

MOLECULES, MATIERES ET MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE

Année 2011

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Etude de nanocomposites métal/carbone synthétisés  
par procédé plasma hybride : des couches minces  
aux nanofibres

---

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Physique

Spécialité : Plasmas Froids, Couches Minces et Nanomatériaux

*Présentée  
et soutenue publiquement par*

**Abdel-Aziz El Mel**

*Le 09 Novembre 2011, devant le jury ci-dessous*

Président	M. DUVAIL Jean-Luc	Professeur, Université de Nantes
Rapporteurs	M. DONNET Christophe Mme. GICQUEL Alix	Professeur, IUF, Université Jean Monnet, St-Etienne Professeur, Université Paris 13
Examineurs	M. ANGLERAUD Benoit Mme. GRANIER Agnès M. PICHON Laurent M. SNYDERS Rony M. TESSIER Pierre-Yves	Maître de conférences, Université de Nantes Directeur de Recherche CNRS, IMN Nantes Professeur, Université de Rennes 1 Professeur, Université de Mons (Belgique) Maître de conférences, Université de Nantes

*Directeur de thèse : TESSIER Pierre-Yves  
Co-encadrant : ANGLERAUD Benoit*

# ***REMERCIEMENTS***

Les travaux présentés tout au long de ce manuscrit ont été effectués à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel au sein de l'équipe Plasma et Couches Minces. Je souhaite donc tout d'abord remercier le directeur de l'IMN, **Guy Ouvrard**, pour son accueil ces trois dernières années au sein de cette infrastructure.

Je tiens à remercier **Agnès Granier** pour m'avoir accueilli dans l'équipe PCM et avoir co-encadré ma thèse, pour ses nombreux conseils avisés et pour l'intérêt qu'elle a su porter à mon travail.

Mes plus sincères remerciements vont ensuite à mon directeur de thèse, **Pierre-Yves Tessier**, pour ses nombreuses qualités scientifiques et humaines. Je tiens ainsi à exprimer toute ma gratitude à celui qui m'a accordé sa confiance tout en gardant un œil bienveillant sur mes travaux de recherche. Merci pour tous les bons conseils que tu m'as toujours donné, j'aurais bien aimé que la thèse dure beaucoup plus longtemps pour que je puisse apprendre beaucoup plus de choses de toi, et pas seulement du point de vue scientifique... Merci d'avoir partagé avec moi ta grande passion pour la science et d'avoir toujours pris le temps pour discuter et m'aider à voir de façon claire dans les moments où je me retrouvais noyé dans l'obscurité scientifique la plus totale ! Ces quelques lignes de remerciements ne sont malheureusement pas suffisantes pour exprimer toute ma gratitude envers toi.

Un grand merci à **Benoit Angleraud**, également co-encadrant de cette thèse, notamment pour les nombreuses corrections apportées à ce manuscrit. Merci d'avoir été présent pour discuter et m'aider lorsque j'en ai eu besoin.

Je tiens à remercier **M. Jean-Luc Duvail**, Professeur à l'Université de Nantes, pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je remercie également **M<sup>me</sup> Alix Gicquel**, Professeur à l'Université Paris 13, ainsi que **M. Christophe Donnet**, Professeur à l'Université Jean Monnet, pour avoir pris le temps de rapporter ce document et de juger mon travail. Je remercie aussi **M. Laurent Pichon**, Professeur à l'Université de Rennes 1, ainsi que **M. Rony Snyders**, Professeur à l'Université de Mons en Belgique, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse en temps qu'examineur.

J'aimerais également remercier vivement l'ensemble de mes collègues de l'IMN, qui grâce à leurs nombreux conseils et coups de pouce m'ont permis de mener à bien ces travaux de recherche. Un grand merci à **Florian Massuyeau** (mon acolyte scientifique, toujours prêt à essayer des idées scientifiques folles !) avec qui j'ai partagé ma passion sur le "Nano" pendant ces quatre ans (merci pour ta grande gentillesse et ton humour, ainsi que pour tous les conseils et l'aide que tu m'as apportée depuis mon stage de M2). Merci beaucoup à **Eric Gautron** (le plus patient des microscopistes sur Terre) pour son aide précieuse en MET, pour sa disponibilité et sa motivation à toute épreuve, pour ses supers images et pour m'avoir transmis son savoir-faire (7/10, c'est déjà bien !). Eric, merci pour les heures stressantes de recherche du carbone polyaromatique turbostratique avec un ordre nanotexturale (cacahuète ou arachide ?). J'aimerais également remercier **Nicolas Gautier**

(Ray Liotta, amoureux des gâteaux aux pistaches et guide spirituel d'amincissement des couches minces) pour toute son aide, sa bonne humeur, et pour les heures de travail partager au CMC en écoutant Le Mouv'. Merci pour tout ce que tu m'as appris sur la préparation des échantillons pour le MET ainsi que pour tout le VOCABULAIRE français que tu m'as fais découvrir. Merci à **Luc Lajaunie** pour sa gentillesse et tous ses conseils en matière d'analyse MET. Merci également à **Nicolas Stéphant** (quelques touches de réglages et des super images MEB sorties sur l'écran !) et **Stéphane Grolleau** pour leur aide précieuse au microscope électronique à balayage.

Je voulais remercier également l'ensemble des ingénieurs et techniciens à l'IMN. Un grand merci à **Jonathan Hamon** pour sa grande motivation, sa très bonne qualité de travail et d'avoir toujours pris le temps pour me sauver en XPS lorsque j'avais besoin. Je souhaite remercier également **Jean-Yves Mevellec** pour sa disponibilité et ses nombreux conseils lors des analyses Raman, **Vincent Fernandez** pour ses conseils sur le traitement de données XPS, **Florian Massuyeau** (tu m'as remercié deux fois dans ta thèse, moi aussi je te remercie ici encore une fois en tant qu'ingénieur), **Julien Tranchant** (spécialiste des nanocanaux et toujours près à rendre service), **Frédéric Geschier**, **Franck Petitgas**, **Jack Guillet**, **Michaël Bretaudeau**, **Virgile Leroux**, **Pierre-Emmanuel Petit**, **Didier Guillot**, **Julie Bonneton**, **Jean-Charles Ricquier**, **Laurent Cournède**, **Francoise Lari** (merci pour ton aide pour la manipulation de l'HF), **Sabrina Salmon**, **Isabelle Bardin** et **Alain Bleteau**. Je veux également remercier **Nicole Langlois** pour sa gentillesse et son grand sourire et pour tous les moments de discussion partagés autour du profilomètre ainsi que dans le couloir du PCM.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des services administratifs : **Catherine Rochas**, **Thérèse Hizembert**, **Guylaine Nicolas**, **Richard Bascheras**, **Mauricette Chabot**, **Stéphanie Broussard** et **Marthine Heukem**.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres de l'équipe PCM avec qui j'ai passé de très bons moments. Je les remercie pour leur sympathie et leur aide tout au long de ces trois années. Merci à **Antoine Goulet** (Professeur d'Université mais aussi Professeur de Karaté !) pour toutes les discussions que nous avons pu partager à l'IMN ainsi que pendant l'EMRS à Nice. Je remercie également **Abdou Djouadi** pour ses précieux conseils. Merci à **Pierre-Yves Jouan** pour sa grande sympathie et sa bonne humeur. Merci à **Christophe Cardineau**, **Ahmed Rhallabi**, **Laurent Le Brizoual** (pour les discussions sur l'XPS et sur les matériaux carbonés), **Michèle Carette**, **Marie-Claude Peignon** et **Jean-Pierre Landesman**.

Je remercie aussi tous les permanents de l'IMN qui m'ont aidé ou donné des conseils pendant mon parcours à l'IMN : **Olivier Chauvet**, **Jean-Luc Duvail** (pour les discussions sur les nanofils), **Jany Wery**, **Eric Faulques**, **Philippe Moreau**, **Xavier Rocquefelte**, **Florent Boucher**, **Chris Ewels** (pour les conseils sur la rédaction des publications), **Marie-Paule Besland**, **Sylvie Harel**, **Alain Lafond**, **Mireille Richard-Plouet** (pour les conseils sur le traitement des spectres XPS), **Etienne Janod**, **Laurent Cariot**, **Benoît Corraze**, **Guy Louarn**, **Patricia Bertoncini**, **Bernard Humbert**, **Christophe Payen**...

Je souhaite également remercier les thésards et post-doc du labo avec qui j'ai eu la chance de travailler ou de partager des bons moments : **Erwan Luais**, **Karim Makaoui** (Harim Karim 3arri 3arri, bon courage pour la rédaction), **Jean-Marc Lorcy**, **Fadi El Haber**, **Victor Le Nader**, **Thomas Begou**, **Mathieu Tomassini**, **Edouard Leonard**, **Christophe Olivier**, **Vincent Guiot**, **Christopher Laurencic**, **Akram Soussou** (bon courage pour la dernière ligne droite), **Fatiha Challali**, **Ali Umrani Zulficar**, **Arkadiusz Karpinski**, **Kostiantyn Kravchyk**, **Driss Mazouzi**, **Angélique Jarry**, **Axel Ferrec** (pour la sympathie et les discussions sur l'HiPIMS), **Nicolas Bouts** (Mr. Graphène, passionné par la pêche des brochets et un super bosseur), **Aurélien Tailleur**, **Amine Achour**, **Keltouma Ait Aissa**, **Romain Chanson** (toujours présent jusqu'aux dernières gouttes dans les bouteilles de vin), **Dai Yu**, **Duc Tuong Nguyen** (l'homme le plus souriant que j'ai vu dans ma vie), **Eduard Grigore** (pour nos très longues discussions sur les nanocomposites : Ni hexagonal ? ou Ni<sub>3</sub>C ?), **Simon Jacq**, **Dayu Li**, **Julien Camus**, **Antoine** (M. très optimiste), **Thomas Beuvier**, **Marika Letilly**, **Samuel Noirault**, **Lénaïc Madec** et **Marine Cuisinier**. J'aimerais remercier le super équipe de foot de l'IMN, **Kalid Seid** (le grand travailleur de nuit ou Batman), **Philipp Wagner** (grand Fan de jogging autour de l'Erdre), **Frédéric Reisdorfer** (Le Capitaine toujours motivé pour une partie de foot), **Olivier Haas** (Marin et marqueur des buts... bon courage pour la rédaction), **Alexandre Garreau** (Ce qui se passe à Rouen reste à Rouen), **Cédric Michelet**, **Vincent Jouenne** (agressif mais tellement sympa, bon joueur de foot, et bientôt grand spécialiste de nanofils de TiO<sub>2</sub>) et **Amand Pateau**.

Je remercie mes collaborateurs avec qui ce fut un grand plaisir de travailler. Je remercie **Hamada Boujtita** et **Cyril Delacôte** pour les essais d'analyses électrochimiques sur les nanofibres. Merci à **Frédéric Christien** et **Yann Borjan-Piron** pour les mesures de WDS. Merci pour **Petr Vasina**, **Pavel Soucek** et **Vilma Bursikova** pour la collaboration autour les propriétés mécaniques des couches titane/carbone. Merci à **Naoto Ohtake**, et à l'ensemble de son équipe, pour leur hospitalité lors de mon séjour au Japon et pour les analyses ERDA, RBS et tribologiques. Merci à **Chang-Hwan Choi** et **Wei Xu** pour leur grande réactivité pendant ces travaux de recherches, sans qui le chapitre 5 n'aurait jamais pu voir le jour. Je tiens à remercier également **Beverly J. Inkson** et **Kevin J. Briston** pour les mesures électriques réalisées sur une nanofibre individuelle.

J'aimerais aussi remercier **Gintas Abrasonis** ainsi que **Joerg Patscheider** pour les discussions sur les mécanismes de croissance dans les couches nanocomposites métal/carbone qui m'ont aidé à comprendre ces idées de façon plus claire.

Je tiens à remercier **Amer Helwani**, Maître de conférences à l'Université Libanaise, grâce à qui j'ai pu atterrir en France après mes longues années d'études au Liban. Merci pour tous les moments d'encouragements et tes précieux conseils.

Je tiens à remercier tous les amis qui m'ont soutenu pendant ces trois ans, de près : **Hussam El Cheikh**, **Mostafa Ragheb**, **Ghazwan El Abdallah**, **Younan Nassif** ou de loin : **Boy Boy la juwé**, **Chadi Killer**, **Mouda**, **Imado**, **Adoum** et tous les autres.

Je souhaite remercier plus personnellement toute ma famille pour m'avoir soutenu et toujours m'accorder leur confiance. Je remercie mes parents qui m'ont laissé la liberté de faire mes choix dans la vie et d'être toujours de bon conseil lorsque j'en ai besoin

Enfin, je souhaite terminer en remerciant la personne qui m'a supportée et soutenue lors de cette épreuve finale, pour tous les bons et agréables moments partagés ensemble pendant ces deux dernières années. J'espère que je ne me réveillerai plus jamais, faites que ce joli rêve dure une éternité...

*À mon père...*

*If I have seen further than others, it is by standing upon the shoulders of giants*

***Isaac Newton***

# Sommaire

INTRODUCTION.....	5
-------------------	---

## Chapitre 1. LES COUCHES MINCES NANOCOMPOSITES MÉTAL/CARBONE

<b>1.1. Les différentes structures carbonées.....</b>	<b>10</b>
1.1.1. Le carbone et ses hybridations.....	10
1.1.2. Les différentes formes de carbone.....	10
1.1.2.1. Diamant.....	10
1.1.2.2. Graphite.....	11
1.1.2.3. Carbone amorphe.....	12
<b>1.2. Couches minces métal/carbone.....</b>	<b>14</b>
1.2.1. Contexte.....	14
1.2.2. Couches nanocomposites TiC/a-C.....	17
1.2.2.1. Diagramme de phase titane-carbone.....	17
1.2.2.2. Microstructures des couches nanocomposites TiC/a-C.....	19
1.2.2.3. Propriétés des couches nanocomposites TiC/a-C.....	24
1.2.2.4. Perspectives : applications des couches TiC/a-C.....	27
1.2.3. Couches nanocomposites Ni/a-C.....	29
1.2.3.1. Diagramme de phase nickel-carbone.....	29
1.2.3.2. Microstructures des couches nanocomposites Ni/a-C.....	30
1.2.3.3. Propriétés des couches Ni/a-C.....	34
1.2.3.5. Perspectives : applications des couches Ni/a-C.....	35
<b>1.3. Objectifs de la thèse.....</b>	<b>36</b>

## Chapitre 2. PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES D'ANALYSE DES NANOCOMPOSITES MÉTAL/CARBONE

<b>2.1. Les plasmas froids.....</b>	<b>40</b>
2.1.1. Définition d'un plasma.....	40
2.1.2. Paramètres d'un plasma.....	40
2.1.2.1. Degré d'ionisation.....	40
2.1.2.2. Température électronique et ionique.....	40
2.1.3. Réaction entre particules dans les plasmas froids.....	41
2.1.4. Gaine du plasma et potentiels.....	42
<b>2.2. Procédés plasmas froids pour dépôt des couches minces.....</b>	<b>43</b>
2.2.1. Pulvérisation cathodique magnétron.....	44
2.2.2. Dépôt par voie chimique assisté par plasma PECVD.....	48
2.2.3. Les procédés hybrides PVD/PECVD.....	49
<b>2.3. Présentation et principe de fonctionnement du dispositif expérimental.....</b>	<b>50</b>
2.3.1. Description du dispositif expérimental.....	50
2.3.2. Potentiel plasma et potentiel flottant.....	53

2.3.3. Contrôle du bombardement ionique.....	53
2.3.4. Conditions de synthèse.....	54
<b>2.4. Protocole de synthèse des nanocomposites métal/carbone.....</b>	<b>55</b>
2.4.1. Préparation de la cible métallique.....	56
2.4.2. Préparation du substrat.....	58
<b>2.5. Techniques d'analyses des nanocomposites métal/carbone.....</b>	<b>60</b>
2.5.1. Spectroscopie de photoélectrons.....	60
2.5.1.1. Principes fondamentaux de l'XPS.....	60
2.5.1.2. Conditions d'analyse.....	62
2.5.2. Caractérisation par microscopie.....	62
2.5.2.1. Microscopie électronique en transmission.....	62
2.5.2.2. Microscopie électronique à balayage.....	63
2.5.2.3. Microscopie à force atomique.....	64
2.5.3. Techniques d'analyse chimique.....	64
2.5.3.1. Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X.....	64
2.5.3.2. Analyse dispersive en longueur d'onde.....	64
2.5.3.3. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.....	64
2.5.4. Diffraction des rayons X.....	65
2.5.5. Spectroscopie Raman.....	66
2.5.6. Mesure de résistivité par la méthode quatre pointes.....	66
2.5.7. Nano-indentation.....	67
<b>2.6. Conclusion.....</b>	<b>68</b>

## **Chapitre 3. ANALYSES CHIMIQUES DES COUCHES NANOCOMPOSITES MÉTAL/CARBONE**

<b>3.1. Composition chimique en volume.....</b>	<b>70</b>
<b>3.2. Etude de la chimie de surface des couches par XPS.....</b>	<b>72</b>
3.2.1. Effet de l'érosion sur l'état de surface des couches TiC/a-C.....	72
3.2.1.1. Evaluation de la vitesse d'érosion.....	72
3.2.1.2. Effet de l'érosion sur la chimie de surface des couches.....	73
3.2.2. Effet d'érosion sur l'état de surface des couches Ni/a-C.....	77
3.2.3. Influence de la fraction de méthane sur la composition chimique en surface.....	80
3.2.3.1. Composition chimique en surface des couches TiC/a-C.....	80
3.2.3.2. Composition chimique en surface des couches Ni/a-C.....	82
3.2.4. Environnements chimiques des atomes.....	83
3.2.4.1. Couches nanocomposites TiC/a-C.....	83
3.2.4.2. Couches nanocomposites Ni/a-C.....	85
3.2.4.3. Bilan : lien entre l'évolution de chimie de surface et la microstructure des couches.....	87
3.2.5. Relation entre l'évolution de chimie de surface et la topographie.....	89
<b>3.3. Résumé et conclusions.....</b>	<b>92</b>

## Chapitre 4. MICROSTRUCTURE, PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DES COUCHES MÉTAL/CARBONE

<b>4.1. Etude de la microstructure des couches métal/carbone</b> .....	96
4.1.1. Analyse microstructurale des couches nanocomposites TiC/a-C.....	96
4.1.1.1. Etude microstructurale par DRX.....	96
4.1.1.2. Etude microstructurale par MET.....	97
4.1.1.3. Evolution de la taille des grains en fonction du taux de carbone.....	99
4.1.2. Analyse microstructurale des couches Ni/a-C.....	99
4.1.2.1. Etude de la microstructure par DRX.....	99
4.1.2.2. Etude de la morphologie par MEB.....	102
4.1.2.3. Analyse microstructurale par MET.....	103
4.1.2.4. Evolution de la taille des grains en fonction du taux de carbone.....	105
4.1.3. Evaluation des distances intergrains.....	106
4.1.3.1. Objectif.....	106
4.1.3.2. Modèle géométrique appliqué aux couches TiC/a-C.....	106
4.1.3.2.1. Modèle géométrique en volume.....	106
4.1.3.2.2. Modèle géométrique en surface.....	112
4.1.3.2. Modèle géométrique appliqué aux couches Ni/a-C.....	113
4.1.3.3. Discussion : liaison entre taille des nanoparticules et distances intergrains.....	115
<b>4.2. Mécanismes de croissance dans les couches nanocomposites métal/carbone</b> ...	117
4.2.1. Mécanismes de croissance dans les couches Ni/a-C.....	118
4.2.2. Mécanismes de croissance dans les couches TiC/a-C.....	120
<b>4.3. Dureté des couches nanocomposites TiC/a-C</b> .....	121
4.3.1. Optimisation des conditions de mesures.....	121
4.3.2. Effet de l'évolution microstructurale sur la dureté des couches.....	123
<b>4.4. Propriétés et applications des couches Ni/a-C</b> .....	123
4.4.1. Dureté des couches Ni/a-C.....	123
4.4.2. Propriétés électriques des couches Ni/a-C.....	126
4.4.2.1. Régime de conduction dans les composites et théorie de percolation...	126
4.4.2.2. Comportement électrique des couches Ni/a-C près de la percolation...	128
4.4.3. Couches nanocomposites Ni/a-C pour la synthèse des nanotubes de carbone.....	133
4.4.3.1. Recuit des couches Ni/a-C fibreuses et formation des nanotubes de carbone.....	133
4.4.3.2. Couches Ni/a-C comme support pour la croissance des NTC par PECVD.....	139
<b>4.5. Conclusion</b> .....	142

## Chapitre 5. SYNTHÈSE DE NANOFIBRES PAR DES PROCÉDÉS PLASMAS

<b>5.1. Introduction</b> .....	146
<b>5.2. Etat de l'art : méthode de synthèse des nano-objets 1D</b> .....	146
5.2.1. Synthèse par CVD.....	146
5.2.2. Méthode template.....	147

5.2.3. Méthode de fabrication par lithographie.....	147
5.2.4. Méthode de filage électrique ‘electrospinning’.....	148
5.2.5. Avantages et limitations des techniques de synthèse des nano-objets 1D.....	149
<b>5.3. Mise en contexte de la méthode de synthèse des nanofibres.....</b>	<b>151</b>
<b>5.4. Principe et intérêts de la méthode de fabrication.....</b>	<b>152</b>
<b>5.5. Préparation des substrats nanostructurés.....</b>	<b>156</b>
<b>5.6. Nanofibres composites TiC/a-C.....</b>	<b>158</b>
5.6.1. Conditions de synthèse des nanofibres TiC/a-C.....	158
5.6.2. Observation des nanofibres TiC/a-C.....	158
5.6.3. Analyse chimique par XPS.....	159
5.6.4. Analyse microstructurale par MET.....	160
5.6.5. Séparation et dispersion des nanofibres.....	161
5.6.6. Facettage des nanofibres.....	162
5.6.6.1. Effet du bombardement ionique sur les nanofibres.....	162
5.6.6.2. Origine du facettage des nanofibres.....	163
<b>5.7. Nanofibres composites Ni/a-C.....</b>	<b>165</b>
5.7.1. Conditions de synthèse des nanofibres Ni/a-C.....	165
5.7.2. Observation et morphologie.....	166
5.7.3. Composition chimique des nanofibres Ni/a-C.....	168
5.7.4. Analyse structurale des nanofibres Ni/a-C.....	170
<b>5.8. Nanofibres de ZnO.....</b>	<b>172</b>
5.8.1. Conditions de synthèse.....	172
5.8.2. Caractérisation des nanofibres ZnO.....	172
<b>5.9. Contrôle du diamètre des nanofibres.....</b>	<b>174</b>
<b>5.10. Nanostructures carbonées hybrides.....</b>	<b>176</b>
5.10.1. Contexte et objectifs.....	176
5.10.2. Méthode de synthèse des nanostructures carbonées hybrides.....	177
5.10.3. Conditions de synthèse.....	178
5.10.4. Mise en évidence et observation.....	178
<b>5.11. Etude du comportement électrique des nanofibres.....</b>	<b>182</b>
5.11.1. Comportement électrique des nanofibres de nickel pur.....	183
5.11.2. Comportement électrique des nanofibres Ni/a-C.....	185
<b>5.12. Construction d’un dispositif électrique à base de nanofibres.....</b>	<b>186</b>
<b>5.13. Conclusion.....</b>	<b>191</b>

<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>193</b>
---------------------------------	------------

<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>197</b>
---------------------------	------------

<b>Liste des publications et des communications.....</b>	<b>205</b>
--	------------

# Introduction

*«Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopaedia Britannica on the head of a pin?»*

En 1959, pendant la rencontre de la société américaine de physique à l'Institut de Technologie de Californie, Richard Feynman a lancé une idée scientifique révolutionnaire qui a été considérée comme le premier pas de l'évolution vers la miniaturisation. Le physicien américain suggérait en fait à la communauté scientifique des pistes de recherches nouvelles pour stocker l'information ou créer de nouveaux objets dans l'univers de l'infiniment petit. Depuis, la miniaturisation est au cœur de l'innovation et la vision du physicien devient actuellement une réalité avec le développement des nanotechnologies. Les nanotechnologies concernent généralement les objets dont l'une des dimensions est comprise entre 1 nanomètre et quelques centaines de nanomètres. Les matériaux nanostructurés « nanomatériaux » possèdent des comportements spécifiques originaux, qui n'existent pas pour les matériaux sous forme massive, qui prévalent aux dimensions « nano » ( $10^{-9}$  m) considérées.

Les nanocomposites occupent une place privilégiée au cœur de l'intense recherche qui a lieu sur les nanomatériaux. Un matériau nanocomposite peut être défini comme un assemblage d'au moins deux matériaux généralement peu miscibles dont l'un des deux est nanostructuré. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas. Un exemple historique intéressant qui date du 4<sup>ème</sup> siècle est l'utilisation des nanoparticules d'or ou d'argent, qui suivant la taille donnent des couleurs différentes au verre. Grâce à l'incorporation de ces nanoparticules au sein de la matrice de verre, le nanocomposite obtenu a des couleurs différentes en réflexion ou en transmission de la lumière. La coupe de Lycurgus, présentée dans la figure suivante, est l'exemple historique le plus célèbre d'un nanocomposite qui date du 4<sup>ème</sup> siècle. Cette coupe est verte à la lumière réfléchiée et rouge claire en lumière transmise.



**Un exemple historique d'un nanocomposite qui date de l'époque Romaine : la coupe de Lycurgus qui possède une couleur verte à la réflexion de lumière (gauche) et rouge en lumière transmise (droite).**

Hormis sous sa forme "massive", un nanocomposite peut être également déposé sur la surface d'un objet (substrat) sous forme d'une couche mince qui possède une épaisseur qui varie de quelques nanomètres à quelques micromètres. Dans ce cas, la couche mince joue le rôle d'un revêtement de cet objet. Cela permet à l'objet revêtu de bénéficier des différentes propriétés de la couche nanocomposite tout en gardant ses propres caractéristiques. Les propriétés d'une couche nanocomposite dépendent en général de la combinaison entre les propriétés de la phase nanostructurée et celles de la phase formant la matrice. Donc, selon l'application visée les propriétés de la couche peuvent être optimisées en jouant sur le choix de la phase nanostructurée et de la matrice.

Parmi les différents types de nanocomposites sous forme de couches minces, les couches nanocomposites métal/carbone ont beaucoup attiré l'attention depuis leur découverte dans les années 80 grâce à leurs propriétés originales modulables qui donnent à ces couches un aspect multifonctionnel.<sup>[Dimigen 1982, Dimigen 1987]</sup> Ces nanocomposites correspondent au mélange hétérogène de nanoparticules métalliques ou de carbures métalliques dans une phase de carbone amorphe de type DLC (*Diamond Like Carbon*). Le développement des couches nanocomposites métal/carbone est motivé par des besoins industriels nécessitant une amélioration des propriétés des couches de carbone DLC. A l'origine, les couches de carbone DLC sont utilisées dans les applications tribologiques comme des revêtements durs et lubrifiants pour des outils sous frottement intense tel que les moteurs et les systèmes d'injection sous haute pression. L'insertion de nanoparticules métalliques dans une couche de carbone DLC permet de réduire les contraintes dans le revêtement ainsi que d'engendrer des améliorations des propriétés physiques de la couche (par exemple augmentation de la dureté et de la conductivité électrique).<sup>[Lewin 2006]</sup> Les travaux sur le sujet des couches nanocomposites métal/carbone qui ont été réalisés pendant les dernières années ont mis en évidence la dépendance des propriétés de ces couches à leur microstructure.<sup>[Voevodin 1998, Zhender 2004, Zhang 2007, Lewin 2006]</sup>

Actuellement, la recherche sur les couches nanocomposites métal/carbone a atteint un degré de maturité qui exige une bonne maîtrise et connaissance de la microstructure des couches pour obtenir un contrôle précis des propriétés de ce type de matériau. Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans cette optique. **Le titane et le nickel ont été choisis pour la synthèse des couches nanocomposites métal/carbone par un procédé hybride original, qui combine à la fois la pulvérisation cathodique magnétron d'une cible métallique et le dépôt en phase vapeur assisté par un plasma additionnel indépendant spatialement du plasma magnétron. L'un des avantages de ce procédé est d'avoir une indépendance relative des paramètres de pulvérisation du métal et des paramètres de dépôt du carbone.** A notre connaissance, ce type de procédé de synthèse n'a jamais été employé pour la synthèse de couches minces nanocomposites. Notre choix initial de ces deux métaux (e.g. titane et nickel) effectué au début de cette thèse avait reposé sur le fait que leur réactivité vis à vis du carbone est différente et devait aboutir à la formation de couches avec des microstructures et propriétés différentes. Nous verrons dans la présentation des résultats que cette hypothèse s'est révélée juste. Dans le cas du titane, nous allons pouvoir bénéficier de sa forte réactivité avec le carbone qui conduit à la formation d'une phase de carbure de titane permettant aux couches déposées, notées TiC/a-C,

d'avoir des duretés élevées. Pour cette raison les couches nanocomposites TiC/a-C sont souvent utilisées comme des revêtements durs de protection.<sup>[Voevodin 1998, Zhender 2000, Zhender 2004, Lewin 2006]</sup>

Contrairement au titane, le nickel possède une faible réactivité avec le carbone, dont résulte la faible dureté des couches nanocomposites, notées Ni/a-C.<sup>[Kukielka 2006]</sup> Bien que les couches nanocomposites Ni/a-C sont considérées comme un mauvais candidat pour les applications des revêtements durs, ce type de couches pourraient être utilisées pour d'autres applications basées sur les propriétés magnétiques et électriques. On peut citer par exemple les supports de stockage magnétique<sup>[Hayashi 1996]</sup> et les jauges de pression piézorésistives.<sup>[Koppert 2009]</sup> Le nickel est aussi un catalyseur de la synthèse des nanotubes de carbone. Cet aspect intéressant sera aussi évalué dans ce travail de thèse puisque nous présenterons des études visant à utiliser les nanocomposites carbone/nickel comme support de synthèse des nanotubes de carbone.

**Comprendre les relations entre la microstructure des couches nanocomposites et leur condition de synthèse (principalement la composition du mélange gazeux d'argon et de méthane injecté dans le plasma), évaluer certaines propriétés des couches nanocomposites obtenues (dureté, résistivité électrique, aptitude comme catalyseur de synthèse des nanotubes de carbone) en les mettant en relation avec leur microstructure sont les objectifs principaux de cette thèse.**

**D'un point de vue plus technologique, nous nous sommes aussi intéressés dans cette thèse à la mise au point de procédés visant à la mise en forme des matériaux à des échelles submicrométriques. Des mises au point de procédés de synthèse de nanofibres ont ainsi été développés. Des tentatives d'intégration pour la réalisation de dispositifs mises en œuvre au cours de cette thèse seront présentées.**

Dans le premier chapitre, nous décrirons brièvement le carbone amorphe et ses différentes formes. Ensuite, nous présenterons l'état de l'art des couches nanocomposites métal/carbone en nous focalisant sur les études réalisées sur les couches nanocomposites TiC/a-C et Ni/a-C dans une période qui date des années 1990 jusqu'à l'année 2011. Dans cette présentation, nous aborderons les diverses microstructures, propriétés et applications des couches nanocomposites métal/carbone reportées dans la littérature. A partir de cette revue synthétique, nous préciserons les objectifs de la thèse dans le contexte de recherche scientifique sur les nanocomposites métal/carbone en essayant de les relier aux différentes problématiques non résolues à ce jour.

Le second chapitre donne une description du procédé plasma hybride employé dans cette étude. Après une brève description des plasmas froids, nous nous intéresserons à la présentation de la pulvérisation magnétron et des dépôts chimiques activés par plasma. Nous exposerons par la suite le protocole de synthèse mis en place. Nous décrirons finalement les principaux outils et techniques employés pour la caractérisation des matériaux.

Dans le troisième chapitre, nous discuterons de l'effet des conditions de synthèse sur l'évolution de la composition chimique des couches. Par la suite, nous nous intéresserons à l'analyse chimique en surface par spectroscopie de photoémission XPS. L'effet de l'érosion

ionique sur la chimie de surface des couches, ainsi que l'évolution des liaisons chimiques en surface en fonction du taux de carbone dans les couches seront présentés en détail.

Le chapitre 4 est focalisé sur l'étude microstructurale des couches nanocomposites métal/carbone. Les différents types de microstructures obtenues sont décrites et nous amène à une représentation des nanocomposites sous forme de zones bien distinctes. Grâce à cette étude microstructurale, des mécanismes de croissance des couches seront proposés. Ce chapitre se termine par une évaluation de la dureté et de la résistivité électrique des couches. Nous tenterons de relier ces propriétés à la microstructure. Enfin, nous montrerons une nouvelle application des couches Ni/a-C comme catalyseur de synthèse du carbone graphénique et des nanotubes de carbone.

Dans le dernier chapitre, nous nous intéresserons à la mise en forme de ces matériaux nanocomposites pour fabriquer des nanofibres sur des surfaces nanostructurées. Au préalable, l'état de l'art sur la fabrication des nano-objets 1D sera décrit. Ensuite la technique de fabrication des nanofibres sera expliquée et détaillée. Les résultats concernant la synthèse et la caractérisation des nanofibres seront présentés et discutés. La méthode de fabrication sera aussi validée sur un autre matériau, en l'occurrence un semiconducteur de ZnO. Nous montrerons par la suite que les nanofibres composite Ni/a-C peuvent être utilisées pour la synthèse de nanostructures carbonées à multi-échelle : nanofibres de carbone entourées par des nanotubes de carbone. Enfin, nous présenterons quelques résultats préliminaires effectuées sur les nanofibres : évaluation des propriétés électriques et développement de procédé visant à intégrer des réseaux de nanofibres dans des dispositifs électriques.

# Chapitre 1

---

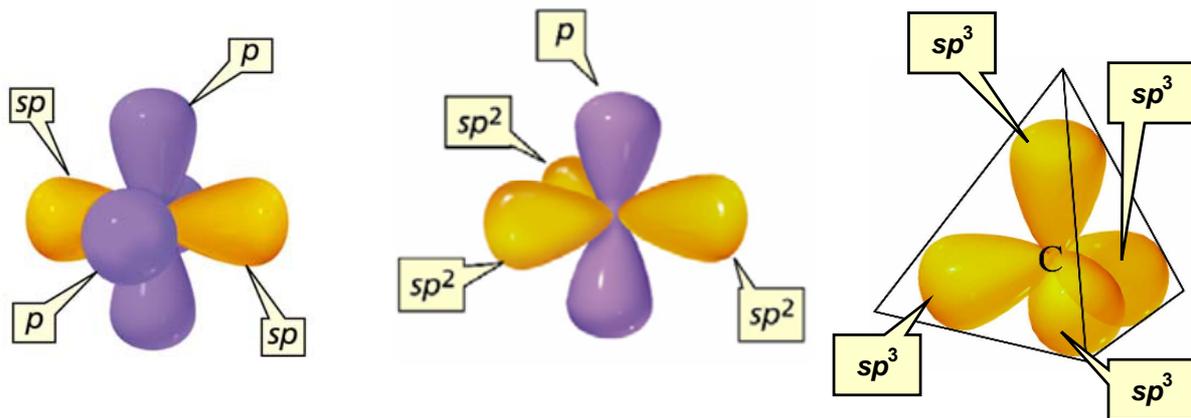
## Les couches minces nanocomposites métal/carbone

**D**ANS ce chapitre nous présentons l'état de l'art des couches nanocomposites métal/carbone. Plus particulièrement, nous nous intéressons aux études réalisées sur les couches TiC/a-C et Ni/a-C sur une période qui va des années 1990 jusqu'en 2011. Dans cette présentation, nous montrons les diverses microstructures observées dans la littérature pour les couches Ni/a-C ainsi que celles des couches TiC/a-C. Les nombreuses propriétés et les applications de ces couches sont aussi présentées et discutées. Ce chapitre se termine par une mise en contexte des objectifs de la thèse par rapport à la littérature.

## 1.1. Les différentes structures carbonées

### 1.1.1. Le carbone et ses hybridations

Le carbone est un élément chimique abondant dans la nature. Il constitue l'un des éléments de base de la vie et est largement utilisé dans l'industrie pour la fabrication de matériaux. Cet élément occupe la 6<sup>ème</sup> position au sein du tableau périodique avec une configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^2$ . La combinaison linéaire des orbitales atomiques s et p génère des orbitales dites hybrides. Trois types d'hybridation du carbone peuvent exister (**Fig. 1.1**). L'hybridation d'une orbitale s avec une orbitale p donne naissance à deux orbitales sp. Trois orbitales hybrides  $sp^2$  sont obtenues par la combinaison de deux orbitales p avec une orbitale s. Enfin, l'hybridation d'une orbitale s avec trois orbitales p fournit quatre orbitales hybrides  $sp^3$ .



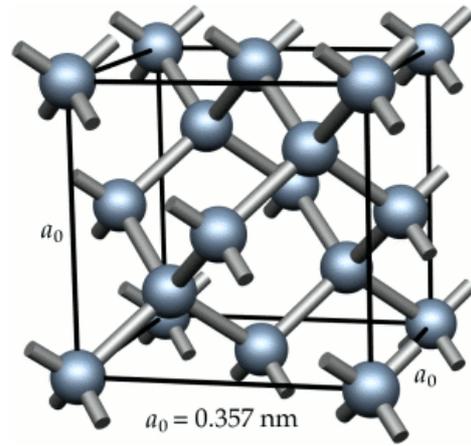
**Figure 1.1** Différentes hybridations d'atome de carbone  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ .

### 1.1.2. Les différentes formes de carbone

#### 1.1.2.1. Diamant

Le diamant, qui est constitué uniquement de carbone, se forme lorsque ce dernier se trouve dans des conditions de température et de pression très élevées (typiquement entre 1 100 °C et 1 400 °C pour la température, et entre 4,5 GPa et 6 GPa pour la pression). Les

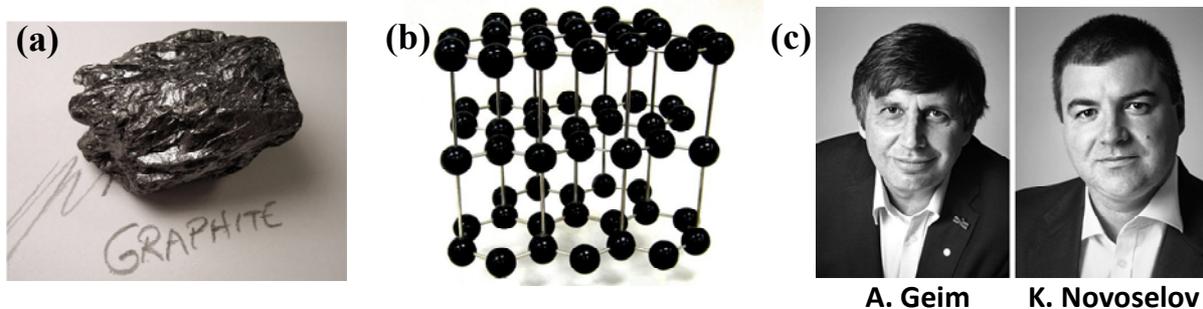
atomes de carbone dans une telle structure possèdent des hybridations seulement  $sp^3$ . Chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes de carbone par des liaisons covalentes fortes de type  $\sigma$ . Dans son état naturel, le diamant possède une structure dérivée de la structure cubique à faces centrées (cfc), appelée structure type diamant où en plus des atomes aux sommets du cube et au centre de chaque face, quatre des huit sites tétraédriques définis par une telle structure sont occupés, ce qui donne finalement huit atomes par maille (contre 4 pour une structure cfc classique), ce qui fait que chaque atome de carbone a quatre voisins (**Fig. 1.2**).



**Figure 1.2** Structure de type diamant

### 1.1.2.2. Graphite

Le graphite (**Fig. 1.3(a)**) est un élément natif qui se trouve surtout dans les sédiments. Il peut se former aussi à partir du charbon organique, du magma ou par réduction des carbonates. Les hybridations des atomes de carbone dans une telle structure sont uniquement de type  $sp^2$ . Le graphite possède une structure lamellaire constituée de feuillets hexagonaux, nommés graphènes (**Fig. 1.3(b)**). Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont solidement liés par des liaisons covalentes fortes correspondant à des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ , tandis que les liaisons entre les feuillets sont faibles (type Van der Waals), ce qui explique la faible dureté de cette structure de carbone.

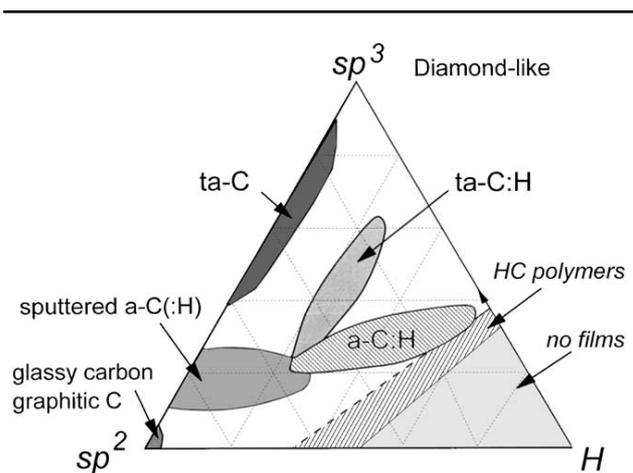


**Figure 1.3** Un morceau de graphite (a); structure lamellaire de graphite (b); Photographie de André Geim et Konstantin Novoselov Prix Nobel 2010 (c).

C'est en 2010 que le Prix Nobel de physique a été attribué à André Geim et Konstantin Novoselov (**Fig. 1.3(c)**), chercheurs d'origine russe travaillant à l'université de Manchester-UK, pour leurs travaux de recherche sur le graphène intitulés '*Groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene*'.<sup>[Web 1]</sup> Pendant leurs travaux, ils ont pu séparer une monocouche de graphène en utilisant du scotch et puis étudier ses propriétés. Les résultats obtenus démontrent qu'une couche de graphène possède d'excellentes propriétés de transport (transport balistique des électrons) en comparaison avec les autres matériaux classiques tels que le silicium.<sup>[Geim 2007]</sup> On espère ainsi développer des transistors beaucoup plus rapides que les transistors actuels à base de silicium. Cela fait de ce matériau le meilleur remplaçant du silicium pour les applications en micro-électronique dans le futur.

### 1.1.2.3. Carbone amorphe

Le carbone existe aussi sous forme amorphe. Dans cette forme, les trois types d'hybridation sont généralement présents. Dans ce cas, les caractéristiques du matériau peuvent être modulées selon le rapport des hybridations  $sp^2/sp^3$ .<sup>[Ferrari 2000]</sup> L'un des moyens les plus utilisés pour moduler les types d'hybridation dans le carbone amorphe est d'ajouter des atomes légers comme l'hydrogène par exemple. Un diagramme de phase de carbone en fonction des hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$ , et de



**Figure 1.4** Diagramme de phase ternaire des différentes phases de carbone, en fonction du type d'hybridation.<sup>[Ferrari 2000]</sup>

la fraction d'hydrogène dans la couche, est illustré dans la **figure 1.4**. Selon ce diagramme, nous pouvons répertorier les différents types de carbone amorphe dans quatre catégories :

- Les PLC (*polymer like carbon*) : ce sont des couches molles « polymériques » qui contiennent un taux important d'hydrogène et de carbone  $sp^3$  et une faible proportion de carbone  $sp^2$  (noté *HC polymers* sur la **figure 1.4**)
- Les GLC (*glassy like carbon*) : il s'agit du carbone vitreux à tendance graphitique. Ce type de couches contient très peu d'hydrogène et est composé majoritairement de carbone  $sp^2$  (noté *Glassy carbon* sur la **figure 1.4**).

- Les DLC (*Diamond like carbon*) : ce sont des couches de carbone qui sont composées entre 40 % et 70 % de carbone  $sp^3$  (notés *ta-C* et *ta-C:H* sur la **figure 1.4**). Les termes *ta-C* (carbone amorphe tétraédrique) et *ta-C:H* (carbone amorphe tétraédrique hydrogéné) sont apparus au début des années 90 afin de faire la distinction entre les couches DLC et les couches (hydrogénées ou non) ayant des valeurs de densité et de dureté proches de celles du diamant et contenant plus de 70 % de carbone  $sp^3$  (d'où le terme «tétraédrique»).

Parmi ces différents types de carbone amorphe, le carbone DLC est le plus utilisé sous forme de couches minces pour ses propriétés intéressantes telles qu'un très faible coefficient de frottement et une dureté élevée. [Donnet 1998, Erdemir 2006] De ce fait, ces couches sont souvent utilisées comme revêtement lubrifiant à faible usure pour différents outils (injecteur Hdi, lames de rasoir, système de stockage magnétique, moteurs et systèmes d'injection sous haute pression, etc.) (**Fig. 1.5**). Dans le cas des lames de rasoir par exemple, les couches DLC assurent un faible coefficient de frottement entre les lames et la peau humaine. Elles protègent les lames contre l'usure grâce à leur dureté élevée et leurs assurent ainsi une plus longue durée de vie.



**Figure 1.5** Différents objets revêtus avec une couche DLC.

Bien que les couches DLC soient couramment utilisées dans différents domaines d'ingénierie des surfaces, les inconvénients suivants limitent leurs applications :

- Présence de contraintes compressives élevées dans les couches DLC : celles-ci affaiblissent l'adhérence des couches avec le substrat et aboutissent en général à leur délamination.<sup>[Xio 2004]</sup> L'une des solutions pour réduire le décollement des couches est de diminuer leur épaisseur. Malheureusement, les couches avec de faibles épaisseurs ne sont pas adaptées aux applications tribologiques sévères où un revêtement avec une longue durée de vie est nécessaire.
- Instabilité thermique du DLC à haute température : la stabilité thermique ainsi que la résistance du DLC contre l'oxydation est très mauvaise, ce qui limite son application à des températures inférieures à 400 °C.<sup>[Tjong 2001]</sup>
- Résistivité électrique élevée : en général, le DLC possède des valeurs de résistivité électrique élevées. Ceci est considéré comme un obstacle pour les applications où des revêtements possédant une très bonne conductivité électrique sont nécessaires (revêtements durs pour les contacts électriques par exemple).

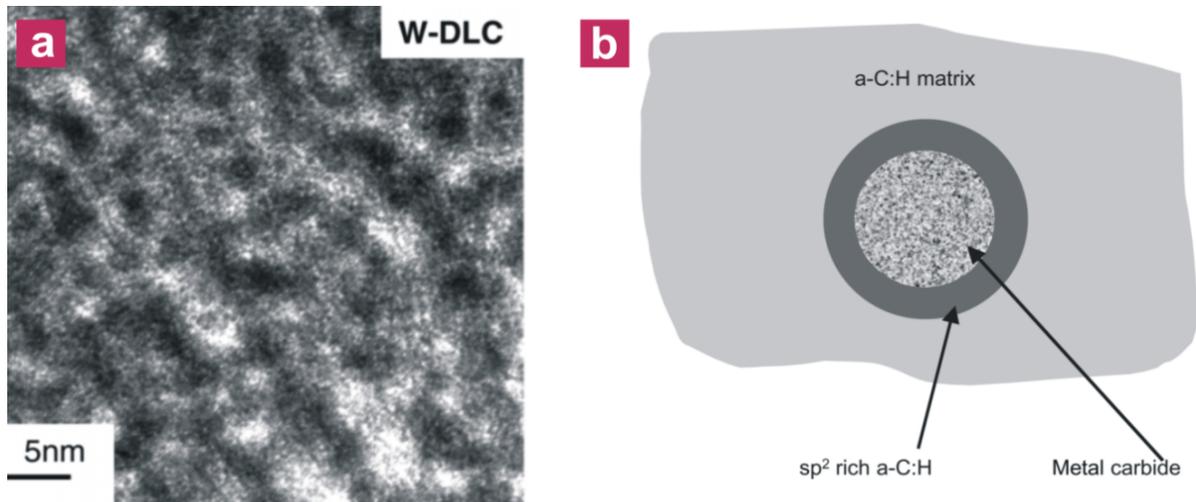
Dans le but de résoudre ces problèmes et de fabriquer une nouvelle classe de matériaux multifonctionnels à base de DLC, les travaux de certains groupes de recherche ont été consacrés à la synthèse et à l'étude des propriétés des couches nanocomposites métal/carbone. L'état de l'art sur les méthodes de synthèse, les propriétés et les applications des couches nanocomposites métal/carbone sont présentés dans le paragraphe suivant.

## 1.2. Couches minces métal/carbone

### 1.2.1. Contexte

L'histoire des nanocomposites métal/carbone a commencé en 1982 lorsque Heinz Dimigen et Hubertus Hübsch de Philips Forschungszentrum à Hambourg ont déposé un brevet, qui décrit la procédure d'inclusion d'un élément métallique dans un revêtement de carbone produit par les techniques de pulvérisation cathodique.<sup>[Dimigen 1982]</sup> Pendant plusieurs années, les travaux de cette équipe ont été majoritairement focalisés sur l'étude du procédé de synthèse et sur la mise en relation des paramètres de synthèse avec les propriétés tribologiques et mécaniques des couches nanocomposites tungstène/carbone (WC/a-C).<sup>[Dimigen (1982, 1987, 1991), Wang 1991, Bewilogua 1993]</sup> Il a été montré que le comportement mécanique des couches peut être modulé

suivant leur composition chimique. Par exemple, la dureté maximale des couches tungstène/carbone (WC/a-C) trouvée est autour de 40 GPa pour des couches avec une stœchiométrie autour de 1.<sup>[Bewilogua 1993]</sup> Cette valeur diminue lors de l'augmentation du taux de carbone dans les couches. En 2004, il a été reporté des résultats décrivant la microstructure des couches nanocomposites WC/a-C par microscopie électronique en transmission (MET). Les travaux décrivent la présence des nanoparticules de carbure de tungstène sphériques de diamètre aux alentours de 4 nm qui sont aléatoirement dispersées dans une matrice de carbone amorphe (**Fig. 1.6**).<sup>[Bewilogua 2004]</sup>



**Figure 1.6** Image MET d'une couche nanocomposite WC/a-C à fort taux de carbone (a) et un modèle simple décrivant la microstructure de la couche.<sup>[Bewilogua 2004]</sup>

Depuis les travaux de Dimigen et al. sur les couches nanocomposites métal/carbone, de nombreuses équipes de recherche ont commencé à s'intéresser à la synthèse et à l'étude des propriétés des couches nanocomposites métal/carbone. Depuis les années 1990, beaucoup de métaux ont été utilisés pour la synthèse de ces couches. Une grande variété de microstructures et de propriétés a été observée et ces études ont ouvert des perspectives pour de nombreuses applications (**Tab. 1.1**).

Me/a-C	Propriétés étudiés	Applications visées
W/a-C	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Mécanique</b><sup>[Dimigen 1982, Bewilogua 1993]</sup></li> <li>▪ <b>Tribologique</b><sup>[Dimigen 1982, Bewilogua (1993, 2000)]</sup></li> <li>▪ <b>Electrique</b><sup>[Dorfman 1998, Takeno (2005,2006), Miki 2006]</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Revêtement lubrifiant</b></li> <li>▪ <b>Couche dure de protection</b></li> <li>▪ <b>Détecteur de température</b></li> </ul>
TiC/a-C	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Mécanique</b><sup>[Voevodin 1998, Meng 1998, Zhender (2000,2004), Pei 2005, Lewin 2006, Vasina 2011]</sup></li> <li>▪ <b>Tribologique</b><sup>[Zhender (2000, 2004), Gulbinski 2005, Zhang 2005, Zhang 2007, Lopez 2008]</sup></li> <li>▪ <b>Electrique</b><sup>[Gulbinski 2005, Lewin 2006, Sedlackova 2008]</sup></li> <li>▪ <b>Electrochimique</b><sup>[Terranova 2001, Lupu 2004]</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Revêtement pour les contacts électriques</b></li> <li>▪ <b>Couche dure de protection</b></li> <li>▪ <b>Electrode électrochimique</b></li> </ul>
Nb/a-C	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Mécanique</b><sup>[Bewilogua 2004]</sup></li> <li>▪ <b>Tribologique</b><sup>[Bewilogua 2000]</sup></li> <li>▪ <b>Electrique</b><sup>[Dorfman 1998]</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Revêtement lubrifiant</b></li> <li>▪ <b>Couche dure de protection</b></li> </ul>
Mo/a-C	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Electrique</b><sup>[Huang 2000, Rusli 2000, Endrino 2009]</sup></li> <li>▪ <b>Mécanique</b><sup>[Rusli 2000]</sup></li> <li>▪ <b>Optique</b><sup>[Huang 2002]</sup></li> </ul>	<b>Pas d'application mentionnée</b>
Fe/a-C	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Magnétique</b><sup>[Babonneau 2000]</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Stockage magnétique</b></li> </ul>
Co/a-C	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Magnétique</b><sup>[Hayashi 1996, Delaunay 1997, Yan 2001, Zhou 2009, Tembre 2011]</sup></li> <li>▪ <b>Electrique</b><sup>[Tembre 2011]</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Stockage magnétique</b></li> </ul>
Ni/a-C	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Magnétique</b><sup>[Sedlackova 2005, Fonesca 2005, Abrasonis 2007]</sup></li> <li>▪ <b>Electrique</b><sup>[Dorfman 1998, Orlianges 2004, Sedlackova 2005, Schultes 2006, Koppert 2009, Petersen 2011]</sup></li> <li>▪ <b>Mécanique</b><sup>[Kovacs 2004, Kukielka 2006, Sedlackova 2007, VijaiBharathy 2010]</sup></li> <li>▪ <b>Tribologique</b><sup>[Kukielka 2006]</sup></li> <li>▪ <b>Optique</b><sup>[Benchikh 2009]</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Stockage magnétique</b></li> <li>▪ <b>Revêtement lubrifiant</b></li> <li>▪ <b>Jauge électrique de pression</b></li> </ul>
Cu/a-C	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Electrique</b><sup>[Pyun 2008, Zhuge 2010]</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Mémoire résistive non-volatile</b></li> </ul>
Au/a-C	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Optique</b><sup>[González 2011]</sup></li> </ul>	<b>Pas d'application mentionnée</b>

**Tab 1.1** Résumé des propriétés et des applications proposées de différents types des couches nanocomposites métal/carbone étudiés dans la littérature.

Nous pouvons classer les métaux utilisés dans trois catégories :

- 1- Métaux à forte affinité avec le carbone tel que le titane et le vanadium.
- 2- Métaux à faible réactivité avec le carbone tel que le nickel, le cobalt et le fer.
- 3- Métaux non miscibles avec le carbone tel que l'or et le cuivre.

Le choix du métal est un paramètre très important qui affecte la nanostructuration des couches minces élaborées et par conséquent affecte les propriétés du matériau. Dans ce travail de thèse, nous avons choisi deux métaux, le titane et le nickel appartenant aux deux premières catégories. Nous nous présentons par la suite l'état de l'art des couches nanocomposites TiC/a-C et Ni/a-C.

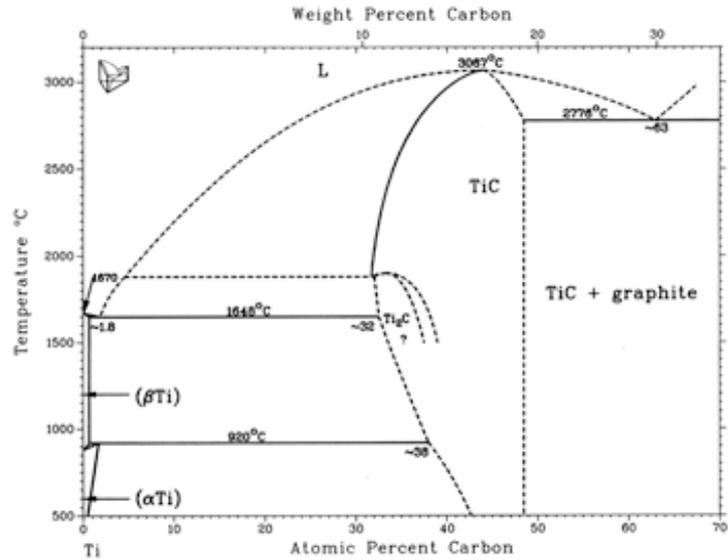
## 1.2.2. Couches nanocomposite TiC/a-C

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des couches nanocomposites titane carbone (TiC/a-C). Ces études se situent à deux niveaux : un premier niveau consistant en une évaluation et une optimisation des propriétés des couches nanocomposites pour des applications spécifiques et un deuxième niveau plus fondamental consistant à décrire précisément la microstructure de ces matériaux et leur mécanisme de croissance. Les groupes intéressés par ce type de matériau sont dans la majorité des cas des chercheurs spécialisés dans le domaine des revêtements durs de protection. Cet intérêt est lié à la nature du carbure de titane qui est un matériau dur et qui possède une résistance à la corrosion élevée. De plus, ce matériau est souvent utilisé sous forme de poudre abrasive et comme revêtement d'outils de coupe. Pour cette raison, dans ce paragraphe nous décrirons tout d'abord le carbure de titane en terme de structure et de propriétés puis nous nous intéresserons par la suite à la présentation des diverses microstructures observées dans la littérature pour les couches TiC/a-C ainsi que leurs propriétés mécaniques, tribologiques et électriques.

### 1.2.2.1. Diagramme de phase titane-carbone

Le titane est un métal de transition appartenant au groupe 4 du tableau périodique. La phase thermodynamique stable du titane dite  $\alpha$ Ti (**Fig. 1.7**) possède une structure hexagonale. La phase dite  $\beta$ Ti (structure cubique centrée) est une phase métastable qui peut être obtenue à très haute température (A partir de 882 °C). Les éléments du groupe 4 (Ti, Zr, Hf) se distinguent des autres métaux par leur aptitude à former des carbures métalliques avec de très fortes liaisons chimiques.

Leur stabilité thermodynamique est aussi très élevée.<sup>[Meschel 1997]</sup> La structure cristalline du TiC est de type NaCl (cubique à face centré : cfc) où les atomes de carbone occupent les sites interstitiels. Les liaisons dans le carbure de titane peuvent être de type covalent, ionique et métallique.<sup>[Ettmayer 1994]</sup> Les liaisons covalentes sont formées à partir du recouvrement des orbitales atomiques C 2p et Ti 3d; les chevauchements entre les orbitales 3d-3d des atomes de



**Figure 1.7** Diagramme de phase Ti-C<sup>[Lewin 2009]</sup>

titane aboutissent à la formation des liaisons métalliques. Le caractère ionique des liaisons provient des transferts de charge du titane vers le carbone qui est le plus électronégatif (électronégativité du titane : 1,54 < électronégativité de carbone : 2,55).

	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Dureté (GPa)	Module d'Young (GPa)	Résistivité électrique (Ω.m)	Conductivité thermique (W/m/K)
<b>Valeur</b>	<b>4920-4938</b>	<b>15-32</b>	<b>200-460</b>	<b>0,003-0,008</b>	<b>6-31</b>
<b>Référence</b>	[C1]	[C2], [Ettmayer 1994]	[C3], [Ettmayer 1994]	[C4]	[C5]

**Tableau 1.2** Différentes propriétés du carbure de titane massif.

En se reposant sur le diagramme de phase titane-carbone (**Fig. 1.7**) nous pouvons conclure que la phase de TiC peut se former à basse température à partir de 43 at.% de carbone. Dans ce cas, le carbure de titane qui peut être formé (souvent appelé TiC<sub>x</sub>) est sous stœchiométrique en carbone. Le nombre des lacunes de carbone dans la maille cfc du carbure de titane varie suivant la variation de la stœchiométrie x, ce qui affecte généralement les propriétés de ce matériau. De ce fait, les propriétés du carbure de titane massif varient d'une condition de synthèse à une autre (**Tab. 1.2**). Par exemple les valeurs du module d'Young et de la dureté des TiC<sub>x</sub> peuvent varier

entre 200-460 GPa et 15-32 GPa, respectivement, lors de la modification de la stœchiométrie.<sup>[Ettmayer 1994]</sup>

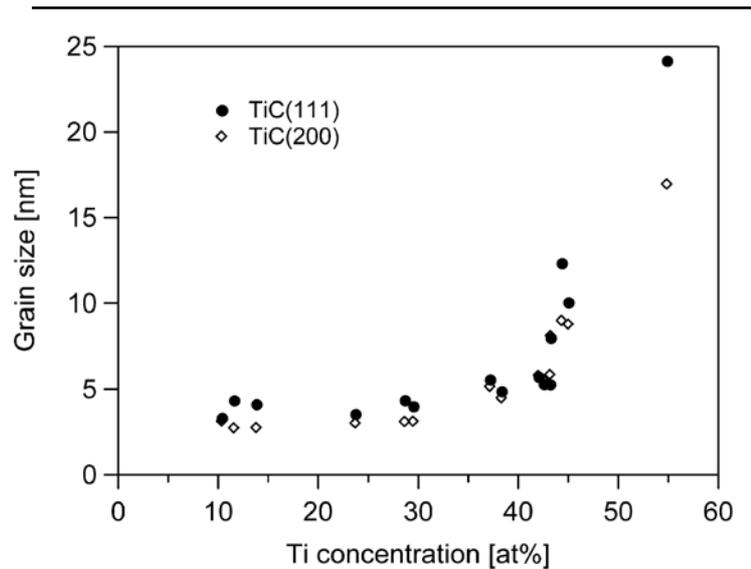
Nous pouvons identifier sur le diagramme de phase que pour des concentrations de carbone plus élevées que 48 at.% le matériau est formé de deux phases : TiC + graphite. C'est dans cette zone que la formation des composites est attendue. Cependant, lorsque les composites sont synthétisés en utilisant des procédés plasma tels que la pulvérisation cathodique, qui opèrent loin de l'équilibre thermodynamique, on peut s'attendre à des déviations par rapport au diagramme de phase. Par exemple, une phase de carbone amorphe est généralement formée à la place de celle du graphite. La structure de la phase de carbone amorphe est fortement affectée par la technique de dépôt employée.

### 1.2.2.2. Microstructures des couches nanocomposites TiC/a-C

En 1998, Voevodin et al.<sup>[Voevodin 1998]</sup> ont présenté une étude détaillée de la synthèse des couches nanocomposites TiC/a-C alors que le début de leurs travaux sur le sujet date de l'année 1996.<sup>[Voevodin (1996 et 1997)]</sup> La technique utilisée pour la synthèse des couches nanocomposites est un procédé hybride dans lequel la pulvérisation cathodique d'une cible de titane est couplée avec l'ablation laser d'une cible de graphite. En agissant sur la puissance appliquée sur la cathode et sur celle du laser, des couches TiC/a-C à différents taux de carbone ont été synthétisées. L'analyse microstructurale a été réalisée uniquement par diffraction des rayons X (DRX). A l'aide de cette technique, la présence d'une phase cristalline de TiC<sub>x</sub> sous forme de nanocristallites a été montrée. Cette étude microstructurale a montré qu'une augmentation du taux de carbone dans les couches de 55 at.% à 70 at.% provoque une diminution de la taille des nanocristallites de 11 à 7 nm. Par spectroscopie Raman ainsi que par spectroscopie de photoélectron X (XPS), la présence d'une phase de carbone amorphe dans les couches a été révélée. A partir de ces observations, les nanocomposites TiC/a-C peuvent être considérés comme étant composés d'une matrice de carbone amorphe au sein de laquelle des nanocristallites de TiC<sub>x</sub> sont aléatoirement dispersées. Bien que les travaux de Voevodin et al. soient considérés comme une référence principale concernant l'analyse microstructurale et chimique des couches TiC/a-C, des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) qui mettent en évidence la présence des nanocristallites et la matrice de carbone amorphe n'ont pas été présentées dans leur publication. Ceci est probablement relié aux différentes difficultés pour réaliser les analyses MET (préparation des échantillons et imagerie). Des

résultats très similaires concernant l'évolution de la taille des grains en fonction du taux de carbone ont été reportés pendant la même année par Meng et al. Ces derniers utilisent une autre technique de synthèse qui est la pulvérisation cathodique réactive d'une cible de titane dans un mélange d'argon et de méthane (le méthane dans ce cas est utilisé comme précurseur pour le dépôt de carbone amorphe hydrogéné).<sup>[Meng 1998]</sup> Comme dans le cas de Voevodin et al., aucun résultat d'analyse par MET n'a été fourni par Meng et al.

A partir de l'année 2000, plusieurs groupes se sont intéressés à l'étude des couches TiC/a-C. On peut citer par exemple les travaux de Zhender et al. sur la synthèse et l'étude microstructurale des couches TiC/a-C par pulvérisation cathodique réactive d'une cible de titane dans un mélange d'argon et d'acétylène.<sup>[Zhender 2000]</sup> L'acétylène dans ce cas est utilisé comme un précurseur pour le dépôt de



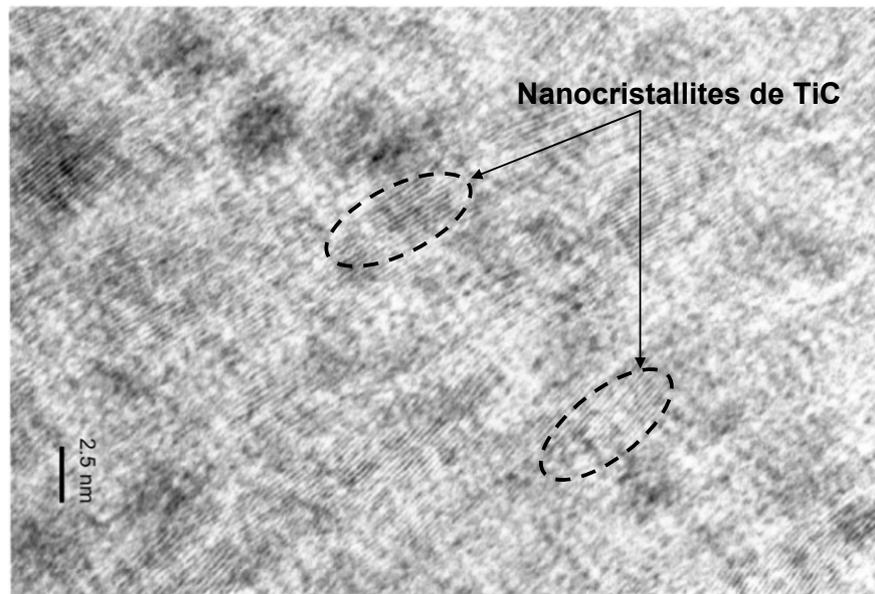
**Figure 1.8** Evolution de la taille des grains de TiC en fonction du taux de carbone dans les couches <sup>[Zhender 2000]</sup>

carbone amorphe hydrogéné. La taille des nanocristallites est déterminée à partir des diagrammes DRX en utilisant la formule de Scherrer. L'évolution de la taille des nanocristallites est similaire à celle trouvée par Voevodin et al. en 1998<sup>[Voevodin 1998]</sup> qui se résume par une augmentation de la taille des nanocristallites de  $TiC_x$  lors de l'augmentation du taux de titane dans les couches (**Fig. 1.8**). Quelques années plus tard, cette évolution a été également confirmée par d'autres équipes.<sup>[Gulbinski 2005, Zhang 2005, Lewin 2006, Zhang 2007]</sup> Comme pour l'étude de Voevodin et al. celle faite par Zhender et al. en 2000 ne présente pas d'analyses MET qui pourraient confirmer la formation d'un nanocomposite et qui permettraient d'identifier la forme des nanocristallites ainsi que leur organisation dans la matrice de carbone amorphe.

En 2002, pour la première fois une étude par microscopie électronique a été réalisée par Stueber et al. sur une couche nanocomposite TiC/a-C déposée par pulvérisation cathodique d'une cible composite titane/carbone composée de 50 mol.% de TiC et 50 mol.% de carbone (**Fig. 1.9**).<sup>[Stueber 2002]</sup> Les résultats de l'analyse MET à haute résolution montre la présence de nanocristallites de TiC d'une taille d'environ 7 nm. Les résultats présentés dans l'article

permettent de conclure que les nanocristallites sont aléatoirement dispersées dans la couche. Aucune étude n'a été présentée dans cet article sur l'évolution de la taille des nanocristallites en fonction du taux de carbone dans les couches. Cet article ne présente pas non plus d'analyse DRX. Il n'est donc pas possible de comparer la valeur de la taille obtenue par MET à celle évaluée par la formule de Scherrer. D'autre part, les auteurs n'ont malheureusement pas fourni la composition chimique de la couche. L'absence de cette information ne permet pas de comparer ces résultats MET avec les travaux des autres équipes.

---



**Figure 1.9** Image MET à haute résolution d'une couche nanocomposite TiC/a-C montrant la présence des nanocristallites de TiC d'environ 7 nm de taille. <sup>[Stueber 2002]</sup>

---

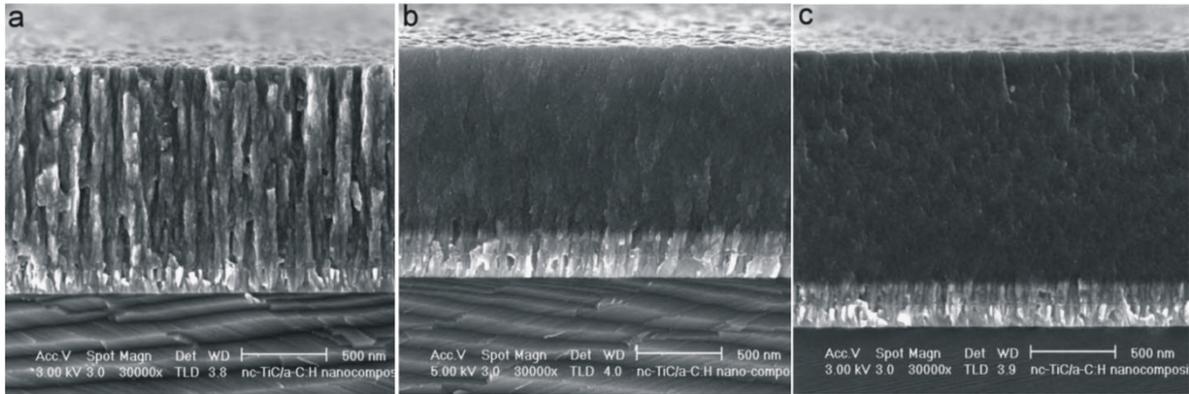
En 2004 Zhender et al. publient un article sur les couches TiC/a-C, dans lequel des résultats complémentaires à ceux publiés en 2000 sont présentés. <sup>[Zhender 2004]</sup> Une partie de ces résultats concerne l'analyse détaillée de l'évolution microstructurale des couches. Dans cette nouvelle étude, Zhender et al. utilisent un modèle simple de représentation géométrique des nanocomposites qui a été appliqué précédemment par Voevodin et al. sans être décrit <sup>[Voevodin 1998]</sup> (on reviendra sur la présentation de ce modèle en détail dans le chapitre 4). Ce modèle couplé à la fois aux mesures de taille des grains par la formule de Scherrer et aux analyses de composition chimique en XPS permet d'obtenir une évaluation de la distance intergrains correspondant à la zone de carbone amorphe séparant les grains de carbure métallique du nanocomposite. Il est observé qu'une augmentation du taux de carbone dans les couches entraîne simultanément une

diminution de la taille des nanocristallites de  $TiC_x$  et une augmentation de la distance intergrains. Cependant, ces résultats n'ont pas été confirmés expérimentalement puisqu'aucune analyse MET n'a malheureusement pas été effectuées lors de ces travaux. Quelques années plus tard, ce type d'étude associant mesures de taille des grains, mesures de composition et modèle de représentation géométrique simple du nanocomposite a été adopté par d'autres équipes afin de pouvoir évaluer la distance intergrains.<sup>[Pei 2005, Lewin 2006]</sup> Dans ces travaux de thèse, nous utiliserons aussi ce type de démarche pour atteindre à une évaluation de cette grandeur (cf. paragraphe 4.1.3).

En 2005, Gulbinski et al. réalisent une étude sur les nanocomposites TiC/a-C synthétisés par pulvérisation cathodique réactive d'une cible de titane dans un mélange d'argon et d'acétylène.<sup>[Gulbinski 2005]</sup> L'étude microstructurale des couches par DRX en fonction du taux de carbone confirme les résultats des autres groupes : la taille des nanocristallites diminue (de 70 à 7 nm) lors de l'augmentation du taux de carbone dans les couches (de 50 à 85 at.%). Les analyses MET réalisées uniquement sur une couche à fort taux de carbone révèlent une microstructure très similaire à celle reportée par Stuber et al.<sup>[Stuber 2002]</sup> : présence de nanocristallites de 7 nm enrobées par une matrice de carbone amorphe.

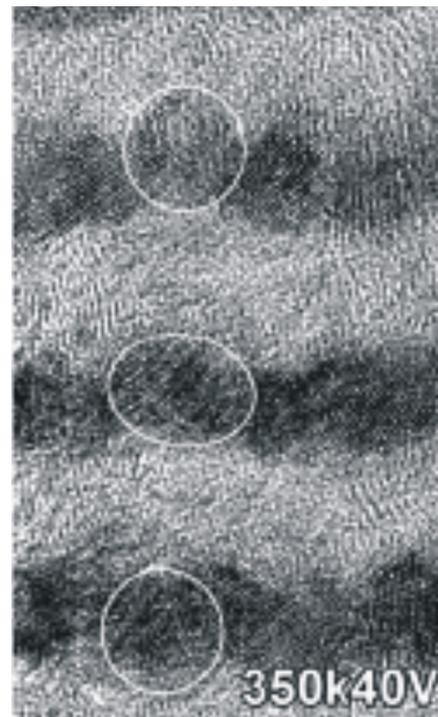
C'est aussi en 2005 que des études sur la morphologie et sur la microstructure des nanocomposites TiC/a-C, synthétisés par pulvérisation cathodique réactive en utilisant un mélange d'argon et d'acétylène, sont publiées.<sup>[Pei 2005]</sup> L'étude de la microstructure par MET réalisée par Pei et al. sur les couches à fort taux de carbone montre des résultats très similaires à ceux de Gulbinski et al.<sup>[Gulbinski 2005]</sup> ainsi qu'à ceux de Stuber et al.<sup>[Stuber 2002]</sup> qui mettent en évidence la présence de nanocristallites de TiC aléatoirement dispersées dans une matrice de carbone amorphe. L'étude de la morphologie réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) montre que celle-ci aussi évolue lors de la variation du taux de carbone dans les couches (**Fig. 1.10**). La fine couche observée entre le substrat et la couche composite est une couche de titane pur qui assure une bonne adhérence de la couche avec le substrat. Une évolution d'une morphologie colonnaire à une couche compacte dans les couches nanocomposites est observée avec l'augmentation de la concentration de carbone dans les couches. Pour la couche contenant 67 at.% de carbone (**Fig. 1.10(a)**), des colonnes d'un diamètre d'environ 100 nm sont présentes sur toute l'épaisseur. La structure colonnaire est difficile à distinguer pour la couche à 81 at.% de carbone de sorte que la vue en coupe est presque sans relief (**Fig. 1.10(b)**). La couche composite à 87 at.% de carbone est sans structure colonnaire (**Fig. 1.10(c)**). Très récemment, des résultats

concernant l'évolution de la morphologie des couches, très similaires à ceux de Pei et al. ont été reportés par une autre équipe.<sup>[Lewin 2010]</sup>



**Figure 1.10** Images MEB en coupe des couches titane/carbone synthétisées avec différents taux de carbone : 67 at.% (a) 81 at.% (b) et 87 at.% (c).<sup>[Pei 2005]</sup>

C'est toujours en 2005 qu'une équipe de l'université de Barcelone en Espagne publie une étude sur la possibilité d'obtenir un autre type de microstructure en utilisant un procédé de pulvérisation cathodique réactive pulsée avec une cible de titane et un mélange d'argon et de méthane.<sup>[Corbella 2005]</sup> En jouant sur l'énergie des ions bombardant les couches pendant la croissance ainsi que sur la fréquence des impulsions électriques appliquées sur la cathode, Corbella et al. démontrent pour la première fois la possibilité de synthétiser des couches nanocomposites TiC/a-C constituées de multicouches alternées de TiC et de a-C. Quelques années plus tard, des résultats similaires ont été obtenus par Persson et al.<sup>[Persson 2008]</sup> et Chen et al.<sup>[Chen 2010]</sup> (Fig. 1.11). On pourrait penser que la formation de ces multicouches résulte de l'usage d'un plasma pulsé qui conduit à un dépôt séquentiel de carbone puis de titane. Cependant, les auteurs proposent un autre



**5 nm**

**Figure 1.11** Image MET en coupe de multicouches nanométriques TiC/a-C.<sup>[Chen 2010]</sup>

mécanisme reposant sur les phénomènes de diffusion en volume des espèces métalliques à cause du bombardement ionique de la couche pendant sa croissance.<sup>[Corbella 2005]</sup> Un autre mécanisme a été proposé<sup>[Abrasonis 2009, Chen 2010]</sup>, il repose sur le phénomène de séparation de phase entre les deux matériaux (e.g. métal et carbone). Dans tous les cas, les études de ces groupes montrent que la microstructure obtenue des nanocomposites ne dépend pas que de la composition chimique des couches, mais dépend aussi de l'énergie du bombardement ionique.

