes de carbone en hybridation  $sp^3$ , est située vers 285,3 eV
- La composante C3, correspondant aux atomes de carbone liés à un atome d'oxygène dans une liaison de type C-O, est située vers 286,5 eV.

- La composante C4, correspondant aux atomes de carbone liés à des atomes d'oxygène dans une liaison de type C=O et aux groupements carboxyles, est située vers 288 eV.

*ii) Effet du procédé de synthèse sur la microstructure de la matrice de carbone amorphe étudié par XPS*

Les évolutions des proportions des composantes C1, C2, C2\*, C3 et C4 en fonction de la composition en nickel des couches minces nc-Ni/C synthétisées par les deux procédés sont présentées **Figure 3.13**.



**Figure 3.13** Evolution de la décomposition du pic C 1s en fonction de la composition chimique des couches minces nc-Ni/C synthétisées par procédé hybride (a) et par copulvérisation (b).

Dans le cas du procédé hybride (**Fig. 3.13a**), la proportion de la composante C1 dans le pic C 1s augmente de 4 à 65 % pour un taux de nickel variant de 17 à 80 at. %, tandis que celle de la composante C2 diminue de 69 à 25 % pour une même variation de composition. Toujours pour une variation du taux de nickel entre 17 et 80 at. %, la proportion de la composante C2\* décroît légèrement de 18 à 9 %, et les composantes C3 et C4 ont une proportion à peu près constante avec la composition chimique autour de 5 %. Une augmentation du taux de nickel de 80 à 91 at. % conduit à une diminution de la proportion de la composante C1 (de 65 à 38 %), accompagnée d'une augmentation de la proportion de la composante C2 (de 25 à 34 %). Les proportions des composantes C2\*, C3, et C4 sont évaluées autour de 10 % pour un taux de nickel de 91 at. %.

Dans le cas du procédé de copulvérisation et dans la gamme de composition chimique considérée (42 at. % < % Ni < 78 at. %) (**Fig. 3.13b**), les évolutions observées sont très similaires au cas du procédé hybride. La proportion de la composante C1 augmente de 15 à 52 %, la composante C2 diminue de 63 à 28 %, la composante C2\* diminue légèrement de 13 à 11 %, et les composantes C3 et C4 sont observées constantes autour de 5 % pour une variation de la composition en nickel entre 42 et 76 at. %. Une augmentation du taux de nickel dans les couches de 76 à 78 at. %, conduit ici à une diminution de la proportion de la composante C1 (de 52 à 34 %), une augmentation des proportions des composantes C2 (de 29 à 37 %) et C2\* (de 11 à 20 %). Les proportions des composantes C3 et C4 restent autour de 5 %.

Les évolutions des différentes composantes décrivant le pic C 1s en fonction de la composition chimique des couches minces nc-Ni/C synthétisées par les deux procédés plasma sont donc cohérentes avec la compréhension globale que nous avons de l'évolution de la morphologie et de la microstructure de ces couches avec la composition chimique :

⇒ **Une augmentation du taux de nickel entraîne une augmentation de la composante C1 accompagnée de la diminution des composantes C2 et C2\*.**

Ces évolutions traduisent le fait que plus la couche mince nc-Ni/C contient de nickel, et plus la proportion d'atomes de carbone liés à du nickel augmente. Pour ces gammes de compositions, une phase cristalline de carbure de nickel était observée par DRX (**Fig. 3.10**).

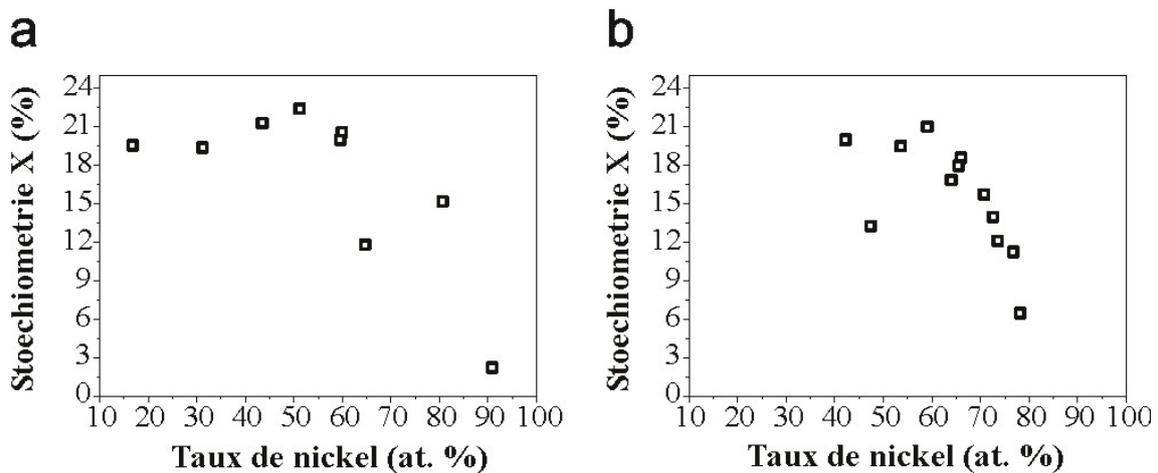
⇒ **Une augmentation du taux de nickel de 80 à 82 at. % dans le cas du procédé hybride, et de 76 à 78 at. % dans le cas de la copulvérisation, conduit à une diminution de la composante C1 accompagnée d'une augmentation des composantes C2 et C2\*.**

Ces évolutions traduisent la disparition de la phase de carbure précédemment observée pour ces gammes de composition chimique par DRX (**Fig. 3.10**).

A partir de ces observations, on peut donc dans un premier temps confirmer la présence d'une phase de carbure dans les couches minces nc-Ni/C synthétisées par les deux procédés. La présence en proportion non négligeable de la composante C1 en est la preuve. La stœchiométrie de cette phase peut d'ailleurs être calculée à partir des mesures XPS. En effet, en définissant la phase de carbure comme étant de type NiC<sub>X</sub>, X peut s'écrire comme suit (Equ. 3.2):

$$X = C1 \times \frac{\tau_C}{\tau_{Ni}} \quad \text{Equation 3.2}$$

où C1 est la proportion de la composante C1 dans la description du pic C 1s,  $\tau_C$  et  $\tau_{Ni}$  les taux de carbone et de nickel mesurés par XPS.



**Figure 3.14** Evolution de la stœchiométrie X de la phase NiC<sub>X</sub> contenue dans les couches minces nc-Ni/C synthétisées par procédé hybride (a) et par copulvérisation magnétron (b) en fonction de leur composition en nickel.

Les évolutions de la stœchiométrie de la phase NiC<sub>X</sub> contenue dans les couches minces nc-Ni/C synthétisées par les deux procédés de synthèse sont très similaires (Fig. 3.14). Pour des taux de nickel inférieurs à 60 at. %, on observe une phase légèrement sous-stœchiométrique ( $X = 0.22$ ) comparé à la phase de carbure Ni<sub>3</sub>C ( $X = 0,25$ ). Une augmentation du taux de nickel jusqu'à 90 at. % conduit à une diminution du paramètre  $x$  et donc à une augmentation de la sous-stœchiométrie de la phase de carbure ( $X = 0,02$ ). Les tendances observées pour les deux procédés sont superposables, indiquant une très grande similitude des comportements de la phase de carbure avec la composition chimique.

### 3.3.2.2 Spectroscopie Raman multi longueur d'onde.

Une étude par spectroscopie Raman multi-longueur d'onde a été réalisée sur des couches minces nc-Ni/C présentant différentes compositions chimiques synthétisées par les deux procédés. Cette technique d'analyse permet d'accéder à la nature de la matrice de carbone amorphe composant les couches minces nc-Me/C.<sup>[17-21]</sup> Au travers des différentes études réalisées ces trente dernières années, certaines règles permettant de caractériser finement le carbone amorphe ont pu être identifiées, et sont rappelées dans le début de ce paragraphe.

Dans le cas des carbones amorphes, deux bandes principales liées aux vibrations des atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , et utiles à la caractérisation de ces matériaux sont obtenues :<sup>[17]</sup>

- La **bande G** située aux alentours de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , correspond à tous les modes de vibration des atomes de carbone en hybridation  $sp^2$  (e.g., élongation, cisaillement, etc...).
- La **bande D** située aux alentours de  $1380\text{ cm}^{-1}$ ; est attribuée aux modes respiratoires des cycles aromatiques constitués des atomes de carbone en hybridation  $sp^2$ .

La position, la largeur à mi-hauteur, et les intensités relatives de ces deux bandes traduisent l'ordre du matériau. Ainsi, dans l'hypothèse d'une approche moléculaire, on admet les tendances suivantes :<sup>[17-24]</sup>

- **La position de la bande G** (Pos (G)) et sa **dispersion avec la longueur d'onde** incidente (Disp (G)) dépendent de l'**ordre topologique** qui règne dans le matériau. Typiquement, une forte valeur de Disp (G) indique la présence de structures oléfiniques (*i.e.*, chaînes), alors que son absence indique un ordre de type graphitique.
- **La position de la bande D** (Pos (D)) est liée à la taille des agrégats de cycles aromatiques présents dans le carbone amorphe. Une longueur d'onde incidente donnée permet de sonder plus spécifiquement des cycles aromatiques d'une taille particulière. Pour une longueur d'onde donnée, une valeur de Pos (D) élevée traduit la présence de petits agrégats de cycles aromatiques. De plus une dispersion

élevée de la position de la bande D correspond à une distribution en taille des agrégats uniforme.

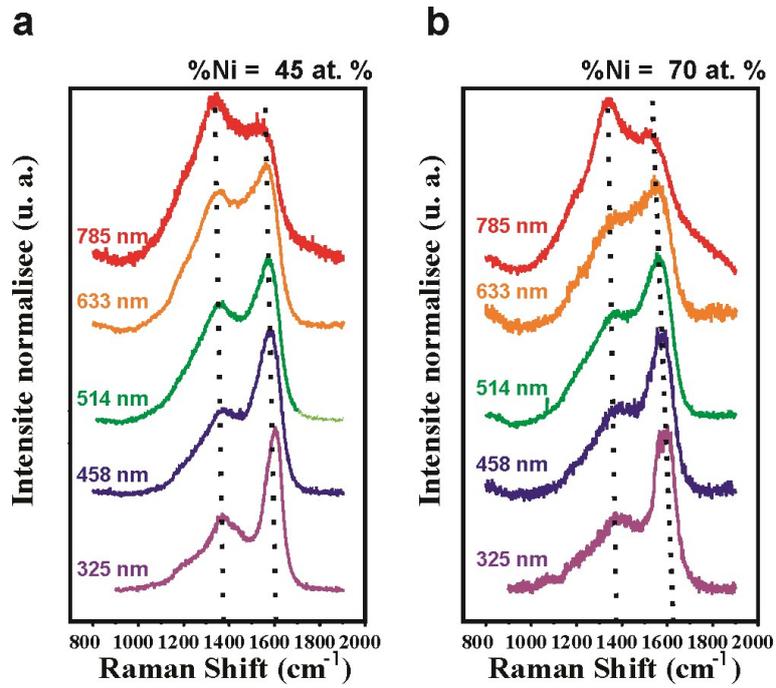
- **La largeur à mi-hauteur de la bande G ( $\delta(G)$ )** pour une longueur d'onde donnée, donne des informations quant à l'ordre graphitique dans le plan des cycles aromatiques. Plus la  $\delta(G)$  est petite, et meilleur est l'ordre dans le plan au sein du matériau. Par exemple, un graphite de type HOPG analysé avec une longueur d'onde incidente de 325 nm a une  $\delta(G)$  de  $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ .
- **L'intensité relative des bandes D et G ( $I_D/I_G$ )** traduit la proportion de cycles aromatiques présents dans le matériau. L'analyse de ce rapport  $I_D/I_G$  obtenu à différentes longueurs d'ondes incidentes sur un même matériau, nous renseigne sur la proportion des cycles aromatiques de différentes tailles présents au sein du matériau. Nous verrons plus loin que certains auteurs mettent en relation cette grandeur avec la longueur de cohérence  $L_a$  des agrégats de cycles aromatiques.

L'utilisation de plusieurs longueurs d'ondes est donc nécessaire pour une caractérisation fine des différentes structures composant le matériau. Les longueurs d'onde choisies pour cette étude sont 325, 458, 514, 633, et 758 nm. Les échantillons sélectionnés sont présentés dans le **Tableau 3.2**.

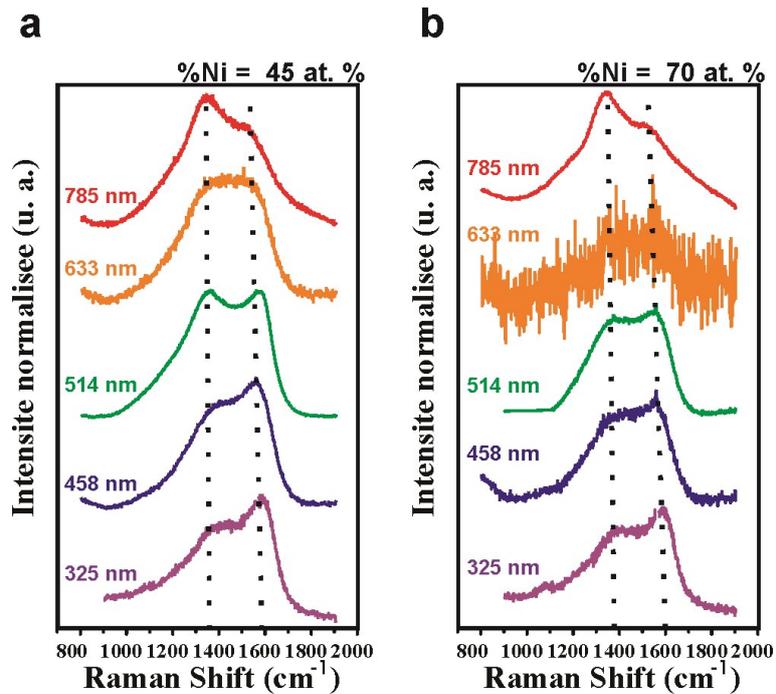
	<b>% Ni (at. %)</b>
<b>Procédé hybride</b>	45
	70
<b>Procédé de copulvérisation</b>	45
	70

**Tableau 3.2** Echantillons sélectionnés pour l'étude Raman multi-longueurs d'onde.

Les spectres Raman obtenus pour les deux échantillons synthétisés par procédé hybride et par copulvérisation magnétron sont présentés **Figures 3.15 et 3.16** respectivement.



**Figure 3.15** Spectres Raman obtenus sur des couches minces nc-Ni/C synthétisées par procédé hybride, et contenant 45 (a) et 70 at. % (b) de nickel.



**Figure 3.16** Spectres Raman obtenus sur des couches minces nc-Ni/C synthétisées par copolymérisation magnétron et contenant 45 (a) et 70 at. % (b) de nickel.

On observe des différences dans la forme, l'intensité et la position des bandes D et G selon la composition, le type de procédé de synthèse utilisé, et l'énergie d'excitation employée. Ces premières observations laissent paraître des différences d'organisation des atomes de carbone composant la phase de carbone amorphe.

Pour la détermination des quatre paramètres caractéristiques, Pos(G), Pos(D),  $\delta$ (G), et  $I_D/I_G$  la bande D est décrite à l'aide d'une distribution Lorentzienne, alors que la bande G est décrite à l'aide d'une fonction de type Breit-Wigner-Fano (BWF), dont l'équation est rappelée ci-dessous (**Equ. 3.3**):<sup>[20]</sup>

$$I = \frac{I_0(1 + \frac{2(k-k_0)}{q\delta})^2}{(1 + 2(k-k_0)/q\delta)^2} \quad \text{Equation 3.3}$$

où I est l'intensité,  $I_0$  l'intensité maximale de la bande G,  $k_0$  la position pour laquelle l'intensité maximale de la bande G est atteinte,  $\delta$  la largeur à mi-hauteur de la bande G, et q un facteur asymétrique qui permet d'induire une asymétrie dans la bande G. Si q tend vers l'infini, on retrouve une distribution Lorentzienne.

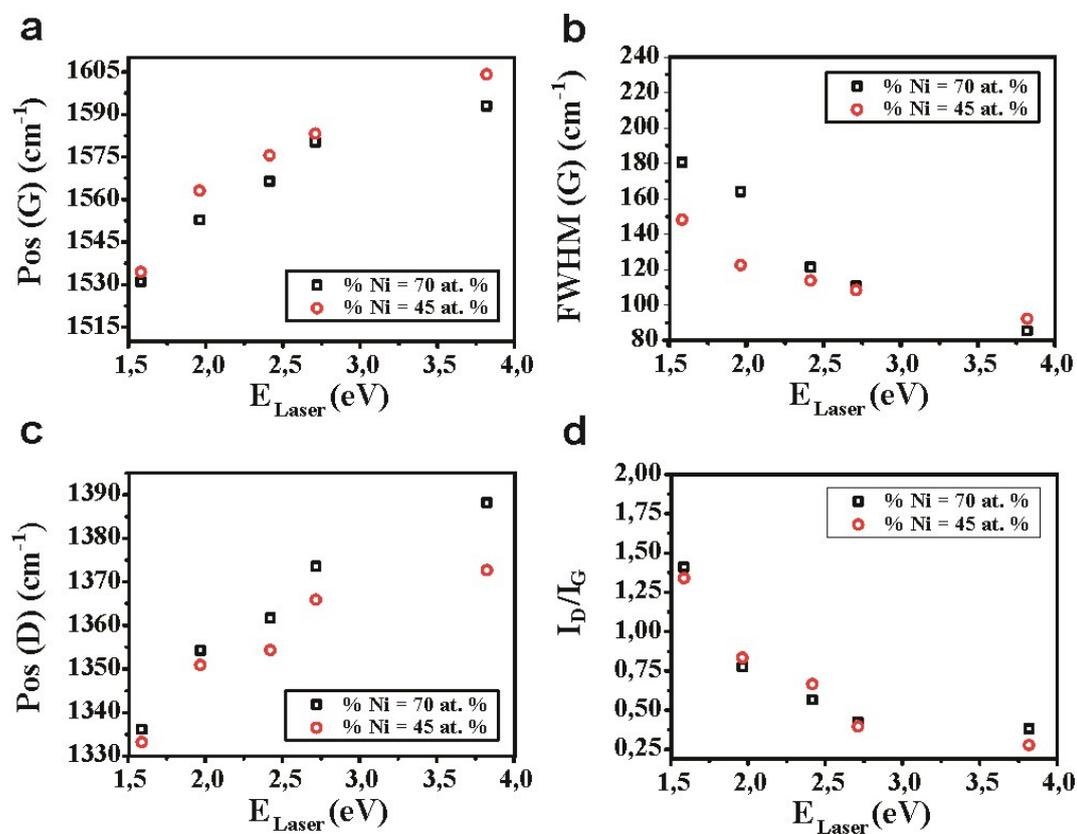
A partir de ces fonctions, nous pouvons accéder aux caractéristiques des bandes D et G. L'étude réalisée a deux objectifs principaux:

- ⇒ **Pour un même procédé, observer l'impact de la composition chimique sur l'organisation microstructurale du carbone.**
- ⇒ **Pour une même composition chimique, observer l'impact du procédé sur l'organisation microstructurale du carbone.**

Dans un souci de clarté, les résultats obtenus sur les couches minces synthétisées par le procédé hybride seront d'abord présentés, suivis de ceux obtenus sur les couches minces déposées par copulvérisation. Une dernière sous-partie sera finalement dédiée à la comparaison des deux procédés.

*i) Microstructure de la matrice de carbone des couches déposées par procédé hybride*

Les évolutions de la position de la bande G, de sa largeur à mi-hauteur, de la position de la bande D, et du rapport d'intensité  $I_D/I_G$  en fonction de l'énergie incidente, pour des échantillons contenant 45 et 70 at. % de nickel, et synthétisés par procédé hybride sont présentées **Figure 3.17**.



**Figure 3.17** Evolution de la position de la bande G (a), de sa largeur à mi-hauteur (b), de la position de la bande D (c), et du rapport d'intensité  $I_D/I_G$  (d) évalués à partir des spectres Raman réalisés sur des couches nc-Ni/C synthétisées par procédé hybride contenant 45 et 70 at. % de nickel, et présentés **Fig. 3.15**.

On observe :

- Pos. (G) % Ni = 45 at. % > Pos. (G) % Ni = 70 at. % (**Fig. 3.17a**). Le calcul des Disp. (G) fournit des valeurs de 0,15 et de 0,13  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$  pour les couches minces contenant 45 et 70 at. % de nickel respectivement.

A l'aide de la formule semi-empirique présentée **Equation 3.4**, il est possible d'estimer la proportion d'atomes de carbone en hybridation  $sp^3$  présents dans la phase de carbone amorphe des couches hydrogénées.<sup>[18]</sup>

$$\% sp^3 = -0,07 + 2,5 \times Disp(G) \quad \text{Equation 3.4}$$

Dans le cas de ce procédé, le calcul conduit à une proportion d'atomes de carbone en hybridation  $sp^3$  de 30 et de 25 % pour les couches minces nc-Ni/C contenant 45 et 70 at. % de nickel respectivement. L'insertion de nickel dans une couche de carbone déposée par ce procédé semble donc favoriser l'hybridation  $sp^2$  du carbone (*i.e.*, diminution de la proportion d'atomes de carbone hybridés  $sp^3$  au profit de la proportion d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ ).

- $\delta(G)_{\%Ni=45 \text{ at. \%}} < \delta(G)_{\%Ni=70 \text{ at. \%}}$ . (**Fig. 3.17b**). De plus la dispersion de la largeur à mi-hauteur avec l'énergie incidente (*i.e.*, pente de la courbe  $\delta(G) = f(E_{\text{Laser}})$ ) est moindre pour une couche contenant moins de nickel.

Cette tendance indique la présence d'agrégats  $sp^2$  ordonnés (*i.e.* chaînes et cycles) sur une plus longue distance dans la phase de carbone amorphe contenue dans une couche nc-Ni/C contenant 45 at. % de nickel, comparée à une couche mince nc-Ni/C contenant 70 at. % de nickel.

- $Pos(D)_{\%Ni=45 \text{ at. \%}} < Pos(D)_{\%Ni=70 \text{ at. \%}}$ . De plus,  $Disp(D)_{\%Ni=45 \text{ at. \%}} < Disp(D)_{\%Ni=70 \text{ at. \%}}$  (**Fig. 3.17c**).

Ces informations traduisent la présence d'agrégats de cycles aromatiques de plus petites tailles dans le cas de la couche nc-Ni/C contenant plus de nickel. De plus, l'analyse de  $Disp(D)$  traduit une distribution en taille resserrée dans le cas d'une couche contenant plus de nickel. Ainsi, l'analyse de la position de la bande D indique qu'une couche contenant plus de nickel contiendra de plus petits agrégats composés de cycles aromatiques dont la distribution en taille sera plus uniforme que dans une couche nc-Ni/C contenant moins de nickel.

- L'analyse des rapports  $I_D/I_G$  mesurés pour les différentes longueurs d'onde nous informe que la proportion de cycles aromatiques ne semble pas être modifiée par la composition chimique des couches minces nc-Ni/C déposées par le procédé hybride.

Les valeurs obtenues sont très proches pour les deux compositions chimiques pour chaque longueur d'onde utilisée ici (**Fig. 3.17d**). De plus, le caractère dispersif de ce paramètre semble être le même pour les deux compositions chimiques considérées. Les plus forts rapports d'intensité  $I_D/I_G$  sont obtenus pour la plus faible énergie incidente autour de 1,4. Les plus faibles rapports  $I_D/I_G$  sont quant à eux obtenus pour la plus forte énergie incidente autour de 0,4. Cette tendance indique que les cycles aromatiques présents dans la matrice de carbone amorphe sont plutôt des grands agrégats que des petits.

La relation semi-empirique suivante (**Equ. 3.5**) permet d'estimer la longueur dans le plan ( $L_a$ ) des domaines organisés sous forme de cycles aromatiques, dans les matériaux carbonés désordonnés.<sup>[18]</sup>

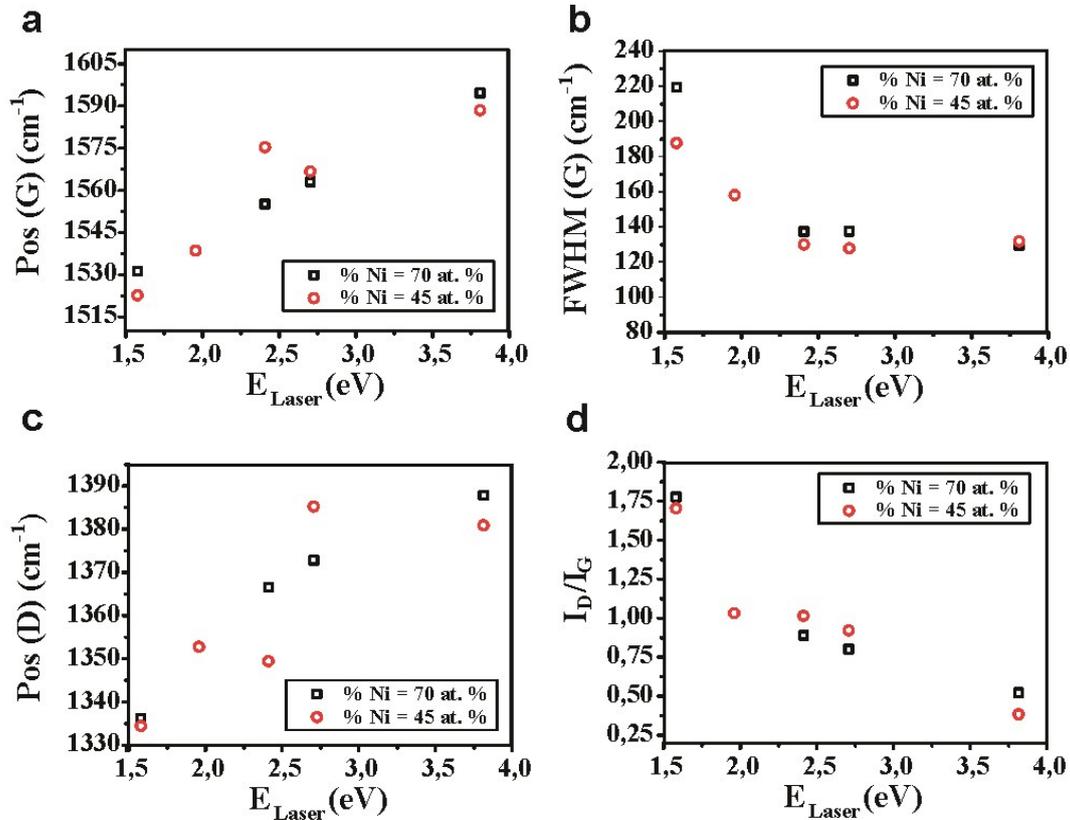
$$\frac{I_D}{I_G} = C'_\lambda \times L_a^2 \quad \text{Equation 3.5}$$

où  $C'_\lambda$  est une constante pour chaque longueur d'onde,  $L_a$  est la longueur de cohérence dans le plan des agrégats aromatiques.

Comme la littérature fournit peu de valeurs connues de la constante  $C'_\lambda$ , nous nous limiterons ici au calcul de la longueur de cohérence pour  $\lambda = 514 \text{ nm}$  ( $C'_{514 \text{ nm}} = 0,0055 \text{ A}^{\circ 2}$ ).<sup>[18]</sup> D'après les mesures effectuées, la longueur de cohérence dans le plan des agrégats de cycles aromatiques est de 1,0 nm pour une couche nc-Ni/C contenant 45 at. % de nickel, alors qu'elle est de 1,1 nm pour des couches nc-Ni/C contenant 70 at. % de nickel. L'augmentation du taux de nickel dans une couche mince nc-Ni/C conduit donc, dans le cas de ce procédé, à une augmentation de la longueur de cohérence des agrégats de cycles aromatiques.

*ii) Microstructure de la matrice de carbone des couches déposées par copulvérisation*

Les évolutions de la position de la bande G, de sa largeur à mi-hauteur, de la position de la bande D, et du rapport d'intensité  $I_D/I_G$  en fonction de l'énergie incidente, pour des échantillons contenant 45 et 70 at. % de nickel, et synthétisés par copulvérisation sont présentées **figure 3.18**.



**Figure 3.18** Evolution de la position de la bande G (a), de la largeur à mi-hauteur (b), de la position de la bande D (c), et du rapport d'intensité  $I_D/I_G$  (d) évalués à partir des spectres Raman réalisés sur des couches nc-Ni/C synthétisées par copulvérisation contenant 45 et 70 at. % de nickel et présentés **Fig. 3.16**.

Dans le cas du procédé de copulvérisation magnétron, on observe :

- Pos. (G) % Ni = 45 at. %  $\sim$  Pos. (G) % Ni = 70 at. % (**Fig. 3.18a**). Le calcul des Disp. (G) fournit des valeurs de  $0,14 \text{ cm}^{-1}.\text{nm}^{-1}$  pour la couche contenant 45 at. % de nickel, alors qu'elle est mesurée à  $0,06 \text{ cm}^{-1}.\text{nm}^{-1}$  pour la couche mince contenant 70 at. % de nickel.

L'application de l'**Equation 3.4** sur ces mesures fournies des taux d'hybridation  $sp^3$  des atomes de carbone de 28 et 9 % pour des couches contenant respectivement 45 et 70 at. % de nickel. La composition chimique des couches minces nc-Ni/C modifie donc fortement le taux d'hybridation  $sp^3$  des atomes de carbone composant la phase de carbone amorphe. L'effet catalytique du nickel sur l'organisation des atomes de carbone en hybridation  $sp^2$  semble ici être favorisé.<sup>[20]</sup>

- L'étude de  $\delta(G)$  en fonction de la longueur d'onde incidente pour les deux compositions chimiques analysées, révèle qu'une couche contenant 45 at. % de nickel contient des agrégats  $sp^2$  ordonnés sur une plus longue distance et dont la taille est plus uniformément répartie qu'une couche contenant 70 at. % de nickel ( $\delta(G)_{\%Ni=45\text{ at. \%}} < \delta(G)_{\%Ni=70\text{ at. \%}}$ ) (**Fig. 3.18b**).

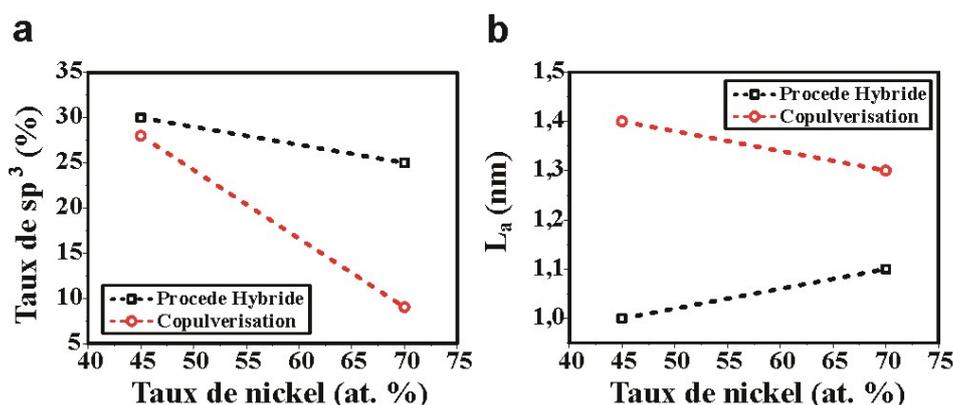
En effet, dans le cas d'une couche mince nc-Ni/C contenant moins de nickel, la largeur à mi-hauteur est plus faible que dans le cas d'une couche contenant beaucoup de nickel. De plus, la variation de la largeur à mi-hauteur de la bande G avec l'énergie incidente est moindre pour une couche contenant 45 at. % de nickel que dans le cas d'une couche contenant 70 at. % de nickel.

- Pour ce procédé, Pos. (D) est difficile à estimer, notamment dans le cas de la couche mince contenant 45 at. % de nickel. En effet dans ce cas, les maximums d'intensité des bandes sont plus rapprochés (**Fig. 3.16a**), et l'ajustement de la bande D s'avère plus difficile entraînant une plus grande barre d'erreur sur la position de la bande D (**Fig. 3.18c**).
- L'étude des rapports d'intensité  $I_D/I_G$  révèle ici aussi que la composition des couches nc-Ni/C déposées par copulvérisation ne semble pas modifier la proportion de cycles aromatiques présents au sein de la matrice de carbone amorphe. Les valeurs varient entre 1,75 pour une longueur d'onde de 785 nm ( $E_{\text{Laser}} = 1,58$  eV) et 0,4 pour une longueur d'onde de 325 nm ( $E_{\text{Laser}} = 3,82$  eV). Cette tendance indique que la phase de carbone amorphe contient une plus grande proportion de grands cycles aromatiques que de petits cycles aromatiques.

Dans ce cas, l'application de l'Equation 3.5 aux rapports d'intensité mesurés pour une longueur d'onde incidente de 514 nm fournit des valeurs de taille d'agrégats de 1,4 et 1,3 nm pour des couches contenant des taux de nickel de 45 et 70 at. % respectivement.

### iii) Comparaison des microstructures des phases de carbone amorphe obtenues par les deux procédés

Il est désormais possible de tracer les évolutions du taux d'atomes de carbone hybridés  $sp^3$  et de la taille des agrégats de cycles aromatiques en fonction du taux de nickel contenu dans les couches minces nc-Ni/C déposées par les deux procédés (Fig. 3.19).



**Figure 3.19** Evolution de la proportion d'atomes hybridés  $sp^3$  (a) et de la longueur de cohérence (b) en fonction du taux de nickel de la couche pour les deux procédés de synthèse.

Dans le cas du procédé hybride, augmenter le taux de nickel dans les couches minces nc-Ni/C de 45 à 70 at. % conduit donc à une diminution du taux d'atomes de carbone hybridés  $sp^3$  de 30 à 25 % (Fig. 3.19a), tandis que la longueur de cohérence  $L_a$  augmente légèrement de 1 à 1,1 nm (Fig. 3.19b). D'un autre côté la même augmentation de taux de nickel dans les couches minces nc-Ni/C synthétisées par le procédé de copulvérisation conduit à une diminution du taux d'atomes de carbone hybridés  $sp^3$  de 28 à 9 % (Fig. 3.19a), accompagnée d'une diminution de la longueur de cohérence de 1,4 à 1,3 nm (Fig. 3.19b).

Nous observons que pour un taux de nickel de 45 at.%, les taux d'hybridation  $sp^3$  des atomes de carbone sont relativement semblables pour les deux procédés ( $\% sp^3 \sim 30 \%$ ). D'un autre côté, la longueur de cohérence est supérieure de 0,4 nm dans le cas du procédé de copulvérisation pour cette composition chimique. Cette différence de longueur de cohérence peut expliquer l'observation de structures graphitiques par MET dans le cas des couches

minces déposées par copulvérisation (**Fig. 3.9c,d,f,g**), ce qui n'était pas le cas des couches déposées par procédé hybride.

Pour une couche mince nc-Ni/C contenant 70 at. % de nickel, les différences entre les deux procédés de synthèse sont plus marquées. Pour cette composition chimique, le taux d'hybridation  $sp^3$  de la couche synthétisée par procédé hybride est de 25 % tandis que celui de la couche synthétisée par copulvérisation est de 9 %. D'un autre côté la longueur de cohérence calculée pour la couche synthétisée par copulvérisation est supérieure de 0,2 nm.

En conclusion, le procédé hybride conduit à des couches minces dont la phase de carbone amorphe possède un taux d'hybridation  $sp^3$  supérieur à celui des couches synthétisées par copulvérisation. Cette observation peut être sans doute attribuée en grande partie à l'utilisation du méthane comme précurseur de synthèse et à l'effet de l'hydrogène qui favorise une hybridation  $sp^3$  des atomes de carbone.<sup>[25]</sup> On peut aussi noter que la longueur de cohérence est plus faible pour les couches minces déposées par procédé hybride.

## 3.4 Propriétés électriques

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux propriétés électriques des couches minces nc-Ni/C. En effet, les couches minces nc-Ni/C se sont révélées avoir des propriétés de piezorésistivité pour des utilisations comme capteurs de déformation ou de pression.<sup>[26,27]</sup> L'effet piezorésistif observé est directement lié à la microstructure de ces matériaux. Préalablement aux évaluations du comportement piezorésistif de ces couches, il est important d'évaluer le comportement électrique général des couches minces nc-Ni/C déposées par les deux procédés. Il convient notamment de vérifier dans quelles mesures les différences microstructurales observées impactent sur la conductivité électrique des couches pour le relier ensuite à leurs propriétés piezorésistives. Nous présenterons ensuite dans le chapitre 5 les résultats des tests de piezorésistivité effectués sur les couches nc-Ni/C déposées par procédé hybride.

### 3.4.1 Couches minces déposées par les deux procédés.

#### 3.4.1.1 Théorie de la percolation électrique

La théorie de la percolation électrique traite de l'évolution de la conductivité électrique d'un matériau composé d'une phase conductrice dispersée dans une phase isolante. Cette théorie permet de prévoir l'évolution de la conductivité électrique d'un matériau binaire en fonction de sa composition en phase conductrice et en phase isolante, connaissant la conductivité électrique de la phase conductrice.<sup>[28-32]</sup>

Pour une faible proportion de la phase conductrice, on considère des nœuds conducteurs aléatoirement dispersés dans une matrice isolante. Les sites conducteurs sont alors isolés les uns des autres. En augmentant la proportion de la phase conductrice dans le matériau binaire, le nombre de nœuds conducteurs va augmenter jusqu'à ce qu'un premier chemin constitué de phase conductrice autorisant le passage du courant à travers le matériau se forme. La concentration en phase conductrice correspondant à la formation d'un premier chemin conducteur est appelée concentration seuil, ou seuil de percolation. Pour des proportions de la phase conductrice inférieures à ce seuil de percolation, la conductivité du matériau sera celle de la matrice isolante (*i.e.*,  $\sigma = 0$ ). Pour des proportions en phase conductrice supérieures à la

concentration seuil, la conductivité du matériau va évoluer en fonction du nombre de chemins conducteurs présents au sein du matériau, et donc en fonction de la proportion en phase conductrice du matériau. Cette théorie conduit donc à l'équation générale suivante (**Equ. 3.6**):

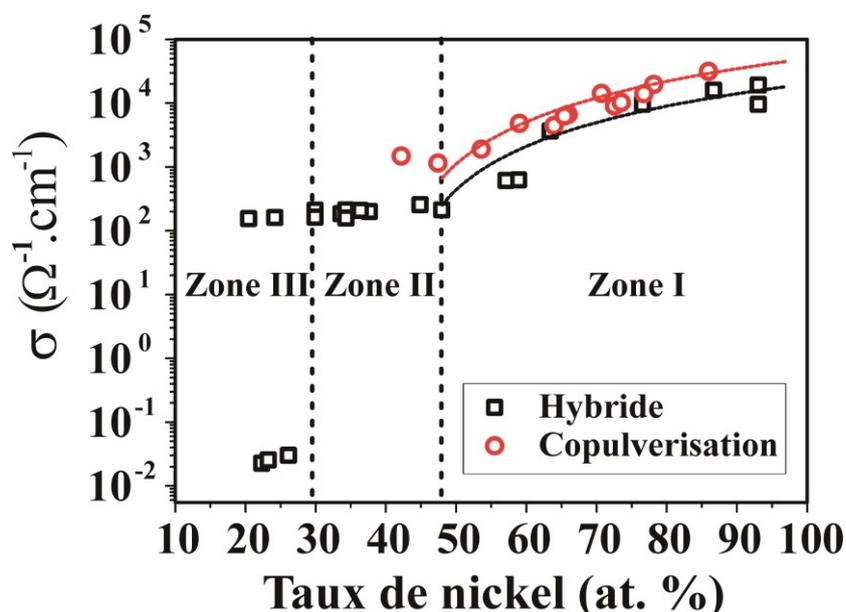
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{(1 - \chi_T)^t} \cdot (\chi - \chi_T)^t \quad \text{Equation 3.6}$$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique du matériau binaire,  $\sigma_0$  la conductivité électrique de la phase conductrice,  $\chi$  la proportion volumique de la phase conductrice,  $\chi_T$  la proportion volumique seuil en phase conductrice, et  $t$  un facteur géométrique.

Dans le cas des matériaux nc-Me/C, il a par ailleurs été montré qu'en considérant la conductivité électrique de la phase de carbone amorphe comme étant très faible devant celle du métal, il était possible d'appliquer la théorie de la percolation et donc de prévoir l'évolution de la conductivité électrique des couches en fonction de leur composition en métal. On associe donc dans ce cas la phase isolante à la matrice de carbone amorphe, et la phase conductrice à la proportion de métal.

### 3.4.1.2 Mesure de la conductivité électrique des couches minces nc-Ni/C synthétisées par les deux procédés

La conductivité électrique des couches minces nc-Ni/C synthétisées par les deux procédés a été mesurée par méthode quatre pointes. L'évolution de ces conductivités électriques en fonction de la composition en nickel est présentée **Figure 3.20**.



**Figure 3.20** Evolution de la conductivité électrique des couches minces nc-Ni/C synthétisées par les deux procédés en fonction de leur composition en nickel mesurée par XPS.

D'après ces mesures, nous pouvons distinguer différents régimes de comportements électriques correspondant à différentes gammes de composition chimique. Pour les deux procédés de synthèse, on identifie une première gamme de composition chimique correspondant à des forts taux de nickel (%Ni > ~ 47 at. % - **Zone 1** sur **Fig. 3.20**). Pour cette gamme de composition chimique la conductivité électrique suit la loi de la percolation (**Equ. 3.6**). Les paramètres d'ajustement obtenus sont présentés **Tableau 3.3**. Les ajustements sont représentés en pointillés pour les deux procédés sur la **Figure 3.20**.

	$\sigma_0$ ( $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$X_T$ (at.%)	$t$
<b>Procédé hybride</b>	20.000	41	2,1
<b>Copulvérisation</b>	50.000	42	2,2

**Tableau 3.4** Paramètres des ajustements appliqués sur les mesures de conductivité électriques des couches minces nc-Ni/C

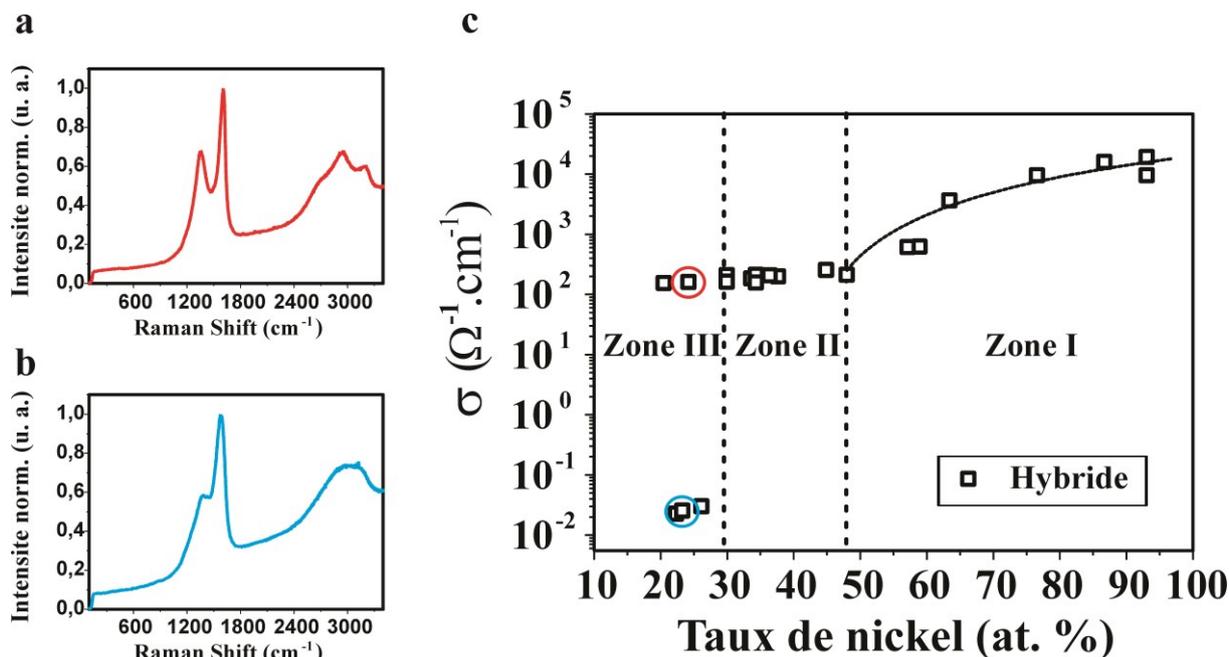
Dans le cas du procédé hybride, la conductivité électrique évolue de  $210 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour un taux de nickel de 48 at. % vers une valeur de  $19000 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour un taux de nickel de 93 at. %. D'un autre côté la conductivité électrique des couches minces nc-Ni/C synthétisées par copulvérisation évolue de  $1100 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour un taux de nickel de 48 at. % vers une valeur de  $29000 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour une composition de 86 at. % (**Fig. 3.26 – Zone I**). On remarque donc que les valeurs de conductivité électriques sont supérieures dans le cas des couches minces nc-Ni/C synthétisées par copulvérisation. Dans cette région, bien que des différences de valeurs de conductivité électriques soient observées, leurs évolutions en fonction de la proportion en nickel sont cependant très semblables, comme en témoignent les valeurs des paramètres d'ajustement (**Tableau 3.4**).