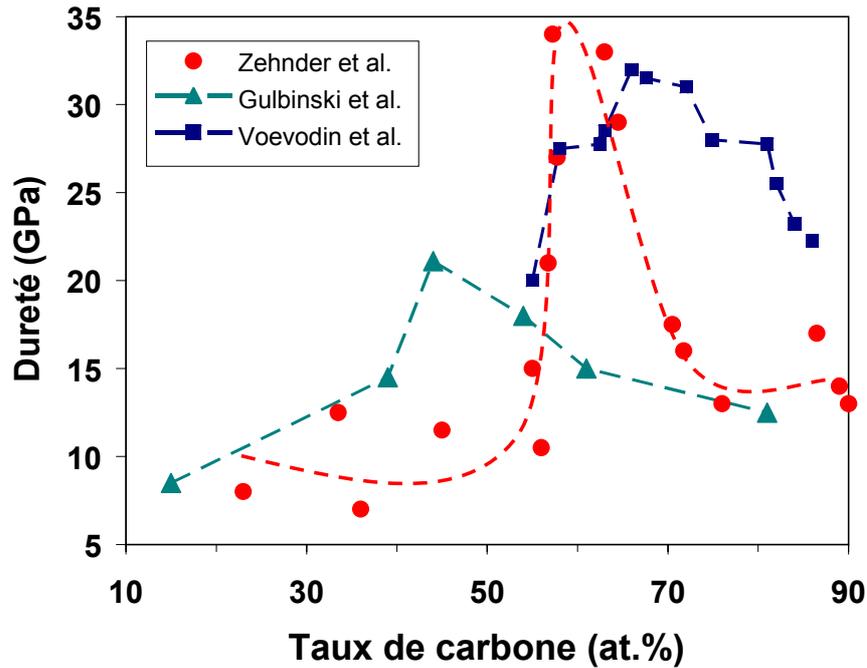
Ces résultats montrent également qu'il faut être prudent lors de la description de la microstructure des couches TiC/a-C en utilisant seulement les résultats des analyses DRX. Seules des analyses complémentaires par MET mettront en évidence la façon dont les nanoparticules sont organisées dans le composite (e.g. sphères aléatoirement dispersées dans la matrice de carbone ou multicouches nanométriques auto-organisées).

### 1.2.2.3. Propriétés des couches nanocomposites TiC/a-C

#### ▪ *Propriétés mécaniques*

De nombreux travaux ont été réalisés sur les propriétés mécaniques des couches TiC/a-C.<sup>[Voevodin 1998, Meng 1998, Zhender (2000 et 2004), Ding 2002, Zhang (2004, 2005, 2007), Gulbinski 2005, Pei 2005, Lewin 2006, Sedlackova 2008, Bui 2008, Vasina 2011]</sup> Parmi ces études, celles qui concernent l'évolution de la dureté en fonction du taux de carbone<sup>[Voevodin 1998, Meng 1998, Zhender (2000 et 2004), Gulbinski 2005, Zhang (2005 et 2007)]</sup> montrent des évolutions très similaires : lors de l'augmentation du taux de carbone, on mesure à faible taux de carbone une dureté très faible qui croît brusquement pour atteindre un maximum puis décroître. La **figure 1.12** montre cette évolution pour trois références que nous avons choisies.<sup>[Voevodin 1998, Zhender 2000, Gulbinski 2005]</sup> Nous pouvons remarquer que pour Zhender et al. (courbe en rouge), les couches possèdent une dureté très faible à faible taux de carbone qui croît brusquement lors de l'augmentation du taux de carbone avant d'atteindre 34 GPa à 62 at.% de carbone. A plus fort taux de carbone, la dureté décroît et atteint une valeur constante autour de 15 GPa. Une évolution très similaire est obtenue par Gulbinski et al. (courbe en vert) mais la valeur maximale de dureté (23 GPa), qui est plus faible que celle de Zhender et al., est obtenue pour une couche à 44 at.% de carbone. Enfin, pour Voevodin et al. la courbe suit la même évolution avec une valeur maximale autour de 32 GPa pour un taux de carbone de 66 at.%. Pour l'ensemble de ces études, l'évolution de la dureté en fonction du taux de carbone est donc toujours la même, mais c'est la valeur maximale de la dureté obtenue ainsi que le taux de carbone correspondant qui varient d'une étude à une autre. La majorité des travaux publiés sur le

sujet révèlent que la dureté est maximale pour des couches possédant un rapport de la concentration atomique de carbone sur la concentration atomique de titane (%C/%Ti) légèrement supérieur à 1. Pour cette condition, on peut considérer que les couches formées sont plutôt des couches minces de  $TiC_x$  polycristallin. A la lumière des résultats que nous présenterons dans cette thèse, nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le chapitre 4.



**Figure 1.12** Evolution de la dureté des couches TiC/a-C en fonction du taux de carbone. [Voevodin 1998, Zhender 2000, Gulbinski 2005]

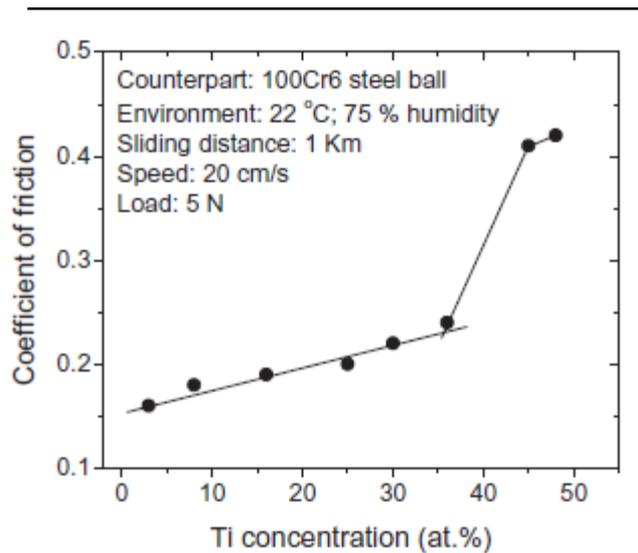
### ▪ Propriétés tribologiques

Comme nous l'avons vu précédemment, la dureté des couches TiC/a-C est modulable en fonction du taux de carbone dans les couches et elle peut atteindre des valeurs beaucoup plus élevées que celles du carbone DLC. L'intérêt de la présence de la matrice carbone amorphe dans les couches est de pouvoir profiter de ses propriétés tribologiques intéressantes. [Donnet 1998] Par conséquent, le contrôle simultané des propriétés mécaniques et tribologiques de ces couches peut amener à leur utilisation dans diverses applications combinant ces deux propriétés.

Selon l'application visée, les propriétés tribologiques des couches peuvent être étudiées à l'aide d'un tribomètre à l'air, sous une atmosphère contrôlée, ou dans un milieu liquide. Selon le type de matériau constituant la sphère utilisée dans le tribomètre ainsi que les conditions du test

tribologique, la réponse tribologique des couches peut aussi varier.<sup>[Donnet 1995]</sup> Dans ce paragraphe, nous présentons une simple description de l'évolution du coefficient de frottement (l'un des paramètres qui définit les propriétés tribologiques d'un matériau) des couches TiC/a-C en fonction du taux de carbone. Ce paramètre est mesuré à partir des analyses tribologiques faites à l'air.

Plusieurs équipes se sont intéressées à l'évolution du coefficient de frottement des couches TiC/a-C en fonction de la composition chimique et de la microstructure des couches.<sup>[Zhender (2000 et 2004), Gulbinski 2005, Zhang 2005, Zhang 2007, Lopez 2008]</sup> Ces études aboutissent dans la majorité des cas à des résultats équivalents : le coefficient de frottement des couches TiC/a-C est élevé pour les couches riches en titane, et il diminue avec l'augmentation du taux de carbone dans les couches. **La figure 1.13** montre



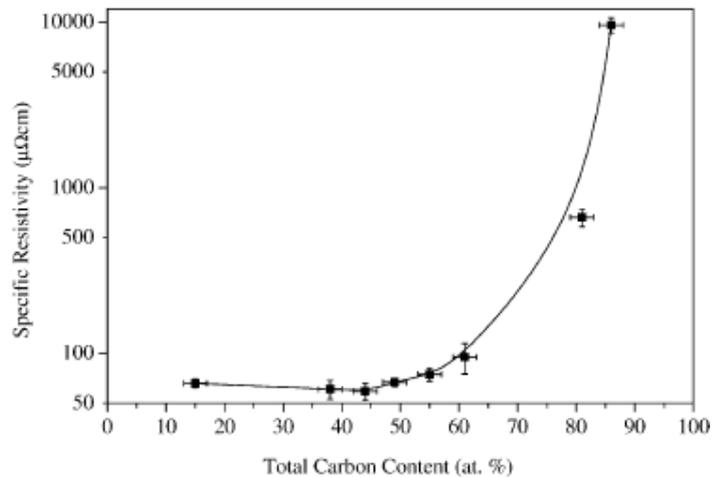
**Figure 1.13** Evolution du coefficient de frottement des couches TiC/a-C en fonction du taux de carbone.<sup>[Zhang 2007]</sup>

cette évolution du coefficient de frottement des revêtements contenant diverses quantités de Ti. Les couches glissent contre une bille d'acier 100Cr6 à l'air (température : 22 °C, humidité : 75 %). Nous pouvons remarquer que le coefficient de frottement augmente de 0,17 à 0,24 lorsque le taux de titane passe de 3 à 36 at.%. A fort taux de carbone, c'est la matrice de carbone amorphe qui joue le rôle d'un lubrifiant et qui par conséquent diminue le coefficient de frottement. Les auteurs attribuent cet effet à la formation d'une phase de carbone riche en carbone graphitique en surface lors du frottement de la bille avec la couche. Cette couche agit comme lubrifiant solide dans l'air humide entre la bille et la couche. Avec plus de titane, la phase de TiC constituant les nanocristallites augmente ce qui réduit la surface de contact direct entre la bille et la matrice de carbone amorphe. Ceci conduit à moins de lubrifiant solide (carbone graphitique) présent entre la bille et la couche ce qui aboutit à l'augmentation du coefficient de frottement. Une autre raison à l'origine de l'augmentation du coefficient de frottement est l'augmentation de la rugosité de surface des couches lors de la diminution (augmentation) du taux de carbone (titane). Nous pouvons remarquer aussi sur la **figure 1.13** que le coefficient de frottement présente un changement brusque à environ 45 at.% de titane. A cette teneur en titane, la phase formant la

matrice de carbone amorphe représente 10 % de la couche (le reste est du TiC) et les couches à ce stade sont presque des couches de TiC polycristallin. Cela conduit donc à un coefficient de frottement élevé similaire à celui de TiC polycristallin.

### ▪ Propriétés électriques

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe 1.2.2 la majorité des équipes s'est intéressée à l'étude du comportement mécanique et tribologique des couches TiC/a-C et peu d'études ont été faites sur les propriétés électriques.<sup>[Gulbinski 2005, Lewin 2006, Sedlackova 2008]</sup> Gulbinski et al. étudie en 2005 l'évolution de la résistivité électrique des couches TiC/a-C en fonction du taux de carbone (**Fig. 1.14**).<sup>[Gulbinski 2005]</sup> Ils observent que la résistivité



**Figure 1.14 Evolution de la résistivité électrique des couches TiC/a-C en fonction du taux de carbone.**<sup>[Gulbinski 2005]</sup>

électrique des couches reste à peu près constante entre 15 et 55 at.% de carbone puis une augmentation brusque de la résistivité électrique à partir de 60 at.% de carbone peut être remarquée. Cette évolution est expliquée, en se fondant sur des résultats similaires observés pour les couches nanocomposites Mo/a-C, par l'effet de percolation des nanocristallites de carbure métallique dans les couches.<sup>[Huang 2000]</sup> Nous reviendrons plus en détail sur ce phénomène dans le chapitre 4 où nous exposerons les résultats de l'étude des propriétés électriques des couches Ni/a-C.

#### 1.2.2.4. Perspectives : applications des couches TiC/a-C

Comme nous l'avons vu précédemment les propriétés des couches nanocomposites TiC/a-C peuvent être contrôlées par une modification du taux de carbone dans les couches. La majorité des études faites sur ce type de couches vise en général une application qui concerne les couches dures de protection pour les outils de coupe.<sup>[Zhang 2007]</sup> Récemment, quelques nouvelles applications reposant sur la combinaison des propriétés électriques, mécaniques et tribologiques

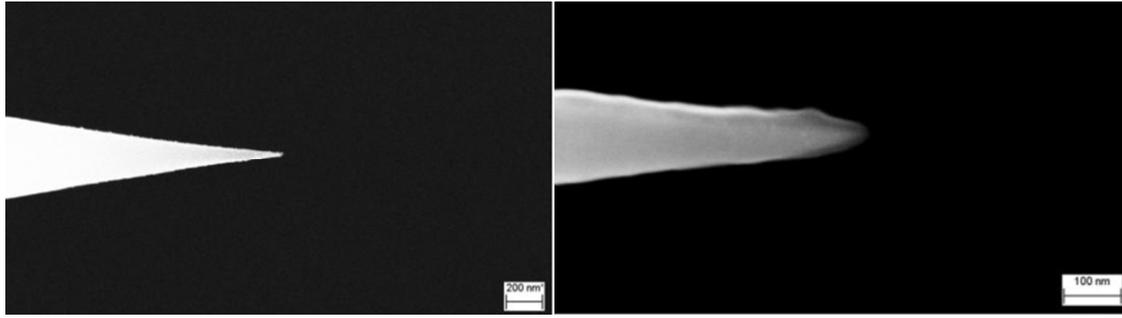
des couches ont été proposées par différentes équipes. Nous allons les présenter dans le prochain paragraphe.

▪ ***Revêtements pour les contacts électriques de composants électromécaniques :***

En 2006, Lewin et al. proposent d'utiliser les couches TiC/a-C comme revêtements pour les contacts électriques de composants électromécaniques (contacteur, relais, interrupteur, disjoncteur, connecteur...). Dans ce type d'application, les couches doivent présenter de bonnes propriétés mécaniques combinées à des propriétés tribologiques et électriques bien adaptées.<sup>[Lewin 2006]</sup> Les contacts électriques traditionnels (interrupteur par exemple) sont constitués d'un matériau massif conducteur et peu coûteux (cuivre, laiton ou aluminium) qui est revêtu par un métal noble tel que l'argent. Cette couche de métal noble assure un bon contact électrique (faible résistance de contact) et protège les contacts contre la corrosion. Cependant, il y a plusieurs inconvénients: les métaux nobles sont chers, ils sont ductiles, présentent une faible dureté et tenue à l'usure sous sollicitation. Lors de l'utilisation d'un interrupteur par exemple, le revêtement de métal noble a tendance à froter, donnant lieu à une forte adhérence et une usure par abrasion de la matière. Ceci augmente la résistance de contact ainsi que le risque de panne du composant et le raccourcissement de sa durée de vie. Il y a donc un besoin pour trouver d'autres types de revêtements de contact présentant un faible coefficient de frottement, une bonne résistance à l'usure et possédant de bonnes performances électriques ce qui semble le cas des couches TiC/a-C dont les conditions de synthèse ont été optimisées pour ce type d'application lors des travaux de Lewin et al.<sup>[Lewin (2006 et 2010)]</sup>

▪ ***Revêtement conducteur pour les pointes AFM :***

Récemment, une autre application intéressante a été proposée par Shia et al.. Cette application consiste en l'utilisation des couches TiC/a-C comme revêtement pour les pointes de microscope à force atomique (AFM) en silicium (**Fig. 1.15**).<sup>[Shia 2011]</sup> Dans leurs études, Shia et al. ont démontré qu'après le dépôt du revêtement TiC/a-C la pointe en silicium présente toujours une faible rugosité. Le rayon de courbure de la pointe n'a pas augmenté de manière significative après le dépôt. De plus, la résistance à l'usure et la conductivité électrique sont améliorées par rapport aux pointes conductrices commercialisées. D'autre part, la résolution de l'analyse AFM reste similaire à la pointe non revêtue. Ces résultats montrent que les couches nanocomposites TiC/a-C sont appropriées pour une utilisation comme revêtement conducteur des pointes AFM à usage fréquent.

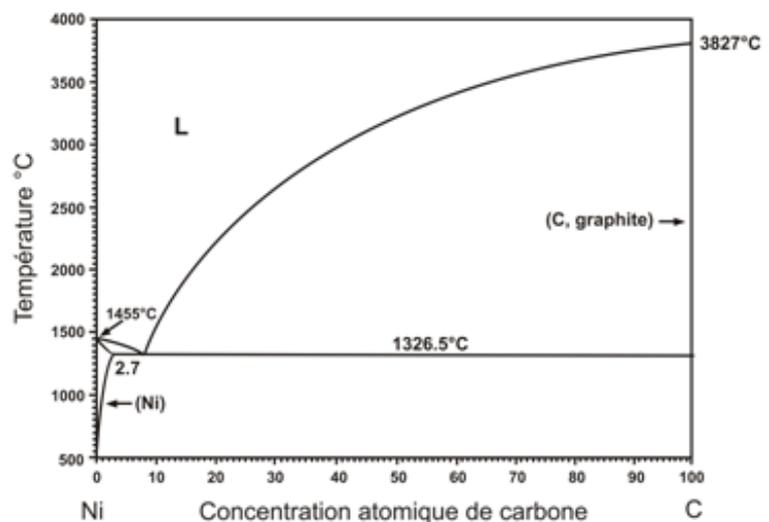


**Figure 1.15** Pointe AFM en silicium originale (à gauche) et revêtue par une couche nanocomposite TiC/a-C (à droite).<sup>[Shia 2011]</sup>

## 1.2.3. Couches nanocomposites Ni/a-C

### 1.2.3.1. Diagramme de phase nickel-carbone

Le nickel est un métal ferromagnétique qui possède une structure cristalline de type cubique à face centrée. Cependant, ce matériau peut se cristalliser dans une structure hexagonale qui est une phase thermodynamiquement métastable à la température ambiante.<sup>[Hemenger 1965, He 1991, Bolokang 2011]</sup> Nous pouvons conclure à partir



**Figure 1.16** Diagramme de phase Ni-C.<sup>[Massalski 1990]</sup>

du diagramme de phase nickel-carbone (**Fig. 1.16**) qu'aucune

phase de carbure ne peut se former à partir du carbone et du nickel. Cela provient du fait que ces deux éléments ne sont pas miscibles à cause de la faible réactivité du nickel avec le carbone.

Dans une telle situation, lors de la présence de carbone et de nickel, ces deux matériaux se séparent l'un de l'autre par le phénomène de séparation de phase qui aboutit à la formation d'un composite. Cependant, il existe une phase métastable de carbure de nickel dite  $Ni_3C$ .<sup>[He 1991,</sup>

Abrasonis (2007 et 2008)] Cette phase peut exister uniquement à basse température (température inférieure à 350 °C) dans des conditions de synthèse loin de l'équilibre thermodynamique.<sup>[Abrasonis (2007 et 2008)]</sup> Cette phase peut se cristalliser dans une structure

rhomboédrique ou hexagonale.<sup>[Kukielka 2007, Abrasonis (2007 et 2008)]</sup> Cependant, les paramètres de maille du nickel hexagonal, du Ni<sub>3</sub>C rhomboédrique et du Ni<sub>3</sub>C hexagonal sont très proches les uns des autres. Pour cette raison, l'identification avec certitude des unes ou des autres de ces phases cristallines est rendue difficile par une simple étude de cristallographie (DRX par exemple).<sup>[He 1991, Hemenger 1965]</sup>

Comme pour le système titane-carbone, lors de l'utilisation des techniques de synthèse qui opèrent loin de l'équilibre thermodynamique comme la pulvérisation cathodique, on observe généralement de grandes différences par rapport aux résultats découlant de l'examen du diagramme binaire. Par exemple, le carbone obtenu ne sera pas sous forme de graphite mais sous forme de carbone amorphe. On observera aussi l'apparition de phases métastables.

### 1.2.3.2. Microstructures des couches nanocomposites Ni/a-C

#### ▪ *Type de microstructures observées entre les années 1998 et 2011*

Le début des études sur les couches nanocomposites Ni/a-C date de la même époque que celles sur les nanocomposites TiC/a-C.<sup>[Shi 1996]</sup> Il a été montré que la microstructure de ce type de couches peut être modifiée selon la composition chimique des couches, la température du substrat ainsi que les énergies des ions utilisés pour bombarder la couche pendant la synthèse.

Les types des microstructures observées se résument par :

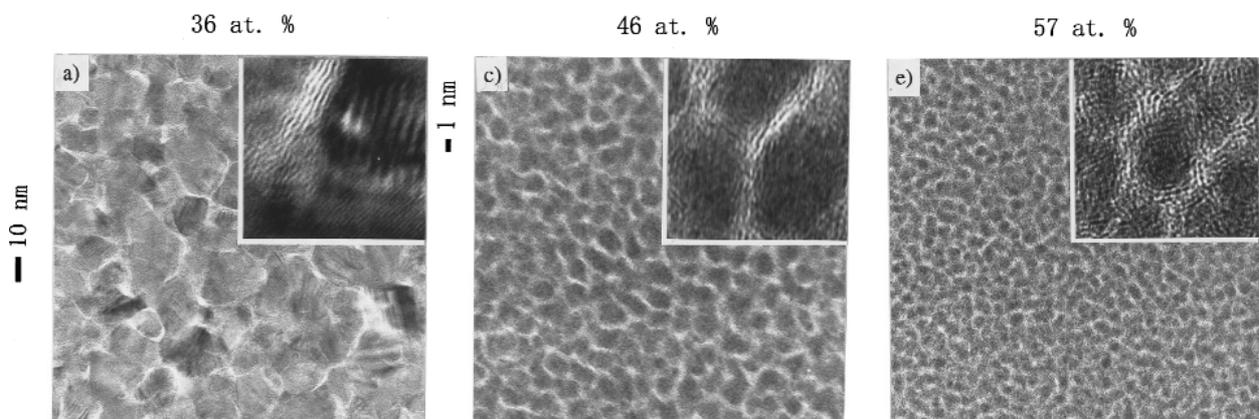
- 1- La formation de nanoparticules de nickel sphériques aléatoirement dispersées dans une matrice de carbone amorphe.
- 2- La formation de nanoparticules de nickel allongées enrobées dans une matrice de carbone amorphe.
- 3- La formation de nanofils de nickel perpendiculaires à la surface de substrat et encapsulés dans une matrice de carbone amorphe.
- 4- La formation de nano-couches alternatives de nickel et de carbone.

Ces microstructures ont été également observées pour deux autres systèmes : Co/a-C et Fe/a-C. Cela est probablement dû à la similarité de ces matériaux ferromagnétiques du point de vue de leur réactivité avec le carbone. De ce fait, dans la présentation historique des résultats concernant les couches Ni/a-C que nous allons faire dans la suite de ce paragraphe, nous présenterons aussi des résultats concernant les couches Co/a-C et Fe/a-C.

### ▪ *Historique de l'observation des divers types de microstructures*

En 1996, Shi et al. du Tokyo Institute of Technology ont étudié la synthèse des couches nanocomposites Ni/a-C en utilisant un procédé hybride qui combine le dépôt de carbone par CVD (Chemical vapor deposition) à celui de nickel par pulvérisation à l'aide d'un faisceau d'ions.<sup>[Shi 1996]</sup> L'imagerie MET en plain champ révèle la formation de nanoparticules de Ni<sub>3</sub>C enrobées par une matrice de carbone amorphe. Cependant, aucune étude par MET en coupe n'a été réalisée, ce qui ne permet pas d'identifier l'organisation des nanoparticules dans les couches. Pendant la même année (1996), à l'Université de Tokyo, des microstructures similaires ont été observées pour un autre système (Co/a-C) par une étude réalisée par Hayashi et al. parue dans un article dans *Nature* sur l'utilisation des couches nanocomposites Co/a-C comme support pour le stockage magnétique.<sup>[Hayashi 1996]</sup> La similarité entre les microstructures observées des deux matériaux est probablement liée au fait que le nickel et le cobalt sont deux métaux qui se ressemblent beaucoup en termes de réactivité avec le carbone (métaux ferromagnétiques à très faible affinité avec le carbone).

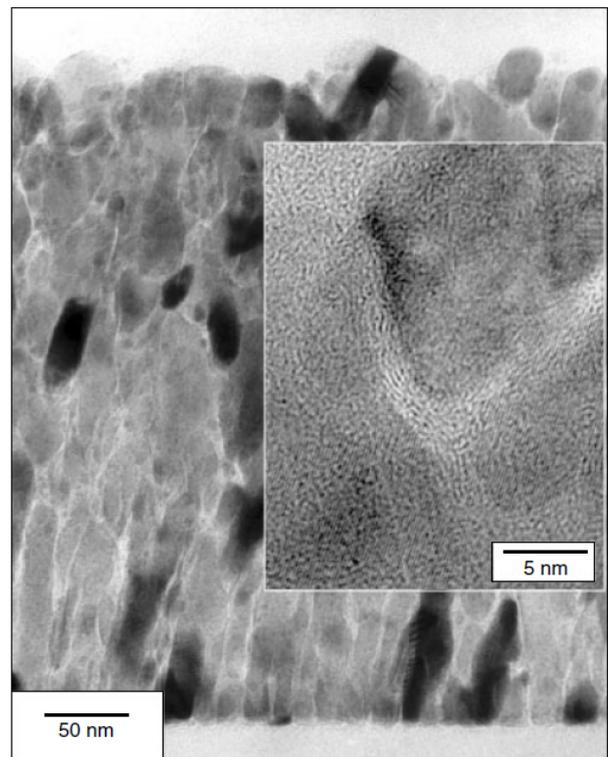
En 1998, Zeuner et al. montrent la possibilité d'utiliser la pulvérisation cathodique réactive d'une cible de nickel dans un mélange d'argon et d'hexane pour la synthèse des couches nanocomposites Ni/a-C.<sup>[Zeuner 1998]</sup> Cependant, les travaux de cette équipe se focalisent uniquement sur une étude plasma du procédé et aucun résultat concernant l'analyse des couches obtenues n'a été présenté.



**Figure 1.17** Images MET en plain champ montrant l'évolution microstructurale des couches nanocomposites Co/a-C en fonction du taux de carbone.<sup>[Delaunay 1997]</sup>

En 2001, Shi et al. continuent leurs travaux commencés en 1996 sur l'étude des couches Ni/a-C. Dans cette nouvelle étude, ils réalisent des analyses MET en plain champ pour comprendre l'évolution microstructurale des couches Ni/a-C en fonction du taux de carbone.<sup>[Shi 2001]</sup> Le résultat trouvé montre que lors de l'augmentation du taux de carbone dans les couches, la taille des nanoparticules de nickel diminue. Encore une fois, des résultats très similaires ont été observés 4 ans plutôt (depuis 1997) par Delaunay et al. sur les couches nanocomposites Co/a-C synthétisées par co-pulvérisation par faisceau d'ions d'une cible de cobalt et d'une cible de graphite (**Fig. 1.17**).<sup>[Delaunay 1997]</sup>

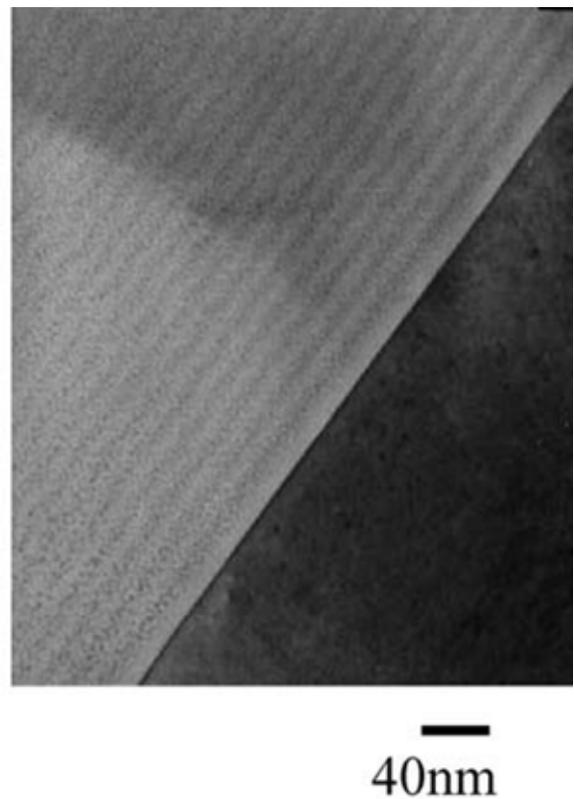
En 2004, Ujvari et al. montrent pour la première fois des analyses MET en coupe sur une couche Ni/a-C préparée par pulvérisation cathodique d'une cible formée de deux morceaux d'égale dimension de nickel et de graphite (**Fig. 1.18**).<sup>[Ujvari 2004]</sup> Dans cette étude, on observe que le nickel s'auto-organise sous forme de nanoparticules allongées suivant la direction perpendiculaire à la surface du substrat. Etant donné qu'aucune information concernant la composition chimique de la couche n'a été donnée par les auteurs, nous ne pouvons pas comparer ces résultats avec ceux obtenus par Shi et al.. Ce type de microstructures a aussi été mis en évidence en 2000 sur un autre système qui est le Fe/a-C.<sup>[Babonneau 2000]</sup> Des résultats très similaires sur les couches Co/a-C ont aussi été reportés en 2003.<sup>[Wang 2003]</sup> Wang et al. réalisent en 2004 une étude détaillée par MET sur les couches nanocomposites Co/a-C. Dans cette étude, il est montré que les nanoparticules métalliques ne prennent pas uniquement une forme sphérique allongée mais qu'il existe une variété de formes selon la composition chimique des couches : nanoparticules sphériques à fort taux de carbone, nanoparticules allongées à taux de carbone moyen et une forme en nanofils à faible taux de carbone.<sup>[Wang 2004]</sup>



**Figure 1.18** Image MET en coupe d'une couche nanocomposite Ni/a-C synthétisée par pulvérisation cathodique à 200 °C.<sup>[Ujvari 2004]</sup>

En 2005, des nombreuses équipes utilisant des techniques de dépôt différentes<sup>[Sedlackova 2005, Forensca 2005, benchikh 2005]</sup> ont reporté des microstructures très similaires à celles que nous avons décrites précédemment. Parmi ces équipes, celle de Sedlackova et al. s'est intéressée à l'effet de la température du substrat pendant le dépôt sur la microstructure des couches Ni/a-C. Ils démontrent à partir d'une courte étude, faite sur une seule condition de synthèse, que la taille des nanoparticules de nickel augmente lors de l'augmentation de la température de substrat. Malheureusement, aucune explication n'est donnée sur les phénomènes physiques qui aboutissent à ce changement microstructural.

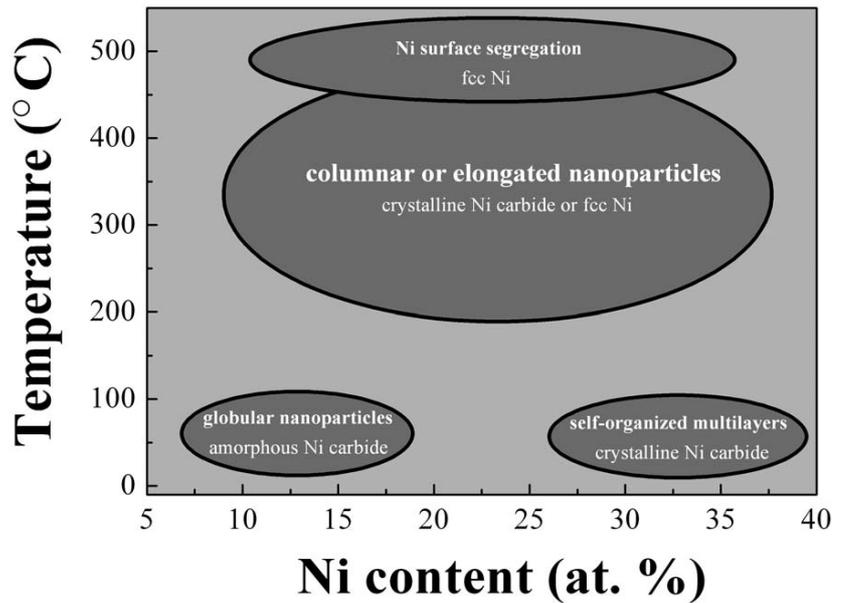
En 2006, un nouveau type de microstructure Ni/a-C a été mis en évidence pour la première fois par Wu et al. en utilisant la pulvérisation cathodique réactive d'une cible de nickel dans un mélange d'argon et de méthane.<sup>[Wu 2006]</sup> Des empilements alternés de couches nanométriques de nickel et de carbone sont observés (**Fig. 1.19**). En 2008, les auteurs comparent dans leur article la formation de ces nano-multicouches à base de nickel avec deux autres systèmes qui sont le platine et le cuivre,<sup>[Wu 2008]</sup> mais aucune information concernant les mécanismes de croissance de ce type de couches n'est fournie. L'origine de la formation de ces multicouches n'est donc pas élucidée.



**Figure 1.19** Image MET en coupe indiquant la formation des multicouches alternatives nickel et carbone nanométriques.<sup>[Wu 2006]</sup>

En 2007, Abrasonis et al. commencent une série d'étude sur les nanocomposites Ni/a-C.<sup>[Abrasonis 2007, Abrasonis (2009-1 et 2009-2)]</sup> Dans ces travaux, l'effet de la composition chimique des couches ainsi que l'effet de la température du substrat sur l'évolution microstructurale des couches Ni/a-C est étudiée de façon très détaillée. Les résultats obtenus se résument dans le diagramme présenté dans la **figure 1.20**. Le diagramme montre qu'à faible taux de nickel (fort taux de carbone) et à basse température les couches sont formées de nanoparticules de carbure de

nickel amorphe qui sont aléatoirement dispersées dans une matrice de carbone amorphe. Pour des taux de nickel entre 30 et 35 at.% des multicouches nanométriques auto-organisées de carbure de nickel et de carbone peuvent être obtenues. Cependant, pour une température de substrat situé entre 250 et 400 °C, des nanoparticules verticalement allongées de carbure de nickel ou de nickel cristallin enrobées par une matrice de carbone



**Figure 1.20** Diagramme de zone décrivant l'évolution microstructurale des couches Ni/a-C en fonction du taux de carbone ainsi qu'en fonction de la température du substrat. [Abrasonis 2009]

amorphe sont obtenues. Enfin, pour des températures plus élevées que 450 °C, les couches sont formées de deux couches séparées de carbone graphitique et de nickel cfc. Les auteurs expliquent la formation de multicouches par le phénomène de séparation de phase entre le nickel et le carbone (*spinodal decomposition*), tandis que l'observation de nanoparticules allongées à des températures élevées est expliquée par la diffusion du nickel en volume dans la couche pendant la synthèse.

Très récemment, les résultats concernant l'effet de la température ont été confirmés par cette même équipe en 2011 par une étude dans laquelle une comparaison de cet effet a été effectuée sur différents types de métaux : nickel, cuivre et vanadium. [Berndt 2011]

### 1.2.3.3. Propriétés des couches Ni/a-C

#### ▪ Propriétés mécaniques

Les études faites sur les propriétés mécaniques ont montré que ce type de couches possède une très faible dureté. [VijaiBharathy 2010, Kukielka 2006, Sedlackova 2007, Kovacs 2004] En général, la dureté varie entre 4 et 17 GPa. Cela est probablement dû à la séparation de phase entre le nickel et le carbone comme nous l'avons expliqué dans le diagramme de phase nickel-carbone empêchant la formation d'une phase dure de carbure de nickel.

### ▪ *Propriétés magnétiques*

Les supports d'enregistrement magnétique à haute densité, avec une densité de surface de l'ordre de 10 Gb/inch, nécessitent en priorité une haute coercitivité et un faible bruit d'enregistrement. En général, la haute coercitivité (autour de 2000 Oe) est essentielle afin d'augmenter la résolution linéaire d'enregistrement.<sup>[Delaunay 1997-bis]</sup> La réduction du bruit de l'enregistrement est habituellement obtenue par isolation des grains magnétiques du support d'enregistrement qui affaiblit ou élimine complètement le couplage d'échange entre les grains. Afin d'isoler les grains magnétiques, différentes solutions ont été proposées telles que la séparation physique des grains suivie par une ségrégation d'une phase non magnétique dans les joints de grains. De ce fait, les couches nanocomposites Ni/a-C peuvent donc être considérées comme un bon candidat pour les applications d'enregistrement magnétique car comme nous l'avons vu précédemment, la taille des nanoparticules, leur forme ainsi que leur répartition dans la matrice de carbone amorphe (supposée diélectrique) peuvent être contrôlées par les conditions de synthèse. De ce fait, plusieurs groupes se sont intéressés à l'étude des propriétés magnétiques des couches nanocomposites Ni/a-C.<sup>[Sedlackova 2005, Fonesca 2005]</sup> Cette motivation découle d'un article de Hayashi et al. en 1996 suggérant l'utilisation des couches nanocomposite Co/a-C comme supports d'enregistrement magnétique à haute densité.<sup>[Hayashi 1996]</sup> En fait, la matrice de carbone encapsulant les nano-grains de cobalt possède un double rôle : protéger les particules sensibles à l'air contre la dégradation et réduire le couplage magnétique entre les particules individuelles. Ce même groupe en 1997 reporte que l'incorporation du platine dans les nanoparticules de cobalt aboutit à une amélioration de la réponse magnétique des couches et permet d'atteindre des valeurs élevées (autour de 1500 Oe) du champ coercitif.<sup>[Delaunay 1997-bis]</sup>

### ▪ *Propriétés électriques*

Quelques études des propriétés électriques des couches Ni/a-C ont été reportées dans la littérature.<sup>[Dorfman 1998, Orlianges 2004, Sedlackova 2005, Schultes 2006, Koppert 2009]</sup> L'évolution de la résistivité électrique en fonction du taux de carbone est similaire à celle des couches TiC/a-C que nous avons présentée dans le paragraphe 1.2.2.3.<sup>[Dorfman 1998, Koppert 2009]</sup>

## 1.2.3.5. Perspectives : applications des couches Ni/a-C

Les applications qui ont été proposées reposent sur les propriétés électriques des couches.<sup>[Orlianges 2004, Schultes 2006, Koppert 2009]</sup> Koppert et al. ont démontré que lors de l'application

d'une pression mécanique sur les couches nanocomposites Ni/a-C, le comportement électrique de ces couches peut basculer d'isolant à conducteur.<sup>[Koppert 2009]</sup> A partir de cette observation, ils ont proposé l'utilisation des couches Ni/a-C pour des applications de jauge de pression qui fonctionne sur la modification de la résistivité électrique d'un matériau sous l'effet d'une contrainte mécanique extérieure. Les auteurs expliquent le phénomène observé par la théorie de percolation des particules. En effet, une couche nanocomposite Ni/a-C à fort taux de carbone est formée de nanoparticules conductrices dispersées dans une matrice de carbone amorphe isolant. La conductivité électrique d'une telle couche est très faible à cause de la présence de la matrice isolante qui sépare les nanoparticules les unes des autres. Cependant, lors de l'application d'une pression sur la couche, la matrice de carbone amorphe va s'écraser et les particules vont se rapprocher les unes des autres jusqu'à se toucher. Cela permet donc de créer des chemins pour le passage du courant électrique, ce qui fait que la conductivité électrique bascule à des valeurs très élevées. Récemment ce résultat vient d'être confirmé par une autre équipe développant des jauges de pression à base de couches nanocomposites Ni/a-C.<sup>[Petersen 2011]</sup>

### 1.3. Objectifs de la thèse

Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, pendant ces vingt dernières années, de nombreuses équipes de recherche dans le monde entier ont étudié les couches minces nanocomposites métal/carbone d'un point de vue fondamental et appliqué. Malgré ces nombreux travaux, il reste un certain nombre de points qui justifient la continuité des recherches sur ce sujet au niveau de la maîtrise des relations conditions de synthèse-microstructure-propriétés.

Nous avons vu que la structuration du matériau ainsi que ses propriétés dépendent des conditions de synthèse mais aussi du type de métal choisi. Les métaux très réactifs vis à vis du carbone tels que le titane montrent des microstructures et des propriétés différentes des métaux possédant une faible affinité avec le carbone comme le nickel. Ceci est l'une des raisons principales pour laquelle nous avons considéré le titane et le nickel pour l'étude dans cette thèse. En ce qui concerne le titane sa forte réactivité avec le carbone permet d'avoir des couches nanocomposites TiC/a-C dures compatibles avec des applications mécaniques. Dans le cas du nickel, nous pouvons utiliser ces propriétés électriques ainsi que catalytiques (le nickel est un très bon catalyseur pour la synthèse du carbone graphénique et des nanotubes de carbone) afin de trouver des nouvelles applications des couches Ni/a-C. Ce dernier point est particulièrement intéressant et sera développer dans le chapitre 4 de cette thèse.

Nous avons vu que plusieurs techniques ont été utilisées dans la littérature pour déposer des couches nanocomposites métal/carbone. L'un des objectifs de cette thèse est de montrer la possibilité de synthétiser des couches nanocomposites TiC/a-C et Ni/a-C par un nouveau procédé hybride combinant la pulvérisation cathodique et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PVD/PECVD). La principale originalité de ce procédé est l'apport d'un plasma additionnel indépendant du plasma utilisé pour la pulvérisation cathodique du métal. Ce type de procédé, à notre connaissance, n'a encore jamais été évalué pour le dépôt de couches nanocomposites métal/carbone. Cette technique et sa comparaison avec les autres techniques de synthèse déjà décrites dans la littérature sera présentée dans le chapitre 2.

Pour ce qui concerne les couches nanocomposites TiC/a-C, nous avons vu que la majorité des études dans la littérature est focalisée sur l'aspect applicatif de ce matériau. La majorité des études microstructurales réalisées sur ce type des couches est fondée sur l'analyse par DRX et parfois quelques analyses MET en plain champ sont fournies. Dans la littérature, l'absence d'étude poussée et systématique en microscopie électronique à transmission est liée probablement à la difficulté de préparation des échantillons en coupe pour l'observation au MET. A notre connaissance, aucune étude détaillée par MET en coupe transverse des couches TiC/a-C n'a été réalisée afin, d'une part, de pouvoir montrer l'évolution microstructurale à l'échelle nanométrique et puis, d'autre part, de la mettre en relation avec les résultats d'analyse microstructurale par DRX pour donner une plus forte cohérence à la description microstructurale de ces matériaux. Dans cette thèse, nous nous sommes attelés à ce travail. De ce fait, les objectifs de l'étude des couches TiC/a-C présentée dans cette thèse sont :

- 1- La synthèse des couches nanocomposites TiC/a-C par le procédé hybride PVD/PECVD.
- 2- L'étude de la composition chimique des couches.
- 3- L'étude microstructurale par MET en coupe des couches de TiC/a-C ainsi que par DRX afin de mettre en évidence l'évolution microstructurale de ce type de couches en fonction du taux de carbone.
- 4- L'étude des propriétés mécaniques des couches et mise en relation avec l'évolution microstructurale des couches.

Concernant les couches Ni/a-C, la majorité des équipes se sont intéressées aux études fondamentales plutôt qu'à des études débouchant sur des applications. Dans la majorité de cas, les propriétés magnétiques de ce matériau ont été étudiées en fonction de la température de

synthèse. Peu de travaux ont été publiés sur l'aspect mécanique de ces couches en relation avec une analyse microstructurale complète par MET. Ce défaut d'information est aussi valable dans le cas d'étude des propriétés électriques des couches en fonction du taux de carbone. De plus, aucune application fondée sur l'effet catalytique, telle que la synthèse des nanotubes de carbone ou de carbone graphénique, n'a été reportée dans la littérature. Nous avons donc choisi d'orienter la partie de cette thèse concernant l'étude des couches Ni/a-C vers les objectifs suivants :

- 1- La synthèse des couches nanocomposites Ni/a-C par le procédé hybride PVD/PECVD.
- 2- L'étude de la composition chimique des couches en fonction des conditions de synthèse.
- 3- L'analyse microstructurale par DRX et par MET (plain champ et en coupe transverse).
- 4- L'étude des propriétés mécaniques et électrique et la mise en relation avec l'évolution microstructurale.
- 5- Le développement d'une nouvelle application des couches Ni/a-C : utilisation des couches nanocomposites Ni/a-C pour la fabrication de carbone graphénique et de nanotubes de carbone.

Enfin, jusqu'à maintenant, peu d'informations ont été reportées dans la littérature, pour expliquer les mécanismes de croissance des couches nanocomposite métal/carbone. Nous tenterons de proposer des mécanismes de croissance des couches métal/carbone à partir des analyses microstructurales par MET et DRX, réalisées sur les deux types de couches TiC/a-C et Ni/a-C, tout en prenant en compte la réactivité du métal avec le carbone.

# Chapitre 2

---

## Procédé de synthèse et techniques d'analyse des nanocomposites métal/carbone

**L**E procédé de dépôt hybride employé dans cette étude, la pulvérisation cathodique magnétron combinée au dépôt en phase vapeur assisté par plasma, est un procédé de dépôt par plasma froid. Dans ce second chapitre, après une présentation des plasmas froids, nous nous intéressons à la pulvérisation magnétron et au procédé de dépôt en phase vapeur assisté par plasma. Ensuite, nous présentons le réacteur qui fut utilisé au cours des travaux pour élaborer les couches minces. Nous décrivons par la suite le protocole de synthèse suivi pour préparer nos échantillons. Dans cette partie sont présentées aussi les étapes de préparation de la cible et du substrat effectuées avant le dépôt. Enfin, les techniques de caractérisation des échantillons sont décrites.

## 2.1. Les plasmas froids

### 2.1.1. Définition d'un plasma

Le procédé de dépôt que nous avons employé dans cette étude est basé sur l'utilisation du plasma froid, généré par une décharge électrique à travers un gaz à basse pression, comme outil de dépôt. Dans ce paragraphe, ce type de plasma va être décrit brièvement.

La majeure partie de l'univers est constitué de plasma qui est souvent appelé le «quatrième état de la matière», les trois autres correspondant à l'état solide, liquide et gazeux. De manière simple, les plasmas sont des gaz partiellement ionisés composés d'électrons, de particules ionisées chargées positivement ou négativement, d'atomes neutres et de molécules. L'ensemble est électriquement neutre à l'échelle macroscopique.

### 2.1.2. Paramètres d'un plasma

#### 2.1.2.1. Degré d'ionisation

Le degré d'ionisation du gaz est le paramètre qui définit la densité des particules chargées dans le plasma. Le degré d'ionisation précise la fraction de particules ionisées présentes dans la phase gazeuse et peut être défini par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (2.1)$$

Où  $n_i$  et  $n_n$  représentent respectivement la densité des particules ionisées et celle des neutres. Pour les plasmas générés dans des décharges à basse pression, le degré d'ionisation varie typiquement entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$ . Cependant, si la décharge électrique est assistée et confinée par un champ magnétique supplémentaire, le degré d'ionisation peut atteindre des valeurs égales ou supérieures à  $10^{-2}$ , comme c'est le cas par exemple, dans un plasma ECR (*Résonance Cyclotronique Electronique*).

#### 2.1.2.2. Température électronique et ionique

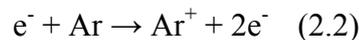
La température est l'un des paramètres physiques définissant l'état d'un gaz neutre à l'équilibre thermodynamique. Un plasma contient un mélange de particules avec différentes

charges électriques et différentes masses. Le plasma peut être considéré, thermiquement, comme constituée de deux sous-systèmes : le premier contenant des électrons seuls, et le deuxième contenant les espèces lourdes (e.g. atomes ou molécules neutres, des ions et des fragments moléculaires neutres). Une partie de l'énergie des électrons, qui alimente le plasma, sera échangée avec les espèces lourdes formant le deuxième système via des collisions élastiques ou inélastiques. Le système de particules lourdes perd de l'énergie, soit par des effets d'émissions de rayonnement ou par un transfert thermique avec les parois de l'enceinte contenant le plasma. Les ions et les électrons dans le plasma peuvent donc avoir des températures moyennes spécifiques : la température ionique,  $T_i$  et la température électronique,  $T_e$ . Dans les procédés que nous utilisons dans cette étude pour déposer les couches métal/carbone la température électronique est à une valeur de quelques eV alors que celle des espèces lourdes reste proche de la température ambiante c'est à dire à des valeurs de quelques centième d'eV, on parle alors de plasma froid hors équilibre thermodynamique.

### 2.1.3. Réaction entre particules dans les plasmas froids

Divers types de réactions entre les particules prennent place dans un plasma froid. Les deux réactions principales sont les collisions électroniques (e.g. collision entre électron et particules lourdes (ions ou neutres) et les collisions entre particules lourdes. Parmi ces deux types de collisions, les collisions électrons-neutres jouent un rôle primordial. En effet, lorsqu'elles sont inélastiques, ces collisions sont à l'origine des phénomènes suivants :

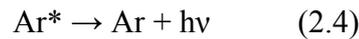
- **Ionisation par impact électronique : création d'électrons et d'ions** par les phénomènes d'ionisation. Il existe une énergie seuil appelée potentiel d'ionisation (PI) à partir de laquelle cette réaction peut prendre place. Dans un plasma d'argon par exemple cette réaction s'écrit :



Cette réaction joue un rôle très important pour la stabilisation du plasma parce qu'elle produit des particules ionisées. Les électrons ainsi créés permettent de compenser la perte d'électrons par diffusion aux parois. La densité électronique du plasma est le résultat d'un équilibre entre ces deux phénomènes.

- **La création de photons** par excitation puis désexcitation radiative d'une espèce donnée.

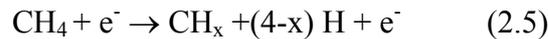
Dans le cas d'un plasma d'argon par exemple cette relaxation s'exprime par l'équation suivante :



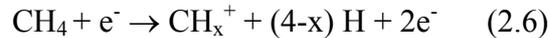
Dans ce type de réactions l'atome d'argon  $\text{Ar}^*$  se retrouve dans un état excité métastable. Cette particule  $\text{Ar}^*$  va donc se désexciter afin de repasser à son état fondamental d'énergie en émettant de l'énergie  $h\nu$  sous forme d'un photon. Grâce à l'analyse de ces photons par spectroscopie d'émission optique (OES) nous pouvons accéder à de nombreux renseignements sur les espèces présentes dans le plasma.

▪ **Dissociation par impact électronique ou création de radicaux** par les phénomènes de dissociation ou d'ionisation dissociative.

La collision entre un électron et une molécule peut aboutir à la fragmentation de cette dernière. Dans un plasma de méthane par exemple, la fragmentation peut avoir lieu selon l'équation suivante :



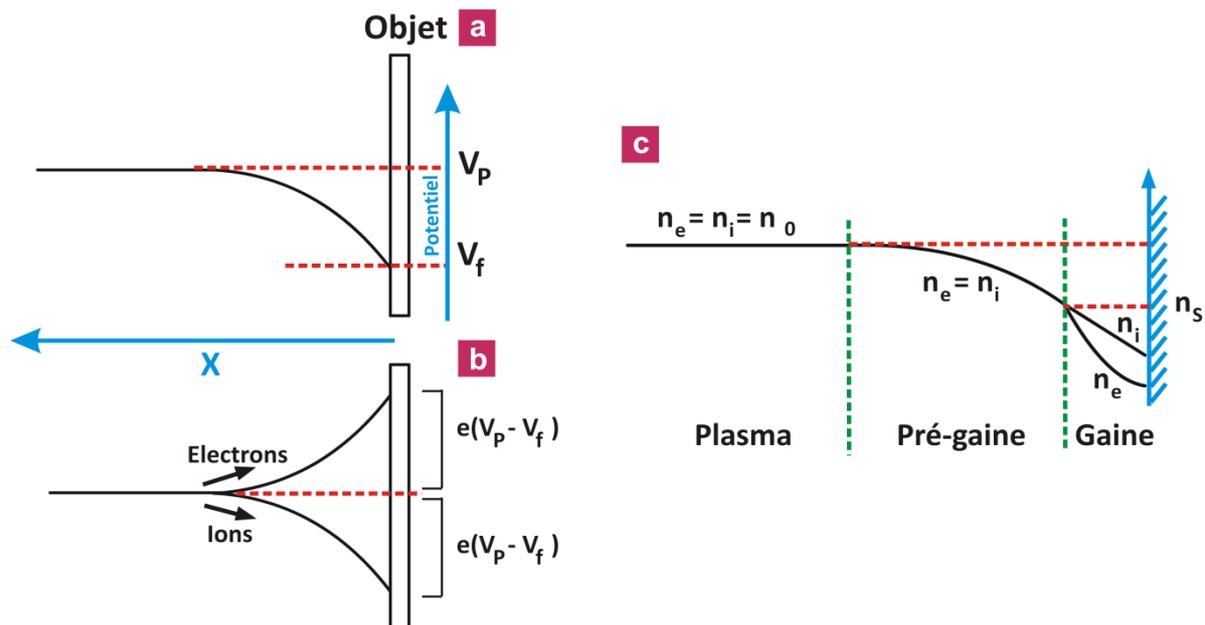
Ces radicaux vont ensuite contribuer directement, par diffusion aux parois, ou indirectement, en formant des précurseurs par collisions entre radicaux, à la croissance de la couche mince. Ce même type de réaction peut conduire à la formation de radicaux ionisés, on parle alors de réaction de dissociation ionisante. Dans le cas d'un plasma de méthane cette réaction s'écrit :



#### 2.1.4. Gaine du plasma et potentiels

Lorsqu'un objet isolé électriquement (e.g. substrat) est placé dans un plasma les charges qui arrivent en surface ne peuvent pas s'écouler et par conséquent il se trouve à un potentiel flottant  $V_f$  différent du potentiel du plasma (**Fig. 2.1(a)**). La zone de variation de potentiel entre le substrat et le plasma correspond à la gaine. Cette variation de potentiel s'explique par le fait que les électrons qui possèdent une mobilité plus élevée que les ions, arrivent les premiers à la surface avec un flux  $\phi_e$ . La surface de l'objet acquiert alors une densité surfacique de charges négatives qui par conséquent repousse les électrons et attire les ions. Cet objet reçoit donc un flux d'électrons  $\phi_e$  qui diminue jusqu'à compenser le flux ionique  $\phi_i$  qui augmente. Lorsqu'un équilibre est atteint ( $\phi_e = \phi_i$ ), on parle d'un état stationnaire, la surface de l'objet se trouve alors au

potentiel flottant  $V_f$  dont la valeur est supérieure au potentiel plasma  $V_p$ . La connaissance du potentiel plasma  $V_p$  et du potentiel flottant  $V_f$  est très importante car elle donne accès à l'énergie des ions qui arrivent sur la surface de l'échantillon pendant le dépôt. En effet, les ions ayant une énergie thermique faible, on peut considérer que leur énergie lorsqu'ils arrivent sur la surface est celle qu'ils ont acquis à la traversée de la gaine, c'est à dire  $e(V_p - V_f)$  (**Fig. 2.1(b)**). Cette notion d'énergie des ions sera détaillée dans les paragraphes 2.3.2 et 2.3.3.



**Figure 2.1** Evolution du potentiel électrique (a) et de la barrière de potentiel (b) entre le plasma et la surface d'un objet immergé dans le plasma; structure d'une gaine (c).

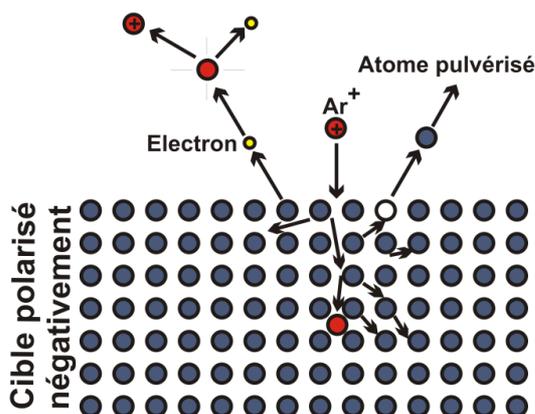
## 2.2. Procédés plasma froids pour dépôt des couches minces

Dans le cadre de cette thèse un procédé hybride, qui est un procédé de synthèse par plasma froid, a été utilisé pour la synthèse des couches nanocomposites métal/carbone. Ce procédé combine à la fois le dépôt de métal par pulvérisation cathodique magnétron qui fait partie de la catégorie des dépôts PVD (PVD, pour l'anglais physical vapor deposition) et le dépôt de carbone en phase vapeur assisté par plasma (PECVD, pour l'anglais plasma enhanced chemical vapor deposition). Pour cette raison, une brève description de ces deux procédés de synthèse (e.g. PVD et PECVD) est nécessaire afin de faciliter la compréhension de ce procédé hybride.

### 2.2.1. Pulvérisation cathodique magnétron

Le procédé de pulvérisation cathodique est connu depuis de nombreuses années et de nombreux matériaux ont été déposés avec succès en utilisant cette technique.<sup>[Behrisch 1981, Townsend 1976]</sup> Avec le développement des sources à effet magnétron, ce procédé a subi un développement rapide au cours des dernières décennies et est très utilisé pour le dépôt d'une large gamme de revêtements industriels : couches dures de protection, revêtements résistant à l'usure, revêtements utilisés comme lubrifiants, revêtements anticorrosion ainsi que les couches nanocomposites métal/carbone.<sup>[Rossnagel 1995, Zhender 2000, Stuber 2002, Lewin 2006]</sup>

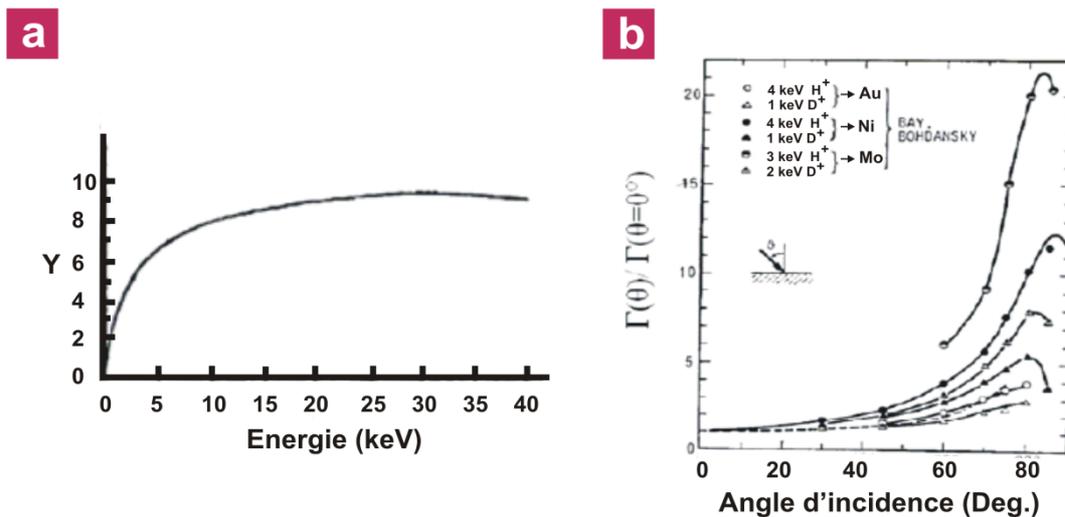
Dans le processus de pulvérisation cathodique (**Fig. 2.2**), une cible (ou cathode) est bombardée par des ions énergétiques d'un gaz inerte (en général de l'argon) créés dans une décharge plasma. Le processus de bombardement ionique provoque l'éjection des atomes de la cible, qui peuvent alors se condenser sur un substrat pour former une couche mince.<sup>[Rossnagel 1995]</sup> La nature de la couche dépend donc directement de la nature de la cible pulvérisée. Si on ajoute un gaz réactif dans la décharge, on parle alors de la pulvérisation cathodique réactive. Dans ce cas, le gaz introduit réagit avec les atomes pulvérisés et la nature de la couche mince déposée dépendra du gaz réactif introduit pendant la synthèse. Ainsi, on peut par exemple synthétiser des oxydes métalliques en effectuant la pulvérisation cathodique de cibles métalliques dans des plasmas d'argon et d'oxygène.



**Figure 2.2** Illustration schématique du principe de pulvérisation cathodique.

Des électrons secondaires sont également émis par la surface de la cible suite à l'effet du bombardement ionique. Ces électrons jouent un rôle important dans l'entretien de la décharge et la stabilisation du plasma. Le nombre moyen d'atomes éjectés de la cible par ion incident, est appelé rendement de pulvérisation. Ce rendement, noté  $Y$ , dépend des caractéristiques de l'ion

incident (numéro et masse atomique) et de la nature de la cible (numéro et masse atomique, structure du solide) ainsi que de l'énergie de liaison en surface des atomes de la cible. Le rendement de pulvérisation dépend également de l'énergie des ions incidents.<sup>[Chapman 1980]</sup> Il existe un seuil d'énergie pour les ions incidents, de quelques dizaines d'eV,<sup>[Payling 1997]</sup> au-delà duquel la pulvérisation est effective. Au delà de quelque keV, le rendement de pulvérisation devient quasiment constant, jusqu'à une certaine valeur d'énergie au-delà de laquelle il commence à diminuer (**Fig. 2.3(a)**). Enfin, le rendement de pulvérisation dépend de l'angle d'incidence du flux d'ions par rapport à la normale à la surface de la cible pulvérisée. Le rendement atteint un maximum pour un angle entre 60 et 80° pour différents métaux.<sup>[Wasa 1991]</sup> Comme illustré dans la **figure 2.3(b)**, la valeur du maximum dépend du matériau pulvérisé. Dans le chapitre 5, nous montrerons que l'on peut mettre à profit cet effet pour modifier la forme des nanofibres déposées. Nous reviendrons donc sur ce point plus en détail dans le paragraphe 5.6.6.



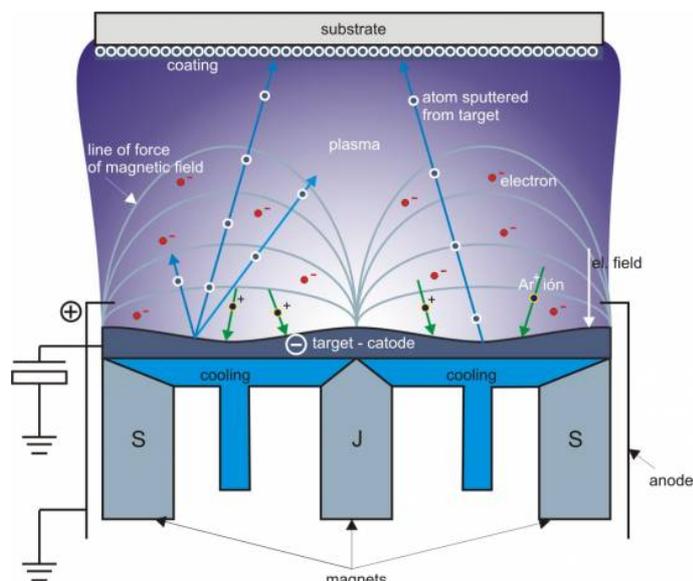
**Figure 2.3** Rendement de pulvérisation pour une cible de Cu bombardée par des ions argon pour des énergies de plusieurs keV (a);<sup>[Chapman 1980]</sup> rendement de pulvérisation normalisé par rapport au rendement à incidence rasante ( $\theta = 0^\circ$ ), en fonction de l'angle d'incidence des ions sur la surface(b)<sup>[Wasa 1991]</sup>

Le procédé de pulvérisation cathodique n'utilisant pas l'effet magnétron est limité par une faible vitesse de dépôt et une faible densité ionique. Dans la majorité des cas, ce type de procédé nécessite un chauffage de substrat pendant le dépôt à haute température afin d'avoir des matériaux de meilleure cristallinité. Ces limitations ont été franchies par le développement des sources de pulvérisation magnétron, et plus récemment, par l'emploi de systèmes magnétron déséquilibrés.

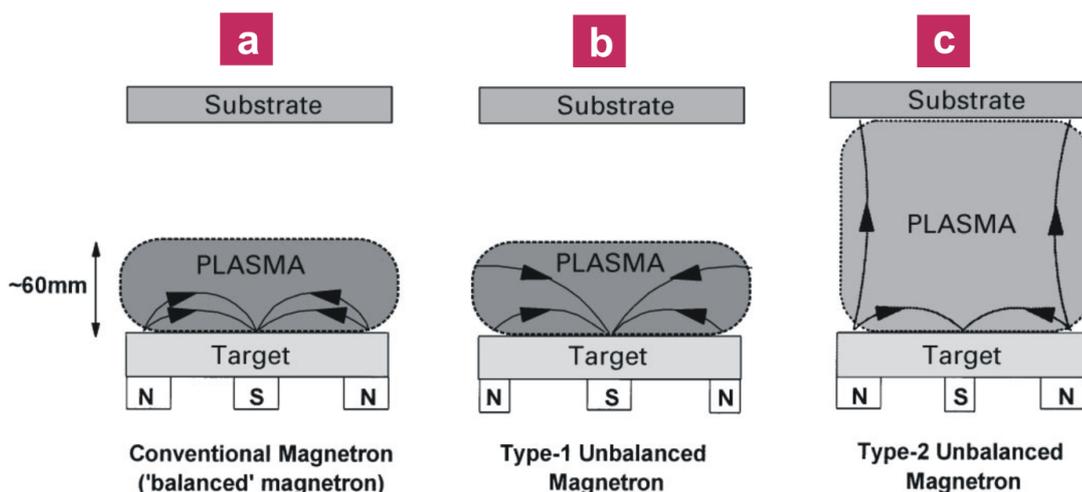
Le mot 'magnétron' correspond au fait qu'un champ magnétique, avec une configuration parallèle à la surface de la cible, est utilisé pendant le processus de pulvérisation (**Fig. 2.4**). Lors de couplage du champ électrique  $\vec{E}$  avec le champ magnétique  $\vec{B}$  les électrons présents dans le plasma subissent une force électromotrice (force de Lorentz) :

$$\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (2.7)$$

Où  $e$  et  $v$  sont respectivement la charge et la vitesse des électrons. Par conséquent les électrons deviennent piégés par les lignes de champs magnétiques, autour desquelles ils suivent une trajectoire hélicoïdale. Le piégeage des électrons augmente la trajectoire parcourue par les électrons et donc augmente la probabilité qu'un électron ionise un atome par collision. L'augmentation du degré d'ionisation réalisé grâce à l'utilisation du magnétron permet de maintenir la décharge à des pressions de travail plus faible que dans le cas des systèmes de pulvérisation cathodique sans source magnétron (typiquement 0,1 Pa). De plus cette configuration permet d'obtenir des plasmas denses dans la région proche de la surface de la cible. Ceci conduit à une augmentation du bombardement ionique de la cible, ce qui augmente le taux de pulvérisation, et par conséquent, la vitesse de dépôt du matériau. Généralement, on emploie des aimants permanents pour générer les champs magnétiques des sources magnétron. Dans les sources que nous utiliserons, les aimants utilisés sont à symétrie cylindriques (**Fig. 2.4**). On trouve un aimant central dont l'axe est aligné sur l'axe central de la cible qui est un disque. Le second jeu d'aimants est formé par un anneau entourant l'aimant central et dont le pôle est inversé par rapport à l'aimant central. Par conséquent les lignes de champ magnétique  $\vec{B}$  ne sont pas perpendiculaires au champ électrique  $\vec{E}$  dans toutes les zones de l'espace. Cela rend l'effet magnétron spatialement inhomogène qui varie suivant l'angle formé entre les vecteurs de champ électrique  $\vec{E}$  et de champ magnétique  $\vec{B}$ . Cela se traduit par une variation de la densité ionique d'une zone à une autre qui devient maximale lorsque les vecteurs du champ électrique  $\vec{E}$  et du champ magnétique  $\vec{B}$  sont perpendiculaire (le piégeage des électrons est maximal). Comme la vitesse d'érosion de la cible dépend de la densité ionique du plasma (vitesse d'érosion maximale lorsque la densité ionique est maximale), la variation de la densité ionique d'une zone à une autre aboutit donc à une érosion inhomogène de la cible.



**Figure 2.4** Représentation schématique du principe de pulvérisation magnétron. [Web 2]



**Figure 2.5** Représentation schématique du confinement du plasma observé dans le cas d'un magnétron conventionnelle (a) et asymétrique déséquilibré (b) [Kelly 2000]

Il existe trois configurations de magnétron qui peuvent être utilisées dans un tel procédé (Fig. 2.5).

- *Configuration 1 (Fig. 2.5(a)) :*

Dans la première configuration le magnétron est dit équilibré. Dans une telle configuration le champ magnétique est fermé et toutes les lignes de champ qui émanent d'un pôle convergent vers un autre pôle. Dans ce cas le plasma est fortement confiné dans la région proche de la

surface de la cible. En conséquence, le courant d'ions établi sur le substrat est très faible et est généralement insuffisant pour modifier la structure des couches synthétisées. Dans cette étude une source magnétron équilibré à fort champ magnétique a dû être utilisée pour le dépôt des couches de nickel. En effet dans le cas de l'emploi de cibles ferromagnétiques telles que le nickel, les lignes de champ sont court-circuitées par le matériau cible à forte perméabilité magnétique et l'effet magnétron ne peut plus se produire si l'on utilise une source magnétron standard. Dans ce cas, il faut utiliser une source magnétron spécifique qui contient des aimants développant un fort champ pour avoir un effet magnétron effectif au voisinage de la surface de la cible.

- *Configuration 2 (Fig. 2.5(b)) :*

Dans cette configuration le pôle intérieur est renforcé par rapport au pôle extérieur, et le magnétron est dit déséquilibré de type 1. Dans ce cas, les lignes de champs sont dirigées vers les parois de la chambre de dépôt. Cela permet aux électrons de s'échapper vers les parois en suivant les lignes de champ et par conséquent la densité du plasma dans la région du substrat devient faible.

- *Configuration 3 (Fig. 2.5(c)) :*

Dans la troisième configuration, le magnétron est dit déséquilibré de type 2. Dans ce cas l'anneau d'aimants extérieurs est renforcé par rapport au pôle central. Les lignes de champ magnétiques ne sont pas toutes fermées entre le pôle central et les pôles extérieurs mais certaines sont dirigées vers le porte-substrat permettant à des électrons de fuir vers le porte-substrat et d'ioniser les espèces dans l'espace cible-substrat. Le plasma n'est alors plus confiné à la cathode mais s'étend vers le substrat. Par conséquent le courant ionique recueilli sur le substrat augmente indiquant une augmentation du bombardement ionique de celui-ci. Cette configuration a été utilisée pour le dépôt des couches de titane.

## 2.2.2. Dépôt par voie chimique assisté par plasma PECVD

Le dépôt chimique en phase vapeur est un procédé utilisé pour produire des matériaux avec une grande pureté et un degré de cristallinité élevé. Ce procédé est souvent utilisé dans le domaine des matériaux semi-conducteurs pour produire des matériaux sous forme de poudre, couches minces ou de nanostructures monocristallines.<sup>[Li 2010]</sup> Dans un tel procédé, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Fréquemment, des sous-produits de réactions,

eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction qui est chauffée pour activer les réactions chimiques. Les conditions expérimentales choisies peuvent avoir une importance primordiale sur la nature et la qualité du matériau synthétisé. Les paramètres tels que la température, la pression, la durée de séjour des espèces gazeuses dans la zone réactionnelle, la qualité du substrat et la géométrie de l'enceinte réactionnelle peuvent influencer sur la pureté et la cristallisation du matériau synthétisé. Parmi ces différents paramètres, c'est la température qui est considérée comme le paramètre le plus important pour la synthèse des matériaux. A basses températures, ce procédé conduit à la production de matériaux avec une mauvaise cristallinité car les atomes venant se déposer sur la surface du substrat ne possèdent pas l'énergie suffisante pour diffuser et s'organiser. Dans ces conditions, on aboutit généralement à la formation d'un matériau amorphe tandis que dans des conditions de températures de synthèse élevées ce sont des matériaux avec une meilleure cristallinité qui sont obtenus.

La dissociation du gaz précurseur dans un tel procédé peut être assistée par un plasma. On parle dans ce cas de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) (ou *plasma enhanced chemical vapor deposition*). Les plasmas peuvent être par exemple générés en appliquant dans le gaz une puissance électrique radiofréquence. Les conditions de dépôt PECVD permettent une dissociation du gaz précurseur à des températures de synthèse plus basses que celles utilisées dans les procédés CVD.

Ce procédé PECVD a été utilisé dans notre étude afin de déposer du carbone amorphe hydrogéné à partir du méthane utilisé comme gaz précurseur. Plus de détails seront donnés dans le prochain paragraphe.

### **2.2.3. Les procédés hybrides PVD/PECVD**

Le principe de ces procédés hybrides est d'utiliser simultanément des procédés PVD et PECVD afin de synthétiser des matériaux composites formés de deux ou de plusieurs phases. On peut distinguer deux classes de procédés hybrides :

- les procédés PVD et PECVD dépendants
  - les procédés PVD et PECVD indépendants
- 
- *Procédés PVD et PECVD dépendants :*

Lorsque l'un de ces procédés (PVD ou PECVD) est affecté par les conditions de synthèse de l'autre, les deux procédés sont dits dépendants. Par exemple, dans le cas de la pulvérisation magnétron, qui fait partie des catégories des dépôts PVD, le plasma généré par la

source magnétron pour pulvériser la cible peut être également utilisé pour générer des conditions pour le dépôt par PECVD. Considérons le cas des couches nanocomposites métal/carbone. Pendant la pulvérisation de la cible métallique dans le plasma d'argon, un gaz précurseur comme le méthane<sup>[Wu 2006]</sup> ou l'acétylène<sup>[Zhender 2000, Gulbinski 2005]</sup> peut être injecté dans le plasma afin d'y être dissocié. Le carbone hydrogéné peut donc être déposé par PECVD à partir des radicaux  $CH_x$  créés dans le plasma qui réagissent chimiquement avec la surface du substrat. Le dépôt simultané du métal par PVD et du carbone hydrogéné par PECVD aboutit à la formation d'une couche composite contenant du métal et du carbone. Selon le rapport des flux de méthane et d'argon, l'un des deux procédés (PVD ou PECVD) devient dominant. C'est donc en contrôlant le rapport de flux des gaz que ce procédé hybride nous permet de contrôler la composition chimique des couches synthétisées. Dans ce procédé le plasma magnétron sert à la fois à la pulvérisation de la cible et à la dissociation du précurseur. Dans ce cas, les paramètres du dépôt PVD et PECVD dépendent les uns des autres ce qui présente un inconvénient pour pouvoir contrôler et faire varier les conditions de dépôt PVD et PECVD de manière indépendante. De plus, les réactions entre les espèces de la surface de la cible métallique avec des espèces issues du gaz précurseur va influencer et perturber les conditions de décharge magnétron ce qui peut affecter la stabilité du procédé ainsi que les propriétés des couches déposées.<sup>[Tessier 2009]</sup>

- *Procédés PVD et PECVD indépendants :*

Dans ce cas, les conditions de dépôts par PVD sont indépendantes de celles par PECVD. Dans un tel procédé un plasma indépendant du plasma généré à la cathode magnétron est employé afin de dissocier le gaz précurseur et de générer des conditions de dépôt par PECVD loin de la cible. Cela permet de contrôler finement et de manière indépendante les paramètres de chacun des procédés. Ce type de procédés hybrides ont en général une décharge magnétron plus stable que le type précédent.<sup>[Tessier 2009]</sup> Un procédé hybride reposant sur ce principe a été utilisé au cours de cette étude.

## **2.3. Présentation et principe de fonctionnement du dispositif expérimental**

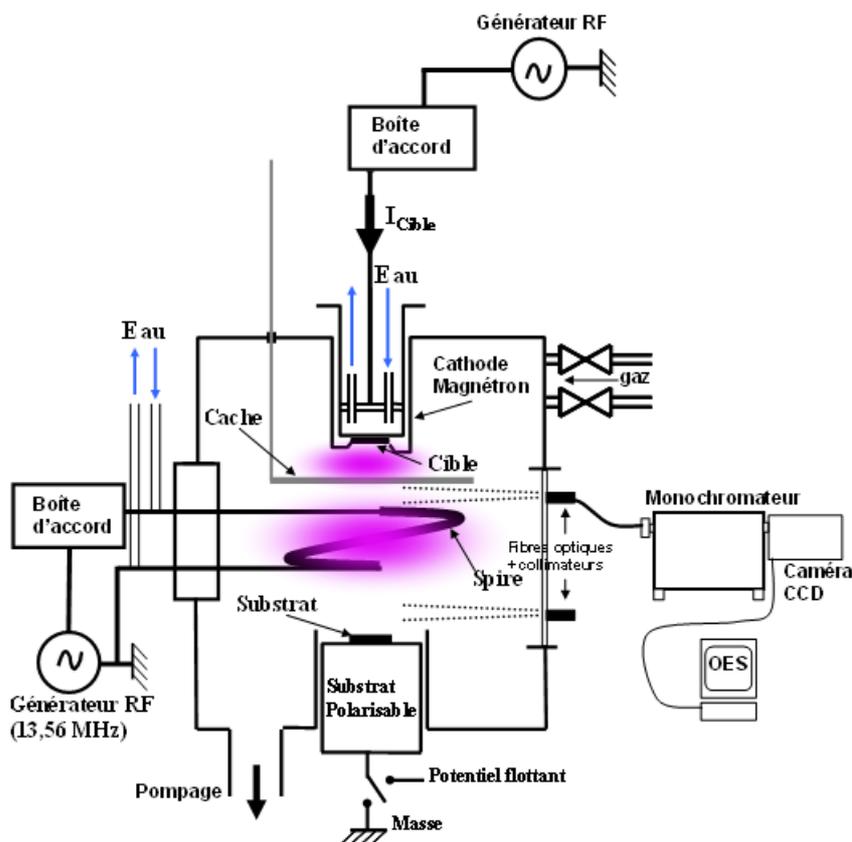
### **2.3.1. Description du dispositif expérimental**

Comme nous l'avons précisé précédemment dans le paragraphe 2.2, les nanocomposites métal/carbone étudiés dans ce travail ont été préparés par un procédé hybride qui combine à la

fois un procédé de pulvérisation magnétron d'une cible métallique (PVD) et un procédé PECVD en utilisant le méthane comme gaz précurseur. Dans un tel procédé, deux plasmas sont générés indépendamment l'un de l'autre. Le premier est généré à l'aide d'un magnétron tandis que le deuxième est généré avec une spire placée entre la cible et le substrat alimentée par une source radiofréquence RF (**Fig. 2.6**). Le choix de ce procédé a reposé sur une étude antérieure faite par l'équipe, qui a pu démontrer que ce procédé hybride permet d'étendre la gamme des conditions de dépôt et également conduit à une stabilisation de la décharge magnétron réactive, ce qui est considéré comme un avantage par rapport au procédé hybride PVD/PECVD fondé sur l'utilisation d'un seul plasma généré par le magnétron.<sup>[Tessier 2009]</sup>

Le réacteur utilisé dans cette étude (**Fig. 2.6**) est principalement constitué :

- D'une enceinte à vide de forme cylindrique qui comporte deux hublots de 100 mm de diamètre. Ces derniers permettent le diagnostic optique du plasma à l'aide d'un système OES ainsi qu'une visualisation du plasma. Cette enceinte est équipée aussi d'une porte pour l'introduction et le retrait des échantillons.
- D'un porte-substrat métallique, horizontal et polarisable de forme cylindrique de 104 mm de diamètre.
- D'une cathode magnétron refroidie par une circulation d'eau et alimentée par un générateur RF opérant à 13,56 Mhz à travers une boîte d'accord. Cette source magnétron est placée en haut de l'enceinte à 80 mm du porte-substrat.
- D'une spire métallique à un tour alimentée par un générateur RF opérant à 13,56 MHz à travers une boîte d'accord. Cette spire, refroidie par circulation d'eau, a une section de 6 mm et un diamètre de 80 mm et est placée à mi-distance entre la cible et le porte-substrat. Le rôle de cette spire est de générer un plasma additionnel grâce auquel on peut dissocier le méthane indépendamment du plasma généré par la source magnétron. Ce dispositif permet aussi d'ioniser les espèces pulvérisées et de modifier les conditions de bombardement ionique du substrat (on reviendra sur ce point en détail dans le paragraphe 2.3.2 et 2.3.3).
- D'un système de pompage constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire.
- D'un cache rotatif placé entre la spire et la cible permettant de nettoyer indépendamment la cible et le substrat avant chaque dépôt.



**Figure 2.6** Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des composites métal/carbone.

Deux cathodes magnétron cylindriques ont été utilisées dans cette étude. La première utilisée dans le cas de la cible de titane (e.g. couche TiC/a-C) est une cathode magnétron déséquilibrée de type 2. La deuxième de type équilibré et possédant un champ magnétique fort, a été utilisée dans le cas de la cible de nickel (e.g. couche Ni/a-C) afin d'avoir un plasma magnétron effectif malgré l'aspect ferromagnétique du nickel. Pour les couches TiC/a-C, un disque de titane de 50 mm de diamètre et de 6 mm en épaisseur a été utilisé comme cible; tandis que dans le cas des couches Ni/a-C la cible possède un diamètre de 50 mm et une épaisseur de 3 mm. Dans une atmosphère d'argon pur, le réacteur opère en mode PVD et un dépôt de métal pur est obtenu par pulvérisation magnétron. L'ajout d'un flux de méthane conduit au dépôt d'espèces hydrocarbures par PECVD. Le rôle du plasma additionnel créé par la spire est de dissocier le méthane injecté dans l'enceinte et d'ainsi générer les conditions pour le dépôt de carbone par PECVD. Le dépôt simultané du métal par PVD et du carbone par PECVD aboutit à la formation d'une couche nanocomposite métal/carbone. En ajustant le flux de méthane par rapport à celui d'argon, nous pouvons contrôler les taux de carbone et de métal dans les couches.

### 2.3.2. Potentiel plasma et potentiel flottant

Comme nous l'avons vu précédemment, la spire rajoutée dans notre système nous permet de générer un plasma additionnel indépendant de celui généré par le magnétron. Le type de connexion de la spire au générateur radiofréquence aboutit à une augmentation de la valeur du potentiel plasma  $V_p$  par rapport à la masse électrique du réacteur quand la puissance appliquée dans la spire augmente.<sup>[Angleraud 2004, Tranchant 2007, Ghamouss 2009]</sup> A partir de la mesure du potentiel flottant  $V_f$  pendant le dépôt, on peut avoir une idée de l'évolution de la valeur du potentiel plasma par la relation :

$$V_p - V_f = \frac{1}{2} \frac{kT_e}{q} \ln\left(\frac{e}{2\pi} \frac{m_{ion}}{m_e}\right) \quad (2.8)$$

Avec  $m_{ion}$  ( $m_e$ )      masse des ions (électrons)  
 $q$                       charge électrique élémentaire ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C)  
 $k$                       constante de Boltzman ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>)

Pour une valeur typique de  $kT_e$  égal à 5 eV et pour des ions Ar<sup>+</sup>, la différence de potentiel ( $V_p - V_f$ ) est évaluée à environ 26 V. Si l'on suppose que cette valeur varie peu en fonction de la puissance appliquée à la spire, le suivi du potentiel flottant est donc représentatif de l'évolution du potentiel plasma. Dans nos conditions de synthèse, pour une puissance appliquée sur la spire de 150 W, on mesure des valeurs de potentiel flottant autour de 200 V. Le potentiel plasma a donc une valeur élevée par rapport à la masse électrique du système.

### 2.3.3. Contrôle du bombardement ionique

Si nous supposons la présence d'une gaine non collisionnelle entre le plasma et le porte-substrat, l'énergie des ions  $E_{ion}$  est égale à la différence entre le potentiel plasma  $V_p$  et le potentiel du substrat  $V_S$  :

$$E_{ion} = q(V_p - V_S) \quad (2.9)$$

Grâce au potentiel plasma élevé généré par la spire, il est facile de contrôler le bombardement ionique du substrat en agissant sur la manière dont il est connecté à la masse électrique du système.

Si le porte-substrat est flottant (position "flottant" de l'interrupteur sur la figure 2.6), alors son potentiel correspond au potentiel flottant et l'énergie des ions venant bombarder le substrat est égale à :

$$E_{ion} = q(V_p - V_f) \quad (2.10)$$

Ainsi, pour un dépôt à potentiel flottant les ions d'Ar<sup>+</sup> frappent la surface de l'échantillon pendant le dépôt avec une énergie de quelques dizaines d'eV.

Lorsque le substrat est relié à la masse (interrupteur en position "masse" sur la **figure 2.6**) le potentiel  $V_S$  devient nulle et l'équation (2.10) devient :

$$E_{ion} = qV_p \quad (2.11)$$

On peut donc alors atteindre des énergies de l'ordre de 200 eV. Dans ces conditions, les courants ioniques recueillis sur le porte-substrat sont de l'ordre de 100 mA.

On peut aussi ajuster finement le potentiel  $V_S$  en intercalant une résistance variable entre le porte-substrat et la masse. On a alors une auto-polarisation du substrat. Pour une puissance constante appliquée sur la spire, on peut faire varier le potentiel du substrat donc l'énergie des ions en agissant simplement sur la valeur de la résistance variable. Cette auto-polarisation sera utilisée pour contrôler les ions énergétiques pendant une étape de nettoyage de la surface de substrat avant chaque dépôt comme on le décrira dans le paragraphe 2.4.2.

### 2.3.4. Conditions de synthèse

Dans ce paragraphe nous allons définir les différents paramètres que nous avons fait varier, afin de modifier les conditions de synthèse. Comme nous l'avons vu précédemment dans le § 2.3.1, dans notre procédé plusieurs paramètres peuvent être modifiés afin de déposer des couches Me/a-C avec différentes conditions de synthèse. Les principaux paramètres sont :

1. Pression de dépôt : 0,67 Pa.
2. **Fraction de méthane injecté dans le réacteur** : entre 0% et 80%.

La valeur de la fraction de méthane %CH<sub>4</sub> peut être calculée à partir des flux de gaz de méthane  $\phi_{CH_4}$  et d'argon  $\phi_{Ar}$  injectés dans l'enceinte et peut être exprimé par la relation suivante :

$$\%CH_4 = \frac{\phi_{CH_4}}{\phi_{CH_4} + \phi_{Ar}} \times 100 \quad (2.12)$$

3. Puissance électrique RF appliquée sur la cible  $P_{Cible}$  : 150 W.
4. Puissance électrique RF appliqué à la spire  $P_{Spire}$  : 150W.
5. **Auto-polarisation de substrat** : le substrat est au potentiel flottant pour la condition standard choisie dans cette étude. Nous l'avons relié à la masse dans quelque conditions

spécifiques afin d'étudier l'effet du bombardement ionique sur la croissance des nanofibres.

6. Aucun chauffage n'a été appliqué au substrat pendant le dépôt. Cependant, dans certaines conditions, la température de substrat peut augmenter pour atteindre une valeur maximale de 150 °C à cause du chauffage généré par l'interaction du plasma avec la surface.<sup>[Duquenne 2008]</sup>

Les paramètres indiqués en **gras** ont été modifiés, les autres paramètres étant restés fixes. La fraction de méthane injecté dans le réacteur, et l'auto-polarisation appliquée au substrat sont les paramètres variables. Dans la condition standard, les échantillons ont été placés au potentiel flottant, la fraction de méthane injectée dans le réacteur pendant la synthèse a été ajustée entre 0% et 80%. Nous avons choisi de faire varier la fraction de méthane car la variation de ce paramètre aboutit à la modification du taux de carbone obtenu dans les couches synthétisés et donc à une évolution de la microstructure des couches. Cependant afin d'étudier l'effet du bombardement ionique sur les mécanismes de croissance et sur la microstructure des nanofibres, quelques dépôt ont été réalisés en connectant le substrat à la masse afin d'augmenter l'énergie des ions bombardant les fibres pendant la synthèse. Les résultats concernant l'étude de bombardement ionique seront présentés en détail dans le chapitre 5, paragraphe 5.6.6.

## 2.4. Protocole de synthèse des nanocomposites métal/carbone

Les couches minces préparées dans cette étude ont été déposées suivant un protocole qui a été développé au cours de ces travaux de thèse. Ce protocole de synthèse a été mis en place pour les couches TiC/a-C puis a été appliqué pour les couches Ni/a-C. Ce protocole permet de préparer des échantillons de façon reproductible possédant une bonne adhérence avec le substrat. Deux types de substrats ont été utilisés pour l'étude des couches composite métal/carbone :

- 1- Des substrats en silicium (100) pour l'analyse de la composition chimique (e.g. XPS et EDX), l'étude de la morphologie par MEB et pour l'analyse structurale des couches (DRX, MET, Raman).
- 2- Des lames de verre pour les mesures de résistivité et l'étude des propriétés électriques des couches.

Tous les dépôts ont été faits de façon similaire en suivant la procédure suivante :

- 1- Les substrats sont chargés sur le porte substrat dans le réacteur.
- 2- La porte de l'enceinte est fermée par la suite, et le système de pompage est utilisé afin d'atteindre une pression résiduelle d'environ  $3 \times 10^{-4}$  Pa.
- 3- Le cache placé entre la cible et la spire est en position fermé (il cache la cible vis-à-vis du substrat).
- 4- L'argon est injecté dans l'enceinte. Ensuite, la pression est fixée à 0,67 Pa.
- 5- Le générateur connecté à la spire est alimenté pour générer un plasma en appliquant une puissance de 150 W.
- 6- La source magnétron est ensuite mise en marche en appliquant une puissance électrique de 150 W, tout en gardant le cache entre la cible et les substrats fermé, afin d'effectuer une étape de nettoyage de la cible par pré-pulvérisation pendant 20 min. Ce temps de préparation s'est révélé indispensable pour obtenir des couches exemptes de contamination en oxygène dans le volume.
- 7- En parallèle à l'étape (6) le substrat est connecté à la masse afin de nettoyer celui-ci pendant 20 min par un bombardement ionique en utilisant le plasma généré par la spire. (A cause de la nature isolante des substrats en verre, cette étape n'est pas appliquée pour les couches déposées sur ce type de substrat).
- 8- Puis le cache est ouvert après l'étape de nettoyage de la cible et du substrat, et le dépôt d'une fine couche métallique commence.
- 9- 3 s après l'ouverture du cache, le substrat est remis au potentiel flottant.
- 10- Les flux de gaz Ar et CH<sub>4</sub> sont réglés selon la fraction de méthane choisie.
  - Le flux d'argon est réglé tout d'abord à la valeur désirée.
  - Le flux de méthane est injecté par la suite graduellement pendant une période de 30 s.

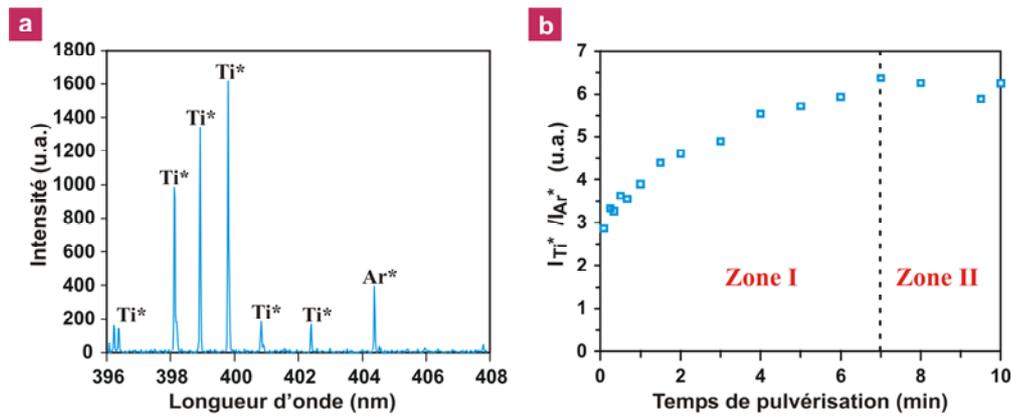
La couche métallique et la couche à gradient de composition créées pendant les étapes (8, 9 et 10) entre le substrat et la couche composite vont permettre d'assurer une meilleure adhérence de la couche sur le substrat afin d'éviter la délamination des couches lors de leur remise à l'air après synthèse.

### **2.4.1. Préparation de la cible métallique**

Après avoir donné les différentes étapes suivies dans notre protocole de synthèse des couches, nous décrivons dans ce paragraphe l'étape de nettoyage de la cible métallique afin de pouvoir synthétiser des couches métal/carbone non contaminées par l'oxygène et possédant une

bonne adhérence sur le substrat. L'optimisation de cette étape a été faite sur une cible de titane et a été adoptée pour la cible de nickel.

Après chaque dépôt, et puisque notre réacteur n'est pas équipé d'un sas de transfert, une étape de remise à l'air de l'enceinte est toujours nécessaire afin de pouvoir retirer les échantillons. Pour cette raison, le nettoyage de la cible métallique, fortement réactive avec l'oxygène, est nécessaire après chaque remise à l'air afin d'éliminer la couche de contamination d'oxyde et de contaminants carbonés adsorbés en surface de la cible. Pour cette raison elle est nettoyée en utilisant un plasma d'argon pur généré par le mode magnétron seul. La puissance électrique du magnétron est fixée à 150 W pendant cette étape, la pression est fixée à 0,67 Pa (pression de travail), et le cache entre la cible et le substrat est gardé en position fermé afin d'éviter le dépôt des espèces pulvérisés sur le substrat. Afin de suivre l'évolution de l'état de surface de la cible de titane pendant le nettoyage, une analyse par OES a été réalisée. Le dispositif utilisé pour l'analyse OES est représenté sur la figure 2.6. Une fibre optique placée au niveau d'un hublot collecte la lumière émise par le plasma dans l'espace cible-substrat. Sur la **figure 2.7(a)** est présenté un spectre typique, dans la gamme spectrale 396 nm- 408 nm, obtenu pendant le nettoyage de la cible de titane après une remise à l'air de l'enceinte. Différentes raies d'émission, attribuées aux états excités des atomes d'argon  $Ar^*$  et de titane  $Ti^*$ , sont observées sur le spectre. On tient à préciser que les raies qui correspondent à l'oxygène de contamination présent dans l'enceinte non pas été détectées par OES. En effet la quantité d'oxygène est très faible et est sous la limite de détection de notre appareil d'analyse. L'étude a été focalisée sur l'émission des espèces  $Ti^*$  et  $Ar^*$  qui correspondent respectivement aux longueurs d'ondes suivantes 399,9 nm et 404,5 nm. L'évolution du rapport des intensités de ces deux raies nous permet d'avoir accès à l'évolution de l'état de surface de la cible de titane pulvérisé. La courbe présentée dans la **figure 2.7(b)** décrit l'évolution du rapport d'intensité de ces deux pic  $I_{Ti^*}/I_{Ar^*}$  en fonction du temps de nettoyage de la cible. Cette courbe possède deux régimes différents. Le premier, situé entre 0 et 7 min, est un régime de croissance qui représente l'augmentation des espèces  $Ti^*$  présentes dans le plasma par rapport à l' $Ar^*$  avec l'augmentation du temps de pulvérisation. Cette augmentation de l'intensité du pic  $Ti^*$ , signifie la diminution de l'épaisseur de la couche de contamination présente en surface de la cible. Après 7 min de nettoyage ce rapport d'intensité atteint un régime constant ce qui montre que l'état de surface de la cible de titane se stabilise après quelques minutes de nettoyage. De ce fait nous avons choisi pour tous les dépôts un temps de nettoyage de 20 min afin d'assurer la décontamination complète de la cible quelles que soient les conditions de durée de remise à l'air de l'enceinte et quel que soit l'état de contamination de la cible par les conditions du dépôt précédent.



**Figure 2.7** Spectre d'émission optique obtenu pendant le nettoyage de la cible de titane en argon pur après une remise à l'air (a) et évolution du rapport d'intensité des pics  $I_{Ti^*}/I_{Ar^*}$  en fonction du temps de nettoyage (b).

Des dosages de l'oxygène par analyse EDX (technique décrite plus loin dans le paragraphe 2.5.3.1) ont mis en évidence la présence d'oxygène dans les couches pour des temps de préparation courts (5 min) et la disparition de cette contamination en volume pour un temps de préparation de 20 min.

## 2.4.2. Préparation du substrat

Comme dans le cas de la cible, le substrat utilisé pour le dépôt nécessite une étape de préparation à l'aide d'un plasma d'argon avant chaque dépôt afin d'améliorer l'adhérence de couche avec le substrat de silicium. Cette étape de préparation est constituée de deux parties **figure 2.8(a)** :

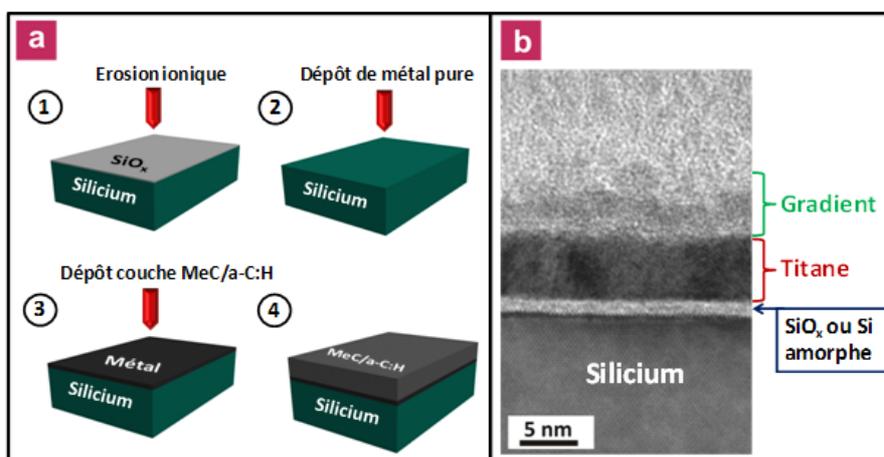
- le nettoyage de la surface du substrat par bombardement ionique à partir des ions du plasma en agissant sur la polarisation du porte-substrat.
- Le dépôt d'une couche de transition à l'interface pour accroître l'adhérence du film. Plusieurs possibilités s'offraient à nous : la réalisation d'une couche d'interface réactive SiC ou le dépôt d'une couche métallique Ni ou Ti. Nous avons retenu cette dernière solution, facile à mettre en œuvre et aussi applicable sur tout type de substrat dont les substrats en verre.

La première étape (nettoyage de la surface) a été faite en parallèle de l'étape de nettoyage de la cible décrite précédemment tout en gardant le cache entre la cible et la spire en position fermée. Elle consiste en un nettoyage du substrat de silicium par érosion ionique pendant 20 min qui aboutit à la gravure de la couche de l'oxyde natif de silicium présente en surface. Pendant cette étape, le substrat a été connecté à la masse et un plasma d'argon pur a été généré par la

spire à une puissance de 150 W. Le potentiel flottant mesuré dans une telle condition est autour de 200 V. L'énergie des ions d'argon est donc d'environ 200 eV.

Dans la deuxième étape (dépôt de la couche métallique d'accrochage), après avoir nettoyé le substrat et la cible de titane, le cache est ouvert afin de commencer le dépôt par une couche de métal pur qui sert comme couche d'accroche entre le substrat de silicium et la couche composite métal/carbone. Ensuite, les flux de gaz (e.g. méthane et argon) sont réglés aux valeurs souhaitées. Cette étape d'ajustement des flux est faite graduellement pendant 30 s afin d'éviter une évolution brusque de la microstructure de la couche qui pourrait se traduire par la formation d'une interface entre la couche métallique et la couche nanocomposite métal/carbone, ce qui pourrait conduire au délaminage de la couche.

Dans la **figure 2.8(b)** est présentée une image MET en coupe d'une couche TiC/a-C déposée après les différentes étapes de préparation du substrat et de la cible. Quatre différentes couches peuvent être observées à partir de l'interface avec le silicium. La fine couche claire près de l'interface peut être attribuée à l'oxyde natif de silicium ou au silicium amorphe créé par le bombardement ionique appliqué pendant l'étape de nettoyage du substrat. Une étude ultérieure a démontrée que dans ces conditions, le bombardement ionique est suffisant pour graver la couche d'oxyde natif de silicium présent en surface de substrat,<sup>[Ghamouss 2009]</sup> ce qui signifie que dans notre cas la fine couche observée est du silicium amorphe créé lors du bombardement ionique du substrat. La couche sombre représente la couche d'accrochage en titane pur qui possède une épaisseur de 7 nm. On remarque ensuite la présence d'une couche à gradient d'épaisseur d'environ 7 nm qui a été créée lors de la régulation des flux de gaz pendant 30 s. Puis la quatrième couche est la couche nanocomposite TiC/a-C désirée.



**Figure 2.8** Différentes étapes de préparation de substrat avant dépôt d'une couche MeC/a-C (a) et une image MET en coupe d'une couche TiC/a-C (b).

## 2.5. Techniques d'analyses des nanocomposites métal/carbone

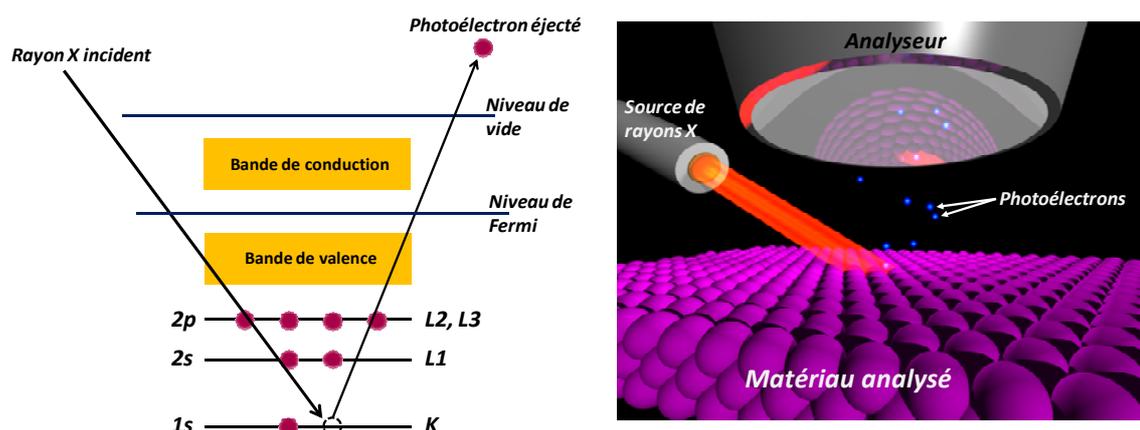
### 2.5.1. Spectroscopie de photoélectrons

#### 2.5.1.1. Principes fondamentaux de l'XPS

La spectroscopie de photoélectrons (XPS), aussi connu comme spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA), est une technique d'analyse souvent utilisée pour étudier la composition chimique des surfaces. Cette technique a été développée au milieu des années 1960 par Kai Siegbahn<sup>1</sup> et son groupe de recherche à l'université d'Uppsala au Suède. Vingt et un ans après sa découverte, K. Siegbahn a reçu le Prix Nobel de Physique en 1981 pour ses travaux sur l'XPS.



Scanned at the American Institute of Physics  
K. Siegbahn (1918-2007)



**Figure 2.9** A gauche : éjection d'un électron du niveau de cœur 1s lors de son interaction avec un photon X. A droite : principe de fonction d'un système XPS.<sup>2</sup>

L'XPS est une technique d'analyse reposant sur l'effet photoélectrique décrit par Einstein en 1905, où le concept de photon a été utilisé pour décrire l'éjection d'électrons d'un matériau exposé à un faisceau de photons. Pendant l'analyse XPS, l'échantillon est irradié par une source monochromatique de photons X d'énergie  $h\nu$ . Lors de l'interaction d'un photon X avec un atome, une partie de son énergie sert à rompre la liaison d'un électron du niveau de cœur. Cette énergie est égale à l'énergie de liaison  $E_L$  de niveau de cœur. Le reste d'énergie du photon est

<sup>1</sup> Photographie de Kai Siegbahn prise sur le site web de l'AIP : <http://photos.aip.org>

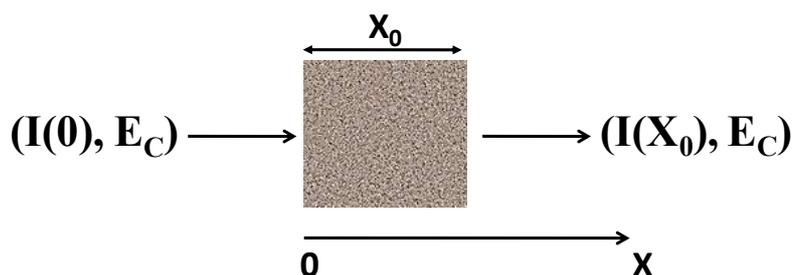
<sup>2</sup> L'image originale avant traitement a été prise sur le site web : <http://surfaceanalysis.group.shef.ac.uk/xps.html>

absorbé par l'électron qui sera éjecté du niveau de cœur avec une énergie cinétique  $E_C$  (**Fig. 2.9-gauche**).

Pendant leur voyage dans la matière, les photoélectrons émis subissent des interactions inélastiques. L'intensité du faisceau d'électrons suit une loi d'atténuation exponentielle dans la matière (**Fig. 2.10**) :

$$I(X) = I(0) \exp\left(-\frac{X}{\lambda}\right) \quad (2.13)$$

$I(X)$  représente l'intensité du faisceau d'électron à une distance  $X$  parcourue dans la matière,  $I(0)$  est l'intensité initiale du faisceau d'électrons émis et  $\lambda$  est le libre parcours moyen des électrons dans le matériau. A partir de cette équation, nous pouvons conclure que les électrons émis profondément dans l'échantillon seront atténués par le matériau, tandis que ceux qui sont émis dans une zone proche de la surface peuvent s'échapper hors du matériau. Les libres parcours moyens des électrons aux énergies cinétiques mis en jeu dans les processus XPS sont très faibles, de l'ordre du nm ce qui signifie que l'XPS est une technique d'analyse de l'extrême surface.



**Figure 2.10** Principe d'atténuation d'un faisceau d'électrons dans la matière.

Lorsque les photoélectrons quittent le matériau ils sont captés par l'analyseur du spectromètre (**Fig. 2.9-droite**). L'énergie cinétique du photoélectron mesurée par le spectromètre est donnée par l'équation suivante :

$$E_C = h\nu - E_L - \phi_{Spectro} \quad (2.14)$$

Où  $\phi_{Spectro}$  représente le travail de sortie du détecteur qui est une constante dépendante de l'appareil utilisé. La mesure de  $E_C$  permet donc de connaître l'énergie de liaison  $E_L$ . L'ensemble des photoélectrons captés par l'analyseur permet de construire un spectre en énergie de liaison (ou énergie cinétique) avec une série de pics correspondant aux photoélectrons provenant de différents niveaux de cœur des atomes composant le matériau analysé. En utilisant les intensités

des pics obtenus, nous pouvons déterminer la composition chimique en surface de l'échantillon analysé. Les positions des pics peuvent être également utilisées pour fournir des informations sur les environnements chimiques des atomes présents dans le matériau. L'XPS est sensible à tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium. Cette technique doit être effectuée sous ultravide.

### 2.5.1.2. Conditions d'analyse

Pour des raisons de disponibilité des systèmes d'analyse XPS du laboratoire les couches TiC/a-C ont été analysées dans un système Leybold-Heraeus LHS 560 et celles de Ni/a-C ont été analysées dans un système Kratos Axis Ultra.

Pour les couches TiC/a-C, les spectres XPS des niveaux de cœur C 1s, Ti 2p et O 1s ont été acquis dans des conditions d'analyse amenant à une résolution en énergie d'environ 0,9 eV. La préparation de surface des couches TiC/a-C avant l'analyse a été faite à l'aide d'un canon à ion Ar<sup>+</sup>. L'énergie des ions d'argon utilisés pour bombarder la surface des couches a été fixée à 5 keV avec une densité de courant ionique  $J_{Ar^+}$  estimée à environ 1  $\mu\text{Acm}^{-2}$ . La pureté du gaz d'argon utilisé était de 99,999%. La pression résiduelle dans la chambre de préparation du système XPS était environ  $1 \times 10^{-6}$  Pa avant le bombardement ionique.

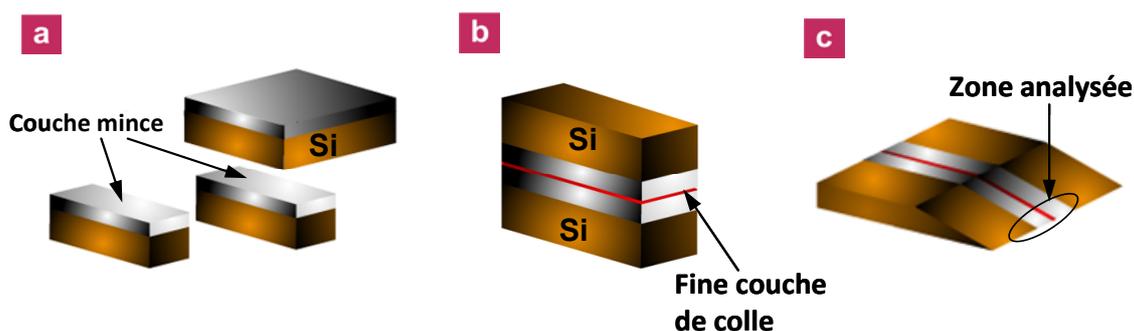
Dans le cas des couches Ni/a-C l'étude XPS a été faite dans un système d'analyse Kratos Axis Ultra spectromètre. Pour l'étude chimique des zones détaillées, niveaux de cœur C 1s, Ni 2p et O 1s, l'acquisition des spectres a été faite dans des conditions d'analyse conduisant à une résolution en énergie d'environ 0,47 eV. La préparation de surface des échantillons dans ce système a été faite par un canon à ion Ar<sup>+</sup>. L'énergie des ions d'argon utilisés pour bombarder la surface des couches a été fixée à 5 keV avec une densité de courant ionique  $J_{Ar^+}$  estimé à environ 30  $\mu\text{Acm}^{-2}$ . La pureté du gaz d'argon utilisé était de 99,999%. La pression résiduelle de la chambre a été  $1 \times 10^{-7}$  Pa. La pression dans la chambre pendant la préparation a été fixé à  $5 \times 10^{-6}$  Pa.

## 2.5.2. Caractérisation par microscopie

### 2.5.2.1. Microscopie électronique en transmission

L'imagerie par microscopie électronique en transmission ainsi que la diffraction électronique en sélection d'aire (SAED) ont été réalisées à l'aide d'un microscope Hitachi HNAR9000 utilisant un filament LaB<sub>6</sub> (hexaborure de lanthane) comme source d'électrons. Les électrons émis lors du chauffage du filament sont transformés en un faisceau électronique à l'aide des lentilles magnétiques. L'énergie du faisceau électronique est déterminée par la tension

de polarisation de 300 kV délivrée par un générateur de haute tension. La résolution Scherzer (point par point) de ce microscope est de 0,18 nm, et la résolution linéaire (franges de réseau) de 0,1 nm. Avant l'analyse, les échantillons sont préalablement amincis mécaniquement, puis par un amincisseur ionique à flux d'argon (PIPS). Pour l'étape de l'amincissement mécanique, dans un premier temps l'échantillon est découpé en petits morceaux (**Fig. 2.11(a)**). Ensuite, deux morceaux sont collés ensemble à l'aide d'une colle à résine (Gatan G1) (**Fig. 2.11(b)**). L'ensemble de l'échantillon est ensuite fixé sur le pyrex d'un tripode afin de l'amincir mécaniquement sous forme d'un biseau (**Fig. 2.11(c)**). Après cette étape, l'échantillon est collé sur un anneau en cuivre et placé dans l'amincisseur ionique qui est équipé de deux canons à ions. Cette étape sert à compléter l'amincissement de l'échantillon jusqu'à atteindre l'épaisseur convenable pour l'analyse MET (de l'ordre de quelques nanomètres). L'énergie des ions est réglée au départ à 4 keV afin de réduire rapidement l'épaisseur de l'échantillon, puis elle est réduite à 1 keV afin d'éviter d'endommager l'échantillon.



**Figure 2.11** Différentes étapes de préparations de l'échantillon avant l'analyse MET : découpage de morceaux réguliers (a), collages de deux morceaux à l'aide d'une colle (b), amincissement de l'ensemble de l'échantillon (c).

### 2.5.2.2. Microscopie électronique à balayage

L'imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée à l'aide d'un microscope JEOL JSM 7600 F opérant à 5 kV et permettant d'atteindre un grossissement maximal de 1000 000 fois.

Pour les observations en coupe transverse des couches, les échantillons sont préalablement clivés à l'aide d'une pointe de diamant puis fixés sur un plot en laiton à l'aide de laque d'argent qui sert à la fois de colle et de contact électrique pour l'écoulement des charges. Dans la dernière étape, les échantillons sont métallisés par une fine couche de platine (~3 nm

d'épaisseur) afin d'assurer un bon contact entre l'échantillon et le plot ce qui permet d'éviter toute accumulation de charge en surface de l'échantillon pendant l'analyse.

### **2.5.2.3. Microscopie à force atomique**

La microscopie de force atomique (AFM) a été utilisée dans cette étude afin de réaliser des analyses topographiques tridimensionnelles de la surface et de déterminer la rugosité des couches nanocomposites métal/carbone. Ces analyses ont été réalisées à l'air avec un microscope AFM-Veeco Nanoscope IIIa. en mode contact (Tapping mode) avec une pointe pyramidale à base de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) fixée sur l'extrémité d'un bras de levier (cantilever) standard. La modulation de force appliquée sur la pointe offre la possibilité de cartographier la topographie de la surface des couches en 3D avec une très haute résolution.

## **2.5.3. Techniques d'analyse chimique**

### **2.5.3.1. Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X**

Les couches métal/carbone ont été analysées par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX : *Energy Dispersive X-ray*) afin de déterminer leur composition chimique en volume. Les analyses ont été réalisées sur un microscope JEOL 5800 équipé d'une sonde EDX. La zone analysée par EDX correspond à la taille de la zone imagée par le MEB (entre 1 et 100  $\mu\text{m}^2$ ).

### **2.5.3.2. Analyse dispersive en longueur d'onde**

La composition chimique des couches a été également déterminée par analyse dispersive en longueur d'onde (WDS : *Wavelength dispersive X-ray spectroscopy*). Les analyses ont été réalisées avec Mr. Yann Borjon-Piron et Mr. Frédéric Christien à l'Ecole Polytechnique de l'université de Nantes. Les analyses ont été faites sur un microscope Zeiss Merlin. Il s'agit d'un MEB-FEG à fort courant. L'appareil est équipé d'une sonde d'analyse WDS de marque Oxford Instruments. Ce type de sonde permet une bonne précision du dosage des éléments légers comme le carbone et l'oxygène.

### **2.5.3.3. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford**

L'analyse des échantillons par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS : *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) a été réalisé avec Mr. Hiroki Akasaka à Nagaoka

University of Technology au Japon. Pour l'analyse RBS un faisceau d'ions d'hélium a été utilisé pour bombarder l'échantillon. Les ions  $\text{He}^+$  sont accéléré jusqu'à une énergie de 2,5 MeV à l'aide d'un accélérateur électrostatique NT-1700HS. Le spectre RBS correspond à la mesure de l'intensité des ions rétrodiffusés en fonction de leur énergie. L'analyse du spectre permet de remonter au profil de composition chimique des couches déposées sur silicium.

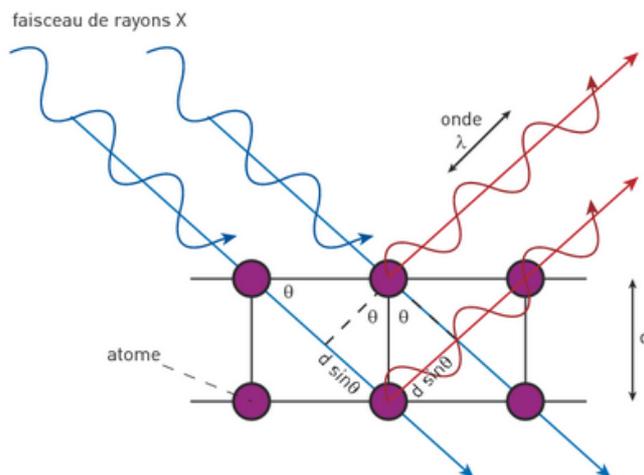
## 2.5.4. Diffraction des rayons X

La structure cristalline des couches métal/carbone a été principalement étudiée par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique d'analyse est applicable à tous les matériaux cristallins (monocristallins ou polycristallins) dont les nanostructures et les couches minces. Les couches minces polycristallines sont composées d'une multitude des grains eux-mêmes pouvant être constitués de deux ou plusieurs cristallites considérées comme un monocristal. Chacune de ces cristallites est constituée d'un empilement de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille élémentaire, et par leur distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  (distance entre plans atomiques).

Quand un matériau cristallisé est exposé à un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$ , celui ci diffracte le faisceau dans des directions données par les familles de plans réticulaires du réseau cristallin de ce matériau (**Fig. 2.12**). Selon la loi de Bragg, l'angle d'incidence  $\theta$  formé entre le faisceau incident et la normale à la surface des plans peut être relié avec la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  et la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X par l'équation suivante :

$$2.d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.15)$$

où  $n$  est l'ordre de la réflexion.



**Figure 2.12** Principe de la diffraction des rayons X par un réseau de plans d'un matériau cristallin [Web 3].

Le diffractomètre utilisé dans cette étude est de type Siemens D5000 équipé d'une source émettant des rayons X (anode en cuivre) utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{\text{cuivre}} = 0,15406 \text{ nm}$ ). Pour toutes les analyses des couches métal/carbone, le diffractomètre a fonctionné en mode Bragg-Brentano, ce qui permet de sonder uniquement les cristallites dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon. Ce mode d'analyse nous permet d'identifier la texturation des couches (orientation préférentielle des cristallites) ainsi que d'estimer leur taille  $D$  à partir de la formule de Sherrer :

$$D = \frac{0,9\lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad (2.16)$$

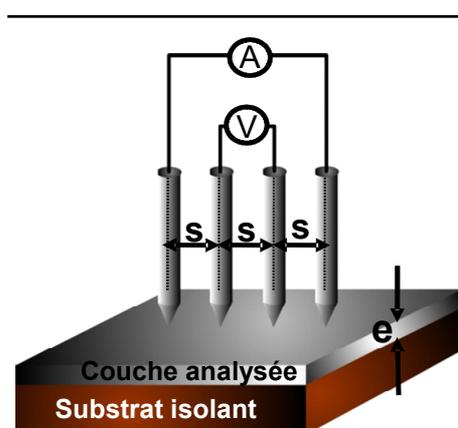
où FWHM correspond à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (*full width at half maximum*).

### 2.5.5. Spectroscopie Raman

La structure de la phase de carbone amorphe présente dans les échantillons a été caractérisée par diffusion Raman. Le spectromètre utilisé est de type Jobin-Yvon T64000 équipé d'un microscope permettant d'atteindre une résolution spatiale de  $2 \mu\text{m}$ . Pour l'observation des raies Raman caractéristiques du carbone, nous avons utilisé une longueur d'onde de  $514 \text{ nm}$  émises à partir d'un laser à argon. La puissance du faisceau pendant l'analyse a été fixée à  $50 \text{ mW}$  afin d'éviter toute transformation de la structure du matériau sous l'effet du chauffage par le faisceau laser.

### 2.5.6. Mesure de résistivité par la méthode quatre pointes

La résistivité des couches métal/carbone a été déterminée en utilisant la méthode dite des quatre pointes. Cette méthode permet d'évaluer directement la résistivité d'un matériau en s'affranchissant des résistances de contact qui perturbent les mesures. L'appareil que nous avons utilisé est équipé de quatre pointes métalliques espacées de  $1 \text{ mm}$  (Fig. 2.13). On injecte un 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 par carré  $R_{\square}$  à partir du



**Figure 2.13** Principe de mesure de la résistivité des couches par la méthode quatre pointes

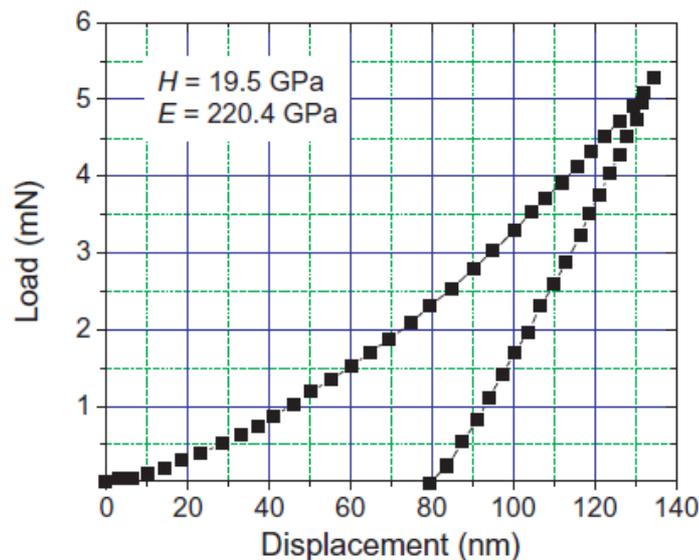
rapport  $V/I$ . La résistivité  $\rho$  de la couche peut être déterminée par la suite à partir de la relation suivante :

$$\rho = e.R_{\square} \quad (2.17)$$

où  $e$  représente l'épaisseur de la couche.

### 2.5.7. Nano-indentation

La nano-indentation a été employée dans cette étude pour déterminer la dureté plastique des couches métal/carbone. Les analyses des couches TiC/a-C ont été réalisées à l'université Masaryk de Brno en république Tchèque par le Dr. Vilma Bursikova sur un appareil Fischerscope H100 équipé d'un indenteur Vickers (pyramide à base carrée). Les couches Ni/a-C ont été analysées à Tokyo Institute of Technology-Japon au laboratoire de Dr. Naoto Ohtake sur un Picodentor HM500-Fisher instruments.



**Figure 2.14** Courbes de charge et de décharge d'une couche composite TiC/a-C. <sup>[Zhang 2007]</sup>

La dureté plastique  $H_{pl}$  traduit la résistance du matériau face à la déformation plastique. A partir d'analyse des courbes de charge-décharge (**Fig. 2.14**) nous pouvons déterminer la valeur de la dureté  $H_{pl}$  selon l'équation suivante <sup>[Zhang 2007]</sup> :

$$H_{pl} = \frac{L}{A} \quad (2.19)$$

où  $L$  est la charge appliquée et  $A$  est l'aire de l'empreinte laissée par l'indenteur après la déformation plastique.

Suivant l'indenteur utilisé, l'aire de l'empreinte  $A$  peut être exprimée en fonction de la profondeur de l'indentation  $h_r$  laissée par l'indenteur après l'application d'une charge  $L$ . Par exemple, dans le cas d'un indenteur Vickers :

$$A = 26,43h_r^2 \quad (2.18)$$

où le coefficient 26,43 est déterminé comme le rapport géométrique entre  $A$  et  $h_r$  pour un indenteur Vickers.

Ces formules sont intégrées dans les logiciels de traitement associés aux machines utilisées. La valeur de la dureté  $H_{pl}$  est ainsi fournie directement.

## 2.6. Conclusion

Après une description des plasmas froids et de leurs paramètres principaux, nous avons présenté dans ce chapitre le procédé de dépôt par pulvérisation magnétron PVD, celui de dépôt en phase vapeur assisté par plasma PECVD et les procédés hybrides PVD/PECVD. Nous avons présenté par la suite le réacteur utilisé dans cette étude qui nous permet d'utiliser simultanément ces deux types de procédés PVD et PECVD de façon indépendante. Ce type de procédé est stable et nous permet de contrôler de manière indépendante les deux plasmas qui sont générés par le magnétron et la spire afin de synthétiser des couches métal/carbone.

Le protocole de synthèse développé, y compris les étapes de nettoyage de la cible et du substrat de silicium, permet d'obtenir des couches qui possèdent une bonne adhérence avec le substrat de silicium et une tenue mécanique stable en fonction du temps.

Les différentes techniques de caractérisation employées pour l'analyse des échantillons ont été présentées.

Nous nous intéresserons dans le prochain chapitre à l'étude de l'influence des paramètres du procédé de dépôt, présentés dans ce chapitre, sur la composition chimique des couches nanocomposites métal/carbone synthétisées. Cette étude sera faite avec différentes techniques d'analyse. L'XPS sera la technique utilisée de manière systématique et poussée sur les échantillons.

# Chapitre 3

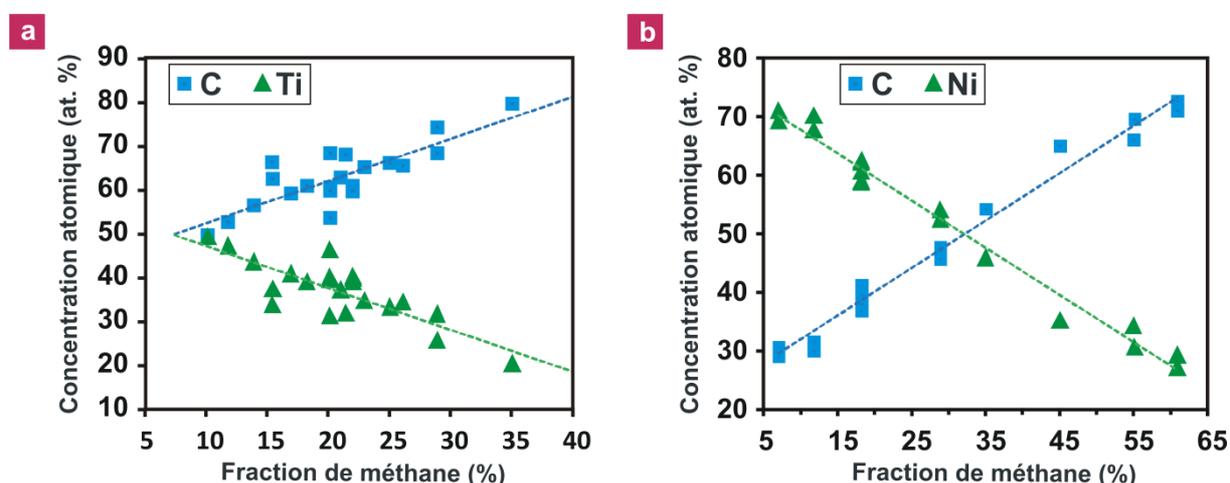
---

## Analyses chimiques des couches nanocomposites métal/carbone

**D**ANS ce chapitre, l'étude de la composition chimique des couches métal/carbone sera présentée en fonction des paramètres de synthèse. L'étude de la composition chimique comportera l'analyse en volume des couches par EDX, WDX et RBS ainsi que l'analyse de surface par XPS. Concernant l'analyse XPS, nous nous intéresserons à l'effet de l'érosion ionique sur l'état de surface des couches métal/carbone, ainsi qu'à l'évolution des liaisons chimiques en surface en fonction des conditions de dépôt.

### 3.1. Composition chimique en volume

Dans un premier temps, nous avons déterminé par EDX l'évolution de la composition chimique des couches métal/carbone, déposées par le procédé hybride PVD/PECVD décrit dans le chapitre 2, en fonction de la fraction de méthane introduite dans le réacteur. Cette évolution est présentée sur la **figure 3.1**. Pour les deux matériaux (TiC/a-C et Ni/a-C) le métal et le carbone sont détectés. Conformément à ce que nous attendions, plus nous introduisons de méthane dans le réacteur, moins les couches contiennent de métal (e.g. titane ou nickel). Dans les deux cas, la diminution de la concentration atomique de métal est quasiment linéaire.



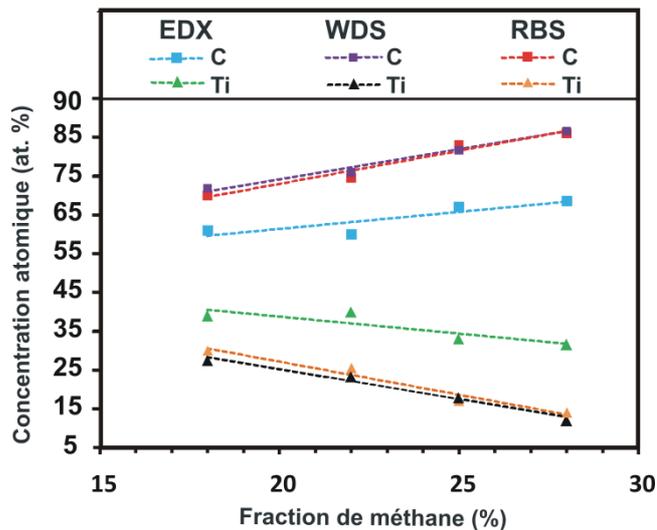
**Figure 3.1** Evolution de la concentration atomique des éléments présents dans les couches TiC/a-C (a) et Ni/a-C (b) en fonction de la fraction de méthane dans le réacteur. Les mesures sont faites par EDX.

Cependant, l'EDX reste une technique d'analyse peu sensible aux éléments légers comme le carbone et l'oxygène. De ce fait, nous avons cherché à comparer les mesures faites par cette technique avec d'autres techniques d'analyse en volume telles que les analyses WDS et RBS qui sont plus sensibles aux éléments légers que l'EDX. Comme nous ne disposons pas de ces deux techniques au laboratoire, nous n'avons pu analyser que 4 couches de TiC/a-C par WDS à l'école polytechnique de Nantes, ainsi que par RBS au Tokyo Institute of Technology au Japon. Les résultats obtenus par ces deux techniques, sont comparés à ceux fournis par l'analyse EDX dans le **tableau 3.1**. Nous pouvons remarquer que les concentrations atomiques de carbone mesurées par WDS et RBS sont très proches, et plus élevées que celles obtenues par EDX. Cette sous-estimation de la concentration atomique du carbone dans les couches est probablement due

à la faible sensibilité de la sonde utilisée en EDX aux éléments légers comme le carbone. Nous pouvons également remarquer que seule l'analyse WDS, qui est la plus sensible aux éléments légers parmi ces trois techniques d'analyse, permet de détecter l'oxygène dans les couches avec des concentrations très faibles qui ne dépassent pas 1 at.%. Cette légère concentration d'oxygène peut être attribuée à l'oxydation très élevée en surface de ces couches. Cette hypothèse reste à confirmer par analyse XPS qui est une technique d'analyse chimique en surface. Sur la **figure 3.2**, les compositions chimiques présentées dans le **tableau 3.1** sont tracées en fonction du taux de méthane, afin de pouvoir comparer leurs évolutions. Nous pouvons remarquer que les trois techniques d'analyse donnent des évolutions similaires qui se traduisent par une diminution de la concentration atomique de titane avec l'augmentation de la fraction de méthane.

Fraction de méthane	EDX Comp. chim. (at.%)			WDS Comp. Chim. (at.%)			RBS Comp. Chim. (at.%)		
	%Ti	%C	%O	%Ti	%C	%O	%Ti	%C	%O
18%	39	61	0	27,5	71,8	0,7	30	70	0
22%	40	60	0	23,2	76	0,8	25,5	74,5	0
25%	33	67	0	17,8	81,6	0,6	17	83	0
28%	31,5	68,5	0	12	87,2	0,8	14	86	0

**Tableau 3.1** Composition chimique des couches TiC/a-C déterminée par EDX, WDS et RBS.



**Figure 3.2** Evolution de la concentration atomique des éléments présents dans des couches TiC/a-C en fonction de la fraction de méthane. Les mesures sont faites par EDX, WDS et RBS.

Nous avons planifié aussi des analyses WDS et RBS sur les couches Ni/a-C ainsi que des analyses de dosage d'hydrogène par ERDA, mais les expériences n'ont pas encore été réalisées.

## 3.2. Etude de la chimie de surface des couches par XPS

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de la chimie de surface des couches par XPS *ex-situ*. Cette technique nous renseigne sur la composition chimique en surface des couches ainsi que sur les liaisons chimiques entre les divers éléments détectés.

Cependant, lors du transfert des échantillons de la chambre de dépôt vers le système XPS, leur surface est contaminée par l'oxygène et le carbone présents dans l'atmosphère. Une étape de nettoyage de surface par érosion ionique dans le système XPS avant chaque analyse est nécessaire pour éliminer cette contamination. Cette étape d'érosion a été optimisée pour les couches TiC/a-C ainsi que pour celles de Ni/a-C. Pour des raisons de disponibilité des systèmes d'analyse XPS au laboratoire, les couches TiC/a-C ont été analysées dans un système Leybold-Heraeus LHS 560 et celles de Ni/a-C dans un système Kratos Axis Ultra.

### 3.2.1. Effet d'érosion sur l'état de surface des couches TiC/a-C

#### 3.2.1.1. Evaluation de la vitesse d'érosion

Le canon ionique utilisé dans le système d'analyse Leybold-Heraeus LHS 560 pour le nettoyage de la surface des couches TiC/a-C possède une vitesse d'érosion très faible que nous n'avons pas pu mesurer expérimentalement. De ce fait, un calcul simple fondé sur la densité de courant ionique mesurée lors de l'étape d'érosion a été fait dont le but est de donner une estimation de la vitesse d'érosion. La vitesse d'érosion  $R$  peut être évaluée à partir de l'équation suivante :

$$R = \frac{e(nm)}{t(\text{min})} \quad (3.1)$$

où  $e$  représente l'épaisseur de la couche érodée pendant un temps donné  $t$ .

La vitesse d'érosion d'un matériau quelconque peut être reliée à son rendement de pulvérisation  $Y$ , sa densité atomique  $n$  et au flux des ions argon  $\Phi_{Ar^+}$  bombardant la couche par la formule suivante :

$$R = \frac{Y \times \Phi_{Ar^+}}{n} \quad (3.2)$$

Dans le cas d'une couche de titane pur la densité atomique  $n_{Ti}$  peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

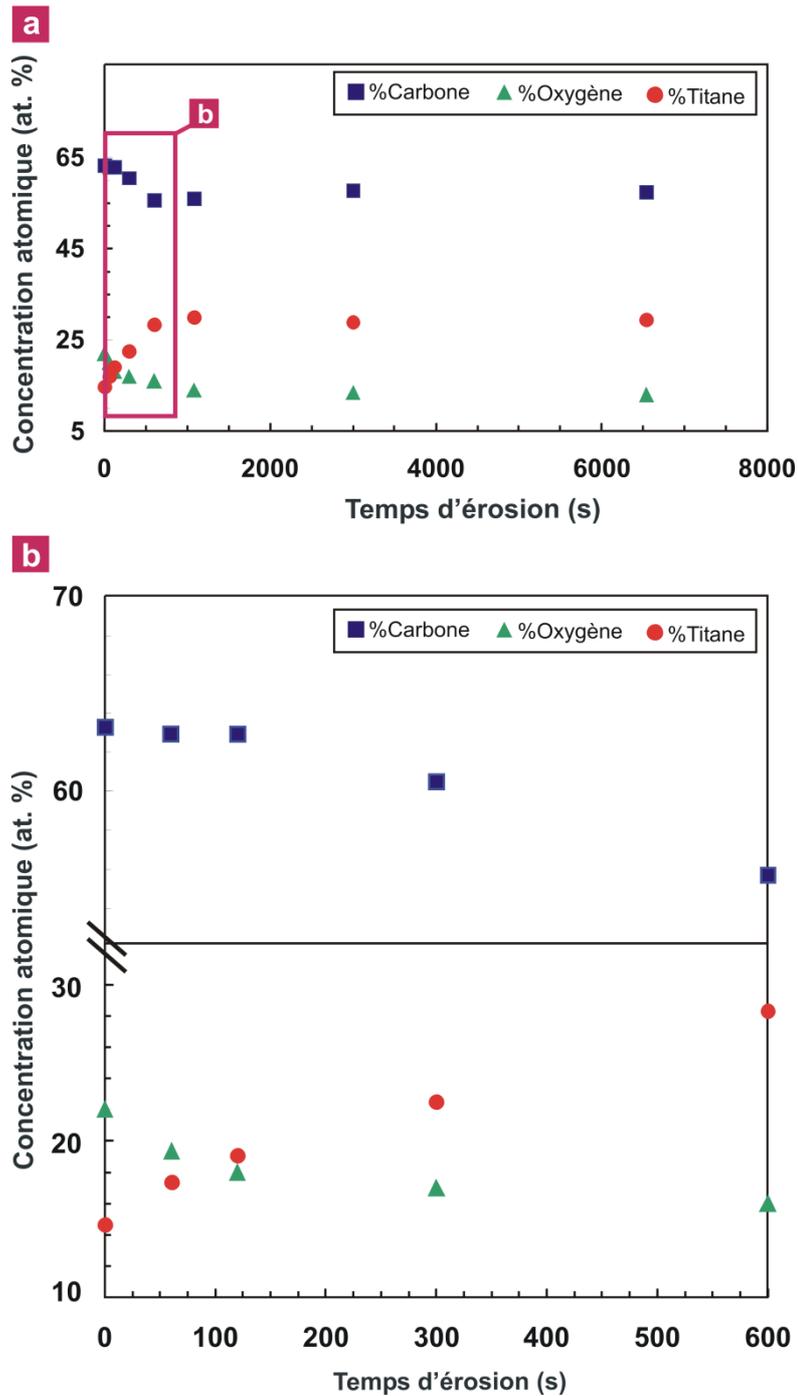
$$n_{Ti} = \frac{\rho_{Ti} \times N_A}{M_{Ti}} \quad (3.3)$$

où  $\rho_{Ti}$  et  $M_{Ti}$  représentent respectivement la masse volumique et la masse atomique du titane, tandis que  $N_A$  représente le nombre d'Avogadro.

Le rendement de pulvérisation du titane pour une densité de courant ionique  $J_{Ar^+} = 1 \mu A/cm^2$  et une énergie des ions de 5 keV est situé autour de  $Y_{Ti} = 1$ . A partir de ces valeurs, on peut déduire approximativement la vitesse d'érosion :  $R_{Ti} = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ nm/s}$ . Cependant, dans le cas des couches hétérogènes composées de deux phases, l'évaluation de la vitesse d'érosion devient plus complexe à cause de la présence de deux matériaux avec deux rendements de pulvérisation différents. De ce fait, ce calcul reste une approximation qui démontre que, dans les conditions d'érosion utilisées dans ce système, la vitesse d'érosion est très faible.

### 3.2.1.2. Effet de l'érosion sur la chimie de surface des couches

Afin d'étudier l'effet de l'érosion sur les couches TiC/a-C dans le système XPS, nous avons sélectionné un échantillon synthétisé pour une fraction de méthane de 18 % dans les conditions standards décrites dans le chapitre 2 ( $P_{Spire} = P_{Cible} = 150 \text{ W}$ , substrat au potentiel flottant). L'épaisseur de cette couche est autour de 500 nm. Le titane, l'oxygène et le carbone ont été détectés pendant l'analyse. Sur la **figure 3.3** est présentée l'évolution des concentrations atomiques de ces éléments en fonction du temps d'érosion. On observe une augmentation de la concentration de titane au détriment de celles de carbone et d'oxygène en fonction du temps d'érosion. On remarque aussi qu'après 20 min d'érosion, un état stable est atteint mais l'oxygène est toujours détecté avec une concentration assez élevée ( $\sim 14 \text{ at. \%}$ ).



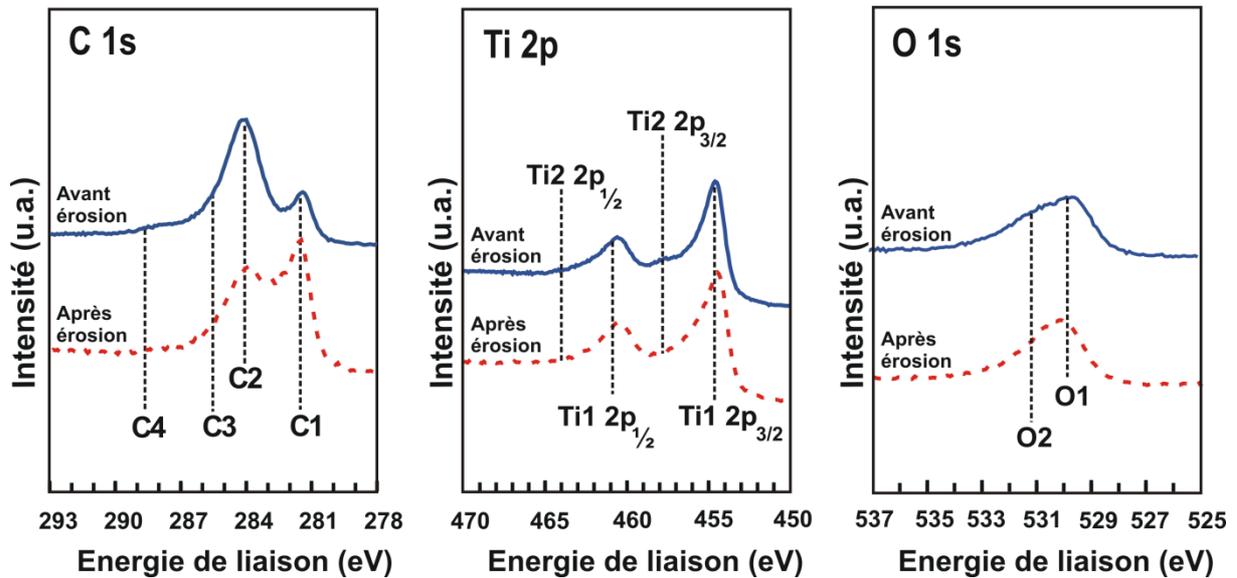
**Figure 3.3** Evolution des concentrations atomiques de carbone, oxygène et titane mesurées par XPS en fonction du temps d'érosion ionique (énergie des ions = 5 keV).

En comparant la composition chimique de la couche déterminée par XPS à celle déterminée par WDS (**Tab. 3.2**), on peut conclure que les valeurs déterminées par XPS, même après une longue étape de nettoyage de surface, restent très différentes de celles obtenues par WDS. Cela est probablement dû à la présence de l'oxygène de contamination en surface auquel

l'XPS est très sensible. Ce résultat démontre que l'érosion ionique n'est pas capable d'éliminer complètement l'oxygène de contamination présent en surface des couches TiC/a-C.

Technique d'analyse	Composition chimique (at. %)			Stœchiométrie $TiC_xO_y$
	%Ti	%C	%O	
WDS	27,5	72	0,5	$TiC_{2,6}O_{0,02}$
XPS : avant érosion	14,2	62,8	22	$TiC_{4,4}O_{1,5}$
XPS : après érosion (20 min)	28,5	57,5	14	$TiC_2O_{0,5}$

**Tableau 3.2** Composition chimique d'une couche composite TiC/a-C déterminée par WDS et XPS. La couche est synthétisée pour une fraction de  $CH_4$  de 18%.



**Figure 3.4** Spectres XPS C 1s, Ti 2p et O 1s avant (courbe continue) et après (courbe en pointillés) érosion d'une couche nanocomposite TiC/a-C synthétisée pour une fraction de  $CH_4$  de 18 %.

Dans un deuxième temps, nous avons essayé d'étudier l'effet de l'érosion sur les liaisons chimiques des atomes présents en surface de cette couche. Sur la **figure 3.4** sont présentés les spectres XPS de C 1s, Ti 2p et O 1s avant et après 20 min d'érosion. Les attributions des différentes composantes de ces 3 spectres sont présentées dans le **tableau 3.3**. Une forte modification de ces trois spectres peut être observée après l'érosion ionique (**Fig. 3.4**). Pour le spectre C 1s, l'intensité relative de la composante C1 (Ti-C) augmente après l'érosion ionique

indiquant une augmentation de la phase de TiC en surface, tandis que celle de C2 (C-C) diminue indiquant une diminution de la phase de carbone amorphe en surface.

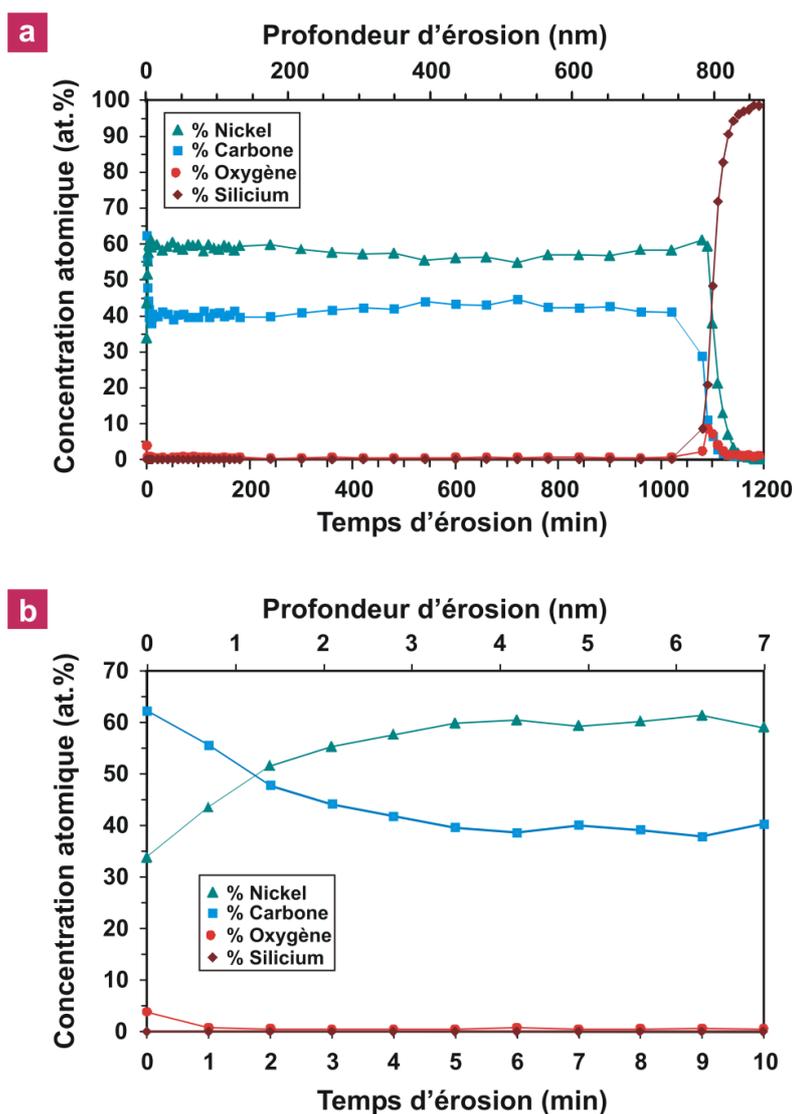
Spectre	Composante
<b>C 1s</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ C1 : Composante située autour de 282 eV et attribuée aux atomes de carbone présents dans TiC.</li> <li>▪ C2 : Composante située à environ 284,5 eV et attribuée aux atomes de carbone en liaison avec des atomes de carbone (C-C). Cette composante est attribuée aux atomes de carbone d'une phase de carbone amorphe présente dans la couche ou d'une couche de contamination en surface.</li> <li>▪ C3 : Composante située autour de 286 eV et attribuée aux atomes de carbone ayant des liaisons C-O.</li> <li>▪ C4 : Composante située autour de 288 eV qui peut être attribuée aux atomes de carbone dans des groupements carboxyles C-OO.</li> </ul>
<b>Ti 2p</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ti1 : Composante correspondant aux atomes de titane présents dans une phase de titane métallique. Elle est caractérisée par un doublet de pics, le premier à 455 eV pour les niveaux de cœur Ti1 2p<sub>3/2</sub> et le deuxième à 461 eV pour Ti1 2p<sub>1/2</sub>. Les composantes correspondant aux atomes de titane dans une phase de TiC ne peuvent pas être identifiées sur le spectre de Ti 2p car elles sont superposées avec celles du titane métallique.</li> <li>▪ Ti2 : Composante qui correspond aux atomes de titane présents dans l'oxyde de titane. Elle est caractérisée par un doublet de pics, le premier à 458 eV pour Ti2 2p<sub>3/2</sub> et le deuxième à 464 eV pour Ti2 2p<sub>1/2</sub>.</li> </ul>
<b>O 1s</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ O1 : Composante située à 530,5 eV et attribuée aux atomes d'oxygène liés au titane (Ti-O).</li> <li>▪ O2 : Composante située à environ 532,5 eV et attribuée aux atomes d'oxygène liés au carbone (liaisons C-O).</li> </ul>

**Tableau 3.3** Résumé des attributions des différentes composantes des spectres C 1s, Ti 2p et O 1s. [Voevodin 1998, Li 2001, Stuber 2002, Zhender 2004, Pei 2005, Lewin 2006]

En même temps, les intensités relatives des deux composantes C3 (C-O) et C4 (C-OO) deviennent presque négligeables, ce qui signifie que l'oxygène présent en surface n'est pas lié au carbone mais plutôt au titane. Pour le spectre Ti 2p, on remarque que l'érosion ionique conduit à une augmentation de la composante Ti1 (Ti-C) au détriment de la composante Ti2 (Ti-O). Cette dernière (Ti2) est toujours présente, même après une très longue période d'érosion ionique. Ceci confirme que l'oxygène détecté en surface après l'érosion est fortement lié au titane. Pour le spectre O 1s, l'intensité relative de la composante O2 (C-O) baisse après l'érosion ionique tandis que l'intensité relative de la composante O1 (Ti-O) augmente. Sur la base de ces résultats, nous pouvons conclure que l'érosion ionique d'une couche de TiC/a-C permet d'éliminer l'oxygène de contamination lié au carbone mais pas totalement celui lié au titane.