Pour des taux de nickel inférieurs ( $30 \text{ at. \%} < \% \text{ Ni} < 47 \text{ at. \%}$ ), on identifie un second régime de comportement électrique pour les deux procédés (**Fig. 3.20 – Zone II**). Dans cette gamme de composition chimique, la conductivité électrique est constante à des valeurs différentes en fonction du procédé considéré. Le procédé hybride conduit à des couches minces nc-Ni/C dont la conductivité moyenne est mesurée autour de  $200 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , alors que les couches minces nc-Ni/C déposées par copulvérisation présentent une conductivité autour de  $1000 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

Ainsi, les couches minces nc-Ni/C déposées par copulvérisation présentent une conductivité électrique supérieure à celles déposées par procédé hybride sur toute la gamme de composition chimique étudiée ici. Les différences de conductivité électriques observées

peuvent probablement être attribuées à des différences de micro-organisation de la matrice de carbone amorphe. En effet, les études microstructurales ont révélé pour cette gamme de composition la présence de nanoparticules riches en nickel, enrobées dans une matrice de carbone amorphe. Les analyses par MET ont révélé la présence de plans graphéniques dans le cas des couches minces nc-Ni/C déposées par copulvérisation (**Figs. 3.9c,e,f**). L'étude par spectroscopie Raman multi-longueur d'ondes a confirmé un meilleur ordre cristallin dans le cas de ces couches. Les valeurs de conductivité électrique plus élevées dans le cas des couches minces déposées par copulvérisation magnétron sont donc dues à une matrice de carbone amorphe mieux organisée, qui favoriserait le passage du courant comparée à la matrice de carbone constituant les couches minces nc-Ni/C déposées par le procédé hybride.

Dans le cas du procédé hybride, on identifie une troisième zone pour de très faibles taux de nickel ( $\%Ni < 27$  at. %). Dans cette zone, on peut obtenir des couches minces nc-Ni/C de mêmes compositions chimiques, mais présentant des conductivités électriques différentes de 4 ordres de grandeur. Nous pensons que ces fortes différences de conductivité pour des conditions de synthèse à fort taux de méthane dans le réacteur peuvent être expliquées par une forme de dérive du réacteur. En effet, lors de l'étude de l'évolution de la composition chimique des couches en fonction du taux de méthane injecté dans le réacteur, nous avons observé qu'il était possible d'obtenir des couches de même composition chimique pour des taux de méthane différents à fort taux de méthane (**Fig. 3.1a**). Pour des forts taux de méthane, il est possible que le dépôt de carbone sur l'ensemble du réacteur (substrats, antenne, parois, cible) prenne le dessus sur la pulvérisation de la cible métallique.<sup>[1]</sup> Ce phénomène conduirait donc à l'existence d'un taux de nickel minimum (*i.e.*, un taux de carbone maximum) des couches. Bien que présentant un même taux de nickel, des couches minces nc-Ni/C déposées par le procédé hybride pourraient donc présenter des caractéristiques et donc des propriétés physiques très différentes. C'est ce que nous pensons observer **Figure 3.20**, pour des faibles taux de nickel. Pour appuyer ces propos, des analyses Raman ont été réalisées pour une longueur d'onde de 458 nm, sur des couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride et contenant 23 at. % de nickel, mais présentant des conductivités électriques très différentes. Les spectres Raman obtenus sont présentés **Figure 3.21a,b**.



**Figure 3.21** a,b. Spectres Raman obtenus pour une longueur d'onde incidente de 458 nm sur des couches nc-Ni/C déposées par procédé hybride contenant ~ 23 at. % de nickel présentant une conductivité de  $\sim 200 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (a) (entourée en rouge sur (c)) et  $2,5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (b) (entourée en bleu sur (c)). c. Evolution de la conductivité électrique des couches nc-Ni/C déposées par procédé hybride en fonction de leur composition en nickel.

D'après ces analyses, on observe que ces couches, bien que présentant des compositions chimiques similaires ne présentent pas les mêmes signatures Raman. En effet, dans le cas de l'échantillon ayant la plus forte conductivité électrique (**Fig. 3.21a**) le spectre Raman présente une bande G située à un haut nombre d'onde ( $\text{Pos}(G) \sim 1605 \text{ cm}^{-1}$ ) très fine ( $\delta(G) \sim 79 \text{ cm}^{-1}$ ), et une bande D est située à une position basse ( $\text{Pos}(D) \sim 1355 \text{ cm}^{-1}$ ) avec un rapport d'intensité  $I_D/I_G$  relativement élevé ( $I_D/I_G \sim 0,59$ ). D'un autre côté l'échantillon à plus faible conductivité (**Fig. 3.21b**) présente un spectre Raman avec une bande G à un nombre d'onde plus bas ( $\text{Pos}(G) \sim 1584 \text{ cm}^{-1}$ ), plus large ( $\delta(G) \sim 106 \text{ cm}^{-1}$ ), une bande D à un nombre d'onde plus haut ( $\text{Pos}(D) \sim 1365 \text{ cm}^{-1}$ ) et un rapport d'intensités  $I_D/I_G$  relativement bas ( $I_D/I_G \sim 0,35$ ).

Ces observations confirment que la nature de la matrice de carbone modifie fortement le comportement électrique des couches nc-Ni/C à faible taux de nickel. En effet, alors que le spectre Raman de l'échantillon à forte conductivité électrique indique la présence d'une forte proportion de cycles aromatiques rassemblés dans des agrégats dont la taille est uniformément répartie, le spectre Raman obtenu sur l'échantillon à faible conductivité révèle la présence de

peu de cycles aromatiques, rassemblés dans des agrégats dont la taille est plus petite et moins uniformément répartie. Ces observations confirment par ailleurs les tendances observées lors de l'étude Raman multi-longueurs d'ondes couplée aux mesures de conductivité électriques réalisées sur des échantillons contenant 45 et 70 at. % de nickel, synthétisés par les deux procédés.

## 3.5 Conclusion

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés aux relations entre la microstructure des couches nc-Ni/C et leurs propriétés électriques.

Les mesures électriques ont révélé une forte dépendance de la conductivité électrique à la composition chimique des couches. Par ailleurs, les couches déposées par les deux procédés présentent des conductivités électriques différentes, même pour une même composition chimique. Par exemple, alors qu'une couche déposée par procédé hybride et contenant 48 at. % de nickel présente une conductivité électrique de  $\sim 250 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , une couche déposée par copulvérisation de même composition présente une conductivité électrique quatre fois plus élevée.

Afin de comprendre l'origine de ces phénomènes, nous nous sommes intéressés au rôle de chacun des composants des couches nc-Ni/C. L'étude du nickel a principalement été réalisée au travers des analyses de diffraction des rayons X, tandis que le carbone a été étudié aux moyens de la spectroscopie de photoélectrons X et de la spectroscopie Raman multi-longueur d'ondes. Ces analyses ont confirmé que pour un même matériau, des petites différences d'ordre microstructurale provenant du procédé de synthèse employé, peuvent avoir des incidences non négligeables sur les propriétés électriques des couches minces nc-Ni/C.

L'étude comparative des couches déposées par les deux procédés a globalement révélé une morphologie indépendante du procédé de synthèse considéré. Les couches évoluent d'une morphologie colonnaire pour des forts taux de nickel, vers des nanoparticules sphériques riches en nickel enrobées dans une matrice de carbone amorphe pour des faibles taux de nickel. La microstructure du nickel paraît aussi être indépendante du procédé de synthèse utilisé. La structure évolue d'une phase de nickel cristallisé dans une maille cubique faces centrées, vers une phase de carbure de nickel cristallisée dans une maille hexagonale ou rhomboédrique lorsque l'on diminue le taux de nickel dans les couches. L'origine des différences de comportement électrique observées entre les couches déposées par les deux procédés réside principalement dans l'organisation microstructurale du carbone constituant les couches. En effet, les études Raman ont révélé que de grands agrégats de cycles aromatiques sont favorables à la conduction du courant. Par ailleurs, il apparaît que le procédé de copulvérisation est favorable à une telle organisation des atomes de carbone, en regard du procédé hybride.

## Bibliographie du Chapitre 3

- [1] T. Schmidtová, P. Souček, V. Kudrle, P. Vašina, *Surf. Coat. Technol.* **2013**, 232, 283.
- [2] A. Markwitz, M. Bachmann, H. Baumann, K. Bethge, E. Krimmel, P. Misaelides, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **1992**, 68, 218.
- [3] L. Rissanen, P. Schaaf, M. Neubauer, K.-P. Lieb, J. Keinonen, T. Sajavaara, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 138-139, 261.
- [4] W. Gulbiński, S. Kukiełka, Y. Pauleau, F. Thiéry, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 200, 2146.
- [5] S. Nakao, K. Yukimura, H. Ogiso, S. Nakano, T. Sonoda, *Vacuum* **2013**, 89, 261.
- [6] A. A. El Mel, N. Bouts, E. Grigore, E. Gautron, A. Granier, B. Angleraud, P. Y. Tessier, *J. Appl. Phys.* **2012**, 111, 114309.
- [7] T. Zehnder, *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 4327.
- [8] Y. Pei, D. Galvan, J. Dehosson, *Acta Mater.* **2005**, 53, 4505.
- [9] J. Lauridsen, P. Eklund, J. Jensen, H. Ljungcrantz, Å. Öberg, E. Lewin, U. Jansson, A. Flink, H. Högberg, L. Hultman, *Acta Mater.* **2010**, 58, 6592.
- [10] A. A. El Mel, B. Angleraud, E. Gautron, A. Granier, P. Y. Tessier, *Surf. Coat. Technol.* **2010**, 204, 1880.
- [11] A. A. El Mel, B. Angleraud, E. Gautron, A. Granier, P. Y. Tessier, *Thin Solid Films* **2011**, 519, 3982.
- [12] E. Lewin, M. Gorgoi, F. Schäfers, S. Svensson, U. Jansson, *Surf. Coat. Technol.* **2009**, 204, 455.
- [13] N. Benchikh, F. Garrelie, C. Donnet, B. Bouchet-Fabre, K. Wolski, F. Rogemond, A. . Loir, J. L. Subtil, *Thin Solid Films* **2005**, 482, 287.
- [14] S. Pacley, W. Mitchell, P. T. Murray, D. Anderson, H. E. Smith, E. Beck-Millerton, A. A. Voevodin, in (Eds: D. Pribat, Y.-H. Lee, M. Razeghi), **2012**, p. 846205.
- [15] S. Sinharoy, L. L. Levenson, *Thin Solid Films* **1978**, 53, 31.
- [16] B. P. Payne, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2009**, 175, 55.
- [17] A. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 14095.
- [18] W. G. Cui, Q. B. Lai, L. Zhang, F. M. Wang, *Surf. Coat. Technol.* **2010**, 205, 1995.
- [19] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, 362, 2477.
- [20] G. Abrasonis, M. Krause, A. Mücklich, K. Sedlac̃ková, G. Radnóczy, U. Kreissig, A. Kolitsch, W. Möller, *Carbon* **2007**, 45, 2995.
- [21] Q. F. Huang, S. F. Yoon, Rusli, K. Chew, J. Ahn, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 4520.
- [22] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2002**, 37, 129.
- [23] S. Reich, C. Thomsen, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, 362, 2271.
- [24] A. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, DOI 10.1103/PhysRevB.64.075414.
- [25] P. VijaiBharathy, Y.-Y. Chang, D. Nataraj, Q. Yang, S.-M. Yang, D. Mangalaraj, L. Yang, T. J. Webster, *Thin Solid Films* **2010**, 519, 1623.
- [26] S. Uhlig, H. Schmid-Engel, T. Speicher, G. Schultes, *Sens. Actuators Phys.* **2013**, 193, 129.
- [27] G. Schultes, P. Frey, D. Goettel, O. Freitag-Weber, *Diam. Relat. Mater.* **2006**, 15, 80.
- [28] B. F. Dorfman, *Thin Solid Films* **1998**, 330, 76.
- [29] D. Toker, D. Azulay, N. Shimoni, I. Balberg, O. Millo, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, DOI 10.1103/PhysRevB.68.041403.
- [30] S. Barzilai, Y. Goldstein, I. Balberg, J. Helman, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 1809.
- [31] J. Gittleman, Y. Goldstein, S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **1972**, 5, 3609.
- [32] T. Ghodselahe, M. A. Vesaghi, A. Shafiekhani, M. Ahmadi, M. Panahandeh, M. Heidari Saani, *Phys. B Condens. Matter* **2010**, 405, 3949.

## Sommaire *Chapitre 4*

<b>4.1 Composition chimique .....</b>	<b>104</b>
<b>4.1.1 Analyses XPS.....</b>	<b>104</b>
<b>4.1.2 Analyses EDX.....</b>	<b>105</b>
<b>4.2 Morphologie des couches .....</b>	<b>108</b>
<b>4.2.1 Microscopie électronique à balayage .....</b>	<b>108</b>
<b>4.2.1.1 Couches déposées par procédé hybride .....</b>	<b>108</b>
<b>4.2.1.2 Couches déposées par copulvérisation.....</b>	<b>109</b>
<b>4.2.2 Microscopie électronique en transmission .....</b>	<b>111</b>
<b>4.2.2.1 Couches déposées par procédé hybride .....</b>	<b>111</b>
<b>4.2.2.2 Couches déposées par copulvérisation.....</b>	<b>112</b>
<b>4.2.2.3 Cas particulier des couches à faible taux de cuivre.....</b>	<b>115</b>
<b>4.3 Microstructure des couches .....</b>	<b>119</b>
<b>4.3.1 Analyses DRX .....</b>	<b>119</b>
<b>4.3.2 Microstructure des couches par analyses XPS .....</b>	<b>122</b>
<b>4.4 Propriétés électriques.....</b>	<b>124</b>
<b>4.4.1 Couches déposées par procédé hybride .....</b>	<b>124</b>
<b>4.4.2 Couches déposées par copulvérisation.....</b>	<b>125</b>
<b>4.5 Conclusion.....</b>	<b>128</b>
<b>Bibliographie du <i>Chapitre 4</i>.....</b>	<b>130</b>

# Chapitre 4

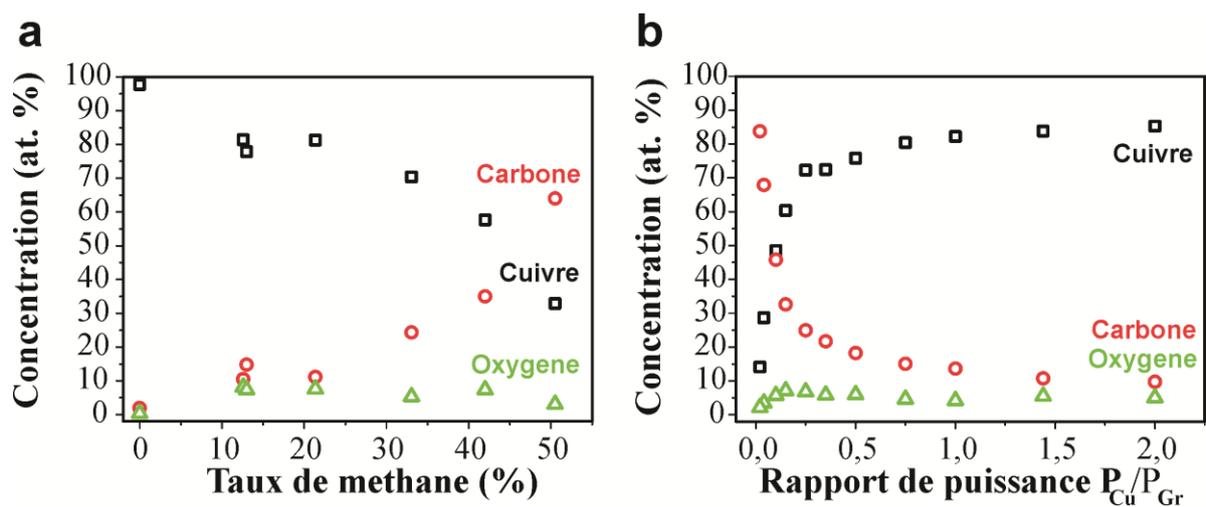
## **Couches minces nc-Cu/C synthétisées par procédé hybride et par copulvérisation magnétron**

Une étude analogue à celle menée sur le système nickel/carbone a été réalisée sur les couches nc-Cu/C durant cette thèse. Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats obtenus lors de l'étude comparative de couches minces nanocomposites cuivre/carbone synthétisées par deux procédés plasma différents. Nous étudierons l'impact du procédé de synthèse et de la composition chimique sur la morphologie, la microstructure, et les propriétés électriques des couches minces nc-Cu/C.

## 4.1 Composition chimique

### 4.1.1 Analyses XPS

Les évolutions de la composition chimique des couches, estimée à partir des pics Cu 2p, O 1s, et C 1s après une étape d'érosion, en fonction des paramètres de dépôt (*i.e.*, taux de méthane pour le procédé hybride et rapport de puissance pour la copulvérisation) sont présentées **Figure 4.1**. Les compositions chimiques présentées ici sont mesurées après une étape d'érosion ionique de 100 secondes à 0,5 keV (*c.f.* Annexe. 2).



**Figure 4.1** Evolution de la composition chimique des couches minces nc-Cu/C synthétisées par procédé hybride (a) et par copulvérisation (b) en fonction des paramètres plasma variables.

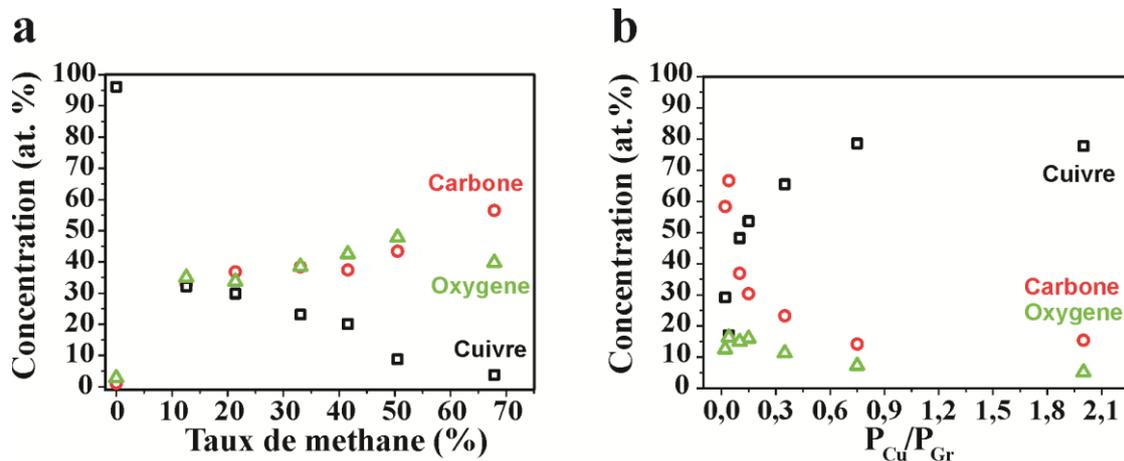
Dans le cas du procédé hybride, on observe que l'augmentation du taux de méthane entraîne une augmentation du taux de carbone inséré dans les couches. Dans le cas de la copulvérisation l'augmentation de la puissance appliquée sur la cible de cuivre entraîne une augmentation du taux de cuivre dans les couches détecté par XPS. Ces comportements sont assez semblables à ceux observés pour les couches nc-Ni/C (*c.f.* Chapitre 3 - § 3.1.1).

Le procédé hybride permet donc la synthèse de couches minces nc-Cu/C présentant un taux de cuivre variant entre 98 et 31 at. % pour un taux de méthane variant entre 0 et 51 % (**Fig. 4.1a**). D'un autre côté, le procédé de copulvérisation permet la synthèse de couches minces nc-Cu/C avec une composition en cuivre qui varie entre 14 et 85 at. %, en faisant varier le rapport de puissance  $P_{Cu}/P_{Gr}$  entre 0 et 2 (**Fig. 4.1b**). De manière analogue aux

couches minces nc-Ni/C (*c.f. Chapitre 3 - §3.1.1*), le taux d'oxygène est de 5 at. % pour les deux procédés.

### 4.1.2 Analyses EDX

La composition chimique de volume des couches a aussi été analysée par EDX (**Fig. 4.2**).



**Figure 4.2** Evolution de la composition chimique des couches minces nc-Cu/C mesurée par EDX en fonction des paramètres plasma variables déposées par procédé hybride (a) et par copulvérisation (b).

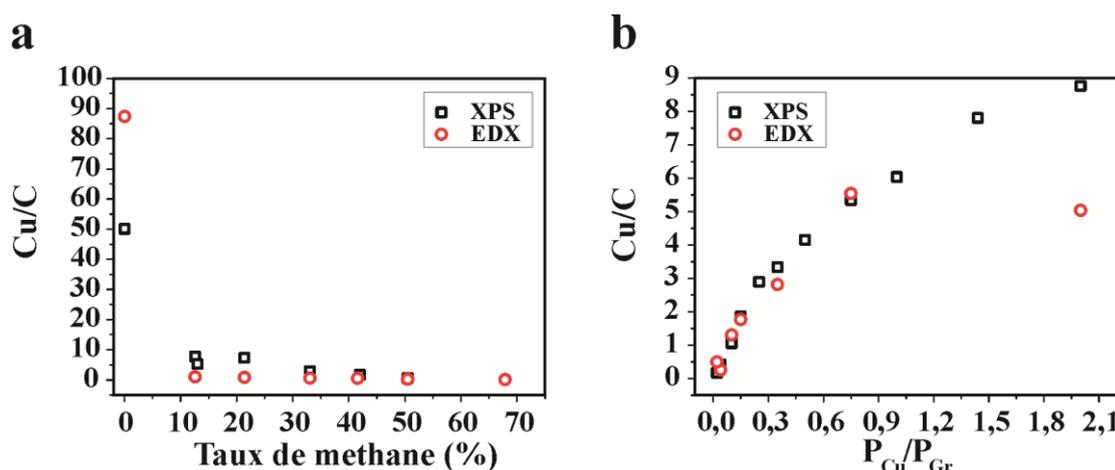
Dans le cas du procédé hybride, les analyses EDX révèlent une évolution analogue à celle observée par analyses XPS (**Fig. 4.2a**) : augmenter le taux de méthane injecté dans le réacteur de 0 à 67 % entraîne une diminution du taux de cuivre de 97 à 5 at. %, et une augmentation du taux de carbone de 1 à 55 at. %.

On observe cependant une forte augmentation du taux d'oxygène détecté par cette technique de 2 à 40 at. %. Le taux d'oxygène croissant avec le taux de méthane indique une oxydation de la couche favorisée par un fort taux de carbone. Il est encore trop tôt ici pour statuer sur la nature de l'élément oxydé (*e.g.*, cuivre, carbone, ou les deux). L'étude des environnements chimique présentée plus loin dans ce chapitre nous informera en détails sur ce point (*c.f. Chapitre 4 - § 4.3.2*). Il est à préciser que l'interface couche/substrat, pouvant être responsable du fort taux d'oxygène (*i.e.*, SiO<sub>2</sub> à l'interface substrat/couche) n'a pas été

observée durant ces analyses (*i.e.*, pas de pic de fluorescence du silicium visible sur les spectres).

Dans le cas des couches minces déposées par copulvérisation, augmenter le rapport de puissance  $P_{Cu}/P_{Gr}$  de 0.02 à 2 entraîne une augmentation du taux de cuivre de 16 à 77 at. % ; une diminution du taux de carbone de 67 à 16 at.%, et une diminution du taux d'oxygène de 17 à 7 at. % (**Fig. 4.2b**).

La comparaison entre les compositions chimiques déterminées à partir des analyses XPS après une érosion de 100 secondes à 0.5 keV, et EDX est présentée **Figure 4.3**.



**Figure 4.3** Evolution des rapports Cu/C mesurés par XPS et par EDX pour les couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride (a) et par copulvérisation (b) en fonction des paramètres plasma variables.

Pour des forts taux de cuivre, on observe une forte dispersion du rapport Cu/C en fonction de la technique d'analyse considérée (**Figs. 4.3a,b**). Pour le procédé hybride et dans le cas des forts taux de cuivre, les mesures EDX fournissent une valeur de Cu/C supérieure aux analyses XPS (**Fig. 4.3a**). Dans le cas de la copulvérisation, les analyses EDX fournissent une valeur inférieure à la valeur fournie par XPS (**Fig. 4.3b**). Pour les deux procédés les analyses XPS et EDX fournissent des valeurs relativement proches pour les couches nc-Cu/C à taux de cuivre intermédiaire, et à faible taux de cuivre.

Pour les deux procédés, les différences de compositions obtenues par les deux techniques d'analyse pour les couches à fort taux de cuivre ( $\%Cu > 80$  at. %) peuvent être attribuée à une inhomogénéité de composition chimique dans leur épaisseur. Pour les autres

couches, les analyses révèlent une composition chimique de surface (XPS) proche de celle de volume (EDX).

### **4.1.3 Conclusion**

Les deux procédés permettent donc la synthèse de couches de composition chimique variable. Les analyses de composition chimique réalisées ici nous ont permis d'identifier les conditions pour lesquelles la composition chimique de volume est analogue à la composition chimique de surface. Globalement, les couches à fort taux de cuivre présentent une forte différence de composition chimique de surface et de volume. Ce phénomène peut être attribué aux faibles taux de carbone considérés dans le rapport Cu/C, pour lesquels une faible variation du taux d'oxygène a un fort impact.

D'une manière générale, nous nous référerons aux compositions chimiques mesurées par XPS pour différencier les échantillons dans la suite de ce manuscrit, cette solution supposant une homogénéité de la composition chimique dans l'épaisseur des couches.

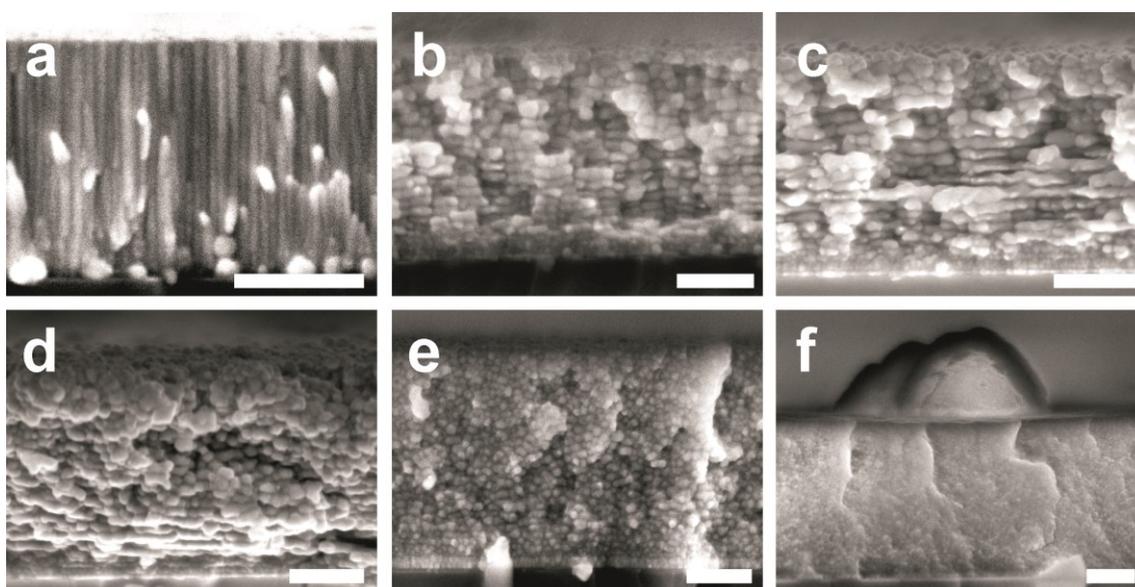
## 4.2 Morphologie des couches

### 4.2.1 Microscopie électronique à balayage

Les couches minces déposées par les deux procédés présentant des différences de morphologie flagrante, les deux cas seront ici distingués, contrairement aux couches nc-Ni/C (*c.f.*, Chapitre 3 - § 3.2.1).

#### 4.2.1.1 Couches déposées par procédé hybride

La morphologie de couches minces nc-Cu/C de différentes compositions chimiques, déposées par procédé hybride, et observée par MEB est présentée **Figure 4.4**.



**Figure 4.4** Images par microscopie électronique à balayage de couches nc-Cu/C déposées par procédé hybride contenant 99 (a), 81 (b), 80 (c), 71 (d), 59 (e), et 35 (f) at. % de cuivre. La barre blanche correspond à 200 nm.

Ces analyses révèlent une forte dépendance de la morphologie des couches nc-Cu/C déposées par procédé hybride à leur composition chimique. Une couche mince avec un fort taux de cuivre (% Cu = 99 at. %) présente une morphologie colonnaire, classiquement observée dans le cas des couches minces métalliques déposées en phase vapeur (**Fig. 4.4a**). Pour une composition en cuivre comprise entre 81 et 71 at. %, l'incorporation de carbone dans la couche induit une morphologie de type « multicouches », comme en témoignent les strates observées sur les clichés MEB présentés **Figures 4.4b-d**. Pour ces conditions, chaque

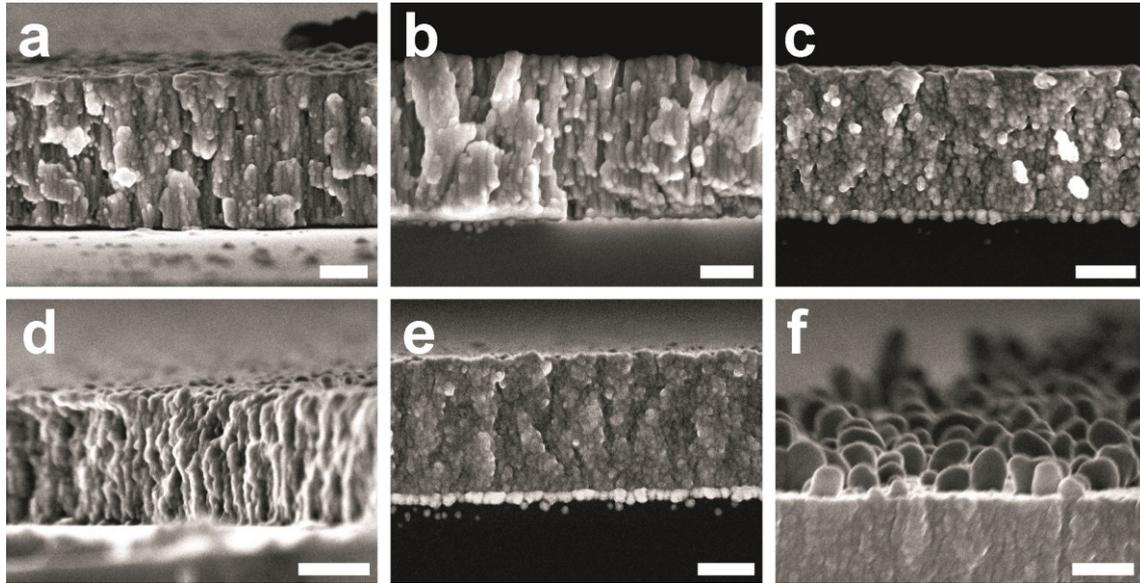
couche est composée de gros grains étirés latéralement, séparés les uns des autres par des joints de grains. Pour un taux de cuivre inférieur (% Cu = 59 at. %) une morphologie plus couramment observée dans le cas des couches minces nc-Me/C, consistant en des nanoparticules sphériques accolées les unes aux autres est observée (**Fig. 4.4e**). Enfin la condition présentant le plus faible taux de cuivre présente une morphologie originale, constituée d'une couche compacte sous-jacente surmontée par des monticules (**Fig. 4.4f**).

On observe une évolution de morphologie avec le taux de métal très différente de celle observée dans le cas de couches minces nc-Ni/C déposées par ce même procédé (**Figs. 3.4a-c**). Comme discuté dans les *Chapitre 1 et 2*, la différence d'évolution de morphologie observée entre les systèmes nc-Ni/C et nc-Cu/C déposés par procédé hybride peut avoir pour origine les différences d'affinité respectives entre les métaux considérés (*i.e.*, nickel et cuivre), le carbone, et le substrat.

Par ailleurs, les morphologies observées nous aident à mieux comprendre les résultats obtenus lors de l'étude de l'impact de l'érosion ionique sur la composition chimique mesurée par XPS (*c.f. Annexe 2 - §A2-1.1.2*). La morphologie de type multi couche peut en effet être responsable de l'oscillation des compositions chimiques observées par analyses XPS, en fonction du temps d'érosion.

#### **4.2.1.2 Couches déposées par copulvérisation**

Des couches nc-Cu/C de différentes compositions chimiques déposées par copulvérisation ont aussi été observées par MEB, et les images obtenues sont présentées **Figure 4.5**.



**Figure 4.5** Images par microscopie électronique à balayage de couches nc-Cu/C déposées par copolymérisation contenant 85 (a), 82 (b), 72 (c), 60 (d), 48 (e), et 14 (f) at. % de cuivre. La barre blanche correspond à 200 nm.

L'observation des couches nc-Cu/C déposées par copolymérisation révèle une évolution de la morphologie avec la composition chimique différente de celle observée dans le cas de couches nc-Cu/C déposées par procédé hybride. En effet, bien qu'une structure colonnaire soient discernable pour des forts taux de cuivre (*i.e.*, % Cu > 82 at. %) (**Figs. 4.5a,b**), celles-ci sont beaucoup moins bien définies que dans le cas du procédé hybride (**Fig. 4.4a**). De plus la morphologie fine est globulaire pour toutes les conditions (**Figs.4.5a-d**), hormis pour celle présentant le plus faible taux de cuivre (*i.e.*, %Cu = 14 at. %), pour laquelle une morphologie particulière est obtenue (**Fig. 4.5f**). En effet, la condition présentant un taux de cuivre de 14 at. % est composée d'une couche dense sous-jacente surmontée de nanoparticules d'environ 150 nm, de manière analogue aux couches minces à faible taux de cuivre déposées par procédé hybride (**Fig. 4.4f**).

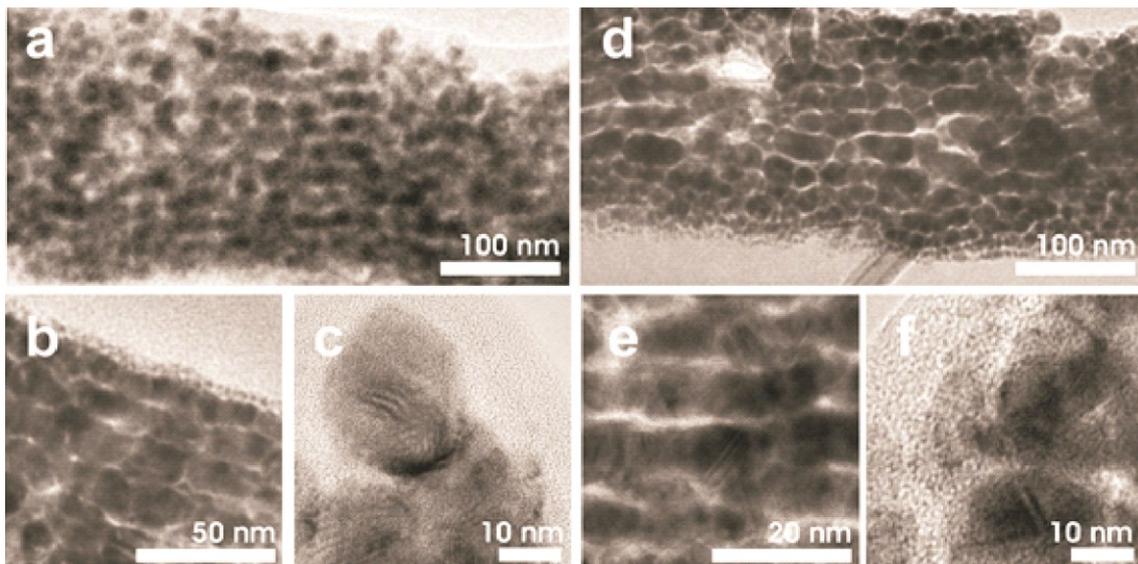
### 4.2.1.3 Conclusion

Dans le cas du système nc-Cu/C, la morphologie consistant en des nanoparticules verticalement alignées au substrat n'a pas été observée, et semble être propre au système nc-Ni/C. De plus les différences de morphologies entre les couches minces déposées par les deux procédés sont plus marquées que dans le cas des couches minces nc-Ni/C. Cette observation indique que le système nc-Cu/C est plus sensible aux conditions de synthèse que le système nc-Ni/C, et mets en relief l'influence de l'affinité entre le métal et le carbone sur l'impact qu'a le procédé de synthèse sur la morphologie des couches minces nc-Me/C.

## 4.2.2 Microscopie électronique en transmission

### 4.2.2.1 Couches déposées par procédé hybride

Les morphologies observées pour des couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride contenant 80 (%CH<sub>4</sub> = 12 %) et 81 (%CH<sub>4</sub> = 21 %) at. % de cuivre sont présentées **Figure 4.6**.



**Figure 4.6** Micrographies de couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride synthétisées avec un taux de méthane de 12 (a-c) et 21 (d-f) %.

Les observations par MET confirment donc les morphologies observées pour ces couches par MEB. Elles révèlent la présence de nanoparticules de cuivre (taches sombres sur

les micrographies) séparées les unes des autres par une fine peau de carbone amorphe (zones claires sur les micrographies) (**Fig. 4.6**).

Par ailleurs, il apparaît que ces deux constituants sont organisés sous forme de strates au sein des couches, dont les épaisseurs respectives ( $e_{\text{cuivre}}$  et  $e_{\text{carbone}}$ ) dépendent des conditions de synthèse. La taille latérale des grains de cuivre ( $L_{\text{cuivre}}$ ) semble aussi dépendre des conditions de synthèse. Le traitement de ces images TEM par un logiciel permet d'accéder à ces différentes grandeurs (**Tab. 4.1**).

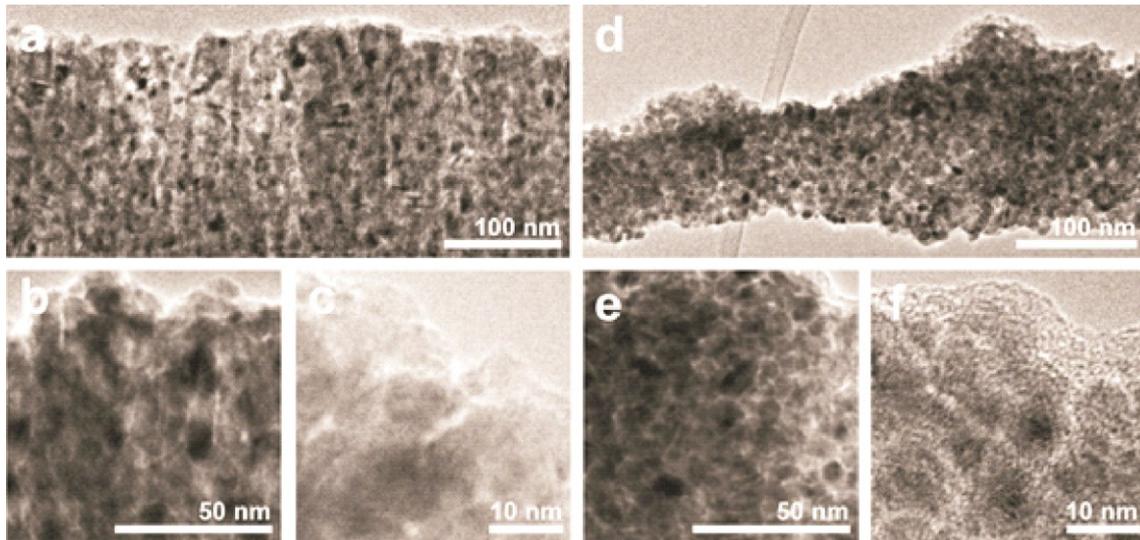
<b>% CH<sub>4</sub> (%)</b>	<b>% Cu<sub>XPS</sub> (at. %)</b>	<b><math>e_{\text{cuivre}}</math> (nm)</b>	<b><math>e_{\text{carbone}}</math> (nm)</b>	<b><math>L_{\text{cuivre}}</math> (nm)</b>
<b>12</b>	80	16,7	6,5	23,3
<b>21</b>	81	19,7	4,8	33,3

**Tableau 4.1** Tableau récapitulatif des mesures réalisées sur les diffractogrammes présentés **Figure 4.6**.

Ainsi, l'augmentation du taux de méthane dans le réacteur durant la synthèse de couches minces nc-Cu/C conduit à une augmentation de la taille verticale des strates de cuivre, une augmentation de la taille latérale des grains les composant, et une diminution de la taille verticale des strates de carbone. Un point intéressant est que les analyses XPS et EDX ne révèlent pas de forts changements de composition chimique en fonction du taux de méthane injecté dans le réacteur pour ces deux conditions (**Figs. 4.1-3**). Dans le cas de ce procédé et de ces deux conditions, le taux de méthane modifierait donc la morphologie sans influencer sur la composition chimique globale des couches.

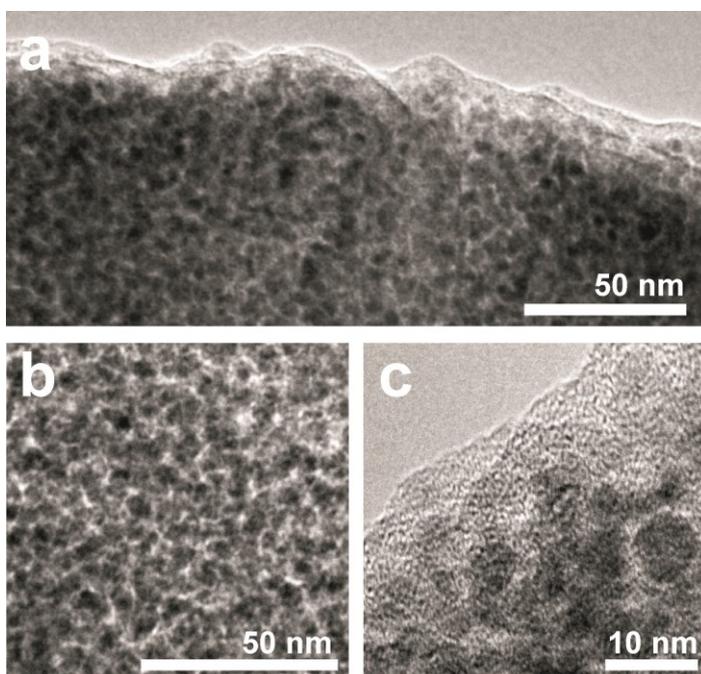
#### **4.2.2.2 Couches déposées par copulvérisation**

Des couches minces nc-Cu/C de différentes compositions chimiques déposées par copulvérisation ont été observées par MET. Les micrographies obtenues sont présentées **Figure 4.7**.



**Figure 4.7** Micrographies en transmission de couches nc-Cu/C déposées par copulvérisation présentant des taux de cuivre de 85 (a-c) et 71 at. % (d-f).

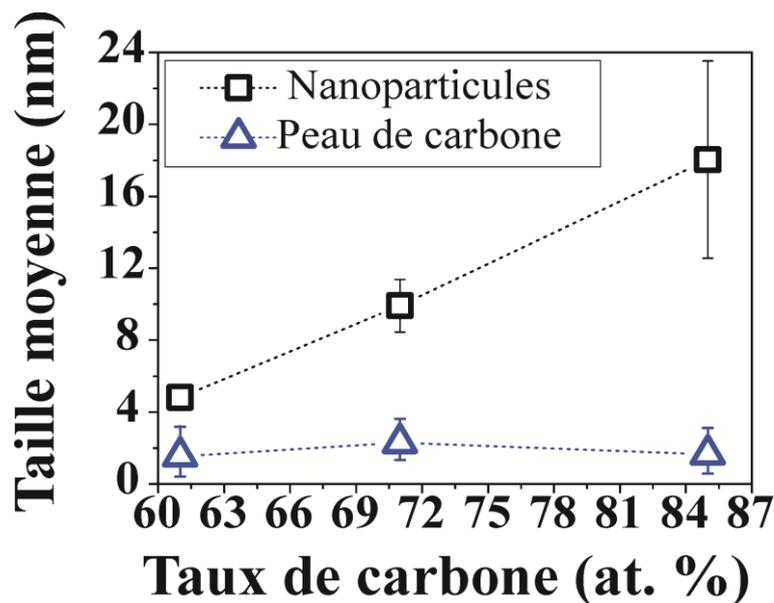
Les couches nc-Cu/C déposées par copulvérisation présentent donc une morphologie plus classiquement rapportée dans le cas des couches minces nc-Me/C. Elles consistent en des nanoparticules métalliques enrobées dans une matrice de carbone. Pour la condition à fort taux de cuivre ( $\% \text{ Cu} = 85 \text{ at. \%}$ ) présentée ici (**Figs. 4.7a-c**), on distingue des colonnes verticalement alignées au substrat. Cette structure est ensuite perdue lorsque l'on diminue le taux de cuivre dans la couche, au profit d'une morphologie granulaire (**Figs. 4.7d-f**). Les clichés MET obtenus sur une couche mince à plus faible taux de cuivre et déposée par copulvérisation sont présentés **Figure 4.8**.