### 3.2.2. Effet d'érosion sur l'état de surface des couches Ni/a-C

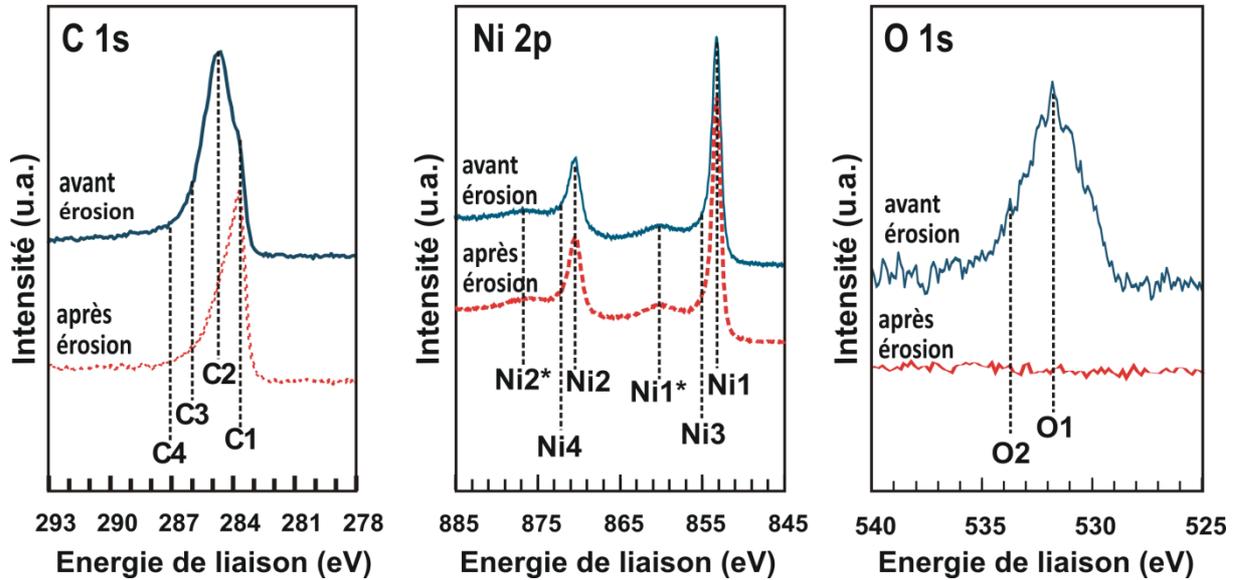
Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe 3.2, les couches Ni/a-C ont été analysées dans un système XPS Kratos Axis Ultra équipé d'un canon ionique. L'effet de l'érosion ionique a été étudié pour une couche nanocomposite Ni/a-C synthétisée avec une fraction de méthane dans le plasma égale à 24 %. Pour ces conditions de synthèse, la vitesse d'érosion a été mesurée sur plusieurs échantillons et est égale à 0,7 nm/min. On constate donc que pour ces expériences faites sur les couches Ni/a-C, on a une vitesse d'érosion beaucoup plus élevée que dans le cas des analyses effectuées sur le système Leybold pour les couches TiC/a-C. Avant érosion, le nickel, le carbone et l'oxygène ont été détectés en surface (**Fig. 3.5**). La concentration atomique de l'oxygène avant érosion (~ 5 at.%) est beaucoup plus faible que celle mesurée dans le cas de la couche TiC/a-C (~ 20 at.%). Après 1 min d'érosion, contrairement au cas de la couche TiC/a-C, l'oxygène a été complètement éliminé. Nous pouvons aussi remarquer que la concentration atomique de nickel augmente en fonction du temps d'érosion tandis que celle de carbone diminue. L'évolution des concentrations atomiques du métal et du carbone est similaire à celle présentée pour les couches Ti/a-C dans le paragraphe précédent. Cependant, ce n'est pas le cas pour l'évolution de la concentration atomique de l'oxygène. L'érosion ionique se révèle plus efficace pour enlever l'oxygène de contamination en surface des couches Ni/a-C. Cette différence peut être reliée à la réactivité de l'oxygène qui est beaucoup plus élevée dans le cas du titane que dans celui du nickel.



**Figure 3.5** Evolution des concentrations atomiques des éléments présents dans une couche de Ni/a-C synthétisée pour une fraction de méthane de 24 %.

Nous avons ensuite étudié l'effet de l'érosion sur les liaisons chimiques en surface. Dans la **figure 3.6** sont présentés les spectres XPS des niveaux de cœur C 1s, Ti 2p et O 1s avant et après 20 min d'érosion. Les attributions des différentes composantes de ces 3 spectres sont présentées dans le **tableau 3.4**. Une forte modification de ces trois spectres peut être observée après érosion ionique (**Fig. 3.6**). Pour le spectre C 1s, l'intensité relative de la composante C1 augmente, indiquant une augmentation de la phase de NiC<sub>x</sub> en surface, tandis que celle de C2 (C-C) diminue, indiquant une diminution de la phase de carbone amorphe en surface. En même temps, la composante C3 diminue tandis que C4 (C-OO) est complètement éliminée. Comme l'analyse XPS indique une disparition de l'oxygène en surface, la composante C3 ne peut pas être attribuée à des atomes de carbone en liaison avec des atomes d'oxygène. Cette composante

est donc attribuée aux atomes de carbone en hybridation  $sp^3$  et présents dans une phase de carbone amorphe hydrogéné. Pour le spectre Ni 2p, on remarque que l'érosion ionique a conduit à la disparition des composantes Ni3 et Ni4 correspondant à l'oxyde de nickel, et seules les composantes représentatives du nickel métallique (Ni1, Ni1\*, Ni2 et Ni2\*) ont été détectées.



**Figure 3.6** Spectres XPS C 1s, O 1s et Ni 2p avant et après érosion d'une couche nanocomposite Ni/a-C synthétisée pour une fraction de méthane de 24 %.

Spectre	Composante
C 1s	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ C1 : Composante située à 283,6 eV et attribuée à des atomes de carbone en liaison avec des atomes de nickel, révélant la présence de ce que nous considérons de prime abord comme étant du carbure de nickel noté <math>NiC_x</math>.</li> <li>▪ C2 : Composante située à environ 284,5 eV et attribuée aux atomes de carbone liés à d'autres atomes de carbone notée C-C et présentant la phase de carbone amorphe.</li> <li>▪ C3 : Composante située autour de 286 eV qui peut être attribuée aux liaisons C-O. Différents travaux sur le carbone hydrogéné attribue cette composante à des atomes de carbone liés à d'autres atomes de carbone dans une phase de carbone amorphe hydrogéné avec des hybridations <math>sp^3</math> (ceci est probablement l'origine de cette composante dans le cas de nos couches).</li> <li>▪ C4 : Composante située autour de 288 eV et signalant la présence d'atomes de carbone liés à des atomes d'oxygène notée C-OO.</li> </ul>

<p><b>Ni 2p</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ni1 et Ni1* : Composantes situées respectivement à 853 eV et à 860 eV qui peuvent être attribuées aux niveaux de cœur Ni 2p<sub>3/2</sub> des atomes de nickel dans le nickel métallique.</li> <li>▪ Ni2 et Ni2* : composantes situées respectivement à 870 eV et 877 eV qui sont attribuées aux niveaux de coeur Ni 2p<sub>1/2</sub> des atomes de nickel dans le nickel métallique.</li> <li>▪ Ni<sub>3</sub> et Ni<sub>4</sub> : Composantes situées respectivement à 854 eV et 871 eV qui sont attribuées respectivement aux niveaux de coeur Ni 2p<sub>3/2</sub> et Ni 2p<sub>1/2</sub> des atomes de nickel dans l'oxyde de nickel.</li> </ul> <p> Les deux composantes Ni1* et Ni2* sont respectivement des pics satellites à 6 eV des niveaux de cœur Ni 2p<sub>3/2</sub> et Ni 2p<sub>1/2</sub> de nickel métallique. [Grosvenor 2006]</p>
<p><b>O 1s</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ O1 : Composante située à 531,6 eV et attribuée aux atomes d'oxygène dans l'hydroxyde de nickel.</li> <li>▪ O2 : Composante située à environ 534 eV et attribuée aux atomes d'oxygène liés au carbone (liaisons C-O).</li> </ul>

**Tableau 3.4** Résumé des attributions des différentes composantes des spectres XPS C 1s, O 1s et Ni 2p. [Shinharoy 1978, Nesbitt 2000, Huf 2003, Grosvenor 2006, Czekaj 2007, Payne 2009, Abrasonis 2009-1, Benchikh 2005, Biesinger 2009]

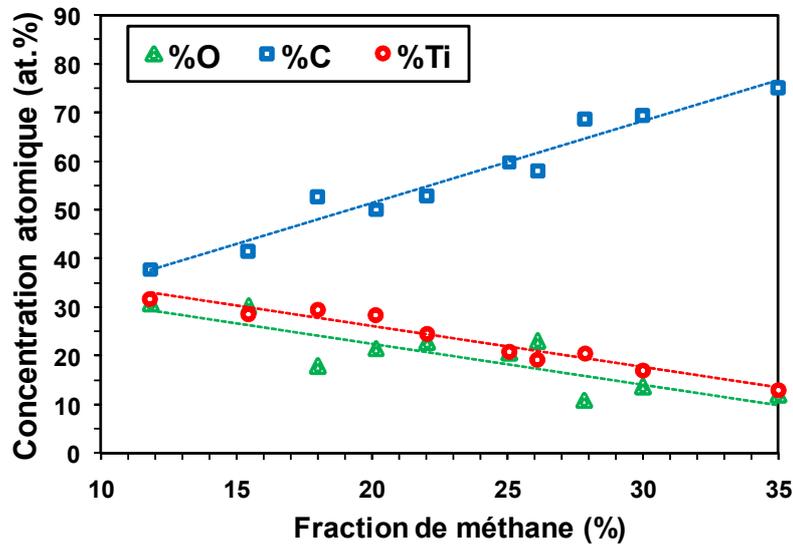
### 3.2.3. Influence de la fraction de méthane sur la composition chimique en surface

Après avoir étudié l'effet de l'érosion ionique sur la chimie de surface des couches composite métal/carbone, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la composition chimique en surface des couches en fonction des conditions de synthèse. Pour cette étude, deux séries d'échantillons (la première relative à TiC/a-C et la deuxième à Ni/a-C) ont été préparées pour différentes fractions de méthane puis analysées par XPS.

#### 3.2.3.1. Composition chimique en surface des couches TiC/a-C

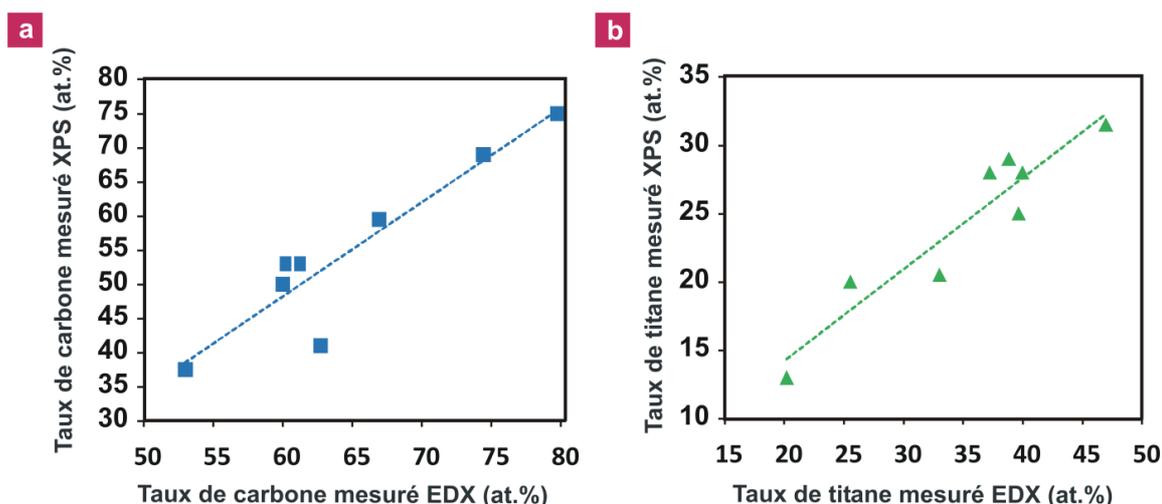
Une érosion de 20 min dans les conditions précisées dans le paragraphe 3.2.1.2 a été réalisée afin de nettoyer la surface des couches avant l'analyse. Pour toutes les couches, du titane, du carbone et de l'oxygène ont été détectés. Les concentrations atomiques de ces éléments ont été déterminées à partir des spectres XPS Ti 2p, O 1s, et C 1s. L'évolution des

concentrations atomiques de ces éléments en fonction du taux de méthane est présentée sur la **figure 3.7**. Nous pouvons remarquer que les concentrations atomiques de titane et d'oxygène diminuent quand le taux de méthane augmente, tandis que celle du carbone augmente. Nous pouvons aussi remarquer que les concentrations atomiques de titane et d'oxygène évoluent de façon similaire. Cela est probablement dû au fait que l'oxygène est relié au titane en surface, comme nous l'avons démontré dans le paragraphe 3.2.1.2. Pour cette raison, lorsqu'on augmente la fraction de méthane on diminue le taux de titane dans la couche et par conséquent le taux d'oxygène relié au titane diminue.



**Figure 3.7** Evolution des concentrations atomiques de titane, carbone et oxygène déterminées par XPS après érosion ionique en fonction de la fraction de méthane.

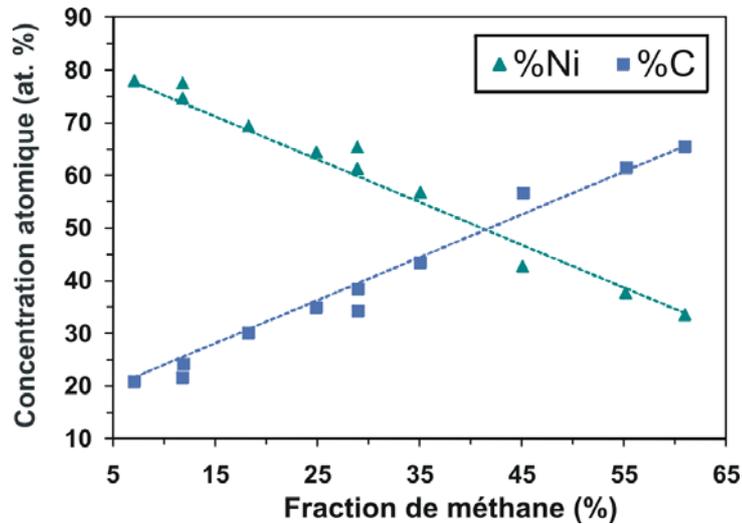
Après cela, nous avons cherché à comparer l'évolution des concentrations atomiques de carbone et de titane déterminées par XPS avec celles déterminées par EDX (présentées au paragraphe 3.1). Nous pouvons remarquer que le taux de carbone mesuré par XPS en fonction de celui mesuré par EDX est linéaire avec une courbe de tendance possédant une pente de 1,38 (**Fig. 3.8 (a)**). Une évolution linéaire est aussi obtenue en traçant le taux de titane déterminé par XPS en fonction de celui mesuré par EDX avec une courbe de tendance d'une pente de 0,67 (**Fig. 3.8(b)**). Les deux techniques ne fournissent donc pas exactement les mêmes compositions. Cette différence est reliée principalement à la mauvaise précision sur les mesures EDX pour le dosage du carbone et aussi à la présence d'oxygène de contamination en surface des couches qui est fortement lié au titane et qui perturbe le dosage chimique des éléments en surface par XPS.



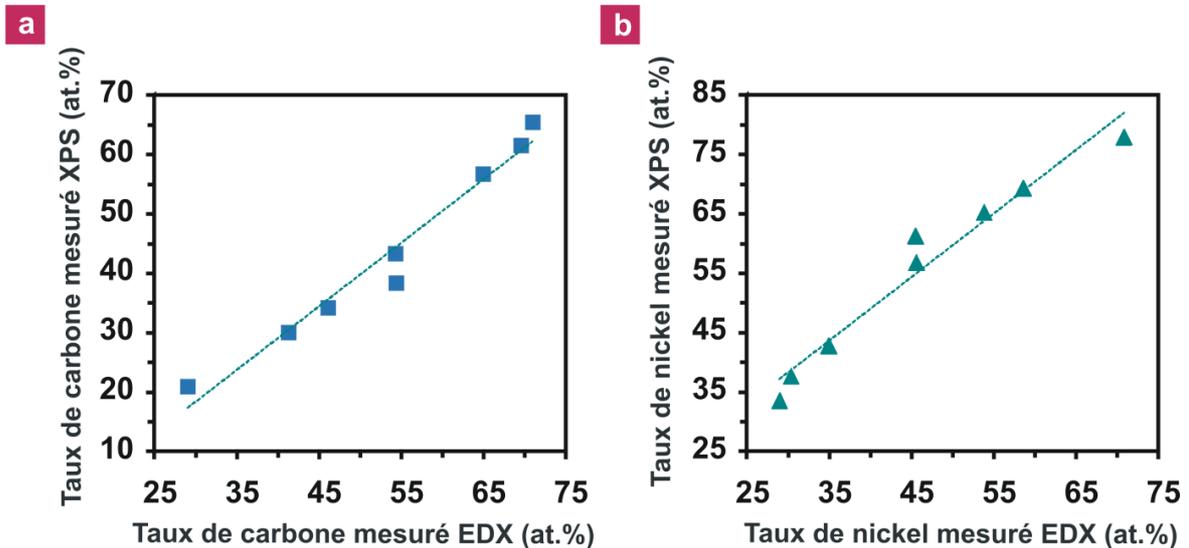
**Figure 3.8** Comparaison des mesures XPS et EDX pour des couches TiC/a-C : évolution du taux de carbone mesuré par XPS en fonction du taux de carbone mesuré par EDX (a) et évolution du taux de titane mesuré par XPS en fonction du taux de titane mesuré par EDX (b). (Les courbes bleue et verte présentent des courbes de tendance).

### 3.2.3.2. Composition chimique en surface des couches Ni/a-C

Pour étudier l'évolution de la composition chimique en surface des couches Ni/a-C en fonction du taux de méthane, nous avons préparé, puis analysé par XPS, une série d'échantillons en faisant varier le taux de méthane entre 10 % et 60 %. Une érosion de 20 min dans les conditions précisées dans les paragraphes 3.2.2 a été réalisée afin de nettoyer la surface des couches avant chaque analyse. Comme précédemment obtenu pour les couches TiC/a-C, lors de l'augmentation du taux de méthane la concentration atomique de nickel diminue linéairement (**Fig. 3.9**). Dans un deuxième temps, nous avons comparé l'évolution des concentrations atomiques de carbone et de nickel mesurées par XPS avec celles déterminées par EDX (cf. paragraphe 3.1). Les deux courbes de tendance représentées respectivement en bleu et en vert sur la **figure 3.10(a)** et la **figure 3.10(b)** présentent la même pente de 1,1. Contrairement au cas des couches TiC/a-C, les compositions déterminées par EDX et XPS sont voisines dans le cas des couches Ni/a-C. Cette différence trouvée entre les deux matériaux (e.g. TiC/a-C et Ni/a-C) peut être reliée à la forte oxydation en surface des couches TiC/a-C dû à l'aspect très réactif du titane avec l'oxygène (effet absent dans le cas des couches Ni/a-C).



**Figure 3.9** Evolution des concentrations atomiques du nickel et du carbone déterminées par XPS après érosion ionique en fonction de la fraction de méthane.



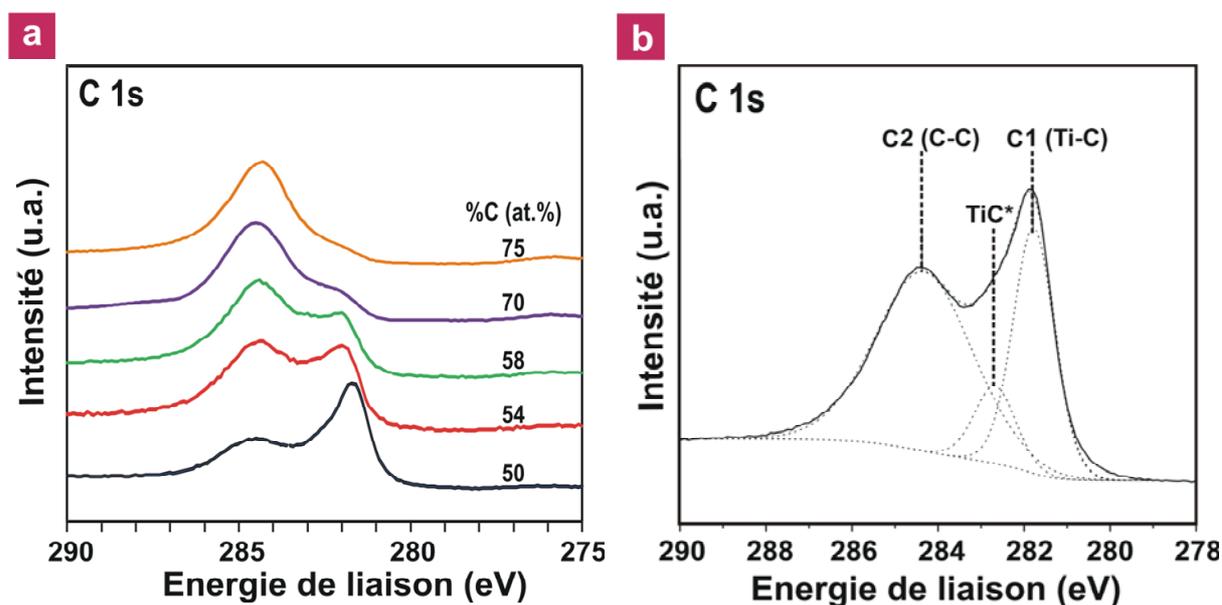
**Figure 3.10** Comparaison des mesures XPS et EDX pour des couches Ni/a-C : évolution du taux de carbone mesuré par XPS en fonction du taux de carbone mesuré par EDX (a) et évolution du taux de nickel mesuré par XPS en fonction du taux de titane mesuré par EDX (b). (Les courbes bleue et verte présentent des courbes de tendance).

## 3.2.4. Environnements chimiques des atomes

### 3.2.4.1. Couches nanocomposites TiC/a-C

Afin de suivre l'évolution des différentes liaisons chimiques présentes en surface des couches TiC/a-C présentées dans le **tableau 3.3**, une étude détaillée des spectres XPS C 1s a été faite en fonction du taux de carbone déterminé par XPS. Nous n'avons pas analysé le spectre Ti 2p en détail à cause de la complexité de la décomposition de ce spectre dû à la superposition de

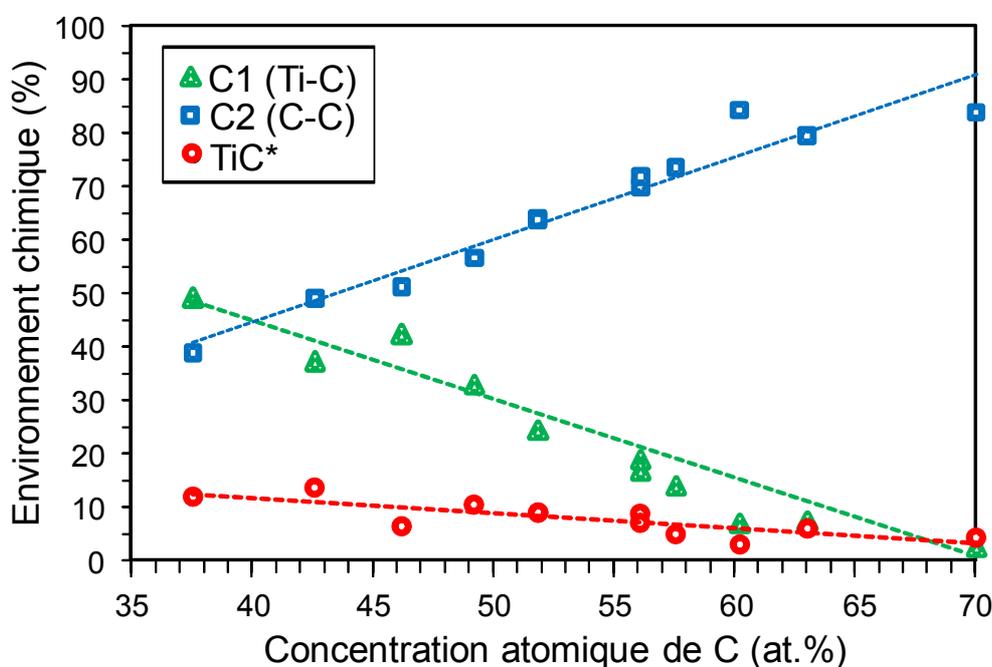
trois environnements chimiques différents : TiC, TiO et Ti métallique. Sur la **figure 3.11(a)** sont présentés les spectres XPS du C 1s d'une série d'échantillons de couches TiC/a-C. On peut observer une modification du spectre C 1s avec le taux de carbone dans les couches. Afin d'étudier cette évolution, nous avons appliqué une décomposition des spectres C 1s avec trois composantes : C1, C2 et TiC\* (**Fig. 3.11(b)**). Les attributions de C1 (Ti-C) et C2 (C-C) ont été explicitement détaillées dans le **tableau 3.3**. Cependant, une composante supplémentaire notée TiC\*, non décrite dans le **tableau 3.3**, a été rajoutée afin de pouvoir décomposer le spectre C 1s.



**Figure 3.11** Spectres XPS C 1s après érosion ionique des couches TiC/a-C synthétisés à différents taux de carbone (a) et spectre XPS C 1s typique avec la courbe d'ajustement appropriée à trois composantes (b).

La présence de cette composante TiC\* dans le spectre C 1s suggère un environnement chimique supplémentaire pour le carbone autre que celui correspondant à du carbure métallique et du carbone amorphe. Cette composante a été systématiquement observée dans la littérature pour les nanocomposite TiC/a-C. Les différents travaux de la littérature suggèrent deux origines différentes de cette composante. La première peut être reliée à la présence de défauts dans la phase de TiC<sub>x</sub>. La densité de ces défauts peut être accrue par l'érosion ionique lors du nettoyage de la surface des couches. [ Schier 1993, Hornetz 1994, Li 2001, Stuber 2002, Gulbinski 2005, Mani 2005, Lewin 2008] La deuxième origine possible de cette composante pourrait provenir de la présence d'une phase de transition entre la phase de TiC<sub>x</sub> formant les nanoparticules et la phase du carbone amorphe formant la matrice. [ Sch 1993, Hor 1994, Lewin 2006, Lewin 2008, Mag 2009, Lewin 2010] Concernant notre étude, en

appliquant une décomposition avec ces trois composantes C1 (Ti-C), C2 (C-C) et TiC\* sur cette série d'échantillons nous avons pu obtenir l'évolution des proportions des atomes de carbone se situant dans ces trois environnements chimiques différents (composante C1, C2 et TiC\* sur la **figure 3.12**). La composante C2 (C-C) possède une évolution linéaire en fonction du taux de carbone dans les couches. Son intensité augmente avec le taux de carbone dans les couches, ce qui signifie que l'on a une augmentation de la fraction de la phase de carbone amorphe présente dans les couches. Les liaisons C1 (Ti-C) et TiC\* montrent aussi des évolutions linéaires et leur intensité décroît lors de l'augmentation du taux de carbone dans les couches. Ceci montre que la quantité de la phase de TiC diminue lors de l'augmentation du taux de carbone.

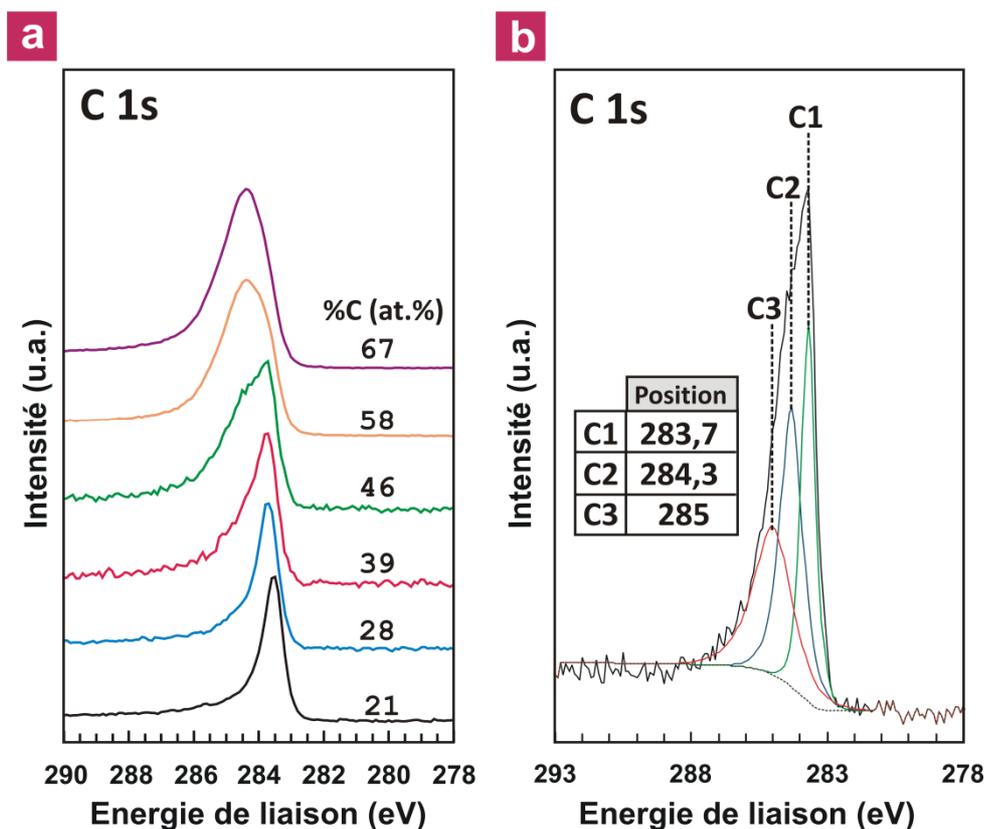


**Figure 3.12** Evolution des intensités relatives des composantes du spectre C 1s en fonction du taux de carbone dans les couches déterminé par XPS.

### 3.2.4.2. Couches nanocomposites Ni/a-C

Comme pour les couches nanocomposites TiC/a-C, nous avons cherché à étudier l'évolution des environnements chimiques en surface des couches présentées précédemment dans le **tableau 3.4**, lors de la variation du taux de carbone. Nous rappelons que pour ces couches Ni/a-C, du nickel et du carbone ont été détectés par XPS après érosion ionique (paragraphe 3.2.2). Les spectres XPS du niveau de cœur C 1s d'une série d'échantillons à différents taux de carbone sont présentés sur la **figure 3.13(a)**. Dans cette étude, nous n'avons

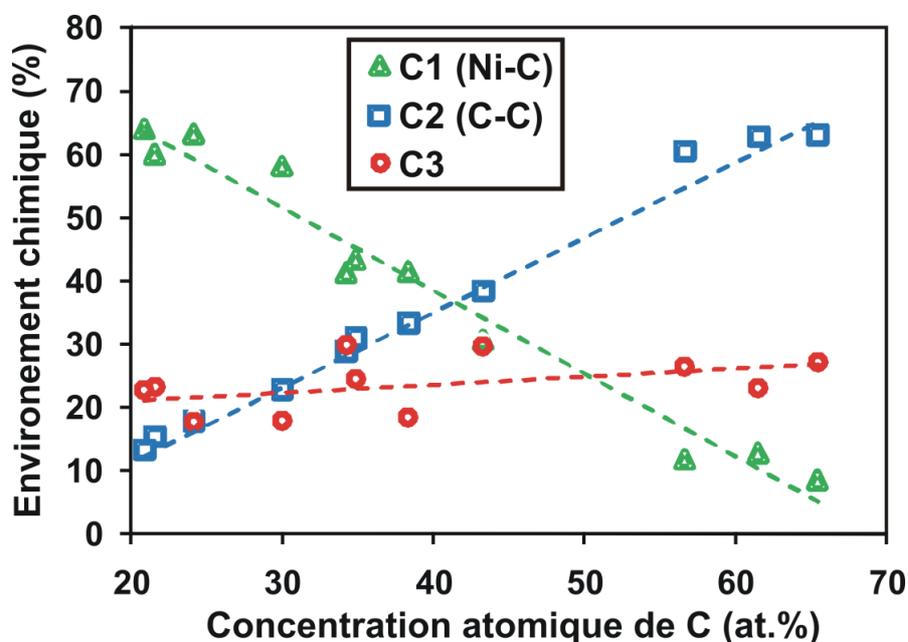
pas analysé le spectre Ni 2p en détail à cause de la complexité de la décomposition de ce spectre dû à la présence des pics satellites du nickel métallique.



**Figure 3.13** Spectres XPS après érosion ionique du niveau de cœur C 1s des couches Ni/a-C synthétisées avec différents taux de carbone (a) et spectre typique avec la courbe d'ajustement appropriée à trois composantes (b).

Pour le spectre C 1s, l'augmentation du taux de carbone dans les couches se traduit par un décalage du spectre C 1s vers des énergies de liaison plus élevées. Ce décalage s'accompagne d'un élargissement de ce pic (**Fig. 3.13(a)**). Cette évolution peut être reliée à l'évolution des intensités et des largeurs à mi-hauteur des trois composantes C1 (Ni-C), C2 (C-C) et C3. Afin d'approfondir notre étude, une décomposition du spectre C 1s avec trois composantes a été appliquée (**Fig. 3.13(b)**). L'évolution des intensités relatives de ces trois composantes est présentée sur la **figure 3.14**. Une diminution de la composante C1 (Ni-C) est observée lors de l'augmentation de la concentration de carbone indiquant la diminution de la proportion d'atomes de carbone en liaison avec des atomes de nickel dans les couches. Cette évolution montre que la phase de carbone amorphe dans les couches augmente lors de l'augmentation du taux de carbone dans les couches. La composante C3 reste quasiment constante lors de l'augmentation du taux de

carbone, indiquant que la proportion d'atomes de carbone, qui possèdent une hybridation  $sp^3$  et présents dans une phase de carbone amorphe hydrogéné, reste constante lors de l'augmentation du taux de carbone.

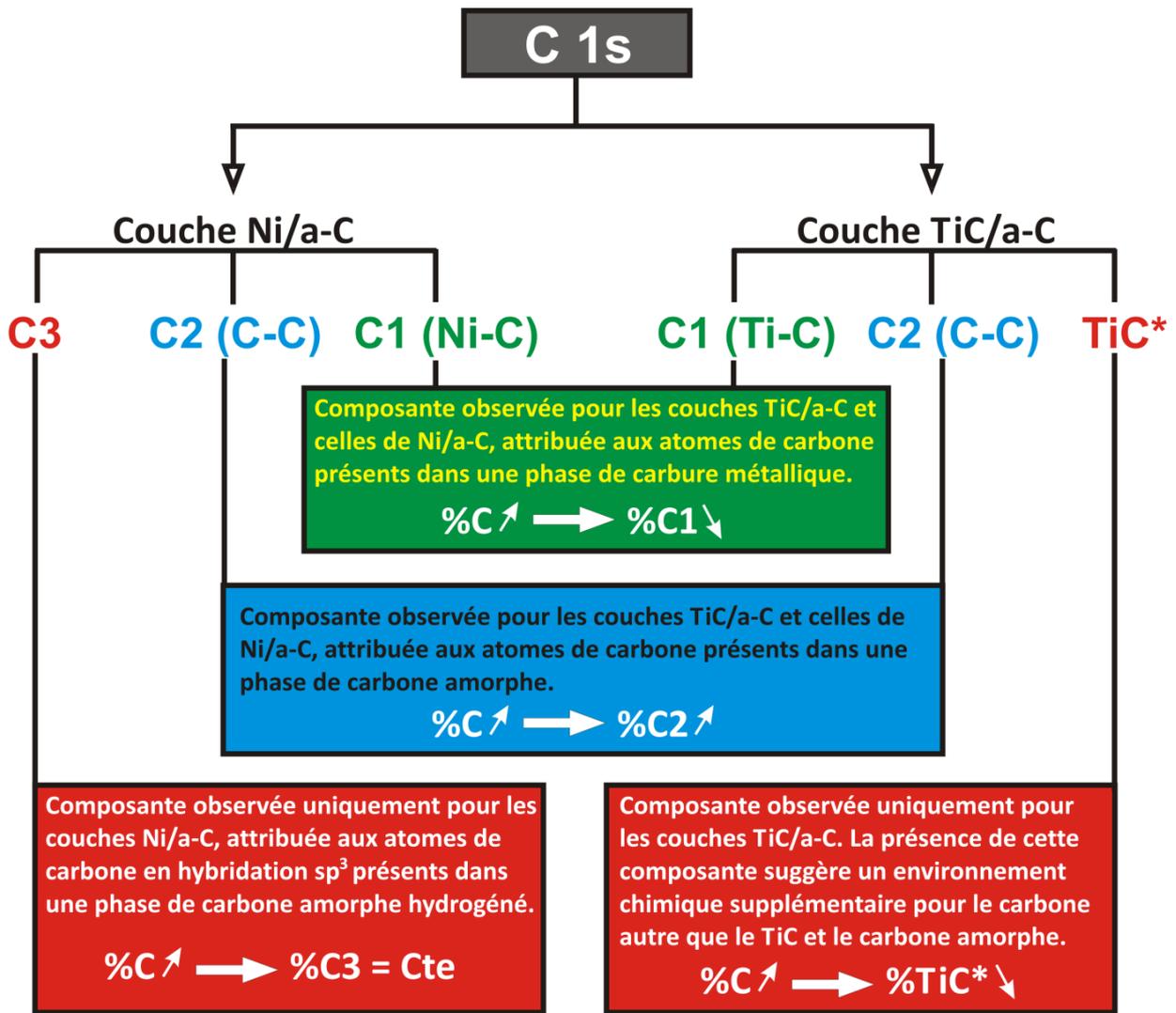


**Figure 3.14** Evolution des intensités relatives des composantes C1, C2 et C3 en fonction du taux de carbone déterminé par XPS après érosion ionique.

### 3.2.4.3. Bilan : lien entre l'évolution de chimie de surface et la microstructure des couches

La **figure 3.15** synthétise les principales remarques que l'on peut mettre à la lumière des analyses XPS concernant l'évolution des environnements chimique des atomes de carbone en fonction du taux de carbone dans les couches. Cependant, nous souhaiterions ajouter quelques remarques et discuter le lien entre les évolutions de ces composantes et la microstructure attendue de nos couches. Tout d'abord, plusieurs travaux sur les couches métal/carbone ont reporté des évolutions des environnements chimiques en fonction du taux de carbone similaires à celles que nous avons présentées précédemment.<sup>[Zhender 2000, Zhender 2004, Lewin 2006, Lewin 2008, Gulbinski 2005]</sup> Les résultats de ces équipes concluent à une modification simultanée de la chimie de surface et de la microstructure des couches (cf. chapitre 1). Les analyses microstructurales faites par ces groupes ont montré que les couches sont hétérogènes et qu'elles sont formées de nanoparticules de carbure métallique dispersées dans une matrice de carbone amorphe. Nos résultats sont donc

cohérents avec une organisation des couches suivant une microstructure telle que celle schématisée sur la **figure 3.16**. La composante C1 (Ti-C ou Ni-C) présente la fraction de la phase de carbure métallique formant les nanoparticules, tandis que la composante C2 (C-C) présente la phase de carbone amorphe formant la matrice. L'augmentation de l'intensité relative de l'une des composantes par rapport à l'autre est bien conforme à l'augmentation de la fraction de l'une des phases par rapport à l'autre.

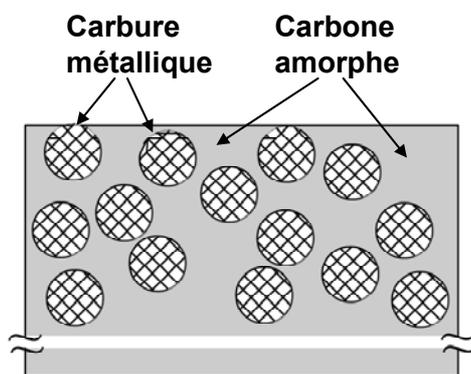


**Figure 3.15** Résumé schématisé de l'évolution des différentes composantes du spectre C 1s en fonction du taux de carbone dans les couches TiC/a-C et Ni/a-C.

Cependant, bien que nos résultats d'analyse XPS soient similaires à ceux présentés dans la littérature, l'hypothèse de la formation d'un matériau hétérogène avec une phase de carbure

métallique formant les nanoparticules et une autre phase de carbone amorphe formant la matrice reste à confirmer par des techniques poussées d'analyse microstructurales telles que des analyses MET qui vont nous permettre d'identifier l'organisation et la forme des nanoparticules cristallines. Ces analyses MET seront présentées au prochain chapitre.

---

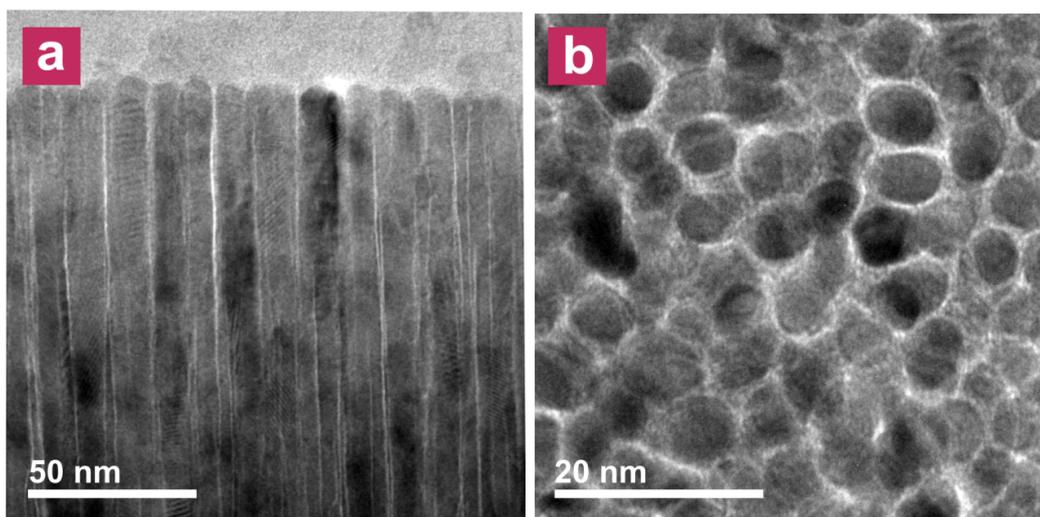


**Figure 3.16** Schéma descriptif de la microstructure attendue des couches métal/carbone.

---

### 3.2.5. Relation entre l'évolution de chimie de surface et la topographie

Nous avons cherché à étudier l'effet de l'érosion ionique sur la topographie de surface des couches qui peut être déterminée par analyse AFM. Pour cette étude, nous avons choisi une couche Ni/a-C qui possède une structure que nous avons identifiée à partir de l'analyse MET avant érosion (**Fig. 3.17**). Les analyses MET seront détaillées par la suite dans le chapitre 4. Pour résumer, cette couche (obtenue pour une fraction de méthane de 18 %) est constituée de cylindres sombres nanométriques que nous pouvons observer dans la **figure 3.17(a)**. Ces cylindres sont des nanofils de nickel de diamètre compris entre 10 et 15 nm. Ces nanofils sont perpendiculaires à la surface du substrat. Ils sont enrobés par une matrice de carbone amorphe que nous pouvons identifier par analyse MET en plain champ de la couche (phase claire sur la **figure 3.17(b)**). La composition chimique de la surface de cette couche avant et après 20 min d'érosion est donnée dans le tableau **3.5**. Son évolution lors de l'érosion ionique est similaire à celle observée sur les couches métal/carbone précédemment étudiées, à savoir une augmentation de la concentration atomique de nickel en surface au détriment de celles de carbone et d'oxygène.

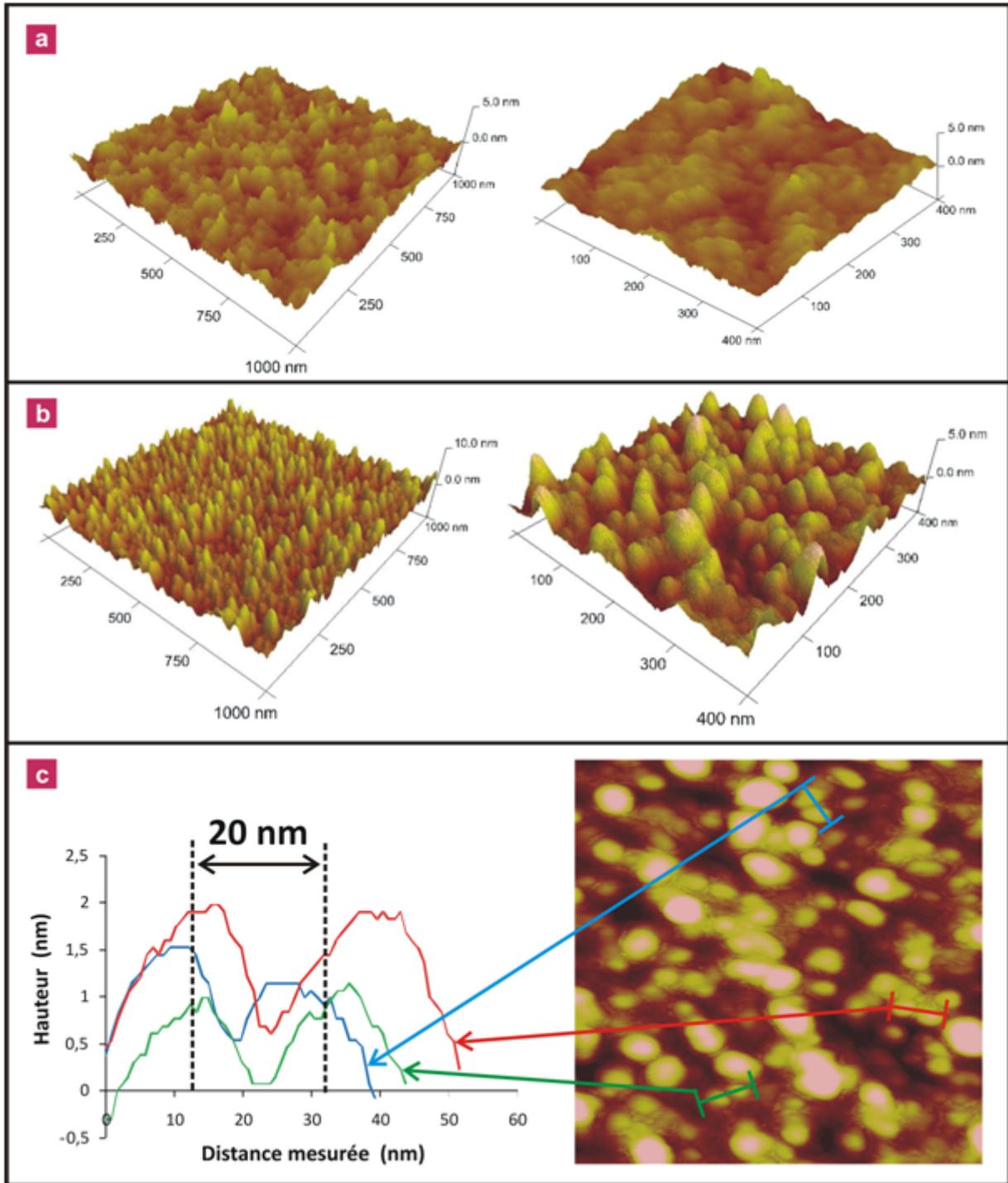


**Figure 3.17** Images MET d'une couche nanocomposite Ni/a-C avant érosion : en coupe (a) et plain champ (b).

Technique d'analyse	Composition chimique (at. %)		
	%Ni	%C	%O
XPS : Avant érosion	47	48	5
XPS : Après érosion (20 min)	72	28	0

**Tableau 3.5** Composition chimique, avant et après 20 min d'érosion ionique, d'une couche Ni/a-C synthétisée pour une fraction de méthane de 18 %.

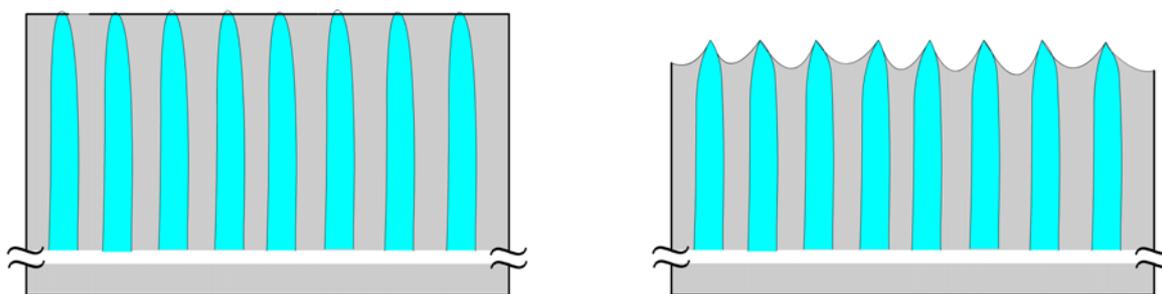
Afin de relier l'évolution de la topographie avec la modification de la chimie de surface, nous avons analysé la surface de cette couche par AFM avant et après 20 min d'érosion (**Fig. 3.18**). Une modification significative peut être remarquée entre la topographie avant (**Fig. 3.18(a)**) et après érosion (**Fig. 3.18(b)**). Cette modification se résume par une augmentation de la rugosité de surface de 0,5 nm à 1,4 nm et par la formation de nano-plots en surface avec des tailles différentes. Pour trois couples de nanoplots possédant une petite taille, la distance entre les centres des nanoplots a été mesurée. La **figure 3.18(c)** montre les trois mesures faites sur une image AFM ainsi que les profils (distance et hauteur) correspondants. Les distances trouvées sont : 20 nm (courbe verte), 26 nm (courbe rouge) et 19 nm (courbe bleue). Les valeurs trouvées sont légèrement supérieures à la distance entre les centres des nanofils de nickel observée par MET (~ 17 nm) (**Fig. 3.17(b)**).



**Figure 3.18** Analyse AFM d'une couche Ni/a-C synthétisée pour une fraction de méthane de 18% : avant (a) et après 20 min (b-c) d'érosion ionique dans le système XPS Kratos Axis Ultra.

A partir de cette observation, on peut interpréter de la façon suivante l'évolution de chimie de surface observée lors de l'érosion : l'érosion ionique induit une pulvérisation préférentielle de la phase de carbone amorphe par rapport à celle de nickel, ce qui aboutit à

l'émergence partielle des nanofils de nickel (**Fig. 3.19**). En fait, la vitesse d'érosion de la couche Ni/a-C est autour de 0,7 nm/min tandis que celle d'une couche de carbone amorphe hydrogéné est d'environ 2 nm/min. L'émergence des nanoplots métalliques lors de l'érosion est une hypothèse qui permet d'expliquer les résultats des analyses XPS avant et après érosion. Les nanoplots observés en AFM correspondraient aux extrémités des nanofils émergents à la surface (nanoplots de petite taille) ou un ensemble des nanofils sous forme d'un fagot (nanoplots à grande taille). Comme le nickel est un métal peu sensible à l'oxygène, les nanofils de nickel ne réagissent pas immédiatement avec l'oxygène présent dans le système XPS lorsqu'ils émergent. En remplaçant le nickel par un autre métal très réactif comme le titane, lors de leur émergence, les nanocristallites peuvent directement réagir avec l'oxygène afin de former une phase de carbure de titane oxydé. C'est la raison pour laquelle de l'oxygène reste présent en surface des couches TiC/a-C après l'érosion.



**Figure 3.19** Schéma d'un modèle simple utilisé pour illustrer l'effet de l'érosion ionique à la surface d'une couche Ni/a-C. Les cylindres bleus correspondent aux nanofils de nickel et la région grise correspond à la matrice de carbone amorphe.

### 3.3. Résumé et conclusions

Pour les couches de TiC/a-C et Ni/a-C, la quantité de métal incorporée dans les couches se contrôle aisément en ajustant la fraction de méthane incorporée dans le plasma. En comparaison avec les analyses WDX et RBS effectuées sur les couches TiC/a-C, on constate que l'analyse EDX sous-estime le taux de carbone dans les couches à cause de sa faible sensibilité aux éléments légers. Malgré cet inconvénient, l'évolution des concentrations des différents éléments déterminées par EDX est similaire à celle obtenue par WDS.

En étudiant l'évolution de la chimie de surface des couches par XPS, nous avons démontré que l'effet de l'érosion ionique *in situ* dépend du métal incorporé dans les couches.

Dans le cas du titane, qui est très sensible à l'oxygène, l'érosion ionique n'a pas permis d'éliminer complètement l'oxygène de contamination adsorbé en surface des couches. Ce point perturbe le dosage par XPS et aboutit à des concentrations atomiques différentes de celles dosées par les techniques d'analyse en volume telle que l'analyse WDS. Contrairement aux couches TiC/a-C, dans le cas des couches Ni/a-C, l'oxygène présent en surface est complètement éliminé après l'érosion ionique. Cette efficacité de l'érosion est probablement liée à la faible réactivité du nickel avec l'oxygène.

La composition chimique en surface des couches déterminée par XPS suit une évolution linéaire en fonction du taux de méthane. La comparaison des valeurs obtenues par XPS avec celles obtenues par EDX démontre que dans le cas des couches TiC/a-C les compositions chimiques en surface et en volume sont différentes, tandis que dans le cas des couches Ni/a-C elles sont quasiment identiques. Ce résultat s'explique probablement par la présence d'oxygène en surface des couches TiC/a-C et par son absence dans le cas des couches Ni/a-C.

L'étude des environnements chimiques est cohérente avec une représentation des matériaux sous forme d'un mélange hétérogène d'une phase de carbone amorphe hydrogéné dans laquelle se trouveraient des nanograins riches en métal. L'étude globale de l'effet de l'érosion sur ces deux matériaux nous a permis par la suite de construire une hypothèse qui permet de relier l'évolution de la chimie de surface observée avec la modification de la topographie de surface déterminée par AFM et d'arriver à l'hypothèse que l'érosion ionique pulvérise préférentiellement la matrice de carbone amorphe et fait émerger les nanocristallites métalliques.

Une description plus détaillée de la microstructure des nanocomposites nécessite de passer à des analyses plus poussées telles que des analyses par MET. Ceci sera l'objectif du prochain chapitre dans lequel nous nous focaliserons sur l'étude microstructurale détaillée des couches métal/carbone.



# Chapitre 4

---

## Microstructure, propriétés et applications des couches métal/carbone

**L**A première partie de ce chapitre se focalise sur la description de la morphologie et la microstructure des couches à partir des données expérimentales fournies par les techniques MEB, DRX et MET. A partir d'une représentation géométrique simple de la structure des couches, une évaluation de la « peau » de carbone amorphe séparant les grains métalliques du composite sera effectuée puis une description des mécanismes de croissance des couches sera proposée. Dans la dernière partie de ce chapitre, les mesures de dureté des couches TiC/a-C et Ni/a-C seront présentées et mises en relation avec l'évolution microstructurale des couches. Les étapes d'optimisation concernant les conditions de mesure de la dureté seront décrites. Pour les couches Ni/a-C, nous décrirons les régimes de conduction électrique et la théorie de percolation observée dans les nanocomposites. Le comportement électrique des couches Ni/a-C sera présenté par la suite et la théorie de percolation sera utilisée afin d'expliquer l'évolution de la conductivité électrique lors de la modification de la microstructure des couches. Ce chapitre se terminera par une description d'une application des couches Ni/a-C, comme support de la croissance de nanotubes de carbone par PECVD.

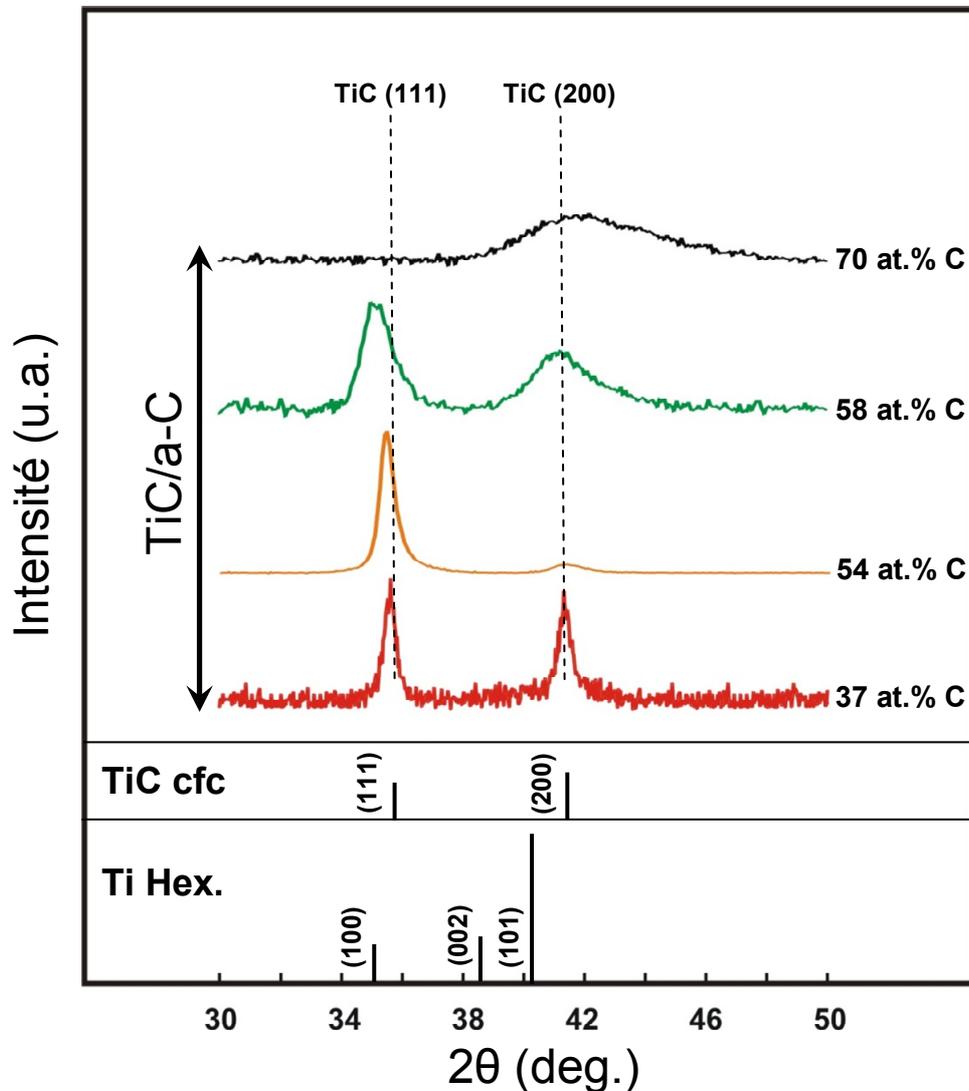
Dans ce chapitre, nous prendrons les valeurs de concentration de carbone déduites des analyses XPS après érosion ionique *in situ*.

## 4.1. Etude de la microstructure des couches métal/carbone

### 4.1.1. Analyse microstructurale des couches nanocomposites TiC/a-C

#### 4.1.1.1. Etude microstructurale par DRX

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) d'une série d'échantillons à différents taux de carbone mesurés par XPS sont présentés dans la **figure 4.1**. Pour la couche à 37 at.% de carbone deux pics sont observés à  $2\theta \sim 35^\circ$  et  $2\theta \sim 41,3^\circ$ . Ces pics correspondent respectivement aux plans réticulaires (1 1 1) et (2 0 0) du TiC cfc.<sup>[PDF 1, PDF 2]</sup>

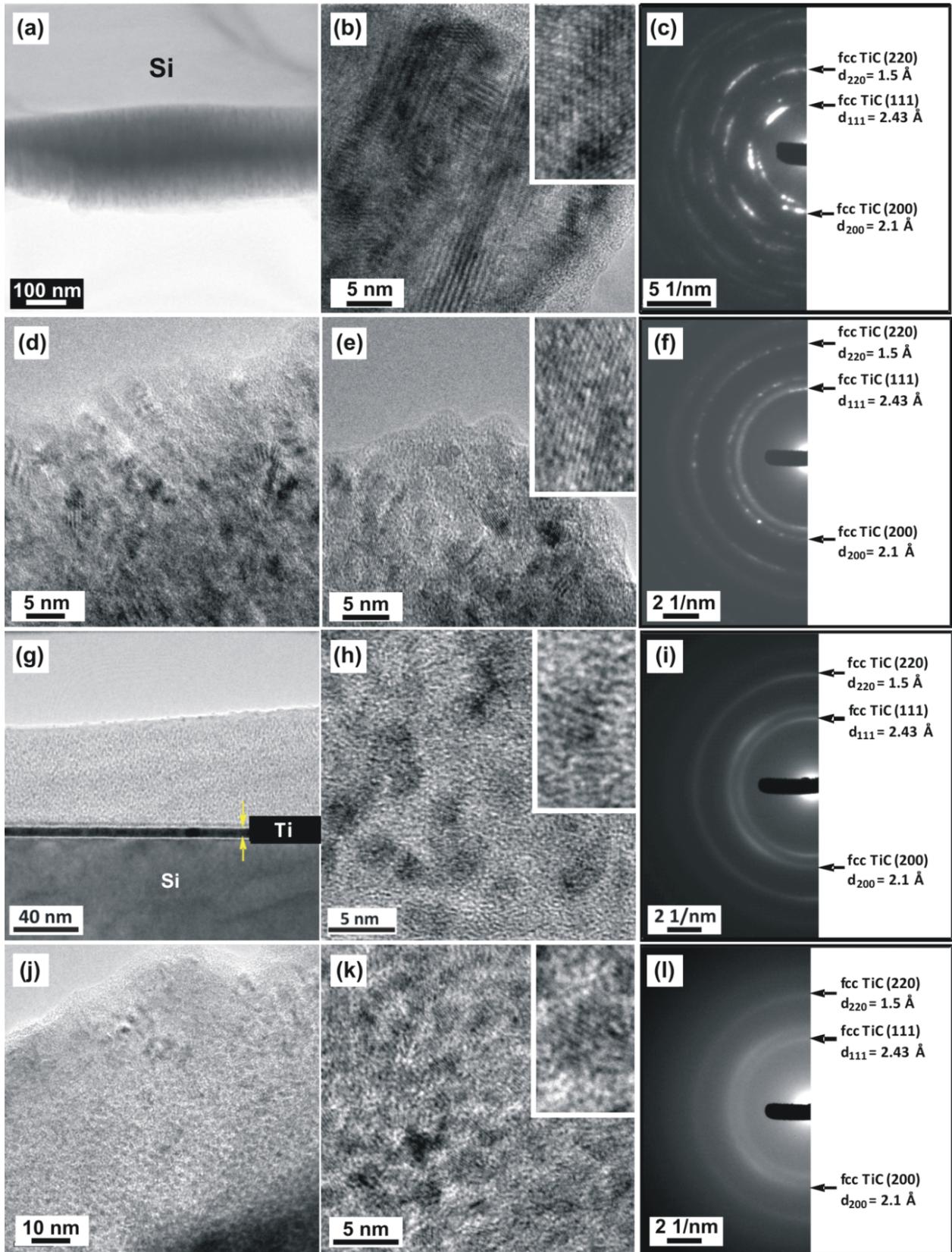


**Figure 4.1** Diagrammes DRX des couches TiC/a-C à différents taux de carbone. Les indexations indiquent les positions théoriques de la phase de Ti hex. et de celle de TiC cfc.<sup>[PDF 1, PDF2]</sup> Le taux de carbone utilisé a été déterminé par analyse XPS.

A 54 at.% de carbone, on observe une forte intensité du pic (111) par rapport à celle du pic (200). Ceci indique une orientation préférentielle des cristallites TiC par rapport à la surface de silicium. Cette orientation préférentielle dans les couches a été observée à partir de 42 at.% de carbone. Lorsque le taux de carbone dans les couches atteint 58 at.%, cette orientation préférentielle commence à disparaître. Concernant les couches contenant 70 at.% de carbone et plus, le pic (111) disparaît complètement et seul le pic (200) est observé. On observe aussi que la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics s'accroît quand le taux de carbone dans les couches augmente. Cette observation est une indication de la diminution de la taille des cristallites de TiC ou de l'aspect amorphe de la couche. Ce point sera à préciser par les analyses MET.

#### 4.1.1.2. Etude microstructurale par MET

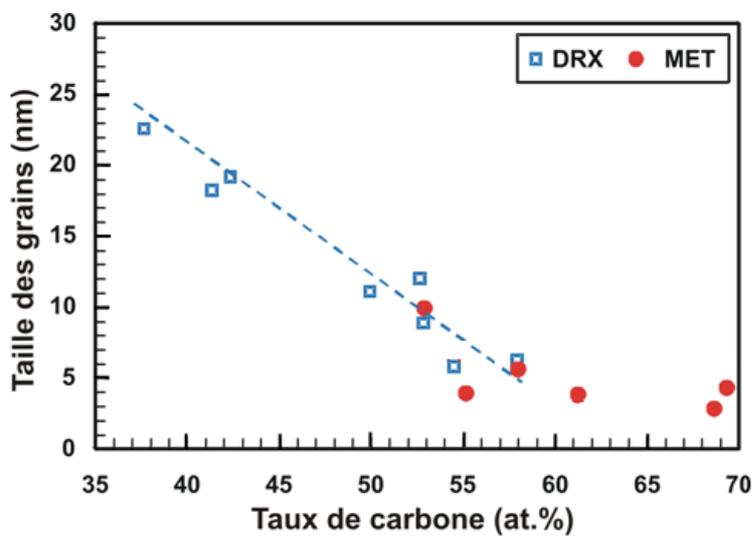
La microstructure a été étudiée par MET afin de comprendre l'évolution microstructurale des couches lors de la modification de leur composition chimique. Une image MET en coupe transverse d'une couche TiC/a-C contenant 42 at.% de carbone est présentée dans la **figure 4.2(a)**. Une microstructure polycristalline a été observée pour cette couche. L'image MET à haute résolution présentée en **figure 4.2(b)** met en évidence la présence de plans réticulaires d'une phase cristalline du TiC. Pour cet échantillon, il n'a pas été possible d'identifier la présence de la matrice de carbone amorphe enrobant la phase de TiC. Ceci se traduit par le fait que la couche à ce stade est formée majoritairement de TiC avec une croissance de type colonnaire. La phase cristalline identifiée par diffraction électronique à sélection d'aire (SAED) est une phase de TiC cfc (**Fig. 4.2(c)**). Lors de l'augmentation du taux de carbone jusqu'à 55 at.% la microstructure de la couche se modifie (**Figs. 4.2(d et e)**). Pour ce type de couches, la microstructure est formée de nanoparticules cristallines allongées discontinues qui sont légèrement séparées les unes des autres par une fine couche de carbone amorphe. L'analyse SAED montre que les nanoparticules observées sont des nanocristallites de TiC cfc (**Fig. 4.2(f)**). Lorsque le taux de carbone dans les couches atteint 58 at.% la structure des couches devient granulaire **figure 4.2(g et h)**. L'analyse par diffraction électronique (**Fig. 4.2(i)**) montre la présence d'une phase cristalline de TiC cfc qui peut être attribuées aux nanoparticules sphériques observées. Enfin, à 69 at.% de carbone, les couches gardent une structure granulaire (**Fig. 4.2(j)**) avec une taille de nanoparticules quasiment égale à celle de la couche à 58 at.% (**Fig. 4.2(k)**). Comme pour les autres types de couches, la diffraction électronique confirme la présence de la phase cristalline de TiC cfc (**Fig. 4.2(l)**).



**Figure 4.2** Images MET en coupe et clichés SAED associés des couches nanocomposites TiC/a-C à différents taux de carbone déterminé par XPS : 42 at.% (a-c), 55 at.% (d-f), 58 at.% (g-i) et 69 at.% (j-l). (Référence de l'indexation des clichés SAED : [Len 1995]).

### 4.1.1.3. Evolution de la taille des grains en fonction du taux de carbone

La taille des grains  $D$  a été déterminée à partir des études de microstructure par MET et par DRX. Les images MET ont été utilisées pour l'étude statistique de la taille des particules des couches à fort taux de carbone et contenant des grains de TiC de faible taille (e.g. entre 3 et 10 nm). Les diagrammes DRX ont été utilisés pour estimer la taille des grains pour les dépôts à faible taux de carbone en appliquant l'équation de Scherrer. L'évolution de la taille des grains en fonction du taux de carbone dans les couches est présentée dans la **figure 4.3**.



**Figure 4.3** Evolution de la taille des grains de TiC présents dans les couches TiC/a-C en fonction du taux de carbone déterminé par XPS.

L'augmentation du taux de carbone dans les couches de 35 at.% à 55 at.%, induit une diminution linéaire de la taille des grains. En outre, entre 55 at.% et 70 at.% de carbone la taille des grains, déterminée à partir des images MET haute résolution, semble presque constante. On peut remarquer que dans la zone de concentration de carbone intermédiaire, il y a un bon accord entre les mesures effectuées par MET et par DRX.

## 4.1.2. Analyse microstructurale des couches Ni/a-C

### 4.1.2.1. Etude de la microstructure par DRX

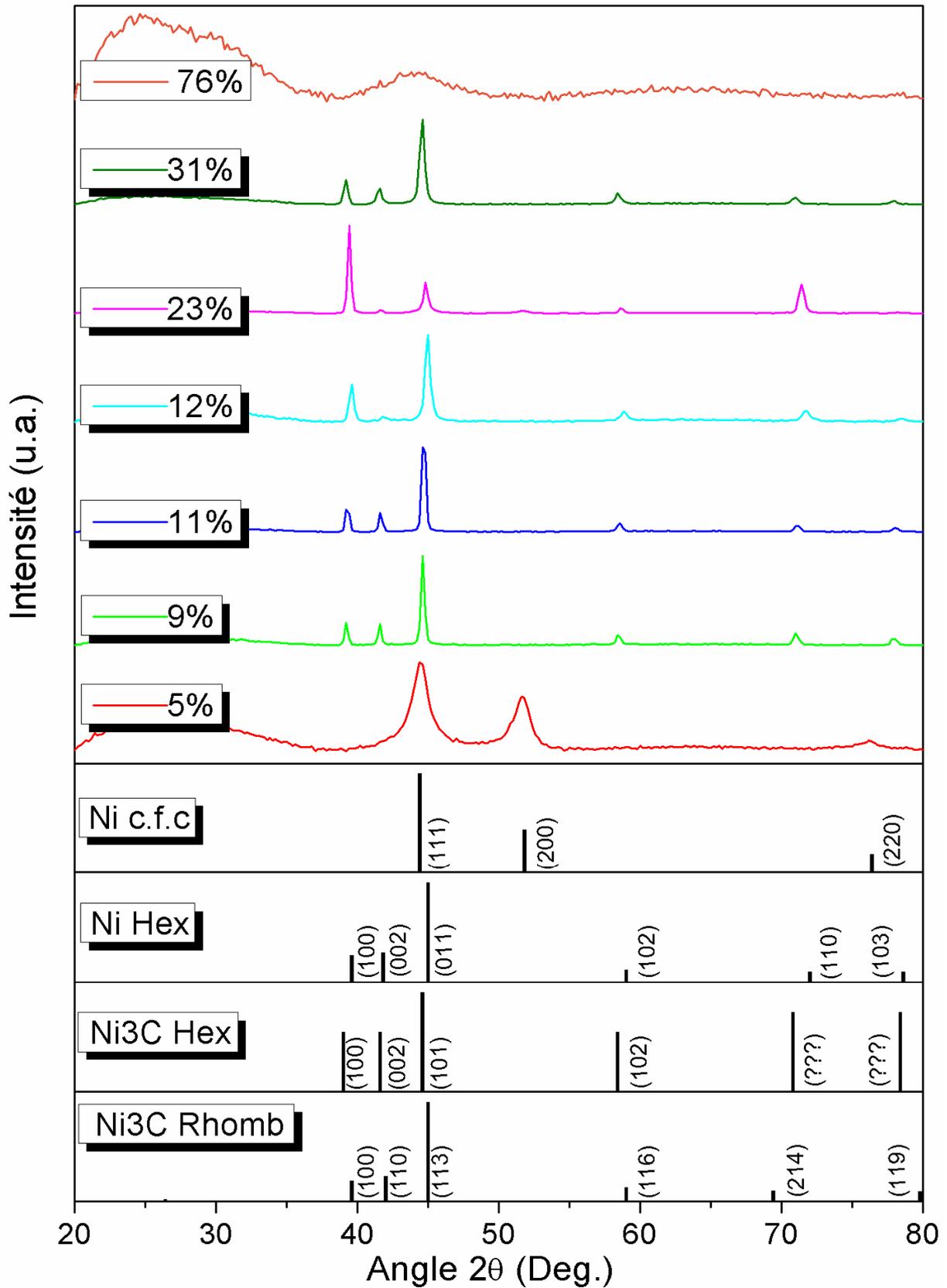
Afin d'accéder à l'évolution de la taille et de la structure cristalline des grains en fonction de la composition des couches Ni/a-C, nous avons procédé à des analyses DRX en mode Bragg-Brentano. En nous référant aux articles parus sur les analyses DRX de couches minces

composites Ni/a-C, nous avons identifié les pics témoins des structures probables du nickel (**Tab. 4.1**). Après examen de ces données, nous remarquons que certains pics, correspondant à des structures différentes, ont des positions très proches les unes des autres. De ce fait, dans le cas des couches minces, il sera difficile dans certains cas de différencier ces phases les unes des autres à partir de la position des pics de diffraction. Une difficulté supplémentaire provient du fait que les contraintes mécaniques intrinsèques dans les couches peuvent changer la position du pic à cause d'une modification du paramètre de maille. La stœchiométrie de la phase cristalline peut aussi affecter le paramètre de maille et donc modifier les positions des pics de diffraction.<sup>[Lewin 2010]</sup>

	Ni <sub>3</sub> C rhomboédrique			Ni <sub>3</sub> C hexagonal			Ni hexagonal			Ni cfc	
<b>Position 2θ (Deg.)</b>	39.55	41.92	45.00	39.134	41.58	44.60	39.66	41.77	45.067	44.49	51.85
<b>d (Å)</b>	2.27	2.15	2.01	2.30	2.17	2.03	2.27	2.16	2.01		
<b>h k l</b>	1 1 0	0 0 6	1 1 3	1 0 0	0 0 2	1 0 1	1 0 0	0 0 2	1 0 1	1 1 1	2 0 0
<b>Référence</b>	[Nagakura 1958]			[Jacobson 1933]			[Weik 1965]			[Taylor 1950]	

**Tableau 4.1** Nomenclature des positions des pics DRX pour le nickel en phase Ni<sub>3</sub>C rhomboédrique, Ni<sub>3</sub>C hexagonal, Ni hexagonal et Ni cubique à faces centrées.

La **figure 4.4** présente les diagrammes DRX obtenus pour des échantillons contenant des taux de carbone allant de 5 at.% à 31 at.% (taux de carbone déterminé par XPS), ainsi que les diagrammes DRX correspondant aux structures identifiées grâce aux comparaisons faites avec les résultats présentés dans la littérature. Nous pouvons remarquer qu'une couche contenant 5 at.% de carbone contient une phase cubique à faces centrées de nickel. En effet, nous observons bien deux pics intenses à des valeurs 2θ de 44,4° et 51,7°, conformément aux valeurs relevées dans la littérature. Dans cette condition, le carbone présent dans les couches se place alors dans les sites interstitiels de la maille cubique à faces centrées du nickel ce qui provoque une distorsion de la maille de celui-ci et affaiblit la cristallinité du matériau.



**Figure 4.4** Diagrammes DRX obtenus pour des échantillons avec des taux de carbone mesurés par XPS, ainsi que ceux des structures Ni c.f.c.<sup>[Taylor 1950]</sup> Ni hexagonal,<sup>[Weik 1965]</sup> Ni<sub>3</sub>C hexagonal,<sup>[Jacobson 1933]</sup> et Ni<sub>3</sub>C rhomboédrique.<sup>[Nagakura 1958]</sup>

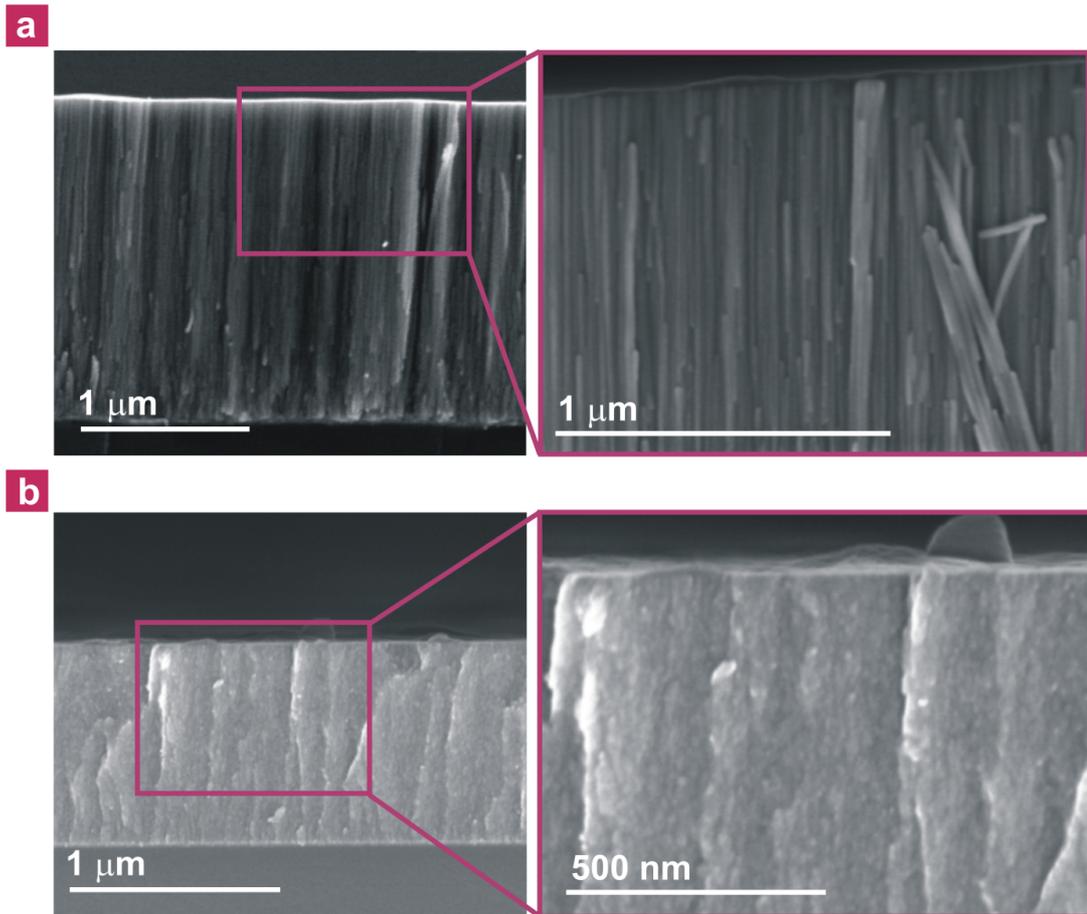
Ceci se traduit par un élargissement des pics visible sur la **figure 4.4**. L'introduction de carbone dans les couches en quantité plus importante induit une modification des diagrammes de diffraction. Nous voyons apparaître de nouveaux pics de diffraction (positions proches de  $39,2^\circ$ ,  $41,6^\circ$ ,  $58,5^\circ$ ,  $71,1^\circ$ , et  $78,0^\circ$ ), tandis que le pic à  $51,7^\circ$  (plans (200) du Ni cfc) n'est plus observable. Ceci indique un changement de structure cristalline. Malheureusement, la position de ces différents pics varie faiblement en fonction du taux de carbone dans les couches. Cela rend délicat une identification claire la structure cristalline des phases contenues dans les échantillons.

Dans l'étude XPS présentée dans le chapitre 3, nous avons identifié la présence d'atomes de carbone dans une phase de carbure métallique. D'après ce résultat, nous pouvons attribuer la phase détectée par DRX au  $\text{Ni}_3\text{C}$  sous-stœchiométrique ou  $\text{NiC}_x$ .

L'introduction de carbone en quantité plus importante provoque un élargissement des pics à tel point que nous ne pouvons plus identifier la présence d'une structure cristalline comme nous le voyons sur la **figure 4.4** pour une couche contenant 71 at.% de carbone. Ce résultat est dû à la très faible taille des particules présentes dans les couches, qui ne remplissent plus les critères de Bragg assurant la diffraction des rayons-X.

#### 4.1.2.2. Etude de la morphologie par MEB

Les couches Ni/a-C à différents taux de carbone ont été observées par imagerie MEB (**Fig. 4.5**). Une évolution significative de la morphologie peut être remarquée. A 28 at.% de carbone, la couche possède une morphologie fibreuse (**Fig. 4.5(a)**) et l'on peut remarquer que la couche est formée d'un réseau très dense de nanofils orientés de façon perpendiculaire à la surface du substrat. Dans certaines zones de la tranche, un fagot de nanofils détaché de la couche peut être observé, ceci étant dû certainement au clivage de l'échantillon lors de la préparation pour l'observation au MEB. Lorsque le taux de carbone dans les couches atteint une valeur de 46 at.%, la morphologie des couches devient compacte avec un aspect granulaire (**Fig. 4.5(b)**). La taille des grains observée ne peut pas être évaluée à partir de l'analyse MEB à cause des limitations en résolution de l'appareil. L'analyse par MET demeure nécessaire pour étudier plus en détail l'évolution microstructurale et pour identifier si les couches sont homogènes (formées d'une seule phase) ou hétérogènes (composites formées de deux ou plusieurs phases).

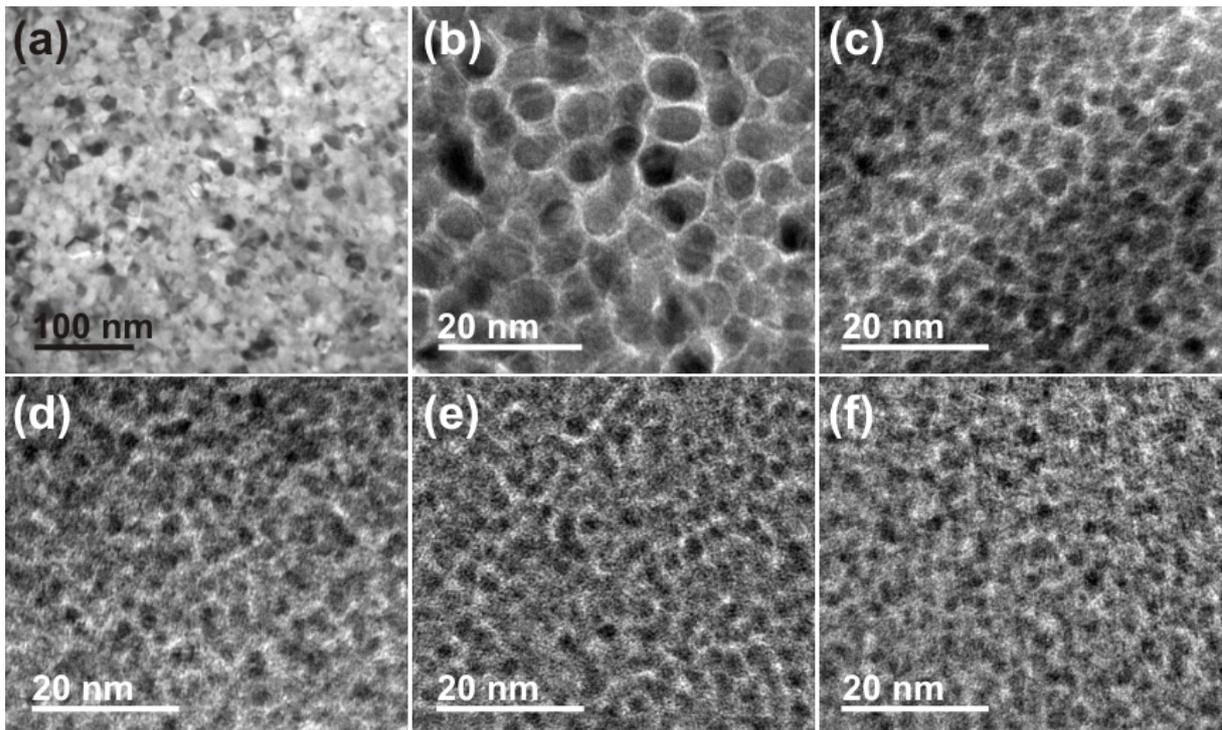


**Figure 4.5** Images MEB en coupe des couches Ni/a-C avec 28 at.% (a) et 46 at.% (b) de carbone déterminé par XPS.

#### 4.1.2.3. Analyse microstructurale par MET

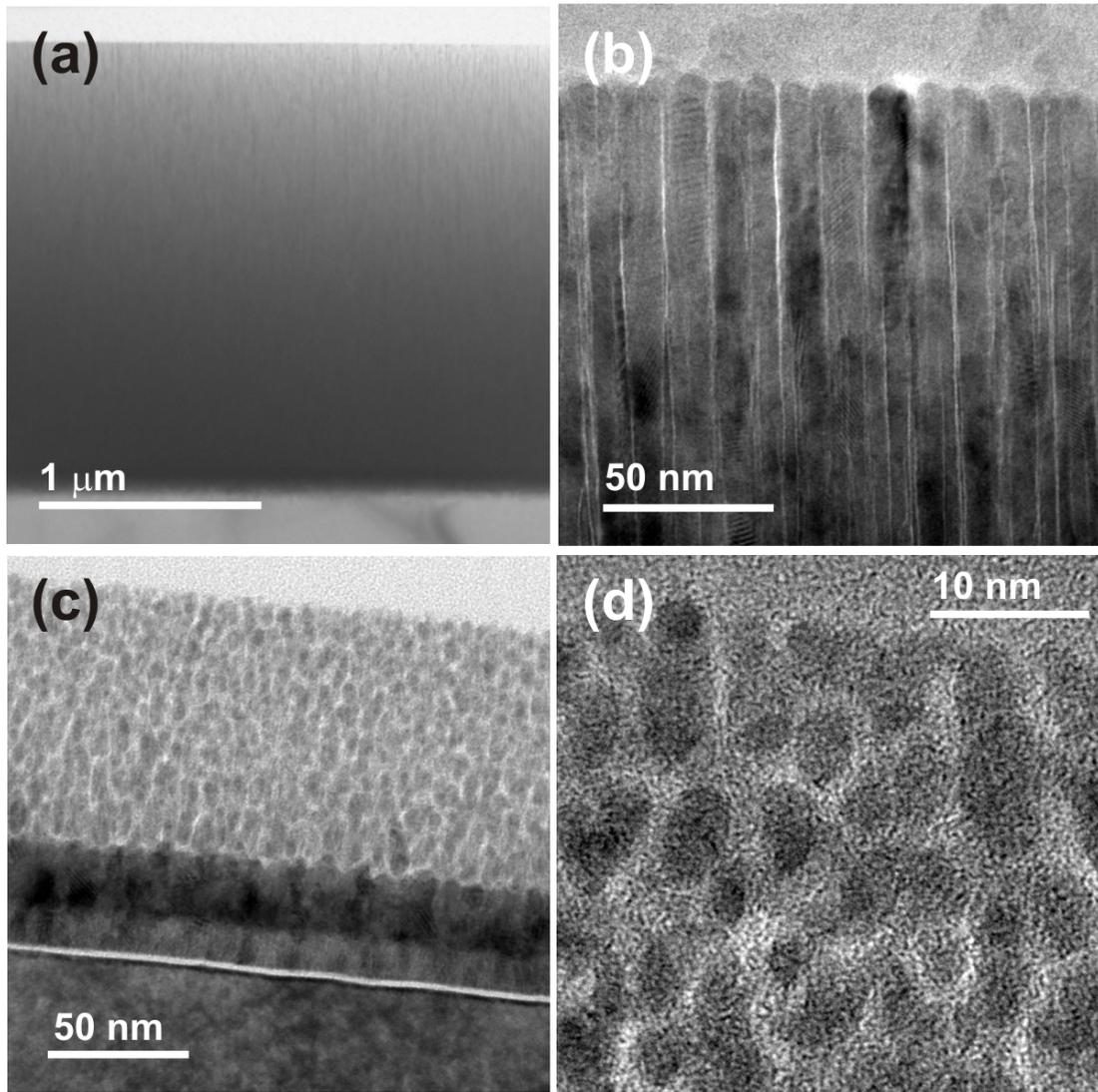
Comme nous l'avons vu dans les deux paragraphes précédents, les analyses DRX et MEB ont mis en évidence respectivement une évolution de la microstructure et de la morphologie des couches Ni/a-C lors de la modification de la composition chimique. Dans ce paragraphe, des études par MET sont présentées afin d'étudier de façon plus détaillée cette évolution microstructurale. Dans la **figure 4.6** sont présentées des images MET en plain champ pour des couches Ni/a-C préparées avec différents taux de carbone. Une évolution de la microstructure est mise en évidence. A faible taux de carbone (autour de 21 at.%), les couches possèdent des grains avec une taille relativement élevée (**Fig. 4.6(a)**). La différence de contraste observée sur l'image MET de cet échantillon peut être reliée à la rugosité élevée de cette couche. La présence de cristallites avec différentes orientations peut aussi affecter l'analyse et créer une différence de contraste. Dans les deux cas, la différence de contraste est reliée à un artefact et non pas à la

présence de deux phases séparées. Lors de l'augmentation du taux de carbone jusqu'à 28 at.%, une séparation de phase apparaît (**Fig. 4.6(b)**). Dans ce cas, la présence d'une phase riche en nickel avec une forme circulaire (disque sombre) enrobée par la matrice de carbone amorphe (fine couche claire) est mise en évidence. A 39 at.% de carbone, la taille des disques sombres (phase riche en nickel) diminue. Finalement à partir d'une concentration de 46 at.%, la taille des disques devient très faible (autour de 2 nm). Ces disques sont dispersés dans la matrice de carbone amorphe.



**Figure 4.6** Images MET en plain champ de couches Ni/a-C synthétisées à différents taux de carbone : 21 at. % (a) 28 at. % (b) 39 at. % (c) 46 at. % (d) 58 at. % (e) et 67 at. % (f).

Afin de construire une représentation schématique en 3D de ces nanostructures, une étude MET en coupe transverse a été réalisée. Pour cette étude deux échantillons à deux différents taux de carbone ont été sélectionnés (28 at.% et 53 at.%). La couche à 28 at.% de carbone se présente sous la forme de nanofils riches en nickel orientés perpendiculairement au substrat (**Fig. 4.7(a et b)**). Ces nanofils possèdent un diamètre moyen autour de 10 nm. Ils sont séparés les uns des autres par une fine couche de carbone amorphe. La longueur des nanofils est directement proportionnelle à l'épaisseur de la couche (ici autour de 2  $\mu\text{m}$ ). Pour un taux de carbone de 53 at.%, on passe de nanofils à des nanoparticules quasiment sphériques (**Fig. 4.7(c et d)**).

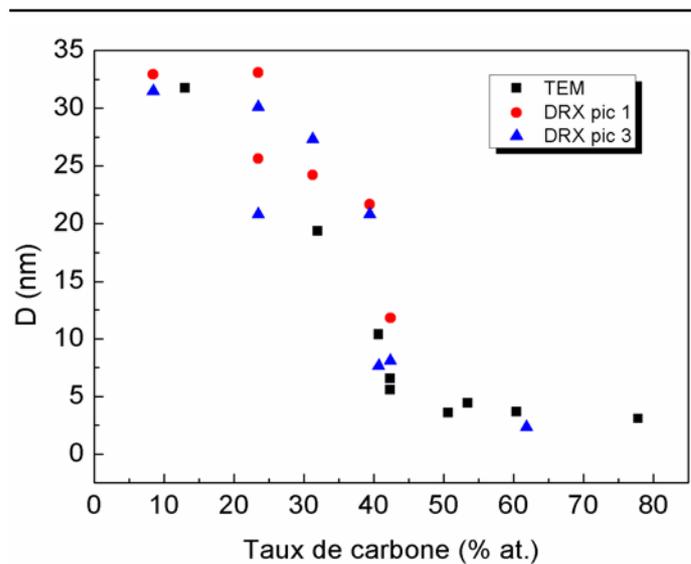


**Figure 4.7** Images MET en coupe transverse de couches Ni/a-C présentant un taux de carbone de 28 at.% (a et b) et de 53 at.% (c et d). Le taux de carbone a été déterminé par XPS.

#### 4.1.2.4. Evolution de la taille des grains en fonction du taux de carbone

Les analyses DRX et MET réalisées sur les couches Ni/a-C nous ont permis d'accéder au diamètre des cristallites. Le calcul de la taille des cristallites en utilisant les diagrammes DRX a été fait à l'aide de la formule de Scherrer où les deux pics les plus intenses ont été sélectionnés (pic 1 à 39° et pic 3 à 44° sur **figure 4.4**). Nous avons donc tracé l'évolution de cette dimension en fonction de la composition en carbone des couches mesurée par XPS (**Fig. 4.8**). Nous voyons ici que ces deux techniques fournissent des informations cohérentes. En effet, dans les deux cas, nous observons une forte diminution de la dimension des cristallites pour des couches contenant entre 5 at.% et 50 at.% de carbone, puis un diamètre qui semble être constant pour des couches

contenant entre 50 at.% et 80 at.% de carbone. D'après ce graphique, une couche qui contient entre 8 at.% et 15 at.% de carbone environ présente des cristallites de plus de 30 nm. Une couche contenant entre 15 at.% et 50 at.% de carbone contiendra des cristallites de 30 à 5 nm, et une couche contenant plus de 50 at.% de carbone présente des cristallites de moins de 5 nm. L'utilisation de ces deux techniques nous permet donc de confirmer une diminution de la taille des cristallites en fonction de la proportion de carbone dans la couche.



**Figure 4.8** Evolution de la taille des cristallites  $D$  évaluée par la formule de Scherrer et mesurée à partir des analyses MET en plain champ, en fonction du taux de carbone dans les couches mesurée par XPS.

### 4.1.3. Evaluation des distances intergrains

#### 4.1.3.1. Objectif

Dans les paragraphes précédents, nous avons pu estimer la taille des nanoparticules métalliques et nous avons étudié l'évolution de leur taille en fonction du taux de carbone dans les couches métal/carbone. Par contre, l'épaisseur de la couche de carbone amorphe qui sépare les nanoparticules métalliques est très difficile à estimer directement à partir des analyses MET car les images sont délicates à interpréter du fait de la superposition de plusieurs grains présents dans le volume analysé. L'objectif de cette partie est d'arriver à une estimation de cette épaisseur en utilisant un modèle géométrique simple du nanocomposite que l'on combine avec les mesures de taille des grains et avec une exploitation poussée des environnements chimiques déduits des analyses XPS.

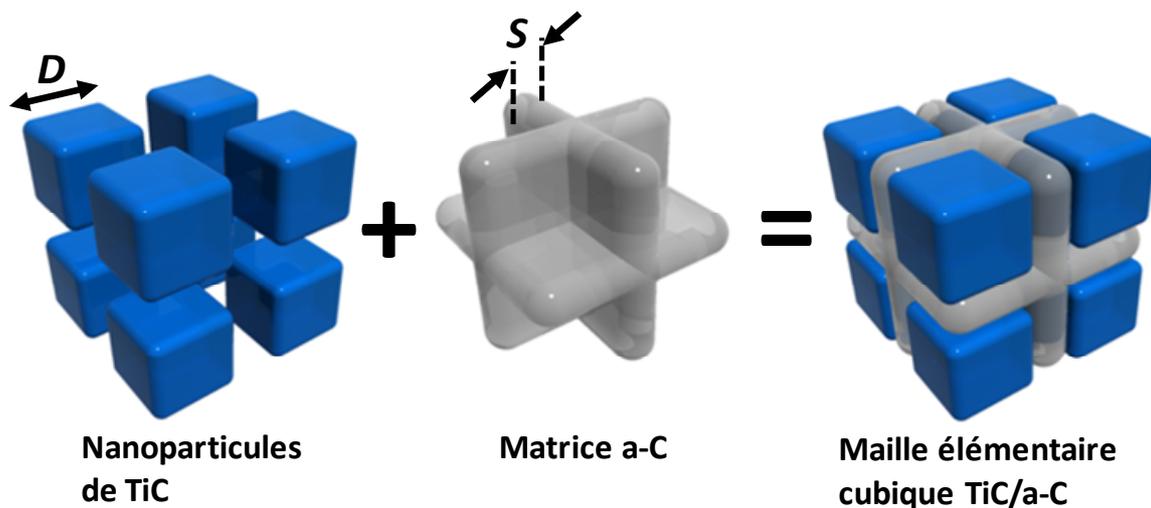
#### 4.1.3.2. Modèle géométrique appliqué aux couches TiC/a-C

##### 4.1.3.2.1. Modèle géométrique en volume

Dans un premier temps, nous avons essayé de développer un modèle utilisé par différents groupes dans la littérature pour décrire la microstructure des couches nanocomposites TiC/a-C. [Voevodin 1998, Zhender 2004, Pei 2005, Lewin 2006] Dans ce modèle, les nanoparticules de TiC sont des

cubes placés sur les nœuds d'une maille tridimensionnelle cubique et sont séparés par la phase de carbone amorphe (**Fig. 4.9**). La taille des nanoparticules  $D$  est considérée égale à la dimension d'un côté d'un cube.

Cette représentation géométrique simple peut s'appliquer à tous les nanocomposites constitués de nanograins dans une phase de carbone amorphe. La mesure de  $D$  peut être effectuée par MET ou par la méthode de Scherrer comme nous l'avons montré dans les paragraphes précédents. A partir de l'exploitation des analyses XPS, on peut remonter à la fraction volumique de la phase de carbone amorphe dans la couche moyennant certaines hypothèses concernant la densité des deux matériaux constituant le composite. Connaissant alors la taille des particules  $D$  et la proportion volumique des deux phases, on peut estimer l'épaisseur de la matrice de carbone  $S$  séparant les nanoparticules.



**Figure 4.9** Modèle géométrique simplifié de la microstructure des couches nanocomposites TiC/a-C.

Considérons une maille élémentaire cubique d'un réseau de particules (**Fig. 4.9**). La quantité  $N_{TiC}$  représente le nombre d'atomes de carbone de la phase TiC présents dans une maille élémentaire cubique. Cette quantité est égale au produit de la densité d'atomes de carbone de la phase TiC  $n_{TiC}$  par le volume d'une cristallite  $D^3$  :

$$N_{TiC} \propto n_{TiC} D^3 \quad (4.1)$$

La grandeur  $n_{TiC}$  peut être évaluée à partir de l'équation suivante :

$$n_{TiC} = \frac{\rho_{TiC}}{M_{Ti} + M_C} \times N_A \quad (4.2)$$

avec  $N_A$  est le nombre d'Avogadro.

La quantité  $N_{a-C}$  représente le nombre d'atomes de carbone de la phase de carbone amorphe présent dans une maille élémentaire. Cette grandeur est égale au produit de la densité d'atomes de carbone dans la phase de carbone amorphe  $n_{a-C}$  par le volume de la matrice :

$$N_{a-C} \propto n_{a-C} [(S + D)^3 - D^3] \quad (4.3)$$

$$\text{avec } n_{a-C} = \frac{\rho_C}{M_C} \times N_A \quad (4.4)$$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 (cf paragraphe 3.2.1.2), les deux composantes C1 et TiC\* du spectre C 1s représentent la phase de TiC présente dans une couche de TiC/a-C. De ce fait, la somme de ces deux composantes [C1] et [TiC\*] représente la fraction d'atomes de carbone présents dans la phase de TiC. Cette somme peut être reliée aux équations (4.1) et (4.3) précédentes par la relation suivante :

$$[C1] + [TiC*] = \frac{N_{TiC}}{N_{TiC} + N_{a-C}} \quad (4.5)$$

$$\text{avec } [C1] + [TiC*] + [C2] = 1 \quad (4.6)$$

où C2 est la composante représentant la phase de carbone amorphe.

L'insertion des équations 4.1 et 4.3 dans l'équation 4.5 aboutit à l'équation suivante :

$$[C1] + [TiC*] = \frac{n_{TiC} D^3}{n_{TiC} D^3 + n_{a-C} [(S + D)^3 - D^3]} \quad (4.7)$$

A partir de cette relation on peut exprimer l'épaisseur de la matrice  $S$  par l'équation suivante :

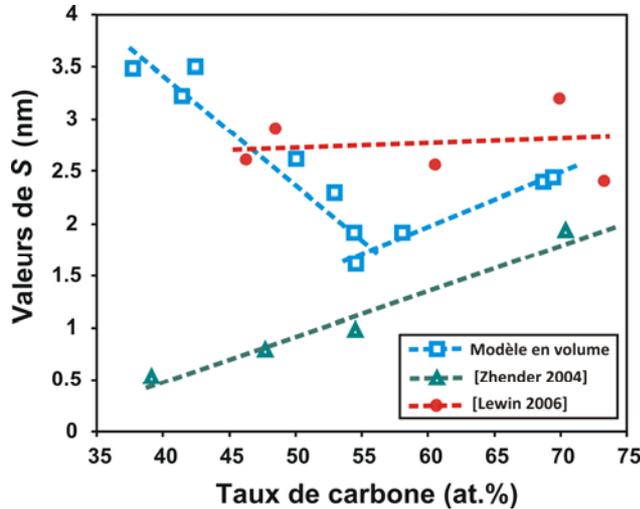
$$S = D \times \left[ \sqrt[3]{1 + \frac{M_C}{M_{Ti} + M_C} \times \frac{\rho_{TiC}}{\rho_C} \left( \frac{1 - ([C1] + [TiC*])}{[C1] + [TiC*]} \right)} - 1 \right] \quad (4.8)$$

L'insertion de l'équation 4.6 dans l'équation 4.8 permet d'écrire l'équation suivante :

$$S = D \times \left[ \sqrt[3]{1 + \frac{M_C}{M_{Ti} + M_C} \times \frac{\rho_{TiC}}{\rho_C} \left( \frac{[C2]}{1 - [C2]} \right)} - 1 \right] \quad (4.9)$$

où  $M_C$  et  $M_{Ti}$  sont respectivement la masse molaire du carbone (12 g.mol<sup>-1</sup>) et celle du titane (47,86 g.mol<sup>-1</sup>). Les deux paramètres  $\rho_{TiC}$  et  $\rho_C$  représentent respectivement la masse volumique du TiC (4,91 g.cm<sup>-3</sup>) et celle du carbone amorphe (2,2 g.cm<sup>-3</sup>). La valeur de la masse

volumique de la phase de carbone amorphe peut varier selon le taux d'hydrogène présent dans les couches. Comme nous ne disposons pas de dosage du taux d'hydrogène dans les couches, la valeur de la masse volumique retenue ( $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ) reste donc une approximation.



**Figure 4.10** Evolution de l'épaisseur de la matrice de carbone  $S$ , évaluée en utilisant le modèle en volume, en fonction du taux de carbone dans la couche (en bleu).

L'évolution de l'épaisseur  $S$  calculée à partir de l'équation (4.9) est présentée dans la **figure 4.10** (courbe en bleu). On peut remarquer qu'entre 40 at.% et 55 at. % de carbone, la valeur de  $S$  diminue puis subit de nouveau une croissance entre 55 at.% et 72 at. %. Cette évolution de l'épaisseur de la matrice de carbone est différente de celles reportées dans la littérature. Dans le cas de Lewin et al. (courbe en rouge)<sup>[Lewin 2006]</sup> la distance intergrains  $S$  reste quasiment constante lors de l'augmentation du taux de carbone, tandis que dans le cas de Zhender et al. (courbe en vert)<sup>[Zhender 2004]</sup>  $S$  augmente de 0,5 nm à 3,3 nm lors de l'augmentation du taux de carbone. La raison pour laquelle l'évolution de  $S$  trouvée est différente des deux évolutions reportées est probablement liée dans notre cas à la présence du taux d'oxygène élevé en surface des couches comme nous l'avons démontré par analyse XPS (cf. chapitre 3) ce qui n'est pas le cas dans les études reportées dans la littérature.<sup>[Voevodin 1998, Zhender 2006, Lewin 2006]</sup>

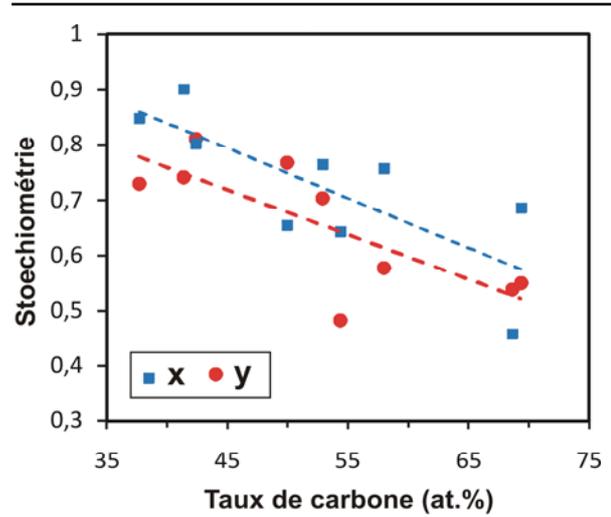
Nous avons donc cherché à prendre en compte dans les calculs cet effet de l'oxygène. Nous rappelons que dans le chapitre 3 nous avons démontré que l'oxygène détecté par XPS en surface est préférentiellement lié au titane. On peut donc supposer que les cristallites analysées sont formées d'un cœur de  $\text{TiC}_x$  et d'une coquille de  $\text{TiO}_y$ . Comme nous ne possédons pas d'évaluation de l'épaisseur de la coquille de  $\text{TiO}_y$ , nous avons considéré comme approximation que les cristallites sont formées d'une seule phase homogène de  $\text{TiC}_x\text{O}_y$ . Donc, en considérant que les cubes sont des grains d'oxyde de carbure de titane non stœchiométrique ( $\text{TiC}_x\text{O}_y$ ), où  $x$  et

y représentent respectivement la stœchiométrie du carbone et celle de l'oxygène, nous pouvons corriger le modèle géométrique en volume présenté précédemment. Les valeurs de x et y peuvent être déterminées en utilisant les zones détaillées acquises en XPS du C 1s (pour x) et O 1s (pour y) à partir des relations suivantes :

$$x = ([C1] + [TiC*]) \times \frac{[C]}{[Ti]} \quad (4.10)$$

$$y = [O1] \times \frac{[O]}{[Ti]} \quad (4.11)$$

où [C], [Ti] et [O] représentent respectivement les concentrations atomiques du carbone, du titane et d'oxygène déterminées par XPS. Le paramètre [O1] représente la proportion de la composante O1 (Ti-O) dans le spectre O 1s. Il représente donc le nombre global d'atomes d'oxygène présents dans la phase de  $TiC_xO_y$ . Les valeurs de x et celles de y varient respectivement entre 0,6-0,9 et 0,6-0,8 (Fig. 4.11).



**Figure 4.11** Evolution des stœchiométries x et y de la phase  $TiC_xO_y$  en fonction du taux de carbone.

Ensuite, en suivant le même raisonnement appliqué pour trouver l'équation (4.9), nous pouvons dans ces nouvelles conditions déterminer S à partir de l'équation suivante :

$$S = D \times \left( \sqrt[3]{\frac{n_{TiC_xO_y}}{n_{a-C}} \left( \frac{[C]}{[Ti]x} + \frac{n_{a-C} - n_{TiC_xO_y}}{n_{TiC_xO_y}} \right)} - 1 \right) \quad (4.12)$$

Dans cette équation,  $n_{TiC_xO_y}$  représente la densité d'atomes de carbone dans la phase de  $TiC_xO_y$ . Cette grandeur peut être évaluée par la relation suivante :

$$n_{TiC_xO_y} = x \frac{\rho_{TiC_xO_y}}{M_{Ti} + xM_C + yM_O} N_A \quad (4.13)$$

où  $\rho_{TiC_xO_y}$  représente la masse volumique de la phase  $TiC_xO_y$ . L'une des difficultés est d'estimer cette masse volumique en fonction des paramètres x et y. Une des solutions la plus simple est d'exprimer la valeur de la densité de la phase  $TiC_xO_y$  en fonction des densités des phases

connues comme celles de Ti. Afin de simplifier le problème et donner une approximation, nous considérons des évolutions linéaires des valeurs de ces densités comme illustré sur la **figure 4.12**. Ce raisonnement aboutit aux trois relations suivantes qui relient les densités de ces différentes phases :

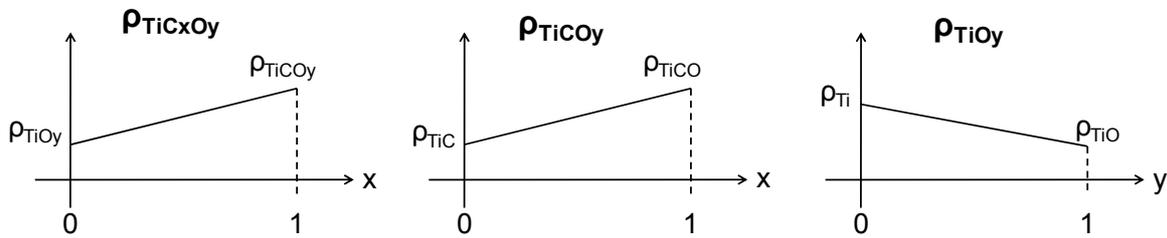
$$\rho_{TiCxOy} = \rho_{TiOy} + x(\rho_{TiCOy} - \rho_{TiOy}) \quad (4.14)$$

$$\rho_{TiCOy} = \rho_{TiC} + y(\rho_{TiCO} - \rho_{TiC}) \quad (4.15)$$

$$\rho_{TiOy} = \rho_{Ti} + y(\rho_{TiO} - \rho_{Ti}) \quad (4.16)$$

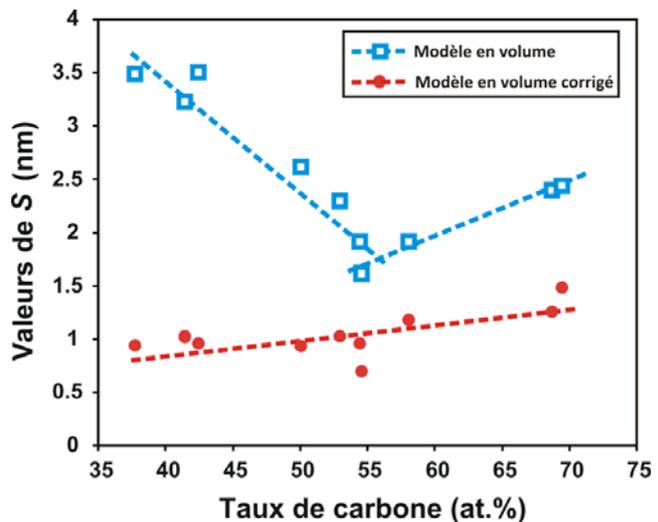
A partir de ces trois équations nous pouvons exprimer  $\rho_{TiCxOy}$  avec la relation suivante :

$$\rho_{TiCxOy} = \rho_{Ti} + y(\rho_{TiO} - \rho_{Ti}) + x(\rho_{TiC} - \rho_{Ti}) + xy(\rho_{TiCO} - \rho_{TiC} - \rho_{TiO} + \rho_{Ti}) \quad (4.17)$$



**Figure 4.12** Illustration schématique de l'évolution linéaire de la densité des différents matériaux en fonction de x et y.

Après cette correction, l'évolution de  $S$  déterminée à partir de l'équation (4.12) présentée dans la **figure 4.13** (courbe en rouge) est différente de celle obtenue avant correction à partir de l'équation (4.9) (courbe en bleu). Nous pouvons remarquer que lors de l'augmentation du taux de carbone une légère augmentation de la valeur de  $S$  de 0,3 nm à 1,3 nm est observée. Cela signifie que  $S$  reste quasiment constante comme dans le cas de Lewin et al. (**Fig. 4.10-courbe en rouge**).



**Figure 4.13** Evolution de l'épaisseur de la matrice de carbone  $S$  en fonction du taux de carbone dans la couche déterminée à partir du modèle en volume avant (en bleu) et après (rouge) avoir pris en compte la présence de l'oxygène dans les cristallites.

#### 4.1.3.2.2. Modèle géométrique en surface

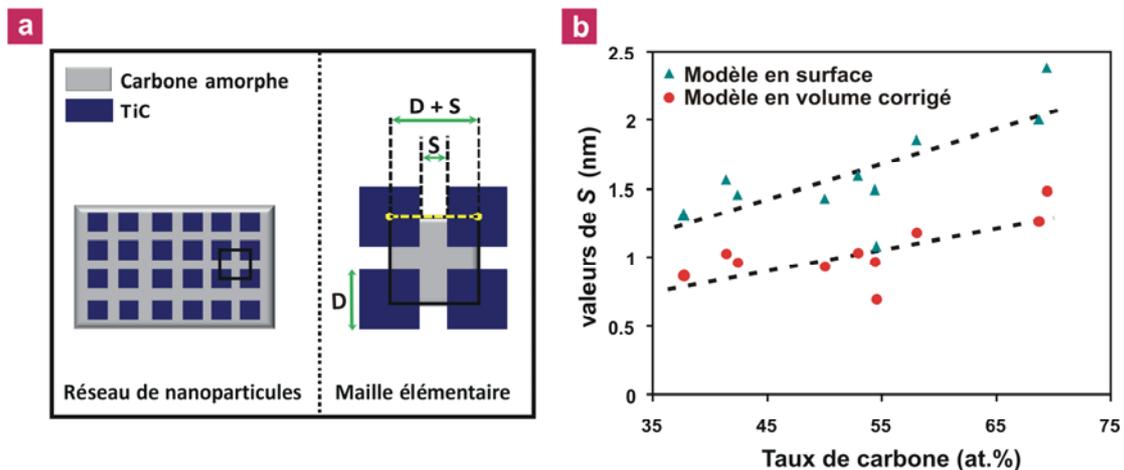
Le modèle géométrique en volume possède un point faible dû au fait que la composition chimique est déterminée par XPS. Or cette technique d'analyse est une technique d'analyse de surface limitée aux premiers nm en profondeur alors que les tailles caractéristiques de  $D$  et de  $S$  sont du même ordre de grandeur voir supérieures à cette profondeur d'analyse. Il est donc pertinent de considérer un modèle géométrique reposant sur un modèle de surface. De ce fait, dans ce paragraphe nous nous intéressons à une modification du modèle en tenant compte de ce point. Dans le modèle surfacique chaque particule de TiC est représentée par un carré au lieu d'un cube. Le côté du carré est égal à la taille des grains déterminée précédemment. Les carrés sont organisés en un réseau carré en surface (**Fig. 4.14(a)**). La séparation entre deux carrés est égale à  $S$ . Dans ces conditions, nous pouvons modifier les équations (4.1) et (4.3) de la façon suivante :

$$N_{\text{TiC}_x\text{O}_y} \propto n_{\text{TiC}_x\text{O}_y} D^2 \quad (4.18)$$

$$N_{a-C} \propto n_{a-C} [(S + D)^2 - D^2] \quad (4.19)$$

En fondant sur cette hypothèse,  $S$  peut être exprimé par l'équation suivante :

$$S = D \times \left[ \sqrt{\frac{n_{\text{TiC}_x\text{O}_y}}{n_{a-C}} \left( \frac{[C]}{x[Ti]} + \frac{(n_{a-C} - n_{\text{TiC}_x\text{O}_y})}{n_{a-C}} \right)} - 1 \right] \quad (4.20)$$



**Figure 4.14** Schéma descriptif du modèle en surface développé dans cette étude pour évaluer la distance intergrains  $S$  dans les couches TiC/a-C (a); évolution de  $S$ , déterminée à partir du modèle surfacique et du modèle volumique corrigé, en fonction du taux de carbone (b).

En appliquant l'équation (4.20) à nos mesures nous pouvons déterminer l'évolution de  $S$  en fonction du taux de carbone à partir de ce modèle (**Fig. 4.14(b)**). Cette évolution est similaire

à celle observée pour le modèle en volume corrigé. Toutefois, on constate une légère augmentation de la valeur calculée de  $S$  de l'ordre de 1 nm.

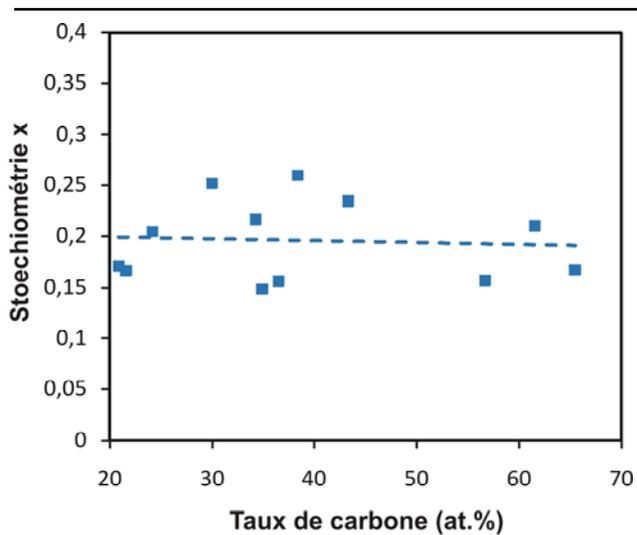
En conclusion, le résultat important apporté par l'utilisation de ces deux représentations (surface ou volume) est que l'épaisseur de la matrice de carbone reste à peu près constante quel que soit le taux de carbone dans le composite. Les résultats aboutissent à une évaluation de  $S$  se situant autour de 1 à 2 nm.

#### 4.1.3.2. Modèle géométrique appliqué aux couches Ni/a-C

Les mêmes représentations géométriques simples ont été utilisées pour évaluer  $S$  dans le cas des couches Ni/a-C. Comme ces couches ne contiennent pas d'oxygène en surface (cf. chapitre 3), nous n'avons pas fait la correction liée à la présence de l'oxygène en surface des couches. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, les nanoparticules de nickel contiennent du carbone et peuvent être considérées comme de composition  $NiC_x$ . Le paramètre  $x$  peut être déterminé à partir de l'équation suivante :

$$x = [C1] \times \frac{[C]}{[Ni]} \quad (4.21)$$

Avec  $[C1]$  représentant la fraction d'atomes de carbone présents dans la phase de  $NiC_x$ . Les grandeurs  $[C]$  et  $[Ni]$  représentent respectivement la concentration atomique de carbone et celle de nickel. Comme la valeur de  $x$  reste faible autour de 0,2 (**Fig. 4.15**), nous avons considéré que la phase formant les nanoparticules est du nickel pur. Cette approximation signifie que tous les atomes de carbone présents dans les couches participent à la formation de la matrice.



**Figure 4.15** Evolution de la stoechiométrie  $x$  de la phase  $NiC_x$  en fonction du taux de carbone.

A partir de cette approximation, la valeur de  $S$  est donnée par une équation équivalente à l'équation (4.9) pour une répartition en volume des cristallites :

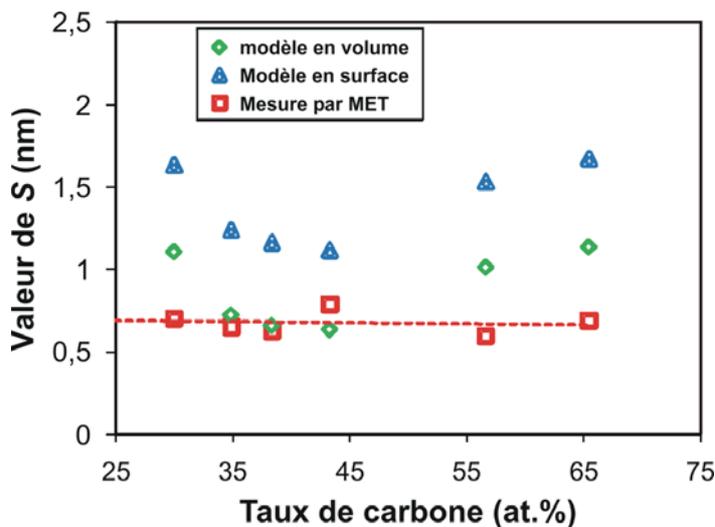
$$S = D \left( \sqrt[3]{1 + \frac{M_C}{M_{Ni}} \times \frac{\rho_{Ni}}{\rho_C} \frac{[C]}{(1-[C])}} - 1 \right) \quad (4.22)$$

Si on prend une répartition en surface, on obtient l'équation suivante :

$$S = D \left( \sqrt{1 + \frac{M_C}{M_{Ni}} \times \frac{\rho_{Ni}}{\rho_C} \frac{[C]}{1-[C]}} - 1 \right) \quad (4.23)$$

avec  $\rho_{Ni}$  (8,902 g.cm<sup>-3</sup>) et  $M_{Ni}$  (58,69 g.mol<sup>-1</sup>).

Ces deux équations ont été utilisées pour évaluer  $S$  dans les couches avec un taux de carbone entre 30 et 65 at.% (**Fig. 4.16**). Nous n'avons pas pris en compte les couches à des taux de carbone inférieurs à 30 at.% car aucun nanocomposite n'a été observé pour de telles concentrations. Une légère différence entre les deux représentations est observée. Dans les deux cas la valeur de  $S$  reste quasiment constante. Dans le cas du modèle en volume, la valeur moyenne de  $S$  est autour de 0,8 nm, alors qu'elle est autour de 1,3 nm pour le modèle en surface.



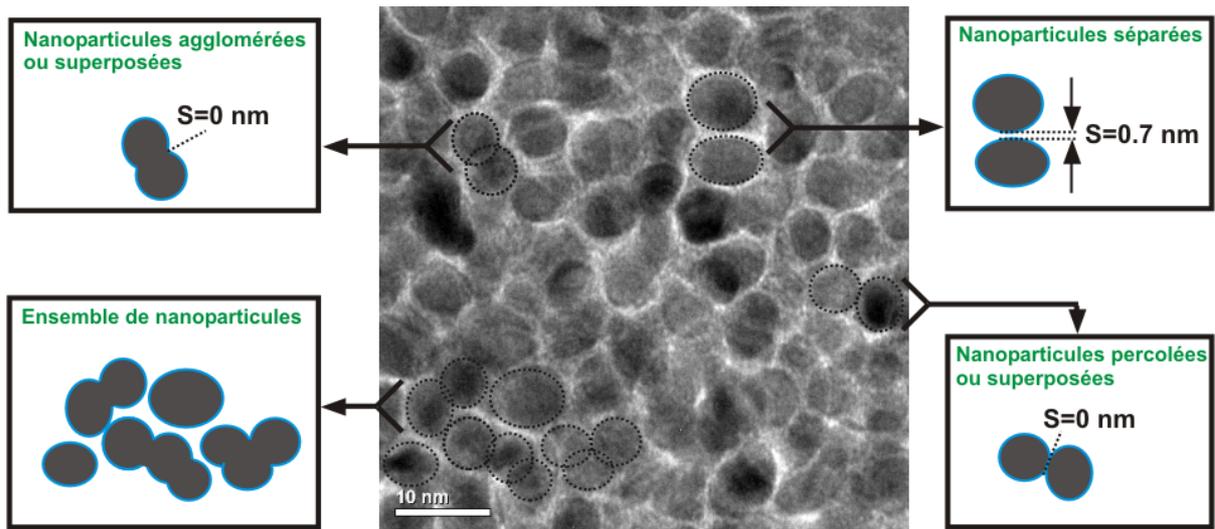
**Figure 4.16** Evolution de l'épaisseur de la matrice de carbone  $S$  en fonction du taux de carbone dans les couches Ni/a-C déterminée à partir du modèle en volume (en vert), du modèle en surface (en bleu) et des mesures MET (en rouge).

Grace aux analyses MET en plain champ dont un exemple est présenté dans la **figure 4.6** du paragraphe 4.1.2.3, nous avons mesuré la distance intergrains  $S$  pour les couches Ni/a-C (**Fig. 4.16**). Cependant, il faut être prudent lors de l'interprétation des mesures faites par MET pour les trois raisons suivantes :

- Les mesures de  $S$  sont faites uniquement entre les particules qui sont séparées les unes des autres. Toute valeur de  $S = 0$  nm, qui correspond aux nanoparticules percolées ou agglomérées, n'est pas pris en compte (**Fig. 4.17**).
- La présence des orientations arbitraires des nanocristallites par rapport aux faisceaux d'électrons du MET peut créer des artefacts dans l'image obtenue. Par exemple, une

cristallite possédant une orientation suivant laquelle aucune diffraction du faisceau d'électrons n'existe, peut donner la signature d'une phase amorphe.

- c. Une image MET est une image en 2D qui est en réalité une projection du volume d'une couche. Pour cette raison, la superposition d'images de plusieurs grains présents dans le volume analysé peut donner une image avec la présence des nanoparticules percolées et/ou agglomérées (**Fig. 4.17**).



**Figure 4.17** Exemple de traitement d'une image MET en plain champ d'une couche nanocomposite Ni/a-C.

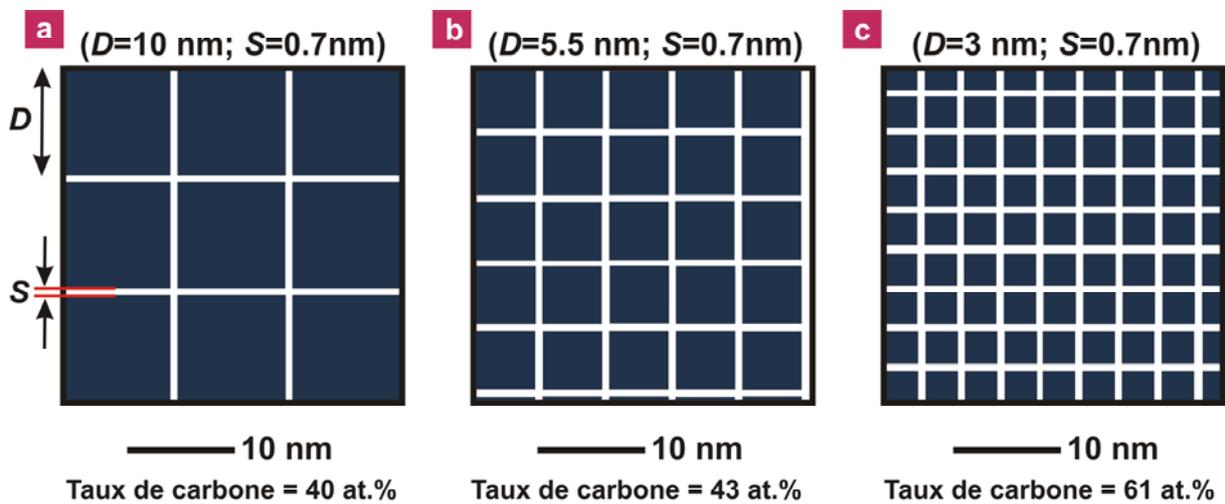
Malgré ces réserves, on constate tout de même que les valeurs de  $S$  trouvées par MET sont relativement en accord avec les valeurs déduites des modèles géométriques (**Fig. 4.16**). On peut remarquer, que la valeur de  $S$  reste constante et égale à 0,7 nm (mesures MET) lors de l'augmentation du taux de carbone ce qui correspond à 5 fois la longueur de la liaison C-C dans le carbone amorphe (longueur C-C : 0,143-0,152 nm).<sup>[Robertson 2002]</sup>

#### 4.1.3.3. Discussion : liaison entre taille des nanoparticules et distances intergrains

Comme nous l'avons présenté dans les paragraphes précédents, l'étude de l'évolution microstructurale des couches métal/carbone a été réalisée par les analyses DRX et MET. En reliant les résultats de ces analyses avec ceux de l'XPS, nous avons pu évaluer l'épaisseur de la distance intergrains en nous aidant de modèles géométriques simples décrivant la microstructure

des couches. Les résultats obtenus pour les deux matériaux étudiés sont très similaires : lors de l'augmentation du taux de carbone dans les couches, la taille des nanoparticules  $D$  diminue tout en gardant une valeur constante de la distance intergrains  $S$ . Grâce aux analyses MET en plain champ réalisés sur les couches Ni/a-C, nous avons pu valider les modèles géométriques.

Pour illustrer schématiquement l'évolution de la microstructure, nous avons considéré le cas des couches Ni/a-C. Dans le cas de ces couches la valeur moyenne de  $S$  a été estimée à 0,7 nm par les mesures MET. Trois valeurs différentes (10 nm, 5.5 nm et 3 nm) de la taille des nanoparticules mesurée par MET ont été sélectionnées. Nous avons par la suite choisi une surface qui est définie par un carré de 31,4 nm de côté (**Fig. 4.18**). Dans la dernière étape nous avons procédé au remplissage de cette surface par des carrés bleus, représentant les nanoparticules, tout en gardant un espace fixe de 0,7 nm (région blanche) entre les carrés. Nous pouvons facilement conclure que lors de la diminution de la taille des carrés bleus la surface de la région blanche représentant la matrice amorphe augmente. En calculant la surface de la région blanche (matrice amorphe) nous pouvons conclure que cette surface passe de 87,92 nm<sup>2</sup> à 351,68 nm<sup>2</sup> lors du changement de la taille des particules de 10 à 3 nm tout en gardant la distance intergrains  $S$  fixe à 0,7 nm.



**Figure 4.18** Illustration schématique de la microstructure des couches Ni/a-C pour différentes valeurs de  $D$  et de  $S$  : taux de carbone = 40 at.%,  $D = 10$  nm et  $S = 0,7$  nm (a); taux de carbone = 43 at.%,  $D = 5,5$  nm et  $S = 0,7$  nm (b); taux de carbone = 61 at.%,  $D = 3$  nm et  $S = 0,7$  nm (c). Les zones de couleur bleue foncée représentent les nanoparticules cristallines tandis que la zone blanche correspond à la matrice de carbone amorphe.

## 4.2. Mécanismes de croissance dans les couches nanocomposites métal/carbone

L'évolution microstructurale des couches métal/carbone mise en évidence précédemment par l'analyse MET est illustrée sous forme de diagrammes dans la **figure 4.19**. Ces diagrammes comportent trois zones de croissances différentes :

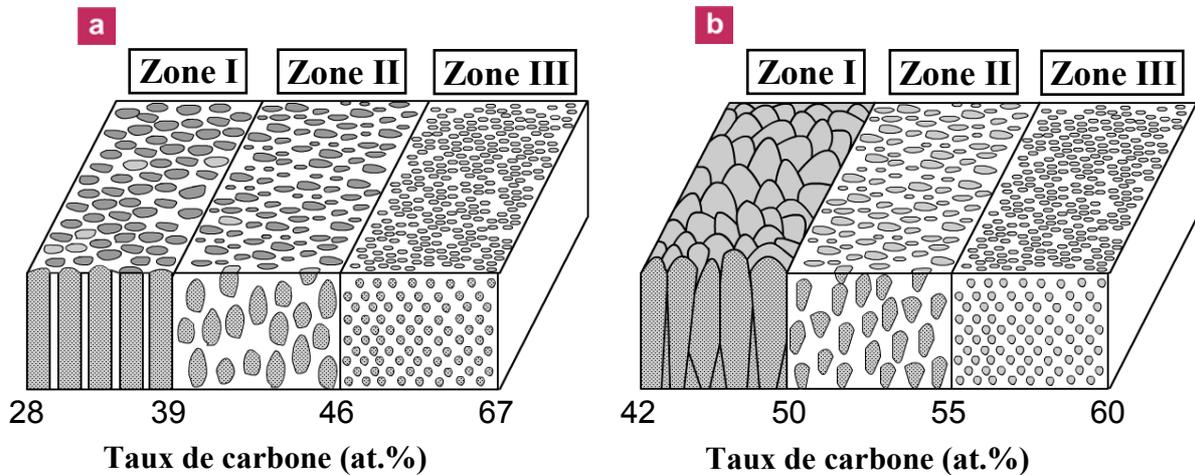
1. **Zone I :** cette zone représente la microstructure des couches nanocomposites métal/carbone à faible taux de carbone. La microstructure des couches situées dans cette zone ressemble à la zone I du diagramme de Thornton qui décrit la formation des couches métalliques fibreuses à basse température et à basse pression.<sup>[Thornton 1977]</sup> Cependant dans notre cas la microstructure des couches Ni/a-C est différente de celle des couches TiC/a-C. Dans le cas des couches Ni/a-C (**Fig. 4.19(a)**) ces dernières possèdent une microstructure fibreuse avec la présence d'une séparation de phase entre le nickel et le carbone.

Dans le cas des couches TiC/a-C (**Fig. 4.19(b)**) les couches possèdent une microstructure colonnaire avec la formation d'une seule phase de TiC sous-stœchiométrique en carbone. La distance intergrains est estimée autour de 1 nm dans ce cas (**figure 4.14**). Cette fine couche de carbone amorphe entourant les grains n'a pas pu être mise en évidence par des mesures MET.

Les différences de comportement entre les deux métaux sont sans doute liées à leur différence de réactivité vis à vis du carbone.

2. **Zone II :** cette zone représente les couches possédant un taux de carbone moyen. Les microstructures des couches Ni/a-C et TiC/a-C sont similaires. Dans les deux cas, les couches sont hétérogènes et sont formées de nanoparticules riches en métal légèrement allongées (taille qui varie entre 5 et 10 nm) et qui sont enrobées par une matrice de carbone amorphe. Dans le cas du titane, les nanoparticules correspondent à du carbure métallique TiC sous stœchiométrique en carbone. Dans le cas du nickel, on observe la formation des particules de nickel pouvant contenir du carbone de composition  $\text{NiC}_x$  ( $x$  est autour de 0,2). La valeur  $x = 0,25$  correspond au composé  $\text{Ni}_3\text{C}$ .
3. **Zone III :** dans cette zone, les couches contiennent un taux élevé de carbone. Les microstructures des couches Ni/a-C et TiC/a-C sont similaires. Pour les deux matériaux,

la présence des nanoparticules de carbure métallique (taille moyenne de 3 nm) enrobées par une matrice de carbone amorphe est mise en évidence.



**Figure 4.19** Diagrammes décrivant l'évolution microstructurale des couches nanocomposites métal/carbone lors de la variation du taux de carbone : Ni/a-C (a) et TiC/a-C (b). La couleur grise représente les nanoparticules de carbure métallique, tandis que la couleur blanche représente la matrice de carbone amorphe.

Dans le prochain paragraphe, nous allons essayer d'expliquer les mécanismes de croissance amenant à ces évolutions. Rappelons que dans nos conditions de synthèse, aucun chauffage n'a été appliqué au substrat pendant le dépôt. La température de substrat peut augmenter pour atteindre une valeur maximale de 150 °C à cause du chauffage généré par l'interaction du plasma avec la surface.<sup>[Duquenne 2008]</sup>

#### 4.2.1. Mécanismes de croissance dans les couches Ni/a-C

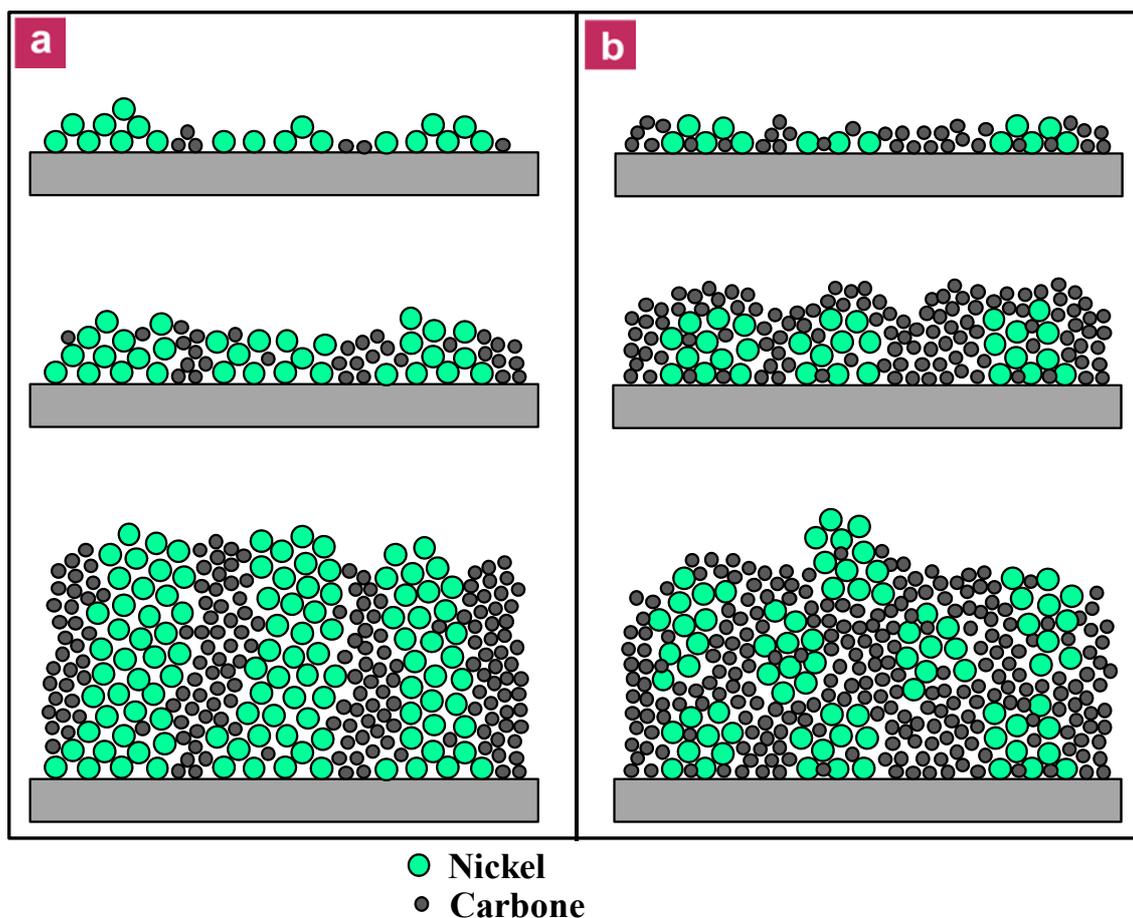
Considérons tout d'abord la zone I que nous avons décrite précédemment dans la **figure 4.19(a)**. Dans cette zone, le flux d'atomes de nickel arrivant en surface du substrat est supérieur à celui des atomes de carbone. Comme illustré dans la **figure 4.20(a)**, un atome de nickel arrivant en surface du substrat peut diffuser. Lors de sa diffusion en surface, l'atome de nickel peut rencontrer un site favorable où il se lie chimiquement avec le substrat et crée un site de germination. Lorsqu'un autre atome de nickel diffusant en surface rencontre un de ces sites de germination, il peut se lier au germe en formation. Selon le mode de croissance Volmer-Weber ces germes vont se développer afin de former de petits clusters de nickel sur la surface du substrat, puis avec l'arrivée d'autres atomes de nickel, les clusters grossissent en îlots. En parallèle au développement des îlots de nickel, des atomes de carbone arrivent en surface. A cause de sa faible miscibilité avec le nickel, la partie majoritaire du carbone arrivant en surface

va remplir les espaces entre les îlots de nickel considérés comme des sites inoccupés. L'insertion du carbone dans les espaces entre les îlots va freiner le développement latéral (e.g. parallèle à la surface du substrat) de ces îlots et leur croissance se fera sur la direction verticale (e.g. perpendiculaire à la surface du substrat). Une faible partie du carbone peut également être incorporée dans les îlots de nickel ce qui aboutit à la formation d'une phase de  $\text{NiC}_x$  avec des valeurs de  $x$  très faible ( $\sim 0,2$ ). Après l'étape de formation des îlots de nickel entourés par du carbone, les atomes de nickel arrivant en surface vont diffuser puis se rattacher aux îlots de nickel qui sont déjà en cours de croissance. D'autre part, les atomes de carbone arrivant en surface se lient chimiquement avec la phase de carbone séparant les îlots de nickel. L'équilibre entre ces deux phénomènes de croissance aboutit après un certain temps à la formation des nanofils de nickel entourés par la phase de carbone amorphe et possédant comme longueur l'épaisseur de la couche (**Fig. 4.20(a)**). Ce phénomène est connu sous le nom de séparation de phase et est souvent observé dans le cas de dépôt d'éléments non miscibles tels que les systèmes nickel/carbone,<sup>[Abrasonis 2009-1]</sup> cobalt/carbone,<sup>[Wang 2004]</sup> Al/silicium<sup>[Fukutani 2004]</sup> et métal/germanium.<sup>[Yasui 2007]</sup>

Dans la zone II, le flux d'atomes de nickel arrivant en surface est légèrement supérieur à celui des atomes de carbone. Comme pour la zone I, dans le premier stade de croissance, les atomes de nickel vont créer des îlots et les atomes de carbone vont remplir les espaces entre ces îlots (**Fig. 4.20(b)**). Ensuite, ces îlots métalliques vont se développer suivant la direction perpendiculaire à la surface du substrat afin de former des nanoparticules allongées. Comme le flux de carbone dans cette zone II est plus élevé que dans la zone I, la probabilité de recouvrement des nanoparticules de nickel en croissance par une monocouche de carbone augmente (**Fig. 4.20(b)**). Cette monocouche de carbone, si elle est formée, joue le rôle d'un écran entre les nanoparticules formées et les atomes de nickel arrivant en surface. Par conséquent, ces derniers vont diffuser en surface et de nouveau former des germes de nucléation qui vont se développer par la suite pour former des nanoparticules de nickel avant que leur développement soit arrêté de nouveau par le recouvrement d'une monocouche de carbone. La compétition entre le développement des îlots en nanoparticules et leur recouvrement par du carbone aboutit à la formation d'une couche nanocomposite Ni/a-C avec des nanoparticules métalliques légèrement allongées et enrobées par une matrice de carbone amorphe.

Pour la zone III, le flux de carbone est plus élevé que celui du nickel. En fait, dans cette zone (III), les mêmes mécanismes que ceux décrits dans la zone II sont présents. Cependant,

dans ce cas, à cause du flux de carbone élevé comparé à celui du nickel, la probabilité de recouvrement des îlots par une monocouche de carbone devient très élevée. Pour cette raison, les îlots qui se forment ne vont pas avoir suffisamment de temps pour se développer avant qu'une monocouche de carbone ne les recouvre et arrête leur croissance. Dans ces conditions, les couches Ni/a-C sont formées de nanoparticules sphériques avec une dimension très faible ( $\sim 3$  nm) qui sont dispersées dans une matrice de carbone amorphe.



**Figure 4.20** Schéma descriptif des différents stades de croissance des couches Ni/a-C à différents taux de carbone. Zone I : formation des nanofils de nickel à faible taux de carbone (a). Zone II : formation des nanoparticules de nickel à fort taux de carbone (b).

#### 4.2.2. Mécanismes de croissance dans les couches TiC/a-C

Dans la zone I, les régimes de croissance des couches TiC/a-C sont différents de ceux des couches Ni/a-C. Dans cette zone, le flux de titane est légèrement plus élevé que celui du carbone. A cause de la forte réactivité du titane avec le carbone, le phénomène de séparation de phase observé pour les couches Ni/a-C est beaucoup plus faible dans le cas des couches TiC/a-C. Par

conséquent, la majorité des atomes de titane arrivant en surface du substrat vont réagir avec les atomes de carbone afin de former des sites de germination de TiC. La croissance des couches se poursuit ensuite selon le mode de Volmer-Weber. En fait, l'arrivée simultanée d'atomes de titane et de carbone en surface va permettre à ces sites de nucléation de se développer en clusters puis en îlots de TiC qui finissent par se toucher et finalement coalescent pour former une couche continue. Les clusters dont la taille est inférieure à une certaine taille critique sont éliminés, alors que ceux dont la taille est supérieure croissent selon la théorie capillaire. Ce type de croissance conduit à une microstructure poreuse de type colonnaire. Comme le flux de carbone est légèrement différent de celui du titane, les colonnes formées sont du TiC sous-stœchiométrique ( $\text{TiC}_x$  avec  $x < 1$ , **Fig. 4.11**) avec la possibilité de trouver du carbone amorphe dans les joints de grains.

Les régimes de croissances des couches TiC/a-C dans les zones II et III sont similaires à ceux des couches Ni/a-C que nous avons décrits précédemment.

### 4.3. Dureté des couches nanocomposites TiC/a-C

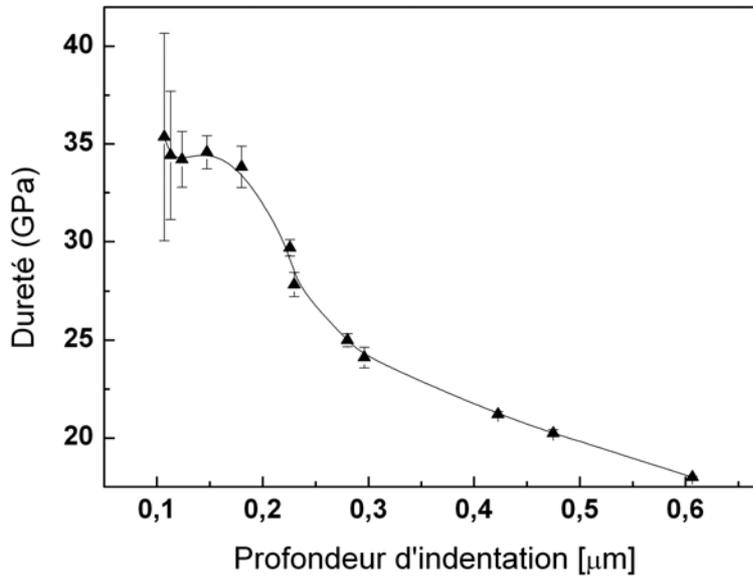
Cette étude a été réalisée en collaboration avec Vilma Bursikova à l'université de Brno en République Tchèque.

#### 4.3.1. Optimisation des conditions de mesures

Avant l'étude de l'évolution de la dureté en fonction du taux de carbone, une étude dédiée à l'optimisation des conditions de mesure a été faite. L'une des difficultés lors des mesures de la dureté des couches minces par nano-indentation est reliée à la réponse du substrat de silicium utilisé lorsque la couche est sollicitée par la pointe du nano-indenteur. Pour cette raison, la profondeur de pénétration lors de la mesure doit rester inférieure ou égale à 10 % de l'épaisseur globale de la couche. Afin d'éviter les difficultés reliées à la précision de la machine et de faciliter les étapes de mesure, les couches de TiC/a-C analysées pendant cette étude ont une épaisseur autour de 1  $\mu\text{m}$ .

Une étude de l'évolution de la dureté d'une couche à 45 at.% de carbone est présentée dans la **figure 4.21**. La profondeur de pénétration peut être contrôlée en ajustant le charge appliqué sur la pointe pendant la mesure. Nous pouvons remarquer que les valeurs obtenues concernant la dureté sont constantes jusqu'à une profondeur de 170 nm, puis une diminution de la dureté est observée. Cette étude montre la sensibilité de la valeur de la dureté mesurée en

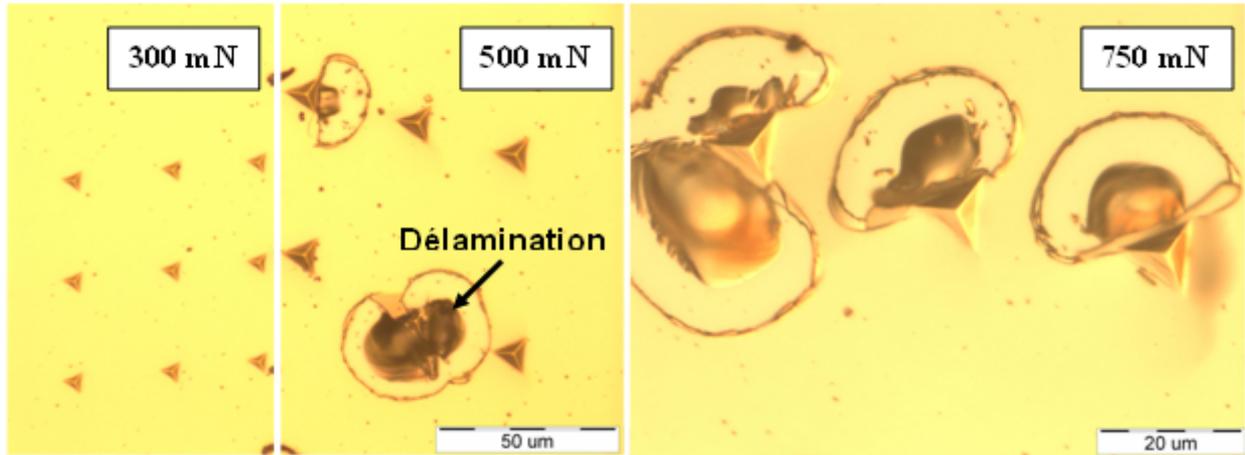
fonction de la profondeur de pénétration dans la couche qui est reliée à la réponse de substrat pendant la mesure.



**Figure 4.21** Evolution de la dureté d'une couche TiC/a-C avec 42 at. % de carbone en fonction de la profondeur sondée.

Afin de comparer l'état de surface des couches après chaque mesure, des photos du cratère d'indentation par différents poids (e.g. différentes profondeurs) ont été prises à l'aide d'un microscope optique (**Fig. 4.22**). Nous pouvons remarquer que pour un poids de 300 mN le cratère observé possède une forme régulière. Le cratère de mesure à 500 mN présente une taille plus grande que celle obtenue après une mesure à 300 mN et dans la majorité des cas, une délamination de la couche a été observée. Dans le cas des mesures à 750 mN, une déformation complète de la couche a été observée. Cette déformation, qui se traduit par la présence de fractures en surface de l'échantillon, peut être reliée au fait que la pointe a pénétré dans la couche jusqu'au substrat de silicium. Lorsque la pointe atteint le substrat de silicium, des morceaux de silicium se cassent et émergent de la surface à cause de la force élevée appliquée. Cette déformation est connue sous le nom de "*substrate shipping*".