**Figure 4.8** Micrographies en transmission d'une couche nc-Cu/C déposée par copulvérisation contenant 61 at. % de cuivre.

Une couche nc-Cu/C déposée par ce procédé et contenant 61 at. % de cuivre présente donc aussi une morphologie consistant en des nanoparticules de cuivre dispersées dans une matrice de carbone amorphe (**Figs. 4.8a-c**). En comparant les morphologies des couches minces nc-Cu/C de différentes compositions chimiques déposées par copulvérisation, on remarque que la taille des nanoparticules de cuivre dépend de la composition chimique.

Une analyse fine de ces micrographies permet l'estimation de la taille des nanoparticules et de la distance les séparant, et l'évolution de ces grandeurs en fonction du taux de cuivre dans les couches peut être représentée (**Fig. 4.9**).



**Figure 4.9** Evolution de la taille moyenne des nanoparticules et de la distance les séparant en fonction du taux de cuivre dans les couches nc-Cu/C déposées par copulvérisation.

On observe donc une variation de la taille des nanoparticules de 5 à 19 nm pour une variation du taux de cuivre entre 61 et 85 at. % (**Fig. 4.9**). L'épaisseur de la peau de carbone entourant les nanoparticules de cuivre est évaluée constante autour de 2 nm pour toutes les conditions analysées ici.

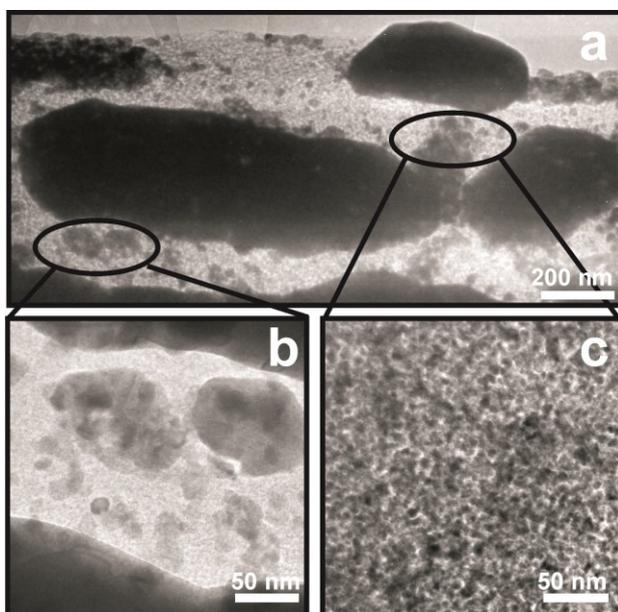
En comparant avec les valeurs relevées pour des couches nc-Ni/C déposées par copulvérisation pour une même plage de composition en métal, et présentées **Figure 3.12b**, on remarque que les nanoparticules de cuivre contenues dans les couches minces nc-Cu/C déposées par copulvérisation sont de tailles comparables à celles relevées pour les nanoparticules de nickel déposées par ce même procédé. Cela indique une indépendance de la morphologie obtenue au métal considéré (*i.e.*, nickel ou cuivre). Par ailleurs, alors qu'un

certain degré d'ordre de la matrice de carbone amorphe était observé dans le cas des couches minces nc-Ni/C déposées par copulvérisation, aucun plan témoignant d'un arrangement ordonné des atomes de carbone n'est observé dans le cas des couches minces nc-Cu/C. Comme attendu le nickel favorise l'organisation des atomes de carbone sous formes de plans graphitiques.

#### 4.2.2.3 Cas particulier des couches à faible taux de cuivre

Dans le cas des deux procédés, une morphologie analogue est observée pour les couches minces nc-Cu/C présentant un faible taux de cuivre (**Figs. 4.4f et 4.5f**). Dans ce cas, les couches minces nc-Cu/C consistent en une couche sous-jacente, surmontée de nanoparticules plus denses. Cette morphologie particulière a au début été considérée comme un artefact, et la plupart des analyses microstructurales n'ont pas été réalisées sur ces couches. Cependant, son observation répétée nous a conduit à l'observer en détail afin d'en comprendre l'origine.

En réalité, les différentes observations de ces conditions ont révélé une évolution de la morphologie en fonction du temps. Par exemple, l'image MEB présentée **Fig. 4.5f** obtenue sur une couche nc-Cu/C contenant 14 at. % de cuivre a été réalisée deux semaines après sa synthèse. Une analyse de cette même couche par microscopie électronique en transmission réalisée deux jours après son dépôt est présentée **Figure 4. 10**.



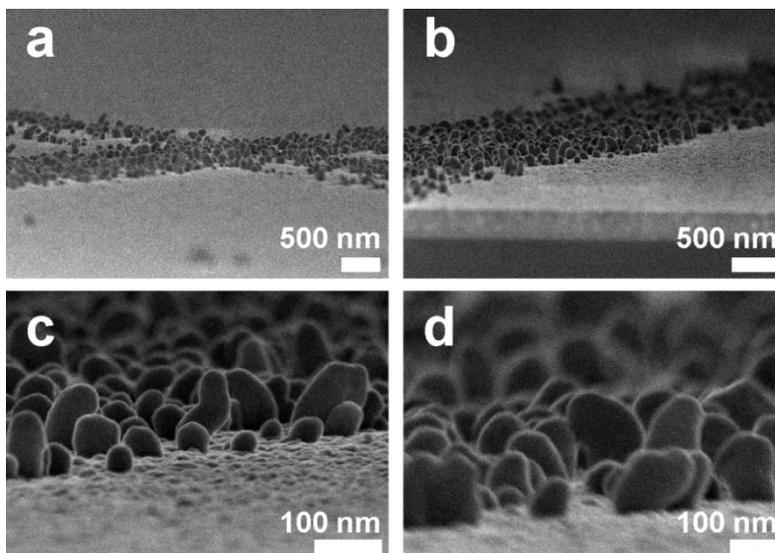
**Figure 4.10** Micrographie électronique en transmission d'une couche mince nc-Cu/C par copulvérisation présentant un taux de cuivre de 14 at. % déposée deux jours avant observation.

Pour une très faible composition en cuivre, on observe donc une structure hétérogène, composée de plusieurs régions :

- Des microparticules de cuivre, de taille variables (**Fig. 4.10a**)
- Des zones avec des grosses nanoparticules de cuivre et riches en carbone amorphe (**Fig. 4.10b**)
- Des zones composées de petites nanoparticules de cuivre séparées les unes des autres par du carbone amorphe (**Fig. 4.10c**)

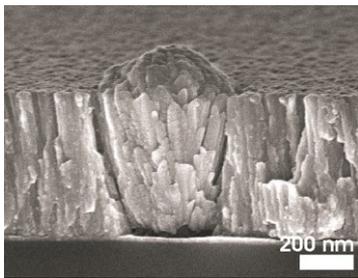
Ces couches présentent donc une morphologie originale, et propre à ce système. Une origine possible d'une telle morphologie est la très faible miscibilité du carbone dans le cuivre. Pour une très forte composition en carbone, la couche déposée consisterait initialement en des petites nanoparticules de cuivre séparées les unes des autres par la matrice de carbone amorphe (**Fig. 4.10c**), de manière analogue aux couches minces nc-Ni/C. Le cuivre est très diffusif, et très peu miscible avec le carbone. Pour minimiser l'énergie, les nanoparticules de cuivre peuvent se rassembler les unes aux autres et former des microparticules de cuivre de taille supérieure à celle des nanoparticules originales (**Fig. 4.10a**), laissant derrière elles des zones appauvries en cuivre (**Fig. 4.10b**). La micrographie présentée **Figure 4.10a** semble confirmer cette hypothèse. En effet, les zones composées de nanoparticules de cuivre sont observées à proximité des microparticules de cuivre, indiquant qu'elles ont diffusé venant grossir la taille des microparticules de cuivre.

Des images MEB obtenues deux semaines après le dépôt de la couche à faible taux de cuivre déposée par copulvérisation sont présentées **Figure 4.11**.



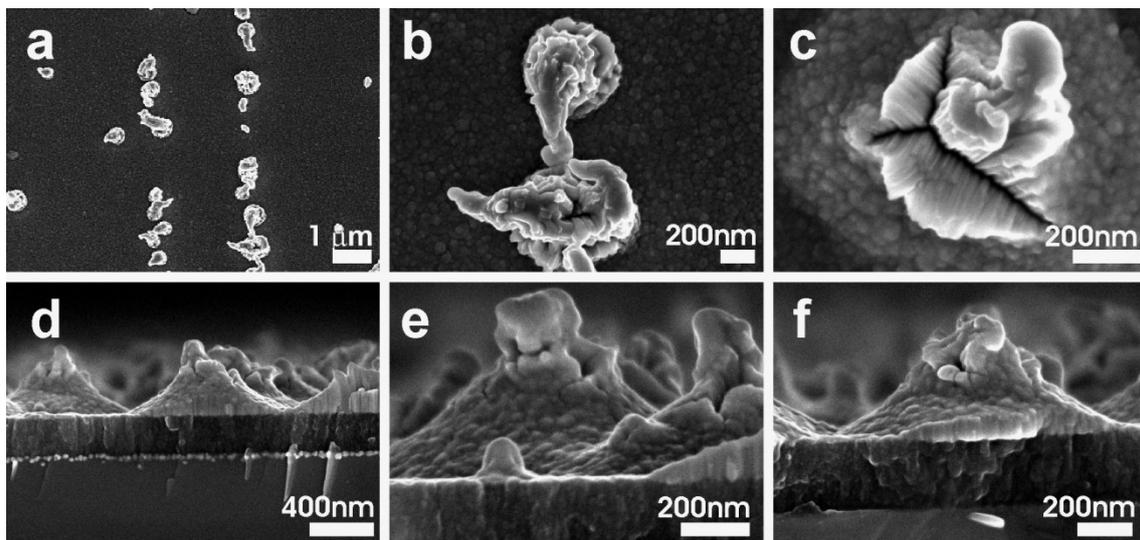
**Figure 4.11** Images MEB obtenues deux semaines après le dépôt d'une couche mince nc-Cu/C présentant un taux de cuivre de 14 at. % déposée par copulvérisation.

Deux semaines après son dépôt, une couche mince nc-Cu/C déposée par copulvérisation présente donc une assemblée de nanoparticules de cuivre en sa surface, dont la taille verticale est estimée autour de 150 nm et la taille latérale autour de 100 nm (**Fig. 4.11c,d**). Si l'on compare la morphologie observée pour cette couche deux semaines après son dépôt (**Fig. 4.11**), à celle observée deux jours après son dépôt (**Fig. 4.10**), on observe que les structures métalliques précédemment observées au sein de la couche par MET ont migré en surface de la couche. La répartition géométrique particulière de ces nanoparticules en surface de la couche (*i.e.*, lignes - **Figs. 4.11a,b**) est sans doute liée à des défauts favorisant la diffusion du cuivre. Ces défauts n'ont cependant pas pu être mis en évidence. Avec le temps, les nanoparticules diffusent en surface en suivant les défauts de la couche (*i.e.*, joints de grains, et défauts de croissance— **Fig. 4.12**).



**Fig. 4.12** Image MEB d'un défaut observé en coupe transverse sur une couche mince déposée par copulvérisation magnétron.

Des images MEB obtenues sur cette même couche deux ans après son dépôt sont présentées **Figure 4.13**.



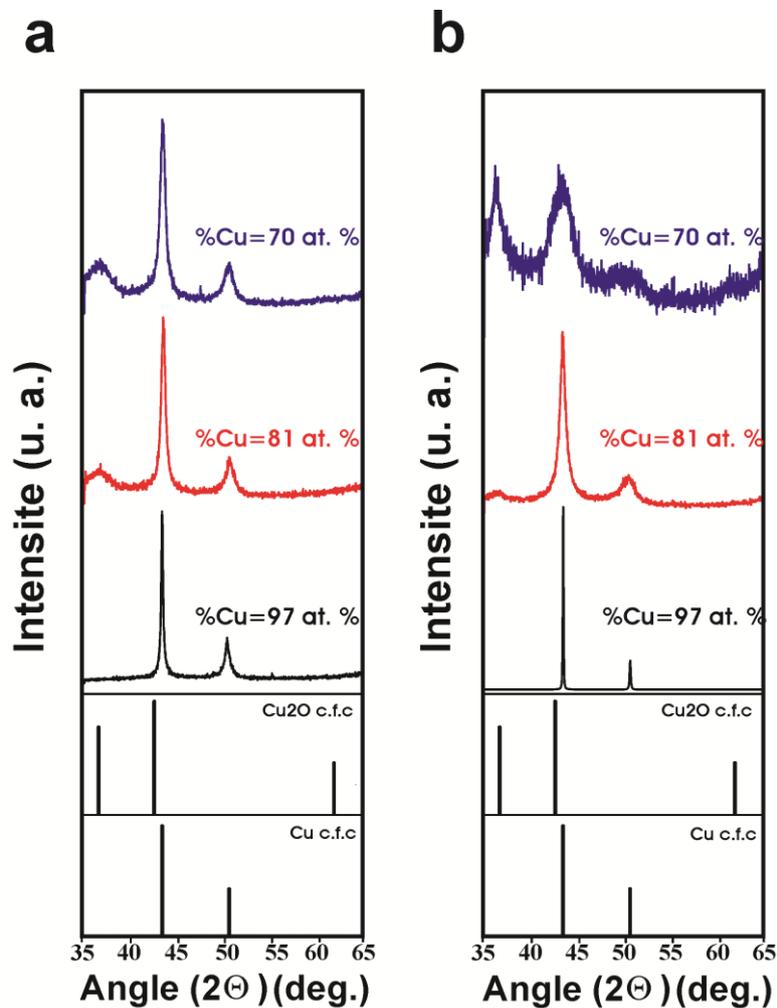
**Figure 4.13** Images MEB en plain champ (a-c) et en coupe transverse (d-f) obtenues deux ans après le dépôt par copulvérisation d'une couche mince nc-Cu/C présentant un taux de cuivre de 14 at. %.

Deux ans après son dépôt, une couche mince nc-Cu/C à faible taux de cuivre déposée par copulvérisation consiste donc en des monticules de forme volcanique surmontant une couche dense sous-jacente. Il semble donc que le cuivre présent dans les couches minces nc-Cu/C ait continué à diffuser au fil du temps, pour former ces structures particulières dont la hauteur dépasse parfois l'épaisseur de la couche originale. Ces analyses nous informent donc sur l'instabilité dans le temps de la morphologie des couches minces nc-Cu/C à faible taux de cuivre.

## 4.3 Microstructure des couches

### 4.3.1 Analyses DRX

Les couches minces nc-Cu/C déposées par les deux procédés ont été analysées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés **Figure 4.14**.



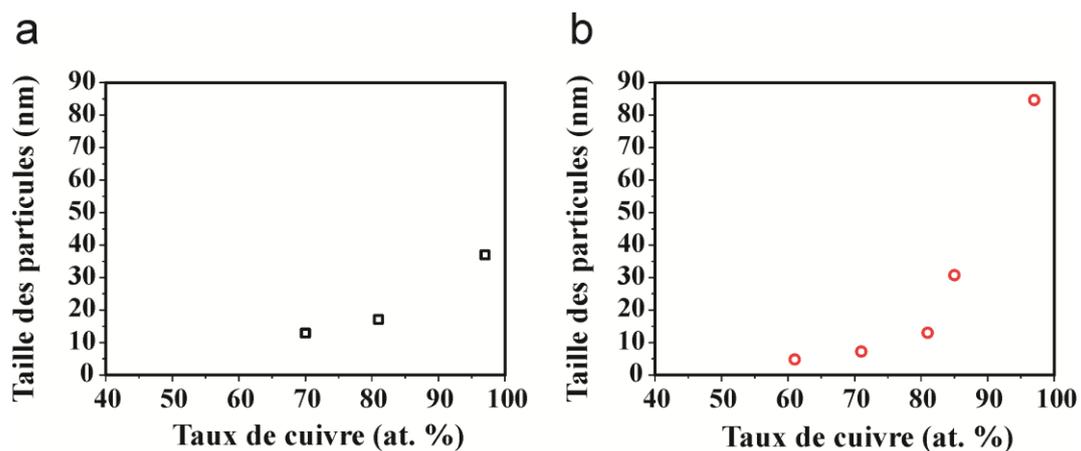
**Figure 4.14** Diffractogrammes obtenus sur des couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride (a) et par copulvérisation (b) présentant des taux de cuivre de 97, 81, et 70 at. %.

D'après ces diffractogrammes, on observe que deux phases peuvent exister dans les couches minces nc-Cu/C, en fonction de leur composition chimique et du procédé de synthèse considéré.

Pour des couches à fort taux de cuivre (% Cu = 97 at. %) et pour les deux procédés, les deux pics situés à des angles de 43 et 50 ° indiquent la présence des plans (111) et (200) d'une phase de cuivre cristallisée dans une maille cubique à faces centrées.<sup>[1,2]</sup> On remarque que les largeurs à mi-hauteur des pics sont beaucoup plus fines dans le cas de couches minces de cuivre déposées par copulvérisation. En effet, la couche déposée par procédé hybride révèle un pic (111) avec une largeur à mi-hauteur de 0.231 °, alors que la couche déposée par copulvérisation présente un pic relatif aux plans (111) avec une largeur à mi-hauteur de 0,100. Cette observation indique la présence de cristallites de dimension verticale plus élevée dans le cas de couches minces de cuivre déposées par copulvérisation que celles déposées par procédé hybride.

Si on diminue le taux de cuivre dans les couches, on observe l'apparition de nouveaux pics, situés à 36.6, 42.5, et 61.7 °. Ces pics sont associés respectivement aux plans (111), (200), (211), d'une phase cubique à faces centrées d'oxyde de cuivre (Cu<sub>2</sub>O).<sup>[3]</sup>

A partir de ces analyses, l'évaluation de la dimension verticale des cristallites a été réalisée par application de la formule de Debye-Scherrer, et son évolution en fonction de la proportion en cuivre présente dans les couches est présentée **Figure 4.15**.



**Figure 4.15** Evolution de la taille verticale des cristallites composant les nanoparticules contenues dans les couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride (a) et par copulvérisation (b) en fonction de leur composition en cuivre.

On observe que la taille verticale des cristallites pour le procédé hybride évolue entre 13 et 37 nm pour un taux de cuivre qui varie entre 71 et 97 at. % (**Fig. 4.15a**). Pour le procédé de copulvérisation, la taille verticale des cristallites contenues dans les couches nc-Cu/C évolue de 5 à 85 nm pour un taux de cuivre variant entre 61 et 97 at. % (**Fig. 4.15b**).

D'après ces diffractogrammes, on observe donc une augmentation de la taille verticale des cristallites composant les nanoparticules contenues dans les couches minces nc-Cu/C déposées par les deux procédés avec le taux de cuivre. Cette évolution est analogue aux tendances observées pour les couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride (**Fig. 3.12a**).

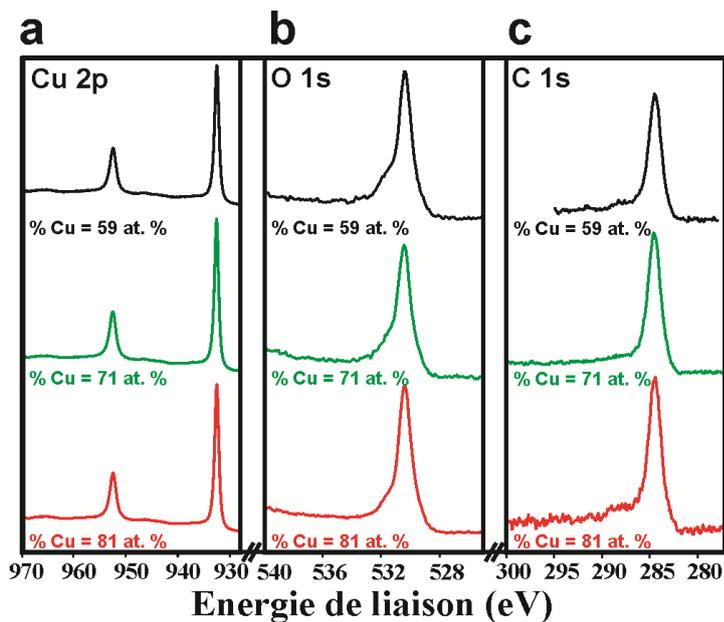
On observe par ailleurs, une forte différence entre les deux procédés pour des couches contenant de forts taux de cuivre (%Cu = 97 at. %). Pour cette condition, qui constitue en fait notre référence de cuivre pur, les couches minces déposées par copulvérisation sont cristallisées sur une plus longue distance verticale que les couches déposées par procédé hybride.

Pour des taux de cuivre inférieurs ( $61 \text{ at. } \% < \% \text{ Cu} < 85 \text{ at. } \%$ ), on observe globalement que les nanoparticules contenues dans les couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride sont composées de cristallites dont la taille verticale est légèrement plus grande que dans le cas des couches minces nc-Cu/C déposées par copulvérisation. Cette tendance peut être mise en relation avec les morphologies observées par MEB, et présentées **Figures 4.4 et 4.5**. En effet, pour cette gamme de compositions chimique, alors que des multicouches sont observées pour des couches déposées par procédé hybride, une structure granulaire est obtenue pour des couches minces déposées par copulvérisation. Les couches déposées par procédé hybride sont composées de grosses nanoparticules, clairement définies sur les images MEB et MET, alors que les couches minces déposées par copulvérisation sont composées de plus petites nanoparticules, difficiles à distinguer les unes des autres sur les micrographies. On remarque que les dimensions évaluées par application de la formule de Debye-Scherrer sont cohérentes avec les mesures réalisées à partir des micrographies présentées **Figures 4.4-8**.

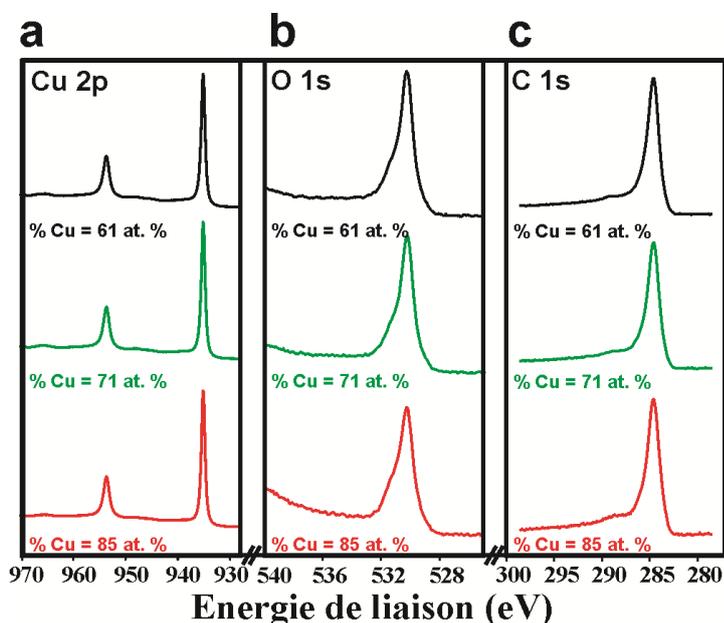
### 4.3.2 Microstructure des couches par analyses XPS

La microstructure des couches nc-Cu/C a été étudiée par spectroscopie de photoélectrons X. L'analyse de la forme des pics Cu 2p, C 1s, et O 1s a été réalisée. L'étude de l'effet de l'étape d'érosion ionique sur la microstructure des couches est présentée dans l'Annexe 3.

Les pics Cu 2p, O 1s, et C 1s obtenus par analyse XPS de couches déposées par procédé hybride et copulvérisation sont présentés **Figures 4.17 et 4.18** respectivement.



**Figure 4.17** Pics Cu 2p (a), O 1s (b), et C 1s (c), obtenus sur des couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride et présentant des taux de cuivre de 59 (noir), 71 (vert), et 81 (rouge) at. %.



**Figure 4.18** Pics Cu 2p (a), O 1s (b), et C 1s (c), obtenus sur des couches minces nc-Cu/C déposées par copulvérisation et présentant des taux de cuivre de 61 (noir), 71 (vert), et 85 (rouge) at. %.

Pour les deux procédés de synthèse considérés, et après une étape d'érosion de 100 secondes à 0.5 keV, on observe des pics Cu 2p, O 1s et C 1s très similaires pour toutes les compositions chimiques analysées :

- Le pic Cu 2p présente deux composantes principales, situées à des énergies de liaison de 932.5 et 952.3 eV qui correspondent aux liaisons métalliques faisant intervenir respectivement les niveaux électroniques  $2p^{3/2}$  et  $2p^{1/2}$  des atomes de cuivre (**Figs. 4.17a et 4.18a**).
- Le pic O 1s présente une composante principale, située à 530.1 eV correspondant aux liaisons oxygène-cuivre, et faisant intervenir le niveau 1s des atomes d'oxygène (**Figs. 4.17b et 4.18b**).
- Le pic C 1s quant à lui, présente une composante principale située aux alentours de 284.5 eV correspondant aux liaisons carbone-carbone impliquant le niveau 1s des atomes de carbone (**Figs. 4.17c et 4.18c**).

On remarque que la forme et la position des pics Cu 2p, O 1s, et C 1s ne dépendent ni du procédé de synthèse considéré, ni de la composition chimique des couches, indiquant une indépendance des interactions entre les éléments composant la couche à leur composition chimique et au procédé de synthèse.

De plus, la forme du pic C 1s est moins complexe que dans le cas des couches minces nc-Ni/C. L'application de la méthode de décomposition du pic C 1s présentée dans le *Chapitre 3 - §3.3.2.1* et en *Annexe 3* rapporte des composantes indépendantes de la composition et du procédé :

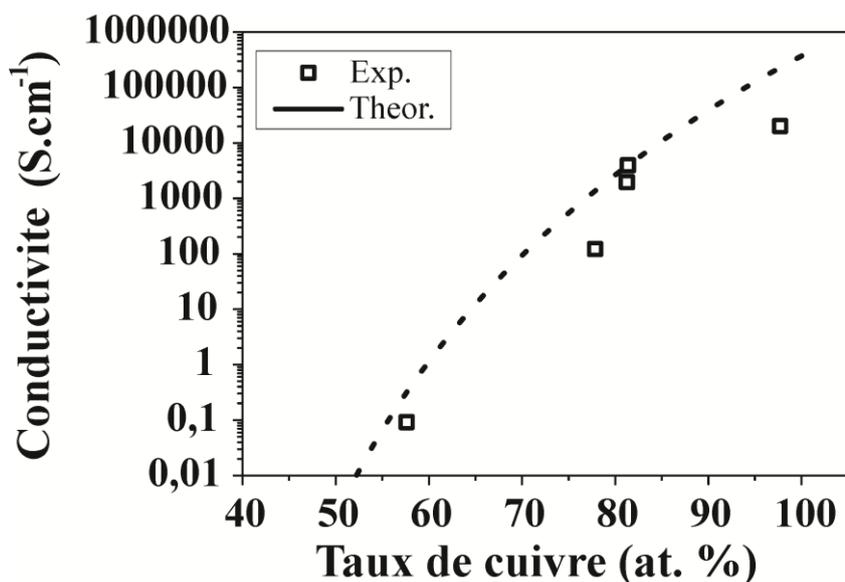
% C 1 = 3 %, % C 2 = 51 %, % C 2\* = 21 %, % C 3 = 8 %, et % C 4 = 17 %.

Le faible pourcentage de la composante C1 indique l'absence de carbure dans les couches nc-Cu/C. L'étude du pic C 1s obtenu sur les couches minces nc-Cu/C de différentes compositions nous informe donc que la microstructure de la matrice de carbone amorphe est indépendante de la composition chimique des couches et du procédé de synthèse considéré. Cette observation peut être expliquée par la très faible affinité que présente le cuivre avec le carbone.<sup>[4]</sup> Dans le cas de ce métal (*i.e.*, cuivre), aucune liaison n'est observée avec le carbone. Il est donc logique de ne pas observer d'évolution des environnements chimiques du carbone lorsqu'on modifie le taux de cuivre incorporé dans les couches.

## 4.4 Propriétés électriques

### 4.4.1 Couches déposées par procédé hybride

La conductivité électrique des couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride a été mesurée par méthode quatre points. Les mesures réalisées sont présentées **Figure 4.19**.



**Figure 4.19** Evolution de la conductivité électrique des couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride en fonction de leur composition en cuivre. Le meilleur ajustement obtenu avec la théorie de la percolation est représenté en pointillés (*i.e.*, celui dont l'écart quadratique est le plus faible).

Les valeurs des paramètres d'ajustement entre les mesures expérimentales et les valeurs obtenus par ajustement de la loi de la percolation sont présentées **Tableau 4.2**.

$\sigma_0$ ( $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$X_T$ (at.%)	t
99.000.000	39	15

**Tableau 4.2** Valeurs des paramètres d'ajustement entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par la loi de la percolation.

Pour ces couches, on observe donc une augmentation de la conductivité électrique de  $0,09 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $95500 \text{ S.cm}^{-1}$  lorsque l'on augmente le taux de cuivre dans les couches de 57 à 97 at. %. Cette évolution est très analogue au comportement électrique des couches minces

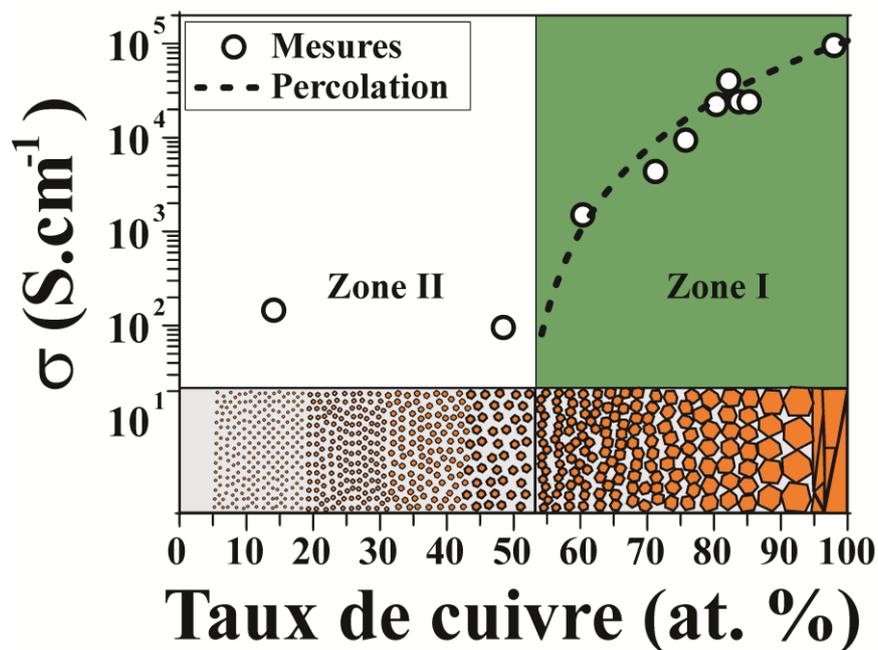
nc-Ni/C déposées par les deux procédés, et présenté *Chapitre 3 - § 3.4.1*. Il est important de mentionner que la mesure de la conductivité électrique des couches à plus faible taux de cuivre (%Cu < 57 at. %) n'a pas pu être réalisée, certainement à cause d'une résistance carré supérieure à la valeur limite mesurable par l'appareil.

Aux vues des valeurs issues de l'ajustement entre les valeurs expérimentales et théorique (**Tab. 4.2**), il paraît difficile d'attribuer l'évolution de conductivité électrique observée à un phénomène de percolation. En effet, la conductivité  $\sigma_0$  rapportée ici a une valeur qui n'a pas de sens. Pour rappel, la conductivité du cuivre massif  $\sigma_{Cu}$  est de l'ordre de  $6.10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ . De plus, le seuil de percolation  $\chi_C$  rapporté par l'ajustement est très faible, et inférieur à la valeur minimale pour laquelle une mesure de conductivité des couches est possible (%Cu = 57 at. %). Par ailleurs, le paramètre géométrique  $t$  est très différent des valeurs typiquement rapportée dans ce genre d'études. Enfin globalement, l'accord entre les valeurs expérimentales et le meilleur ajustement réalisé n'est pas satisfaisant (**Fig. 4.19**).

Une des raisons possibles à cette divergence entre les mesures et la théorie, est l'évolution de morphologie observée par microscopie électronique. En effet, l'évolution de morphologie rapporte des structures stratifiées pour certaines conditions (% Cu ~ 81 at. %), qui ne seraient pas prises en compte dans cette théorie. Par ailleurs, cette évolution de conductivité électrique a été obtenue en mesurant la résistance carré de la couche, puis en considérant l'épaisseur totale de la couche (*c.f. Chapitre 2 - §*). Or il est possible que, dans le cas d'une morphologie stratifiée, seule les premières couches conductrices interviennent dans la conductivité électrique globale de la couche. Dans ce cas, l'évolution de conductivité présentée **Figure 4.19** ne serait pas valable. Par ailleurs, la composition chimique utilisée ici en référence (*i.e.*, abscisse du graphique présenté **Figure 4.19**) est celle déterminée après une étape d'érosion de 100 secondes à 0.5 keV par XPS. Or nous avons vu que la composition chimique des couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride dépendait fortement des conditions d'érosion ionique pré-analyse (*c.f. Annexe 2 - §A-1.1.2*).

#### 4.4.2 Couches déposées par copulvérisation

L'évolution de conductivité électrique en fonction du taux de cuivre présent dans les couches minces nc-Cu/C déposées par copulvérisation est présentée **Figure 4.20**.



**Figure 4.20** Evolution de la conductivité électrique des couches nc-Cu/C déposées par copulvérisation en fonction du taux de cuivre. L'évolution de morphologie associée est représentée au bas du graphique.

Dans le cas des couches nc-Cu/C déposées par copulvérisation, on observe deux zones distinctes, de manière analogue au cas des couches nc-Ni/C déposées par copulvérisation (*c.f. Chapitre 3 - §3.4.1.2*). Une première zone (Zone I sur la **Figure 4.20**) correspond aux forts taux de cuivre ( $\% \text{ Cu} > 54 \text{ at. } \%$ ). Pour cette gamme de composition chimique, la conductivité électrique des couches minces nc-Cu/C varie entre  $94 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $95 \cdot 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour un taux de cuivre variant entre 48 et 98 at. %. Dans cette zone, le bon accord des mesures expérimentales avec la loi de la percolation traduit la diminution du nombre de chemin de nanoparticules de cuivre percolées avec la diminution du taux de cuivre présent dans les couches. Les valeurs des paramètres d'ajustement de la loi de la percolation sont présentées **Tableau 4.3**.

$\sigma_0$ ( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$X_T$ (at.%)	t
100.000	55	1.8

**Tableau 4.3** Paramètres d'ajustement de la loi de la percolation avec les valeurs expérimentales de conductivité mesurées sur les couches nc-Cu/C.

Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles obtenues dans le cas des couches minces nc-Ni/C, ainsi qu'avec la littérature.<sup>[5-9]</sup>

Pour des taux de cuivre inférieurs à 55 at. %, une autre zone de conduction est observée (Zone II sur la **Figure 4.20**). Dans cette zone la conductivité électrique est trouvée constante autour de  $100 \text{ S.cm}^{-1}$ , pour les deux compositions chimiques considérées. Dans un raisonnement analogue à celui fait pour les couches nc-Ni/C, on peut penser que les valeurs obtenues dépendent principalement de la conductivité électrique de la matrice de carbone amorphe entourant les nanoparticules de cuivre isolées les unes des autres. Néanmoins, pour ce procédé, une conductivité électrique plus élevée d'un ordre de grandeur était mesurée pour cette gamme de composition chimique dans le cas des couches nc-Ni/C (**Fig. 3.20**). Cette différence peut être attribuée à la participation de la phase de carbure de nickel  $\text{NiC}_x$  dans la conduction électrique et à l'effet catalytique du nickel sur la graphitisation du carbone.

## 4.5 Conclusion

Au travers de cette étude comparative, nous avons montré que les deux procédés étudiés conduisent à des couches ayant des microstructure et morphologies relativement différentes. Le procédé plasma hybride permet l'obtention de couches dont la morphologie évolue d'une structure colonnaire à une structure globulaire, en passant par une morphologie de type multicouches. Le procédé de copulvérisation permet quant à lui la synthèse de couches granulaires, dans lesquelles la taille des nanoparticules de cuivre dépend fortement de la composition chimique. Pour les deux procédés, des phénomènes de diffusion du cuivre en surface des couches pour des couches à très faibles taux de cuivre ont été observés.

Pour les couches déposées par procédé hybride, les taux d'oxygène mesurés par EDX ne sont pas négligeables et ils augmentent avec le taux de carbone présent dans les couches. Dans le cas des couches déposées par copulvérisation, cette tendance est aussi observée. Cette observation peut traduire l'oxydation de la surface des nanoparticules de cuivre contenues dans les couches, et révèle une inhomogénéité de la composition chimique des couches en surface et en volume.

Une phase de cuivre cristallisée dans une maille cubique à faces centrées a été identifiée par DRX dans les couches à plus fort taux de cuivre. Pour des plus faibles taux de cuivre, une phase d'oxyde de cuivre cristallisée dans une maille cubique à faces centrées est observée. Ces observations sont cohérentes avec l'étude de la composition chimique réalisée par EDX.

L'étude des environnements chimiques des atomes de cuivre, d'oxygène et de carbone par XPS a révélé une indépendance des interactions entre ces différents éléments aux conditions de synthèse et à la composition chimique des couches minces nc-Cu/C.

La conductivité électrique augmente avec le taux de cuivre présent dans les couches pour les deux procédés. La loi de percolation est mieux adaptée aux couches déposées par copulvérisation qu'aux couches déposées par procédé hybride. Dans ce dernier cas, la morphologie particulière observée pour certaines conditions peut être responsable de ce mauvais accord. Dans le cas des couches minces nc-Cu/C déposées par copulvérisation, les mesures électriques sont en bon accord avec les morphologies observées. Globalement, la conductivité électrique des couches nc-Cu/C déposées par copulvérisation magnétron est

supérieure à celle des couches nc-Cu/C déposées par procédé hybride, de manière analogue au système nc-Ni/C (*c.f.*, *Chapitre 3 – 3.4*).

L'étude par spectroscopie Raman n'a pas été réalisée sur ces couches durant cette thèse, car les spectres Raman sont trop bruités pour être exploités, contrairement au cas des couches nc-Ni/C. Des conditions d'acquisition adéquates restent à optimiser. Les premiers essais réalisés sur les couches minces nc-Cu/C déposées par copulvérisation seront néanmoins présentés dans le *Chapitre 5*.

## Bibliographie du *Chapitre 4*

- [1] M. Berndt, G. Abrasonis, G. J. Kovács, M. Krause, F. Munnik, R. Heller, A. Kolitsch, W. Möller, *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 063503.
- [2] M. Berndt, M. Krause, G. Abrasonis, A. Mücklich, F. Munnik, A. Kolitsch, W. Möller, *Plasma Process. Polym.* **2009**, *6*, S902.
- [3] K.-H. Hellwege, A. M. Hellwege, Eds., *References for III/7*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1974**.
- [4] G. A. López, E. J. Mittemeijer, *Scr. Mater.* **2004**, *51*, 1.
- [5] B. F. Dorfman, *Thin Solid Films* **1998**, *330*, 76.
- [6] D. Toker, D. Azulay, N. Shimoni, I. Balberg, O. Millo, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, DOI 10.1103/PhysRevB.68.041403.
- [7] S. Barzilai, Y. Goldstein, I. Balberg, J. Helman, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 1809.
- [8] J. Gittleman, Y. Goldstein, S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 3609.
- [9] T. Ghodselahe, M. A. Vesaghi, A. Shafiekhani, M. Ahmadi, M. Panahandeh, M. Heidari Saani, *Phys. B Condens. Matter* **2010**, *405*, 3949.



## Sommaire *Chapitre 5*

<b>5.1 Couches nc-Ni/C pour la croissance de nanotubes de carbone .....</b>	<b>134</b>
<b>5.1.1 Introduction .....</b>	<b>134</b>
<b>5.1.2 Méthode expérimentale .....</b>	<b>136</b>
<b>5.1.3 Résultats et discussion .....</b>	<b>138</b>
<b>5.1.3.1 Couche mince NTC-NiC 1 (% Ni = 65 at. %) .....</b>	<b>138</b>
<b>5.1.3.2 Couche mince NTC-NiC 2 (% Ni = 55 at. %) .....</b>	<b>142</b>
<b>5.1.3.3 Couche mince NTC-NiC 3 (% Ni = 40 at. %) .....</b>	<b>146</b>
<b>5.1.4 Conclusion.....</b>	<b>151</b>
<b>5.2. Comportement piézorésistif des couches nc-Ni/C déposées par procédé hybride .....</b>	<b>155</b>
<b>5.2.1 Introduction .....</b>	<b>155</b>
<b>5.2.2 Méthode expérimentale .....</b>	<b>156</b>
<b>5.2.3 Résultats et discussions .....</b>	<b>158</b>
<b>5.3 Couches de carbone nanoporeuses par gravure sélective de couches nc-Cu/C.....</b>	<b>163</b>
<b>5.3.1 Introduction .....</b>	<b>163</b>
<b>5.3.2 Méthode expérimentale .....</b>	<b>164</b>
<b>5.3.3 Résultats et discussion .....</b>	<b>167</b>
<b>5.3.4 Conclusion.....</b>	<b>178</b>
<b>5.4 Couches de carbone nanoporeuses par gravure sélective de couches nc-Cu/C par voie électrochimique .....</b>	<b>179</b>
<b>5.4.1 Introduction .....</b>	<b>179</b>
<b>5.4.2 Méthodes expérimentales .....</b>	<b>180</b>
<b>5.4.3 Résultats et discussions .....</b>	<b>181</b>
<b>5.5 Conclusion.....</b>	<b>186</b>
<b>Bibliographie du <i>Chapitre 5</i> .....</b>	<b>188</b>

# Chapitre 5

## Applications des couches nc-Ni/C et nc-Cu/C

Nous allons ici présenter les voies de recherche empruntées pour tirer parti des morphologies originales des couches minces nc-Ni/C et nc-Cu/C synthétisées durant cette thèse.

Concernant les couches nc-Ni/C, nous nous concentrerons sur celles déposées par procédé hybride. Une étude exploratoire sur les conditions de synthèse optimales de nanotubes de carbone à partir des couches nc-Ni/C sera présentée. Une deuxième partie sera dédiée aux propriétés de piézorésistivité de ces couches. L'influence de leur composition chimique et de leur microstructure sur celles-ci sera présentée dans ce chapitre.

Une nouvelle technique de synthèse basse température de couches minces de carbone nanoporeuses basée sur la gravure sélective des nanoparticules de cuivre contenues dans les couches nc-Cu/C a été développée durant cette thèse et sera détaillée dans ce chapitre. Dans la même optique, la gravure des couches nc-Cu/C par électrochimie a été étudiée et sera présentée dans la dernière partie de ce chapitre.

# 5.1 Couches nc-Ni/C pour la croissance de nanotubes de carbone

## 5.1.1 Introduction

Depuis leur découverte en 1991 par S. Ijima,<sup>[1]</sup> les nanotubes de carbone (NTC) ont suscité un grand intérêt de la part des communautés scientifique et industrielle.<sup>[2-21]</sup> En effet, les incroyables propriétés physiques individuelles de ces nano objets en ont fait des candidats sérieux pour bon nombre d'applications dans les domaines de la microélectronique,<sup>[7,12,17]</sup> du stockage de l'énergie,<sup>[9,16]</sup> et du revêtement intelligent.<sup>[21]</sup>

Bien que les NTC aient suscité de nombreuses études fondamentales, leur intégration dans des dispositifs fonctionnels demeure un challenge. La température de synthèse des NTC dépend du procédé de synthèse considéré. Dans le cas des procédés sous vide, elle est généralement de l'ordre de 600 °C, avec parfois la nécessité de traitement thermique post croissance de 1000 °C. Le domaine de la microélectronique impose des températures de synthèse inférieures à 400 °C pour les dispositifs en fin de « process ». Bien que certains groupes aient rapporté la croissance de NTC à des températures plus basses par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma,<sup>[8,13-15]</sup> les meilleures qualités de NTC et le meilleur contrôle de leurs propriétés (*i.e.*, NTC à une paroi) ne sont toujours obtenues que par des traitements thermiques à température élevée.