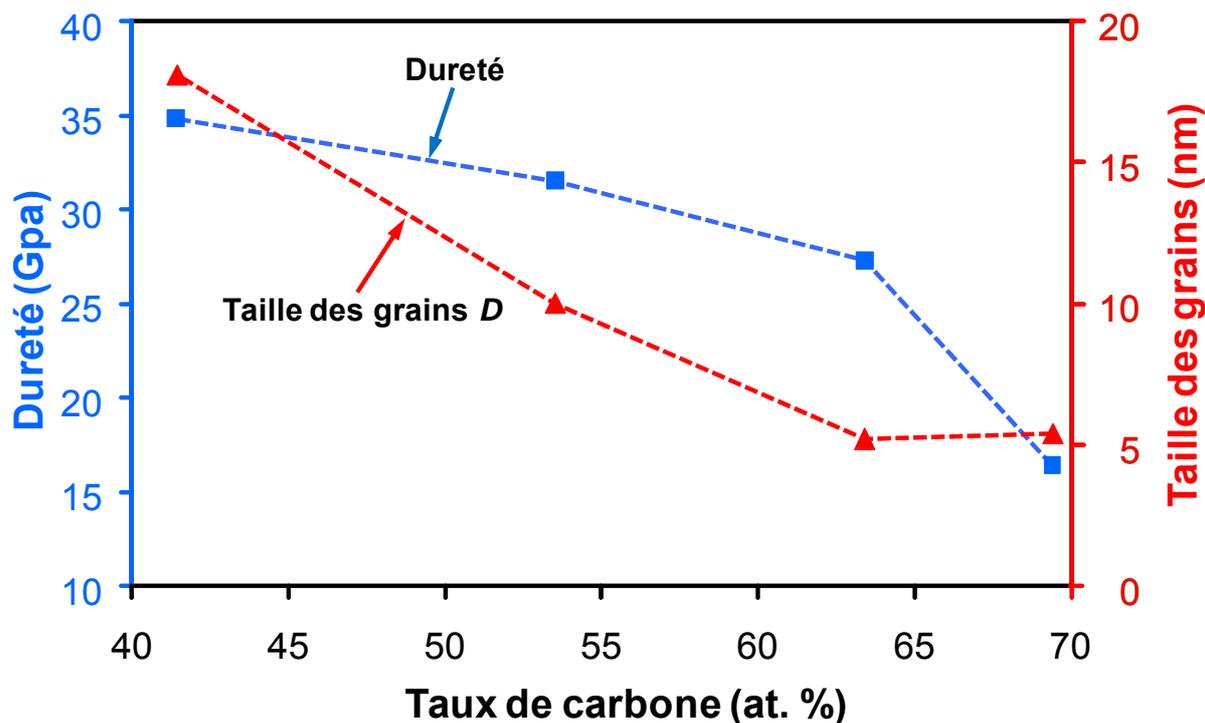
La dureté des couches TiC/a-C sera mesurée par la suite avec une faible profondeur de pénétration (e.g. entre 100 et 200 nm), condition considérée comme optimale pour les mesures.



**Figure 4.22** Photographies en microscopie optique du cratère d'indentation pour différentes charges.

### 4.3.2. Effet de l'évolution microstructurale sur la dureté des couches

La dureté a été mesurée pour quatre échantillons à différents taux de carbone (**Fig. 4.23**). A cause de la faible disponibilité de l'appareil nous n'avons pas pu analyser le reste des couches. La valeur maximale de dureté obtenue (35 GPa) est proche des valeurs maximales reportées dans la littérature pour les couches TiC/a-C. [Voevodin 1998, Zhender 2004, Zhang 2007, Vasina 2011] Comme nous avons vu dans le chapitre 1 au paragraphe 1.2.2.1. la dureté du  $TiC_x$  varie en fonction de la stoechiométrie  $x$  et elle peut atteindre un maximum de 32 GPa. Cela signifie que la couche possédant une telle caractéristique est formée globalement de carbure de titane. Nous pouvons aussi remarquer que lors de l'augmentation du taux de carbone (de 40 at.% à 70 at.%) dans les couches, la dureté diminue de 35 GPa jusqu'à 17 GPa. Des évolutions de la dureté similaires à celles obtenues dans notre étude ont été observées par différents groupes. [Zhender 2004, Voevodin 1998] On a vu que lors de l'augmentation du taux de carbone dans les couches, la taille des particules de TiC ( $D$ ) diminue, tandis que la distance intergrains  $S$  reste à peu près constante. Cette évolution microstructurale affecte la dureté des couches qui diminue. En fait, à fort taux de carbone la quantité de phase de TiC présente dans les couches devient très faible. Cela signifie qu'à ce stade, la couche est formée majoritairement de carbone amorphe. Nous constatons que la valeur de la dureté mesurée (17 GPa) est proche de celle généralement obtenue dans le cas des couches de carbone amorphe DLC.



**Figure 4.23** Evolution de la dureté et de la taille des particules de TiC ( $D$ ) en fonction du taux de carbone dans les couches mesuré par XPS.

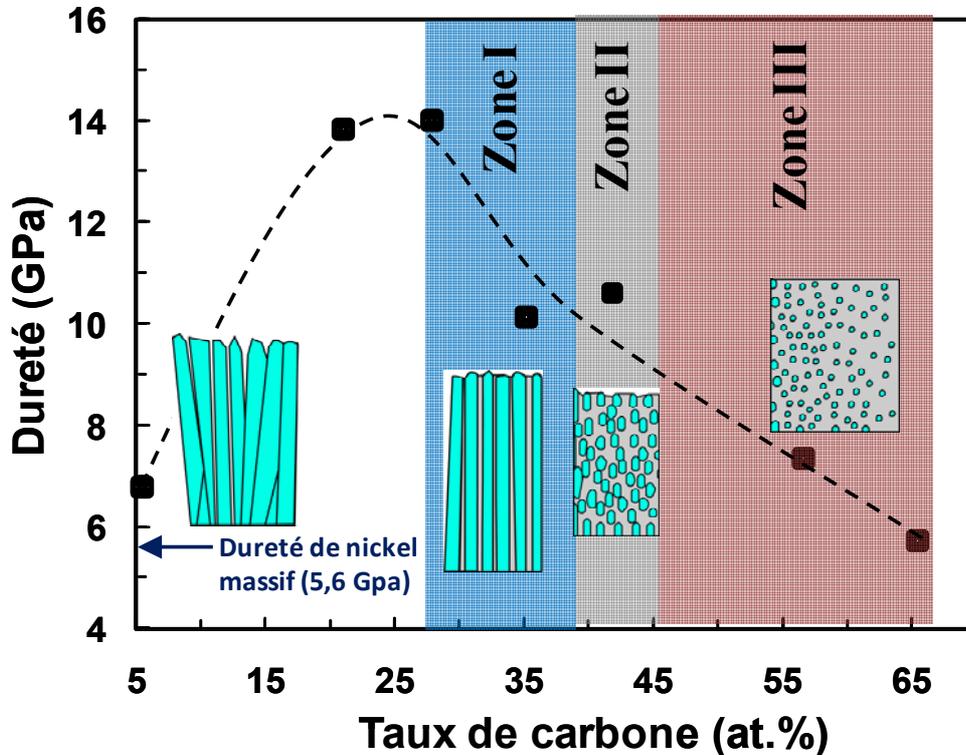
## 4.4. Propriétés et applications des couches Ni/a-C

Dans ce paragraphe nous étudions les propriétés des couches Ni/a-C. Tout d'abord nous présentons une étude faite sur les propriétés mécaniques des couches Ni/a-C. Dans un deuxième temps, on se focalise sur l'étude des propriétés électriques des couches Ni/a-C. Nous tentons ensuite de développer de nouvelles applications en ce qui concerne la synthèse des nanotubes de carbone.

### 4.4.1. Dureté des couches Ni/a-C

Les couches nanocomposites Ni/a-C possèdent en général des valeurs de dureté beaucoup plus faibles que celles des couches de TiC/a-C.<sup>[Ujvari 2004, Kukielka 2007]</sup> De ce fait, les applications des couches Ni/a-C ne concernent pas les domaines des revêtements de protection et très peu de références concernant les propriétés mécaniques de ce type de couches sont présentes dans la littérature. Dans ce travail nous avons étudié l'évolution de la dureté des couches Ni/a-C en fonction du taux de carbone dans les couches afin de la comparer à celle des couches TiC/a-C (**Fig. 4.24**). Pour cette étude, nous avons sélectionné sept échantillons synthétisés avec différents

taux de carbone. Ces échantillons recouvrent les trois zones présentées dans le diagramme microstructurale des couches (**Fig. 4.19(a)**). Les mesures ont été effectuées au laboratoire de Naoto Ohtake au Tokyo Institute of Technology au Japon.



**Figure 4.24** Evolution de la dureté des couches Ni/a-C en fonction du taux de carbone déterminé par XPS. L'épaisseur des couches caractérisées a été fixée à 2  $\mu\text{m}$  et la profondeur analysée représente 10 % de l'épaisseur globale.

Pour environ 5 at.% de carbone, la dureté mesurée est très faible (6,8 GPa). Lors de l'augmentation du taux de carbone à 20 at.%, la dureté augmente jusqu'à 14 GPa. Ensuite on observe une évolution linéaire de la dureté en fonction du taux de carbone qui décroît de 14 GPa jusqu'à 4 GPa. Une évolution très similaire de la dureté des couches métal/carbone en fonction du taux de carbone a été reportée dans la littérature.<sup>[Kukielka 2006]</sup> En fait, à faible taux de carbone, la couche est formée globalement de nickel cfc comme nous l'avons montré précédemment par analyse DRX (paragraphe 4.1.2.1). La faible dureté du nickel (autour de 5,6 GPa) explique la faible dureté mesurée à faible taux de carbone. En revanche, lors de l'augmentation du taux de carbone jusqu'à 20 at.%, la formation d'un carbure de dureté plus élevée que le nickel métallique est favorisée. La présence des contraintes compressives dans les couches peut aussi être une autre raison de l'augmentation de la dureté des couches.<sup>[Kukielka 2007, Zhang 2007]</sup> Des mesures de

contraintes seront à mettre en œuvre pour confirmer cette hypothèse. Cependant, la raison pour laquelle la dureté de la couche diminue de 14 GPa à 4 GPa lors de l'augmentation du taux de carbone au-delà de 25 at.% est reliée à l'évolution microstructurale de ces couches que nous avons décrite précédemment. A fort taux de carbone, la couche est formée majoritairement de carbone amorphe hydrogéné qui possède une dureté faible.

En comparaison avec les valeurs de dureté trouvées pour les couches TiC/a-C, on peut remarquer que la valeur maximale de dureté des couches Ni/a-C (14 GPa) est de l'ordre de la valeur minimale de la dureté des couches TiC/a-C. La différence observée entre les deux types de matériaux est certainement liée au fait que le nickel ne forme pas une phase de carbure qui possède une dureté élevée.

#### **4.4.2. Propriétés électriques des couches Ni/a-C**

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les applications des couches Ni/a-C telles que les jauges de pression reposent généralement sur le comportement piézo-résistif des couches.<sup>[Orlianges 2004, Schultes 2006, Koppert 2009]</sup> Par conséquent, ce type d'application nécessite une connaissance très précise des propriétés électriques des couches Ni/a-C. Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 1, aucune étude détaillée reliant l'évolution microstructurale au comportement électrique des couches n'a été reportée dans la littérature. Dans cette optique, nous avons étudié en détail le comportement électrique des couches Ni/a-C et nous avons cherché à comprendre les régimes de conduction électrique dans ce type de matériau en les reliant à l'évolution microstructurale. Les résultats de cette étude seront présentés par la suite après un bref rappel sur la théorie de percolation dans les couches métal/carbone.

##### **4.4.2.1 Régime de conduction dans les composites et théorie de percolation**

La percolation représente en principe un problème physique simple qui se révèle être très complexe dans la réalité. La théorie de la percolation est souvent utilisée pour expliquer la variation de conductivité électrique en fonction de la composition dans un milieu hétérogène aléatoire constitué d'une phase isolante et d'une phase conductrice. Les premiers modèles fondés sur cette théorie décrivent comment des objets distribués au hasard dans un milieu peuvent s'associer progressivement en agrégats puis en amas lorsque leur nombre augmente et former un continuum au-delà d'une teneur critique. Une fois cette étape passée, suffisamment de chemins

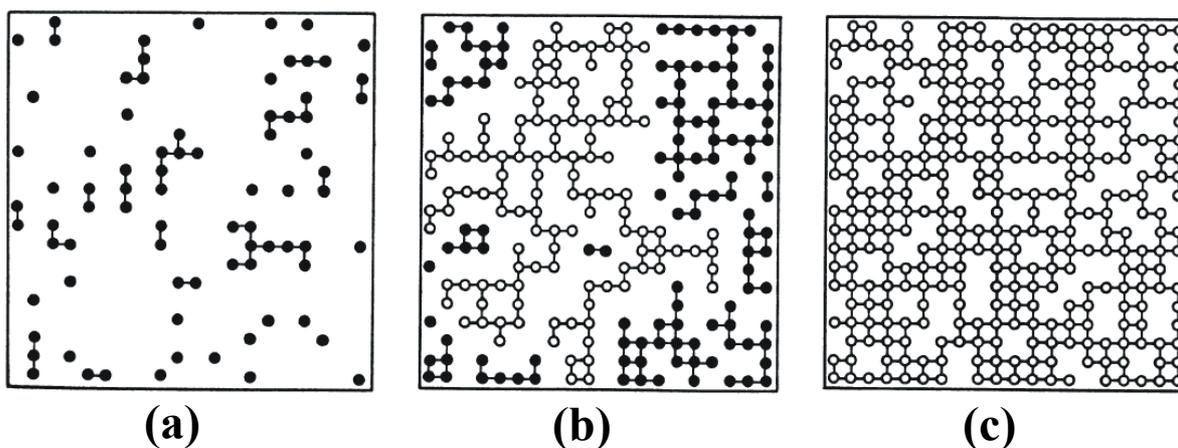
conducteurs sont créés pour que le courant circule à travers le composite. La théorie de la percolation, dans notre cas, traite du passage du courant au travers d'un matériau nanocomposite, formé d'une matrice de carbone isolante et de particules métalliques conductrices. La **figure 4.25** présente la situation d'une manière simplifiée. Nous voyons sur cette représentation simplifiée des îlots conducteurs séparés les uns des autres par une matrice supposée isolante d'un point de vue électrique (**Fig. 4.25(a)**). L'augmentation de la concentration en îlots va permettre la circulation d'un courant au travers de ceux-ci (**Fig. 4.25(b)**). A faible concentration volumique de métal  $X$ , les îlots conducteurs sont isolés les uns des autres et le courant ne peut pas passer à travers le réseau. Le composite possède alors le comportement d'un isolant (ou le comportement électrique de la matrice hôte) (**Fig. 4.25(a)**). A forte concentration volumique de métal  $X$ , il existe de nombreux îlots conducteurs reliés les uns aux autres et le courant peut passer au travers le réseau. Le composite possède alors un comportement conducteur (**Fig. 4.25(c)**). Entre ces deux gammes de concentration, il existe une concentration à partir de laquelle le courant peut passer pour la première fois au travers le réseau (**Fig. 4.25(b)**). Cette concentration est appelée seuil de percolation et sera notée  $X_C$  (e.g. concentration critique). Au delà de  $X_C$  le matériau est conducteur et en dessous de  $X_C$  le matériau est isolant. En dessous de  $X_C$ , il existe de nombreux agrégats composés de particules conductrices. Ces agrégats sont isolés les uns des autres (**Fig. 4.25(a)**). Au delà de  $X_C$ , apparaît un agrégat dit 'agrégat infini' reliant les bords du réseau et permettant au courant de passer (**Fig. 4.25(b)**).

Les études faites sur cette théorie rapportent une formule empirique permettant de déterminer l'évolution de la conductivité d'une couche en fonction de la concentration volumique en métal dans celle-ci. Cette formule repose sur des considérations théoriques relativement complexes que nous ne détaillerons pas. Nous allons simplement présenter cette formule <sup>[Dorfman 1998]</sup> :

$$\sigma = \sigma_0 (X - X_C)^t \quad (4.24)$$

où  $X$  (unité : % vol.) est la concentration de métal en volume,  $X_C$  est le seuil de percolation ou concentration de métal en volume dite critique,  $\sigma$  est la conductivité électrique du composite,  $\sigma_0$  est la conductivité du métal pur et  $t$  est l'exposant critique. Le seuil de percolation  $X_C$  dépend de la dimension du système et de la symétrie, l'exposant critique  $t$  dépend de la dimension du système seulement. Le seuil de percolation pour un réseau cubique simple est défini comme  $X_C = 0,25$  (la valeur  $X_C = 0,2488$  <sup>[Adler 1990]</sup> est probablement la meilleure approximation). Les gammes  $1,6 \leq t(3) \leq 2,1$  et  $1,1 \leq t(2) \leq 1,299$  représentent une évaluation approximative des

gammas de variations de  $t$  dans un système à trois et deux dimensions, respectivement, où les valeurs  $t(3) = 2.0$  et  $t(2) = 1.299$  sont considérées comme les valeurs les plus probables. [Binder 1986, Binder 1992, Sher 1980] En théorie, l'exposant critique universel  $t$  devrait prendre la valeur 2 pour un système à trois dimensions, mais de nombreux auteurs ont trouvé des valeurs supérieures à 2, ce qui met en cause le caractère universel de cet exposant et montre que cette théorie ne décrit pas complètement l'organisation des particules dans les systèmes réels, dans lesquels sont présents des volumes vides de charges qui ne sont pas distribués de manière aléatoire.



**Figure 4.25** Représentation schématique du phénomène de percolation dans un matériau composite dans le cas de trois concentrations en îlots conducteurs, croissantes de gauche à droite [Bunde 2000] (les sites blancs représentent les points de passage du courant et les sites noirs représentent les points conducteurs isolés les uns des autres).

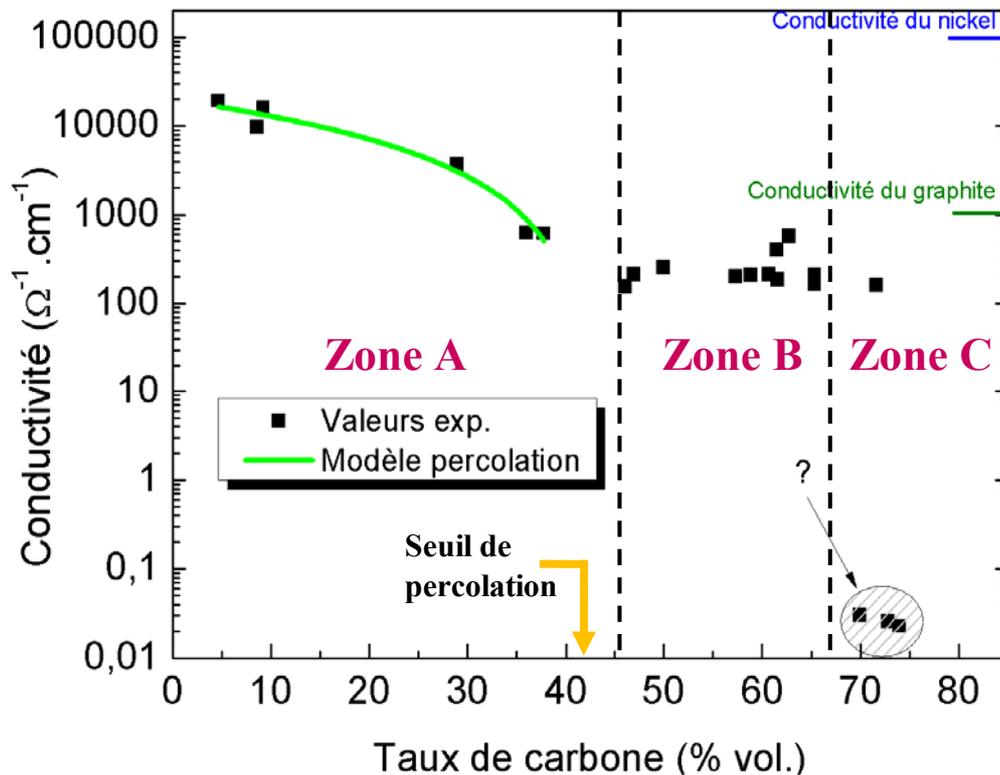
#### 4.4.2.2. Comportement électrique des couches Ni/a-C près de la percolation

Nous allons dans cette partie présenter les résultats concernant le comportement électrique des couches Ni/a-C. Afin de comparer les diverses couches synthétisées, nous avons mesuré leur résistivité et avons étudié l'évolution de celle-ci avec la composition des couches. Afin de pouvoir comparer l'évolution de la conductivité électrique observée pendant notre étude avec celles présentées dans la littérature, la conductivité électrique a été tracée en fonction de la concentration volumique de carbone présent dans les couches (Fig. 4.26). La concentration volumique est calculée à partir des mesures XPS. Ces dernières nous fournissent une concentration atomique des éléments. Nous avons donc dû convertir les concentrations

atomiques en concentration volumique. Pour cela nous avons utilisé la formule décrite ci-dessous :

$$X' = \frac{\frac{[C] \times M_C}{\rho_C}}{\frac{[C] \times M_C}{\rho_C} + \frac{[Ni] \times M_{Ni}}{\rho_{Ni}}} \times 100 \quad (4.25)$$

Où  $X'$  est le taux volumique de carbone,  $[C]$  le taux de carbone mesuré par XPS,  $[Ni]$  le taux de nickel mesuré par XPS,  $M_C$  la masse volumique du carbone,  $M_{Ni}$  la masse volumique du nickel,  $\rho_C$  la densité du carbone, et  $\rho_{Ni}$  la densité du nickel. Pour nos calculs nous avons pris pour valeurs :  $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{Ni} = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $\rho_C = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$  ;  $\rho_{Ni} = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ .



**Figure 4.26** Evolution de la conductivité électrique des couches Ni/a-C en fonction de leur concentration volumique en carbone. Une échelle logarithmique a été utilisée suivant l'axe des ordonnées.

Nous pouvons identifier trois régimes d'évolution. Pour les couches présentant des concentrations volumiques en carbone comprises entre 5 vol.% et 45 vol.% (Zone A), nous observons une nette diminution de la conductivité. En effet, nous remarquons que la conductivité passe de  $20000 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à  $230 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Les couches comportant entre 45 vol.% et 65 vol.% de

carbone en volume (Zone B) présentent une conductivité qui semble être légèrement décroissante entre  $230 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et  $150 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Les couches contenant plus de 65 vol.% de carbone en volume (Zone C) présentent des conductivités très variables. En effet, nous observons des conductivités de  $8.10^{-1} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à  $150 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour des couches présentant des compositions en carbone relativement proches. Ces points sont indiqués par un cercle grisé sur la figure 11. Nous allons maintenant tenter d'expliquer les différents régimes observés à partir des résultats obtenus.

□ **Zone A :**

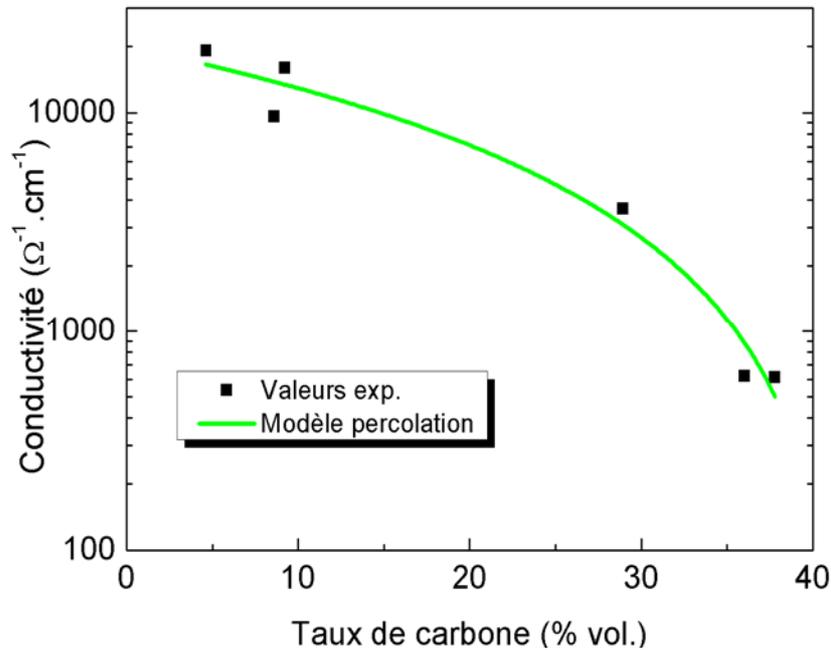
L'évolution que nous observons pour les couches situées dans cette zone semble être en accord avec les prédictions de la théorie de la percolation. Comme nous pouvons le voir sur la **figure 4.27**, la courbe de tendance révèle un bon accord avec les mesures réalisées. Pour cette courbe de tendance, nous avons utilisé l'équation (4.24) après une certaine adaptation. Afin de conserver une certaine harmonie dans la présentation des résultats en fonction du taux de carbone, nous avons adapté la formule 4.24 pour l'exprimer en fonction du taux volumique de carbone contenu dans la couche au lieu de celui du métal. La formule obtenue est fournie ci-dessous :

$$\sigma = \sigma_0 (X_C' - X')^t \quad (4.26)$$

où  $X_C'$  est la concentration volumique seuil en carbone, et  $X'$  la concentration volumique en carbone des couches. Les deux grandeurs  $t$  et  $\sigma_0$  sont les mêmes grandeurs que celles présentées dans la formule (4.24). Nous obtenons comme valeurs de paramètres :

$$X_C' = 42 \text{ vol.}\% \quad ; \quad t = 1.6 \quad ; \quad \sigma_0 = 80000 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

La concentration seuil obtenue à partir de la courbe de tendance semble être en accord avec les valeurs expérimentales. En effet, sur la **figure 4.27**, nous constatons que la forte variation de conductivité survient aux alentours d'une concentration volumique en carbone de 40 vol.%. Le seuil de percolation  $X_C'$  (42 vol.%) correspond à une concentration atomique de carbone dans les couches égale à 44 at.%. Ce seuil est situé dans la zone II du diagramme microstructural des couches Ni/a-C (**Fig. 4.19(a)**). De plus la valeur de  $\sigma_0$  est très proche de celle du nickel rapportée dans la littérature ( $10^5 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), ce qui montre encore une bonne concordance du modèle avec les mesures expérimentales. La valeur du paramètre  $t$  coïncide bien avec les valeurs rapportées par ailleurs. [Dorfman 1998, Toker 2003]



**Figure 4.27** Evolution de la conductivité électrique des couches Ni/a-C en fonction de leur composition volumique en carbone dans la zone I. Une échelle logarithmique a été utilisée suivant l'axe des ordonnées.

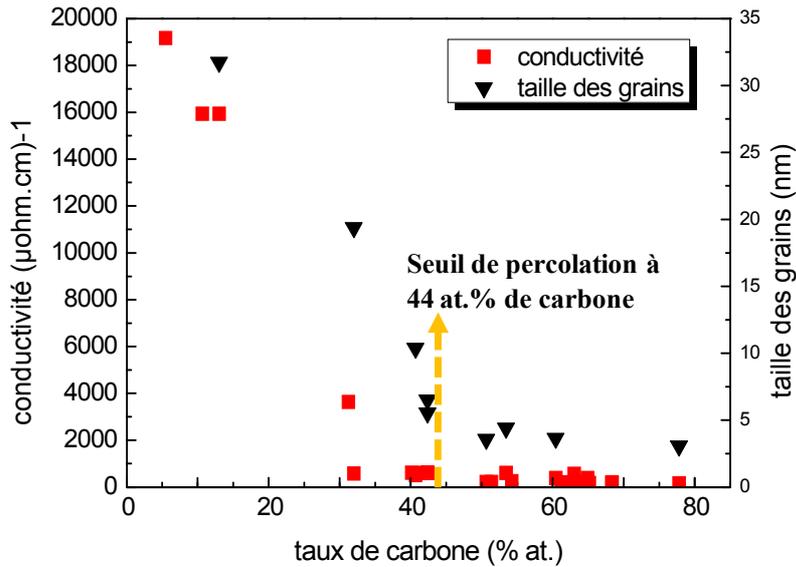
#### □ Zone B :

Nous observons une légère diminution de la conductivité de  $230$  à  $150 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour des couches contenant entre  $45 \text{ vol.}\%$  et  $65 \text{ vol.}\%$  de carbone. Cette valeur de conductivité mesurée peut être associée à la conductivité de la matrice hôte, qui dans notre cas n'est pas purement isolante. Les cristallites sont séparées les unes des autres par la matrice de carbone amorphe, ce qui impliquerait un transport électronique par mécanismes de sauts d'électrons et d'effets tunnels,<sup>[Toker 2003]</sup> ou encore par les zones les plus conductrices de la matrice de carbone (zones fortement  $\text{sp}^2$ ).

#### □ Zone C :

Pour les couches présentant des taux de carbone supérieurs à  $65 \text{ vol.}\%$ , il semble qu'une légère variation de la composition des couches induise une forte variation de leur conductivité. Ces points sont difficilement explicables, mais nous pensons qu'il s'agit d'une modification radicale de la microstructure, due à une modification non contrôlée des paramètres de dépôt. Cette modification des paramètres de dépôt est sûrement due à un phénomène d'hystérésis dans notre procédé mis en évidence par ailleurs.<sup>[Tessier 2009]</sup> Nous ne sommes pas parvenus dans le cadre de ce travail à expliquer le phénomène observé, ni à en assurer la reproductibilité.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.1.2, la microstructure des couches varie en fonction de leur composition. De ce fait, l'évolution microstructurale peut être corrélée à celle de la conductivité électrique afin d'expliquer les trois différents régimes du comportement électrique des couches observé. Cette corrélation nous permet par la suite d'expliquer nos résultats suivant la théorie de percolation donné dans le paragraphe précédent. Pour des couches comportant des concentrations volumiques en carbone comprises entre 5 vol.% et 45 vol.%, la conductivité suit la loi de la percolation. Le courant trouve alors un chemin pour passer au travers l'échantillon avec plus de facilité. Ainsi nous constatons que la valeur de concentration seuil obtenue par le calcul coïncide bien avec les observations expérimentales. Afin d'observer la provenance de ce phénomène de percolation, nous avons analysé les variations de la conductivité en fonction de la taille des cristallites. La **figure 4.28** présente l'évolution de ces deux grandeurs en fonction de la concentration atomique de carbone. Cette étude montre que l'évolution de la taille des cristallites semble correspondre à l'évolution de la conductivité en fonction de la concentration en carbone. En effet, pour des couches présentant des concentrations atomiques comprises entre 10 at.% et 44 at.%, les grains passent d'une taille de 32,5 nm à 5 nm. La conductivité quand à elle passe de  $20000 \Omega^{-1}.cm^{-1}$  à  $230 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ . Nous voyons que le phénomène de percolation survient lorsque les cristallites atteignent une taille de 5 nm, soit à une concentration atomique en carbone de 43 at.% ce qui correspond aux couches dans la zone II du diagramme microstructurale des couches Ni/a-C (**Fig. 4.19(a)**). Nous pensons que pour des tailles plus grandes que 5 nm, les cristallites sont en contact, laissant ainsi le courant passer (voir l'analyse de l'image MET présenté dans la **figure 4.17**). Le réseau constitué de l'ensemble « matrice/cristallites » est en fait de plus en plus composé de zones conductrices au fur et à mesure que le taux de carbone décroît. Nous pouvons remarquer aussi que pour les couches à des taux de carbone plus élevés que 35 at.%, la taille des nanoparticules diminue, tandis que la conductivité électrique reste quasiment constante. Le fait que la conductivité électrique reste constante signifie qu'aucun chemin de conduction n'existe pour faire circuler les électrons à travers le métal. Dans ce cas, les mécanismes de transport électrique dans les couches reposent sur le phénomène de sauts d'électron '*electron hopping*' et sur des effets tunnels, ainsi que sur le passage d'électrons à travers les zones les plus conductrices de la matrice de carbone amorphe (zones fortement  $sp^2$ ).



**Figure 4.28** Evolution de la conductivité électrique et de la taille des particules en fonction du taux de carbone dans les couches. La taille des particules a été déterminée à partir d'une étude statistique des images MET.

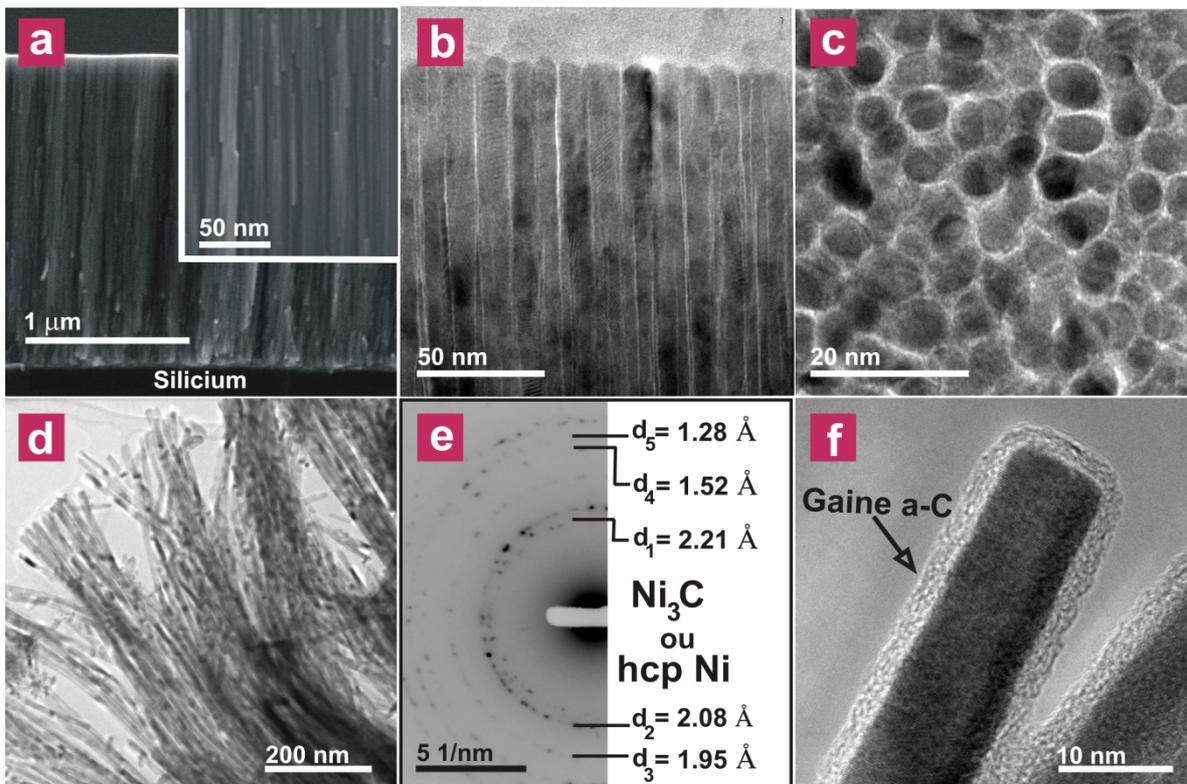
### 4.4.3. Couches nanocomposites Ni/a-C pour la synthèse des nanotubes de carbone

L'un des intérêts du nickel est son aspect catalytique pour la fabrication de nanotubes de carbone (NTC). Nous avons tenté une évaluation des couches Ni/a-C comme couches supports de synthèse des NTC. Deux voies différentes de synthèse ont été mises en place dans cette étude. Elles sont présentées dans les paragraphes suivants.

#### 4.4.3.1. Recuit des couches Ni/a-C fibreuse et formation des nanotubes de carbone

Nous nous sommes intéressés à l'effet du recuit sur les couches Ni/a-C synthétisées avec 28 at.% de carbone (zone I dans le diagramme microstructurale). Ces couches sont constituées d'un réseau de nanofils de nickel enrobés par la matrice de carbone amorphe (**Figs. 4.29(a-c)**). Par une simple procédure de dispersion, on a pu démontrer qu'il était possible de disperser les nanofils de nickel comme illustré dans l'image MET présentée dans la **figure 4.29(d)**. Cette procédure de dispersion consiste en un traitement de la couche dans l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 20 min. Après la dispersion, les nanofils sont séparés les uns des autres et possèdent une longueur qui correspond à l'épaisseur de la couche déposée. Nous pouvons remarquer que les nanofils sont formés d'un cœur riche en nickel et d'une gaine en carbone amorphe entourant le cœur riche en nickel (**Fig. 4.29(f)**). L'épaisseur de la gaine en carbone amorphe est autour de 3 nm. Cette valeur est plus élevée que la valeur estimée à partir des

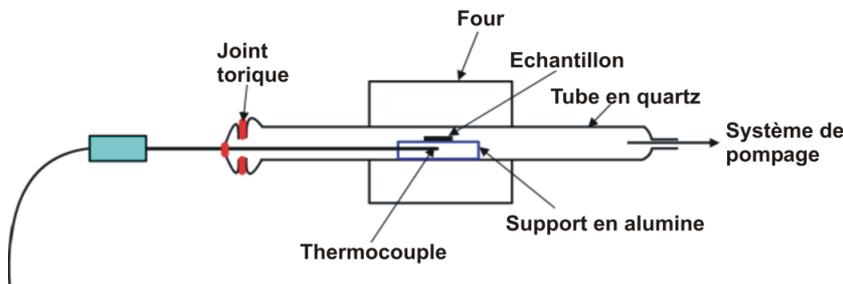
mesures avant dispersion (épaisseur égale à 0,7 nm). Les résultats sont donc discordants. Cette incohérence est sans doute reliée aux problèmes d'artéfacts signalés précédemment (**figure 4.17**) qui peuvent induire une erreur sur l'estimation de la valeur de S à partir des images MET en plain champ. Le fait que la dispersion de ces nanofils ait été facile à mettre en œuvre peut être relié à la présence de l'hydrogène dans les couches. Cette étape de dispersion nous permet de montrer que les couches synthétisées à ce taux de carbone (e.g. 28 at.%) sont formées initialement de nanofils de nickel enrobés par du carbone amorphe ou plus précisément la couche est en réalité un réseau des nanofils coaxiaux Ni(cœur)/a-C(gaine).



**Figure 4.29** Image MEB en coupe de la couche Ni/a-C déposé sur un substrat de silicium (a); image MET d'un réseau de nanofils coaxial Ni/a-C : vue en coupe (b) vue de dessus (c); image MET de nanofils Ni/a-C après dispersion (d) et le cliché de diffraction électronique associé (e); image MET à haute résolution d'un nanofil individuel montrant le cœur riche en nickel et la structure amorphe de la gaine en carbone (f).

L'un des intérêts de ce type de système est relié à la présence du nickel dont l'effet catalytique pour la cristallisation du carbone amorphe est reconnu. A partir de cette constatation, nous nous sommes intéressés à la cristallisation du carbone amorphe par un simple recuit thermique. Afin d'éviter l'effet de diffusion du nickel dans le volume de la couche qui aboutit à une séparation des phases carbone et nickel, on a choisi une température de recuit relativement basse (350 °C).

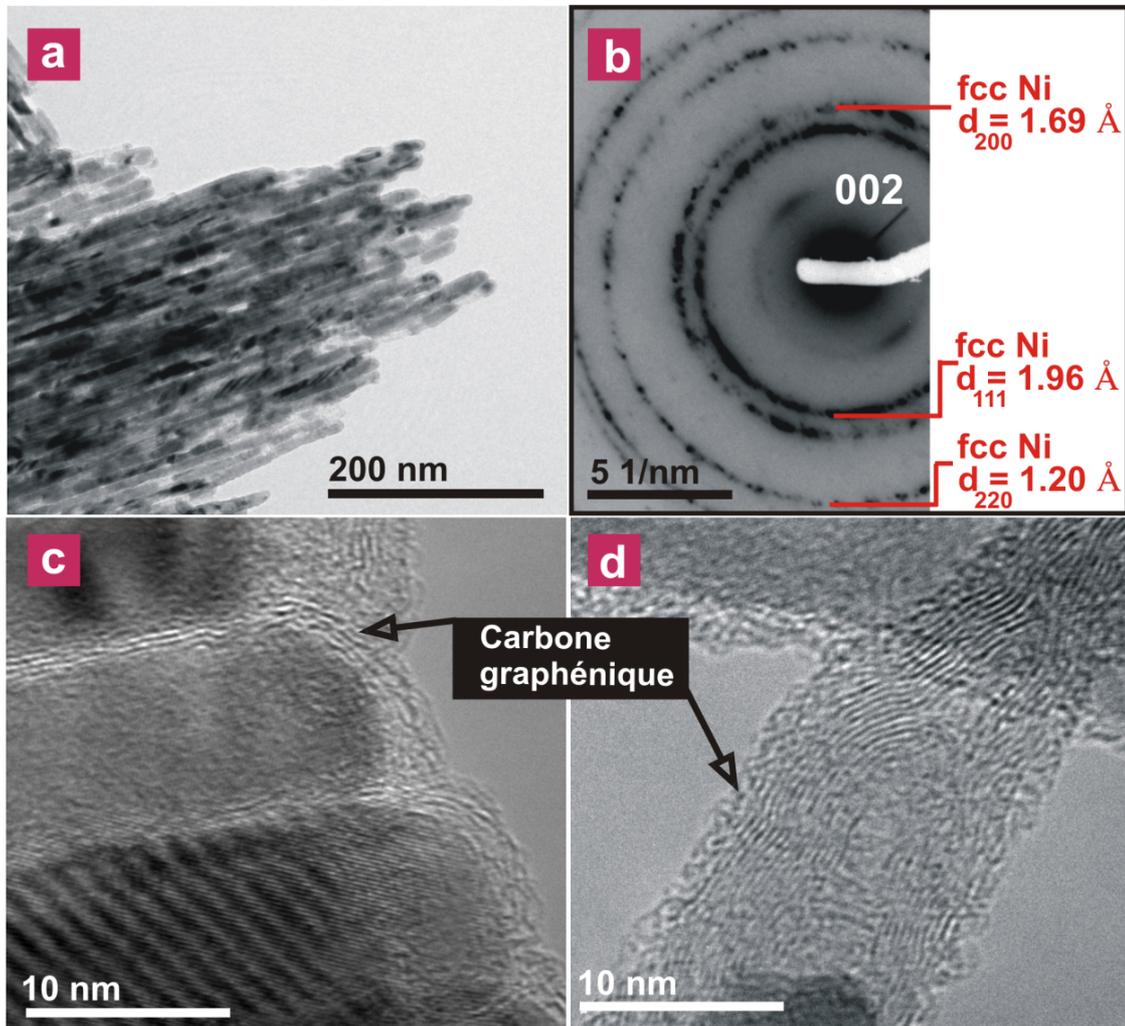
Les échantillons ont été recuits dans un four horizontal sous un vide poussé dans un tube en quartz (**Fig. 4.30**). La température a été mesurée *in situ* en utilisant un thermocouple de type K (composition: chromel (nickel + alliage de chrome)/alumel (nickel + alliage d'aluminium)) placé à l'intérieur d'un barreau d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilisé comme support pour l'échantillon. Pour éviter l'oscillation de température quand elle atteint la valeur désirée ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ ), la rampe a été fixée à  $1,8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les couches ont été recuites à  $350\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 90 min sous vide dynamique secondaire ( $10^{-4}\text{ Pa}$ ) afin d'éviter l'oxydation des couches.



**Figure 4.30** Illustration schématique du système de recuit utilisé dans cette étude.

Une étude a été menée par MET sur les couches après recuit à  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . La présence de nickel dans le réseau de nanostructures peut être clairement mise en évidence après recuit comme la montre l'image MET dans la **figure 4.31(a)**. Les **figures 4.29(e)** et **4.31(b)** montrent des clichés de diffraction électronique en sélection d'aire de ces nanostructures avant et après recuit. La première montre une absence de pic de la réflexion 002 du carbone cristallisé, ce qui indique que le carbone, à ce stade est entièrement amorphe (**Fig. 4.29(e)**). Pour l'échantillon après le recuit (**Fig. 4.31(b)**), les pics du carbone polyaromatique turbostratique 002 sont clairement visibles indiquant que le carbone a subi un processus de cristallisation. Le recuit de carbone amorphe à  $350\text{ }^\circ\text{C}$  ne conduit pas à une cristallisation spontanée, ce qui montre que le nickel doit jouer un rôle clé pour la transformation du carbone dans notre expérience. Cette conclusion est confirmée par l'analyse des images MET à haute résolution (**Fig. 4.31(c)**), qui montre que la surface de carbone en contact avec la phase de nickel s'est transformée en carbone graphénique (e.g. polyaromatique turbostratique) avec un ordre nanotextural faible.<sup>[Allouche 2005]</sup> La transformation du carbone amorphe en contact avec la phase de nickel en carbone graphénique peut être attribuée à l'effet catalytique du métal. Dans une étude similaire sur la cristallisation de carbone amorphe par le métal, Ramírez et al. ont attribué la cristallisation du carbone en contact avec le métal à l'effet catalytique de ce dernier.<sup>[Ramírez 1999]</sup> Cependant dans le même cliché de diffraction électronique (**Fig. 4.31(b)**) des anneaux de diffractions appartenant à la phase cfc du

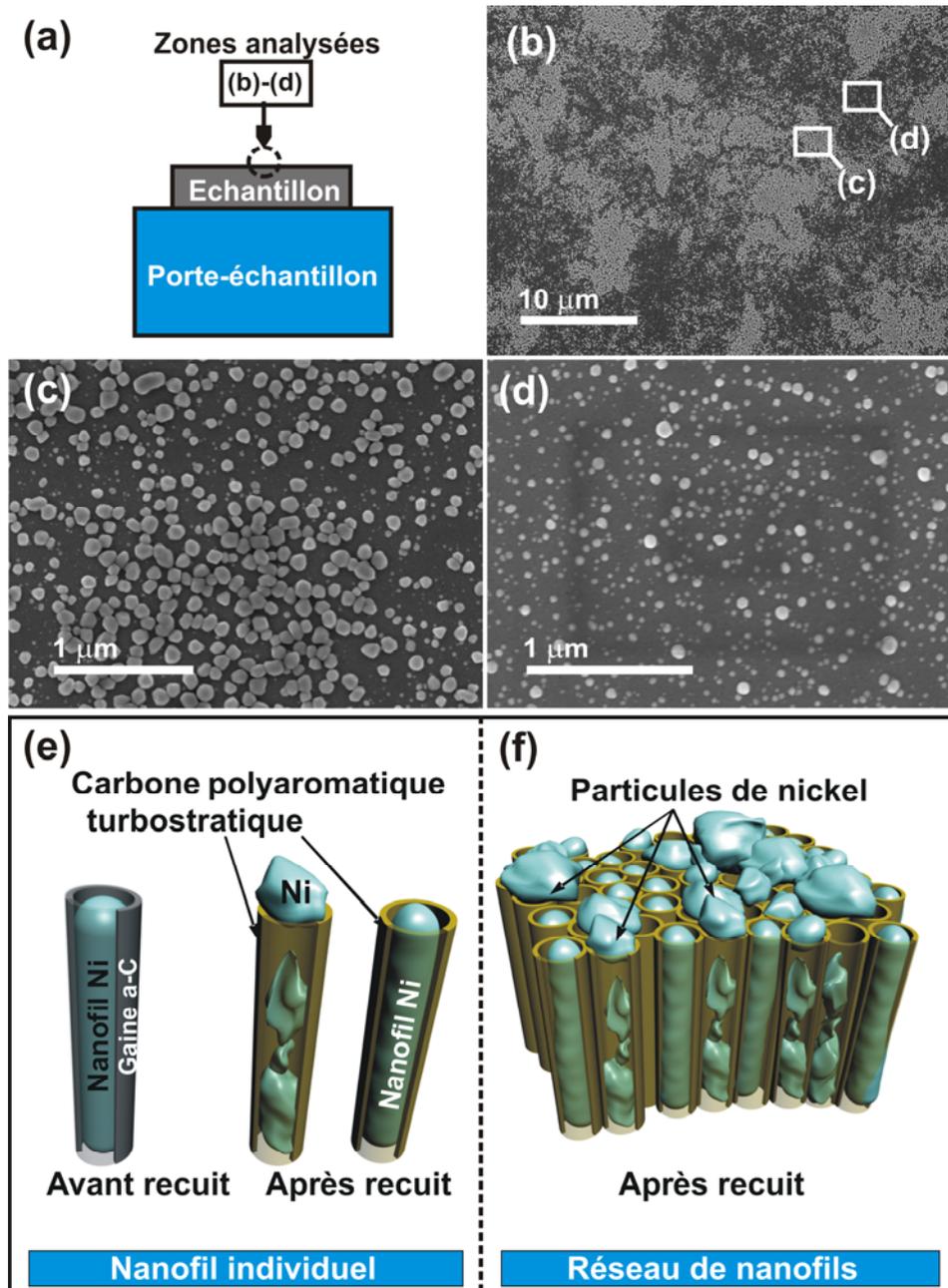
nickel ont été observés. Ceci montre que la phase de nickel ( $\text{Ni}_3\text{C}$ ) initialement présente dans la couche a subi une transformation afin de former du nickel pur avec une structure cubique à faces centrées. La température de décomposition de  $\text{Ni}_3\text{C}$  en Ni cfc reportée dans la littérature est égale à la température que nous avons utilisé dans cette expérience ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>[Yue 2000, Abrasonis 2009]</sup>



**Figure 4.31** Image MET d'un réseau de NTC remplis par du nickel (a) et leur cliché de diffraction électronique associé (b); image MET à haute résolution : réseau de NTC remplis par du nickel (c) et un NTC avec une extrémité vide (d).

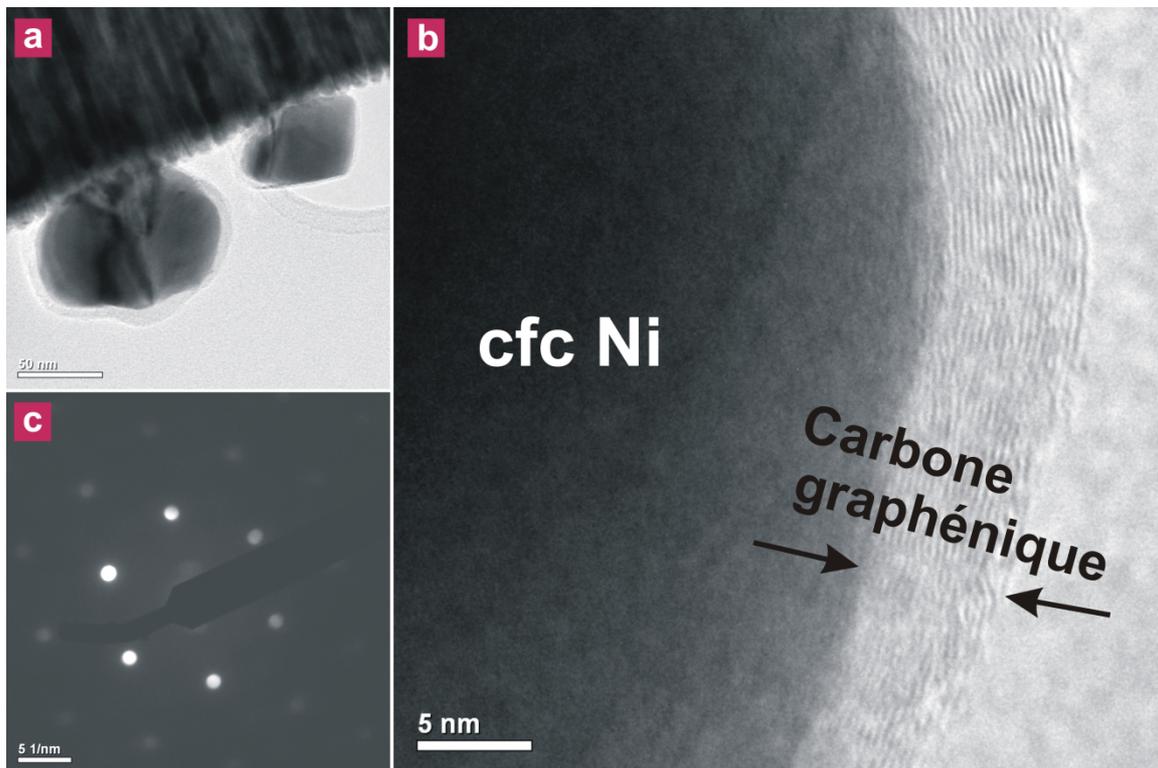
En conclusion, après recuit la microstructure s'est modifiée en un assemblage de nanofils de nickel entouré par du carbone graphénique. On peut assimiler cette structure à un ensemble de nanotubes parallèles, perpendiculaires à la surface du substrat et dont le cœur est rempli de nickel. Bien que la plupart des NTC observés soient complètement remplis par du nickel (**Fig. 4.31(c)**), après recuit les extrémités de certains tubes dans quelques zones, sont vides (**Fig. 4.31(d)**). Ceci suggère que le nickel a subi une faible diffusion suivant l'axe des tubes pendant le

recuit : une partie du nickel est allé en surface et s'est aggloméré sous forme d'agrégats sur la surface supérieure de la couche comme nous le voyons par imagerie MEB (**Figs. 4.32(a-d)**). On peut remarquer que la répartition des particules de nickel en surface n'est pas homogène, ce qui montre que les particules formées ne recouvrent pas entièrement la surface de la couche. Cette observation est une preuve supplémentaire que la majorité du nickel est restée dans les tubes après le recuit et qu'une faible partie seulement a diffusé en surface.



**Figure 4.32** Illustration schématique des différentes régions de l'échantillon analysées par MEB (a); images MEB de la couche après recuit montrant la présence des NTC remplies avec du nickel et les particules de Ni sur la surface de la couche (b)-(d); schéma descriptif de l'effet du recuit d'un nanofil coaxial individuel (e) et un réseau dense de nanofils (f).

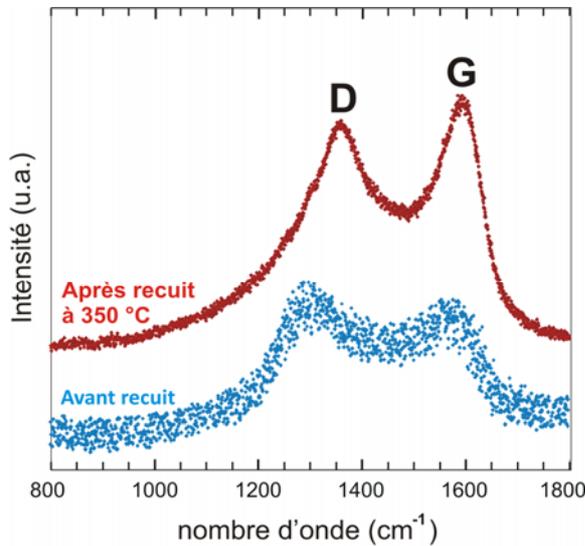
Pour résumer, lors du recuit la phase du carbone amorphe formant la gaine des nanofils coaxiaux se transforme en carbone graphénique avec une légère diffusion du nickel en surface (**Figs. 4.32(e et f)**). Les particules de nickel observées à la surface supérieure de la couche Ni/a-C après recuit ont été analysées par MET après avoir été placées sur une grille en cuivre (**Fig. 4.33**). Quelques empilements de carbone graphénique peuvent être observés autour de la phase de nickel formant la particule (**Fig. 4.33(b)**). L'analyse SAED montre que cette phase de nickel est cristallisée dans un système cfc (**Fig. 4.33(c)**).



**Figure 4.33** Image MET à faible grandissement (a) et à haute résolution (b) et son cliché SAED associé (c) des nanoparticules observées sur la surface des couches après le recuit.

Afin de confirmer les résultats MET concernant le processus de transformation du carbone, des spectres Raman ont été enregistrés sur l'échantillon avant et après recuit à une longueur d'onde de 514 nm. Les spectres obtenus révèlent un large pic G autour de  $1580\text{ cm}^{-1}$  et un autre pic D situé autour de  $1370\text{ cm}^{-1}$  (**Fig. 4.34**). Une modification peut être observée entre les spectres avant et après recuit. Le déplacement et l'augmentation de l'intensité de la bande G par rapport à la bande D observés après recuit indiquent qu'une modification a affecté la

structure du carbone. Cette modification confirme les analyses MET montrant que le carbone est organisé sous forme de carbone de type graphénique avec un ordre nanotextural faible.



**Figure 4.34** Spectres Raman de la couche de Ni/a-C enregistrés à une longueur d'onde de 514 nm. Le spectre enregistré sur l'échantillon avant (après) recuit est illustrée en bleu (rouge). La puissance du laser a été fixée à 50 mW pendant les deux mesures.

#### 4.4.3.2. Couches Ni/a-C comme support pour la croissance des NTC par PECVD

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de la croissance des nanotubes de carbone par PECVD à partir des couches Ni/a-C.

- *Conditions de synthèse des NTC par PECVD*

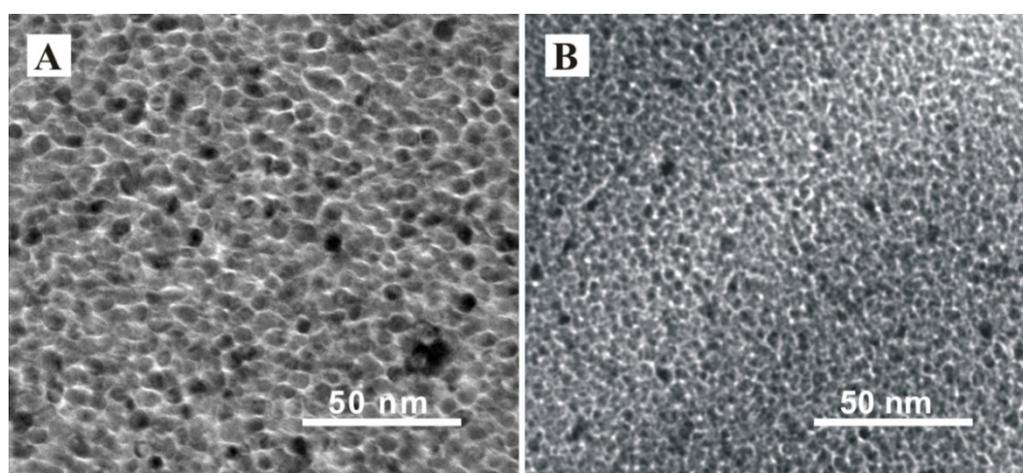
La synthèse des NTC a été réalisée par PECVD en utilisant la technique RCE (Résonance Cyclotronique Electronique). Les plasmas RCE sont excités par une onde électromagnétique micro-onde à proximité d'un champ magnétique statique relativement intense. Les électrons sont chauffés très efficacement par absorption résonante dans la zone où la condition de résonance cyclotronique électronique est remplie :  $\omega_{EM} = eB/m_e$  avec  $\omega_{EM}$  la fréquence de l'onde électromagnétique et B l'intensité du champ magnétique (875 Gauss pour 2,45 GHz). Pour permettre un fonctionnement optimal du réacteur et assurer cette résonance, la pression de fonctionnement d'un réacteur RCE est de l'ordre du mTorr, soit deux à trois ordres de grandeur plus faible que d'autres procédés PECVD. Notons que c'est dans ce type de réacteur qu'un taux de dissociation des espèces le plus élevé est obtenu.

Pour les conditions de synthèse des NTC, les couches nanocomposites Ni/a-C ont été recuites à la température de croissance de 600 °C. Un plasma d'acétylène dilué dans de

l'ammoniac ( $C_2H_2/NH_3 = 0,4$ ; pression de dépôt = 0,3 Pa) a ensuite été généré dans la partie supérieure de la chambre de dépôt. Une tension de polarisation RF de -30 V a été appliquée au support de chauffage de substrat afin de contrôler la diffusion du plasma vers le substrat ainsi que l'énergie des ions. La température a été maintenue à 600 ° C pendant le processus de synthèse (60 min).

▪ *Synthèse et observation des nanotubes de carbone*

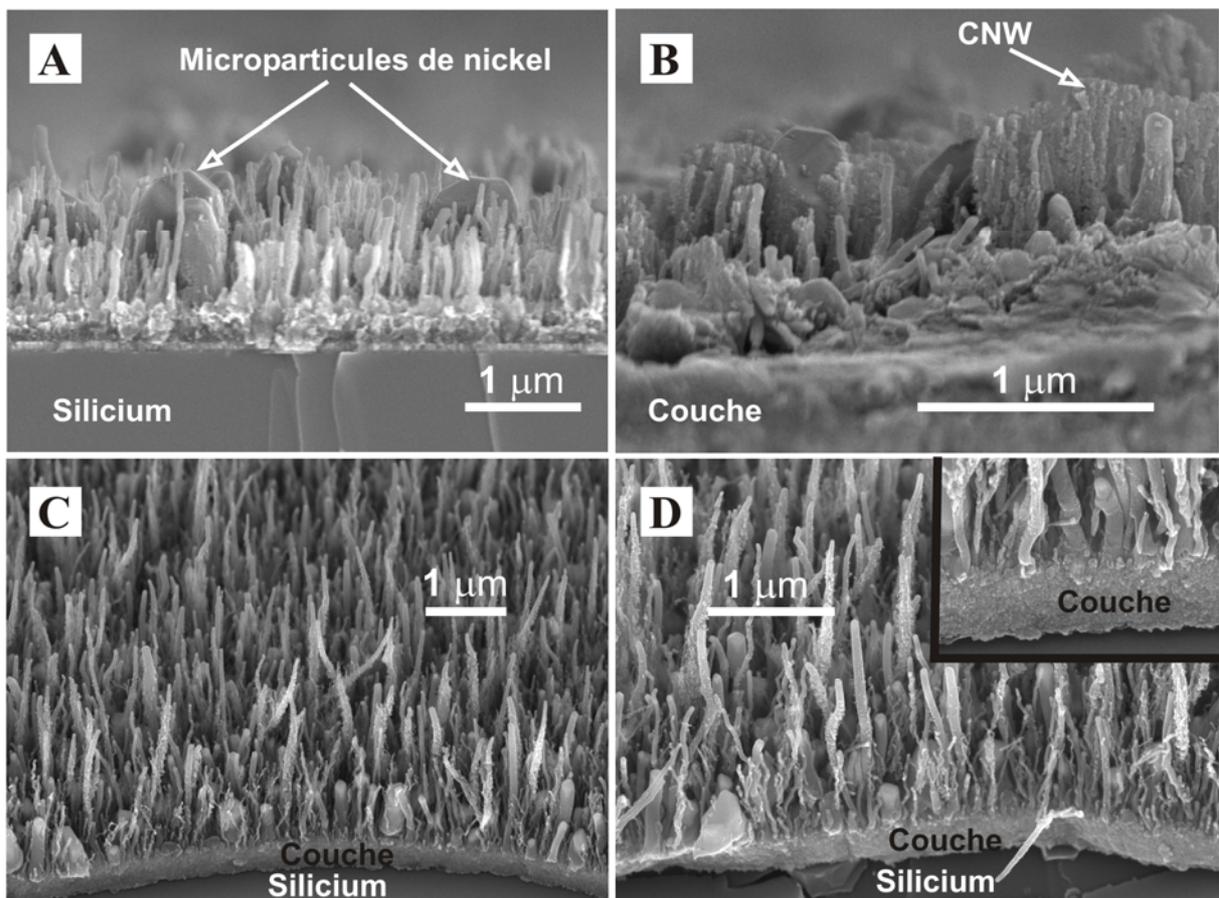
La synthèse des NTC par PECVD nécessite un bon contrôle de la quantité, de la taille et de la distribution des particules catalytiques utilisées pour initier la croissance des tubes. Afin de comparer l'effet de ces paramètres, nous avons sélectionné deux types de couches Ni/a-C à deux taux de carbone différents. Pour le premier type (S1) à 28 at.% de carbone (situé dans la zone I du diagramme de zones), la phase de nickel est organisée sous forme de nanofils (**Fig. 4.35(A)**). Tandis que pour le deuxième type (S2) à 50 at.% de carbone (situé dans la zone II du diagramme de zones) la phase de nickel est organisée sous forme des nanoparticules (**Fig. 4.35(B)**). L'épaisseur des couches est d'environ 400 nm. Les deux échantillons ont été chargés dans la chambre de synthèse et le procédé RCE a été utilisé pour la croissance des NTC à 600 °C par PECVD. La durée de synthèse a été de 60 minutes.



**Figure 4.35** Image MET en mode vue-plane d'une couche Ni/a-C avec un taux de carbone de 27 at.% (A) et 39 at.% (B).

Pour S1, les NTC obtenus ne sont pas homogènes (**Fig. 36(A et B)**). En outre, des microparticules de nickel et des nanowalls de carbone ont été formés sur la surface de la couche. La présence de nickel sous forme de microparticules peut être liée à la présence de la

concentration relativement élevée de nickel dans cet échantillon. Lorsque le taux de carbone dans la couche augmente à 50 à. % (S2), des NTC orientés perpendiculairement à la surface de la couche ont été obtenus (**Fig. 34(C et D)**). Aucune microparticule de nickel et aucun nanowalls de carbone n'ont été observés pour cet échantillon dans les zones analysées par MEB. La distribution des NTC obtenus est plus homogène que celle obtenue pour le type S1. On peut clairement voir que les NTC sont fortement attachés aux couches, et qu'il est difficile d'identifier la présence d'une interface entre eux (**Fig. 36(D)**). La bonne adhérence des nanotubes de carbone à la couche (qui présente elle aussi une bonne adhérence au substrat de silicium) assure une stabilité mécanique de l'ensemble du système. L'alignement des NTC observé suivant une direction perpendiculaire à la surface de la couche peut être corrélé à la présence du champ électrique appliqué, perpendiculairement à la surface de l'échantillon, lors de la synthèse. En conclusion, la condition S2 semble la meilleure pour la croissance des NTC en utilisant ce type de couches comme support.



**Figure 4.36** Images MEB de la section transversale du S1 (A et B) et S2 (C et D) après la synthèse de nanotubes de carbone.

## 4.5. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons réalisé une étude microstructurale des couches métal/carbone. L'évolution microstructurale observée se résume par une diminution de la taille des nanoparticules de carbure métallique  $D$  lors de l'augmentation du taux de carbone dans les couches. Ensuite, en nous fondant à la fois sur des représentations géométriques simples de la microstructure et sur les analyses chimiques et microstructurales des couches métal/carbone, nous avons pu évaluer la distance intergrains  $S$  séparant les nanoparticules. Cette distance évolue très peu avec le taux de carbone dans les couches en comparaison de l'évolution de la taille des cristallites. Les résultats obtenus à partir de ces modèles sur les couches Ni/a-C sont cohérents avec les mesures de la distance intergrains réalisées à partir des images MET en mode plain champ.

Suite à cette étude microstructurale des couches métal/carbone, nous avons construit des diagrammes de zones décrivant l'évolution microstructurale de chaque matériau (e.g. TiC/a-C ou Ni/a-C) lors de la modification du taux de carbone dans les couches. Ces diagrammes de zones nous ont permis par la suite d'expliquer qualitativement les régimes de croissance des couches métal/carbone. Des modèles de croissance et des simulations numériques seront nécessaires afin de vérifier la validité de notre interprétation.

La dureté des couches TiC/a-C varie entre 35 GPa (faible taux de carbone) et 17 GPa (fort taux de carbone). L'évolution de la dureté des couches concorde avec l'évolution de la microstructure. Ces valeurs de dureté modulables avec la composition chimique des couches, donne la possibilité d'utiliser ces couches Ti/a-C comme revêtements de protection. Comme dans la majorité de ces applications les propriétés tribologiques des couches sont aussi importantes que leur dureté, le comportement tribologique de ces couches reste une voie très intéressante à explorer. De plus, les valeurs de dureté des couches Ni/a-C restent beaucoup plus faibles que celles de TiC/a-C et varient dans une gamme de 4 GPa à 14 GPa.

Les mesures électriques ont révélé l'existence d'un phénomène de percolation dans les couches Ni/a-C, que nous sommes parvenus à mettre en lien avec l'évolution de microstructure. Nous avons remarqué qu'une forte variation de conductivité survient pour des couches dont le taux de carbone est inférieur à 42 vol.% (44 at.%). La conductivité d'une couche dont la composition en carbone est supérieure à 42 vol.% (44 at.%) est d'environ  $200 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , alors qu'une couche composée de 10 vol.% de carbone présente une conductivité de plus de  $15000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

$^1.\text{cm}^{-1}$ . Cette variation de conductivité survient lorsque la taille des grains est égale à 5 nm pour une microstructure se situant dans la zone II du diagramme de zones des couches. La compréhension de l'évolution de la conductivité électrique des couches ouvre des perspectives pour les applications telles que la réalisation de composants électriques comme les jauges de pression ou les détecteurs de contraintes.

Nous nous sommes aussi intéressés au développement d'une nouvelle application des couches Ni/a-C. Cette application concerne la synthèse des nanotubes de carbone avec différentes méthodes en utilisant les couches nanocomposite Ni/a-C.

La première méthode de synthèse des NTC repose sur le recuit des couches Ni/a-C fibreuse (situé dans la zone I du diagramme microstructurale) afin de former de façon directe des nanotubes de carbone. Nous avons montré que lors du recuit de ces couches à une température relativement basse (350 °C) le carbone s'auto-organise autour des nanofils de nickel et forme des empilements de carbone graphénique. Cette étude a débouché au développement d'une nouvelle stratégie simple pour synthétiser un réseau dense de NTC remplis avec du nickel avec une croissance perpendiculaire à la surface du substrat à 350 ° C. A notre connaissance, il n'y a pas de travaux publiés mentionnant une température de synthèse si faible. Etant donné que la pulvérisation magnétron combinée à la PECVD est bien adaptée pour le dépôt sur de grandes surfaces planes, ce procédé hybride se révèle intéressant pour le dépôt de revêtements de NTC rempli avec du nickel sur des substrats de grandes surfaces possédant une température de fusion relativement faible. Malgré la réussite de cette méthode de synthèse, nous ignorons les mécanismes de transformation du carbone amorphe en carbone graphénique. Afin de comprendre ces mécanismes une étude de l'effet de recuit par analyse MET in situ semble nécessaire.

La deuxième méthode de synthèse des NTC repose sur l'utilisation des couches Ni/a-C comme support pour leur croissance par PECVD. Nous avons montré que les couches à faible taux de carbone (Zone I) ne sont pas bien adaptées pour la croissance des NTC par cette méthode à cause de la diffusion de la phase de nickel en surface des couches. Par contre, les couches avec un taux de carbone plus élevé (Zone II) se révèlent bien adaptées. Grâce à ces travaux, l'équipe PCM de l'IMN, utilise maintenant ce type de support pour les études de synthèse des NTC à basse température (thèse d' Amine Achour, étudiant en deuxième année de thèse à l'IMN).



# Chapitre 5

---

## Synthèse de nanofibres par des procédés plasmas

**D**ANS ce chapitre, nous nous intéressons au développement d'une nouvelle technique de mise en forme de nanofibres sur des surfaces à géométrie complexe par un principe original de type « template inverse » qui a été développé au cours de cette thèse. Dans un premier temps, nous allons présenter l'état de l'art sur la problématique de la synthèse de nanofibres. Puis, après avoir expliqué la méthode de mise en forme de ces nanofibres, nous présentons les premiers résultats obtenus pour les nanocomposites TiC/a-C et leurs caractérisations par différentes techniques d'analyses. Afin de valider cette méthode pour d'autres types de matériaux, nous avons aussi démontré que cette méthode de synthèse s'applique à tout type de matériaux. Des nanofibres de nanocomposites Ni/a-C et de ZnO ont aussi été synthétisées. Par la suite nous montrons les résultats sur l'utilisation des nanofibres Ni/a-C comme support pour la croissance de nanotubes de carbone afin de fabriquer des nanostructures carbonées hybrides avec une organisation à différentes échelles. Puis nous présentons l'étude de la caractérisation des propriétés électriques d'une nanofibre individuelle à l'aide de deux nanomanipulateurs. Par la suite, nous donnerons les premiers résultats visant à la construction d'un dispositif à base de nanofibres.

## 5.1. Introduction

Grâce à leurs propriétés physiques spécifiques par rapport au matériau massif, les nano-objets 1D tels que les nanofils, les nanofibres, les nanorubans, et les nanotubes sont des éléments attractifs pour diverses applications dans différents domaines tels que la nano-électronique, la nano-mécanique et la nano-biotechnologie.<sup>[Zhong 2003, Li 2010]</sup> Selon l'application visée, ces nanostructures peuvent être préparées en utilisant différents types de matériaux : polymères,<sup>[Massuyeau 2009]</sup> métaux,<sup>[Gao 2010]</sup> semi-conducteurs inorganiques<sup>[Li 2010]</sup> et carbone.<sup>[Cleuziou 2011]</sup>

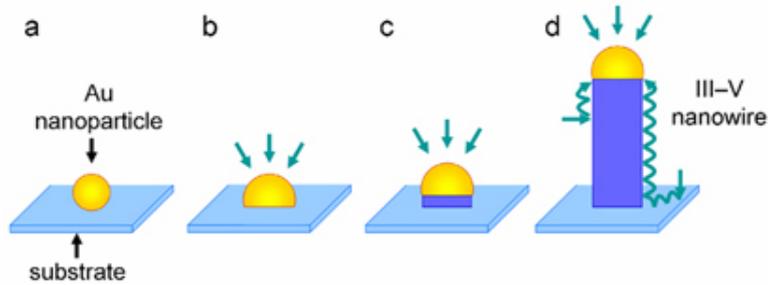
Dans le prochain paragraphe, nous nous focaliserons sur l'état de l'art de la fabrication des nano-objets 1D, puis nous positionnerons notre travail dans ce contexte général.

## 5.2. Etat de l'art : méthodes de synthèse des nano-objets 1D

Plusieurs méthodes de synthèse des nano-objets 1D (e.g. nanofils, nanotubes, nanofibres...) ont été développées ces dernières années. Parmi ces techniques, la CVD (*chemical vapor deposition*), la méthode dite *template*, la méthode de gravure ou de lithographie, ainsi que l'*Electrospinning* sont les méthodes de fabrication qui ont eu beaucoup de succès et sont couramment utilisées.

### 5.2.1. Synthèse par CVD

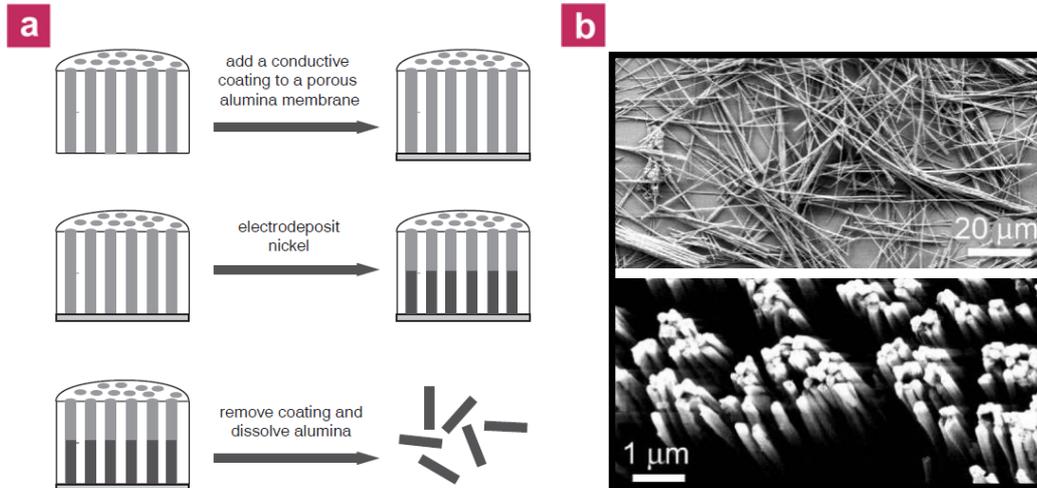
La méthode de synthèse CVD a été décrite dans le chapitre 2. Les différentes étapes pour la synthèse des nano-objets 1D par cette méthode sont présentées sur la **figure 5.1**. Dans un premier temps des nanoparticules métalliques, utilisés comme catalyseur pour initier la croissance des nano-objets, sont déposées sur le substrat. Le substrat est ensuite placé dans un four, où le matériau choisi est évaporé par chauffage à une température assez élevée afin de synthétiser les nano-objets 1D. Le mécanisme de synthèse est connu sous le nom de VLS (Vapor-Liquid-Solid). Cette technique de synthèse, qui nécessite des températures assez élevées (> 400 °C), est souvent employée pour la fabrication de nanofils semiconducteurs et de nanotubes de carbone.<sup>[Li 2010]</sup>



**Figure 5.1** Schéma descriptif des différentes étapes de la synthèse de nanofils par CVD.

## 5.2.2. Méthode template

La technique de synthèse dite *template*, a été popularisée il y a plus de dix ans et a été largement utilisée.<sup>[Penner 1987, Hulteen 1997]</sup> Des membranes nanoporeuses d'alumine ou de polycarbonate sont utilisées comme moules pour la synthèse des nanofils. En général, les pores de la membrane sont remplis avec des polymères ou des métaux (**Fig. 5.2(a)**). Dans ce dernier cas la technique *template* est dite assistée par électrodépôt. La membrane peut être retirée par traitement chimique après la synthèse, laissant apparaître les nanofils (**Fig. 5.2(b)**).

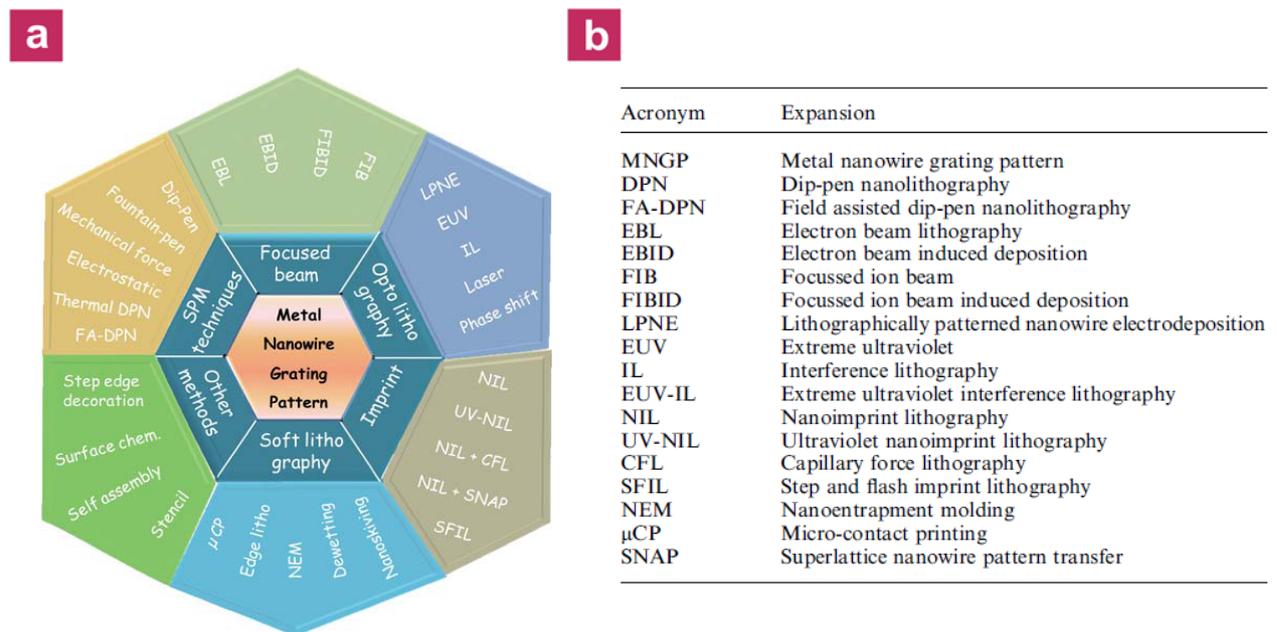


**Figure 5.2** Description des différentes procédures utilisées pendant la synthèse des nanofils de nickel par la méthode dite 'template' (a) et images MEB des nanofils de nickel après dissociation de la membrane d'alumine dans NaOH.<sup>[Bently 2005]</sup>

## 5.2.3. Méthode de fabrication par lithographie

Beaucoup de procédés reposant sur les techniques de lithographie ont été utilisés afin de préparer des nanofils métalliques avec des diamètres inférieurs à 100 nm.<sup>[Kulkarni 2010]</sup> Toutes ces

techniques, présentées sur la **figure 5.3**, reposent sur le même principe : un masque en polymère, consistant en des tranchées de faibles dimensions, est fabriqué sur le substrat dans une première étape. La deuxième étape consiste en un dépôt de métal (souvent par évaporation) afin de former les nanofils sur le substrat. Après élimination du masque, un réseau de nanofils organisé sur le substrat est obtenu. La différence entre les techniques utilisées est en général reliée à la première étape de préparation du masque. On peut utiliser l'AFM ou l'EBL (*Electron beam lithography*) par exemple pour graver et fabriquer le masque qui va servir à la synthèse des nanofils.

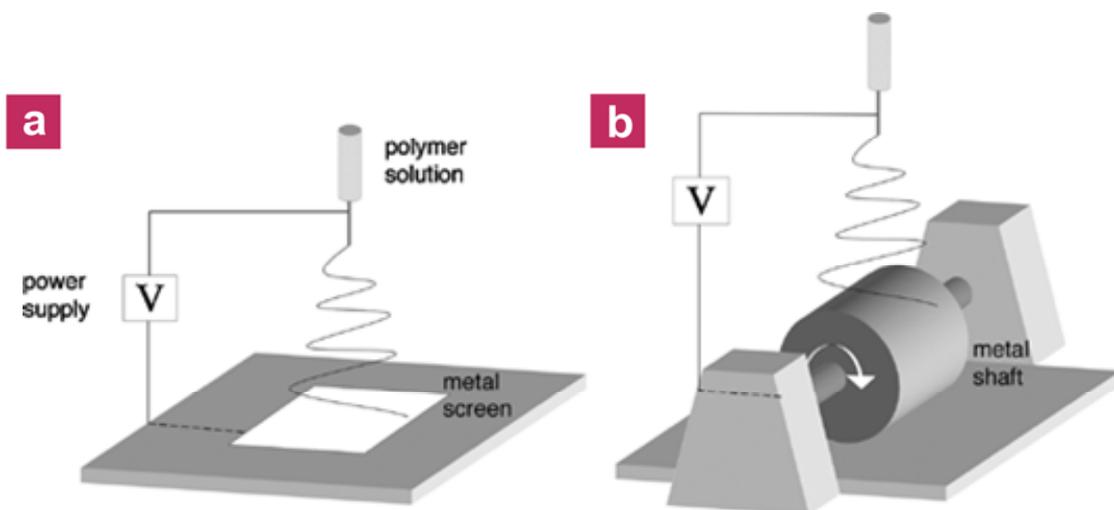


**Figure 5.3** Diagramme présentant les différentes techniques utilisées pour la fabrication des nanofils métalliques (a); définitions des différents acronymes utilisés dans le diagramme présenté sur le diagramme à gauche (b).<sup>[Kulkarni 2010]</sup>

### 5.2.4. Méthode de filage électrique 'electrospinning'

La technique d'*electrospinning* est une méthode simple et peu coûteuse pour la fabrication de fibres ultrafines de polymère avec des diamètres allant de plusieurs micromètres à quelques centaines de nanomètres et des longueurs très importantes (quelques millimètres).<sup>[Kim 2008]</sup> La **figure 5.4** présente le schéma de principe de cette technique. Le dispositif est constitué d'une source haute-tension, d'un capillaire contenant le polymère en solution avec une extrémité de très petit diamètre et d'un écran collecteur métallique. Le principe consiste à appliquer une différence de potentiel élevée (quelques kV à quelques dizaines de kV) entre le capillaire et le collecteur distants de quelques centimètres, de manière à ce que la force électrostatique exercée

prédomine à la fois sur la force de cohésion des molécules de la goutte de polymère formée à l'extrémité et sur la pesanteur. Une fois que le champ électrique atteint une valeur critique pour laquelle la force de répulsion électrique surmonte la tension superficielle de la solution polymère, la solution de polymère est éjectée de la pointe vers un collecteur. Pendant le voyage vers le collecteur, la solution éjectée se solidifie en raison de l'évaporation rapide du solvant et est déposée par la suite sur un collecteur fixe (**Fig. 5.4(a)**) ou en mouvement de rotation (**Fig. 5.4(b)**). Le choix du type de collecteur permet de recouvrir des surfaces planes ou tridimensionnelles.



**Figure 5.4** Schéma descriptif du principe de la technique d'électrofilage utilisée pour la synthèse des nanofibres.

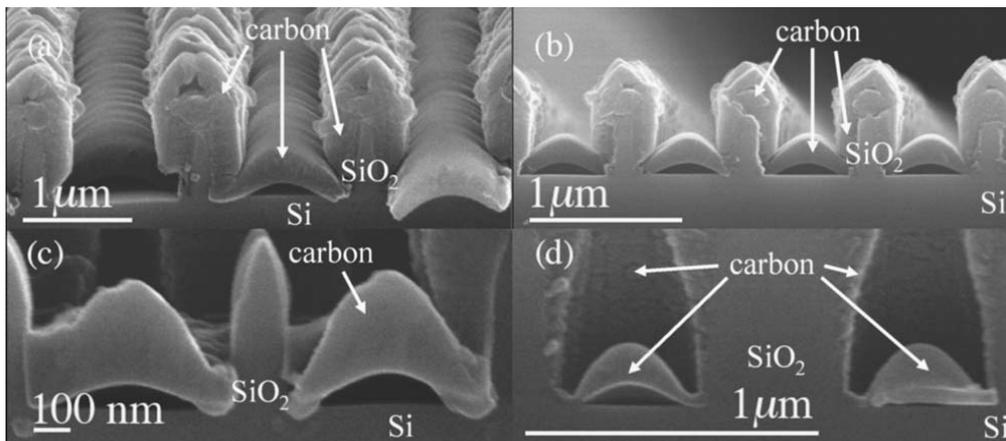
### 5.2.5. Avantages et limitations des techniques de synthèse des nano-objets 1D

Le **tableau 5.1** résume les principaux avantages et limitations des quatre techniques de synthèse des nano-objets 1D décrites précédemment.

Méthode	T (°C)	Matériau utilisé	Avantages	Limitations
CVD	Température de synthèse relativement élevée > 400 °C	1- Carbone 2- Semi-conducteur inorganique	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Les matériaux synthétisés possèdent une très bonne cristallinité et contiennent très peu de défauts.</li> <li><input type="checkbox"/> Permet d'atteindre des diamètres de nano-objets 1D très faibles.</li> <li><input type="checkbox"/> Diamètre des nano-objets 1D contrôlable par un simple ajustement de la taille des nanoparticules catalytiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> La haute température utilisée nécessite l'utilisation de substrats qui supportent la température utilisée. En plus, ceci rend cette technique coûteuse en énergie.</li> <li><input type="checkbox"/> La longueur des nano-objets est en général limitée à quelques micromètres afin de garder une certaine organisation des nanostructures obtenues.</li> <li><input type="checkbox"/> Méthode non applicable pour les métaux.</li> <li><input type="checkbox"/> Présence d'impuretés métalliques dans les nano-objets provenant du catalyseur utilisé.</li> </ul>
Template	Température ambiante ou température plus élevée	1- Polymère 2- Métal 3- Nanocomposite	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> La présence des nanofils dans la membrane poreuse leur donne une bonne organisation - la membrane facilite leur manipulation.</li> <li><input type="checkbox"/> Possibilité d'utilisation pour plusieurs matériaux.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> La longueur des nanofils est en général faible (quelque dizaines de micromètres) et limitée à l'épaisseur de la membrane poreuse utilisée.</li> <li><input type="checkbox"/> Mauvaise organisation des nanofils lors de l'élimination de la membrane poreuse.</li> </ul>
Lithographie	La température dépend de la technique de gravure ainsi que du dépôt	Technique souvent appliquée sur des métaux	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Bonne organisation et contrôle précis des dimensions des nano-objets.</li> <li><input type="checkbox"/> Nano-objets 1D avec une longueur macroscopique (quelques millimètres).</li> <li><input type="checkbox"/> Fabrication à basse température.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Les techniques de lithographie, telles que l'EBL sont coûteuses.</li> <li><input type="checkbox"/> A chaque nouvelle fabrication de nanofibres, une étape de lithographie est nécessaire.</li> <li><input type="checkbox"/> Les nanofibres fabriquées sont en contact avec la surface du substrat ce qui réduit la surface spécifique active lors de l'utilisation des fibres comme capteurs.</li> <li><input type="checkbox"/> Méthode limitée aux matériaux homogènes (généralement les métaux). Cela est dû au fait que la gravure des matériaux hétérogènes est très difficile.</li> </ul>
Electrospinning	Température ambiante	1- Polymère 2- Nanocomposite 3- Carbone	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Nano-objets 1D avec une longueur macroscopique (quelques millimètres).</li> <li><input type="checkbox"/> Fabrication à basse température.</li> <li><input type="checkbox"/> Méthode peu coûteuse.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Les nanofibres obtenues possèdent une mauvaise organisation.</li> <li><input type="checkbox"/> Méthode applicable seulement aux polymères (ou les nanocomposite à base de polymères). La fabrication des nanofibres composites métal/carbone nécessite une carbonisation à des températures très élevées (~800 °C).</li> </ul>

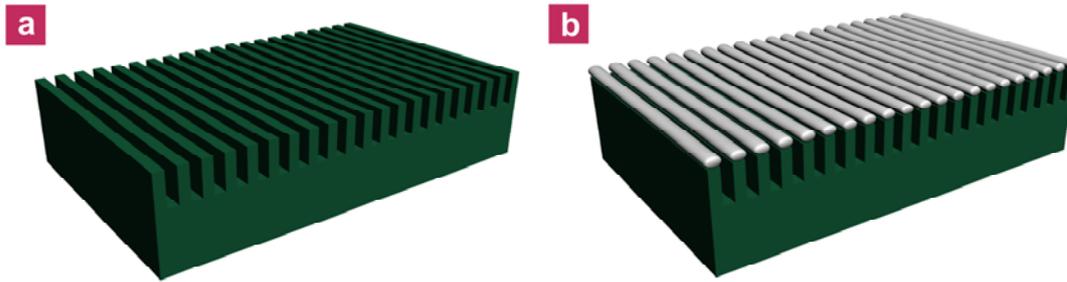
### 5.3. Mise en contexte de la méthode de synthèse des nanofibres utilisée

Depuis quelques années, la thématique du dépôt de matériaux par des procédés plasma sur des substrats à géométrie complexe a été abordée dans l'équipe PCM de l'IMN pendant les travaux de thèse de Julien Tranchant.<sup>[Tranchant 2007-bis]</sup> L'objectif était d'utiliser des procédés de pulvérisation pour la mise en forme de nano-canaux sur des substrats à géométrie complexe. Les substrats utilisés comportaient des lignes de dioxyde de silicium, de hauteur et largeur égales à 1  $\mu\text{m}$ , définies par photolithographie. Après dépôt de carbone par PVD avec des conditions spécifiques, le dépôt au fond des tranchées présente une forme de nano-canaux courbés, qui n'adhèrent au substrat que par les extrémités aux pieds des lignes de résine (**Fig. 5.5**).<sup>[Tranchant 2007]</sup> La formation de ces nano-canaux a été reliée aux contraintes résiduelles compressives présentes dans la couche qui conduisent à sa délamination et à la formation des nano-canaux. En outre, un amas de structures de carbone désordonnées qui recouvre les lignes d'oxyde de silicium a été observé.



**Figure 5.5** Images MEB des nano-canaux de carbone formés au fond des tranchées d'un substrat lithographié.<sup>[Tranchant 2007]</sup>

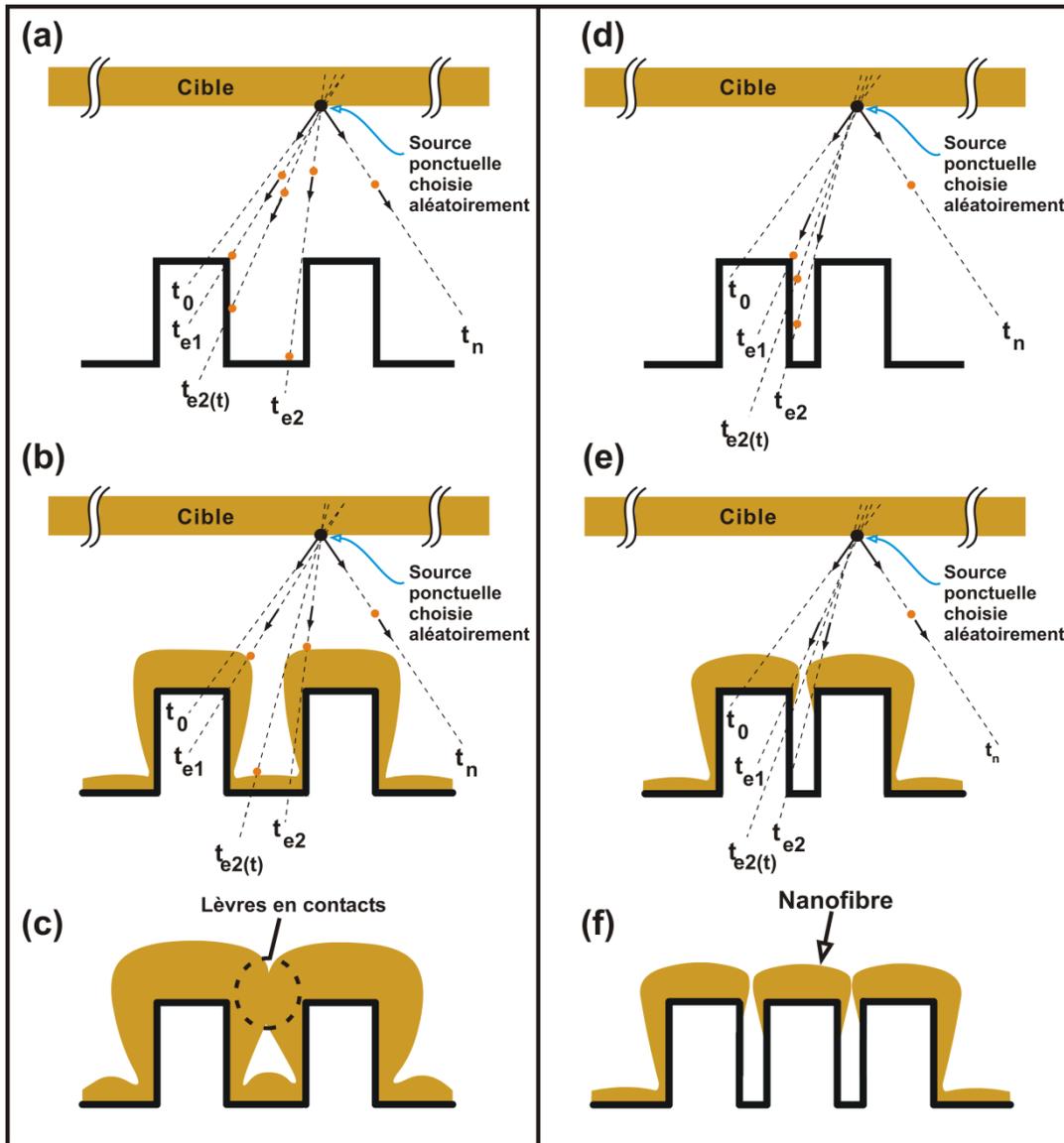
Il a été aussi observé qu'il était possible, dans certaines conditions, de favoriser le dépôt de matière sur la partie supérieure des lignes au détriment du remplissage des tranchées. Cet effet est évité dans la plupart des applications qui visent à réaliser un remplissage des tranchées. Au contraire, dans la présente étude, nous avons cherché à exacerber cet effet de manière à réaliser, par un dépôt direct, des réseaux de nanofibres parallèles et organisées sur la partie supérieure des lignes comme nous le présentons sur la **figure 5.6**.



**Figure 5.6** Schéma illustrant le substrat nanostructuré avant (a) et après la synthèse du réseau de nanofibres (b).

## 5.4. Principe et intérêts de la méthode de fabrication

La forme finale du dépôt sur un substrat nanostructuré dépend d'un paramètre crucial qui est la largeur de l'ouverture séparant deux lignes successives. Dans la **figure 5.7** est illustré schématiquement un dépôt sur des substrats lithographiés avec deux largeurs d'ouvertures différentes. Considérons le substrat avec la largeur d'ouverture la plus élevée (**Fig. 5.7-gauche**). La cible est placée perpendiculairement au dessus de substrat. Pour une dimension d'ouverture nanométrique, la taille de la cible peut être considérée infinie. Pendant le dépôt par PVD, les atomes sont pulvérisés à partir de la surface de la cible entière. Ceci signifie que l'on peut considérer la cible comme un ensemble infini des sources ponctuelles d'émission des particules. Une source ponctuelle a été choisie au hasard afin d'expliquer le comportement du dépôt de façon simplifiée. On considère que le flux de particules émis à partir d'une source ponctuelle varie en fonction du cosinus de l'angle d'émission  $\theta$ <sup>[Mai 1970]</sup> qui pourra être défini comme l'angle formé entre une direction d'émission quelconque et la normale à la surface de la cible. En conclusion, pour chaque valeur de  $\theta$  une trajectoire des particules émises peut être définie. En intégrant  $\theta$  entre  $-\theta_{\max}$  et  $+\theta_{\max}$ , n trajectoires représentant toute les directions d'émission possibles, peuvent être définies. Considérons une trajectoire quelconque  $t_i$  des particules émises à partir de la source ponctuelle pour un angle  $\theta$  quelconque. En intégrant  $i(\theta)$  entre  $\theta$  ( $\theta_{\max}$ ) et  $n$  ( $-\theta_{\max}$ ) l'ensemble des trajectoires peuvent être définies. Comme illustré sur la **figure 5.7(a)**, les trajectoires qui participent au dépôt au fond de la tranchée seront limitées entre  $t_{e1}$  et  $t_{e2}$  par les deux coins de l'ouverture.



**Figure 5.7** Illustration de dépôt sur des substrats lithographiés avec des tranchées à grande (gauche) et à faible (droite) largeur d'ouverture.

Cependant, après un temps de dépôt  $\tau$  le matériau sera déposé partout sur le substrat lithographié (**Fig. 5.7(b)**). En particulier, le matériau déposé sur les coins de l'ouverture tend à minimiser la largeur de cette dernière à cause de la formation de lèvres sur ces coins. Cet effet est souvent rapporté dans la littérature sous le nom d'effet d'ombrage.<sup>[Parrk 2010]</sup> De ce fait, après un temps de dépôt  $\tau$ , les trajectoires qui participent au dépôt au fond des tranchées seront limitées entre  $t_{e1}$  et  $t_{e2(\tau)}$  par les lèvres formées pendant le dépôt. Cela signifie que les trajectoires situées entre  $t_{e2}$  et  $t_{e2(\tau)}$  ne participent plus au dépôt au fond de la tranchée mais en revanche participent au dépôt sur la ligne de silicium. La participation de ces trajectoires au dépôt sur la ligne amplifie l'effet d'ombrage et la formation des lèvres au détriment du dépôt

au fond de la tranchée. Pour cette raison, après un temps de dépôt long, l'ouverture sera complètement bouchée par les lèvres formées sur les deux coins de la tranchée, tandis qu'une zone vide reste présente dans la tranchée (**Fig. 5.7(c)**).<sup>[Yan 2000]</sup> Cependant, dans le cas d'une tranchée à faible ouverture, le comportement du dépôt sera différent (**Fig. 5.7-droite**). En effet, à cause de la faible dimension de l'ouverture, un très faible nombre de trajectoires de particules émises à partir de la source ponctuelle choisie peuvent participer au dépôt au fond de la tranchée (**Fig. 5.7(d)**). Le dépôt sera localisé sur les sommets des lignes et sur la partie supérieure des flancs. Les trajectoires qui participent au dépôt sur les flancs seront limitées par les coins de la tranchée entre  $t_{e1}$  et  $t_{e2}$ . Cependant, les lèvres formées sur les coins des tranchées lors du dépôt minimisent l'ensemble des trajectoires qui participent au dépôt sur les flancs (**Fig. 5.7(e)**). A cause de la très faible dimension de l'ouverture, la fermeture de la tranchée sera beaucoup plus rapide que dans le cas précédent, ce qui explique la faible quantité de matériau qui peut être déposée sur les flancs. Si on considère un substrat avec deux tranchées (e.g. trois lignes) à très faible ouverture, l'effet d'ombrage provoqué par les coins des tranchées des lignes présentes sur les deux cotés gauche et droit aboutit à un dépôt sélectif du matériau au sommet de la ligne au milieu (**Fig. 5.7(f)**) et donc la formation d'une nanofibre au milieu. Donc, si l'on considère un nombre important de lignes parallèles, lors du dépôt un réseau de nanofibres sera formé comme nous l'avons présenté sur la **figure 5.6(b)**. Le dépôt doit être stoppé avant que les nanofibres commencent à se toucher mutuellement et forment une couche continue. Par conséquent, les dimensions des fibres formées sont reliées aux dimensions des lignes du substrat lithographié. Pour une largeur de ligne nanométrique et une longueur centimétrique, des nanofibres avec un facteur d'aspect important peuvent ainsi être obtenues. Pour cette raison, la préparation d'un substrat nanostructuré, présentant des dimensions adaptées à la fabrication d'un réseau de nanofibres est un point clé du procédé.

Cette technique de fabrication regroupe la majorité des avantages des autres techniques de synthèse que nous avons présentées précédemment dans le **tableau 5.1**. Les avantages principaux sont les suivants :

*1- Avantages par rapport à la technique CVD :*

- La pulvérisation magnétron est une technique de dépôt à basse température.
- Possibilité de mettre en forme des nanofibres constitué de tout matériau que l'on peut déposer par pulvérisation magnétron ce qui recouvre une large gamme de matériaux notamment les métaux, ce qui n'est pas le cas en CVD.

- Cette technique permet de fabriquer des nanofibres avec des longueurs millimétriques voir centimétriques tout en gardant une bonne organisation des nanofibres, alors que par la technique CVD on perd l'organisation des fibres à des longueurs assez élevées.
- Les nanofibres obtenues par cette technique sont formées uniquement du matériau pulvérisé, tandis que dans le cas de la CVD des impuretés provenant du catalyseur utilisé pendant la synthèse peuvent se trouver toujours présentes.

2- *Avantages par rapport à la méthode template classique :*

- Cette technique permet la fabrication de nanofibres de quelque centaines de nanomètres de diamètre avec des longueurs macroscopiques (quelques millimètres, voire centimètres). Tandis que dans le cas de la méthode *template* la longueur des nanofibres reste limitée par l'épaisseur de la membrane poreuse qui est autour de 60  $\mu\text{m}$  pour les membranes d'alumine poreuse commercialisées de type 'Whatman' (souvent utilisées par les laboratoires).
- Lors de la synthèse, les nanofibres sont obtenues en surface du substrat et l'on peut donc avoir directement accès à la surface spécifique de ces nano-objets pour les applications de type capteur. Au contraire, dans la méthode *template* le réseau de nanofils est obtenu à l'intérieur de la membrane poreuse ce qui rend impossible l'accès à la surface spécifique des nanofils à moins d'éliminer la membrane.
- Le substrat nanostructuré peut être utilisé plusieurs fois comme un timbre pour la fabrication des nanofibres, alors que dans le cas de la méthode *template*, la récupération des nanofils nécessite l'élimination complète de la membrane poreuse.

3- *Avantages par rapport aux techniques de lithographie :*

- La pulvérisation magnétron est une technique de dépôt non destructive du substrat nanostructuré. De ce fait, en rajoutant une couche sacrificielle entre le substrat et les nanofibres, elle peut être facilement éliminée pour récupérer les nanofibres. Le substrat nanostructuré n'est pas altéré et peut ainsi être utilisé plusieurs fois.
- Il n'est pas nécessaire de procéder à une lithographie du matériau à mettre en forme. Cette technique est très rapide en comparaison au technique de

lithographie où la fabrication des nanofibres nécessite des étapes de gravures par EBL ou AFM par exemple. Dans le cas de l'AFM, le procédé de gravure est constitué de plusieurs étapes en série avec un temps de fabrication long. De plus, l'utilisation de l'AFM est très délicate et difficile à mettre en œuvre. Un autre inconvénient est relié au prix élevé des pointes AFM utilisées pour la gravure qui s'usent rapidement.

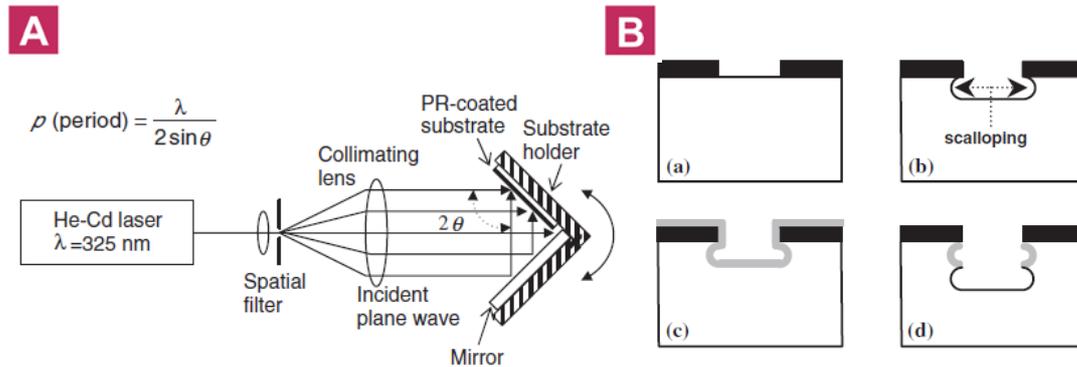
#### 4- Avantages par rapport à l'*electrospinning*

- Lors de leur fabrication, les nanofibres sont organisées sur le substrat, tandis que dans le cas de l'*electrospinning* les nanofibres préparées possèdent une mauvaise organisation.
- Au contraire de l'*electrospinning* qui est limité à la mise en forme des polymères et à leurs composites, cette technique est applicable pour une très large gamme de matériaux.
- La fabrication des nanofibres composite métal/carbone peut être réalisée à basse température (< 150 °C) ce qui ne pas le cas de l'électrospinning qui nécessite une étape de carbonisation à des températures élevées (~800°C).

## 5.5. Préparation des substrats nanostructurés

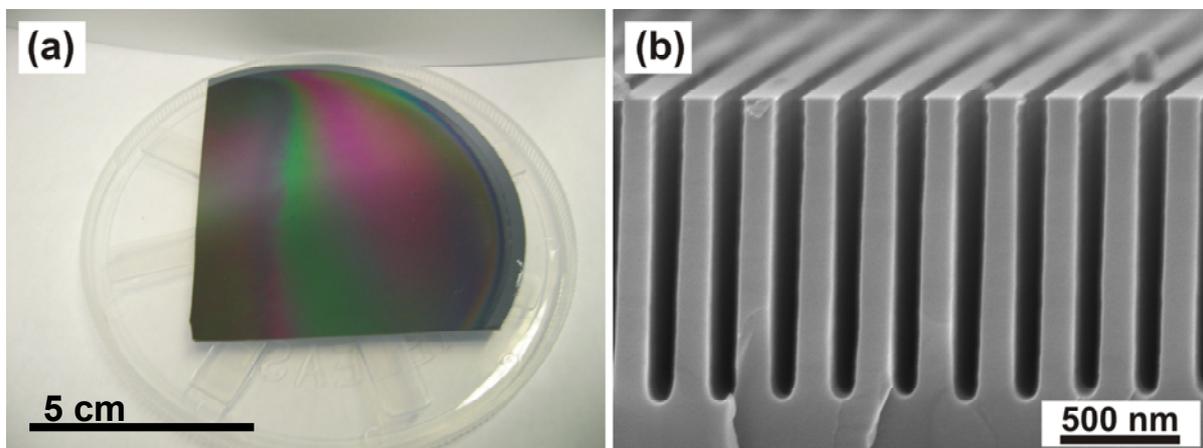
Les substrats nanostructurés utilisés dans cette étude ont été préparés au laboratoire de Chang-Hwan Choi au Stevens Institute of Technology dans le New Jersey aux Etats-Unis par une technique de gravure combinant la photolithographie par interférence laser avec une gravure plasma.<sup>[choi 2006]</sup> Dans un premier temps le substrat de silicium est recouvert de résine par 'Spin Coating'. Par interférence laser, (voir montage présenté sur la **figure 5.8A**), la résine est révélée afin de réaliser des lignes à des échelles nanométriques sur de larges surfaces de silicium, comme le montre la **figure 5.8B(a)**. Cette technique de gravure présente les avantages d'être plus facile à mettre en œuvre et d'être plus rapide que la lithographie par faisceau électronique. Cette étape de photolithographie est suivie par une étape de gravure plasma avec un procédé de gravure profonde (**Fig. 5.8B(b-d)**). Deux cycles de gravure ont été définis pour cette étape de gravure sèche. Pendant le premier cycle, un plasma SF<sub>6</sub> a été utilisé amenant à une ouverture dans le silicium (**Fig. 5.8B(b)**). Pendant le deuxième cycle, une couche de polymère est créée à l'aide d'un plasma C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> sur l'ouverture définie pendant le

premier cycle (**Fig. 5.8B(c)**). L'objectif de cette couche de polymère est de protéger l'ouverture contre la gravure latérale. Ces deux cycles sont répétés afin d'atteindre des profondeurs de gravures élevées (environ 1,2  $\mu\text{m}$ ) (**Fig. 5.8B(d)**).



**Figure 5.8** Schéma du montage optique utilisé pour la photolithographie de la résine par interférence laser (A); schéma du diagramme de gravure plasma procédé type Bosch (B) [Cho 2006].

Dans la **figure 5.9** est présentée une image MEB en coupe d'un substrat de silicium typique après gravure. Nous pouvons identifier les lignes de silicium qui possèdent une largeur de 160 nm. Ces lignes sont séparées par une ouverture de 120 nm avec une profondeur de gravure de 1,2  $\mu\text{m}$ . Des substrats similaires ont été utilisés dans la suite de l'étude. Selon les échantillons, la largeur des lignes et la profondeur de gravure peuvent varier respectivement entre 50-150 nm et 500 nm-1,25  $\mu\text{m}$ .



**Figure 5.9** Photo d'un wafer de silicium lithographié (a) et image MEB en coupe de la tranche d'un substrat de silicium lithographié (b).

## 5.6. Nanofibres composite TiC/a-C

### 5.6.1. Conditions de synthèse des nanofibres TiC/a-C

Nous avons utilisé le même procédé de synthèse que celui employé pour la synthèse des couches minces nanocomposites métal/carbone. Le dépôt a été effectué sur des substrats lithographiés avec une profondeur gravée de 500 nm. Des conditions de synthèse particulières ont été choisies en se fondant sur l'étude microstructurale des couches nanocomposites TiC/a-C présentée au chapitre 4. Ces conditions sont les suivantes :

- $P_{\text{Cible}} = P_{\text{Spire}} = 150 \text{ W}$
- Pression = 0,67 Pa
- Fraction de méthane dans le mélange méthane-argon = 25 %
- Flux total des gaz = 12 sccm
- Substrat au potentiel flottant (sauf indication spécifique)
- Temps de dépôt = 6 min
- 20 min de préparation de la cible et de la spire

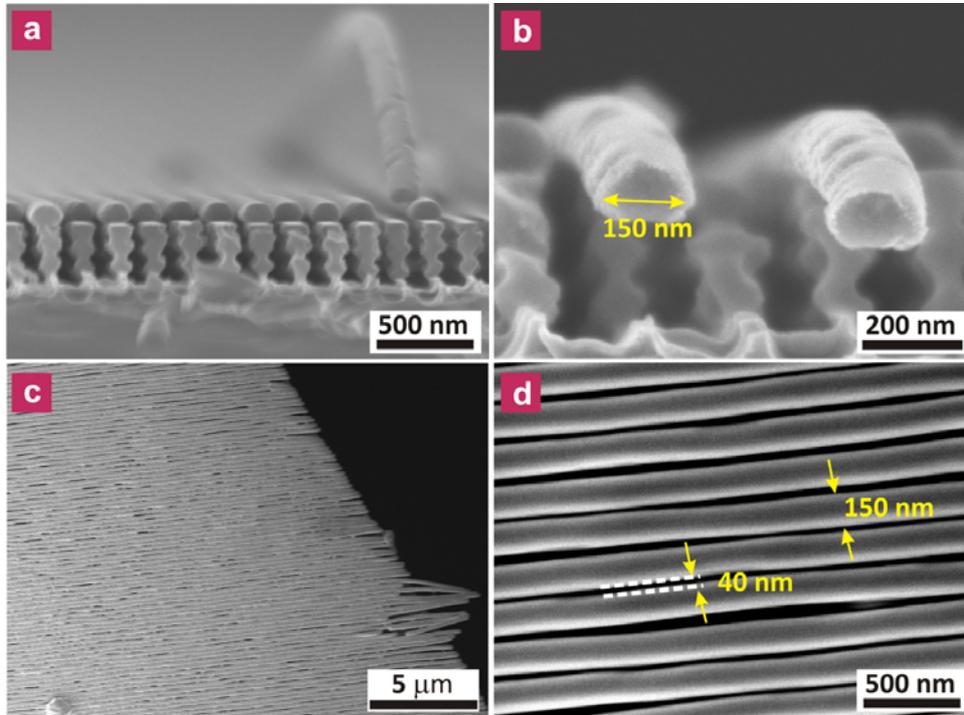
Pour ces conditions de dépôt, la présence de nanoparticules de TiC de 5 nm de diamètre enrobées d'une matrice de carbone amorphe a été démontrée précédemment par analyse MET. Les couches contiennent 60 at.% de carbone (taux de carbone déterminé par EDX).

Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe 5.4, le temps de dépôt est un paramètre clé. Il faut obtenir un dépôt sur le haut des lignes pour former les nanofibres tout en gardant une séparation entre les fibres. A partir d'un calcul fondé sur la vitesse de dépôt du matériau, nous avons pu estimer que l'épaisseur d'une couche déposée pendant 6 min est autour de 150 nm. Cette épaisseur (e.g. temps de dépôt) est suffisante pour obtenir des nanofibres bien séparées les unes des autres.

### 5.6.2. Observation des nanofibres TiC/a-C

La présence des nanofibres TiC/a-C est mise en évidence par analyse MEB sur un échantillon (**Fig. 5.10**). Les nanofibres sont organisées sur les sommets des lignes de silicium (**Fig. 5.10(a)**). A cause du clivage de l'échantillon, on observe à certains endroits des nanofibres qui se décolent partiellement du silicium (**Fig. 5.10(b)**). Cette organisation montre que le dépôt suit les lignes de silicium afin de former des nanofibres (**Fig. 5.10(c et d)**). Le

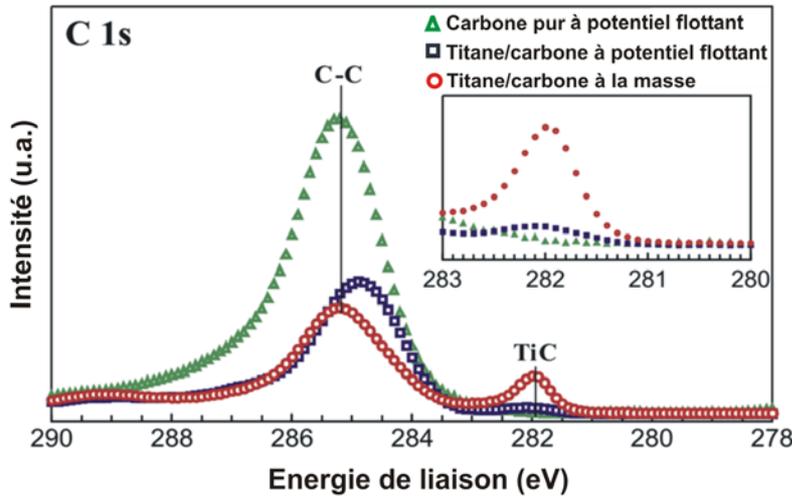
diamètre moyen des nanofibres est autour de 150 nm, tandis qu'elles sont séparées par une distance de 40 nm.



**Figure 5.10** Image MEB en coupe (a et b) et vue de dessus (c et d) des nanofibres TiC/a-C déposées sur le substrat nanostructuré de silicium.

### 5.6.3. Analyse chimique par XPS

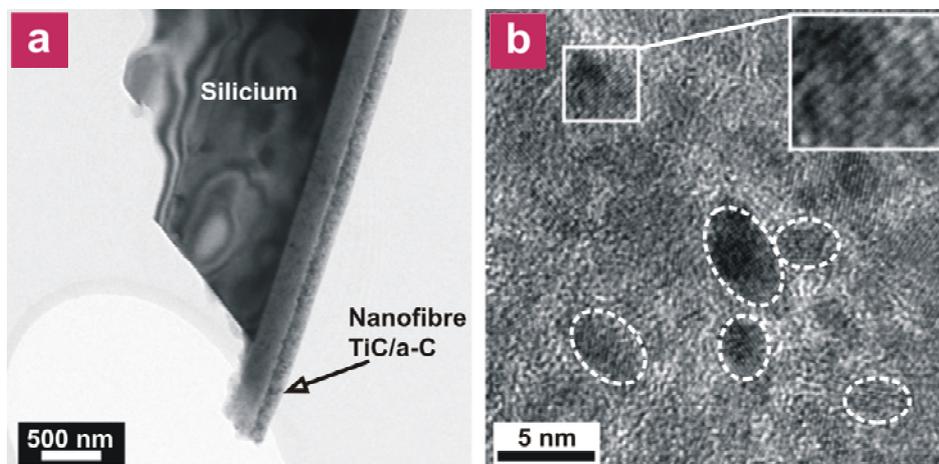
Etant donné les faibles dimensions des nanofibres, le dosage des différents éléments présents par EDX ou WDS n'a été pas possible, le signal issu du substrat recouvert d'oxyde natif de silicium perturbant la mesure. L'analyse XPS ne nous permet pas de déterminer la composition chimique des nanofibres à cause de la forte oxydation des nanofibres en surface (autour de 40 at.% d'oxygène). Cependant, afin de vérifier la présence des deux phases TiC et a-C, mises en évidence dans les couches minces (voir chapitre 3), nous avons étudié le spectre C 1s (**Fig. 5.11-courbe en bleu**). Comme pour les couches nanocomposites TiC/a-C, on observe deux pics principaux : le pic attribué aux liaisons C-C (C2) à 285 eV et celui attribué aux liaisons Ti-C (C1) à 283.5 eV. Ce résultat, similaire à celui trouvé pour les couches minces, suggère la présence des deux phases, TiC et carbone amorphe, dans les fibres. Cependant, ceci devra être confirmé par analyse MET.



**Figure 5.11** Spectres XPS du C 1s d'une référence de carbone pur, et de nanofibres TiC/a-C synthétisées au potentiel flottant et à la masse.

#### 5.6.4. Analyse microstructurale par MET

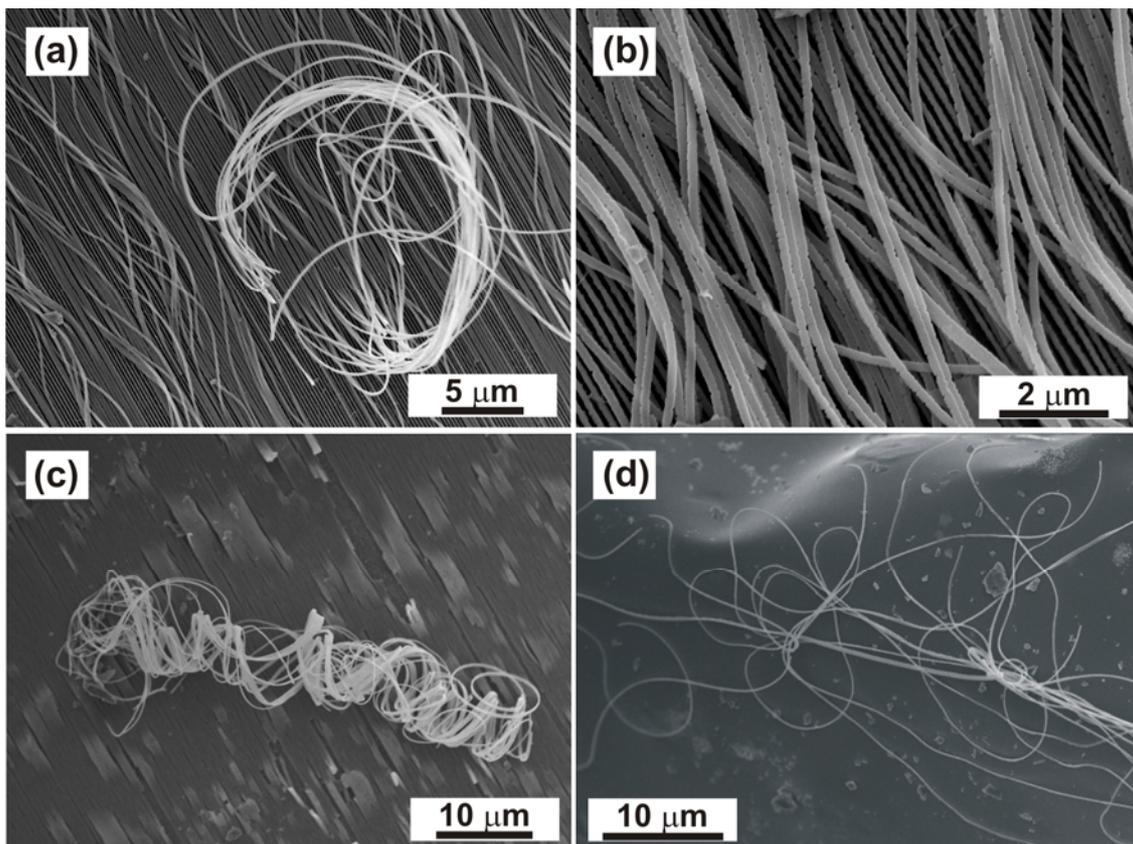
Sur la **figure 5.12(a)** est présentée une micrographie MET d'une nanofibre individuelle qui a été positionnée sur un grille MET en cuivre. La micrographie MET à haute résolution d'une nanofibre synthétisée au potentiel flottant (**Fig. 5.12(b)**) met en évidence, comme pour les couches TiC/a-C, la présence de nanoparticules sphériques d'environ 5 nm de diamètre qui sont aléatoirement dispersées dans une matrice de carbone amorphe. La distance interréticulaire des plans atomiques a été estimée égale à 1,5 Å à partir de la transformée de Fourier de cette image (non présentée ici). Cette valeur correspond aux plans atomiques (220) d'un réseau cfc du TiC.<sup>[Lengauer 1995]</sup> La présence des nanoparticules de TiC ainsi que de la matrice de carbone amorphe peut donc être corrélée à la présence des composantes Ti-C (C1) et C-C (C2) révélée par XPS (présentée dans le paragraphe précédent).



**Figure 5.12** Image MET (a) et image MET à haute résolution (b) d'une nanofibre TiC/a-C synthétisée au potentiel flottant.

### 5.6.5. Séparation et dispersion des nanofibres

Afin de séparer les nanofibres du substrat, l'oxyde natif de silicium a été gravé dans de l'acide fluorhydrique dilué à 10% pendant 15 min. Après ce traitement, les nanofibres se décollent de leur support comme on peut l'observer sur la **figure 5.13(a et b)**. Un début d'enroulement des nanofibres est également remarqué. A certains endroits de la surface de l'échantillon, des nanofibres enroulées les unes avec les autres ont été observées (**Fig. 5.13(c)**). Ceci montre que les nanofibres sont rigides et possèdent une longueur très élevée. Afin de montrer la possibilité de leur manipulation après leur décollage, les nanofibres ont été récoltées sur le sommet d'une pince par simple grattage de la surface de l'échantillon puis placées sur un substrat de silicium (**Fig. 5.13(d)**). Ce simple moyen de transfert nous permet d'analyser les nanofibres de façon individuelle et d'étudier leurs propriétés physiques de façon isolée.

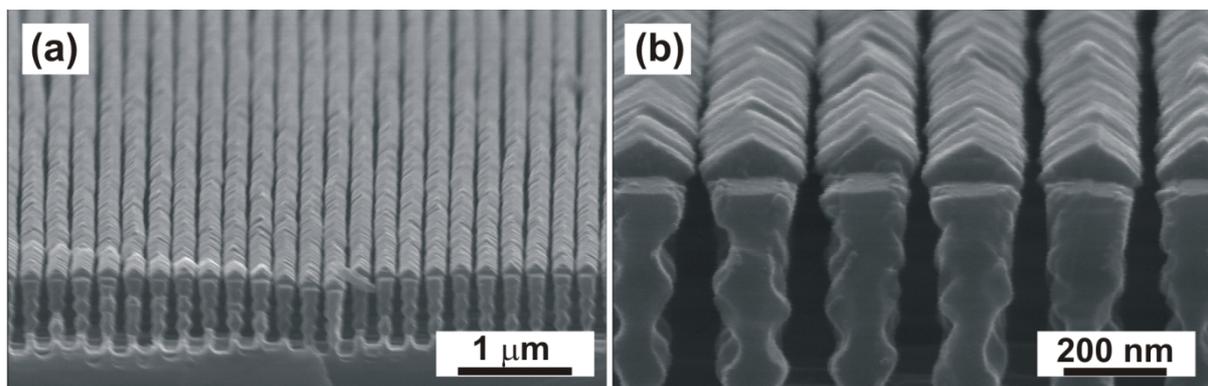


**Figure 5.13** Images MEB : de l'échantillon après traitement dans l'acide fluorhydrique (a)-(c) et des nanofibres transportées et dispersées sur un substrat de silicium (d).

## 5.6.6. Facettage des nanofibres

### 5.6.6.1. Effet du bombardement ionique sur les nanofibres

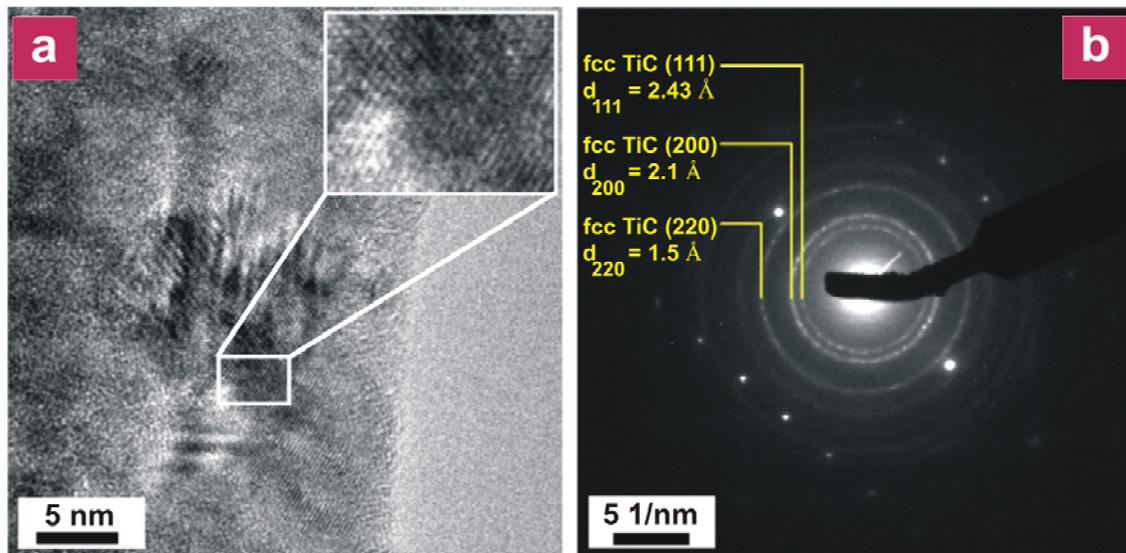
Après l'optimisation de la synthèse des nanofibres TiC/a-C au potentiel flottant, nous sommes intéressés à l'effet du bombardement ionique sur la croissance des nanofibres sur les lignes de silicium. Pour cela, le substrat a été relié à la masse, ce qui correspond à une énergie des ions de l'ordre de 225 eV (cf. chapitre 2, paragraphe 2.3.3). On observe une modification de la forme des nanofibres, comme le montrent les images MEB présentées sur la **figure 5.14**. Lors de la connexion de substrat à la masse les nanofibres deviennent facettées. Ce facettage peut être relié au bombardement ionique par les ions argon énergétiques (environ 225 eV) lors de la croissance des nanofibres.<sup>[Hamaguchi (1993 et 1995)]</sup> Ce phénomène sera détaillé dans le paragraphe suivant.



**Figure 5.14** Images MEB à faible (a) et fort grossissement (b) des nanofibres TiC/a-C déposées sur un substrat nanostructuré connecté à la masse lors de leur synthèse.

Nous avons par la suite analysé cet échantillon par XPS afin de comparer sa composition chimique à celle des fibres déposées au potentiel flottant (**Fig. 5.11-courbe en rouge**). Comme pour les fibres déposées au potentiel flottant, les pics attribués aux liaisons C-C à 285 eV et aux liaisons Ti-C à 283.5 eV sont présents pour les nanofibres facettées synthétisées à la masse. Cependant, le pic représentant les liaisons Ti-C est plus intense pour les nanofibres synthétisées à la masse que pour celles synthétisées au potentiel flottant. Ce changement d'intensité signifie que la quantité de la phase TiC présente dans les nanofibres synthétisées à la masse est plus élevée. Afin de confirmer cette hypothèse, la microstructure de ces nanofibres a été analysée par MET. Les nanofibres déposées à la masse possèdent une microstructure polycristalline avec des particules de taille autour de 12 nm (**Fig. 5.15(a)**). A

partir du cliché de diffraction électronique en sélection d'aire (**Fig. 5.15(b)**), les distances interréticulaires ont été mesurées : 2.4, 2.1 et 1.5 Å. Ces valeurs correspondent respectivement aux plans cristallins (111), (200) et (220) de la phase cfc du TiC.<sup>[Lengauer 1995]</sup> Le résultat d'analyse MET montre ainsi que la taille des particules de TiC passe de 5 nm pour les dépôts effectués au potentiel flottant à 12 nm pour ceux réalisés lorsque le substrat est à la masse.

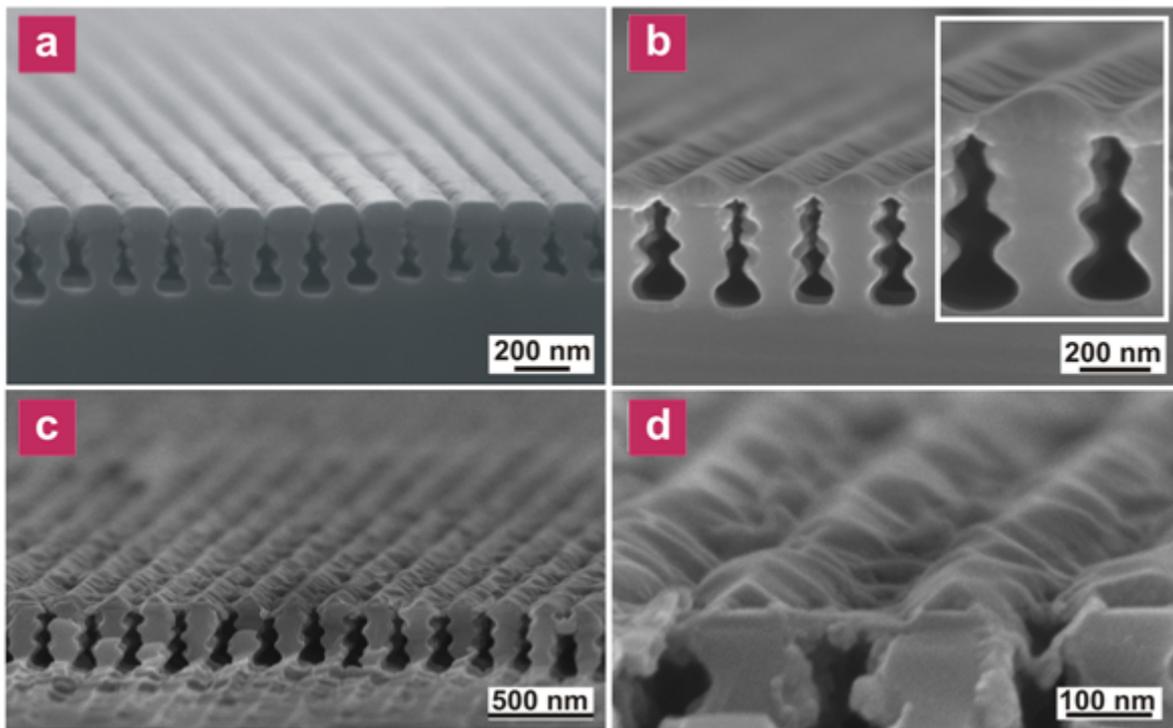


**Figure 5.15** Image MET à haute résolution (a) et cliché de diffraction électronique associée (b) d'une nanofibre TiC/a-C facettée synthétisée à la masse.

### 5.6.6.2. Origine du facettage des nanofibres

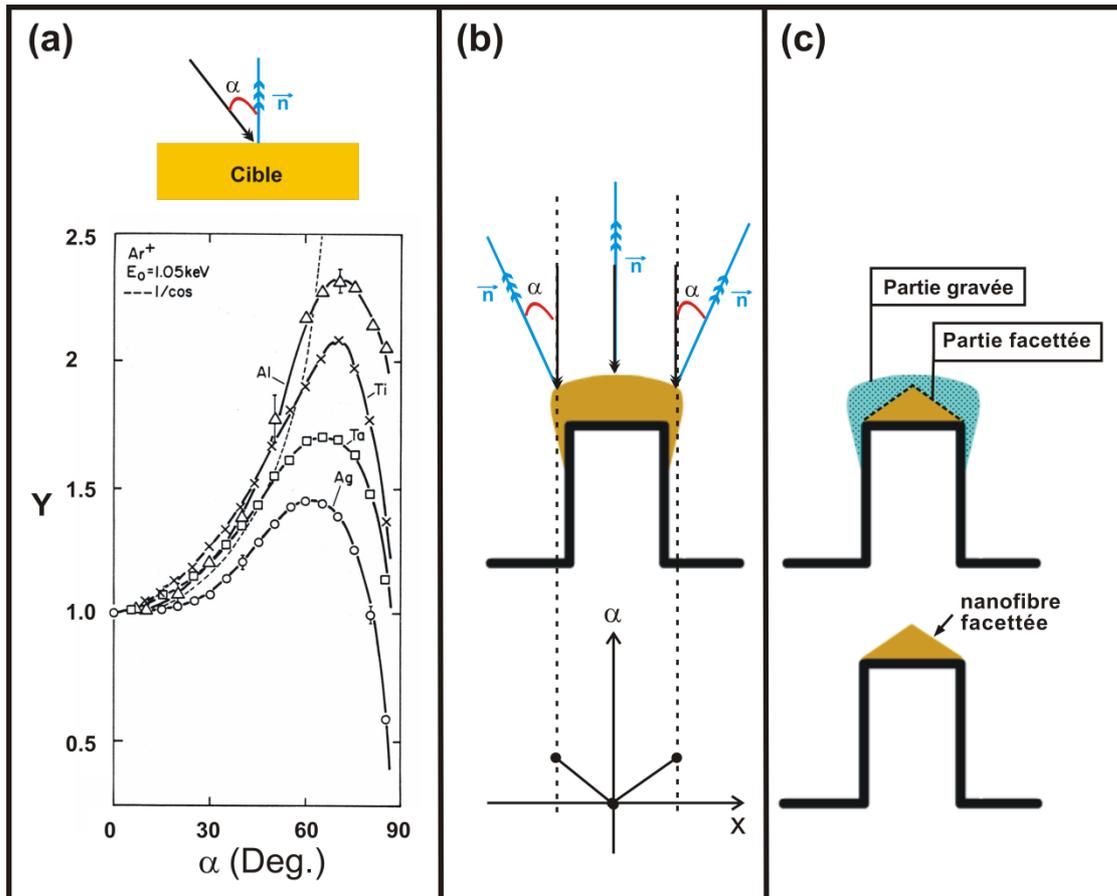
Comme nous l'avons précisé précédemment, en se fondant sur les travaux de Hamaguchi et al. nous pouvons attribuer le facettage observé à l'effet des ions argon qui bombardent les fibres pendant leur croissance.<sup>[Hamaguchi 1995]</sup> Afin de valider cette hypothèse nous avons préparé des nanofibres de titane pur au potentiel flottant (**Fig. 5.16(a)**). Après dépôt, l'échantillon a été connecté à la masse et un flux d'argon a été injecté dans l'enceinte. Le cache de la cible est fermé et un plasma d'argon pur a été généré par l'antenne à 150 W. Après 5 min, on observe une modification de la forme des nanofibres (**Fig. 5.16(b)**) qui deviennent facettées et reliées les unes aux autres. Nous attribuons la croissance latérale des fibres à un dépôt du titane provenant de la pulvérisation des flancs. Le fait que les nanofibres deviennent facettées peut être relié à une anisotropie de la pulvérisation autour de chaque nanofibre. Pour tenter d'expliquer ce phénomène, on considère un faisceau d'ions qui irradie une cible plate (**Fig. 5.17(a)**). Selon le modèle de Sigmund, le rendement de pulvérisation

évolue en fonction de l'angle  $\alpha$  qui est par définition l'angle formé entre la normale à la surface de la cible et la direction du faisceau d'ions. Le maximum de pulvérisation est situé autour de  $70^\circ$ . La décroissance du rendement sous incidence rasante peut s'expliquer par une forte rétrodiffusion des ions incidents vers le vide. Dans le cas du bombardement des fibres comme illustré dans la **figure 5.17(b)**, l'angle  $\alpha$  est nul au milieu de la fibre où la normale à la surface et la direction d'incidence des ions se superposent, tandis que sur les extrémités de la fibre, l'angle  $\alpha$  prend ses valeurs maximales.



**Figure 5.16** Images MEB des nanofibres de titane pur déposées au potentiel flottant avant (a) et après 5 min (b), 20 min (c)-(d) d'érosion. La puissance d'antenne a été fixée à 150 W et la pression dans l'enceinte à 5 mTorr.

Du fait de la dépendance du rendement de pulvérisation avec l'angle  $\alpha$ , la vitesse de pulvérisation va augmenter en passant du centre de la fibre jusqu'aux bords. Cet effet provoque le facettage qui correspond à une forme triangulaire. Si l'on augmente le temps d'érosion à 20 min, une destruction complète des nanofibres due au bombardement ionique peut être observée (**Figs. 5.16(c) et 5.16(d)**).



**Figure 5.17** Evolution du rendement de pulvérisation de différents métaux en fonction de l'angle d'incidence (a); évolution de l'angle d'incidence en fonction de la position sur la surface d'une nanofibre (b); effet du bombardement ionique sur une nanofibre déposée sur une ligne (c).

## 5.7. Nanofibres composites Ni/a-C

### 5.7.1. Conditions de synthèse des nanofibres Ni/a-C

Afin de vérifier que la méthode de synthèse développée précédemment est applicable à d'autres types de matériaux, nous l'avons utilisée pour synthétiser des nanofibres de nickel pur et de Ni/a-C. L'intérêt du nickel est de pouvoir l'utiliser par la suite comme catalyseur de la croissance des nanotubes de carbone. On pourra donc envisager de réaliser par la suite des structures de carbone organisées à deux échelles de taille : des nanofibres de diamètre de l'ordre de la centaine de nm sur lesquelles on fait croître des nanotubes de carbone. Ce développement sera décrit en détail dans le paragraphe 5.10.

En se fondant sur les résultats obtenus pendant l'étude des couches minces Ni/a-C, trois conditions de dépôt ont été choisies (**Tab. 5.2**). Pour ces trois conditions, les puissances électriques RF appliquées à la spire et au magnétron ont été fixées à 150 W et le substrat était

au potentiel flottant. Connaissant la vitesse de dépôt, nous avons fixé un temps de dépôt égal à 2 minutes, durée suffisante pour former des nanofibres de 180 nm bien séparées les unes des autres. La pression a été maintenue à 0,67 Pa. Le débit total de gaz injecté dans la chambre de dépôt a été fixé à 12 sccm. Les trois conditions de dépôt choisies (**Tab. 5.2.**) correspondent à trois fractions différentes de méthane dans le plasma. La première a été fixée à 0%, le réacteur fonctionne alors en mode PVD pour un dépôt de nickel pur. Pour les deux autres conditions de dépôt, des fractions de méthane de 30 % et 60 % ont été choisies. La présence de méthane dans le plasma conduit au dépôt de nanofibres composites Ni/a-C. En augmentant la fraction de méthane de 30% à 60%, on s'attend à une augmentation du carbone présent dans les nanofibres comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 pour les couches Ni/a-C.

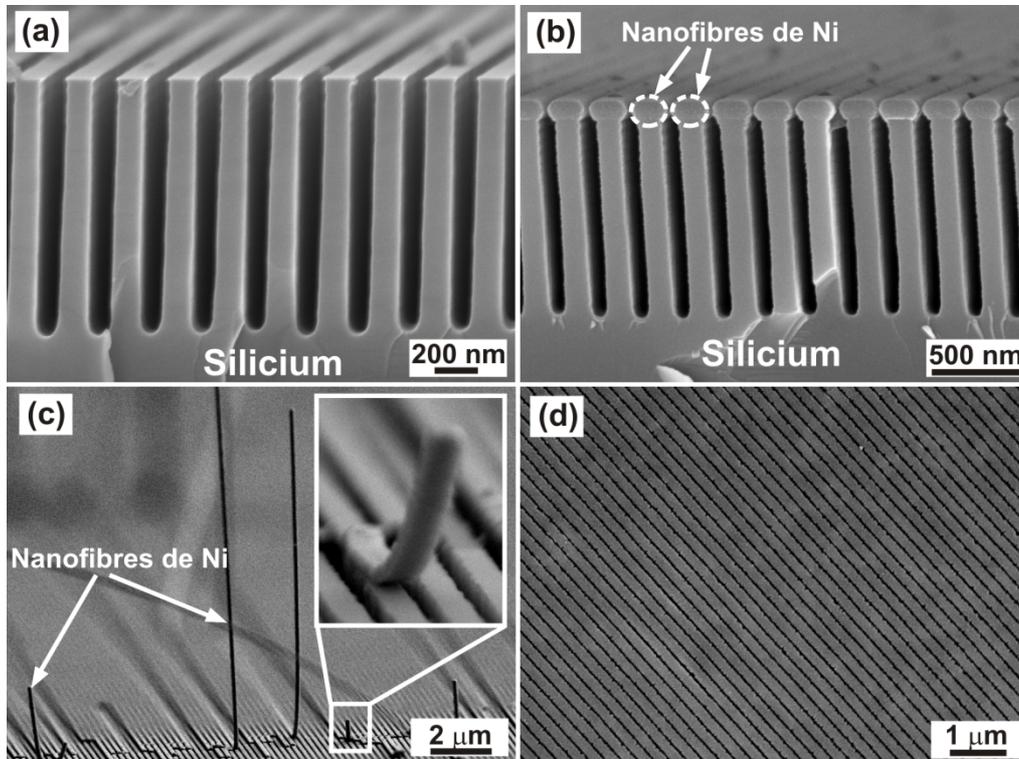
Echantillon	Fraction de CH <sub>4</sub>	Matériau	XPS-Compo. Chim. (at.%)	
			%Ni	%C
0%	0	Ni	95	5
30%	30	Ni/a-C	66	34
60%	60	Ni/a-C	39	61

**Tableau 5.2** Résumé des différentes conditions de dépôt et composition chimique des nanofibres nickel/carbone synthétisées dans cette étude. Pour les trois conditions de dépôts : les puissances électriques appliquées à la spire et à la cible ont été fixées à 150 W ; le temps de dépôt a été fixé à 2 min; pendant le dépôt, la pression a été maintenue à 0,67 Pa et les substrats ont été placés au potentiel flottant.

## 5.7.2. Observation et morphologie

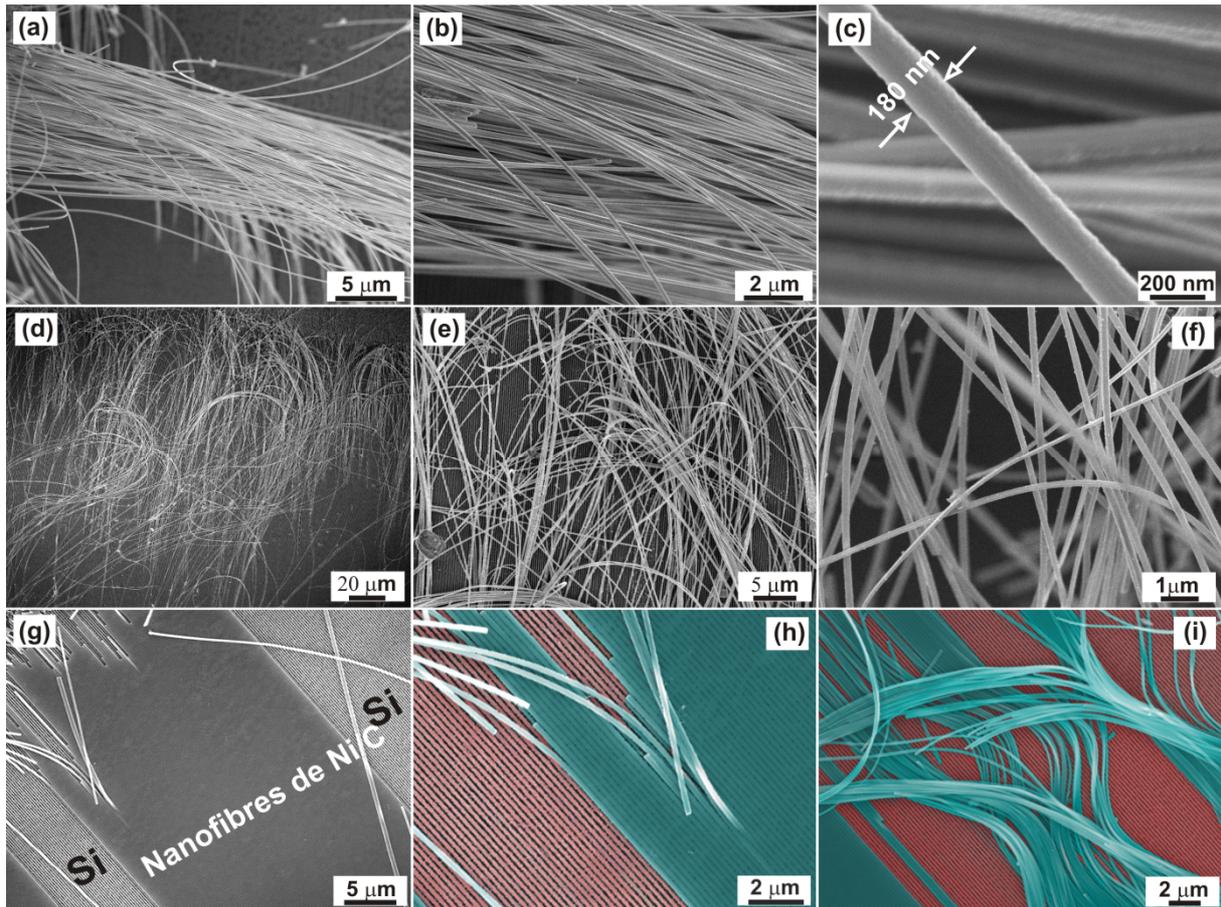
Sur la **figure 5.18(a)** est présentée une image MEB du substrat lithographié utilisé pour la synthèse des nanofibres de nickel. La profondeur gravée est autour de 1  $\mu\text{m}$  tandis que les lignes de silicium possèdent une largeur de 150 nm. Les nanofibres de nickel pur organisées aux sommets des lignes de silicium ont bien été obtenues après le dépôt (**Fig. 5.18(b)**). Le diamètre moyen est autour de 180 nm et leur longueur est de quelques millimètres. Des nanofibres verticalement orientées par rapport au substrat ont été également observées (**Fig. 5.18(c)**). Ceci est dû au clivage de l'échantillon pour la préparation avant l'analyse MEB. Cette observation montre que les nanofibres de nickel sont suffisamment rigides pour qu'elles puissent tenir debout. L'image MEB en vue de dessus, montre que les nanofibres sont alignées suivant les lignes de silicium (**Fig. 5.18(d)**). Après gravure de la

couche d'oxyde natif de silicium, les nanofibres ont été libérées et agrégées ensemble afin de former des fagots (**Figs. 5.19(a-c)**).



**Figure 5.18** Images MEB en coupe de substrat avant (a) et après la synthèse des nanofibres de nickel pur (b et c); image MEB en vue de dessus des nanofils de nanofibres de nickel (d).

Une sélection d'images MEB des nanofibres synthétisées à 30% de  $\text{CH}_4$  après traitement à l'acide fluorhydrique, est présentée dans la **figure 5.19(d-f)**. Comme dans le cas du nickel pur, les nanofibres Ni/a-C possèdent un diamètre moyen d'environ 180 nm et une longueur de quelques millimètres. En augmentant la fraction de  $\text{CH}_4$  à 60%, des nanofibres Ni/a-C similaires à celles obtenues précédemment ont été formées (**Fig. 5.19(g-i)**). Par contre, après traitement dans l'acide fluorhydrique, seulement une partie de ces nanostructures se sont légèrement décollées de leur support sur quelques zones de l'échantillon et la majorité est restée au contact du substrat. Nous avons également observé des nanofibres partiellement déconnectées du substrat et qui ont tendance à se regrouper en formant des fagots (**Fig. 5.19(i)**). Dans ce cas (60 %  $\text{CH}_4$ ), le traitement à l'acide fluorhydrique n'a pas été suffisant pour décoller complètement les nanofibres.