Les techniques de synthèse sous vide couramment employées dans les laboratoires de recherche impliquent un mode de croissance des NTC de type « dissolution/saturation/ségrégation ». Dans ce type de croissance, on dispose des nanoparticules métalliques sur un substrat. Ces nanoparticules vont servir de catalyseurs pour la croissance des NTC's. On porte ensuite les catalyseurs à haute température (> 500 °C) dans une enceinte sous vide. Des atomes de carbone provenant d'une source externe (*e.g.*, gaz précurseur, décharge plasma, etc...) sont mis en contact avec les catalyseurs dans le but de provoquer leur dissolution dans les catalyseurs métalliques. Une source de carbone souvent utilisée pour la croissance de NTC par cette technique est une décharge plasma radiofréquence d'un gaz précurseur carboné. Les atomes de carbone issus de la décharge plasma vont diffuser dans l'enceinte, puis se dissoudre dans les catalyseurs, jusqu'à atteindre une concentration limite. On parle alors de saturation des catalyseurs métalliques par les atomes de carbone. Dépassé cette concentration, si la décharge plasma est maintenue, le carbone contenu dans les catalyseurs va ségréger à leur surface selon des phénomènes de

diffusion et d'auto-organisation, jusqu'à former un tube. L'apport de chaleur est ici nécessaire pour permettre une incorporation facilitée du carbone dans les catalyseurs.

Dans le cas des procédés classiques, on forme les catalyseurs par le dépôt d'une très fine couche mince de métal, que l'on chauffe pour provoquer des phénomènes de diffusion et d'agrégation propres aux couches minces métalliques. Ce phénomène couramment observé conduit à la formation de nanoparticules à la surface du substrat. La température du traitement, le temps de recuit, et l'épaisseur des couches, sont des paramètres qui vont directement impacter sur la taille et la distribution des nanoparticules à la surface du substrat. Il a par ailleurs été montré que la taille et la nature des catalyseurs utilisés influent fortement sur la qualité et les propriétés des NTC obtenus après croissance.

Comme nous l'avons présenté dans les *Chapitres 1 et 3* dans le cas des couches minces nc-Ni/C, la taille, la forme, et la dispersion des nanoparticules riches en nickel peut être facilement contrôlée en jouant sur les paramètres de dépôt des couches. Une idée originale consiste donc à utiliser cette morphologie particulière pour la croissance de NTC. Plusieurs groupes, y compris notre équipe, ont d'ores et déjà rapporté la croissance de NTC à partir de couches minces nc-Ni/C.<sup>[22,23]</sup> L'étude réalisée au sein de notre équipe avait été réalisée dans le cadre de la thèse d'A. Achour sur la croissance de NTC à basse température à partir de couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride et contenant 40 et 60 at. % de nickel. Cette étude avait révélé qu'une concentration en nickel de l'ordre de 60 at. % était préférable pour la croissance de NTC à basse température (~ 420 °C). Une autre étude rapporte la synthèse de nanotubes de carbone à une seule paroi à partir d'une couche mince nc-Ni/C contenant 30 at. % de nickel.<sup>[20]</sup>

Dans le cadre de l'étude présentée ici, l'idée est de vérifier les qualités de catalyseurs pour la croissance de NTC des couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride. Nous complétons l'étude déjà réalisée au sein de l'équipe en élargissant la gamme de compositions chimiques explorée, ainsi que les conditions de croissance appliquées. Nous tenterons donc de comprendre l'impact de la microstructure des couches minces nc-Ni/C sur la synthèse des NTC dans différentes conditions de croissance réalisées au laboratoire GREMI de l'université d'Orléans.

## 5.1.2 Méthode expérimentale

Les conditions de synthèse des couches minces nc-Ni/C, ainsi que les compositions chimiques associées retenues pour l'étude présentée ici sont résumés **Tableau 5.1**.

Nom	P <sub>Cible</sub> (W)	P <sub>Antenne</sub> (W)	Pression (mTorr)	%CH <sub>4</sub>	% Ni (at. %)
NTC NiC 1	150	150	5	14	65
NTC NiC 2	150	150	5	25	55
NTC NiC 3	150	150	5	38	40

**Tableau 5.1** Conditions de synthèse et compositions chimiques des couches minces nc-Ni/C retenues pour l'étude de la croissance de NTC.

Des couches minces présentant un taux de nickel variant entre 40 et 65 at. %, et d'une épaisseur de 300 nm ont été déposées sur des substrats de silice. Sur ces couches, différentes procédures de croissance ont été réalisées.

Le procédé de croissance des NTC a été effectué au laboratoire GREMI dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. M. Gaillard et le Prof. C. Leborgne. Il s'agit d'un procédé de type PECVD, dans lequel on expose le catalyseur porté à 600 °C, à un plasma généré par une source radiofréquence dans une atmosphère gazeuse de nature H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Le principe de croissance dans ce procédé repose sur le concept décrit plus haut de « dissolution/saturation/ségrégation ». Le procédé de croissance se décompose en deux étapes successives :

- Le recuit des couches pendant 15 minutes
- La croissance des NTC pendant 30 minutes

Le procédé garantit la croissance de NTC's à partir de catalyseurs plus classiques (NiFe, Co, Ni, etc...) à des températures minimum de 600 °C.

Dans ce procédé, il est entre autre possible de modifier la puissance appliquée sur la source PECVD ainsi que la température à laquelle est porté le catalyseur. Ces deux paramètres ont été choisis pour l'étude présentée ici. Les différentes conditions de synthèse étudiées durant cette étude sont présentées **Tableau 5.2**.

Nom	Température (°C)	Débit H <sub>2</sub> (sccm)	Débit C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	Pression (mbar)	P <sub>source</sub> (W)
<b>Mg 00</b>	700	40	20	1,17	30
<b>Mg 01</b>	600	40	20	1,1	30
<b>Mg 02</b>	600	40	20	1,1	50
<b>Mg 03</b>	500	40	20	1,1	50

**Tableau 5.2** Conditions de croissance des NTC testées au cours de cette étude

Pour un même échantillon, les conditions de synthèse qu'il est directement possible de comparer entre elles sont donc :

- pour **Mg 00 et Mg 01**, les deux conditions de croissance diffèrent par la température de croissance (*i.e.*, même puissance appliquée sur la source).
- pour **Mg 01 et Mg 02**, les deux conditions de croissance diffèrent par la puissance appliquée sur la source (*i.e.*, même température de synthèse).
- pour **Mg 02 et Mg 03**, les deux conditions de croissance diffèrent par la température de croissance (*i.e.*, même puissance appliquée sur la source).

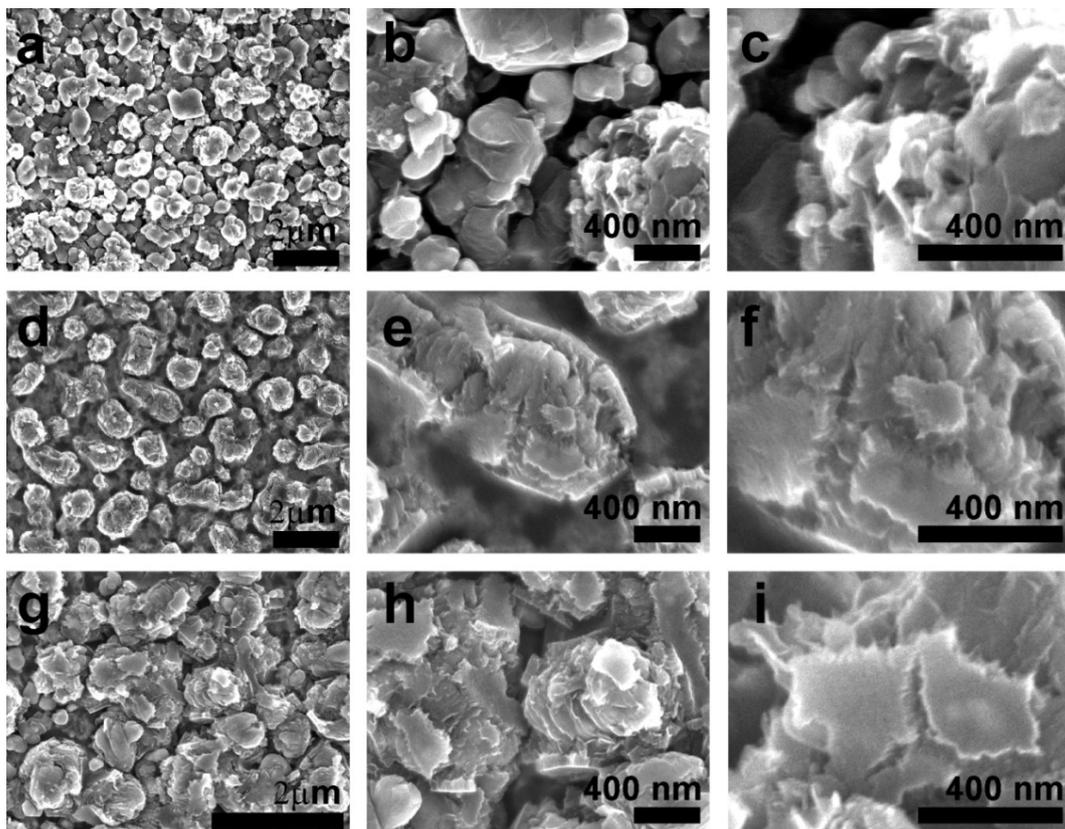
Les quatre conditions de croissance présentées dans le **Tableau 5.2** ont donc été testées sur les trois échantillons présentés **Tableau 5.1**. Les couches après croissance ont ensuite été observées par microscopie électronique à balayage, et des analyses par spectroscopie Raman ( $\lambda = 514$  nm) des couches avant et après croissance ont été réalisées sur ces échantillons. Pour certains échantillons et certaines conditions de croissance de NTC, les analyses des couches post croissance n'ont malheureusement pas pu être réalisées en raison d'une dégradation durant le transport ou de leur préparation avant analyse.

### 5.1.3 Résultats et discussion

#### 5.1.3.1 Couche mince NTC-NiC 1 (% Ni = 65 at. %)

Cette condition contient un taux de nickel de 65 at. %. D'après les analyses de morphologie et de microstructure présentées au *Chapitre 3*, la couche consiste en des nanoparticules riches en nickel, avec une dimension latérale de 5 nm, et une dimension verticale de 11 nm. Les nanoparticules sont orientées perpendiculairement vis-à-vis de la surface du substrat, et elles présentent une phase cubique à faces centrées de carbure de nickel sous stœchiométrique ( $\text{NiC}_x$  avec  $x = 0.12$ ).

Les images MEB obtenues sur cette couche après les différentes étapes de croissance sont présentées **Figure 5.1**.



**Figure 5.1** Vues en plain-champ obtenues après traitement des couches minces NTC-Ni/C 1 dans les conditions Mg 00 (a-c), Mg 01 (d-f), et Mg 02 (g-i) par MEB.

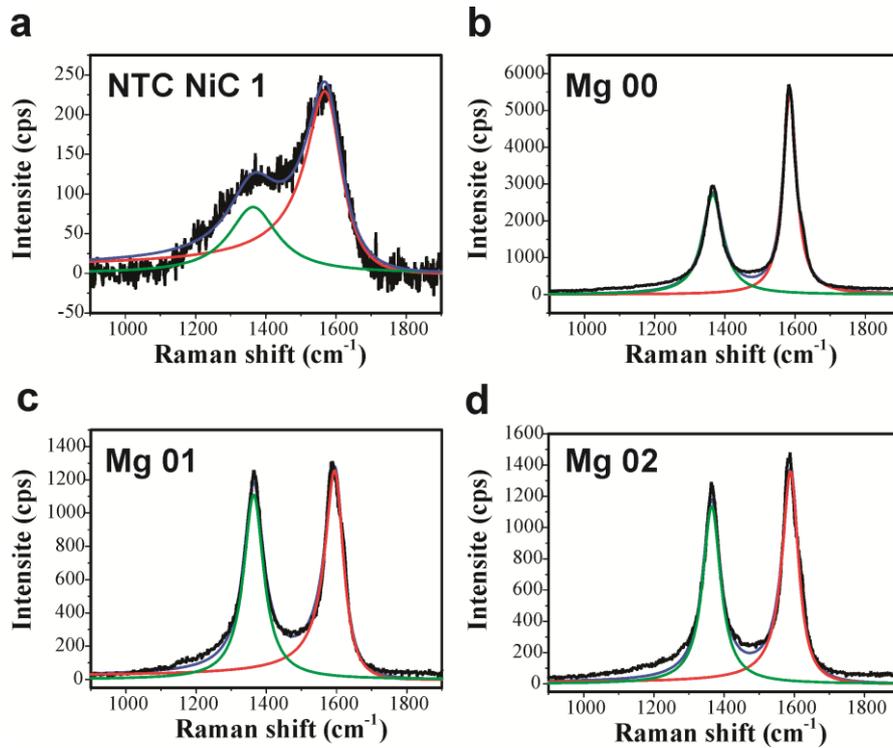
Les observations MEB obtenues nous indiquent que les conditions de croissance testées ici ne permettent pas l'obtention de NTC à partir de cette couche. Par ailleurs, on remarque que les différentes conditions de synthèse induisent différents changements de morphologie :

- **Condition de synthèse Mg 00** : la surface présente un agglomérat de grains de différentes tailles entremêlés (**Figs. 5.1a,b**). Certains petits grains, d'environ 200 nm, présentent une morphologie sphérique et une structure amorphe, alors que de plus gros grains, d'environ 1  $\mu\text{m}$  présentent des facettes. Les clichés à plus forts grossissement révèlent la présence de petits domaines de carbone turbostratique de longueur évaluée autour de 80 nm (**Fig. 5.1c**).
- **Condition de synthèse Mg 01** : la surface présente des gros grains, d'environ 2  $\mu\text{m}$ , avec la présence de facettes en leur surface (**Figs. 5d,e**). Les clichés à plus fort grossissement révèlent ici aussi la présence de petits domaines de carbone turbostratique d'environ 300 nm de longueur (**Fig. 5.1f**).
- **Condition de synthèse Mg 02** : la surface présente une morphologie analogue à la *condition de synthèse Mg 01* précédemment décrite. On observe de gros grains facettés, avec la présence de carbone turbostratique sur leurs flancs (**Figs. 5.1g-i**).

Pour une même puissance appliquée sur la source ( $P_{\text{source}} = 30 \text{ W}$ ) on observe que diminuer la température de traitement de 700 (**Figs. 5.1a-c**) à 600 °C (**Figs. 5.1d-f**) entraîne une augmentation globale de la taille des grains observés en surface. En effet, alors que de nombreux petits grains sont observés pour une température de 700 °C (**Fig. 5.1a ,b**), des plus gros grains moins nombreux sont observés pour une température de croissance de 600 °C (**Fig. 5.1d,e**). De plus, la proportion et la longueur des domaines de carbone organisé augmente en moyenne (**Figs. 5.1c,f**).

Pour une même température de synthèse ( $T_{\text{synthèse}} = 600 \text{ °C}$ ), augmenter la puissance appliquée sur la source de 30 (**Fig. 5.1d-f**) à 50 W (**Fig. 5.1g-i**) n'induit pas de modification majeure de la morphologie de surface de la couche. Les grains semblent néanmoins légèrement plus gros et plus denses à la surface de la couche traitée avec une puissance de 50 W (**Figs. 5.1d,g**).

La microstructure des couches minces a ensuite été analysée par spectroscopie Raman. Les spectres Raman obtenus entre 900 et 1900  $\text{cm}^{-1}$  pour une longueur d'onde incidente de 514 nm sont présentés **Figure 5.2**.



**Figure 5.2** Spectres Raman obtenus sur la couches NTC-NiC 1 avant croissance (a), après application du traitement Mg 00 (b), Mg 01 (b), et Mg 02 (c).

Les paramètres d’ajustement des spectres Raman sont présentés **Tableau 5.3** :

	Pos (G) (cm <sup>-1</sup> )	Γ (G) (cm <sup>-1</sup> )	Pos (D) (cm <sup>-1</sup> )	Γ (D) (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
<b>NTC-NiC 1</b>	1578,5	123,5	1364,1	167,3	0,37
<b>Mg 00</b>	1584,9	45,8	1365,7	70,0	0,50
<b>Mg 01</b>	1598,1	64,5	1364,1	69,0	0,89
<b>Mg 02</b>	1591,2	56,2	1365,1	61,5	0,84

**Tableau 5.3** Tableau récapitulatif des paramètres d’ajustement des bandes D et G pour l’échantillon NTC-NiC 1 et les conditions de synthèse appliquées : Mg 00, Mg 01, et Mg 02.

Le spectre Raman obtenu pour la couche nc-Ni/C avant tentative de croissance est similaire à ceux présentés et analysés *Chapitre 3* (**Fig. 5.2a**). Il témoigne de la présence de carbone amorphe composé de cycles aromatiques et de chaînes aliphatiques majoritairement hybridés sp<sup>2</sup> organisés de manière désordonnée.

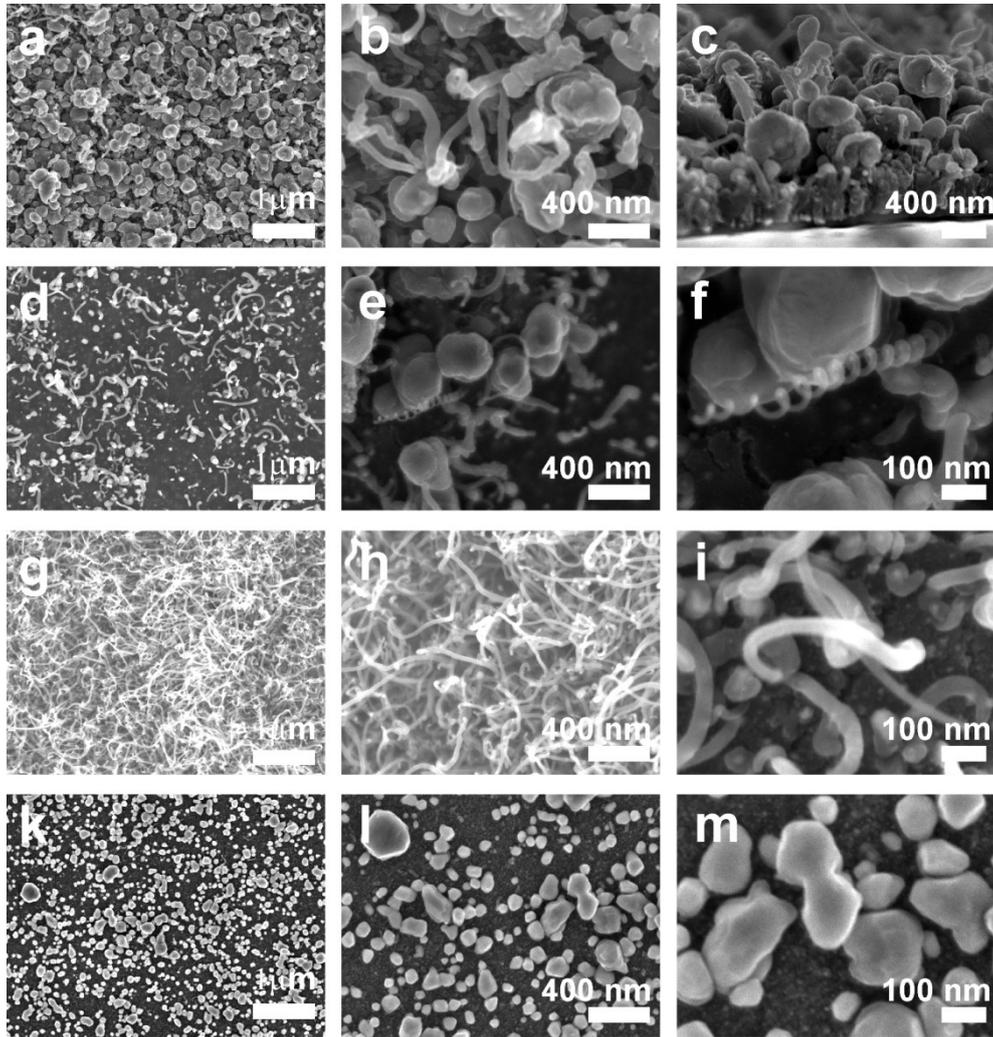
Tous les traitements par procédé PECVD induisent un affinement des bandes D et G, ainsi qu'un décalage vers les hauts nombres d'onde de la bande G, traduisant une réorganisation des atomes de carbone (**Figs. 5.2b-d**).

Il est intéressant de remarquer que les différences de morphologie, et notamment de tailles de domaine de carbone turbostratique observées par microscopie électronique, se retrouvent par spectroscopie Raman, en considérant les généralités énoncées au *Chapitre 3*. En effet, la condition de synthèse Mg 00 conduit à la synthèse d'un matériau plus amorphe, et présentant des petits domaines de carbone turbostratique (**Fig. 5.1c**). Or le spectre Raman associé présente un rapport d'intensité  $I_D/I_G$  plus petit que les spectres Raman obtenus pour les deux autres conditions de synthèse Mg 01 et Mg 02 (**Figs. 5.2b-d, Tab. 5.1**). Cette observation permet d'étayer les considérations énoncées sur la base bibliographique du *Chapitre 3*.

Néanmoins, nous avons vu qu'aucun NTC n'était observé à la surface des couches. La présence des gros grains en surface, couplée à l'amélioration de l'ordre cristallin du carbone amorphe contenu dans les couches minces nc-Ni/C, laisse penser à une diffusion en surface du nickel initialement contenu dans le volume de la couche, accompagnée d'une graphitisation du carbone amorphe restant dans la couche. Ce phénomène avait déjà été observé lors de recuits de couches minces nc-Ni/C sous atmosphère d'oxygène au cours du stage de M2 réalisé par L. Donero et de la thèse précédente réalisée par A. A. El Mel.

### 5.1.3.2 Couche mince NTC-NiC 2 (% Ni = 55 at. %)

Cette couche mince présente un taux de nickel de 55 at. %. En nous référant à l'étude microstructurale présentée *Chapitre 3*, elle consiste donc en des nanoparticules riches en nickel, composées de cristallites de carbure de nickel d'environ 3 nm de diamètre cristallisées dans une maille cubique à faces centrées. La stœchiométrie de la phase  $\text{NiC}_X$  est ici estimée à  $X = 0.21$ . Les images MEB obtenues après les différentes tentatives de synthèse de NTC sont présentées **Figure 5.3**.



**Figure 5.3** Morphologies obtenues après traitement de la couche NTC-NiC 2 par le procédé de croissance dans les conditions Mg 00 (a-c), Mg 01 (d-f), Mg 02 (g-i), et Mg 03 (k-m) observées par MEB.

Nous remarquons ici aussi que les conditions de synthèse ont différents effets sur la couche mince NTC-NiC 2 :

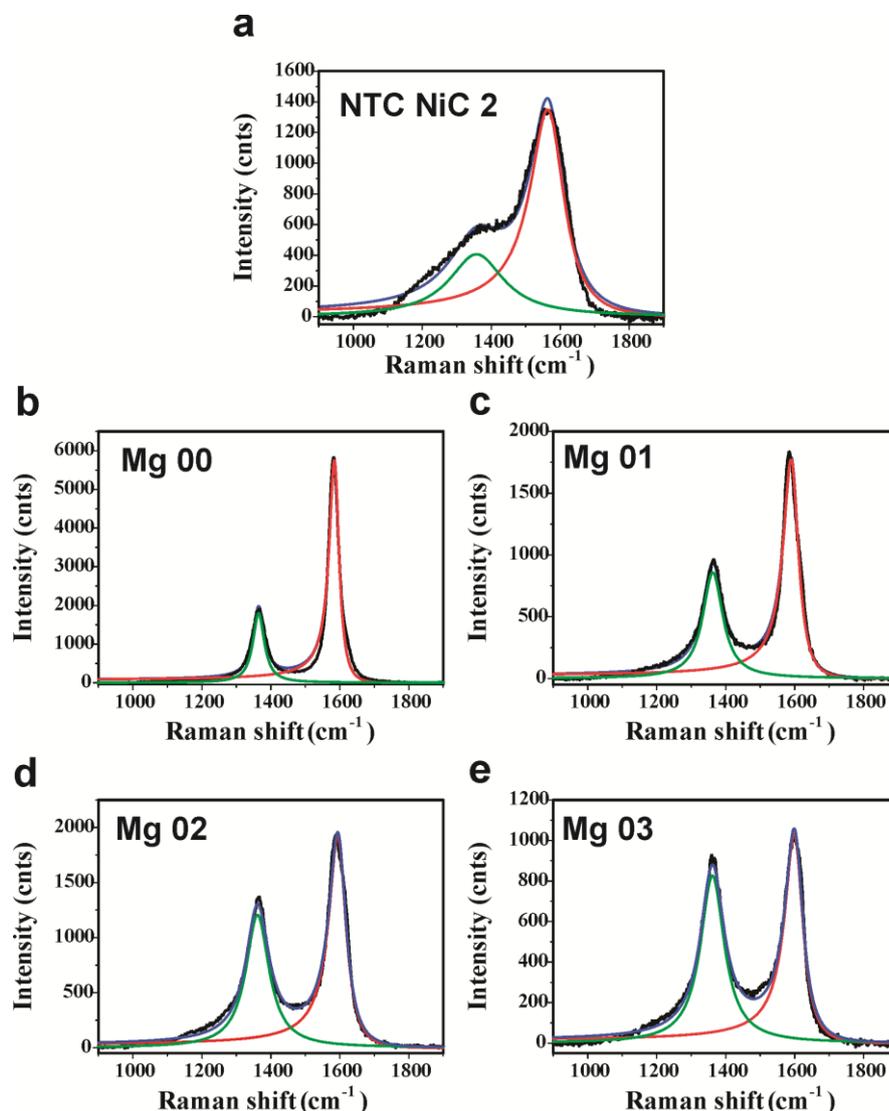
- **Condition de synthèse Mg 00** : Des agglomérats entremêlés avec des petits NTC sont observés en surface de la couche (**Figs. 5.3a,b**). Les NTC sont petits et ne présentent pas d'orientation préférentielle. Une image en coupe transverse laisse deviner la présence d'une couche sous-jacente plus dense de laquelle sortent les tubes et proviennent les grains (**Fig. 5.3c**).
- **Condition de synthèse Mg 01** : On observe une surface sous-jacente peu rugueuse, supportant quelques petits nanotubes peu nombreux, et quelques petits grains (**Figs. 5.3d-f**). Les gros grains observés pour la condition Mg 00 sont observés en plus petit nombre, et les NTC sont plus longs que pour la condition Mg 00 (**Figs. 5.3d-f**).
- **Condition de synthèse Mg 02** : Un tapis dense de NTC est obtenu (**Figs. 5.3g,h**). La majeure partie de la surface est recouverte par ce tapis (**Fig. 5.3g**). Une observation fine de la surface sous-jacente révèle la présence d'une surface peu rugueuse, exempte de gros grains (**Fig. 5.3i**).
- **Condition de synthèse Mg 03** : Cette condition de synthèse génère l'apparition de petits grains en surface de la couche d'environ 50 nm (**Figs. 5.3k-m**). Aucun NTC n'est observé ici, et les images à plus fort grossissement ne révèlent pas la présence de structure de carbone turbostratique (**Fig. 5.3m**).

Pour une puissance appliquée sur la source de 30 W, diminuer la température de croissance de 700 (**Figs. 5.3a-c**) à 600 °C (**Figs. 5.3d-f**) permet donc d'éviter la formation de gros grains en surface de la couche, et tend à augmenter la longueur moyenne des NTC (**Figs. 5.3a-f**).

Néanmoins, il semble que cette puissance soit insuffisante pour générer la croissance de nombreux NTC en surface de la couche NTC-NiC 2. En effet, si l'on compare les morphologies obtenues pour des couches minces traitées avec une puissance appliquée de 30 W (**Figs. 5.3d-f**) et de 50 W (**Figs. 5.3g-i**) à une température de 600 °C, on observe qu'augmenter la puissance permet d'obtenir un tapis dense de NTC, dont la longueur s'en trouve améliorée. Ainsi, diminuer la température permet d'éviter la formation de gros grains en surface de la couche, et augmenter la puissance appliquée sur la couche de favoriser la croissance de nombreux et longs NTC (**Figs. 5.3g-i**). Par ailleurs il apparaît qu'une

température minimale de 600 °C reste nécessaire à l'obtention de NTC, la condition de croissance Mg 03 étant réalisée à 500 °C dans des conditions analogues à Mg 02 ne permettant pas l'obtention de NTC (**Figs. 5.3k-m**).

Des analyses Raman ont été réalisées sur les couches minces NTC NiC 2 ayant subi les différents traitements Mg 00, Mg 01, Mg 02, et Mg 03, et les spectres obtenus sont présentés **Figure 5.4**.



**Figure 5.4** Spectres Raman obtenus sur les couches NTC-NiC 2 avant croissance (a), après application du traitement Mg 00 (b), Mg 01 (c), Mg 02 (d), et Mg 03 (e).

Les valeurs des paramètres d'ajustement des bandes D et G sont présentés dans le **Tableau 5.4**.

	Pos (G) (cm <sup>-1</sup> )	Γ (G) (cm <sup>-1</sup> )	Pos (D) (cm <sup>-1</sup> )	Γ (D) (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
<b>NTC NiC 2</b>	1569,5	119,7	1357,7	192,8	0,30
<b>Mg 00</b>	1585,9	34,9	1364,8	39,6	0,32
<b>Mg 01</b>	1592,4	53,7	1362,7	70,2	0,49
<b>Mg 02</b>	1597,1	60,9	1361,5	81,7	0,63
<b>Mg 03</b>	1601,8	63,9	1361,6	84,1	0,81

**Tableau 5.4** : Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement des bandes D et G pour l'échantillon NTC-NiC 2 et les conditions de synthèse associées : Mg 00, Mg 01, Mg 02, et Mg 03.

Le spectre Raman obtenu pour l'échantillon NTC-NiC-2 avant croissance est cohérent avec les tendances observées lors de l'étude par spectroscopie Raman multi longueur d'ondes et présentées *Chapitre 3*.

La couche mince NTC-NiC-2 ayant subi la condition de croissance Mg 00 présente le spectre Raman avec les bandes D et G les plus fines. La bande G est à une position plus haute que pour l'échantillon avant synthèse, mais plus basse que pour les autres conditions de synthèse. On observe par ailleurs que le rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> est peu changé comparé à celui obtenu sur la couche avant croissance.

Pour la condition Mg 01, des bandes D et G plus larges que dans la condition précédente sont obtenues. Cependant la bande G est à une position plus haute que dans le cas précédent, et le rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> plus important.

La couche mince NTC-NiC-2 après traitement par la condition Mg 02 présente un spectre Raman avec des bandes D et G encore plus larges, une position de la bande G plus haute, et un rapport d'intensité plus élevé.

Enfin la couche ayant subi la condition de croissance Mg 03 présente un spectre Raman avec des bandes D et G plus larges, une bande G plus haute et un rapport d'intensité I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> encore plus élevé.

A partir de ces analyses, et en considérant les morphologies observées par MEB et présentées **Figure 5.3**, il paraît difficile de tirer des généralités de ces expériences. En effet, alors que l'échantillon ayant subi la condition de croissance Mg 00 présente la morphologie la plus désordonnée (**Figs. 5.3a-c**), c'est celle qui paradoxalement présente le spectre Raman avec les bandes D et G les plus fines (**Fig. 5.4b**). De plus, la condition de croissance Mg 01 qui génère une morphologie plus régulière et la synthèse de NTC plus longs (**Figs. 5.3d-f**), conduit à un spectre Raman avec des bandes plus larges (**Fig. 5.4c**). Ce spectre présente néanmoins un rapport d'intensité  $I_D/I_G$  plus élevé que la condition précédente. De même la condition présentant un tapis de NTC dense en sa surface (Mg 02, **Figs. 5.3g-i**) correspond à un spectre Raman avec des bandes D et G plus larges mais un rapport d'intensité plus élevé (**Fig. 5.4d**).

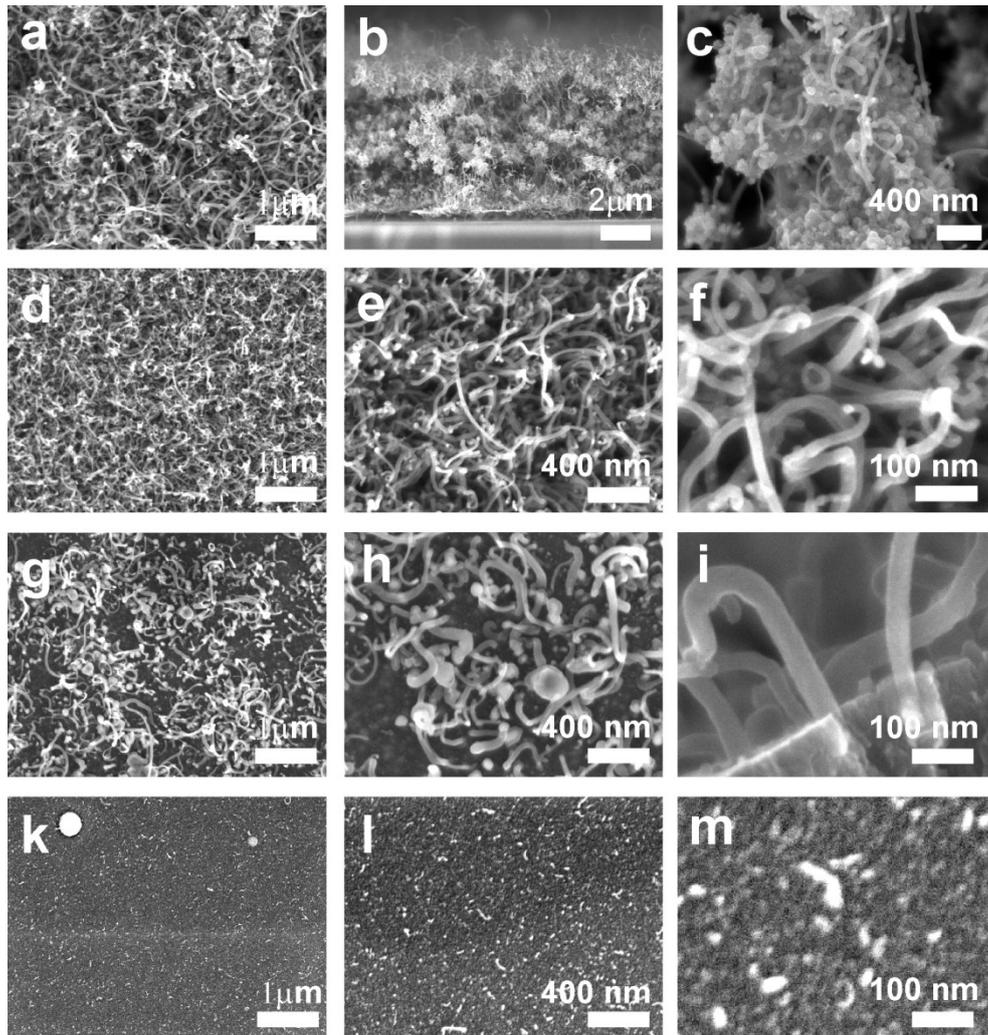
Cette tendance semblerait donc indiquer que la présence de NTC induit un rapport d'intensité  $I_D/I_G$  plus élevé, et que l'évolution de la largeur des bandes peut être attribuée aux changements microstructuraux du carbone amorphe résiduel, toujours présent au sein des couches sous-jacentes.

Cependant, pour la dernière condition qui ne présente pas de NTC en sa surface (**Figs. 5.3k-m**), on observe un spectre Raman avec le plus fort rapport d'intensités  $I_D/I_G$  (**Fig. 5.4e**). La difficulté inhérente à ces mesures réside dans le fait que les analyses Raman sondent un grand volume de la couche (*i.e.*, surface et couche sous-jacente). Il apparaît donc qu'une validation de la présence de NTC obtenus à partir des couches minces nc-Ni/C par spectroscopie Raman soit impossible sans une confirmation par microscopie électronique.

### **5.1.3.3 Couche mince NTC-NiC 3 (% Ni = 40 at. %)**

D'après l'étude microstructurale présentée *Chapitre 3*, cette couche consiste en des nanoparticules composées de cristallites de carbure de nickel  $NiC_x$  d'environ 3 nm de diamètre, et de stœchiométrie  $x = 0,19$ . Cette condition est très similaire à la condition présentée dans le paragraphe précédent (NTC-NiC-2). Hormis la composition chimique et la stœchiométrie, la différence majeure entre cette condition et *NTC-NiC 2* réside dans la nature de la matrice de carbone amorphe comme l'a révélé l'étude par spectroscopie Raman multi longueur d'onde. D'après ces analyses, la matrice de carbone amorphe présente dans ces couches contient plus d'atomes de carbone hybridés  $sp^3$  que la condition précédente. Nous

allons voir ici dans quelle mesure cette différence influe sur la croissance de NTC. Les images MEB obtenues après les différentes tentatives de synthèse de NTC sont présentées **Figure 5.5**.



**Figure 5.5** Morphologies obtenues après traitement de la couche NTC-NiC 3 par le procédé de croissance dans les conditions Mg 00 (a-c), Mg 01 (d-f), Mg 02 (g-i), et Mg 03 (k-m) observées par MEB.

Cette condition semble être la plus propice à l'obtention de NTC's.

- **Condition de synthèse Mg 00** : La condition de synthèse Mg 00 appliquée sur la couche NTC-NiC 3 induit la formation d'un tapis très dense de NTC's (**Figs. 5.5a-c**). L'image MEB en coupe transverse révèle un tapis d'environ 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, alors que la couche mince nc-Ni/C avant traitement n'en mesurait que 300 nm. Cette observation traduit une diminution globale de la densité de la couche. Un cliché à plus fort grossissement révèle la présence d'un mélange d'agglomérats de NTC's et de structures amorphes (**Fig. 5.5c**).

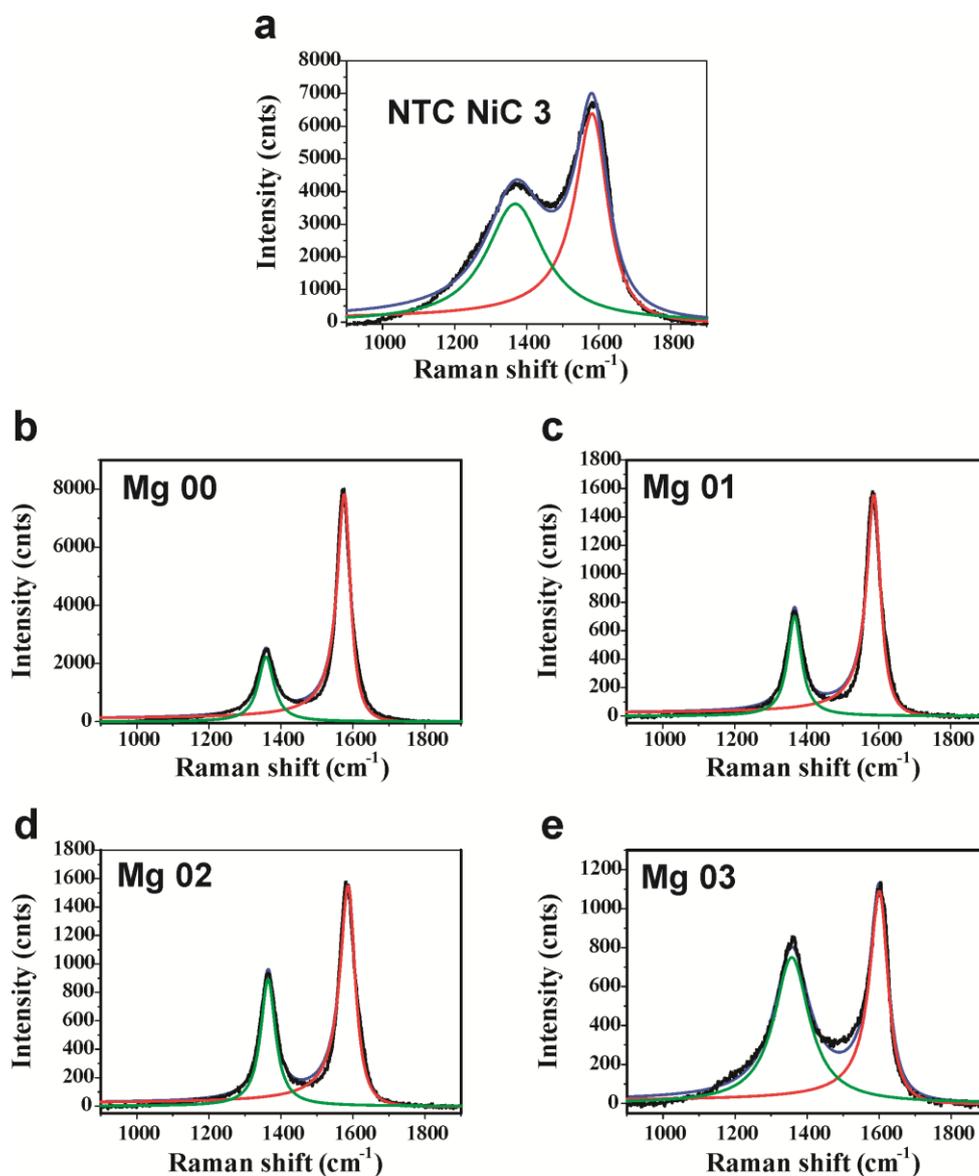
- **Condition de synthèse Mg 01** : Cette condition de synthèse conduit aussi à l'obtention d'un tapis dense de NTC (**Figs. 5.5d-f**). La couche est plus homogène que pour les conditions précédentes, et aucune structure amorphe n'est observée par des clichés à fort grossissement (**Figs. 5.5e,f**). Les NTC présentent ici un diamètre d'environ 10 nm.
- **Condition de synthèse Mg 02** : Pour cette condition, des NTC sont aussi observés en surface (**Figs. 5.5g,h**). Cependant, le tapis est moins dense, et la surface de la couche sous-jacente au tapis n'est pas totalement recouverte par celui-ci. Une image MEB à fort grossissement indique que les NTC sortent verticalement de la couche sous-jacente, puis se courbent sous l'effet de leur longueur.
- **Condition de synthèse Mg 03** : Cette condition ne permet pas d'obtenir de tapis dense de NTC's (**Figs. 5.5k-m**). Seulement quelques petits NTC's dispersés sur la surface de la couche sous-jacente sont observés. Par ailleurs, la surface de la couche sous-jacente est composée de petits grains de quelques nanomètres observables à fort grossissement (**Fig. 5.5m**).

Pour cette condition nc-Ni/C, on observe donc que pour une puissance appliquée sur la source PECVD de 30 W, diminuer la température de synthèse des NTC de 700 à 600 °C permet l'obtention d'un tapis de NTC's plus homogène (*i.e.*, exempt de gros grains amorphes) (**Figs. 5.5a-f**).

Par ailleurs, pour une température de croissance de 600 °C, augmenter la puissance appliquée sur la source PECVD de 30 W à 50 W entraîne une diminution de la densité du tapis de NTC observé en surface de la couche (**Figs. 5.5d-i**).

Enfin, une température de croissance de 500 °C pour une puissance appliquée de 50 W conduit à la croissance de petits NTC's disséminés à la surface de la couche nc-Ni/C (**Figs. 5.5k-m**).

Des analyses Raman ont été réalisées sur les couches NTC-NiC<sub>3</sub> après les différentes conditions de synthèse et les spectres obtenus sont présentés **Figure 5.6**.



**Figure 5.6** Spectres Raman obtenus sur les couches NTC-NiC 3 avant croissance (a), après application du traitement Mg 00 (b), Mg 01 (c), Mg 02 (d), et Mg 03 (e).

Les paramètres d'ajustement des bandes D et G sont rappelés dans le **Tableau 5.5**.

	Pos (G) (cm <sup>-1</sup> )	Γ (G) (cm <sup>-1</sup> )	Pos (D) (cm <sup>-1</sup> )	Γ (D) (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
<b>NTC NiC 3</b>	1587,0	109,4	1368,0	194,8	0,57
<b>Mg 00</b>	1577,9	45,1	1358,9	52,6	0,29
<b>Mg 01</b>	1588,9	46,8	1366,4	46,2	0,46
<b>Mg 02</b>	1588,9	51,2	1364,5	49,1	0,58
<b>Mg 03</b>	1603,5	61,6	1357,3	118,2	0,69

**Tableau 5.5** Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement des bandes D et G pour l'échantillon NTC-NiC 3 et les conditions de synthèse associées : Mg 00, Mg 01, Mg 02, et Mg 03.

De manière analogue aux analyses Raman des couches minces nc-Ni/C présentées précédemment, un traitement des couches quel qu'il soit induit un affinement des bandes D et G.

On remarque que la condition de synthèse Mg 00 induit un décalage des bandes D et G vers les bas nombres d'onde, et une diminution du rapport d'intensité I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>.

La condition de synthèse Mg 01 conduit aussi à un affinement des bandes D et G et une diminution du rapport d'intensité I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>. Les positions des bandes D et G sont peu affectées par ces conditions de croissance.

La condition de synthèse Mg 02 n'induit pas de fortes modifications du spectre Raman, hormis un affinement des bandes D et G. Les autres paramètres ne sont que très peu affectés.

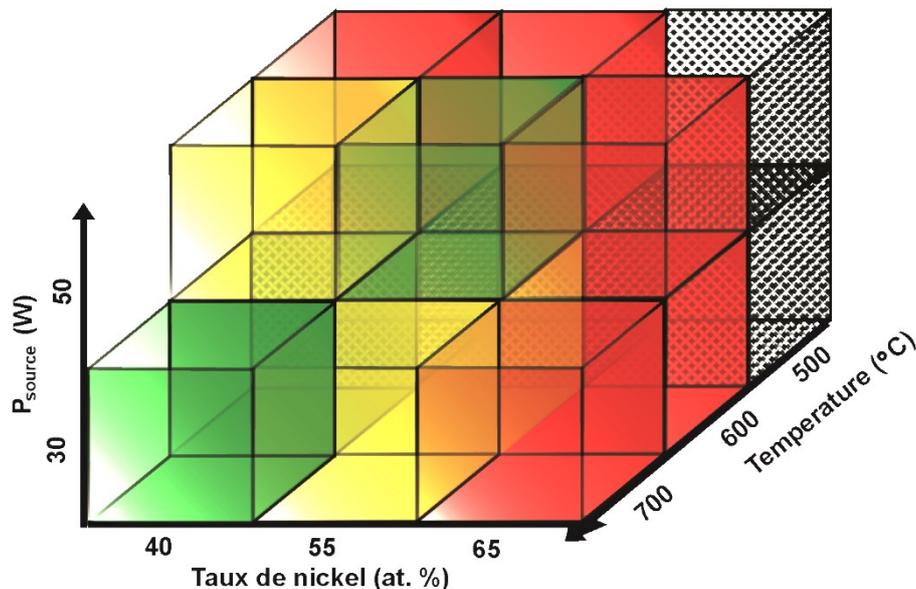
Enfin, la condition de synthèse Mg 03 induit un décalage de la bande G vers les hauts nombres d'onde, et un fort décalage de la bande D vers les bas nombres d'onde. Le rapport d'intensité I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> augmente, et les bandes D et G s'affinent.

De manière analogue à la condition NTC-NiC-2, il est difficile de statuer sur la présence de NTC's sur la surface des couches après application des différentes conditions de synthèse, à partir des analyses Raman seules. Les tendances générales indiquent qu'une

couche présentant des bandes D et G fines, et situées à des positions respectivement basses et élevées peuvent présenter des NTC's en leur surface.

### 5.1.4 Conclusion

Au travers de cette étude, nous sommes parvenus à identifier les paramètres clés de l'obtention de NTC à partir de couches minces nc-Ni/C. La puissance appliquée sur la source, et la température à laquelle sont portés les catalyseurs durant la croissance des NTC ont différents effets selon la composition chimique initiale des couches minces nc-Ni/C. Les résultats majeurs obtenus durant cette étude sont résumés **Figure 5.7**.



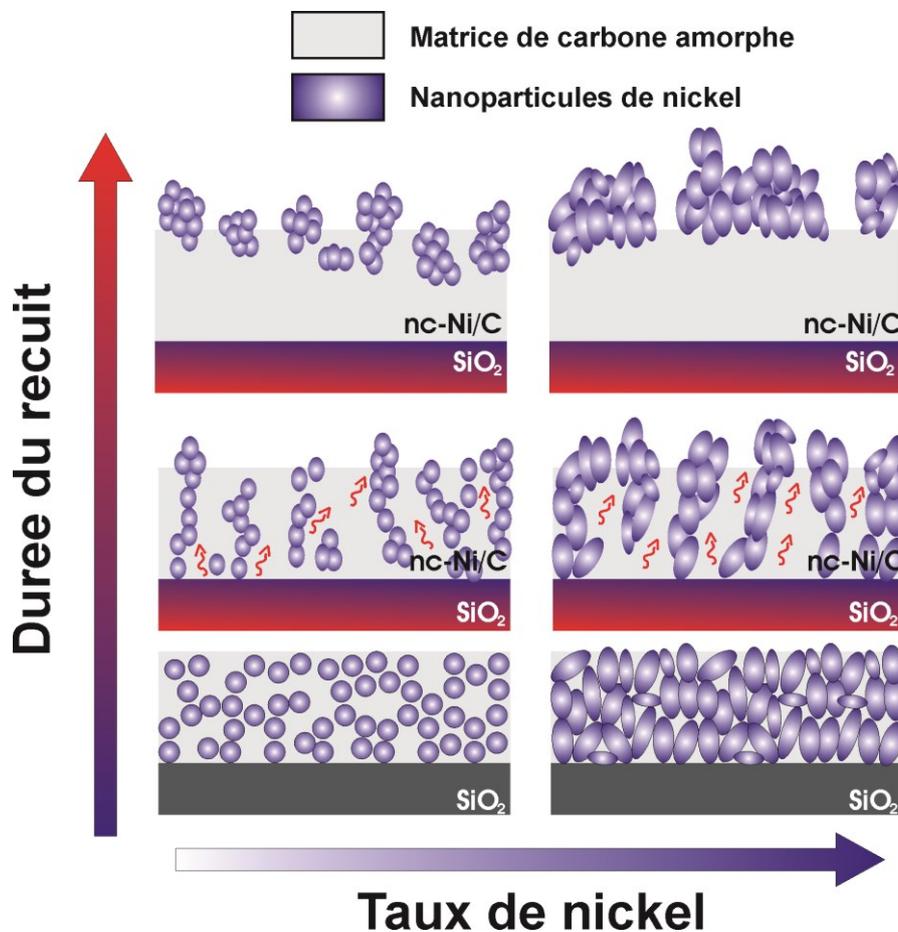
**Figure 5.7** Schéma récapitulatif des conditions de croissance de NTC à partir des couches minces nc-Ni/C de différentes compositions chimiques. Les cubes hachurés représentent les conditions non testées. Les cubes rouges représentent les conditions ne conduisant pas à l'obtention de NTC. Les cubes Jaunes représentent les conditions conduisant à l'obtention de tapis peu denses de NTC. Les cubes verts représentent les conditions conduisant à l'obtention de tapis denses de NTC.

Pour la couche contenant 65 at. % de nickel (NTC-NiC-1), les conditions de croissance testées ici ne conduisent pas à l'obtention de NTC. Pour la couche contenant 55 at. % de nickel (NTC-NiC-2), la condition optimale conduisant à la synthèse d'un tapis dense de NTC est une température de croissance de 600 °C et une puissance appliquée sur la source de 50 W (Mg-02). Pour la couche contenant 40 at. % de nickel (NTC-NiC-3), la condition de croissance optimale correspond à une température de croissance de 700 °C et une puissance appliquée sur la source de 30 W (Mg-01).

Ainsi, plus le taux de nickel dans la couche nc-Ni/C est élevé et plus la température de synthèse des NTC doit être basse. En contrepartie, la puissance appliquée sur la source PECVD doit être plus forte pour une couche contenant plus de nickel que pour une couche en contenant moins. Il est possible ici que nous observions une compétition entre la diffusion du nickel contenu dans les couches en surface activé par l'apport de la température, et la dissolution des atomes de carbone dans les nanoparticules métalliques formées en surface. Les phénomènes de diffusion imposent de s'intéresser aux cinétiques de croissance des NTC. Aucune étude in-situ n'a été réalisée au cours de cette thèse. Néanmoins, les observations faites après croissance nous permettent de proposer un scénario de croissance :

→ Dans le cas d'une couche mince contenant beaucoup de nickel, la diffusion des atomes métalliques activée par un apport de chaleur est favorisée. En effet, pour une telle condition, les chemins de percolations sont nombreux et la diffusion du nickel selon ces chemins est facilitée, permettant d'abaisser la température nécessaire à la formation de nanoparticules métalliques en surface du substrat. Très rapidement après le début du recuit, des petites nanoparticules se forment à la surface de la couche. La prolongation de l'apport de chaleur (*i.e.*, recuit et croissance) entraîne la formation de plus grosses nanoparticules sous l'effet de la température (durée totale de 45 minutes). En contrepartie, ces grosses et nombreuses nanoparticules présentes en surface après l'étape de diffusion nécessitent un plus fort apport d'atomes de carbone pour parvenir à leur saturation puis à la croissance de NTC, expliquant la nécessité d'une forte puissance appliquée sur la source PECVD.

→ Dans le cas d'une couche contenant moins de nickel, les chemins de percolation sont moins nombreux. La diffusion des atomes de nickel en surface des couches est ralentie par la matrice de carbone amorphe abondante, et la formation de nanoparticules de nickel en surface des couches est plus difficile. Une plus forte température est alors nécessaire pour générer la création de petites nanoparticules en surface. Le temps perdu à la formation de petites nanoparticules empiète sur le temps alloué aux phénomènes de grossissement des nanoparticules. Quand le procédé de croissance commence (*i.e.*, allumage de la source PECVD) leur saturation en carbone est rapidement et aisément atteinte, et une faible puissance appliquée sur la source est suffisante. De plus, une augmentation de la puissance appliquée sur la source conduit elle aussi à la formation de NTC, mais pour un temps de traitement équivalent, la forte puissance appliquée sur la source peut causer la dégradation des NTC formés au début du procédé, résultant en des petits et disparates NTC.



**Figure 5.8** Scénario de formation des nanoparticules catalyseurs pour la croissance de NTC à partir de couches minces nc-Ni/C en fonction du taux de nickel dans la couche et de la durée du recuit.

Des expériences complémentaires sont en cours concernant la croissance de NTC's à partir de couches minces nc-Ni/C. Cette campagne consiste à procéder aux mêmes conditions de croissance en omettant l'étape de recuit sur des couches de mêmes compositions chimiques. Les observations issues de ces expériences devraient compléter notre compréhension du phénomène de croissance des NTC à partir de couches minces nc-Ni/C.

## 5.2. Comportement piézorésistif des couches nc-Ni/C déposées par procédé hybride

### 5.2.1 Introduction

Les couches minces nc-Ni/C ont récemment révélé des propriétés de piézorésistivité intéressantes en vue de leur intégration dans des capteurs de pression.<sup>[24,25]</sup> En effet, comme nous l'avons détaillé *Chapitre 3*, pour une certaine gamme de composition chimique, ces couches minces consistent en des nanoparticules riches en métal enrobées dans une matrice de carbone amorphe.<sup>[26]</sup> La compression mécanique de ces couches peut alors entraîner une modification des distances séparant les nanoparticules conductrices, et donc une modification du comportement électrique de celles-ci. De plus, un effet de piézorésistivité a déjà été observé au sein de couches minces de carbone amorphe.<sup>[27-29]</sup> Comme précisé dans le *Chapitre 1*, le carbone amorphe consiste en des agrégats d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et organisés selon une certaine distance de cohérence, enrobés dans une phase plus désordonnée et moins conductrice (*e.g.*, clusters  $sp^3$  par exemple). De ce point de vue les couches minces de carbone amorphe peuvent aussi être considérées comme des nanocomposites auxquels les mêmes principes généraux que dans le cas des couches minces nc-Me/C s'appliquent. L'application d'une contrainte mécanique sur ces couches peut donc entraîner une modification microstructurale, elle-même entraînant une modification de comportement électrique.

Une étude a notamment rapporté des facteurs de jauge (*i.e.*, sensibilité de la résistance électrique à la déformation) pour des couches nc-Ni/C jusqu'à 50 fois supérieurs aux facteurs de jauge des matériaux actuellement commercialisés (*e.g.*, nickel/chrome, etc...<sup>[25]</sup>). En plus de ces forts facteurs de jauge, les couches nc-Ni/C peuvent présenter de très faibles coefficients de résistance en température (*i.e.*, sensibilité de la résistance électrique à la température).<sup>[24,25]</sup> En effet, le coefficient de température positif du métal du composite peut être compensé par le coefficient de température négatif du carbone considéré comme un semiconducteur amorphe. Dans l'optique d'une intégration de ce matériau comme capteur piézorésistif, ce comportement électrique des couches doit garantir une utilisation fiable sur la plus grande gamme de température d'utilisation possible.

Au cours de cette étude, nous avons donc voulu évaluer les propriétés de piézorésistivité des couches nc-Ni/C déposées par le procédé hybride. Des couches de

différentes compositions chimiques ont été synthétisées, et le rôle de la microstructure des couches sur les propriétés de piézorésistivité a été étudié.

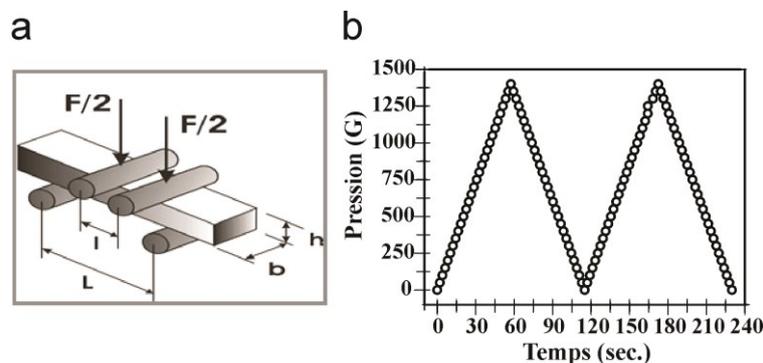
## 5.2.2 Méthode expérimentale

Les échantillons ainsi que leurs conditions de synthèse choisis pour cette étude sont présentés **Tableau 5.6**.

$P_{\text{Cible}}$ (W)	$P_{\text{Antenne}}$ (W)	Pression (mTorr)	%CH <sub>4</sub>	% Ni (at. %)
150	150	5	45	32
150	150	5	28	45
150	150	5	24	55
150	150	5	5	80

**Tableau 5.6** Tableau récapitulatif des conditions nc-Ni/C sélectionnées pour l'étude des propriétés piézorésistives des couches minces nc-Ni/C.

Ces échantillons ont été sélectionnés pour couvrir une large gamme de composition chimique et donc de microstructures différentes. La méthode expérimentale employée pour mesurer le comportement piézorésistif des couches minces nc-Ni/C consiste à appliquer une tension continue aux bornes d'une couche, tout en appliquant une pression mécanique transverse de manière cyclique (**Fig. 5.9**). La mesure du courant nous renseigne alors sur l'évolution de la résistance des couches, sous l'effet d'une pression mécanique appliquée. Les mesures ont été effectuées par le Docteur Rimas dans l'équipe du Professeur Sigita Tamulevicius à l'Institut des sciences des matériaux de l'université de Kaunas en Lituanie.



**Figure 5.9** (a) Schéma représentatif de la méthode de mesures des propriétés piézorésistives des couches nc-Ni/C. (b) Evolution de la pression appliquée en fonction du temps de mesure.

On applique une pression transverse à la couche allant de 0 à 1400 G (13,8 N), et on mesure la résistance électrique de la couche toutes les 2 secondes. Durant ces mesures, le cycle de test est donc composé de deux étapes successives de compression/décompression. Durant les 60 premières secondes, on applique une pression progressive sur la couche. Les 60 secondes suivantes sont dédiées à la relaxation de la pression appliquée. On réitère cette étape une fois. Cela conduit à l'obtention de quatre facteurs de jauge (*i.e.*, un pour chaque passage de l'état comprimé à l'état relaxé). Dans le cas d'un système stable, les quatre facteurs de jauge sont censés être identiques. Le phénomène est alors réversible, et l'utilisation du dispositif ne conduit pas à une modification de ses propriétés.

La pression mécanique va entraîner une déformation mécanique de la couche. La connaissance de la variation de résistance et de l'élongation de la couche nous permet de remonter au facteur de jauge du matériau actif (**Eqs. 5.1 et 5.2**).

$$G.F. = \frac{(\Delta R/R)}{\frac{\Delta L}{L}} \quad \text{Equation 5.1}$$

où G.F. est le facteur de Jauge,  $\Delta R$  la variation de résistance, R la résistance initiale,  $\Delta L$  la variation de la longueur L entre les deux butées extrêmes, et L la longueur initiale entre les deux butées extrêmes (**Fig. 5.9a**).

Or les lois de la mécanique imposent :

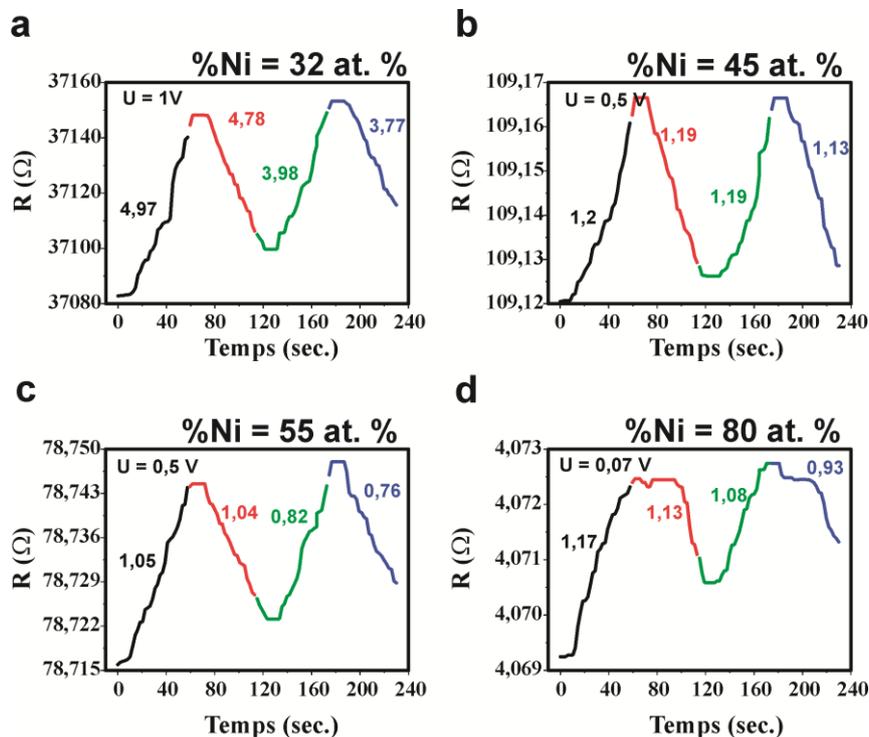
$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{3F(L-l)}{2bh^2E} \quad \text{Equation 5.2}$$

où  $\varepsilon$  est l'élongation, F la force appliquée sur la couche, L la longueur entre les deux butées extrêmes, l la longueur entre les butées centrales, b la largeur de l'échantillon, h l'épaisseur du substrat, et E le module d'Young du substrat.

Dans le cadre de cette étude, les couches minces nc-Ni/C ont été déposées sur des substrats d'alumine (50 \* 15 \* 0,5 mm) de module d'Young 350 GPa.

### 5.2.3 Résultats et discussions

Les évolutions de la résistance électrique en fonction du temps de mesure (*i.e.*, en fonction de la force appliquée (**Fig. 5.9**)) pour des couches minces nc-Ni/C de différentes compositions chimiques déposées par procédé hybride sont présentées **Figure 5.10**.



**Figure 5.10** Evolution de la résistance en fonction du temps de mesure pour des couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride et contenant 32 (a), 45 (b), 55 (c), et 80 (d) at. % de nickel. Les tensions appliquées pour chacune des mesures sont précisées en haut à gauche de chaque graphe. Les facteurs de jauge associés à chaque étape du cycle de test sont aussi précisés sur chaque graphe.

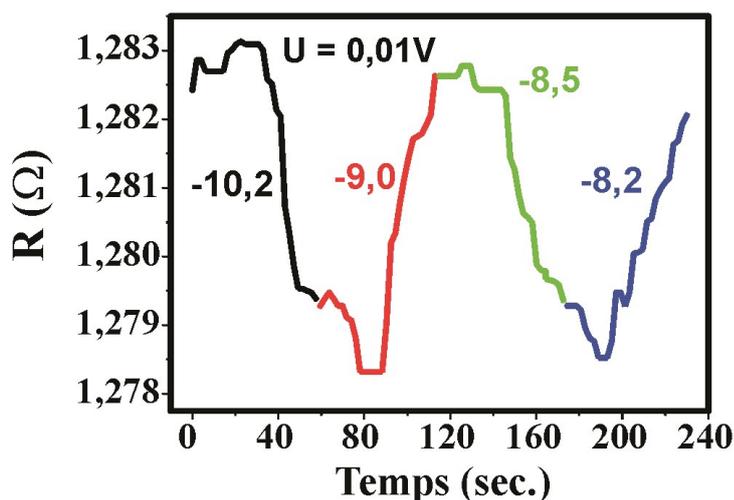
Un comportement piézorésistif des couches minces nc-Ni/C déposées par le procédé hybride est donc bien observé pour les quatre compositions chimiques considérées ici. Une couche mince nc-Ni/C contenant 32 at. % de nickel présente un facteur de jauge moyennée sur les deux cycles autour de 4, alors que les couches minces contenant des taux de nickel de 45, 55, et 80 at. % de nickel présentent des facteurs de jauge plus faibles autour de 1 (**Fig. 5.10**).

On remarque cependant que les facteurs de jauge calculés à chaque étape du cycle de test diminuent au fur et à mesure du test. Cela indique une dégradation progressive des propriétés piézorésistives des couches minces nc-Ni/C avec leur utilisation, et se traduit par

une augmentation de la résistance des couches au fur et à mesure de leur utilisation. Ce phénomène semble d'ailleurs s'accroître lorsque l'on diminue le taux de nickel dans la couche. En effet, alors que la différence entre les résistances initiales et finales sont inférieures à 10 mΩ pour des couches minces nc-Ni/C contenant 45, 55, et 80 at. % de nickel (**Fig. 5.10b-d**), celle-ci atteint près de 40 Ω pour une couche contenant 32 at. % de nickel (**Fig. 5.10a**). Ce phénomène de détérioration des propriétés piézorésistives des couches nc-Ni/C durant leur utilisation peut être attribué à leur mauvaise adhésion sur le substrat, conduisant à leur délamination durant la mesure, ou encore à une modification de la microstructure des couches induite par un échauffement local dû au passage du courant.

Or une dérive du comportement électrique des couches durant leur utilisation en tant que capteur de pression n'est pas tolérable. Il est en effet primordial que le comportement électrique du matériau soit stable afin de garantir une durée de vie du dispositif raisonnable (*i.e.*, plusieurs milliers de cycles).

Le recuit des couches minces nc-Me/C est une méthode couramment employée dans la littérature pour stabiliser leur comportement électrique.<sup>[24,25,30]</sup> Comme présenté dans le *Chapitre 1*, un recuit des couches minces nc-Ni/C peut en effet induire des modifications microstructurales, qui sont dans certains cas favorables à leur utilisation dans des dispositifs fonctionnels (*e.g.*, augmentation de l'ordre de la matrice de carbone amorphe, amélioration de la cristallinité des nanoparticules métalliques, etc...). Dans le cadre de cette étude et en nous inspirant de la littérature,<sup>[24,25,30]</sup> nous avons recuit la condition présentant les plus forts facteurs de jauge (*i.e.*, % Ni = 32 at. % - **Fig. 5.10a**) à 300 °C pendant 3 heures, sous un flux constant d'argon de 50 sccm, et à une pression de 0,5 Pa. Les mesures du comportement piézorésistif de cette condition sont présentées **figure 5.11**.



**Figure 5.11** Evolution de la résistance en fonction du temps de mesure pour un échantillon contenant 32 at. % de nickel recuit à 300 °C, sous atmosphère d'argon à 0.5 Pa.

Le recuit d'une couche mince nc-Ni/C contenant 32 at.% conduit donc à une diminution de la résistance électrique. Par ailleurs, on observe que la différence entre la résistance électrique avant mesure ( $t = 0$  sec.) et après mesure ( $t = 230$  sec.) est ici de  $0.54 \Omega$ , contre  $40 \Omega$  avant recuit (**Figs. 5.10a et 5.11**). De plus forts facteurs de jauge sont mesurés après recuit (G.F.  $\sim 8,9$ ), que avant recuit (G.F.  $\sim 4,3$ ). On remarque cependant que le comportement piézorésistif de la couche testée après recuit est inverse à celui mesuré avant recuit. En effet, l'application d'une pression mécanique entraîne une diminution de la résistance après recuit (**Fig. 5.11**), alors qu'elle entraînait une augmentation de la résistance avant recuit (**Fig. 5.10a**). Par ailleurs, on observe un retard de la modification de résistance électrique sous l'effet de l'excitation mécanique. Ce dernier phénomène est attribué à une mauvaise adhésion des couches sur le substrat.

Le comportement piézorésistif des matériaux nc-Me/C a pour origine une modification de la distance séparant les sites conducteurs sous l'effet d'une pression mécanique extérieure.<sup>[25,30]</sup> Une diminution de la distance moyenne de séparation des sites conducteurs entraîne une diminution de la résistance, alors que son augmentation entraîne une augmentation de la résistance.

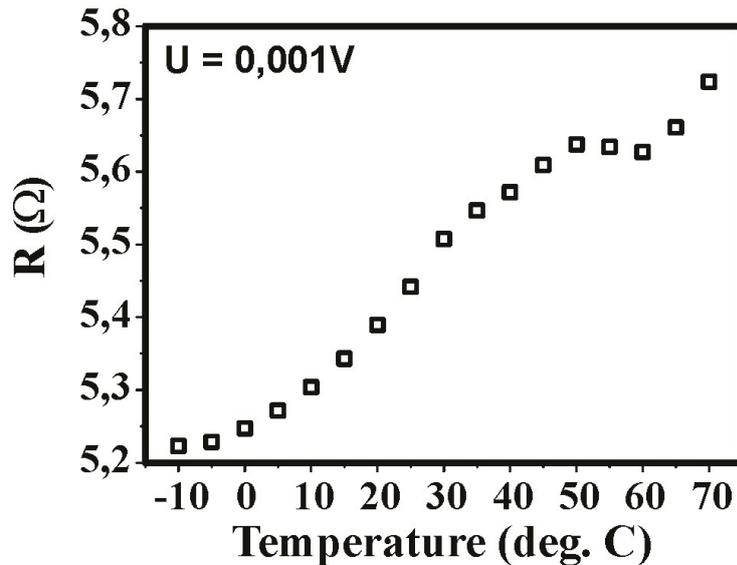
Avant recuit, on observait que l'application d'une pression mécanique transverse avait pour effet une augmentation de la résistance, traduisant donc une augmentation de la distance moyenne séparant les sites conducteurs (**Fig. 5.10a**).

Après recuit le phénomène inverse est observé : appliquer une pression mécanique extérieure entraîne une diminution de la résistance, et donc une diminution de la distance moyenne séparant les sites conducteurs.

Il est probable que nous observions donc l'impact du recuit sur la microstructure des couches minces nc-Ni/C (*e.g.*, diffusion du nickel, modification de l'organisation de la matrice de carbone, etc...). Malheureusement, les analyses microstructurales pouvant nous renseigner sur l'origine de ces différences de comportement n'ont pu être réalisées au cours de cette thèse.

En plus de forts facteurs de jauge, les matériaux utilisés dans les dispositifs de capteurs de pression doivent présenter un comportement électrique stable avec la température.<sup>[24,25,30]</sup> Pour évaluer ce comportement, on peut mesurer l'évolution de la résistance électrique de la couche sous l'effet d'une température appliquée.

Cette mesure a été réalisée sur la condition identifiée plus haut (% Ni = 32 at. %, recuit à 300 °C pendant 3 H à 0.5 Pa) et est présentée **Figure 5.12**.



**Figure 5.12** Evolution de la résistance électrique d’une couche mince nc-Ni/C contenant 32 at. % de nickel recuite en fonction de la température pour une tension appliquée de 1 mV.

On définit alors le coefficient de résistance en température par la formule donnée **Equation 5.3**.

$$\alpha = \frac{\frac{R(T)}{R_0} - 1}{\Delta T} \quad \text{Equation 5.3}$$

où  $\alpha$  est le coefficient de résistance en température,  $R(T)$  la résistance à la température  $T$ ,  $R_0$  la résistance pour la température initiale, et  $\Delta T$  la différence de température entre la température initiale et la température  $T$ .

D’après cette mesure, on observe que la résistance électrique de la couche mince nc-Ni/C dépend de la température. En effet, la résistance varie entre 5,22 et 5,72 Ω pour une température qui varie entre -10 et 70 °C (**Fig. 5.12**). On observe par ailleurs plusieurs régimes :

- Entre -10 et 50 °C, la résistance augmente linéairement entre 5,22 et 5,63  $\Omega$ , conduisant à un coefficient  $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .
- Entre 50 et 55 °C, on observe une légère diminution de la résistance de 5,63 à 5,62  $\Omega$ , conduisant à un coefficient  $\alpha = -1,9 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- Entre 55 et 70 °C, on observe une augmentation de la résistance entre 5,62 et 5,72  $\Omega$ , conduisant à un coefficient  $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Ainsi, la mesure du coefficient de résistance en température  $\alpha$  révèle globalement un comportement métallique, avec une résistance qui augmente avec la température. Cependant, les valeurs mesurées restent faibles ( $\alpha \sim 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Ces faibles valeurs de coefficient  $\alpha$ , couplées aux forts facteurs de jauge sont prometteurs en vue d'intégrer ces couches dans des dispositifs fonctionnels. Cependant les valeurs de facteur de jauge obtenues pour ces couches sont faibles comparées aux valeurs rapportées pour d'autres couches minces nc-Ni/C. [24,25,30] Nous n'expliquons pas pourquoi les valeurs rapportées ici sont aussi faibles. Peut-être observons-nous l'effet de l'hydrogène sur le comportement piézorésistif des couches minces nc-Ni/C. Une étude analogue portée sur les couches minces nc-Ni/C déposées par copulvérisation reste à être réalisée, et pourrait compléter notre compréhension des phénomènes observés. Par ailleurs des études microstructurales post-recuit doivent être faites, dans le but d'expliquer les différences de comportement avant et après recuit.

## 5.3 Couches de carbone nanoporeuses par gravure sélective de couches nc-Cu/C

### 5.3.1 Introduction

Les matériaux nanoporeux ont récemment révélé des propriétés améliorées comparé à leur équivalent massif.<sup>[31–39]</sup> La grande surface spécifique qu'ils présentent leur confère des propriétés exceptionnelles comme la super-hydrophobie,<sup>[40,41]</sup> une activité catalytique accrue,<sup>[33,42,43]</sup> et un pouvoir filtrant très sélectif.<sup>[44–46]</sup> De nombreux matériaux ont été utilisés pour la synthèse de matériaux nanoporeux, comme les métaux (*e.g.*, Au,<sup>[47–50]</sup> Pt,<sup>[43,51,52]</sup> et Ag<sup>[53,54]</sup>), les oxydes (*e.g.* TiO<sub>2</sub>,<sup>[34,55]</sup> et SiO<sub>2</sub><sup>[32,33]</sup>), et le carbone.<sup>[35–39,46,56–67]</sup> Le matériau formant le squelette de la structure nanoporeuse est choisi en fonction de l'application visée. Par exemple, les matériaux isolants électriquement sont en général étudiés pour des applications de filtration, ou de matériau autonettoyants,<sup>[32,44,46]</sup> alors que les matériaux conducteurs sont préférés pour des développements en tant qu'électrodes pour des supercapacités,<sup>[37,62,63,65]</sup> et des dispositifs de stockage d'hydrogène.<sup>[68,69]</sup>

Durant ces dix dernières années, il a été montré qu'en plus des caractéristiques du matériau formant le squelette, les propriétés globales des matériaux nanoporeux sont fortement dépendantes des caractéristiques des pores (*e.g.*, taille, forme, et densité). Dans le cas de la filtration de gaz par exemple, la taille des pores doit être inférieure à la taille de l'espèce qui doit être retenue.<sup>[32]</sup> D'un autre côté dans le cas des supercapacités, il a été observé que diminuer trop la taille des pores pouvait induire une diminution de la puissance totale du dispositif.<sup>[70]</sup> Il peut être mentionné que les moyens de contrôle des caractéristiques des pores dépendent d'une part de la stratégie mise en œuvre pour créer la porosité, et d'autre part du matériau original lui-même. Par exemple, pour la synthèse de métaux nanoporeux, le désalliage est la méthode qui a été la plus étudiée.<sup>[49–54]</sup> Cette approche consiste à enlever l'un des deux constituants d'un alliage en utilisant la corrosion sélective.<sup>[71]</sup> Cette technique peut aussi être pilotée par les méthodes de l'électrochimie, qui permettent un contrôle plus fin des cinétiques de gravure.<sup>[48]</sup> Le désalliage peut aussi être réalisé par un traitement du matériau par acide nitrique.<sup>[72]</sup> Afin d'assurer la formation de porosité, les potentiels d'oxydation des deux composants constituant l'alliage doivent être très différents, le matériau présentant le plus faible potentiel d'oxydation étant celui qui sera préférentiellement gravé. C'est pourquoi cette technique est principalement utilisée pour la synthèse de métaux nobles nanoporeux, comme l'Au, le Pd, et le Pt, qui présentent intrinsèquement des forts potentiels d'oxydation

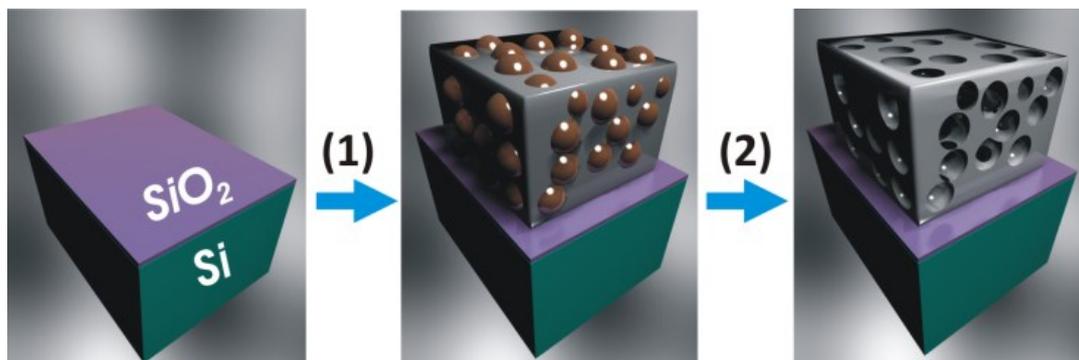
comparé aux autres métaux comme le Co et le Cu. De nombreux mécanismes complexes sont en général impliqués dans le désalliage.<sup>[73]</sup> Dans un premier temps, une dissolution rapide du métal le moins noble survient de la surface vers le volume de la couche, conduisant à la formation de pores dans la structure. Pendant cette étape les atomes du métal le plus noble diffusent le long des pores et se réorganisent dans le but de combler les lacunes laissées par les atomes du métal le moins noble. Les contraintes générées pendant la formation de la porosité conduisent généralement à un écroulement de la structure, résultant en une diminution de l'épaisseur globale de la couche. Ces phénomènes se sont révélés être fortement dépendant de la composition chimique des couches et de la concentration molaire de la solution d'acide nitrique.<sup>[74]</sup> La température et le temps du traitement sont deux autres paramètres qui ont un fort impact sur la morphologie finale du matériau nanoporeux.

Les matériaux carbonés nanoporeux (np-C) ont récemment reçu une attention particulière de la part de la communauté scientifique, en raison de leur capacité à être fonctionnalisés en surface.<sup>[45,46,64,75]</sup> L'intérêt grandissant envers les np-C a d'ores et déjà conduit à des applications de filtration et de stockage de gaz,<sup>[36,44,68]</sup> ainsi qu'à la réalisation d'électrodes dans des dispositifs de supercapacités.<sup>[37,39,62,63,66,75]</sup> Néanmoins, les méthodes développées jusqu'ici impliquent des fortes températures de synthèse, incompatibles avec les standards de la microélectronique.

L'idée qui a été développée au cours de cette thèse est d'utiliser la morphologie très spécifique des couches composites métal/carbone pour réaliser des électrodes de carbone nanoporeuse. Le principe du désalliage a été transposé aux couches minces nc-Cu/C déposées par copulvérisation, résultant en la synthèse de couches minces nanoporeuses de carbone à une température qui n'excède pas 100 °C. A notre connaissance, cette voie de synthèse n'avait encore jamais été réalisée et est exclusive à cette thèse. L'étude présentée dans la suite de ce paragraphe rapporte la méthode expérimentale adoptée, ainsi que les caractéristiques et les propriétés des couches minces nanoporeuses de carbone obtenues.

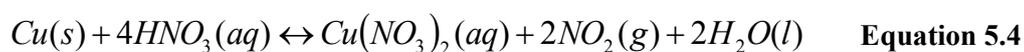
### 5.3.2 Méthode expérimentale

La synthèse des couches minces np-C à partir des couches minces nc-Cu/C consiste à déposer des couches minces nc-Cu/C de compositions chimiques judicieusement sélectionnées, puis de les plonger dans un bain d'acide nitrique durant 1 minute. Le principe générale est présenté **Figure 5.13**.



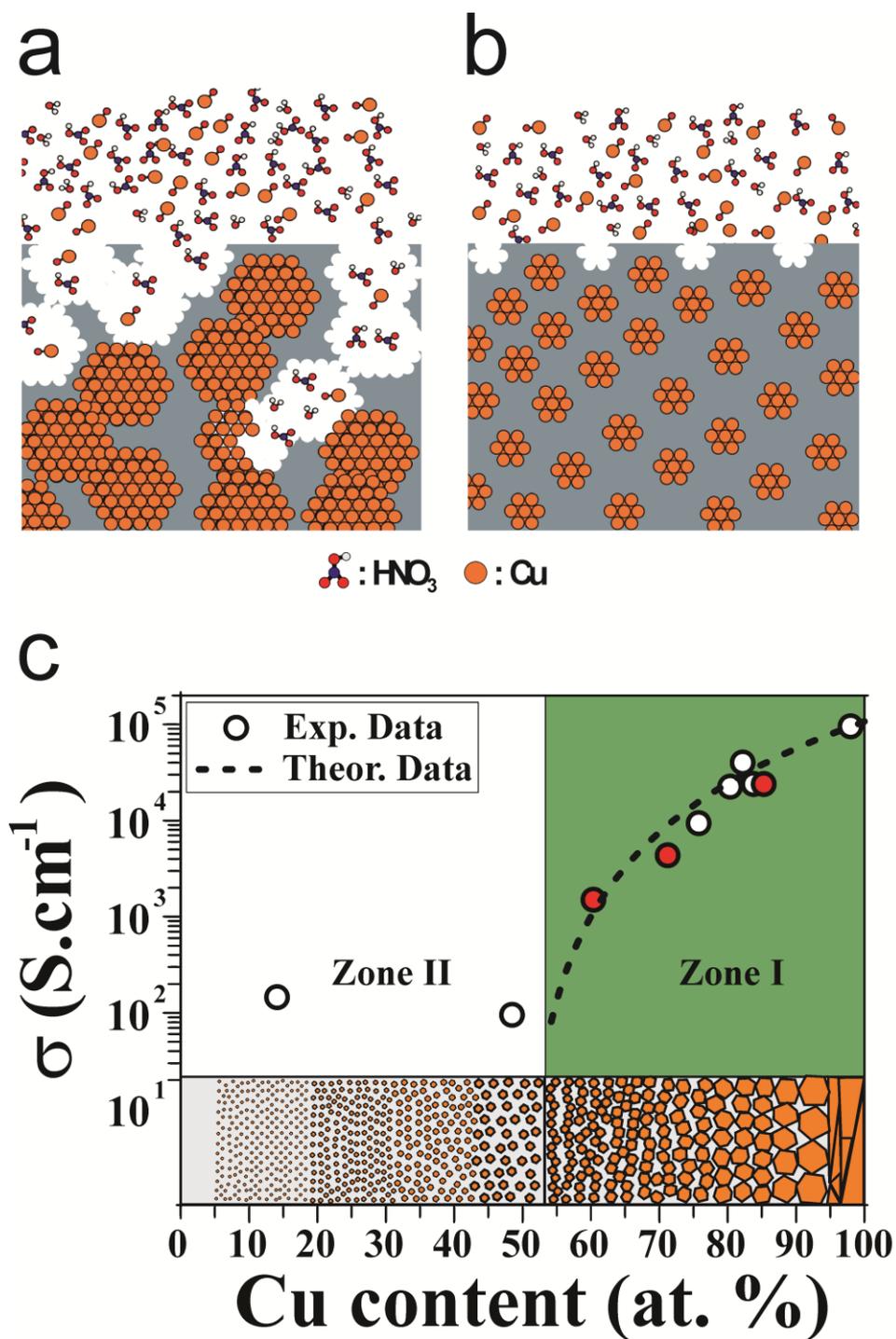
**Figure 5.13** Principe général de la synthèse de couches minces np-C à partir de couches minces nc-Cu/C consistant en (1) le dépôt de couches minces nc-Cu/C par copulvérisation, et en (2) la gravure sélective par acide nitrique des nanoparticules de cuivre contenues dans les couches minces nc-Cu/C.

La gravure du cuivre se fait selon l'oxydation du cuivre décrite par l'**Equation 5.4**.



Dans une première approximation, la gravure sélective du cuivre contenu dans les couches minces nc-Cu/C ne peut survenir que si les nanoparticules de cuivre sont percolées (*i.e.*, on néglige la possible diffusion du carbone sous l'effet de l'acide nitrique, **Fig. 5.14a**).

Dans le cas contraire la gravure sélective des couches est limitée à leur surface (**Fig. 5.14b**). Ainsi, les couches minces nc-Cu/C déposées par copulvérisation ont été sélectionnées en considérant les mesures électriques réalisées et présentées *Chapitre 4* et présentées **Figure 4.22**. D'après ces mesures, seules les couches présentant un taux de cuivre supérieur à 55 at. % contiennent des nanoparticules de cuivre percolées (**Figs. 4.22 et 5.14c**). Ainsi, des couches minces nc-Cu/C contenant 61, 71, et 85 at. % de cuivre ont été sélectionnées (points en rouge sur le graphique présenté **Figure 5.14c**).

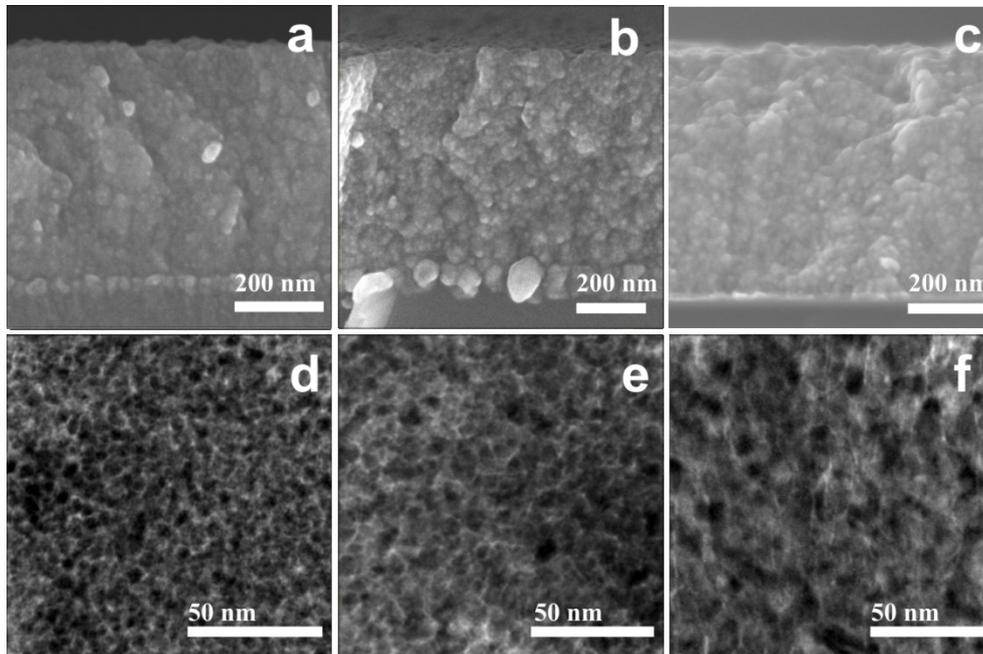


**Figure 5.14** Principe de gravure sélective du cuivre dans des couches minces nc-Cu/C contenant des nanoparticules de cuivre percolées (a) et non percolées (b). (c) évolution de la conductivité électrique des couches minces nc-Cu/C en fonction de leur composition en cuivre.

### 5.3.3 Résultats et discussion

#### 5.3.3.1 Résultats

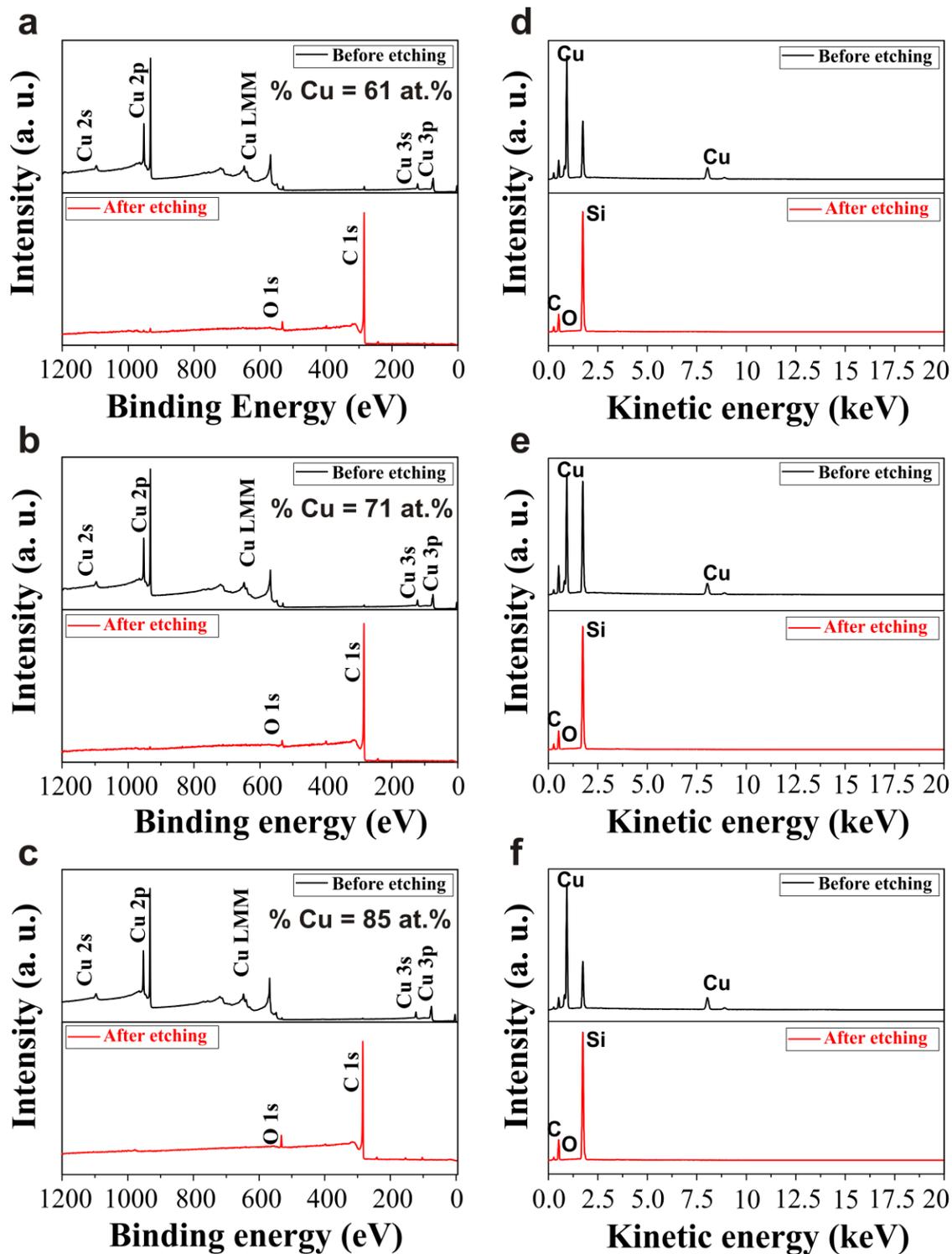
La morphologie observée par MEB et par MET des couches minces sélectionnées pour cette étude est présentée **Figure 5.15**.



**Figure 5.15** Morphologie des couches minces nc-Cu/C contenant 65 (a,d), 71 (b,e), et 85 (c,f) at. % de cuivre observée en coupe transverse par MEB (a-c) et en plain-champ par MET (d-f).

D'après ces analyses par microscopie électronique, on observe donc bien la structure décrite *Chapitre 4*. Les couches minces nc-Cu/C déposées par copulvérisation consistent en des nanoparticules de cuivre dispersées dans une matrice de carbone amorphe. La taille des nanoparticules croît lorsque l'on augmente le taux de cuivre présent dans les couches, comme présenté **Figure 4.9** (entre 5 et 19 nm pour un taux de cuivre variant entre 61 et 85 at. %).

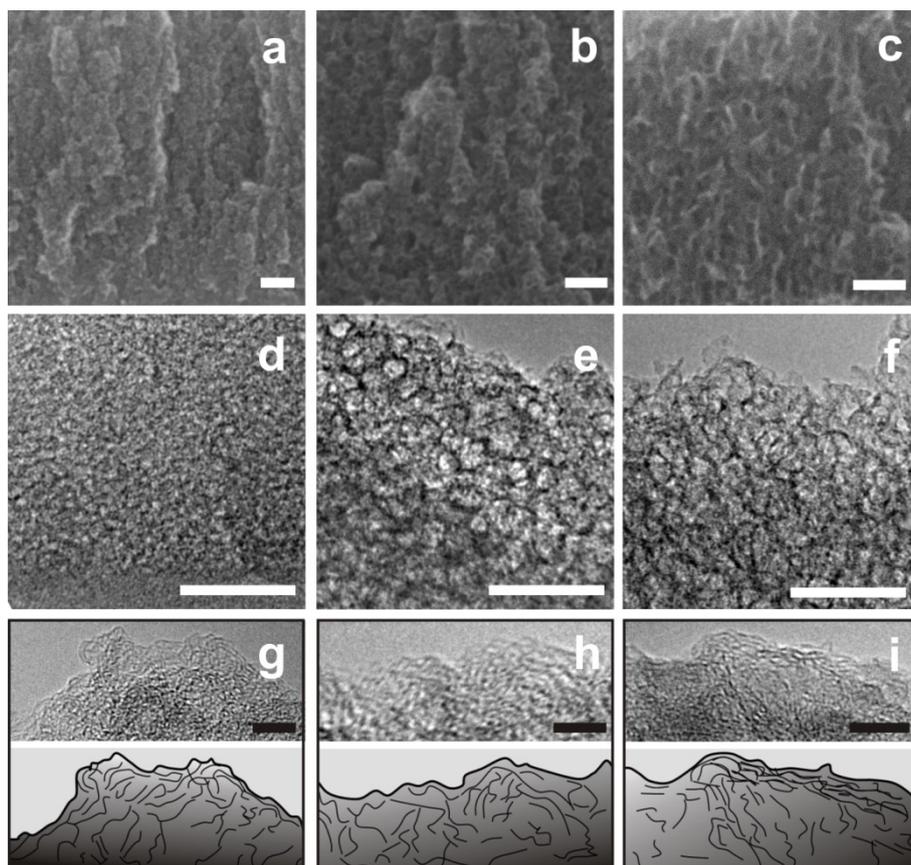
Le procédé de gravure, consistant à plonger les échantillons dans une solution d'acide nitrique (70 vol. %) pendant 1 minute a donc été appliqué à ces trois conditions. La composition chimique des couches après gravure a ensuite été analysée par XPS et par EDX. Les spectres larges obtenus par analyses XPS et EDX des couches avant et après gravure, à partir desquels ont été déduites les compositions chimiques sont présentées **Figure 5.16** pour les trois conditions sélectionnées.



**Figure 5.16** Spectres large obtenus à partir de l'analyse par XPS (a-c) et par EDX (d-f) des couches nc-Cu/C sélectionnées pour l'étude.

D'après ces analyses de composition chimique, les couches minces après gravure ne contiennent plus de cuivre, que ce soit en surface (**Figs. 5.16a-c**) ou en leur volume (**Figs. 5.15d-f**) et ne sont composées que de carbone et d'oxygène.

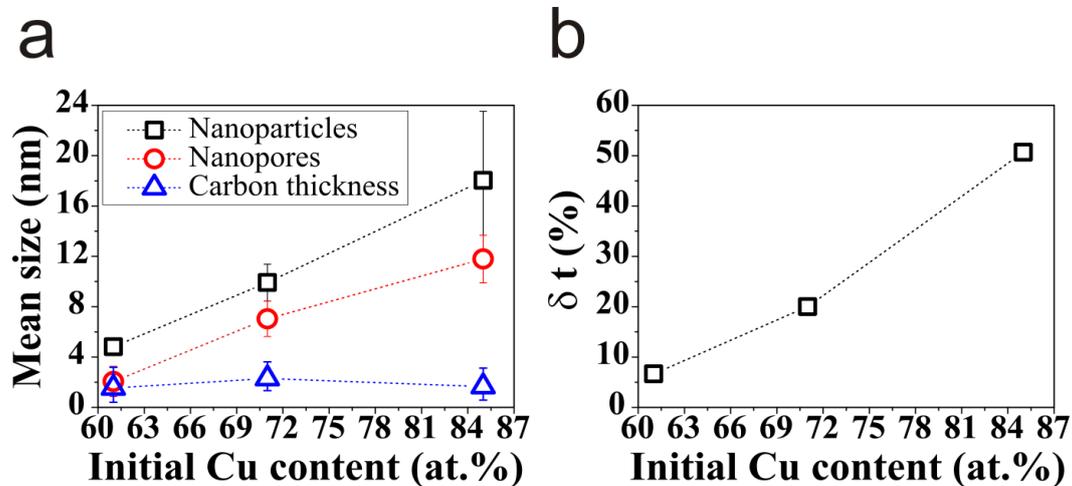
La morphologie des couches après gravure a été observées par MEB et par MET, et les images obtenues sont présentées **Figure 5.17**.



**Figure 5.17** Images MEB (a-c) et micrographies MET (d-i) obtenues sur les couches minces np-C après gravure en acide nitrique contenant initialement 61 (a,d,g), 71 (b,e,h), et 85 (c,f,i) at. % de cuivre. Une représentation schématique des clichés MET à fort grossissement a été rajouté pour une meilleure visualisation des plans cristallins.

Après gravure, les couches minces présentent une morphologie très différente. Les gros grains initialement présents dans les couches (**Fig. 5.15**) ont laissé place à des pores de taille variable selon la composition initiale en cuivre (**Fig. 5.17**). L'échantillon contenant initialement 61 at. % de cuivre présente des pores de petite taille à peine discernables sur les images MEB (**Figs. 5.16a,d**). La couche mince np-C contenant initialement 71 at. % de cuivre présente des pores légèrement plus gros (**Figs. 5.16b,e**). Enfin, la couche contenant initialement 85 at. % de cuivre présente des plus gros pores verticalement étirés (**Figs. 5.16c,f**). La taille des pores semble donc augmenter avec le taux initial de cuivre présent dans les couches nc-Cu/C, de manière analogue aux nanoparticules initialement présentes dans les couches minces nc-Cu/C. Le traitement des micrographies MET par un

logiciel adéquat permet de remonter à la taille moyenne des pores, et ainsi de les comparer avec la taille des nanoparticules de cuivre initialement présentes dans les couches minces nc-Cu/C (**Fig. 5.17a**). Par ailleurs, il a été observé que l'épaisseur globale des couches minces était affectée par le traitement en acide nitrique. Les variations relatives d'épaisseurs sont reportées **Figure 5.17b**.



**Figure 5.17** (a) Evolution de la taille des nanoparticules, de l'épaisseur de la peau de carbone, et des nanopores en fonction du taux de cuivre initialement présent dans les couches minces nc-Cu/C. (b) Evolution de la variation relative d'épaisseur en fonction du taux initial de cuivre présent dans les couches minces nc-Cu/C.

Pour une couche mince nc-Cu/C contenant initialement 61 at. % de cuivre on observe des pores de  $\sim 2$  nm après gravure, alors que les nanoparticules étaient mesurées autour de 5 nm avant gravure. Par ailleurs, la variation relative d'épaisseur associée à cette condition est estimée autour de 7 % (*i.e.*, l'épaisseur de la couche passe de 500 nm à 450 nm lors du traitement par acide nitrique).

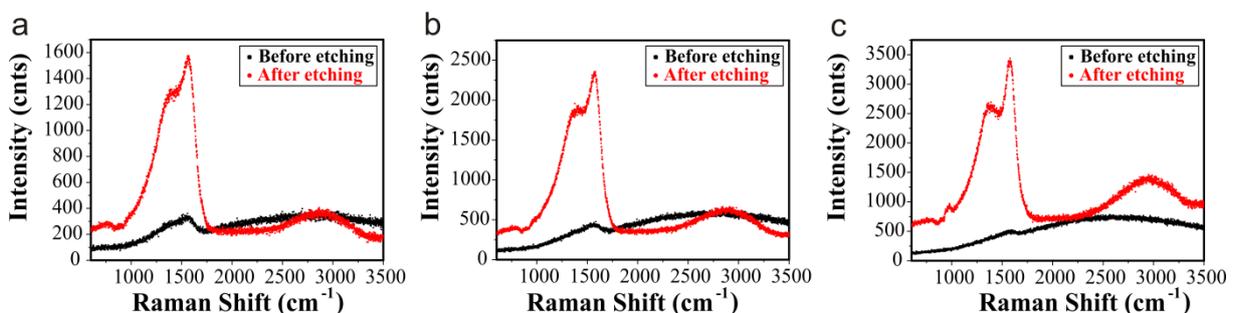
Dans le cas d'une couche mince contenant initialement 71 at. % de cuivre, on observe des pores d'environ 7 nm, alors que les nanoparticules initialement présentes dans les couches minces nc-Cu/c mesurent  $\sim 10$  nm. D'un autre côté, la variation d'épaisseur relevée pour cette condition est de 20 % (*i.e.*, l'épaisseur de la couche passe de 500 nm à 400 nm lors du traitement par acide nitrique).

Enfin, la couche présentant initialement le plus fort taux de cuivre (*i.e.*, 85 at. %) présente après gravure dans l'acide nitrique des pores dont la taille moyenne est évaluée à 12 nm, alors que les nanoparticules initialement présentes dans ces couches mesurent 18 nm. La

variation d'épaisseur associée à cette condition est quant à elle estimée à 50 % (*i.e.*, l'épaisseur de la couche passe de 500 nm à 250 nm lors du traitement par acide nitrique).

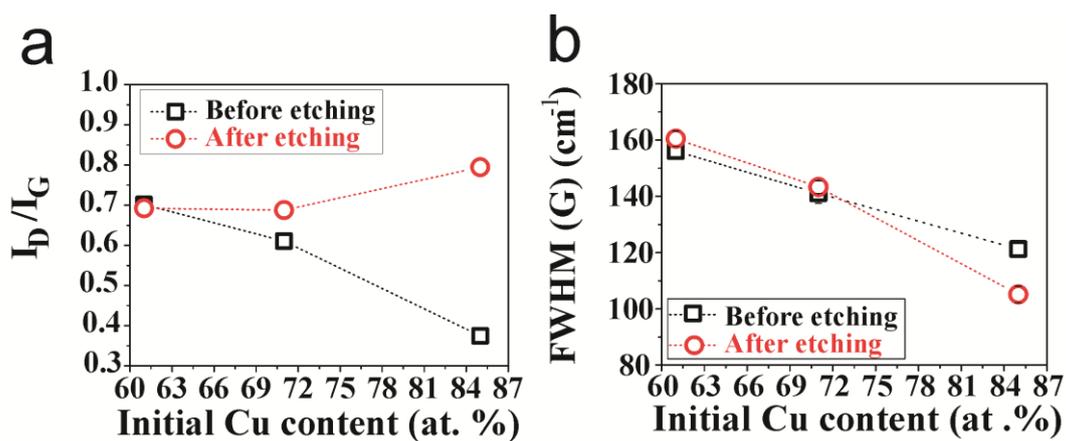
On observe donc que les pores obtenus par gravure des couches minces nc-Cu/C présentent des tailles différentes des nanoparticules initialement présentes dans ces couches. Cette différence de taille entre nanopores et nanoparticules peut vraisemblablement être attribuée à une relaxation mécanique des couches minces nc-Cu/C durant leur gravure. En effet, les nanoparticules métalliques peuvent jouer le rôle de renforts dans les couches minces nc-Me/C, et il se peut que retirer les nanoparticules des couches induit un effondrement de la structure, entraînant par ailleurs une diminution de l'épaisseur globale. Des tentatives de mesures de contraintes ont été réalisées par mesure du rayon de courbure des couches avant et après gravure, mais les valeurs mesurées sont trop faibles (*i.e.*, de l'ordre des incertitudes de mesure) pour qu'elles puissent être exploitables. Elles indiquent néanmoins de très faibles contraintes présentes dans les couches minces nc-Cu/C avant gravure.

Une autre explication possible de la différence observée entre la taille des nanoparticules et des nanopores serait une diffusion locale du carbone survenant durant la gravure par acide nitrique. Cette voie a été explorée aux moyens de la spectroscopie Raman. L'idée ici est de simplement vérifier si le traitement des couches par acide nitrique induit des modifications des spectres Raman obtenus sur les couches avant et après gravure. Les spectres Raman obtenus pour les trois conditions (% Cu = 61, 71, et 85 at.%) avant et après gravure, pour une longueur d'onde incidente de 514 nm, sont présentés **Figure 5.18**.



**Figure 5.18** Spectres Raman obtenus sur les couches minces nc-Cu/C contenant initialement 61 (a), 71 (b), et 85 at. % (c) de cuivre, avant (spectres noirs) et après gravure (spectres rouges).

D'après ces analyses, on observe que les spectres Raman obtenus avant gravure pour les trois conditions considérées ici sont très peu intenses comparés aux spectres obtenus après gravure. Par ailleurs on remarque que plus la couche contient de cuivre, et plus le signal Raman avant gravure est bruité. Cela indique une inhibition du signal Raman induite par les nanoparticules de cuivre initialement contenues dans les couches minces nc-Cu/C. Malgré le faible rapport signal/bruit, ces spectres peuvent être traités par une décomposition spectrale fine. Après gravure, les spectres Raman sont intenses et leur ajustement est relativement aisé. Les différents paramètres d'ajustement avant et après gravure pour les trois conditions étudiées ici sont présentés **Figure 5.19**.



**Figure 5.19** Evolution du rapport d'intensité  $I_D/I_G$  (a) et de la largeur à mi-hauteur de la bande G (b) en fonction de la composition initiale en cuivre avant et après gravure.

Avant gravure, on observe donc une diminution du rapport d'intensité  $I_D/I_G$  en fonction du taux initial de cuivre, d'une valeur de 0.70 à 0.37 pour une variation du taux de cuivre de 61 à 85 at. %. D'un autre côté, la largeur à mi-hauteur diminue de 158 à 123  $\text{cm}^{-1}$ . Ces tendances indiquent donc une diminution de la proportion de cycles aromatiques, accompagnée d'une augmentation de la longueur de cohérence des domaines hybridés  $sp^2$  (cycles et chaînes), induite par une augmentation du taux de cuivre dans les couches minces nc-Cu/C.

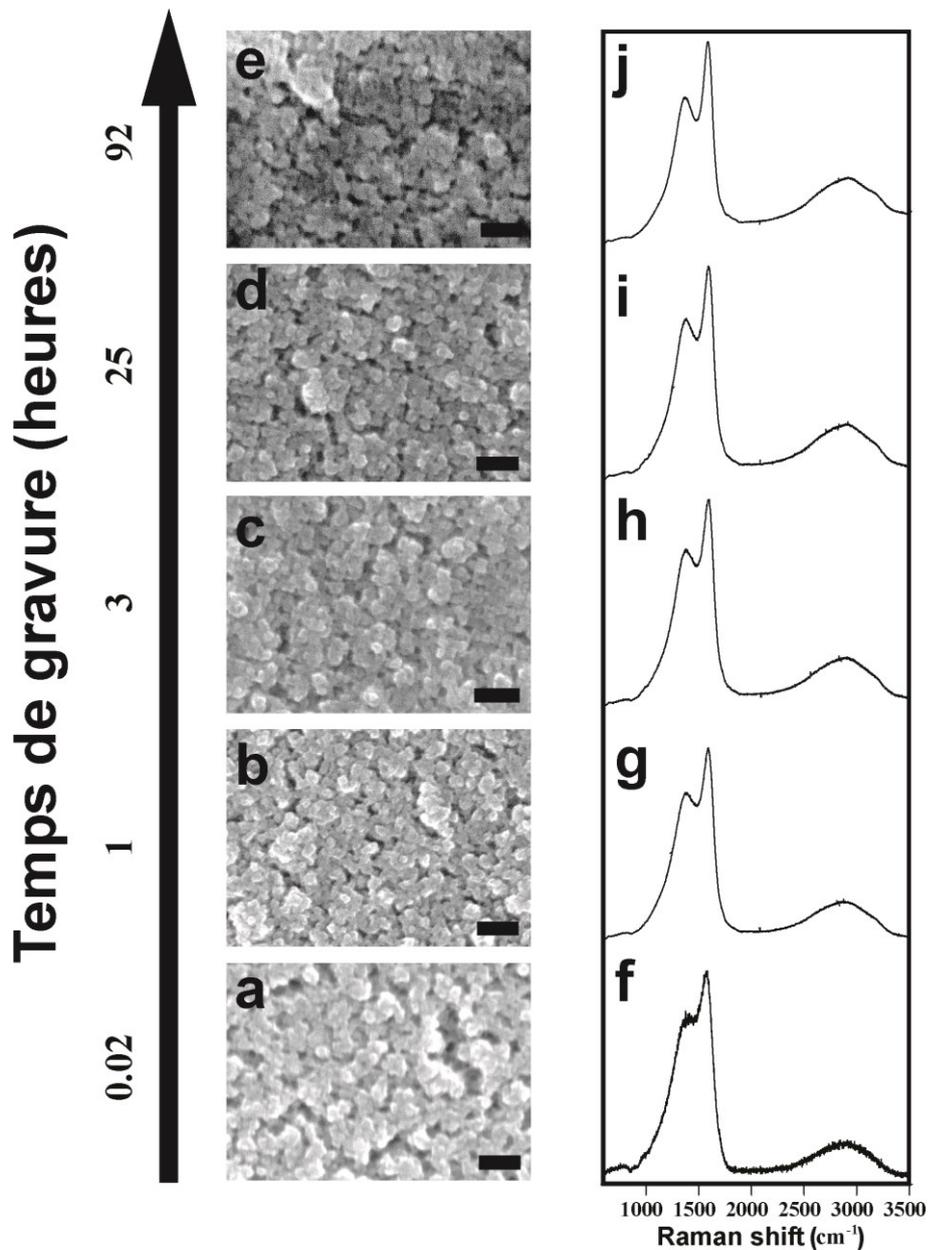
Après gravure, on observe des comportements différents selon les compositions chimiques considérées. Pour la couche mince contenant initialement 61 at. %, la gravure des couches minces nc-Cu/C n'induit pas de modification ni du rapport  $I_D/I_G$  ni de la largeur à mi-hauteur de la bande G. Cela indique que la microstructure de la matrice de carbone amorphe n'est pas modifiée par la gravure chimique. Pour la couche contenant initialement 71 at. % de cuivre, on observe une augmentation du rapport d'intensité  $I_D/I_G$ , tandis que la largeur à mi-

hauteur ne varie pas. Pour cette condition, les analyses Raman traduisent donc une augmentation de la proportion de cycles aromatiques présents dans la couche, alors que la longueur de cohérence des domaines hybridés  $sp^2$  n'est pas modifiée. Enfin, pour une couche mince nc-Cu/C initialement contenant 85 at. % de cuivre, on observe une forte augmentation du rapport d'intensité  $I_D/I_G$  (de 0.37 avant gravure à 0.80 après gravure) qui s'accompagne d'une diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande G (de  $122\text{ cm}^{-1}$  avant gravure à  $107\text{ cm}^{-1}$  après gravure).

On observe donc que la couche pour laquelle la morphologie et l'épaisseur sont modifiées par la gravure chimique est aussi celle pour laquelle les différences de signatures Raman sont les plus fortes. Cette observation peut avoir plusieurs origines :

- La couche contenant initialement le plus de cuivre est celle qui est la plus modifiée d'un point de vue de sa morphologie (*i.e.*, épaisseur, pores). Dans cette hypothèse, la gravure de la couche induit une augmentation des contraintes résiduelles de la couche, entraînant un écrasement de la couche. On peut alors penser qu'une relaxation des contraintes permettrait au mode respiratoire des cycles aromatiques de s'exprimer dans une plus grande proportion, et aux atomes de carbone de s'organiser sur une plus grande distance de cohérence.
- Le carbone est sensible et diffuse sous l'effet de l'acide nitrique. Dans ce cas, la couche contenant initialement le plus de cuivre est celle dont le signal Raman est le plus modifié car c'est aussi celle présentant les plus grandes aspérités, offrant la plus grande possibilité d'interaction entre le carbone et l'acide nitrique.

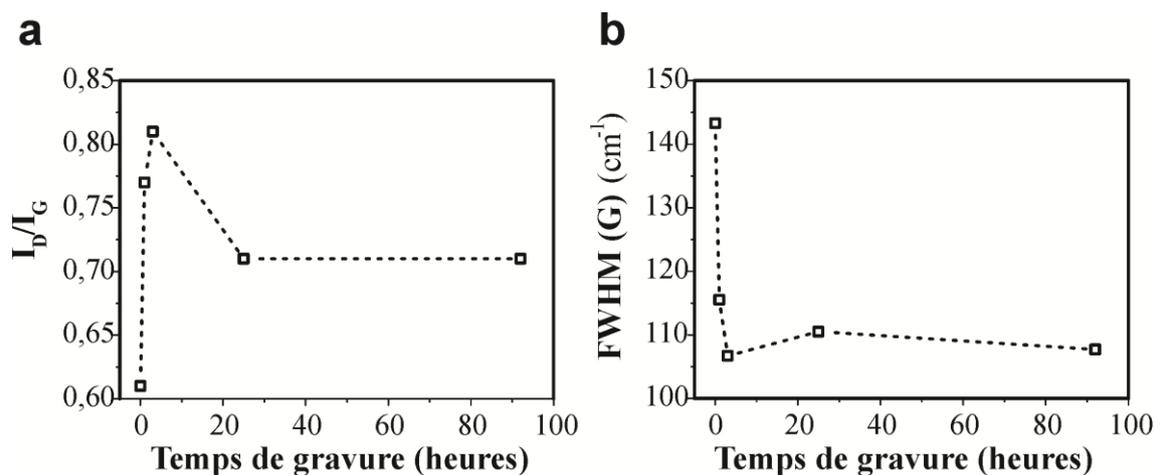
Dans le but d'explorer l'hypothèse d'une diffusion du carbone induite par l'acide nitrique, des observations MEB et des analyses Raman à une longueur d'onde de 514 nm ont été réalisées sur la condition contenant initialement 71 at. % de cuivre pour différents temps de traitement. Les images MEB obtenues pour les différents temps de traitement et les spectres Raman associés sont présentés **Figure 5.20**.



**Figure 5.20** Evolution de la morphologie observée par MEB en plain champ (a-e) et spectres Raman associés (f-j) d'échantillons nc-Cu/C contenant initialement 71 at. % et gravés pendant 1 minute (a,f), 1 heure (b,g), 3 heures (c,h), 25 heures (d,i) et 92 heures (e,j). La barre noire sur les images MEB correspond à 100 nm.

D'après ces expériences, on observe que la morphologie des couches est très peu affectée par le temps de gravure dans l'acide nitrique. On remarque cependant que la couche gravée pendant 92 heures (**Fig. 5.20e**) présente des pores plus prononcés que les couches traitées moins longtemps (**Fig. 5.20a**). Par ailleurs les analyses Raman révèlent de légères modifications des bandes D et G en fonction du temps de traitement dans l'acide nitrique. Une

analyse fine de ces bandes permet d'accéder aux paramètres d'ajustement et donc à la nature du carbone constituant les couches nanoporeuses (**Fig. 5.21**).



**Figure 5.21** Evolution du rapport d'intensité  $I_D/I_G$  (a) et de la largeur à mi-hauteur de la bande G (b) obtenus à partir des spectres Raman d'une couche mince nc-Cu/C contenant initialement 71 at. % en fonction du temps de gravure.

On observe une augmentation du rapport  $I_D/I_G$  de 0,61 à 0,81 accompagnée d'une diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande G de 144 à 107  $cm^{-1}$  (**Fig. 5.21**) en fonction du temps de traitement en acide nitrique de 1 minute à 3 heures. Cette tendance indique une augmentation de la proportion de cycles aromatiques dans la couche, ainsi qu'une augmentation de la longueur de cohérence des domaines hybridés  $sp^2$  favorisées par le temps de traitement en acide nitrique. En revanche, si la couche mince nc-Cu/C est traitée pendant plus de 3 heures, on observe une « re-diminution » du rapport d'intensité  $I_D/I_G$  de 0.81 à 0.71 accompagnée d'une largeur à mi-hauteur de la bande G constante autour de 110  $cm^{-1}$  (**Fig. 5.21**). Cela indique dans ce cas une destruction des cycles aromatiques présents dans les couches au profit d'une réorganisation des atomes de carbone sous forme de chaînes aliphatiques ordonnées sur une plus longue distance que pour un temps de gravure inférieure.

Ces expériences semblent donc confirmer un réarrangement des atomes de carbone constituant les couches minces de carbone nanoporeuses durant leur gravure dans l'acide nitrique. Par ailleurs, le fait que les analyses par MEB ne révèlent pas de modifications majeures de la morphologie avec le temps de gravure (**Figs. 5.20a-e**) souligne l'aspect très local de ce phénomène d'auto-organisation des atomes de carbone. A ce jour, il est donc difficile de statuer sur les origines des différences observées entre la taille des pores et celles des nanoparticules de cuivre. Des analyses complémentaires doivent être réalisées pour mieux

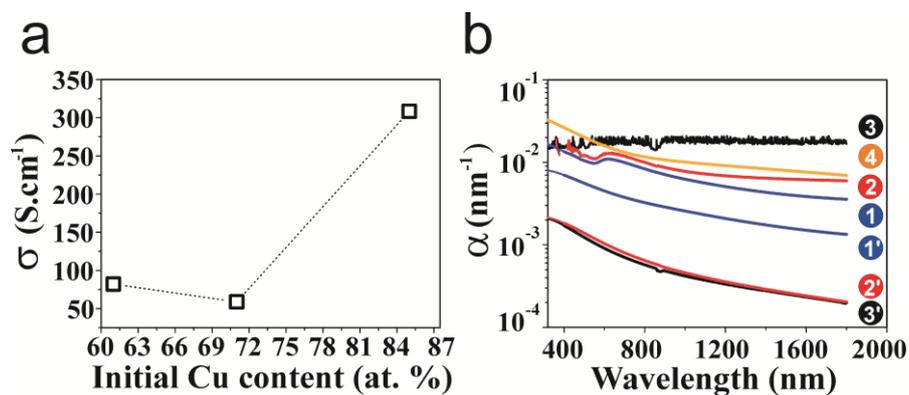
comprendre la formation des pores dans les couches minces nc-Cu/C par un traitement dans l'acide nitrique.

En vue de l'intégration de ce matériau dans des applications d'électrodes transparentes, les propriétés électriques et optiques des couches minces np-C ont été évaluées. Pour la mesure de la conductivité électrique, un ruban de couche mince nc-Cu/C a été déposé sur un substrat de silice. Ces couches ont ensuite été traitées dans l'acide nitrique, et quatre contacts en or ont été déposés pour la mesure. Pour les mesures des propriétés optiques, des dépôts sur verre ont été faits, et des mesures en transmission ont été réalisées. A partir des mesures optiques, et dans le but de pouvoir comparer les propriétés optiques des différentes couches minces, le coefficient d'absorption de chaque couche a été calculé en utilisant la formule de Beer-Lambert.

$$\alpha = \frac{\ln(\frac{I_0}{I})}{t} \quad \text{Equation 5.5}$$

Où  $\frac{I_0}{I}$  est le signal mesuré,  $t$  est l'épaisseur des couches np-C, et  $\alpha$  représente le coefficient d'absorption du matériau.

Les conductivités électriques effectives en fonction du taux initial de cuivre, ainsi que les coefficients d'absorption calculés pour les différentes conditions avant et après gravure sont présentés sur la **Figure 5.22**.



**Figure 5.22** (a) Evolution de la conductivité électrique des couches minces de carbone nanoporeuses en fonction du taux de cuivre initial. (b) Coefficient d'absorption calculés pour les couches minces nc-Cu/C contenant 61, 71, et 85 at. % avant (1-3 respectivement) et après gravure (1'-3' respectivement). Une référence de carbone pure est ajoutée pour comparaison (4).

D'après les mesures électriques, une couche mince contenant initialement 61 at. % présente après gravure une conductivité électrique effective de  $82 \text{ S.cm}^{-1}$ . Augmenter le taux de cuivre initial dans les couches conduit à une augmentation de la conductivité électrique des couches minces après gravure, jusqu'à atteindre une valeur de  $308 \text{ S.cm}^{-1}$  pour un taux de cuivre initial de 85 at. %. Le fait que l'on mesure la plus haute conductivité pour la couche présentant pourtant la plus grande porosité, et la plus faible quantité de matière confirme des différences de microstructures du carbone constituant les différentes couches minces np-C. L'étude Raman présentée plus haut dans ce chapitre a révélé que les couches minces np-C synthétisées à partir des couches minces nc-Cu/C contenant initialement le plus fort taux de cuivre étaient celles qui présentaient la plus forte proportion de cycles aromatiques ainsi que la plus grande longueur de cohérence. Par ailleurs les études réalisées sur les couches minces nc-Ni/C et présentées *Chapitre 3* ont révélé qu'une telle configuration était favorable à une plus grande conductivité électrique. Ces dernières mesures réalisées sur les couches minces np-C confirment donc la tendance observée en général sur les couches minces constituées de carbone amorphe : une grande distance de cohérence (*i.e.*, une faible largeur à mi-hauteur de la bande G) couplée à une forte proportion de cycles aromatiques (*i.e.*, fort rapport d'intensité  $I_D/I_G$ ) favorise une bonne conductivité électrique.

Les mesures de transmission présentées **Figure 5.22b** rapportent plusieurs informations sur les couches minces nc-Cu/C ainsi que sur les couches minces np-C. Dans un souci de comparaison, nous comparerons dans la suite les valeurs des coefficients d'absorption obtenues pour une longueur d'onde incidente de 550 nm. Avant gravure, les couches minces nc-Cu/C présentent un coefficient d'absorption qui augmente de  $9.7.10^{-3}$  à  $1.62.10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  lorsque l'on augmente le taux de cuivre de 61 à 85 at. %. Cela indique que plus la couche mince nc-Cu/C contient de cuivre, et plus elle absorbe la lumière. On peut expliquer cette tendance par le fait que le cuivre possède donc un fort coefficient d'absorption. Plus la couche contient de cet élément, et moins elle transmet la lumière. Après gravure, on observe une tendance inverse : le coefficient d'absorption diminue de  $5.10^{-3}$  à  $1.10^{-3}$  lorsque l'on augmente le taux initial de cuivre de 61 à 85 at. %. Cette évolution de propriétés optique peut être expliquée par l'évolution de porosité observée par microscopie électronique. Plus la couche contient initialement de cuivre, et plus les pores obtenus sont grands. Ainsi une couche constituée de grands pores laisse plus passer la lumière qu'une couche mince composée de petits pores.

### 5.3.4 Conclusion

Pour résumer cette étude, une nouvelle approche basse température de synthèse de couches minces nanoporeuse a été développée, en appliquant le concept du désalliage aux couches minces nc-Cu/C. Cette approche permet d'obtenir des couches minces de carbone nanoporeuses avec une taille de pore comprise entre 2 et 11 nm. Le procédé plasma froid mis en œuvre ici permet le dépôt de matériaux nc-Cu/C sur de nombreux substrats différents, y compris des polymères, ou sur des substrats nanostructurés. Les propriétés électriques des couches minces nanoporeuses obtenues couplées à leur propriété optique, permet d'envisager leur intégration en tant qu'électrodes conductrices transparentes. La grande surface efficace développée par ces matériaux permet aussi d'imager leur intégration en tant qu'électrode dans des dispositifs de type supercapacités, dans lesquelles des grandes surfaces d'interaction sont nécessaires. Par ailleurs, le procédé de gravure sélective développé ici peut être transposé à d'autres systèmes nc-Me/C, afin de jouer sur les propriétés et les caractéristiques des couches minces np-C obtenues. Il est aussi possible de jouer sur les conditions de synthèse des couches minces nc-Cu/C. Des essais de dépôt en température ont par exemple été réalisés. La gravure de couches minces nc-Cu/C déposées à une température de 800 °C permet l'obtention de nanoparticules sphériques de carbone, nanoporeuses. Cette technique de gravure sélective a aussi été appliquée sur les autres couches déposées au cours de cette thèse. Dans le cas des couches nc-Cu/C déposées par procédé hybride, les tentatives de gravure n'ont pu être observées par microscopie électronique, en raison d'une très faible conductivité électrique générant des effets de charge importants sous faisceau d'électrons. Pour les couches nc-Ni/C déposées par les deux procédés, les tentatives ont toutes menées à un effondrement de la matrice de carbone amorphe résiduelle et à un décollement de la couche. Nous attribuons ce comportement à la présence de carbure NiC<sub>x</sub>. Cette phase peut en effet perturber le processus de gravure sélective du métal, et une étude dédiée reste à être réalisée.

## 5.4 Couches de carbone nanoporeuses par gravure sélective de couches nc-Cu/C par voie électrochimique

### 5.4.1 Introduction

Le stockage de l'énergie est l'un des défis majeurs du 21<sup>e</sup> siècle. Les besoins grandissant en énergie de notre civilisation engendrent la nécessité de moyens de génération et de stockage de l'énergie de plus en plus importants pour permettre un développement et une autonomie énergétique des secteurs tels que l'automobile, le transport ou encore la microélectronique portable. Les moyens de production de l'énergie sont aujourd'hui cohérents avec ces besoins grandissants, l'ère du nucléaire ayant atteint son paroxysme. Si nous sommes capables de produire des quantités faramineuses d'énergie, les moyens de stockage adaptés sont encore rares, et les recherches sur le sujet ne cessent de progresser. Les récentes avancées sur ce sujet ont conduit à la mise au point d'un cahier des charges précis, incluant principalement un très faible temps de chargement, des très longs temps de décharge, et un nombre de cycles d'utilisation (*i.e.*, charge/décharge) très important. Un des dispositifs remplissant toutes ces conditions est une supercapacité. Les supercapacités sont constituées de deux électrodes poreuses, séparées par une membrane isolante électronique et conductrice ionique, elle aussi poreuse. Les différents éléments sont imprégnés d'un électrolyte contenant les ions nécessaires à la conduction ionique. Une fois le dispositif polarisé une double couche électrique se forme à chaque interface électrode/électrolyte. Un tel dispositif peut donc être assimilé à deux condensateurs en série de polarisations inverses. Ainsi comme dans le cas de condensateurs classiques, la capacité globale d'une supercapacité peut être associée entre autre à la surface d'échange entre électrodes et électrolyte. Les matériaux nanoporeux ont pour particularité de développer une immense surface spécifique, et constituent des matériaux de choix pour constituer les électrodes des supercapacités permettant d'atteindre des valeurs de capacité considérables (*i.e.*, des dizaines de Farads par gramme).

La caractéristique principale qui va différencier les matériaux pouvant constituer les électrodes à grande surface d'échange d'une supercapacité, est la capacité double couche d'un matériau. Cette grandeur traduit la capacité qu'a un matériau à stocker l'énergie lors de son contact avec un électrolyte. Elle résulte de la séparation de charge dans une double couche électrique de Helmholtz qui se développe sous l'effet de la polarisation à l'interface entre une électrode solide et un électrolyte. Plus cette valeur est grande et plus l'électrode permettra un

stockage important de l'énergie du dispositif. Pour augmenter la valeur de la capacité double couche, plusieurs voies existent. Il est possible de jouer sur la nature du matériau (*i.e.*, chimie de surface), ou encore sur la surface d'interaction électrode/électrolyte développée par celui-ci.

Dans cette optique, les couches minces np-C présentées dans le paragraphe précédent seraient potentiellement des candidats sérieux comme électrodes de supercapacités. En effet, il est facilement possible de modifier la chimie de surface des matériaux carbonés. Par ailleurs, nous avons vu précédemment que la taille des pores, et donc la surface d'interaction potentielle avec un électrolyte peut être modifiée en jouant sur les conditions de synthèse des couches minces nc-Cu/C.

Au cours de l'étude présentée ici, nous avons voulu vérifier qu'il était possible de contrôler la gravure des couches minces nc-Cu/C par électrochimie. Par ailleurs, les mesures de voltampérométrie nous ont permis d'évaluer la capacité double couche des couches minces np-C. Dans un souci de simplification, nous nous sommes ici focalisés sur la condition à taux de cuivre initial intermédiaire (% Cu = 71 at. %), et nous n'avons utilisé qu'un seul électrolyte aqueux pour les mesures ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ ).

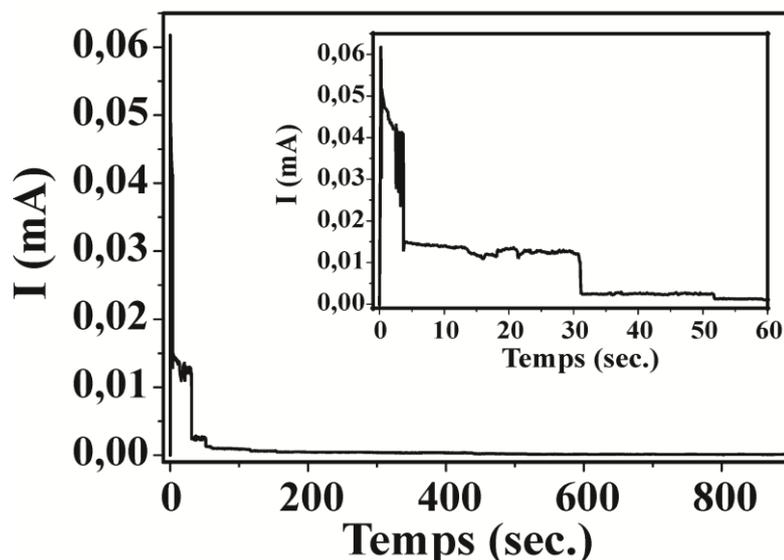
## 5.4.2 Méthodes expérimentales

La gravure électrochimique des couches minces nc-Cu/C nécessite une préparation particulière des échantillons. Le dépôt des couches minces a été réalisé par masquage sur la moitié d'un substrat de silicium dopé de dimension connue (20 mm x 3 mm x 0.7 mm). Avant dépôt, une étape de bombardement ionique du porte substrat a été appliquée, permettant d'éroder la couche d'oxyde de silicium native présente en surface du substrat, et de générer une meilleure adhésion entre la couche mince nc-Cu/C et le substrat. Cette étape permet aussi une injection du courant facilitée et donc la génération de réactions électrochimiques entre les nanoparticules de cuivre et l'électrolyte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ ). L'échantillon ainsi préparé est inséré dans une cellule électrochimique classique composée de trois électrodes (électrode de travail, contre électrode, et électrode de référence). Au cours de cette étude préliminaire, deux expériences successives ont été réalisées.

- Une première expérience consistant à plonger l'échantillon dans l'électrolyte, et à imposer une différence de potentiel constante entre l'électrode de travail (échantillon) et la contre électrode. Cette expérience a pour but de graver le cuivre contenu dans les couches en forçant l'oxydation du cuivre contenu dans les couches minces nc-Cu/C. Dans cette technique de chronoampérométrie on regarde ici l'évolution du courant en fonction du temps pour une différence de potentiel fixe appliquée aux électrodes.
- Une deuxième expérience consiste quant à elle à faire varier la différence de potentiel appliquée entre l'échantillon et la contre électrode dans une fenêtre de potentiel préalablement déterminée, et ce à différentes vitesses. Cette expérience est utile afin de déterminer la capacité double couche de la couche mince np-C obtenue par la première étape, à partir des cinétiques d'interaction entre la couche et l'électrolyte. Cette méthode est plus couramment dénommée voltampérométrie, en raison du fait que l'on regarde l'évolution du courant en fonction du potentiel variable appliqué.

### 5.4.3 Résultats et discussions

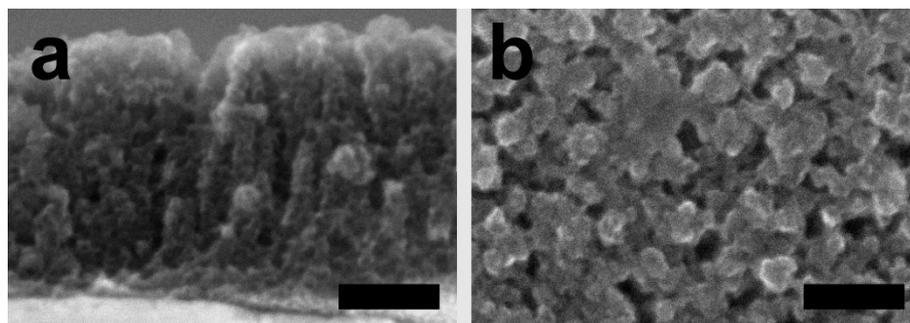
Nous allons tout d'abord présenter les résultats obtenus à partir de la chronoampérométrie. L'évolution du courant en fonction du temps pour un potentiel appliqué de 400 mV pendant 15 minutes est présentée **Figure 5.23**.



**Figure 5.23** Evolution du courant mesuré en fonction du temps pour un potentiel appliqué de 0.4 V. L'encart présente un zoom sur la région  $t < 60$  secondes.

On observe plusieurs régimes : pour un temps inférieur à 200 ms., on observe une forte augmentation du courant, de 0 à 60  $\mu\text{A}$ . Cette évolution correspond au fait que tous les atomes de cuivre sous forme métallique présents dans la couche subissent une oxydation selon l'**Equation 5.4**. Les électrons issus de l'oxydation soumis à la différence de potentiel de 400 mV vont alors générer un courant, proportionnel aux nombres d'atomes de cuivre subissant l'oxydation. On observe ensuite une forte diminution du courant, correspondant au fait que de moins en moins d'atomes de cuivre demeurent sous forme métallique. Les atomes ayant subi l'oxydation sont sous forme ionique  $\text{Cu}^{2+}$  dans l'électrolyte, et ne contribuent plus au courant mesuré. Le courant diminue ainsi progressivement jusqu'à atteindre une valeur de saturation indépendante du temps ( $7.5 \cdot 10^{-5}$  mA), correspondant au courant circulant dans la couche mince gravée pour un potentiel appliqué de 0.4 V.

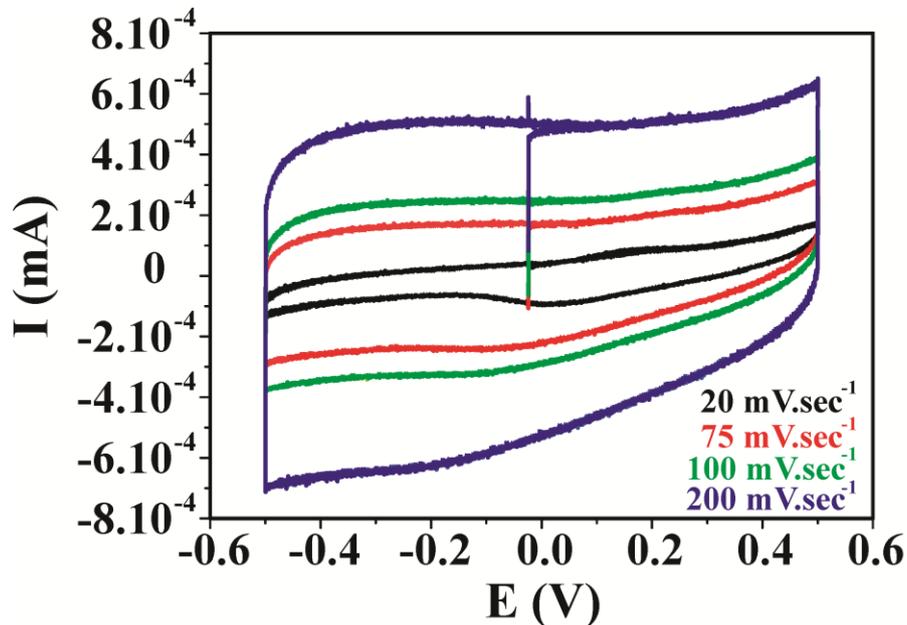
A la fin de la chronoampérométrie, la couche mince nc-Cu/C ne contient plus d'atomes de cuivre, et doit présenter une morphologie analogue à celle présentée **Figure 5.17b** (*i.e.*, morphologie poreuse). Une observation par MEB a été réalisée sur une couche traitée de cette façon, et les images obtenues sont présentées **Figure 5.24**.



**Figure 5.24** Images MEB en coupe transverse (a) et en plain-champ (b) obtenues sur une couche mince nc-Cu/C contenant initialement 71 at. % de cuivre et ayant subi le traitement de chronoampérométrie décrit plus haut.

Une couche mince traitée par chronoampérométrie dans les conditions expérimentales décrites plus haut présente donc une morphologie similaire à une couche ayant subi une gravure par acide nitrique et présentée **Figure 5.17b**. Bien qu'aucune analyse de la composition chimique n'ait été réalisée sur cette couche, les données électrochimiques ainsi que la morphologie observée par MEB semblent indiquer que les nanoparticules de cuivre initialement contenues dans la couche mince nc-Cu/C aient été gravées préférentiellement en regard du carbone.

Afin de remonter à la capacité double couche de la couche mince np-C, des mesures de voltampérométrie à différentes vitesses de balayage ont été réalisées sur celle-ci. L'électrolyte est renouvelé avant la mesure pour éviter la réduction des espèces oxydées durant l'étape de voltampérométrie. L'échantillon est ensuite plongé dans l'électrolyte pendant 2 heures afin de permettre à celui-ci de pénétrer les pores formés durant la chronoampérométrie. Les voltampérogrammes obtenus pour des vitesses de balayage de 20, 75, 100, et 200  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre -0.5 et 0.5 V sont présentés **Figure 5.25**.



**Figure 5.25** Voltampérogrammes obtenus pour des vitesses de balayage de 20 (noir), 75 (rouge), 100 (vert), et 200 (bleu)  $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$  sur une couche mince ayant subi de la chronoampérométrie à 0.4 V pendant 15 minutes.

D'après ces mesures, on observe des cycles légèrement inclinés, dont l'amplitude grandit avec la vitesse de balayage. On observe donc un comportement électrochimique pouvant se découpler en deux composantes : une composante témoignant d'un comportement capacitif (*i.e.*, présence de cycles) et une composante témoignant d'un comportement faradique (*i.e.*, cycles inclinés). La première composante peut être directement associée à la surface d'interaction vue par les ions présents dans l'électrolyte. En effet, deux surfaces en regard (couche de carbone et électrolyte) soumises à une différence de potentiel donnée donnent lieu à une accumulation de charge qui s'exprime suivant l'**Equation 5.6**.

$$Q = C \times V \quad \text{Equation 5.6}$$

Où Q est la charge en Coulombs, C est la capacité en Farads, et V est la différence de potentiel appliquée entre les deux surfaces en exprimée Volts.

Le courant peut aussi s'écrire comme la variation d'une charge par rapport au temps :

$$I = \frac{dq}{dt} \quad \text{Equation 5.7}$$

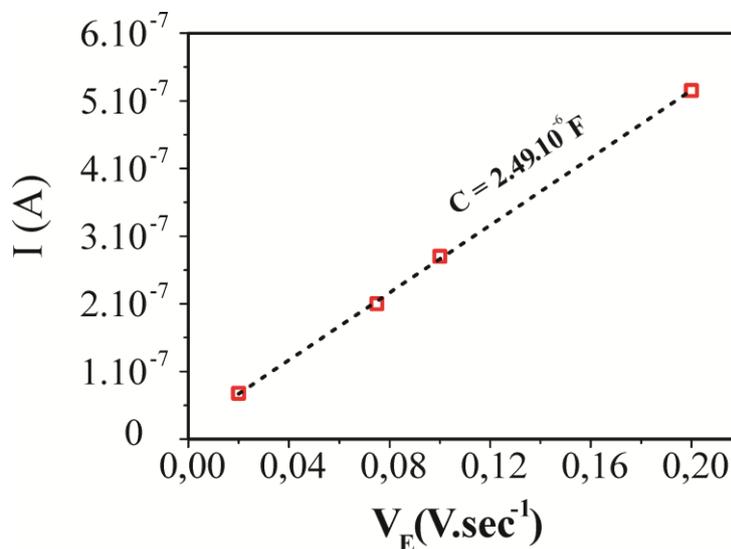
Où I est le courant en ampères, q est une charge élémentaire en coulombs, et t le temps en secondes.

On a donc

$$\int I dt = C \times V \Leftrightarrow C = \frac{I}{\frac{dV}{dt}} \quad \text{Equation 5.8}$$

Où  $\frac{dV}{dt}$  est la vitesse de balayage employée pour la mesure exprimée en  $V \cdot \text{sec}^{-1}$ .

La capacité double couche peut donc être directement évaluée à partir des voltampérogrammes présentés **Figure 5.25**. Il suffit de moyenner le courant total (*i.e.*, somme des courants positif et négatif divisée par deux) pour une valeur de potentiel pour laquelle le comportement est capacitif (*e.g.*, pour  $E = 0$  V) puis de le diviser par la valeur de la vitesse de balayage. Ce calcul basique nous fournit alors une idée de la capacité double couche développée par la couche. L'évolution du courant moyen en fonction de la vitesse de balayage est représentée **Figure 5.26**. La pente de la droite observée est alors la capacité double couche du matériau.



**Figure 5.26** Evolution du courant capacitif moyenné en fonction de la vitesse de balayage.

On déduit donc des mesures de voltampérométrie une valeur de capacité de 2.49  $\mu\text{F}$ . Sachant que la surface géométrique immergée dans l'électrolyte est de 0.5  $\text{cm}^2$ , cette capacité correspond donc à une capacité surfacique normalisée de 4.98  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Il est aussi possible d'accéder à la capacité spécifique du matériau, exprimée en  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ , en considérant que la couche déposée initialement mesurait 500 nm, et qu'elle contenait 71 at. % de cuivre (*i.e.*,  $\sim 29$  at. % de carbone). Ainsi, la quantité de carbone présente dans la couche avant gravure (et donc après gravure) peut s'exprimer comme suit :

$$M_C = \rho_C \times Vol_{tot} \times \tau_{Vol C} \quad \text{Equation 5.9}$$

Où  $\rho_C$  est la masse volumique du carbone, prise à 1.8  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\tau_{Vol C}$  est la proportion volumique du carbone, calculée à partir de la concentration atomique mesurée par XPS, et  $Vol_{tot}$  le volume total de la couche avant gravure.

Le taux volumique de carbone dans la couche peut être déterminé par :

$$\tau_{Vol C} = \frac{\frac{\tau_C \times M_C}{\rho_C}}{\frac{\tau_C \times M_C}{\rho_C} + \frac{\tau_{Cu} \times M_{Cu}}{\rho_{Cu}}} \quad \text{Equation 5.10}$$

Où  $\tau_C$  et  $\tau_{Cu}$  sont les taux de carbone et de cuivre déterminés par XPS,  $M_C$  et  $M_{Cu}$  sont les masses atomiques du carbone et du cuivre, et  $\rho_C$  et  $\rho_{Cu}$  sont les masses volumiques du carbone et du cuivre.

Le volume total se calcule facilement connaissant l'épaisseur de la couche ainsi que la surface plongée dans l'électrolyte :

$$Vol_{tot} = 0.5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 500 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \quad \text{Equation 5.11}$$

$$\text{D'où : } M_C = 1.31 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

Si on rapporte la capacité mesurée à la quantité de carbone impliquée, on obtient donc une capacité massique de  $189 \text{ mF}\cdot\text{g}^{-1}$ . Les valeurs reportées dans la littérature sont 500 à 1000 fois plus importantes pour des matériaux carbonés microporeux.<sup>[76]</sup> La forte différence observée entre nos résultats et ceux présentés dans la littérature peut être liée au fait que le courant ne soit pas bien injecté du substrat vers la couche de carbone nanoporeuse. Dans cette hypothèse, la surface vue par l'électrolyte que nous mesurerions serait en fait la surface de silicium sous-jacente à la couche nanoporeuse. Une autre hypothèse serait que la surface vue par les ions ne soit en fait que la surface apparente de la couche de carbone. Il est possible que les ions de l'électrolyte ne pénètrent pas les pores de la couche np-C. Enfin, l'évaluation de la capacité double couche dans des électrolytes organiques pourrait nous renseigner de manière plus précise sur la possibilité d'intégration de ces couches en tant qu'électrodes dans des supercapacités dans des conditions plus proches de la réalité.

## 5.5 Conclusion

Les différentes études menées sur les systèmes nickel/carbone et cuivre/carbone présentés ici rapportent des propriétés différentes en fonction des systèmes considérés.

L'étude de la synthèse de NTC à partir des couches nc-Ni/C déposées par procédé hybride mettent en lumière des conditions optimales pour la synthèse de tapis denses de NTC (*i.e.*, température, puissance appliquées sur la source PECVD, et composition des couches nc-Ni/C). Bien que cette étude préliminaire ait permis d'identifier certaines conditions favorables, une mise en relation de la microstructure des NTC obtenus et des conditions de synthèse reste à être réalisée. Pour cela, des observations des tubes par microscopie électronique à transmission restent à être réalisées. Par ailleurs, afin d'apprécier le rôle de l'hydrogène et de la nature de la matrice de carbone amorphe sur la microstructure des NTC obtenus, il serait aussi intéressant de procéder à une étude analogue sur des couches nc-Ni/C déposées par copulvérisation magnétron.

L'étude des propriétés de piézorésistivité des couches nc-Ni/C déposées par procédé hybride a révélé des comportements intéressants en vue de l'intégration de ces couches dans des capteurs de déformation. En effet, le meilleur facteur de jauge obtenu ici pour une couche contenant 32 at. % de nickel est cinq fois supérieur à celui des couches actuellement

employées dans l'industrie du capteur de déformation (*i.e.*, nickel/chrome). Cependant, notre étude a aussi révélé un phénomène de dérive du comportement électrique des couches avec son utilisation. Ce phénomène de dérive peut être soit attribué à une modification microstructurale des couches due à leur échauffement pendant le test, soit à leur décollement du substrat. Pour vérifier la première hypothèse et au vue des résultats obtenus lors de l'étude du comportement électrique des couches nc-Ni/C, une étude analogue à celle menée sur les couches déposées par procédé hybride doit être réalisée celles déposées par copulvérisation. Pour vérifier la deuxième hypothèse, et afin d'améliorer l'adhésion des couches, une étude de l'impact de la polarisation du porte substrat pendant le dépôt sur les propriétés piézorésistives des couches peut être réalisée. En effet, la polarisation électrique du porte substrat pendant le dépôt a généralement pour effet une amélioration de l'adhésion de la couche sur le substrat.

Enfin, la gravure sélective des couches nc-Cu/C a permis la synthèse de couches de carbone nanoporeuses à basse température. Cette étude met évidence notre capacité à synthétiser des couches np-C dont la taille de pores peut être pilotée entre 2 et 11 nm en ajustant les paramètres de dépôt des couches nc-Cu/C. Bien que les propriétés électriques, optiques, et la capacité double couche de ces matériaux aient été en parti étudiées, une étude approfondie du potentiel applicatif de ces couches reste à être réalisée. En effet, les faibles valeurs de capacité mesurées peuvent résulter d'une passivation de la surface du squelette carboné durant la gravure en acide nitrique. Un meilleur contrôle du procédé de synthèse serait nécessaire pour la réalisation d'électrode à haute capacité surfacique. Par ailleurs, les propriétés de filtration de ces couches restent à être explorées.

## Bibliographie du *Chapitre 5*

- [1] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- [2] R. H. Baughman, *Science* **2002**, 297, 787.
- [3] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1105.
- [4] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, 363, 605.
- [5] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, *Nature* **1996**, 382, 54.
- [6] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* **1996**, 381, 678.
- [7] P. G. Collins, *Science* **2000**, 287, 1801.
- [8] Y. C. Choi, D. J. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, G.-S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **2000**, 18, 1864.
- [9] C. Liu, *Science* **1999**, 286, 1127.
- [10] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature* **1997**, 386, 474.
- [11] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **1992**, 358, 220.
- [12] A. Bachtold, *Science* **2001**, 294, 1317.
- [13] Y.-M. Shyu, F. C.-N. Hong, *Mater. Chem. Phys.* **2001**, 72, 223.
- [14] S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, B. Kleinsorge, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 135.
- [15] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 360, 229.
- [16] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 845.
- [17] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2447.
- [18] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603.
- [19] P. M. Ajayan, S. Iijima, *Nature* **1992**, 358, 23.
- [20] M. Krause, M. Haluška, G. Abrasonis, S. Gemming, *Phys. Status Solidi B* **2012**, 249, 2357.
- [21] Z. Wu, *Science* **2004**, 305, 1273.
- [22] A. Achour, A. A. El Mel, N. Bouts, E. Gautron, E. Grigore, B. Angleraud, L. Le Brizoual, P. Y. Tessier, M. A. Djouadi, *Diam. Relat. Mater.* **2013**, 34, 76.
- [23] N. T. Panagiotopoulos, E. K. Diamanti, L. E. Koutsokeras, M. Baikousi, E. Kordatos, T. E. Matikas, D. Gournis, P. Patsalas, *ACS Nano* **2012**, 121112085044005.
- [24] S. Uhlig, H. Schmid-Engel, T. Speicher, G. Schultes, *Sens. Actuators Phys.* **2013**, 193, 129.
- [25] G. Schultes, P. Frey, D. Goettel, O. Freitag-Weber, *Diam. Relat. Mater.* **2006**, 15, 80.
- [26] A. A. El Mel, N. Bouts, E. Grigore, E. Gautron, A. Granier, B. Angleraud, P. Y. Tessier, *J. Appl. Phys.* **2012**, 111, 114309.
- [27] A. Tibrewala, E. Peiner, R. Bandorf, S. Biehl, H. Lüthje, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 5387.
- [28] A. Tibrewala, E. Peiner, R. Bandorf, S. Biehl, H. Lüthje, *J. Micromechanics Microengineering* **2006**, 16, S75.
- [29] E. Peiner, A. Tibrewala, R. Bandorf, S. Biehl, H. Lüthje, L. Doering, *Sens. Actuators Phys.* **2006**, 130-131, 75.
- [30] S. Tamulevičius, Š. Meškiniš, K. Šlapikas, A. Vasiliauskas, R. Gudaitis, M. Andrulevičius, A. Tamulevičienė, G. Niaura, *Thin Solid Films* **2013**, 538, 78.
- [31] A. Kudo, T. Fujita, X. Lang, L. Chen, M. Chen, *Mater. Trans.* **2010**, 51, 1566.
- [32] B. H. V. Achar, S. Sengupta, E. Bhattacharya, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2013**, 12, 583.
- [33] Y. Cao, W. Zhai, X. Zhang, S. Li, L. Feng, Y. Wei, *ISRN Nanomater.* **2013**, 2013, 1.
- [34] E. J. W. Crossland, N. Noel, V. Sivaram, T. Leijtens, J. A. Alexander-Webber, H. J. Snaith, *Nature* **2013**, 495, 215.
- [35] C. Shen, X. Wang, W. Zhang, F. Kang, *Sci. Rep.* **2013**, 3, DOI 10.1038/srep02294.
- [36] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4966.
- [37] Y. Korenblit, M. Rose, E. Kockrick, L. Borchardt, A. Kvit, S. Kaskel, G. Yushin, *ACS Nano* **2010**, 4, 1337.
- [38] Y. Tao, M. Endo, M. Inagaki, K. Kaneko, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 313.

- [39] A. Vu, X. Li, J. Phillips, A. Han, W. H. Smyrl, P. Bühlmann, A. Stein, *Chem. Mater.* **2013**, 131021062402005.
- [40] P. A. Levkin, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1993.
- [41] N. Tasaltin, D. Sanli, A. Jonáš, A. Kiraz, C. Erkey, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 487.
- [42] T.-Y. Shin, S.-H. Yoo, S. Park, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5682.
- [43] X. Ge, L. Chen, J. Kang, T. Fujita, A. Hirata, W. Zhang, J. Jiang, M. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4156.
- [44] E. N. Hoffman, G. Yushin, B. G. Wendler, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 587.
- [45] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813.
- [46] W. Dai, S. J. Kim, W.-K. Seong, S. H. Kim, K.-R. Lee, H.-Y. Kim, M.-W. Moon, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, DOI 10.1038/srep02524.
- [47] W.-S. Chae, D. V. Gough, S.-K. Ham, D. B. Robinson, P. V. Braun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3973.
- [48] F. Jia, C. Yu, Z. Ai, L. Zhang, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3648.
- [49] S. Cattarin, D. Kramer, A. Lui, M. Musiani, *Fuel Cells* **2009**, *9*, 209.
- [50] Z. Qi, J. Weissmüller, *ACS Nano* **2013**, *7*, 5948.
- [51] F.-J. Lai, W.-N. Su, L. S. Sarma, D.-G. Liu, C.-A. Hsieh, J.-F. Lee, B.-J. Hwang, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 4602.
- [52] J. Shui, C. Chen, J. C. M. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3357.
- [53] C. Xu, Y. Li, F. Tian, Y. Ding, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3320.
- [54] R. Morrish, A. J. Muscat, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3865.
- [55] J. B. Joo, M. Dahl, N. Li, F. Zaera, Y. Yin, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2082.
- [56] H. Marsh, *Activated Carbon*, Elsevier, Amsterdam ; Boston, **2006**.
- [57] T. Kim, G. Jung, S. Yoo, K. S. Suh, R. S. Ruoff, *ACS Nano* **2013**, *7*, 6899.
- [58] F. Béguin, E. Frackowiak, *Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage Systems*, CRC ; Taylor & Francis [distributor], Boca Raton, Fla.; London, **2009**.
- [59] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *ACS Nano* **2014**, 140414122630007.
- [60] G. Ning, Z. Fan, G. Wang, J. Gao, W. Qian, F. Wei, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5976.
- [61] R. T. Mayes, C. Tsouris, J. O. Kiggans Jr., S. M. Mahurin, D. W. DePaoli, S. Dai, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8674.
- [62] K. Wang, Y. Wang, Y. Wang, E. Hosono, H. Zhou, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1093.
- [63] Y. Shim, H. J. Kim, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2345.
- [64] D. Zhang, Y. Hao, L. Zheng, Y. Ma, H. Feng, H. Luo, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7584.
- [65] C. Péan, C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P.-L. Taberna, B. Daffos, M. Salanne, P. Simon, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1576.
- [66] Z. Liu, G. Zhang, Z. Lu, X. Jin, Z. Chang, X. Sun, *Nano Res.* **2013**, *6*, 293.
- [67] M. S. Seo, J. H. Kim, J. M. Kim, J. S. Han, S. Kang, J. S. Ihm, D. O. Kim, *Carbon* **2013**, *60*, 299.
- [68] Y. Gogotsi, R. K. Dash, G. Yushin, T. Yildirim, G. Laudisio, J. E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16006.
- [69] H.-L. Jiang, B. Liu, Y.-Q. Lan, K. Kuratani, T. Akita, H. Shioyama, F. Zong, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11854.
- [70] J. Chmiola, *Science* **2006**, *313*, 1760.
- [71] H.-D. Yu, Z. Zhang, M.-Y. Han, *Small* **2012**, *8*, 2621.
- [72] E. Detsi, S. Punzhin, J. Rao, P. R. Onck, J. T. M. De Hosson, *ACS Nano* **2012**, *6*, 3734.
- [73] C. J. Dotzler, B. Ingham, B. N. Illy, K. Wallwork, M. P. Ryan, M. F. Toney, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3938.
- [74] M. Kamundi, L. Bromberg, E. Fey, C. Mitchell, M. Fayette, N. Dimitrov, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14123.
- [75] L.-F. Chen, X.-D. Zhang, H.-W. Liang, M. Kong, Q.-F. Guan, P. Chen, Z.-Y. Wu, S.-H. Yu, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7092.

- [76] H. Ji, X. Zhao, Z. Qiao, J. Jung, Y. Zhu, Y. Lu, L. L. Zhang, A. H. MacDonald, R. S. Ruoff, *Nat. Commun.* **2014**, 5, DOI 10.1038/ncomms4317.





# Conclusion Générale

Au cours de cette thèse, les relations entre les caractéristiques microstructurales des couches nc-Me/C (Me = Ni, Cu) et leur composition chimique ont été étudiées. Pour la synthèse des couches, deux procédés plasma froids ont été utilisés : un premier procédé basé sur la pulvérisation cathodique magnétron d'une cible métallique combinée avec le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma de carbone, et un deuxième basé sur la pulvérisation cathodique magnétron simultanée de cibles métallique et de graphite. L'utilisation de deux procédés de synthèse, pour deux systèmes nc-Me/C appartenant à deux classes différentes (*i.e.*, différentes affinités entre métal et carbone), nous a permis de comparer d'une part l'effet du procédé de synthèse sur les caractéristiques des couches pour un même système nc-Me/C et d'autre part l'effet du métal sur la microstructure et les propriétés physiques des couches pour un même procédé.

Pour un même procédé, les couches nickel/carbone et cuivre/carbone possèdent des microstructures et des propriétés différemment affectées en fonction du procédé de synthèse considéré. Alors que l'impact de la nature du métal sur la microstructure des couches nc-Me/C est relativement important dans le cas du procédé hybride, celui-ci est plus faible dans le cas du procédé de copulvérisation.

En effet, dans le cas du procédé hybride, bien que pour les deux systèmes étudiés (*i.e.*, nc-Ni/C et nc-Cu/C) on observe une morphologie dépendant de la composition chimique des couches, cette évolution diffère selon le métal incorporé :

- Dans le cas des couches nc-Ni/C, les couches évoluent d'une morphologie colonnaire à granulaire en passant par une morphologie constituée de nanofils alignés verticalement au substrat quand on diminue le taux de nickel.
- Dans le cas des couches nc-Cu/C, les couches évoluent d'une morphologie colonnaire à granulaire, en passant par une morphologie stratifiée quand on diminue le taux de cuivre.

Ces différences induisent des différences de propriétés électriques importantes entre les deux matériaux déposés par le procédé hybride. Alors que la conductivité électrique des couches nc-Ni/C évolue de  $210 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $19000 \text{ S.cm}^{-1}$  pour une variation du taux de métal de 48 à 93 at. %, celle des couches nc-Cu/C varie de  $9.10^{-2}$  à  $95000 \text{ S.cm}^{-1}$  pour une variation de composition chimique similaire. Ces différences peuvent être attribuées en partie aux différences de microstructure, et notamment à la nature du métal, et à l'organisation microstructurale de la matrice de carbone amorphe.

D'un autre côté, dans le cas de la copulvérisation, des couches présentant une évolution de morphologie similaire sont obtenues pour les systèmes nc-Ni/C et nc-Cu/C (morphologie évolutive de colonnaire à granulaire en passant par des nanoparticules verticalement allongées au substrat). Pour ce procédé, une évolution de conductivité électrique de  $1100$  à  $29000 \text{ S.cm}^{-1}$  pour une variation du taux de métal de 48 à 86 at. % est observée dans le cas des couches nc-Ni/C, alors qu'une variation du taux de métal similaire pour le système nc-Cu/C entraîne une variation de la conductivité électrique de 94 à  $95000 \text{ S.cm}^{-1}$ .

D'un point de vue général et pour les deux procédés :

- Pour les forts taux de métal, alors que la nature du métal joue un rôle déterminant sur les propriétés électriques des couches, une conductivité électrique supérieure est obtenue pour les couches nc-Cu/C.

Ceci est lié au fait que le cuivre a une meilleure conductivité électrique que le nickel.

- A faible taux de métal, une meilleure conductivité électrique des couches est observée dans le cas des couches nc-Ni/C.

Cela peut être lié à l'effet catalytique du nickel sur la graphitisation du carbone amorphe, comme l'ont révélé les analyses par spectroscopie Raman. Cet effet peut alors conduire à l'augmentation locale de la conductivité électrique du carbone, et donc à l'augmentation globale de la conductivité électrique des couches. Une autre explication à ce phénomène est la contribution à la conduction électrique de la phase de carbure présente dans les couches nc-Ni/C à faible taux de métal et non dans les couches nc-Cu/C, comme nous l'indiquent les analyses XPS.

Si on compare maintenant les couches de même nature mais déposées par les deux procédés, on remarque certaines analogies.

Pour les deux procédés :

- Les couches nc-Ni/C présentent une évolution de morphologie analogue indépendante du procédé, alors que les couches nc-Cu/C présentent des morphologies dépendant fortement du procédé de synthèse considéré.

Cette observation indique une plus forte dépendance du comportement des atomes de cuivre durant leur dépôt au procédé de synthèse, comparé aux atomes de nickel. Ces différences peuvent être en grande partie attribuées aux différences d'affinité du nickel (Classe I – *c.f. Chapitre 1*) et du cuivre (Classe II – *c.f. Chapitre 1*) avec le carbone. Ces différences se retrouvent aussi lors de l'analyse des environnements chimiques par XPS. Les couches nc-Ni/C contiennent une phase de carbure ( $\text{NiC}_x$ ) pour des taux de métal médians, alors que les couches nc-Cu/C n'en contiennent pas.

- Les couches nc-Ni/C déposées par les deux procédés présentent des évolutions de conductivité électrique très similaires en fonction de leur composition chimique. On remarque cependant des valeurs de conductivité électrique supérieures dans le cas des couches déposées par copulvérisation.

Cette meilleure conductivité électrique peut ici être attribuée à un plus haut degré d'ordre (*i.e.*, plus forte proportion de cycles aromatiques organisés sur une plus grande longueur de cohérence dans le plan) de la phase de carbone amorphe contenue dans les couches déposées par copulvérisation, comme le confirment l'étude Raman multi longueurs d'onde, ainsi que les observations par microscopie électronique en transmission qui révèlent l'existence de plans graphitiques.

- Les couches nc-Cu/C déposées par les deux procédés présentent des évolutions de conductivité électrique différentes. Ici aussi, des valeurs de conductivité électrique supérieures sont observées dans le cas des couches déposées par copulvérisation. Par ailleurs, alors qu'il n'a pas été possible de mesurer la conductivité électrique des

couches nc-Cu/C déposées par procédé hybride pour les faibles taux de métal, celle-ci est estimée autour de  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  dans le cas des couches déposées par copulvérisation.

Cette dernière observation confirme le rôle de l'hydrogène induisant une diminution de la conductivité électrique globale des couches nc-Me/C.

Une fois les différentes comparaisons effectuées entre les couches déposées par les deux procédés, nous nous sommes focalisés sur l'exploitation de quelques-unes de leurs propriétés.

Pour les couches nc-Ni/C, leur utilisation comme support de croissance de NTC qui avait été amorcée lors de la précédente thèse a été poursuivie. Afin d'améliorer notre compréhension sur les précédentes observations, le même système a été sélectionné (*i.e.*, nc-Ni/C déposé par procédé hybride). Dans les conditions de synthèse testées, les expériences ont révélé qu'il était possible d'obtenir des tapis denses de NTC à partir de couches de compositions chimiques différentes (*i.e.*,  $40 < \%Ni < 55 \text{ at. \%}$ ). Par ailleurs, la nécessité d'adapter les conditions énergétiques lors du procédé de croissance des NTC à la composition chimique des couches a été mise en lumière. En effet, pour une même durée de traitement, alors qu'une faible puissance sur la source associée à une forte température est préférable pour une couche de faible concentration en métal, une forte puissance et une faible température sont à privilégier dans le cas de couches à taux de métal plus élevé. Une explication de cet effet est l'impact de l'arrangement microstructural des couches nc-Ni/C sur les phénomènes de diffusion des nanoparticules de nickel qui surviennent avant la croissance dans un procédé de type « ségrégation-saturation-croissance », pour des conditions de croissance données.

Une étude des propriétés de piezorésistivité des couches nc-Ni/C déposées par procédé hybride a aussi été réalisée. Elle a révélé des facteurs de jauge relativement élevés associés à des coefficients de résistance en température faibles, et pouvant rivaliser avec les valeurs rapportées pour les capteurs de déformation actuellement commercialisés.

La synthèse de couches carbonées nanoporeuses (np-C) a été réalisée en appliquant les concepts de désalliage au cas des couches nc-Cu/C déposées par copulvérisation. Lors de cette étude, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des couches np-C de propriétés variables (*i.e.*, taille, forme et densité des pores, conductivité électrique, comportement optique) en jouant simplement sur la composition initiale des couches nc-Cu/C. Des essais

analogues ont été réalisés sur des couches nc-Cu/C déposées par procédé hybride, et des couches nc-Ni/C déposées par les deux procédés. Ces essais n'ont jamais été concluants. Dans tous les cas, un effondrement de la matrice de carbone après gravure du métal a été observé. Dans le cas des couches déposées par procédé hybride, il est possible que l'hydrogène présent dans les couches agisse sur le comportement mécanique de la matrice de carbone amorphe nanoporeuse résiduelle, la rendant plus fragile. Dans le cas des couches nc-Ni/C, il est probable que les liaisons entre les atomes de nickel et de carbone présentes dans la phase de carbure de nickel rendent le phénomène de gravure moins sélectif vis-à-vis du métal.

A la suite de cette thèse, et bien que de nombreux points aient été éclaircis, certaines études restent à être réalisées :

- Les couches nc-Cu/C déposées par les deux procédés n'ont malheureusement pas pu être étudiées par spectroscopie Raman. Une étude approfondie de l'impact de la nature du métal présent dans les couches nc-Cu/C sur l'organisation microstructurale des atomes de carbone par cette technique reste à être réalisé.
- Les propriétés de catalyseur de NTC ont été étudiées en détail. Cela nous a permis d'identifier les compositions pour lesquelles des tapis denses de NTC peuvent être obtenus. Une poursuite de cette étude par les moyens de la microscopie électronique en transmission, visant à relier les caractéristiques microstructurales des NTC obtenus avec celle des couches catalyseurs serait intéressante. Par ailleurs, seules les couches hydrogénées, c'est-à-dire celles déposées par procédé hybride ont été étudiées ici). Une étude analogue sur les couches déposées par copulvérisation serait précieuse pour la compréhension du rôle de l'hydrogène dans la croissance des NTC.
- L'étude des propriétés de piezorésistivité des couches nc-Ni/C déposées par procédé hybride a révélé une dégradation de leur comportement électrique lors de leur utilisation. Or, l'étude comparative des propriétés électriques des couches déposées par les deux procédés, a révélé que les couches déposées par copulvérisation présentent une conductivité électrique supérieure à celle des couches déposées par procédé hybride. Le phénomène de dégradation des propriétés piezorésistives peut probablement être attribué à un échauffement des couches lors de leur utilisation, provenant d'une dissipation par effet joule, entraînant des modifications microstructurales. Il est probable que ces problèmes ne surviennent pas dans le cas des

couches présentant globalement des conductivités électriques plus élevées. Une étude analogue à celle réalisée sur les couches déposées par procédé hybride nous permettrait de statuer sur ce point.

- Le développement de la méthode de synthèse des couches np-C élaborée doit être étendu à d'autres systèmes nc-Me/C. Au cours de cette thèse, nous avons vu que cette méthode ne s'appliquait que dans le cas des couches nc-Cu/C déposées par copulvérisation. L'origine des échecs observés dans le cas des autres couches reste à identifier.
- Enfin, l'évaluation de la surface spécifique, et de l'activité électrochimique des couches np-C élaborée par gravure sélective des couches nc-Cu/C doit être poursuivie. Nous avons vu qu'il était possible que des problèmes d'injection du courant à l'interface substrat/couche np-C pouvaient survenir. Un début de dépôt accompagné d'une étape de bombardement ionique devrait permettre de résoudre en partie ces problèmes, et autoriser la mesure de la capacité double couche déployée par les couches np-C.

# **Annexes**



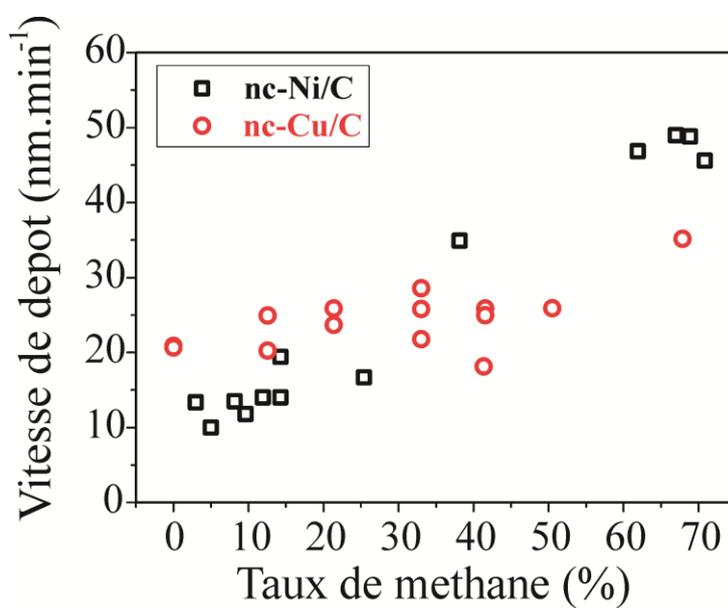
# Annexe 1

## Vitesse de dépôt des couches

Nous allons dans ce paragraphe présenter et discuter les évolutions des vitesses de dépôt des couches nc-Ni/C et nc-Cu/C déposées par les deux procédés en fonction des paramètres plasma variables. Nous tenterons d'expliquer les évolutions observées en nous appuyant sur les analyses de composition chimique effectuées en parallèle (*i.e.*, XPS).

## A-1.1 Vitesse de dépôt des couches déposées par procédé hybride

Les vitesses de dépôt des couches nc-Ni/C et nc-Cu/C déposées par procédé hybride en fonction du taux de méthane injecté dans le réacteur sont présentées **Figure A1**.



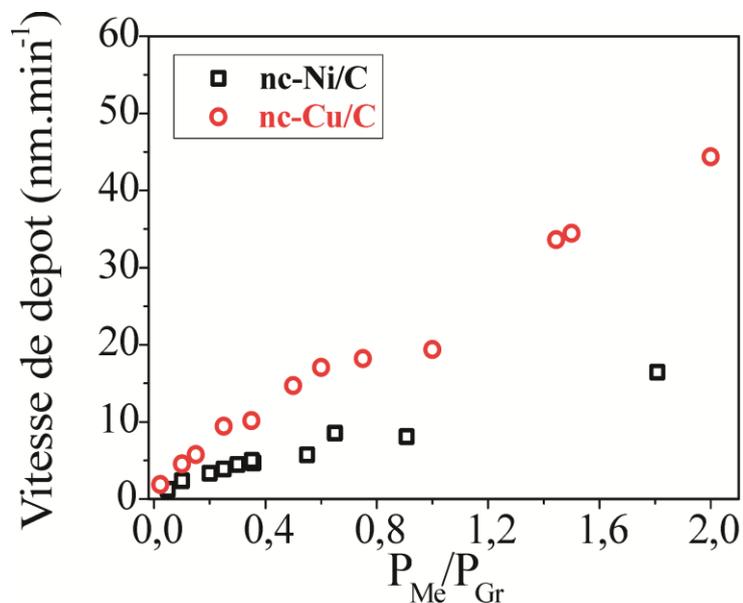
**Figure A-1.1** Evolution des vitesses de dépôt des couches nc-Ni/C et Cu/C en fonction du taux de méthane injecté dans le réacteur.

On observe globalement une augmentation de la vitesse de dépôt quand on augmente le taux de méthane injecté dans le réacteur. Pour les couches nc-Ni/C, la vitesse de dépôt évolue de  $\sim 10$  à  $50 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour un taux de méthane qui varie de 0 à 71 %. Pour les couches nc-Cu/C, elle passe de 20 à  $35 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour une variation du taux de méthane équivalente. La vitesse de dépôt des couches nc-Ni/C est donc beaucoup plus sensible au taux de méthane que celui des couches nc-Cu/C.

On remarque aussi que pour un taux de méthane de 0 %, la vitesse de dépôt du cuivre est de  $21 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , alors que celle du nickel est de  $14 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dans la mesure où les conditions expérimentales sont identiques, cette différence de vitesse de dépôt traduit un plus grand rendement de pulvérisation du cuivre comparé au nickel.

## A-1.2 Vitesse de dépôt des couches déposées par copulvérisation

Les vitesses de dépôt des couches nc-Ni/C et nc-Cu/C déposées par copulvérisation en fonction du taux de méthane injecté dans le réacteur sont présentées **Figure A2**.



**Figure A-1.2** Evolution des vitesses de dépôt des couches nc-Ni/C et Cu/C en fonction du rapport de puissances appliquées sur les cibles

Dans le cas des couches déposées par copulvérisation magnétron, on observe dans les deux cas une diminution de la vitesse de dépôt des couches lorsque l'on diminue le rapport des puissances appliquées sur les cibles. Pour les couches nc-Ni/C, la vitesse évolue de 2 à 18  $nm \cdot min^{-1}$  pour un rapport de puissances  $P_{Ni}/P_{Gr}$  variant entre 0 et 1,8, alors qu'elle évolue de 2 à 45  $nm \cdot min^{-1}$  pour un rapport de puissance  $P_{Cu}/P_{Gr}$  qui évolue de 0 à 2 dans le cas des couches nc-Cu/C.

Ici aussi, le meilleur rendement de pulvérisation du cuivre conduit à des plus grandes vitesses de dépôt dans le cas des couches nc-Cu/C comparé aux couches nc-Ni/C.



## Annexe 2

# Optimisation des conditions d'érosion des couches avant analyse XPS

La remise à l'air des couches après leur dépôt entraîne irrémédiablement la pollution de leur surface par du carbone et de l'oxygène. Ce phénomène est difficile à éviter, à moins d'avoir un dispositif d'analyse XPS quasi *in situ* connecté au réacteur de dépôt ce qui n'était pas le cas dans cette étude. Afin d'accéder à une composition plus proche de la composition réelle de surface des couches, une étape de nettoyage de la surface des couches avant analyse est nécessaire. Cette étape d'érosion consiste généralement à bombarder la surface des couches par un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  énergétiques.

Un problème récurrent dans les analyses par XPS de la composition chimique des couches minces nc-Me/C provient de la morphologie particulière qu'elles présentent. Cette morphologie hétérogène peut en effet donner lieu à des phénomènes d'érosion préférentielle importants. Il a par ailleurs été montré que ces phénomènes d'érosion préférentielle dépendaient de la composition chimique des couches, mais aussi des conditions d'érosion ioniques appliquées (*e.g.*, énergie des ions, etc...). Un autre problème couramment rencontré dans ces études est la modification des environnements chimiques des différents atomes présents au sein des couches.

Nous allons dans cette annexe préciser la méthode empruntée pour l'optimisation de cette étape de nettoyage, et indiquer dans quelle mesure cette méthode affecte la composition chimique finale des couches mesurées.

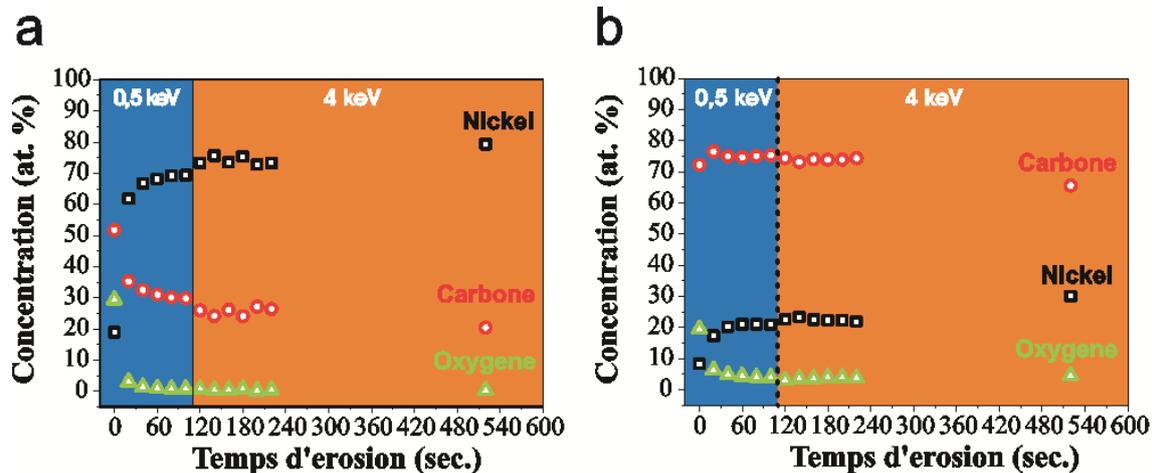
## A-2.1 Les couches nc-Ni/C

Les couches minces nc-Ni/C synthétisées par les deux procédés ont été systématiquement analysées par XPS. Avant chaque analyse, une étape de nettoyage par érosion ionique de la surface des couches a été réalisée afin de s'affranchir de la couche de pollution superficielle déposée lors de leur remise à l'air. Des études sur l'effet de l'érosion ionique sur la composition chimique de couches minces nc-Me/C ont rapporté une modification de la composition chimique finale mesurée en fonction de l'énergie des ions incidents, ainsi que du temps d'érosion.<sup>[1-3]</sup> L'un des objectifs de cette partie était d'établir un protocole d'analyse de la composition chimique des couches minces nc-Ni/C qui soit reproductible.

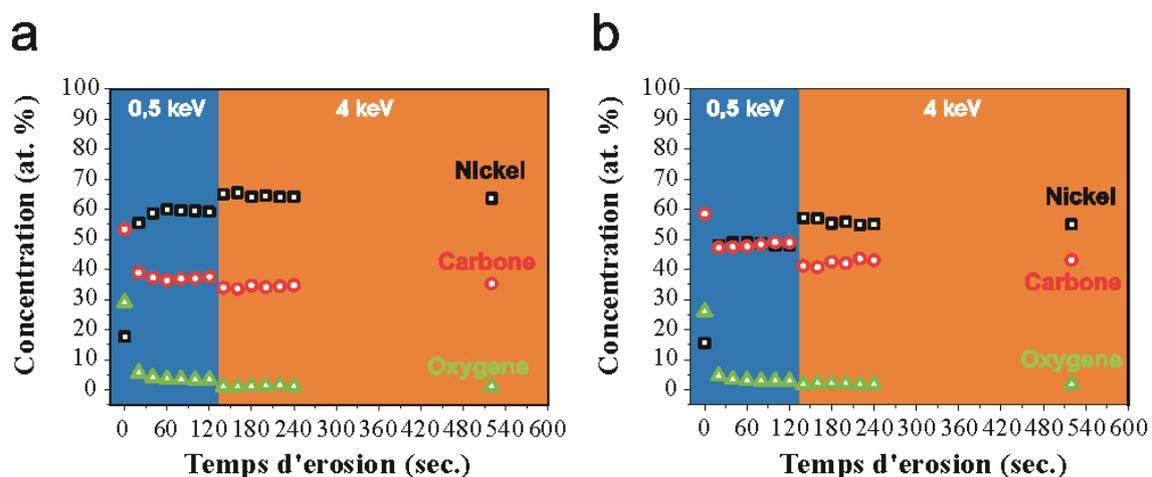
Nous avons sélectionné des échantillons synthétisés dans des conditions différentes par les deux procédés de synthèse. Nous avons ensuite procédé à deux érosions ioniques successives à deux énergies différentes sur ces échantillons:

- Une première étape d'érosion à une énergie de 0,5 keV pendant 100 secondes
- Une deuxième érosion à une énergie de 4 keV pendant 420 secondes

Le temps d'érosion total est donc de 520 secondes. La composition chimique des couches minces nc-Ni/C a été mesurée avant érosion, puis toutes les 20 secondes d'érosion, à partir des pics Ni 2p, C 1s, et O 1s. L'évolution des taux de nickel, d'oxygène, et de carbone mesurés pour des couches minces nc-Ni/C déposées par procédé hybride et par copulvérisation dans deux conditions différentes sont présentées **Figure A-2.1** et **Figure A-2.2** respectivement.



**Figure A-2.1** Evolutions des compositions chimiques de couches nc-Ni/C synthétisées par procédé hybride synthétisées pour un taux de méthane de 18 % (a) et de 25 % (b).



**Figure A-2.2.** Evolution des compositions chimiques de couches minces nc-Ni/C synthétisées par copulvérisation à des rapports de puissances  $P_{Ni}/P_{Gr} = 0,15$  (a) et  $0,1$  (b).

Pour le procédé hybride, l'augmentation du taux de méthane conduit à des couches plus riches en carbone (**Fig A-2.1**). Pour les couches déposées par copulvérisation, l'augmentation du rapport de puissances  $P_{Ni}/P_{Gr}$  amène bien à une augmentation du taux de nickel (**Fig. A-2.2**). On constate aussi pour tous les échantillons une contamination de surface par l'oxygène à des concentrations pouvant atteindre 25 % avant érosion.

Si on compare les évolutions de composition chimique en fonction du temps d'érosion obtenues pour les quatre échantillons, plusieurs remarques peuvent être faites :

- La première étape d'érosion à 0,5 keV modifie très fortement la composition chimique de surface : on observe une diminution du taux d'oxygène et une augmentation du taux de nickel. On constate aussi une diminution du taux de carbone pour trois des échantillons. La composition de surface se stabilise après plusieurs pas d'érosion. On peut estimer qu'après 120 secondes, il n'y a plus d'évolution notable. Toutes ces observations peuvent s'interpréter par une élimination de la couche de contamination de surface qui contient à la fois de l'oxygène et du carbone. Cette élimination amène probablement à une révélation de la composition chimique du composite sous réserve que le bombardement ne produise pas d'érosion préférentielle des éléments du matériau.
  
- Lorsque l'on passe à une énergie d'érosion de 4 keV, on observe une assez forte modification de la composition chimique de surface pour tous les échantillons qui se traduit par une augmentation du taux de nickel au détriment de celui du carbone. Nous interprétons cette observation par l'érosion préférentielle plus marquée du carbone sous l'effet du bombardement des ions à 4 keV.
  
- On constate aussi que les couches présentant le plus fort taux de nickel ont une plus forte sensibilité à l'énergie d'érosion que celles à plus faible taux de nickel. Cette plus forte sensibilité de la composition chimique à l'érosion ionique peut provenir de la morphologie très anisotrope que présentent les couches contenant des forts taux de nickel. En effet, nous avons vu *Chapitres 1 et 3* que pour des forts taux de nickel, les couches nc-Ni/C consistent en des grains verticalement orientés au substrat et séparés par une fine peau de carbone. Une érosion ionique de ces couches peut avoir pour effet une révélation du sommets des nanoparticules de nickel, entraînant une diminution du taux de carbone et une augmentation du taux de nickel mesuré.
  
- Le phénomène d'érosion préférentielle de la matrice de carbone composant les couches minces nc-Ni/C synthétisées par copulvérisation semble être plus prononcé que dans le cas des couches minces nc-Ni/C synthétisées par procédé hybride. De fortes variations de compositions chimiques sont observées dans le cas des couches minces nc-Ni/C déposées par copulvérisation dès 20 secondes d'érosion à 4 keV. Cela indiquerait donc une matrice de carbone amorphe plus

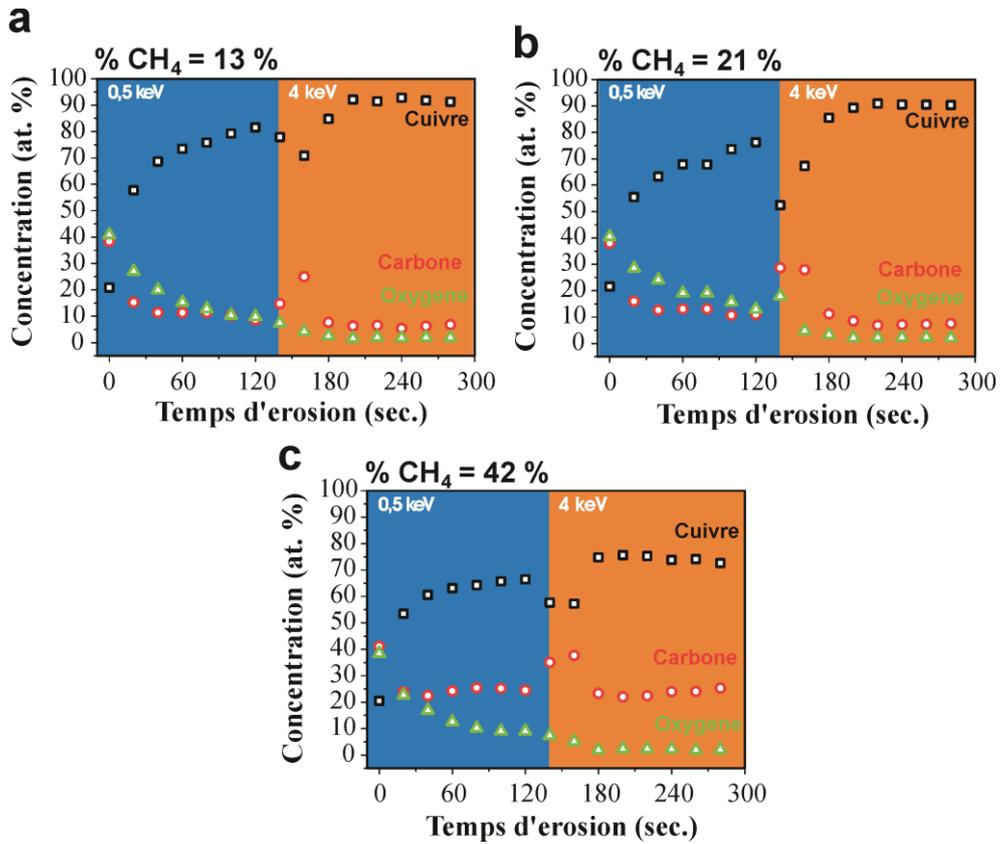
facile à éroder, et donc une composition chimique des couches minces nc-Ni/C mesurée par XPS plus sensible à l'énergie d'érosion utilisée.

En conclusion de ce paragraphe, pour procéder à une analyse des couches minces nc-Ni/C déposées par les deux procédés, qui s'affranchit de la couche de pollution superficielle, tout en limitant l'effet d'érosion préférentielle, nous fixons une énergie d'érosion à 0.5 keV, et un temps d'érosion de 100 secondes. Nous verrons par ailleurs, dans l'étude de l'impact de l'érosion ionique sur l'environnement chimique des atomes de carbone, que ces conditions d'érosion ne modifient pas trop fortement la microstructure de la matrice de carbone amorphe. Elles garantissent aussi un bon accord avec les mesures de composition chimique de volume effectuées par d'autres méthodes (EDX, RBS).

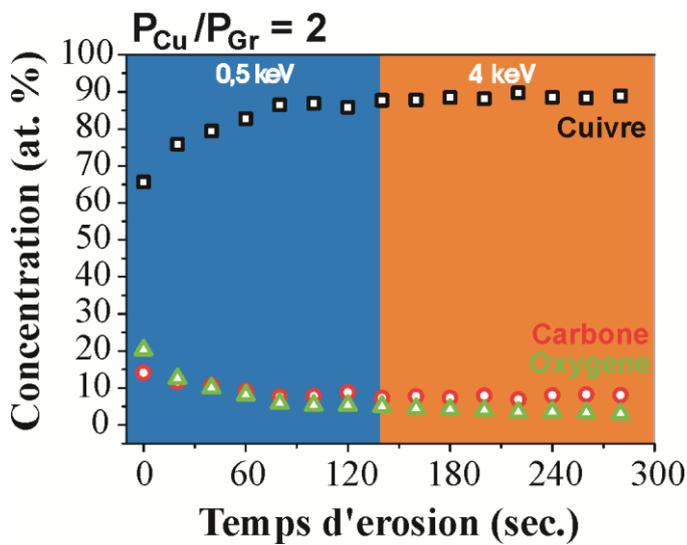
## A-2.2 Les couches nc-Cu/C

De manière analogue aux couches nc-Ni/C, une étude de l'impact de l'érosion ionique sur la composition chimique des couches minces nc-Cu/C a été réalisée. Les effets mentionnés dans le cas du système nc-Ni/C (*e.g.*, érosion préférentielle, modification de l'environnement chimique des atomes de carbone, etc...)<sup>[1-3]</sup> peuvent aussi survenir dans le cas des couches minces nc-Cu/C.

Pour cette étude, nous avons effectué une érosion ionique pendant 140 sec à 0.5 keV suivie d'une érosion ionique à 4 keV pendant 140 secondes. La détermination de la composition chimique des couches a été réalisée toutes les 20 secondes à partir des pics Cu 2p, O 1s, et C 1s. Les évolutions des compositions chimiques en fonction du temps d'érosion pour des échantillons nc-Cu/C déposés par procédé hybride et par copulvérisation dans des conditions différentes (*i.e.*, taux de méthane et rapport de puissance  $P_{Cu}/P_{Gr}$  différents), et pour les deux énergies d'érosion (*i.e.*, 0.5 et 4 keV) sont présentées **Figures A-2.3** et **A-2.4** respectivement.



**Figure A-2.3** Evolution des compositions chimiques en fonction du temps d'érosion pour des couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride avec des taux de méthane de 13 (a), 21 (b), et 42 % (c).



**Figure A-2.4** Evolution de la composition chimique d'une couche mince nc-Cu/C déposée avec un rapport de puissance  $P_{Cu}/P_{Gr} = 2$  par copulvérisation en fonction du temps d'érosion, et pour les deux énergies d'érosion.

On observe ici des évolutions différentes de la composition chimique sous l'effet d'un faisceau d'ions, en fonction du procédé de synthèse considéré. Pour les couches déposées par procédé hybride (**Fig. A-2.3**) :

- la première étape de 20 secondes d'érosion ionique à une énergie de 0,5 keV conduit à une forte augmentation du taux de cuivre, accompagnée d'une forte diminution des taux de carbone et d'oxygène. Les 100 secondes suivantes (*i.e.*, de  $t = 20$  sec. à  $t = 120$  sec.) conduisent à une augmentation du taux de cuivre, et à une stabilisation des taux de carbone et d'oxygène. Cette évolution de composition chimique est attribuée à l'érosion de la couche de pollution superficielle de manière analogue aux tendances observées pour les couches minces nc-Ni/C.
- Les 20 secondes d'érosion suivantes à cette même énergie (de  $t = 120$  sec. à  $t = 140$  sec.) entraînent une diminution du taux de cuivre accompagnée d'une augmentation du taux de carbone. Cette évolution est ici propre à ce système, et peut témoigner de phénomènes d'érosion préférentielle, ou à une inhomogénéité de la composition chimique des couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride dans leur épaisseur.
- Le passage à une énergie d'érosion de 4 keV conduit globalement à une « ré-augmentation » du taux de cuivre et une « re-diminution » du taux de carbone (**Figs. A-2.3a-c**). Un point intéressant ici est que l'on observe parfois pendant les 20 premières secondes d'érosion à 4 keV, une confirmation de la tendance observée pour les 20 dernières secondes d'érosion à 0.5 keV (*i.e.* une diminution du taux de cuivre et une augmentation du taux de carbone). Par ailleurs, on atteint des taux de cuivre qui dépassent parfois les valeurs mesurées au bout de 120 secondes d'érosion à 0.5 keV (**Figs. A-2.3**).

Cette évolution non monotone de la composition chimique des couches en fonction du temps d'érosion peut avoir plusieurs origines :

⇒ **Un phénomène d'érosion préférentielle, dépendant de l'énergie et du temps d'érosion surviendrait lors de l'érosion avant analyse de la composition des couches.**

Selon cette hypothèse, la diminution du taux de cuivre et l'augmentation du taux de carbone survenant à  $t = 120$  sec. d'érosion seraient attribuées à une érosion préférentielle du

cuivre, et donc à une révélation de la matrice de carbone amorphe. Le passage à une énergie d'érosion plus élevée entraînerait une inversion de la tendance, en raison du fait que la surface vue par les ions incident serait majoritairement composée d'atomes de carbone. Ainsi, la répétition d'un cycle d'érosion aux deux énergies entraînerait une oscillation des compositions chimiques.

⇒ **La composition chimique des couches n'est pas homogène dans leur épaisseur en raison de leur morphologie.**

Nous avons vu dans le *Chapitre 1* que dans certaines conditions énergétiques, des couches minces nc-Me/C consistant en une alternance de couches métallique et de couches de carbone pouvaient être obtenues. Dans le cas présenté ici, les analyses XPS étant limitées à quelques nanomètres de la surface analysée, une étude en fonction du temps d'érosion rapporterait alternativement une composition chimique riche en cuivre, puis riche en carbone, etc...<sup>[4]</sup> Il est cependant possible de ne pas observer des oscillations de composition chimique avec le temps d'érosion, si le pas d'érosion n'est pas idéalement fixé (*i.e.*, analyse d'une première couche métallique, érosion de la couche métallique et de la couche de carbone, analyse de la deuxième couche métallique, etc...).

Dans le cas de ces deux hypothèses, l'augmentation de l'énergie d'érosion aurait alors comme incidence une réduction de la fréquence d'observation de composition majoritairement cuivrée ou carbonée. Ce phénomène n'est pas observé ici, mais il se peut que pour une énergie d'érosion de 4 keV, le pas d'analyse fixé à 20 secondes conduise à sonder toujours la même phase. Les études de la morphologie et de la microstructure par microscopie électronique de ces couches nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'une morphologie de type multi-couche, nous permettant donc de favoriser la deuxième hypothèse.

Par ailleurs, il apparaît qu'une érosion ionique de 140 sec. à 4 keV des couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride, ne permet pas de distinguer les différentes conditions de synthèse. En effet, lorsque l'on compare les compositions chimiques des différentes couches après 280 sec. d'érosion ionique (140 seconde à 0.5 et 140 secondes à 4 keV), on remarque qu'elles sont relativement similaires, présentant un fort taux de cuivre. En revanche, si l'on compare les compositions chimiques des couches minces après 100 sec. d'érosion ionique à 0.5 keV, on observe une dépendance quasi-linéaire de la composition en cuivre au taux de méthane.

L'étude analogue réalisée sur une couche mince nc-Cu/C déposée par copulvérisation révèle un comportement très différent de la composition chimique des couches sous l'effet d'un faisceau d'ions (**Fig. A-2.4**). Pour la couche considérée ici, on observe une évolution de la composition chimique de la couche durant les 140 premières secondes d'érosion à 0.5 keV consistant en une augmentation du taux de cuivre, et une diminution des taux de carbone et d'oxygène. Cette évolution peut être attribuée à l'érosion de la couche de pollution superficielle. Cependant, il apparaît que prolonger l'érosion et augmenter l'énergie d'érosion à 4 keV n'entraîne pas de modification de l'évolution de la composition chimique de la couche. Ainsi, aucun phénomène d'érosion préférentielle n'est observé dans le cas de cette couche déposée par copulvérisation, contrairement aux couches déposées par procédé hybride. Aux vues des analyses de morphologies présentées *Chapitre 4*, ces différences de comportement sous un faisceau d'ions témoignent de différences de morphologies des couches déposées par les deux procédés.

En conclusion à ce paragraphe, il semble qu'une méthode de nettoyage de la surface des couches avant analyse XPS qui permette de différencier les différentes conditions de synthèse pour les deux procédés, tout en s'affranchissant au mieux des phénomènes d'érosion préférentielle pouvant survenir soit de procéder à une érosion ionique à une énergie de 0,5 keV pendant 120 secondes. C'est cette méthode qui a été choisie pour accéder à la composition chimique des couches, et les compositions présentées dans tout le manuscrit ont été mesurées après cette étape.



# Annexe 3

## Détermination d'une méthode de décomposition du pic C 1s

L'étude par XPS de la microstructure des matériaux carbonés est basée sur la décomposition du pic C 1s en plusieurs composantes.<sup>[14-19]</sup> Les structures obtenues par XPS (*i.e.*, pics) correspondent aux électrons issus des niveaux de cœur des atomes composants le matériau analysé. Or les électrons issus d'un même niveau électronique peuvent avoir des énergies de liaisons légèrement différentes en fonction des liaisons chimiques que fait l'élément considéré avec les autres éléments composant le matériau.<sup>[15]</sup>

Par exemple, un atome de carbone lié à un autre atome de carbone fournira des photoélectrons dont l'énergie cinétique est différente de ceux issus d'un atome de carbone lié à un atome métallique, pour une même énergie de rayons X incidents. Cela traduit en fait une énergie de liaison différente de l'électron éjecté du matériau sous l'effet des rayons X, en fonction de la nature de la liaison dans laquelle il est engagé. Un seul pic est donc la contribution de tous les photoélectrons issus d'un même niveau énergétique dans des atomes ayant le même environnement chimique. La décomposition du pic considéré en plusieurs composantes permet alors la quantification de la proportion d'atomes engagés dans les différents environnements chimiques de l'atome considéré. Cette méthode de quantification de pic est communément désigné par le terme anglais « fit ».

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'optimiser la méthode de décomposition à partir des analyses XPS réalisées sur les couches nc-Ni/C, puis de l'appliquer aux deux matériaux étudiés ici.

Dans le cas des matériaux nc-Me/C, l'étude de la matrice de carbone amorphe présente au sein des couches se fait par l'intermédiaire de la décomposition en plusieurs composantes du niveau de cœur C 1s, [2-4,14,16,17,19] proche d'une énergie de liaison de 284,5 eV. Ce pic a été largement étudié pour beaucoup de systèmes carbonés (e.g., carbone amorphe, NTC's, graphite, diamant, polymères, etc...), et plusieurs composantes ont été identifiées. Ces composantes, sont répertoriées ci-dessous :

- La composante C1, correspondant aux atomes de carbone liés aux atomes métalliques dans un carbure métallique est située vers 283,3 eV.
- La composante C2, correspondant aux atomes de carbone liés à d'autres atomes de carbone en hybridation  $sp^2$ , est située vers 284,6 eV.
- La composante C2\*, correspondant aux atomes de carbone liés à d'autres atomes de carbone en hybridation  $sp^3$ , est située vers 285,3 eV
- La composante C3, correspondant aux atomes de carbone liés à des atomes d'oxygène, un groupement hydroxyl par exemple, dans une liaison de type C-O, est située vers 286,5 eV.
- La composante C4, correspondant aux atomes de carbone liés à des atomes d'oxygène dans une liaison de type C=O, ou un groupement carboxyle en surface par exemple, est située vers 288 eV.

Au regard des énergies de liaison très proches des deux composantes C2 et C2\*, et de la diversité des méthodes employées dans la littérature pour décrire le pic C 1s, nous avons préféré étudier au préalable l'impact de l'utilisation de 4 (sans C2\*) ou 5 (avec C2\*) composantes pour la description du pic C 1s.

Nous avons donc construit deux ajustements. Les paramètres variables ainsi que les contraintes appliquées pour ces deux méthodes sont détaillés dans le **Tableau A-2.1**.

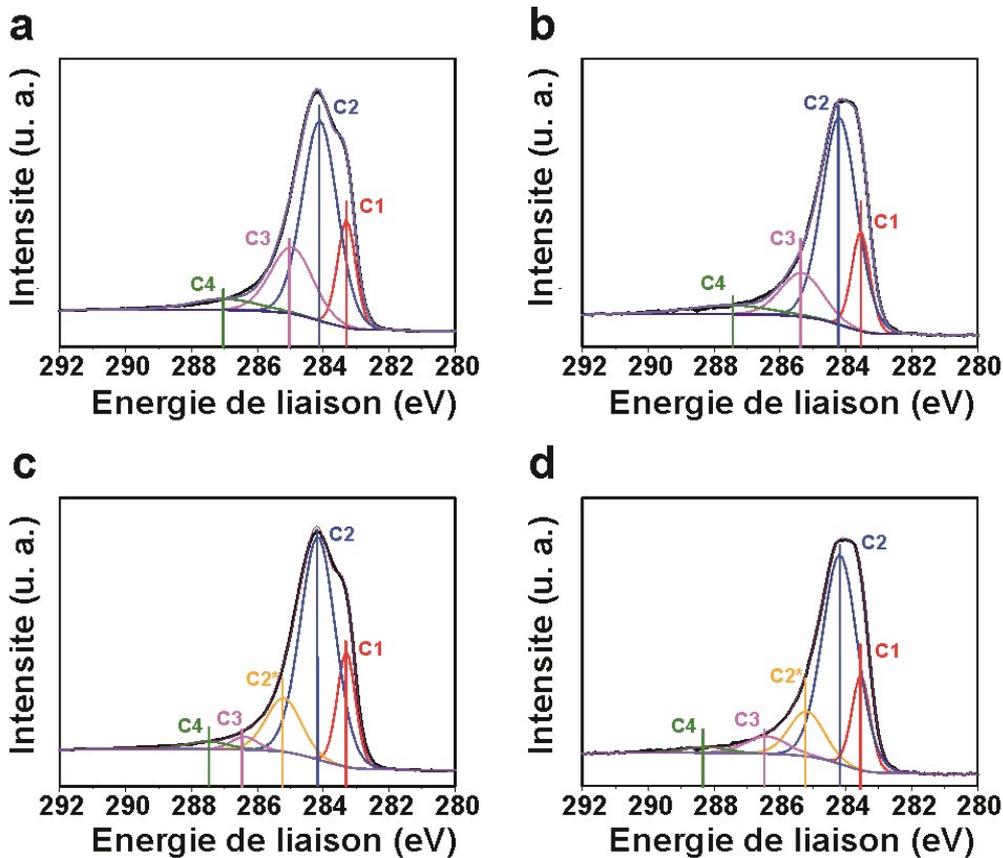
	Contrainte position (eV)	Contrainte FWHM (eV)
<b>C1</b>	283,9 – 283,1	0,2 – 0,65
<b>C2</b>	284,9 – 283,9	0,2 – 1,25
<b>C2*</b>	285,9 – 285	0,2 – 1,5
<b>C3</b>	286,3 – 285,8	0,2 – 1,5
<b>C4</b>	290 – 287	0,2 – 3

**Tableau A-3.1** Contraintes appliquées sur les paramètres variables des ajustements utilisés pour décrire le pic C1s.

Nous définissons donc deux décompositions différentes :

- la première correspond à l'utilisation des composantes C1, C2, C3, et C4.
- la deuxième à l'utilisation des composantes C1, C2, C2\*, C3, et C4.

Un exemple de ces deux ajustements, appliqués à deux échantillons synthétisés par les deux procédés et présentant la même composition chimique (%Ni = 45 at. %), est présenté **Figure A-2.1**.



**Fig. A-3.1** Exemple d'application de la décomposition sans C2\* (a,b) et avec C2\* (c,d) pour des échantillons nc-Ni/C synthétisés par procédé hybride (a,c) et par copulvérisation magnétron (b,d). (%Ni ~ 45 at. %).

Plusieurs remarques peuvent être faites à partir de la **Figure A-2.1** :

- ⇒ Si l'on compare les pics C 1s obtenus pour des couches minces nc-Ni/C synthétisés par les deux procédés et présentant la même composition globale (Figs. A-2.1a,b), on remarque deux formes du pic C 1s différentes.

Un épaulement est observé à faible énergie de liaison dans le cas des couches minces nc-Ni/C synthétisées par procédé hybride (**Figs. A-2.1a,c**), alors que ce n'est pas le cas pour celles synthétisées par copulvérisation (**Figs. A-2.1b,d**).

⇒ **Les deux décompositions (avec et sans C2\*) semblent être appropriées pour décrire les pics C1s obtenus pour les deux échantillons.**

En effet, que l'on utilise 4 (sans C2\*) ou 5 composantes (avec C2\*), le pic C 1s est bien reproduit (**Fig. A-2.1**).

La différence majeure entre les deux décompositions réside dans la diminution de la proportion de la composante C3 induite par l'insertion de la composante C2\*. Afin d'identifier laquelle de ces deux décompositions est la plus cohérente, et compte tenu des tendances observées, il peut être utile de vérifier que le taux d'oxygène total mesuré soit cohérent avec la proportion d'atomes de carbone qui sont liés avec l'oxygène. Pour cela, nous pouvons définir un paramètre comme suit :

$$y = \frac{C3+C4}{\tau_o} \times \tau_C \quad \text{Équation A-2.1}$$

où C3 et C4 sont les proportions correspondant aux composantes homonymes, et  $\tau_o$  et  $\tau_C$  sont les proportions d'oxygène et de carbone mesurés par XPS respectivement.

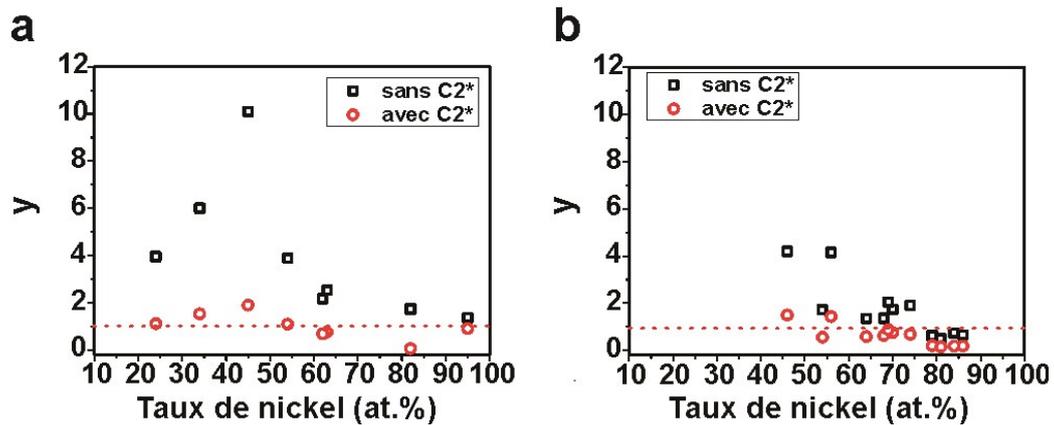
Ce paramètre permet de vérifier simplement la cohérence du fit :

- Si  $y > 1$  cela signifie qu'il y a plus d'atomes d'oxygène liés aux atomes de carbone que d'atomes d'oxygène dans la couche (*i.e.*, situation physiquement impossible).
- Si  $y = 1$ , alors tous les atomes d'oxygène disponibles sont liés au carbone.
- Si  $y < 1$  alors le nombre d'atomes d'oxygène liés au carbone est inférieur au nombre d'atomes d'oxygène dans la couche.

En d'autres termes, si  $y > 1$  l'ajustement ne peut pas être cohérent, et si  $y < 1$  il est « peut être » cohérent.

Les deux décompositions ont donc été appliquées sur l'ensemble des échantillons synthétisés durant l'étude, et l'évolution du paramètre de cohérence « y » en fonction de la

composition chimique des couches est présentée **Figure A-2.2** pour les deux procédés et pour les deux décompositions (*i.e.*, avec et sans la composante C2\*).



**Fig. A-3.2** Evolution du paramètre de cohérence pour les deux décompositions (avec et sans composantes C2\*) pour le procédé hybride (a) et pour le procédé de copulvérisation magnétron (b).

D'après cette étude, on observe donc que l'insertion d'une cinquième composante C2\* permet de diminuer le paramètre  $y$ . Cependant, on remarque que ce paramètre dépasse souvent l'unité, indiquant que l'ajustement n'est pas parfaitement cohérent (*i.e.*,  $y > 1$ ).

En conclusion, les problèmes rencontrés pour la décomposition du pic C 1s sont dans notre cas majoritairement liés à la présence d'oxygène dans les couches minces nc-Ni/C. Le choix d'une décomposition avec 5 composantes amène à une meilleure cohérence. C'est donc ce type de décomposition que nous avons choisi de mettre en œuvre au cours des études présentées dans ce manuscrit.



## **Annexe 4**

# **Effet de l'érosion ionique sur la microstructure de la matrice de carbone amorphe par XPS**

Comme nous l'avons mentionné en *Annexe 2*, l'analyse des couches minces nc-Ni/C par XPS a été effectuée après une étape préalable d'érosion ionique, permettant de s'affranchir de la pollution superficielle. Cette étape d'érosion ionique consiste en un bombardement ionique d'ions  $\text{Ar}^+$  à 500 eV pendant 120 secondes. Une étude de l'évolution des environnements chimiques des atomes de carbone a été réalisée en fonction du temps d'érosion pour confirmer le départ de la couche de pollution. Nous présenterons donc dans cette annexe les effets de l'érosion ionique sur l'environnement chimique des atomes de carbone dans les couches nc-Ni/C et nc-Cu/C déposées par les deux procédés.

## A-4.1 Couches nc-Ni/C

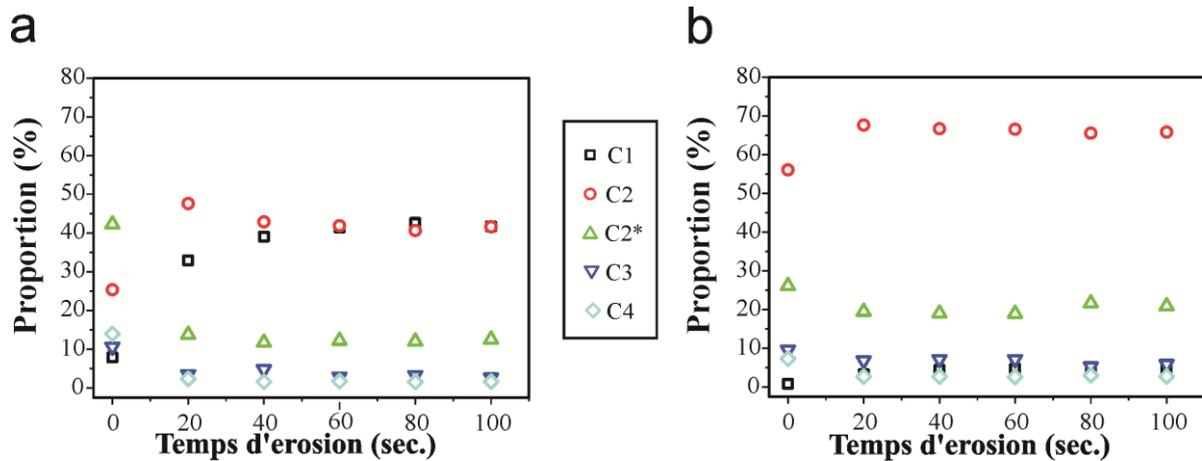
Les échantillons sélectionnés pour cette étude sont présentés dans le **Tableau A-4.1** :

	Nom échantillon	% Ni (at. %)
<b>Procédé hybride</b>	nc-Ni/C – iPVD – 1	69
	nc-Ni/C – iPVD – 2	21
<b>Procédé de copulvérisation</b>	nc-Ni/C – cop – 1	60
	nc-Ni/C – cop – 2	50

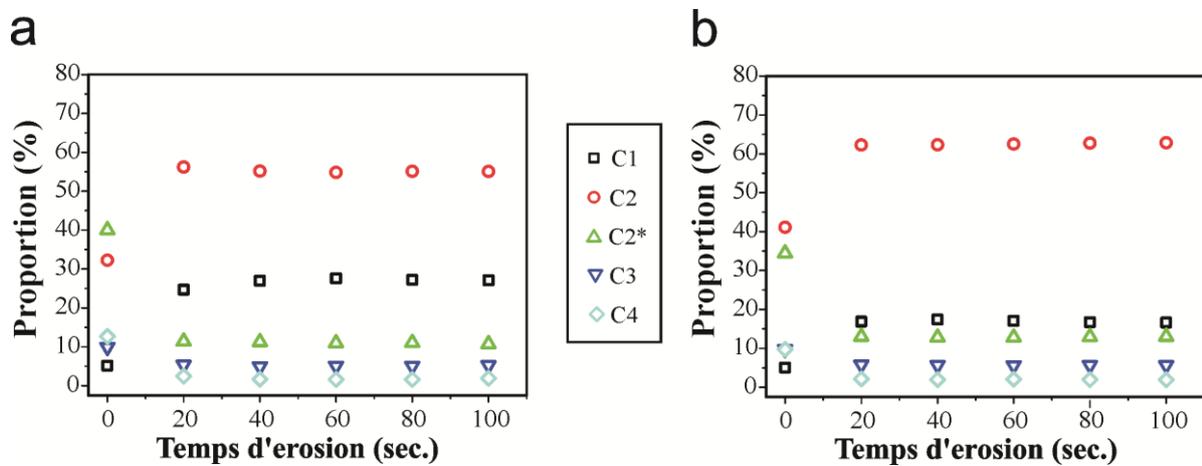
**Tableau A-4.1** Tableau récapitulatif des échantillons sélectionnés pour l'étude de l'impact de l'érosion sur les couches minces nc-Ni/C. Rq. : les taux de nickel mentionnés ici sont les compositions chimiques déterminées par XPS après érosion, comme défini dans l'Annexe 1.

Lors de cette étude nous avons procédé à une acquisition de la zone C 1s toutes les 20 secondes d'érosion à une énergie de 0.5 keV pendant une durée totale de 100 secondes.

Les **Figures A-4.1 et A-4.2** présentent les évolutions des différentes composantes identifiées plus haut (*i.e.*, C1, C2, C2\*, C3, et C4) en fonction du temps d'érosion pour les couches minces nc-Ni/C synthétisées par le procédé hybride (nc-Ni/C – iPVD – 1 (a) et nc-Ni/C – iPVD – 2 (b)) et par copulvérisation (nc-Ni/C – cop – 1 (a) et nc-Ni/C – cop – 2 (b)), respectivement.



**Figure A-4.1** Evolution de la décomposition spectrale des pics C 1s en fonction du temps d'érosion pour une énergie d'érosion de 0,5 keV pour des couches minces nc-Ni/C contenant ~ 21 (a) et ~ 69 at. % de nickel (b) synthétisées par procédé hybride.



**Figure A-4.2** Evolution de la décomposition spectrale des pics C 1s en fonction du temps d'érosion pour les deux énergies d'érosion (0.5 et 4 keV) pour des couches minces nc-Ni/C contenant ~ 60 (a) et ~ 50 at. % de nickel (b) synthétisées par copulvérisation.

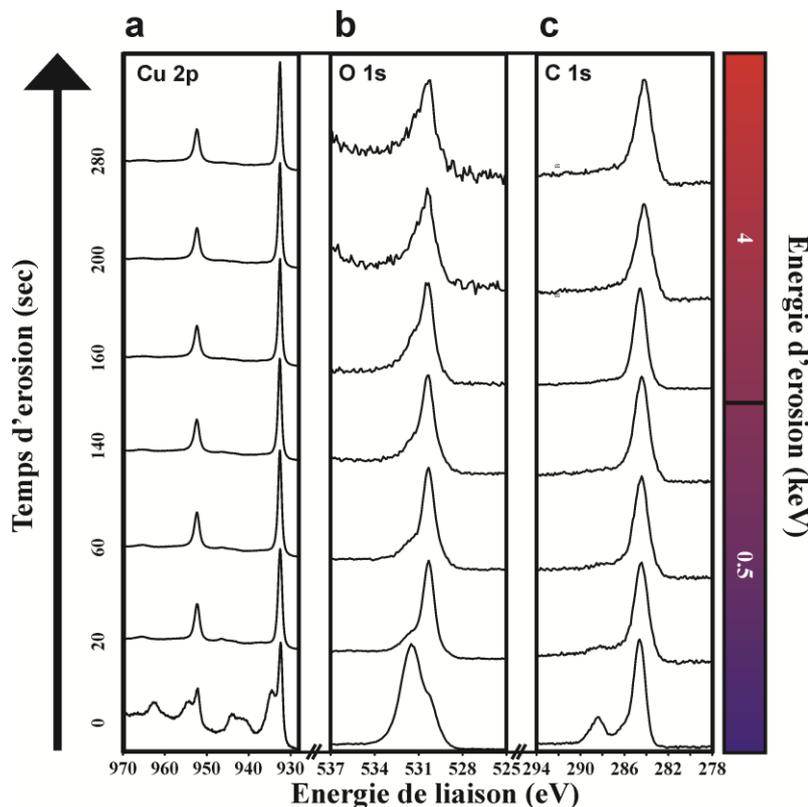
Pour tous les échantillons, on constate une diminution des composantes C3 et C4 dès le premier pas d'érosion, que l'on peut attribuer au départ de la couche de pollution contenant de l'oxygène. On observe aussi une forte augmentation des composantes C1 et C2 que l'on peut attribuer au carbone présent dans le composite (carbone dans les grains métalliques et dans la matrice de carbone amorphe) ce qui est aussi cohérent avec le départ de la couche de pollution. Les pas d'érosion suivants ne modifient plus très significativement le spectre et l'on peut considérer que le signal est stable après 120 secondes de traitement.

La diminution de la composante C2\* reste plus difficile à interpréter. Il est possible que le bombardement induise une gravure préférentielle du carbone dans cet environnement chimique. Une autre possibilité est une modification de la microstructure du carbone qui passe d'un environnement chimique C2\* vers C2 sous l'effet du bombardement.

On observe aussi sur les **Figures A-4.1, 2** les effets très significatifs du bombardement sur les composantes C1 et C2 principalement. Ceci peut s'interpréter par un effet de l'érosion préférentielle de la matrice de carbone qui révèle les grains de carbure en surface. Une activation des réactions de carburation du nickel avec le carbone ne peut être exclue.

### A-4.2 Les couches nc-Cu/C

Afin de déterminer l'effet de l'érosion ionique sur la microstructure des couches minces nc-Cu/C, une étude de la forme des pics Cu 2p, O 1s, et C 1s en fonction du temps et de l'énergie d'érosion ionique des couches minces nc-Cu/C. Les évolutions de ces pics pour une couche mince nc-Cu/C contenant 71 at. % de cuivre déposée par procédé hybride en fonction du temps d'érosion et pour les deux énergies d'érosion (0.5 et 4 keV) est présentée **Figure A-4.3**. *Rq : Les tendances observées et décrites ici sont analogues pour toutes les couches minces nc-Cu/C déposées par procédé hybride et par copulvérisation magnétron, et pourront être étendues à l'ensemble des couches minces étudiées au cours de cette thèse.*



**Figure A-4.3** Evolution des niveaux de cœur Cu 2p (a), O 1s (b), et C 1s (c) d'une couche mince déposée par procédé hybride et contenant 71 at. % de cuivre, en fonction du temps d'érosion, et pour les deux énergies d'érosion.

L'étude de la forme des pics Cu 2p, O 1s, et C 1s en fonction du temps et de l'énergie d'érosion nous informe que les principaux changements microstructuraux surviennent durant les 20 premières secondes d'érosion à 0.5 keV. En effet, c'est pour cette étape d'érosion que l'on observe les plus fortes modifications de la forme des pics (**Fig. A-4.3**). La prolongation de l'érosion n'induit pas de fortes modifications de la forme des pics. Par ailleurs, une étude bibliographique nous permet d'identifier les différents environnements chimiques associés aux différentes composantes constituant les pics.<sup>[8-14]</sup>

- Le pic Cu 2p peut être décomposé en 6 composantes :
  - **Cu 1** et **Cu 1\***, situées à 932.4 et 952.2 eV correspondent aux atomes de cuivre en liaison avec d'autres atomes de cuivre
  - **Cu 2** et **Cu 2\***, situées à 934.4 et 954.1 eV, correspondent aux atomes de cuivre liés aux atomes d'oxygène dans une phase d'oxyde de cuivre sous la stoechiométrie Cu<sub>2</sub>O.
  - **Cu 3** et **Cu 3\***, situées à 942.5 et 962.5 eV correspondent aux atomes de cuivre en liaison avec des atomes d'oxygène dans une phase CuO.
  
- Le pic O 1s, peut être décomposé en 2 composantes ;
  - **O 1**, située à 530.1 eV, est attribuée aux atomes d'oxygène liés aux atomes de cuivre
  - **O 2**, située à 531.5, est attribuée aux atomes d'oxygène liés aux atomes de carbone
  
- Le pic C 1s, peut être décomposé en 5 composantes, dont les affiliations sont précisées annexe 3.

Sur le pic Cu 2p, on observe une diminution des composantes Cu 2, Cu 2\*, Cu 3 et Cu 3\* avec l'érosion ionique, indiquant une diminution de la proportion d'oxyde de cuivre en surface de la couche (**Fig. A-4.3a**). Cette diminution est accompagnée par la diminution de la composante O 2, et des composantes C 3 et C 4 (**Figs. A-4.3a,b**). Ainsi, d'après cette étude, on observe une gravure préférentielle de l'oxyde de cuivre et de carbone présents en surface survenant durant les 20 premières secondes d'érosion ionique à 0.5 keV. L'analyse du pic O

Is nous informe que seul subsiste l'oxyde de cuivre au fil de l'érosion. Hormis ces modifications, et d'après les évolutions de la forme des différents pics en fonction du temps et de l'énergie d'érosion ionique, aucun changement majeur de microstructure n'est ici observé durant la suite de l'étape d'érosion, notamment concernant la microstructure de la matrice de carbone amorphe. On observe néanmoins une forte diminution de l'intensité du pic O 1s en fonction du temps d'érosion indiquant la présence d'oxygène principalement en surface des couches.

En conclusion, cette étude confirme l'efficacité du bombardement ionique sur l'élimination de la couche de pollution. Après 120 secondes d'érosion à une énergie de 0,5 keV, on obtient une information chimique par XPS qui semble stabilisée et représentative du matériau.

# Liste des publications et des communications

## Publications:

- *Unusual dealloying effect in gold/copper alloy thin films: the role of defects and column-boundaries in the formation of nanoporous gold*, A. A. El Mel, F. Boukli-Hacene, L. Molina-Luna, **N. Bouts**, A. Chauvin, D. Thiry, E. Gautron, N. Gautier, and P. Y. Tessier, *accepté pour publication dans ACS Applied Materials & Interfaces* (2015)
- *Sponge-like carbon thin films: the dealloying concept applied to copper/carbon nanocomposite*, **N. Bouts**, A. A. El Mel, B. Angleraud, and P. Y. Tessier, *Carbon* 83 (2015) 250-261
- *Growth control, structure, chemical state, and photoresponse of CuO/Cd Se core shell heterostructure nanowires*, A.A. El Mel, M. Buière, **N. Bouts**, E. Gautron, C. Bittencourt, P. Guttman, P. Y. Tessier, S. Konstantinidis, and R. Snyders, *Nanotechnology* 24 (2013) 265603
- *Carbon nanotube growth at 420 °C using nickel/carbon composite thin films as catalyst supports*, A. Achour, A. A. El Mel, **N. Bouts**, E. Gautron, E. Grigore, B. Angleraud, L. Le Brizoual, P. Y. Tessier, and M. A. Djouadi, *Diam. And Rel. Mater.* 34 (2013) 76
- *Shape control of nickel nanostructures incorporated in amorphous carbon films : from globular nanoparticles toward aligned nanowires*, A. A. El Mel, **N. Bouts**, E. Grigore, E. Gautron, A. Granier, B. Angleraud, and P. Y. Tessier, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 114309

## Communications orales :

- *The impact of the deposition process on the microstructure and the electrical behavior of nanocomposite nickel/carbon thin films*, **N. Bouts**, A. A. El Mel, B. Angleraud, A. Granier, P. Y. Tessier, à l'E-MRS le 30/05/2013, à Strasbourg – Symposium S – Protective coatings and thin films.
- *Synthèse de couches minces nc-Ni/C par procédés plasmas – impact du procédé de synthèse sur les propriétés électriques des nanocomposites*, **N. Bouts**, A. A. El Mel, B. Angleraud, A. Granier, P. Y. Tessier, **conférence invité** aux journées du réseau plasma Québec le 22/05/2013, à Montréal.
- *Couches minces nanocomposites nickel/carbone synthétisées par procédés plasmas*, **N. Bouts**, A. A. El Mel, B. Angleraud, A. Granier, P. Y. Tessier le 12/10/2012, à Lyon aux Journées du Réseau Plasmas Froids, (**Prix « La Pérouse », meilleure présentation, invitation à Montréal pour présentation de mes travaux de thèse**).
- *Electrical behaviour of nickel/carbon nanocomposite thin films near the percolation threshold*, **N. Bouts**, A. A. El Mel, E. Gautron, A. Granier, B. Angleraud, and P. Y. Tessier, à l'E-MRS le 17/05/2012 à Strasbourg.

## Posters :

- *Raman study of annealed nanocomposite nickel/carbon thin films: from thin films to nano-objects*, **N. Bouts**, L. Donero, A.A. El Mel, B. Angleraud, A. Granier, and P. Y. Tessier au GDR-I Graphène – NTC, à Guidel le 09/04/2013
- *Electrical behaviour of nickel/carbon nanocomposite thin films deposited by a hybrid plasma process*, **N. Bouts**, A.A. El Mel, E. Gautron, A. Granier, B. Angleraud, and P. Y. Tessier au CIP le 05/07/2011 à Nantes