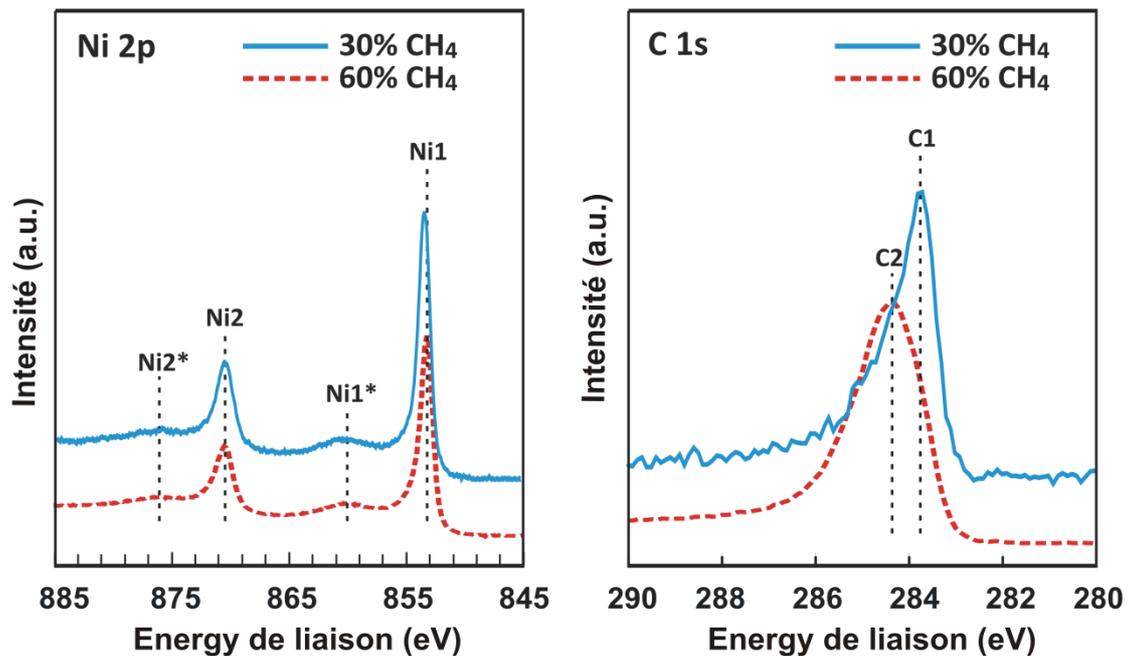


**Figure 5.19** Images MEB des nanofibres de nickel agglomérées pour former un fagot après gravure de la couche d'oxyde natif de silicium dans l'acide fluorhydrique (a-c); Images MEB de nanofibres Ni/C déposées à 30% de CH<sub>4</sub> après avoir enlevé la couche sacrificielle (d-f). Image MEB des nanofibres Ni/C déposées à 60% de CH<sub>4</sub> après le traitement à l'acide fluorhydrique: région où les nanofibres sont toujours connectées à leur support en silicium (g-h) et un faisceau de nanofibres partiellement déconnecté (i). Les couleurs (h) et (i) sont des fausses couleurs ajoutées après le traitement d'image. Les couleurs rouge et cyan représentent respectivement les lignes de silicium et les nanofibres.

### 5.7.3. Composition chimique des nanofibres Ni/a-C

La composition chimique des nanofibres Ni/a-C a été déterminée par analyse XPS *ex situ*. Avant l'analyse la surface des échantillons a été nettoyée par érosion ionique *in situ* à l'aide du canon à ions du système XPS. Après érosion, l'oxygène a été complètement éliminé et seuls le nickel et le carbone ont été détectés. Pour les nanofibres à 0% de CH<sub>4</sub>, une concentration de 5 at.% de carbone est mesurée dans les fibres. Cette contamination provient sans doute de la pulvérisation pendant le dépôt des parois du réacteur recouvert par le carbone. Sur la **figure 5.20** sont présentés les spectres XPS Ni 2p et C 1s des nanofibres Ni/C synthétisées à 30% et 60% de CH<sub>4</sub>. En utilisant les spectres Ni 2p et C 1s, illustrés sur la **figure 5.20**, on déduit les concentrations atomiques de carbone et de nickel en surface des

nanofibres (**Tab. 5.2**). La concentration atomique de carbone présent dans les nanofibres passe de 34 à 61 at.% avec l'augmentation de la fraction de CH<sub>4</sub> de 30 à 60%. Les spectres Ni 2p obtenus pour les deux échantillons sont similaires, et comme dans le cas des couches minces présentent deux pics principaux situés à 852 eV (Ni1) et 869,3 eV (Ni2) et deux autres pics de faible intensité à 859 eV (Ni1\*) et 876 eV (Ni2\*). L'attribution de ces pics a été faite précédemment dans le chapitre 3 (**Tab. 3.4**).

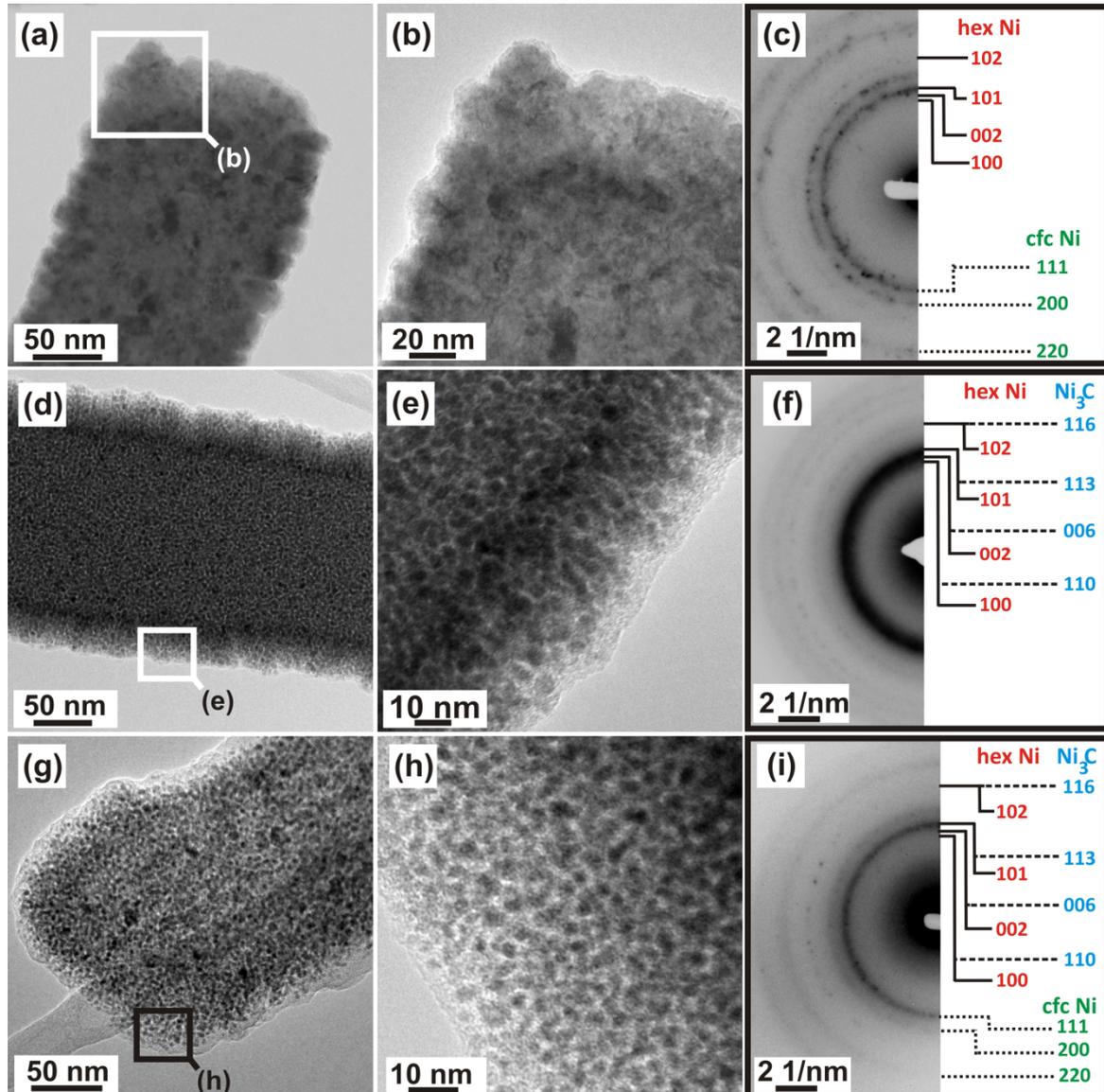


**Figure 5.20** Spectres XPS Ni 2p et C 1s des nanofibres Ni/a-C, réalisées à 30 et 60 % de CH<sub>4</sub>, après érosion ionique. Ces spectres ont été utilisés pour la quantification de la concentration de nickel et de carbone présents dans les nanofibres.

Pour le spectre C 1s, deux composantes principales peuvent être observées. La première composante C1 (Ni-C), avec une faible intensité, située à 283.5 eV qui a été attribuée aux liaisons Ni-C dans une phase de NiC<sub>x</sub> (**chapitre 3, Tab. 3.4**). Cette composante est plus intense pour les nanofibres contenant 34 at.% de carbone que pour celles contenant 61 at.% de carbone. La deuxième composante C2 située à 284,5 eV est attribuée à des liaisons C-C présentes dans la phase de carbone amorphe. Le fait que l'intensité relative de cette composante soit plus élevée pour les nanofibres contenant 61 at. % de carbone signifie que la fraction de la phase de carbone amorphe est plus élevée pour les nanofibres à fort taux de carbone.

### 5.7.4. Analyse structurale des nanofibres Ni/a-C

Pour l'analyse MET, les nanofibres ont été dispersées sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane transparente de carbone amorphe. L'analyse MET des nanofibres de nickel pur est présentée sur la **figure 5.21(a et b)**.

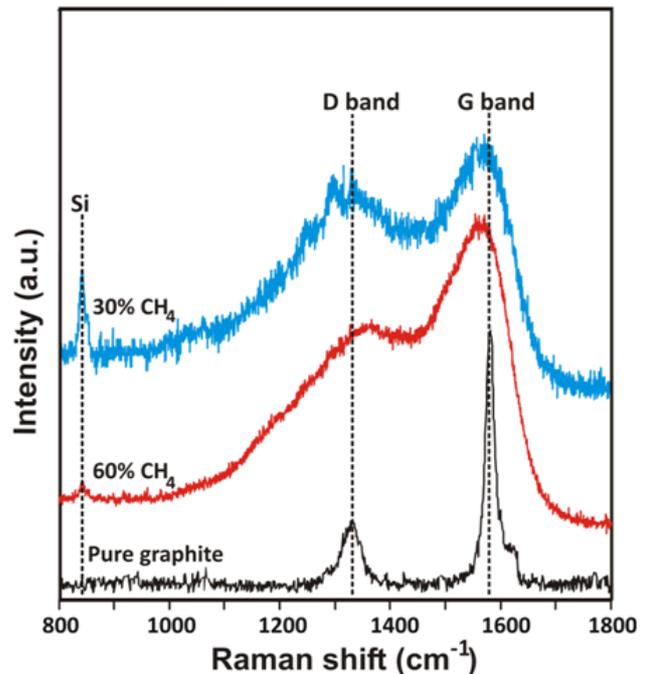


**Figure 5.21** Images MET et analyse SAED associées des nanofibres : de nickel pur (a)-(c), de nickel/carbone à 34 at. % de carbone (d)-(f) et 61 at. % de carbone (g)-(i).

On retrouve un diamètre d'environ 180 nm, et l'analyse SAED (**Fig. 5.21(c)**) montre que les nanofibres sont de structure polycristalline, avec la présence des deux phases hexagonale et cfc de nickel. Pour un taux de carbone dans les nanofibres de 34 at. %, la structure devient granulaire avec deux phases (**figure 5.21(d et e)**). Les petits grains foncés représentent les

nanoparticules riches en nickel, noyées dans une matrice de carbone amorphe (les fines zones claires correspondent à la matrice de carbone amorphe). La taille moyenne de ces nanoparticules est d'environ 5 nm. L'analyse SAED montre qu'il s'agit de  $\text{Ni}_3\text{C}$  rhomboédrique. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, le  $\text{Ni}_3\text{C}$  et le nickel hexagonal possèdent des signatures en diffraction très proches, ce qui rend l'identification de cette phase impossible à partir de cette technique de diffraction seule. Cependant, pour un taux de carbone de 61 at. %, de nouveau, une modification de la microstructure des nanofibres est observée (**Figs. 5.21(g et h)**). Il apparaît une diminution de la taille des nanoparticules et une augmentation de l'épaisseur de la matrice de carbone séparant les nanoparticules. Une évolution similaire a été observée dans le cas des couches minces Ni/a-C (chapitre 4). La signature obtenue à partir de l'analyse SAED (**Fig. 5.21(i)**) des nanofibres contenant 61 at. % de carbone est différente de celles obtenues pour les deux autres types des nanofibres (nickel pur et 34 at. % de carbone). Les structures cubique faces centrées et hexagonal du nickel ainsi que celle de  $\text{Ni}_3\text{C}$  rhomboédrique peuvent être présentes dans ces nanofibres.

Afin d'explorer la structure de la phase de carbone présente dans les nanofibres Ni/a-C, des analyses par spectroscopie micro-Raman ont été effectuées sur une nanofibre individuelle après dispersion sur un substrat de silicium (**Fig. 5.22**). La longueur d'onde utilisée lors de l'analyse est de 514 nm. Différentes régions sur la nanofibre ont été analysées et des spectres similaires ont été enregistrés. Nous présentons l'un des spectres obtenus dans la **figure 5.22** pour des nanofibres contenant 34 at.% de carbone (spectre bleu) et 61 at.% de carbone (spectre rouge). Un spectre enregistré dans les mêmes conditions sur le graphite pur, est également représenté sur cette figure.



**Figure 5.22** Spectres Raman d'une nanofibre individuelle à 34 at. % (en bleu) et 61 at. % de carbone (en rouge). Un spectre du graphite pur (en noir) est utilisé comme référence. Les trois spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions à une longueur d'onde de 514 nm.

On peut remarquer que les spectres des deux types de nanofibres Ni/a-C présentent deux larges bandes situées vers  $1595\text{ cm}^{-1}$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux bandes G et D du carbone amorphe. Des spectres Raman similaires ont été rapportés dans la littérature pour les nanocomposites Ni/a-C sous forme de couches minces.<sup>[Abrasonis 2007]</sup> Le fait que ces bandes soient larges pour les nanofibres est dû au caractère amorphe de la phase de carbone présente dans les nanofibres.<sup>[Ferrari 2000]</sup>

## 5.8. Nanofibres de ZnO

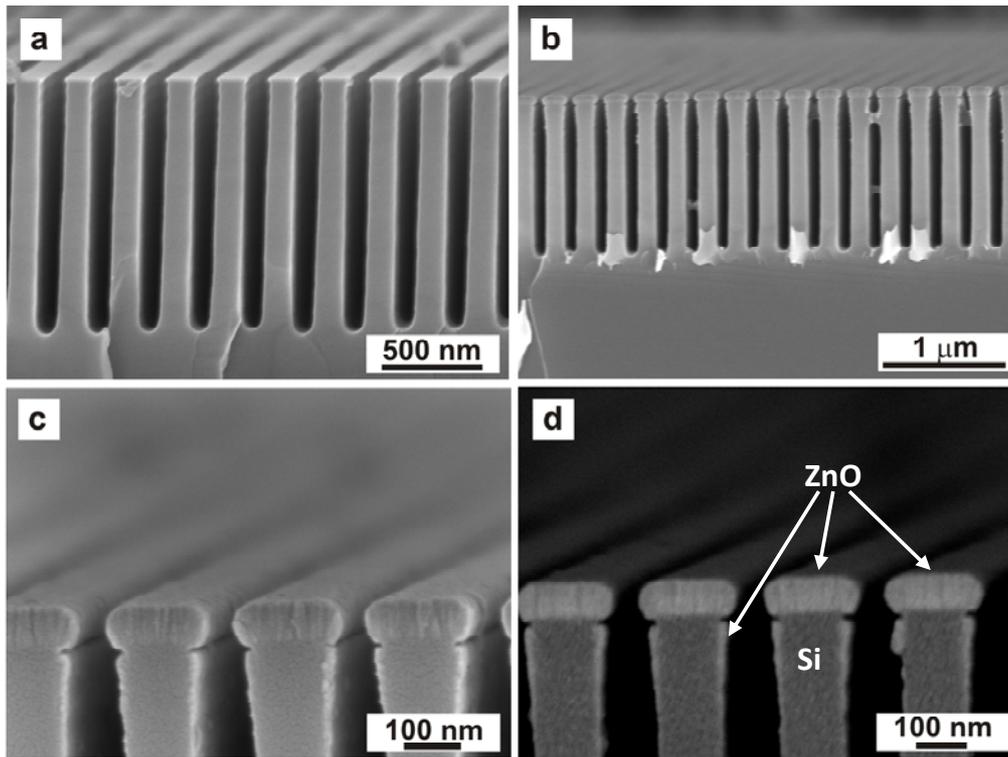
Après avoir démontré que la technique de fabrication est applicable pour la mise en forme de nanofibres des métaux et des nanocomposites métal/carbone, nous avons voulu montrer que cette technique est transposable à des matériaux semi-conducteurs. Nous avons choisi d'étudier le dépôt de ZnO sur des substrats nanostructurés.

### 5.8.1. Conditions de synthèse

Les nanofibres de ZnO ont été préparées dans un réacteur de pulvérisation magnétron radiofréquence (13,56 MHz) comportant une source magnétron asymétrique. Un disque de 200 nm de ZnO (pureté de 99,99 %), positionné à 100 nm du substrat, a été utilisé comme cible. Le vide résiduel avant dépôt est de  $2.7 \cdot 10^{-5}$  Pa. Avant le dépôt, une étape de pré-pulvérisation de la cible a été réalisée en utilisant un mélange de gaz Ar/O<sub>2</sub> (80/20). Durant cette étape le cache a été gardé fermé et aucun dépôt n'a eu lieu sur le substrat. Lors du dépôt, le flux d'argon a été fixé à 10 sccm et aucun flux d'oxygène n'a été injecté. Pendant la pré-pulvérisation et le dépôt, la pression a été maintenue à 0,27 Pa. Le temps de dépôt a été fixé à 2 min. La puissance électrique appliquée au magnétron a été fixée à 350 W.

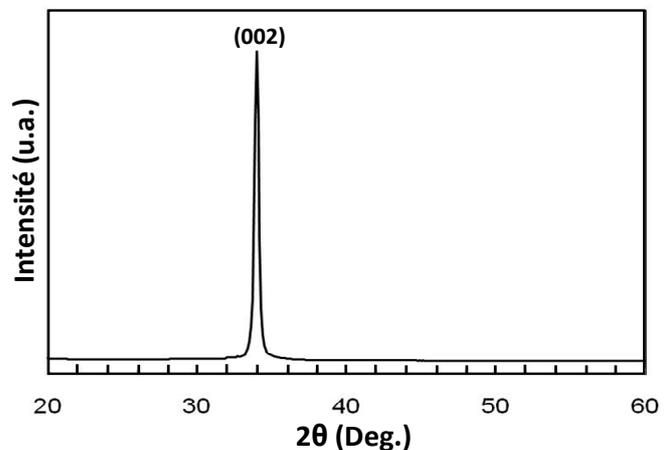
### 5.8.2. Caractérisation des nanofibres ZnO

Après le dépôt, on observe des nanofibres de ZnO alignées sur la partie supérieure des lignes de silicium (**Fig. 5.23**). Ces nanofils ont une forme rectangulaire avec une largeur de 150 nm, une hauteur de 90 nm et leur longueur correspond à la longueur des lignes de silicium, soit environ 20 mm. L'image MEB d'électrons rétrodiffusés (**Fig. 5.23(d)**) montre un dépôt partiel de ZnO sur la région supérieure des flancs des lignes de silicium.



**Figure 5.23** Images MEB en coupe du substrat avant (a) et après la synthèse des nanofibres de ZnO (b-d).

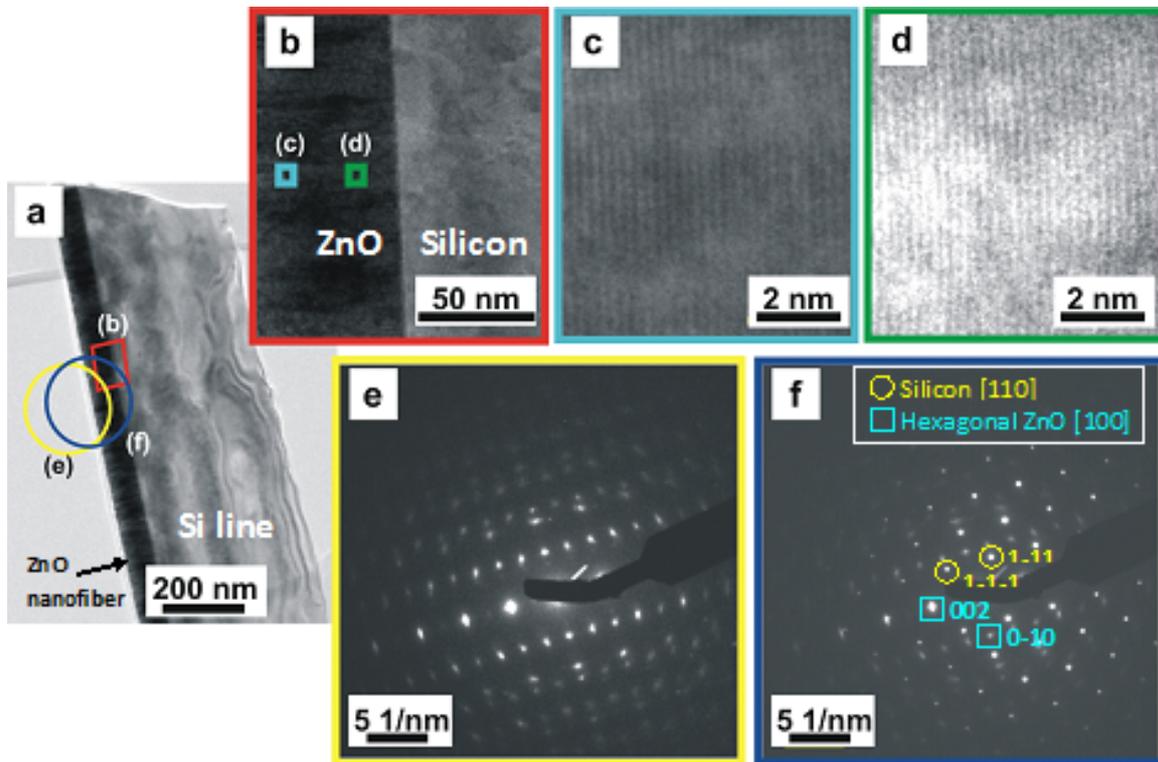
Le diagramme DRX obtenu pour les nanofibres est présenté sur la **figure 5.24**. Des diagrammes DRX similaires ont été reportés dans la littérature pour les couches minces de ZnO déposées par PVD.<sup>[Gao 2004]</sup> Les nanofibres possèdent une orientation préférentielle suivant le plan (002) par rapport à la surface de silicium (100). Aucun autre pic de diffraction n'a été détecté. La taille des grains, estimée par l'équation de Scherrer, est autour de 24 nm.



**Figure 5.24** Diagramme DRX obtenu pour les nanofibres de ZnO déposées sur un substrat de silicium nanostructuré.

La structure des nanofibres a été explorée par analyse MET. Comme le montre la **figure 5.25(a)**, une nanofibre individuelle déposée sur une ligne de silicium a été placée sur une grille en cuivre. Deux régions différentes, comme le montre la **figure 5.25(b)**, ont été sélectionnées pour l'imagerie MET à haute résolution. Sur les images MET à haute résolution

présentées sur la **figure 5.25(c et d)**, on peut apercevoir les plans atomiques qui peuvent être attribués à la structure hexagonale du ZnO. L'analyse SAED réalisée sur les différentes régions de la fibre démontre que la fibre possède une orientation préférentielle (002). L'indexation est cohérente avec la structure hexagonale de la phase ZnO.

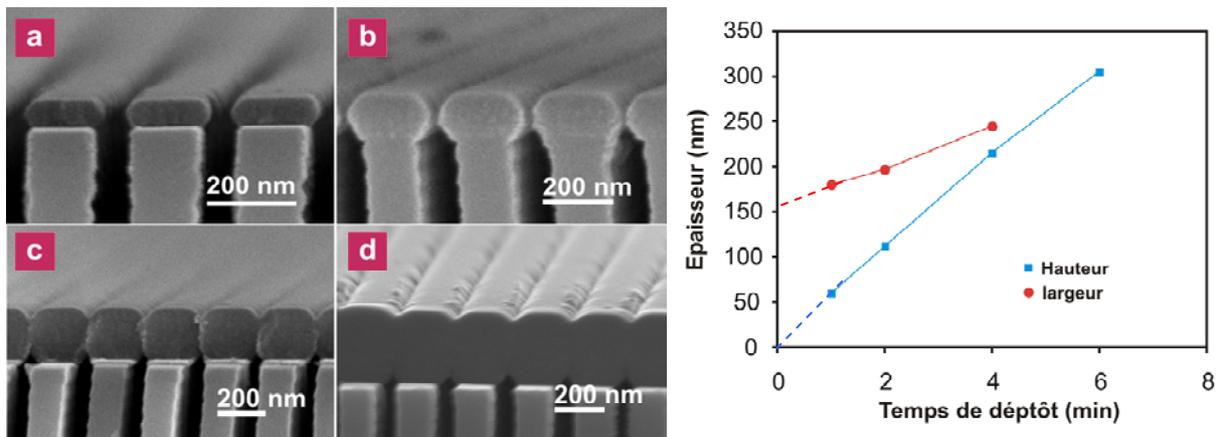


**Figure 5.25** Images MET (a et b), images MET à haute résolution (c et d) et analyses SAED associées (e et f) d'une nanofibre de ZnO déposée sur une ligne de silicium.

## 5.9. Contrôle du diamètre des nanofibres

Nous avons remarqué au cours des expériences que le diamètre des nanofibres dépend de deux paramètres principaux : le temps de dépôt et la largeur des lignes de silicium. Le temps de dépôt dans les expériences que nous avons présentées précédemment a été déterminé à partir d'une simple évaluation reposant sur la vitesse de dépôt de chaque matériau. Dans cette section, nous nous intéressons à l'étude de l'évolution des dimensions des nanofibres en fonction du temps de dépôt ainsi qu'à l'effet des dimensions des lignes du substrat de silicium lithographié. Nous avons choisi Ni/a-C comme matériau pour faire cette étude.

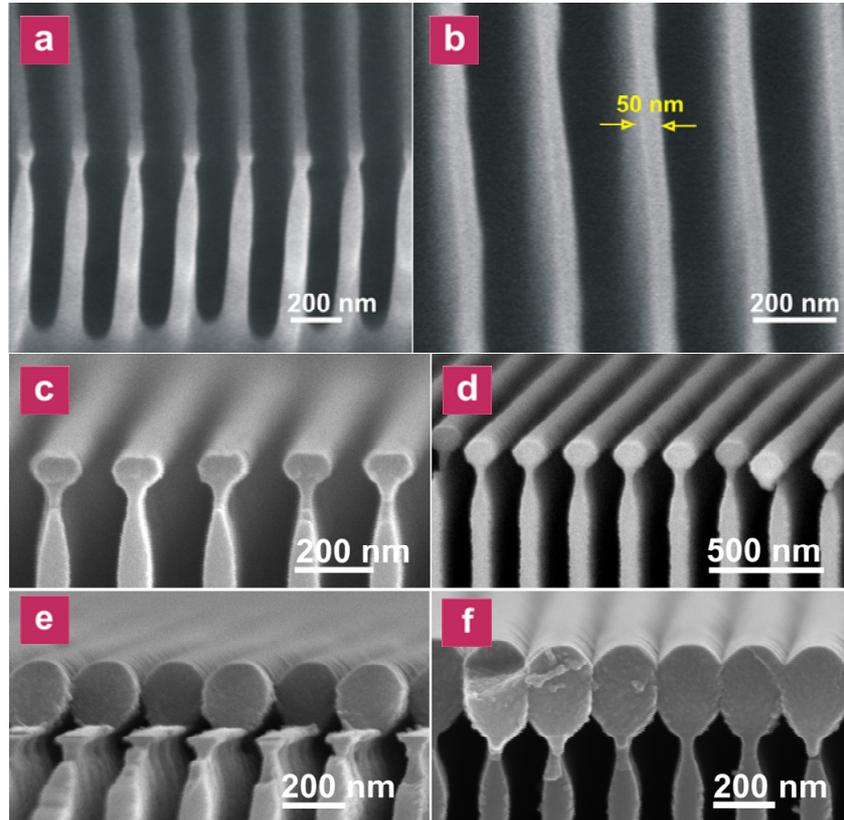
Sur la **figure 5.26(a-d)**, la largeur des lignes de silicium a été fixée à 150 nm, tandis que le temps de dépôt a varié entre 1 et 6 min. Après une minute de dépôt (**Fig. 5.26(a)**) les nanofibres prennent une forme rectangulaire. La largeur est d'environ 180 nm, tandis que la hauteur est autour de 60 nm. En augmentant le temps de dépôt à deux minutes, la largeur et la hauteur des nanofibres augmentent respectivement jusqu'à 197 nm et 112 nm (**Fig. 5.26(b)**). En augmentant le temps de dépôt à quatre minutes, les nanofibres commencent à se coller les unes aux autres avec une largeur de 245 nm et une hauteur de 215 nm (**Fig. 5.26(c)**). Après six minutes de dépôt, une couche mince continue d'épaisseur 305 nm a été formée sur la surface du substrat lithographié (**Fig. 5.26 (d)**). L'évolution des dimensions de la section d'une nanofibre en fonction du temps de dépôt est présentée sur la **figure 5.26-droite**. On remarque que les deux dimensions varient linéairement en fonction de temps de dépôt. Par extrapolation, nous pouvons déterminer la largeur minimale d'une nanofibre qui doit être légèrement supérieure à la largeur de la ligne de silicium. La hauteur peut varier de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres en fonction du temps de dépôt.



**Figure 5.26** A gauche : images MEB en coupe des nanofibres Ni/a-C déposées pendant 1 min (a) 2 min (b) 4 min (c) et 6 min (d) sur des substrats lithographiés avec une largeur de ligne de 150 nm. A droite : évolution des dimensions des nanofibres déterminée à partir des images MEB en fonction du temps de dépôt.

Afin d'étudier l'influence de la largeur des lignes de silicium sur les dimensions des fibres, la même expérience a été réalisée sur des lignes de silicium de 50 nm de largeur espacées de 150 nm (**Figs. 5.27(a et b)**). L'évolution de la forme des nanofibres en fonction du temps de dépôt est similaire à celle trouvée pour les lignes de silicium de 150 nm de largeur. Après une minute de dépôt, les nanofibres ont une forme rectangulaire de 120 nm de largeur et 60 nm de hauteur (**Fig. 5.27(c)**). En augmentant le temps de dépôt à deux minutes,

les nanofibres deviennent cylindriques avec un diamètre moyen d'environ 125 nm (**Fig. 5.27(d)**). En augmentant le temps de dépôt à 4 min, la forme des nanofibres reste cylindrique et leur diamètre augmente à 245 nm (**Fig. 5.27(e)**). Après six minutes de dépôt, les nanofibres sont collées les unes aux autres et forment une couche de 300 nm d'épaisseur (**Fig. 5.27(f)**).



**Figure 5.27** Substrat de silicium lithographié avec des lignes de silicium de 50 nm de largeur: avant le dépôt (a-b) et après un dépôt de 1 min (c), 2 min (d), 4 min (e) et 6 min (f).

A partir de cette étude nous pouvons conclure qu'en contrôlant le temps de dépôt ainsi que les dimensions des lignes de silicium, cette méthode de synthèse nous permet de contrôler facilement les dimensions des nanofibres synthétisées.

## 5.10. Nanostructures carbonées hybrides

### 5.10.1. Contexte et objectifs

Grace à leur rapport surface-sur-volume élevé, les nanofibres métal/carbone élaborées par la technique présentée précédemment possèdent une surface spécifique élevée en comparaison de celle d'une couche mince. De plus, des nanostructures carbonées avec une

organisation hiérarchique, consistant en des nanofibres de carbone décorées par des NTC, peuvent avoir une surface spécifique plus élevée que les nanofibres de carbone seules.<sup>[Chen 2010, Qu 2006, Li 2007, Suzuki 2008]</sup>

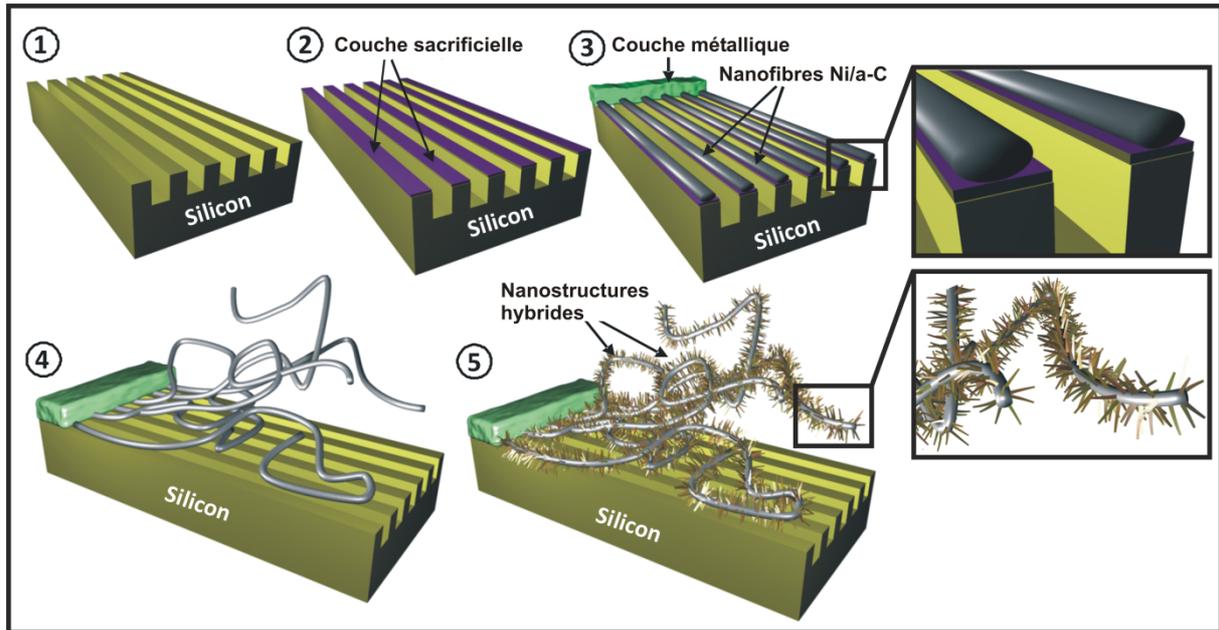
Diverses études sur ce sujet ont démontré que la décoration des nanofibres par des nanotubes de carbone aboutit à la formation de nanostructures carbonées hybrides multidimensionnelles et multifonctionnelles. Qu et al. ont démontré que de telles nanostructures multidimensionnelles possèdent des propriétés électrochimiques améliorées par rapport aux fibres seules.<sup>[Qu 2006]</sup> Ces propriétés ont été considérées comme très attractives pour une large gamme d'applications potentielles, y compris pour les piles à combustible ainsi que les bio-détecteurs. Ces résultats ont été confirmés par une étude faite par Li et al.<sup>[Li 2007]</sup>

Dans une étude récente, Suzuki et al. ont démontré que ce type de nanostructures carbonées multidimensionnelles possèdent des propriétés d'émission de champ excellentes en comparaison aux NTC synthétisés sur un substrat de silicium.<sup>[Suzuki 2008]</sup> Ces nanostructures peuvent être utilisées comme émetteur flexible pour différentes applications : sources lumineuses de forte puissance et écrans flexibles.

Pour cette raison, après avoir optimisé la synthèse des nanofibres métal/carbone, nous sommes intéressés à la fabrication des nanostructures carbonées multidimensionnelles par une nouvelle méthode tout en utilisant les procédés plasmas.

### 5.10.2. Méthode de synthèse des nanostructures carbonées hybrides

La méthode de fabrication des nanostructures carbonées hybrides est illustrée schématiquement dans la **figure 5.28**. Dans un premier temps, un réseau de nanofibres Ni/C est synthétisé sur un substrat de silicium lithographié. L'oxyde de silicium natif a été partiellement éliminé par gravure humide dans l'acide fluorhydrique. Comme on l'a montré précédemment, cette procédure aboutit à une libération partielle des nanofibres le long du substrat. Dans la dernière étape, en utilisant les nanoparticules de nickel présentes dans les fibres comme catalyseurs, des nanotubes de carbone sont synthétisés sur les nanofibres par PECVD.



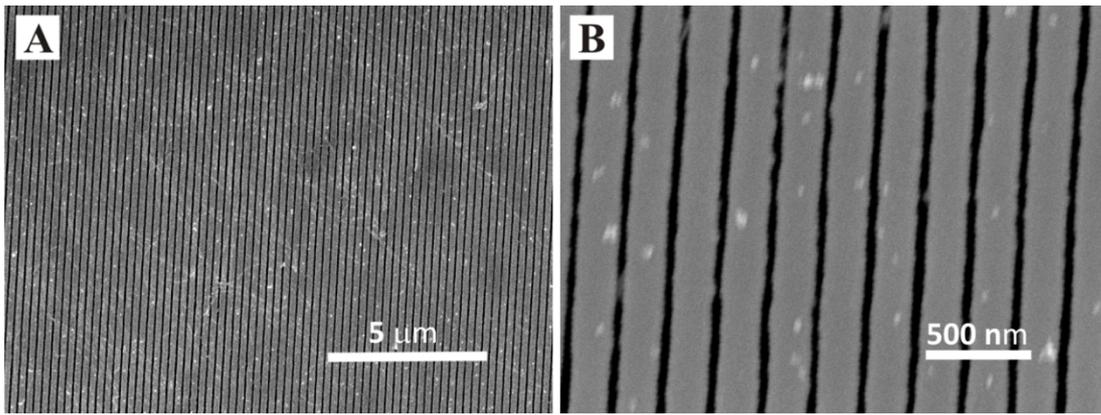
**Figure 5.28** Représentation schématique de la procédure suivie pour la fabrication de nanostructures carbonées hybrides.

### 5.10.3. Conditions de synthèse

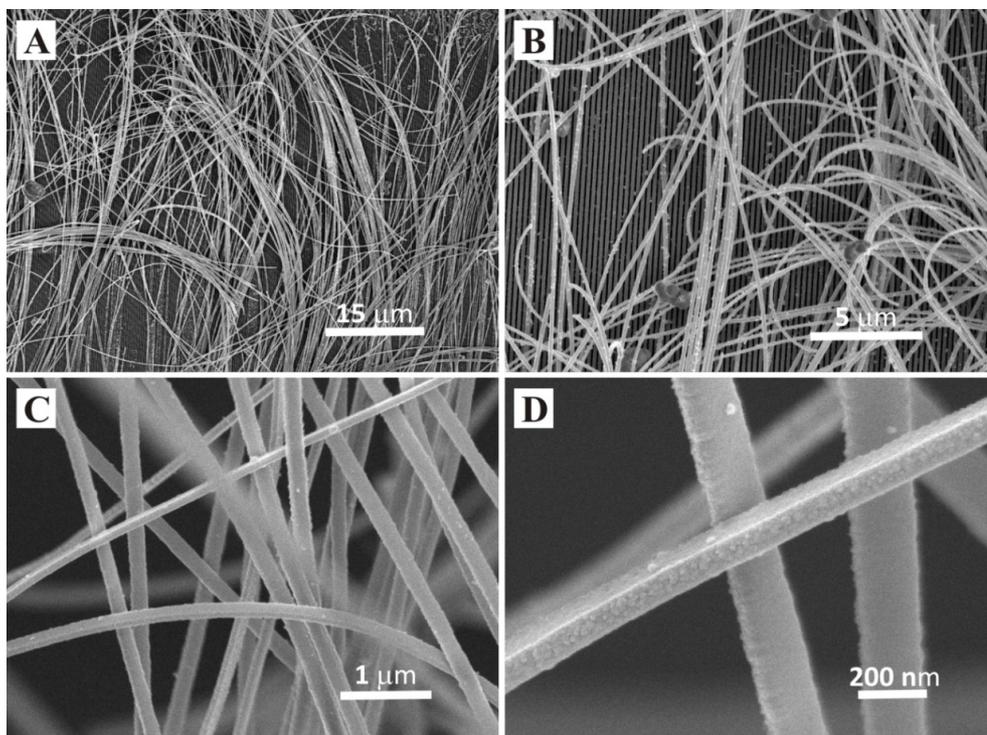
Les nanofibres nickel/carbone ont été synthétisées avec les mêmes paramètres présentés dans le tableau 1 pour la condition correspondant à une fraction de 30% de  $\text{CH}_4$ . La synthèse des NTC a été réalisée en utilisant le même procédé ECR-PECVD utilisé pour la synthèse des NTC sur les couches Ni/a-C (cf. chapitre 4). La température de synthèse des NTC a été maintenue à  $600^\circ\text{C}$  au centre de l'échantillon. Pour des raisons de non uniformité de température dans le réacteur de synthèse des NTC, la température sur les bords de l'échantillon pendant le processus de synthèse est autour de  $500^\circ\text{C}$ .

### 5.10.4. Mise en évidence et observation

Dans la **figure 29(A) et 29(B)** sont présentées des images MEB de l'échantillon après le dépôt des nanofibres. Des nanofibres alignées, avec un diamètre moyen de 180 nm et séparées par une distance de 50 nm les unes des autres, ont été obtenues. Afin de décoller partiellement ces nanofibres, un traitement dans l'HF a été réalisé. Une sélection d'images MEB enregistrées sur le même échantillon après la gravure de la couche sacrificielle, est présentée dans la **figure 5.30**. En raison de la gravure de l'oxyde natif de silicium avec l'acide fluorhydrique, les nanofibres ont été partiellement déconnectées de leur support.

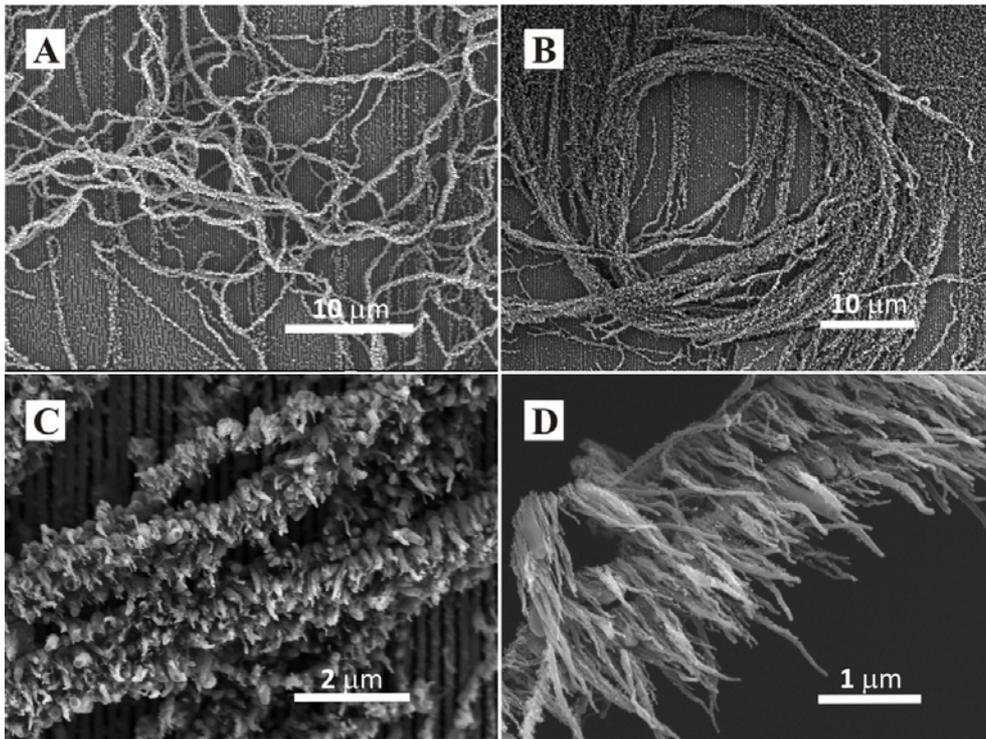


**Figure 5.29** Images MEB à faible (A) et à fort grandissement (B) des nanofibres Ni/a-C déposées sur un substrat lithographié.

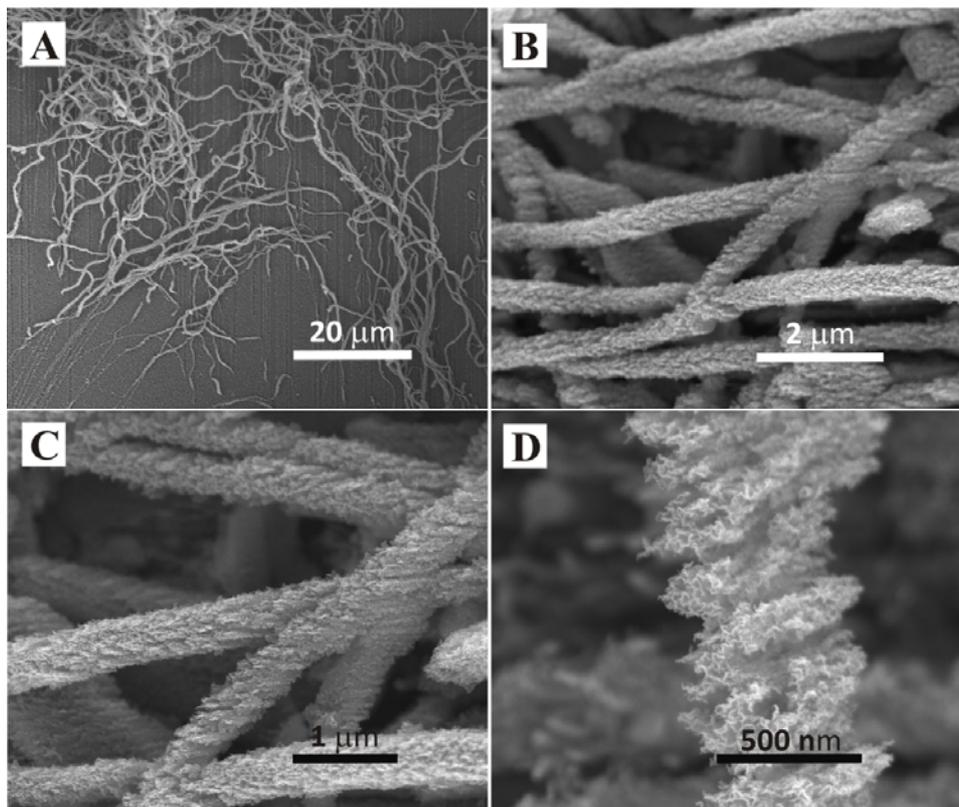


**Figure 5.30** Images MEB à faible (A et B) et à fort grandissement (C et D) des nanofibres Ni/a-C, après gravure de l'oxyde de natif de silicium, utilisé comme une couche sacrificielle, dans de l'acide fluorhydrique.

Après la libération des nanofibres, des nanotubes de carbone ont été synthétisés par PECVD. L'analyse MEB au centre de l'échantillon a mis en évidence la présence des NTC sur les nanofibres (Fig. 5.31). Les NTC synthétisés ont des diamètres différents (Fig. 5.31(C et D)). La variation des diamètres des tubes peut être reliée à la formation de nanoparticules de nickel avec des tailles différentes sur la surface supérieure des nanofibres, due à la diffusion de nickel dans la phase de carbone pendant le recuit. Pour les zones proches des bords, on observe du carbone graphénique sous forme de nanowalls (Fig. 5.32).

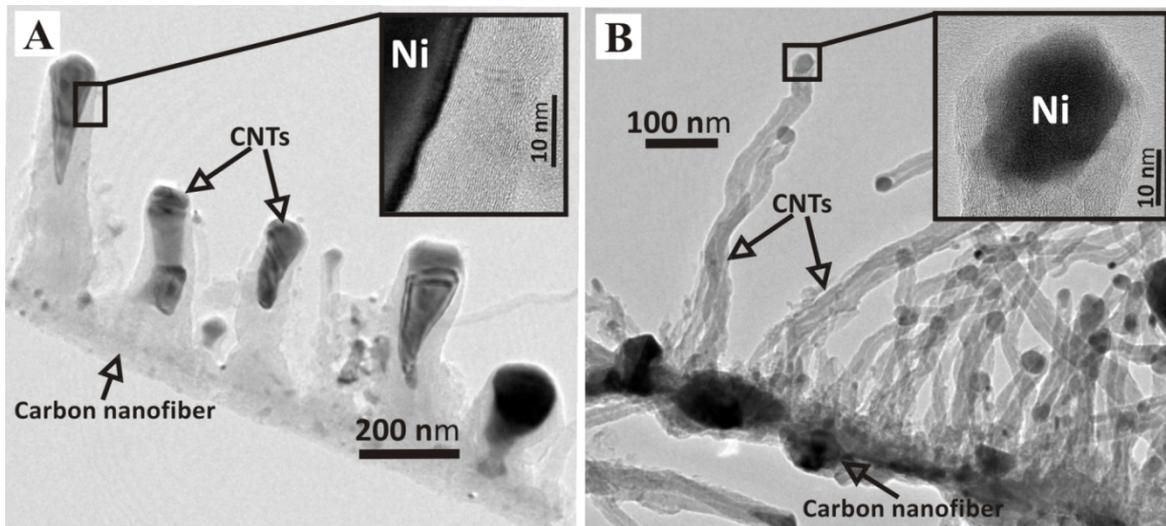


**Figure 5.31** Images MEB à faible (A et B) et à fort grandissement (C et D) des nanostructures hybrides CNF/NTC observées au centre de l'échantillon.



**Figure 5.32** Images MEB à faible (A et B) et à fort grandissement (C et D) montrant les nanostructures hybrides CNW/NFC observées sur les bords de l'échantillon.

Les deux types de nanostructures hybrides obtenues, NTC et nanowalls, ont été analysées par MET afin d'explorer leur microstructure. L'analyse MET des nano-objets formés au centre de l'échantillon (NTC/NFC) montre la présence de deux types différents de nanostructures. Pour le premier type présenté dans la **figure 5.33(A)**, des NTC multi-feuillets avec un diamètre moyen de 100 nm ont été formés sur les nanofibres de carbone. La phase du nickel présent dans les nanofibres avant la synthèse des tubes a été entièrement consommée pour la croissance de ces derniers. Des nanoparticules de nickel allongées avec une taille moyenne de 100 nm ont été observées au sommet des tubes. Ce résultat signifie que le mode de croissance des tubes est de type 'tip-growth'. Un autre type de NTC présenté dans la **figure 5.33(B)**, a été également observé pendant l'analyse MET. Ces nanotubes sont toujours multi-feuillets mais dans ce cas avec un diamètre plus faible (~50 nm). Des nanoparticules de nickel sphériques d'une taille moyenne de 20 nm ont été observées au sommet des tubes. La phase de nickel qui était présente dans les nanofibres avant la synthèse des tubes n'a pas été entièrement consommée pour la croissance des nanotubes. En effet, on observe une grande quantité de nickel toujours présente sur la surface des nanofibres (**Fig. 5.33(B)**).

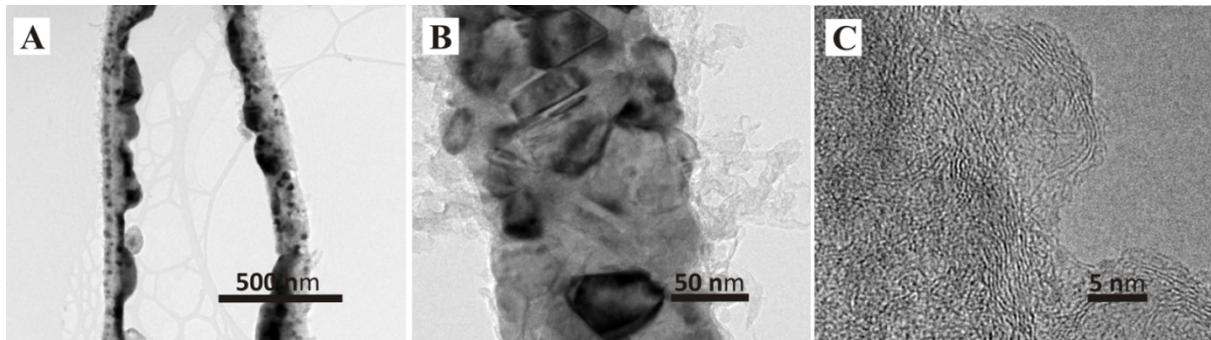


**Figure 5.33** Images MET des nanostructures hybrides NTC/NFC : NTC avec des diamètres élevés (A) et avec diamètres faibles (B).

On peut conclure que pour le premier type de NTC observé la totalité de la phase de nickel présente dans les nanofibres a été active pour catalyser la croissance des NTC, tandis que pour le deuxième type, seule, une partie l'a été. Cet effet peut être dû à deux raisons. La première est l'inhomogénéité de la température en surface de l'échantillon, tandis que la deuxième est reliée au flux de gaz qui atteint la surface des nanofibres. En fait, comme on l'a montré

précédemment, lors de leur libération les nanofibres sont distribuées sur la surface du substrat de façon aléatoire. Cela signifie qu'il existe des nanofibres qui reposent sur la surface du substrat tandis que d'autres sont plus loin de la surface et sont enroulées les unes avec les autres. La température des nanofibres qui sont directement en contact avec le substrat peut être considérée égale à (600 °C). Dans le cas des nanofibres qui sont loin de la surface, la température sera inférieure à 500 °C. De plus, l'enroulement des nanofibres les unes avec les autres, complique la diffusion des gaz en surface des nanofibres de façon homogène.

L'analyse MET des nanostructures hybrides observées aux bords de l'échantillon (**figure 5.34**) confirme la présence de *nanowalls* autour des nanofibres (**Figs. 5.34(B et C)**). Des nanoparticules de nickel sont présentes sur la surface des nanofibres (**Figs. 5.34(A et B)**). On peut penser que lors du recuit la diffusion du nickel dans la phase de carbone conduit à son agrégation sur la surface supérieure des nanofibres. On obtient ainsi la formation de nanoparticules de nickel avec différentes tailles. Comme les *nanowalls* de carbone peuvent être synthétisés sans particules catalytiques,<sup>[Luais 2009]</sup> ces nanoparticules de nickel ne participent pas à la formation des *nanowalls*.



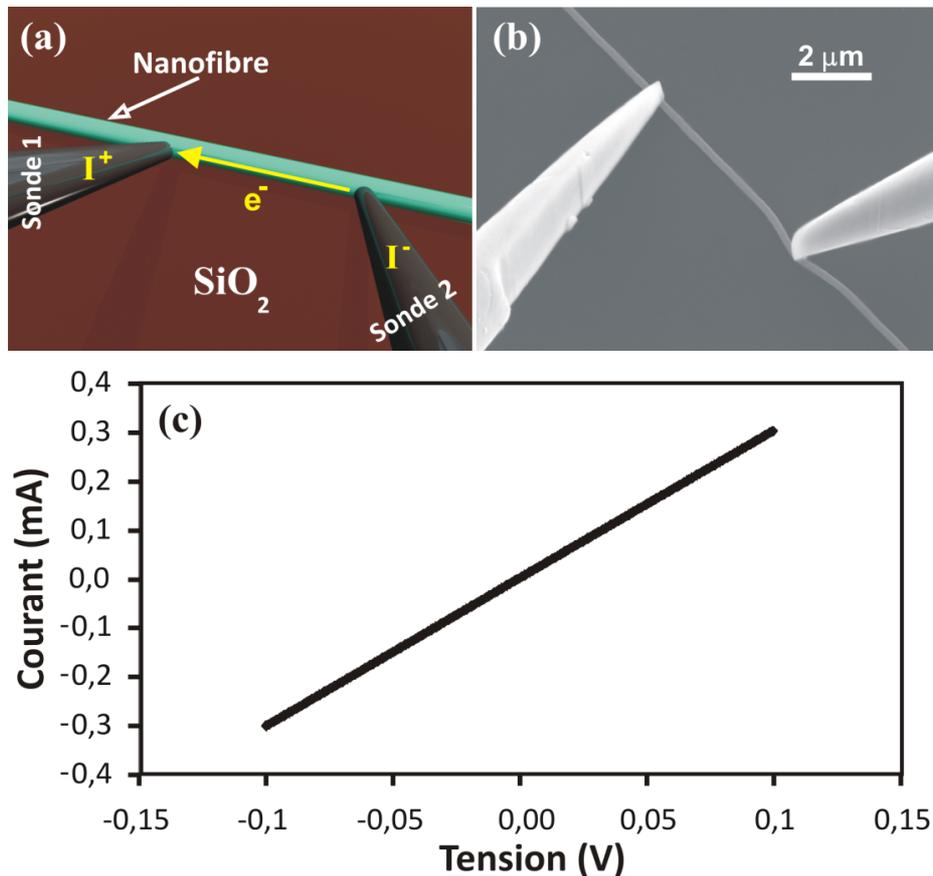
**Figure 5.34** Images MET des nanofibres du sur les bords (A, B) et une image MET à haute résolution des structures graphitiques présentes en surface des nanofibres (C).

## 5.11. Etude du comportement électrique des nanofibres

Le comportement électrique des nanofibres a été étudié en utilisant une méthode à deux nanosondes dans le laboratoire de Beverly J. Inkson à l'Université de Scheffield au Royaume Uni. Cette étude a été réalisée uniquement sur les nanofibres de nickel et celles de Ni/a-C.

### 5.11.1. Comportement électrique des nanofibres de nickel pur

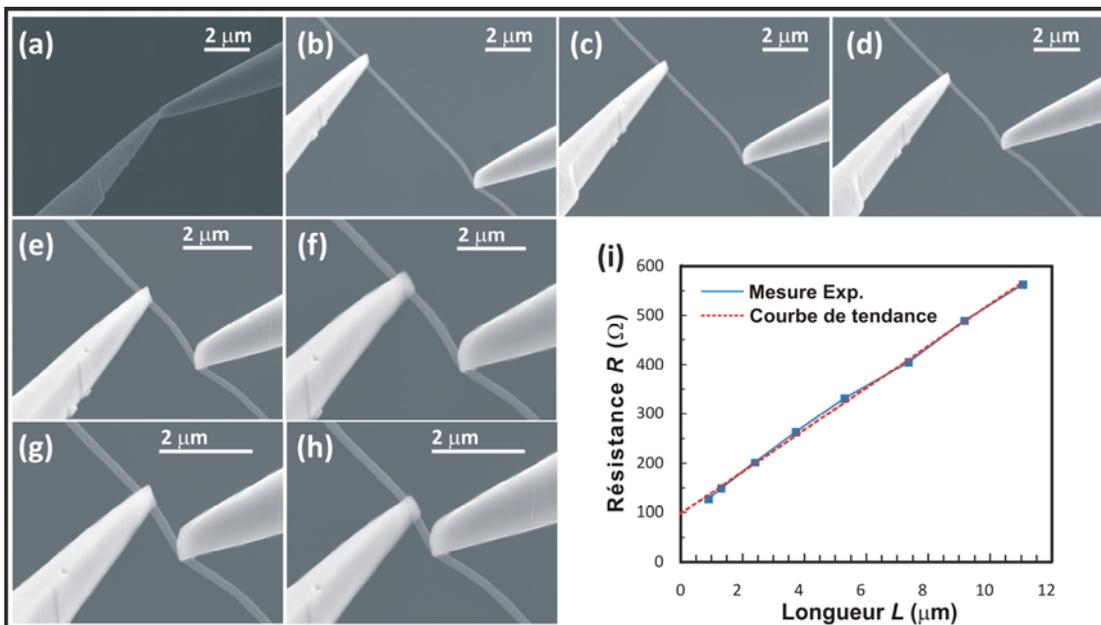
Au préalable les nanofibres de nickel pur ont été dispersées sur un substrat de silicium oxydé thermiquement comme le montre la **figure 5.35(a)**. Une image MEB du dispositif expérimental est représentée sur la **figure 5.35(b)**, où deux pointes constituées d'un conducteur nickel/chrome sont posées sur une nanofibre. Avant de commencer chaque mesure un courant élevé ( $> 0,2$  mA) a été appliqué sur la nanofibre afin de réduire les résistances de contact entre les pointes et la nanofibre. La longueur analysée définie comme la distance entre les deux pointes peut être directement évaluée à partir des images MEB pour différentes mesures. Un exemple de mesure  $I(V)$  enregistrée à partir d'une seule nanofibre de nickel pur est illustrée dans la **figure 5.35(c)**. L'évolution du courant en fonction de la tension appliquée était linéaire pour toutes les mesures.



**Figure 5.35** Mesure de la résistance électrique d'une nanofibre de nickel. Schéma (a) et une image MEB typique (b) de la mesure électrique entre deux sondes du nanomanipulateur ; comportement  $I(V)$  de la nanofibre de nickel (c).

La résistance du circuit de pointe à pointe, qui correspond à la résistance de contact, a été mesurée comme le montre la **figure 5.36(a)**. Sa valeur est égale à  $114 \Omega$ . Afin d'obtenir une

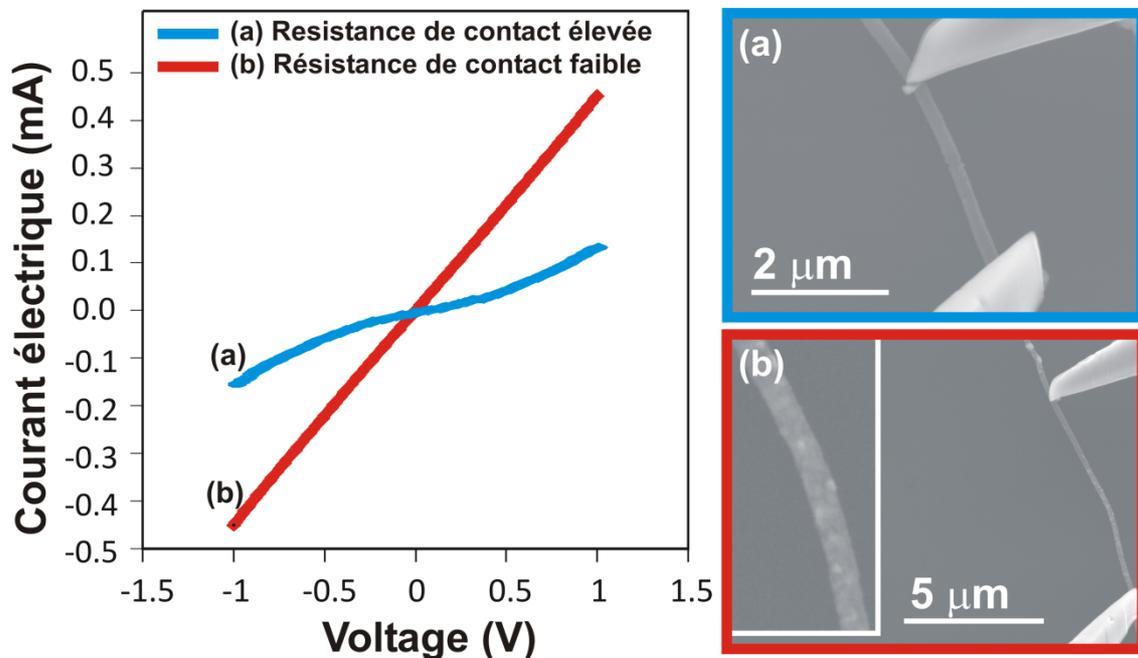
mesure fiable et vérifier les résultats obtenus, l'évolution de la résistance de la nanofibre en fonction de la longueur analysée a été étudiée. Comme le montre la **figure 5.36(b-h)**, sept mesures ont été effectuées pour des longueurs différentes. Les données obtenues sont illustrées dans la **figure 5.36(i)**. Un comportement linéaire de la résistance électrique en fonction de la longueur d'analyse peut être observé. L'ordonnée à l'origine donne la valeur de la résistance de contact : autour de  $104 \Omega$ . Cette valeur est en accord avec la mesure directe de la résistance du circuit de pointe à pointe en mettant les deux pointes en contact ( $114 \Omega$ ). Ce résultat garantit que les valeurs des résistances de contact entre les pointes et les nanofibres restent constantes.<sup>[Peng 2008]</sup> En utilisant la résistance mesurée, la longueur analysée et la section de la nanofibre, nous évaluons la résistivité électrique d'une nanofibre individuelle qui est autour de  $50 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ . Cette valeur de résistivité est plus élevée que celle du nickel massif ( $\sim 6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ), des valeurs similaires ont également été reportées dans la littérature pour les nanofibres de nickel.<sup>[Chen 2005]</sup> La qualité de la structure cristalline de la phase de nickel, les défauts présents dans les nanofibres, et les effets de transport des électrons à travers les joints de grains peuvent avoir un impact sur la résistivité électrique des nanofibres.<sup>[Li 1991]</sup> La présence d'une fine couche d'oxyde sur la surface des fibres pourrait également induire une surestimation de la résistance.<sup>[Chen 2005]</sup>



**Figure 5.36** Images MEB des différentes positions des deux sondes pendant les mesures électriques (a-h). Evolution de la résistance électrique en fonction de la longueur analysée d'une nanofibre de nickel pur (i).

### 5.11.2. Comportement électrique des nanofibres Ni/a-C

Nous avons étudié le comportement électrique des nanofibres Ni/a-C à 34 at.% et 61 at.% de carbone. Comme les résultats trouvés sont similaires, nous présentons dans cette section les mesures faites pour les nanofibre à 34 at.% de carbone. Les données enregistrées sur une nanofibre à 34 at.% de carbone sont illustrées dans la **figure 5.37**. Sans l'application d'un fort courant avant la mesure, un comportement non-linéaire peut être clairement observé (**figure 5.37-Gauche (courbe en bleu)**). Ce comportement non-linéaire est dû à un mauvais contact entre la pointe et la nanofibre Ni/a-C conduisant à une forte résistance de contact. Ce comportement n'a pas été observé pour les nanofibres de nickel pur.



**Figure 5.37** A gauche: le comportement I(V) d'une nanofibre Ni/a-C à 34 at. % de carbone avant (courbe bleue) et après (courbe rouge) avoir réduit les résistances de contact. A droite: images MEB associées au courbe I(V) en bleu (a) et en rouge (b).

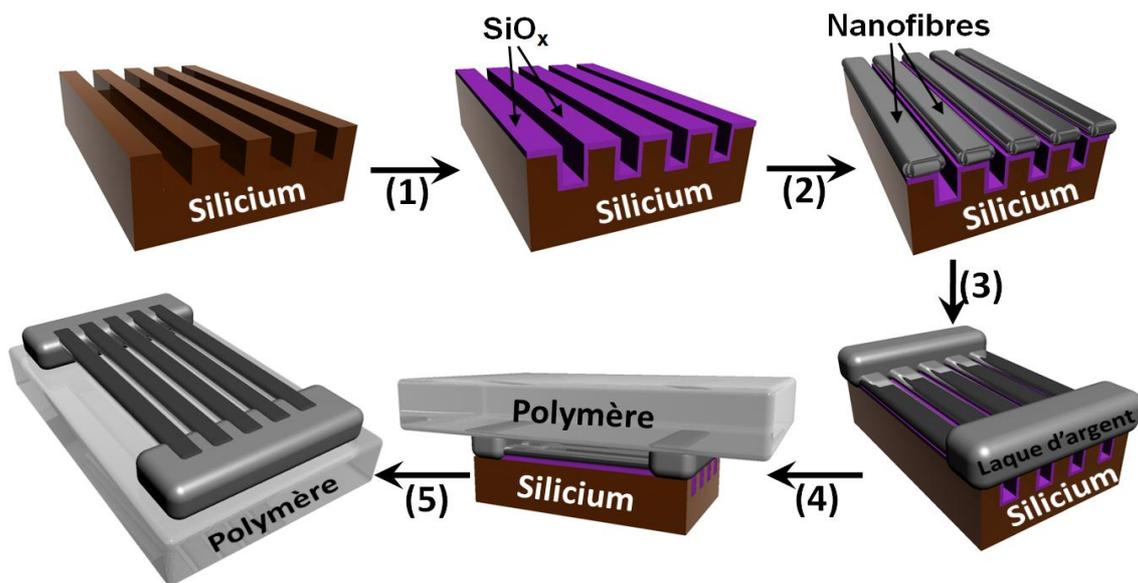
Néanmoins, lorsque l'on augmente l'intensité du courant injecté dans la nanofibre ( $> 0,2$  mA) afin de réduire la résistance de contact, un comportement linéaire est trouvé (**figure 5.37-Gauche (courbe en rouge)**). Malheureusement une dégradation de la nanofibre qui se traduit par un changement de la morphologie de la nanofibre a été observée par MEB en raison de l'augmentation du courant électrique injecté dans la fibre (**Fig. 5.37(b)**). Cette dégradation peut être reliée à une modification de la structure de la fibre. De plus, des particules

sphériques peuvent être observées par imagerie MEB sur la surface supérieure de la nanofibre. La formation de ces nanoparticules peut être liée à la diffusion du nickel dans la phase de carbone jusqu'à atteindre la surface, où elles s'assemblent afin de former des particules sphériques. Selon Ichihashi et al.,<sup>[Ichihashi 2004]</sup> la diffusion d'un métal catalytique à travers une nanostructure de carbone amorphe conduirait à sa graphitisation. Ainsi, la résistance mesurée ne représente pas la résistance réelle de la nanofibre telle qu'elle a été préparée. Nous concluons que cette technique de mesure avec deux pointes n'est pas appropriée pour déterminer la résistivité électrique de ce type de nanofibres Ni/a-C. La méthode de mesures quatre pointes demeure nécessaire afin d'obtenir une mesure fiable de la résistance des nanofibres Ni/C.

## 5.12. Construction d'un dispositif électrique à base de nanofibres

La suite de nos études concerne le développement d'une technique de transfert des nanofibres de leur support initial (substrat de silicium nanostructuré) vers un support isolant (substrat en polymère) pour pouvoir ensuite les intégrer dans des dispositifs pour diverses applications (comme les capteurs par exemple). L'étude est faite ici avec des nanofibres de nickel mais devrait être transposable pour d'autre type de matériaux. Dans la **figure 5.38** est présenté un schéma illustrant les différentes étapes suivies afin de transférer les nanofibres à partir du substrat de silicium lithographié sur un substrat en matière plastique. Un tel dispositif présente un grand intérêt pour la réalisation de capteurs fondés sur des principes de transduction impliquant des effets de surface en raison d'un rapport surface active-sur-volume très élevé. Dans un premier temps, le substrat de silicium lithographié a été oxydé thermiquement à 800 ° C pendant 4 heures sous pression atmosphérique. La couche de silice créée sur la surface du substrat sera utilisée comme une couche sacrificielle qui sera éliminée par la suite par gravure humide dans l'acide fluorhydrique. Après l'oxydation thermique du substrat, les nanofibres ont été synthétisées au sommet des lignes. De la laque d'argent a été étalée sur deux côtés opposés de l'échantillon sous forme de lignes perpendiculaires aux nanofibres. Dans un premier temps, une ligne de laque d'argent est faite. Après le séchage complet de cette dernière (environ 10 min) une autre ligne a été rajoutée par dessus. Cette procédure a été répétée trois fois afin d'avoir une ligne de 400 µm en épaisseur. Un substrat en polymère (polystyrène cristal transparent) a été placé au-dessus de l'empilement des lignes

de laque d'argent sans appliquer aucune pression. Ceci évite la diffusion de la laque d'argent liquide sur l'échantillon. Après 15 min, la laque d'argent a séché et se retrouve collée sur le substrat en polymère et sur les nanofibres. Ces dernières adhèrent encore au substrat de silicium lithographié. Dans la dernière étape, l'échantillon a été placé dans l'acide fluorhydrique dilué à 10 % pendant deux heures ce qui conduit à une gravure homogène de la couche sacrificielle de silice. Cette étape de gravure humide conduit à la séparation des nanofibres du substrat nano-lithographié. Grâce à la laque d'argent qui est collée au substrat en polymère les nanofibres ont été transférées sur la surface de ce dernier. Après traitement dans l'acide fluorhydrique, les nanofibres transférées sur le substrat en polymère ont été placées dans l'eau qui va diluer et éliminer le reste d'acide fluorhydrique présent sur l'échantillon.

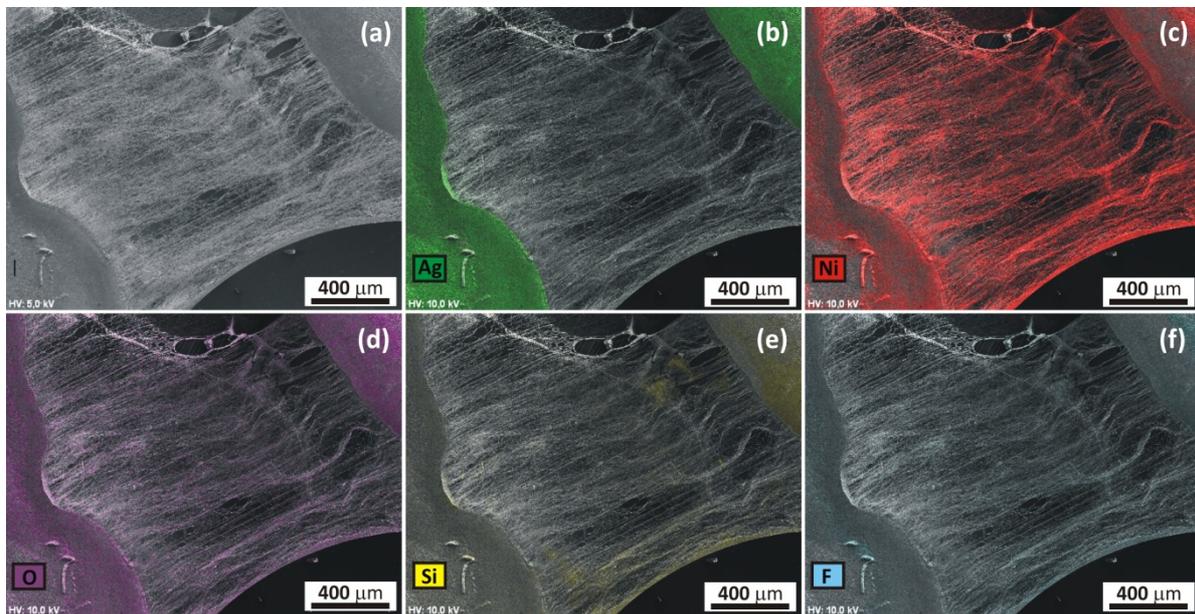


**Figure 5.38** Illustration schématique des différentes étapes de la technique de transfert:

- (1) L'oxydation thermique du substrat de silicium lithographié à 800 ° C pendant 4 heures sous pression atmosphérique.
- (2) Le dépôt de nanofibres.
- (3) Deux lignes parallèles de laque d'argent réparties sur le substrat lithographié perpendiculaire aux nanofibres.
- (4) Positionnement du substrat en polymère sur les deux lignes de laque d'argent.
- (5) Transfert des nanofibres à partir du substrat lithographié sur le substrat en polymère après une gravure humide de la couche sacrificielle de SiOx dans l'acide fluorhydrique pendant 2 heures.

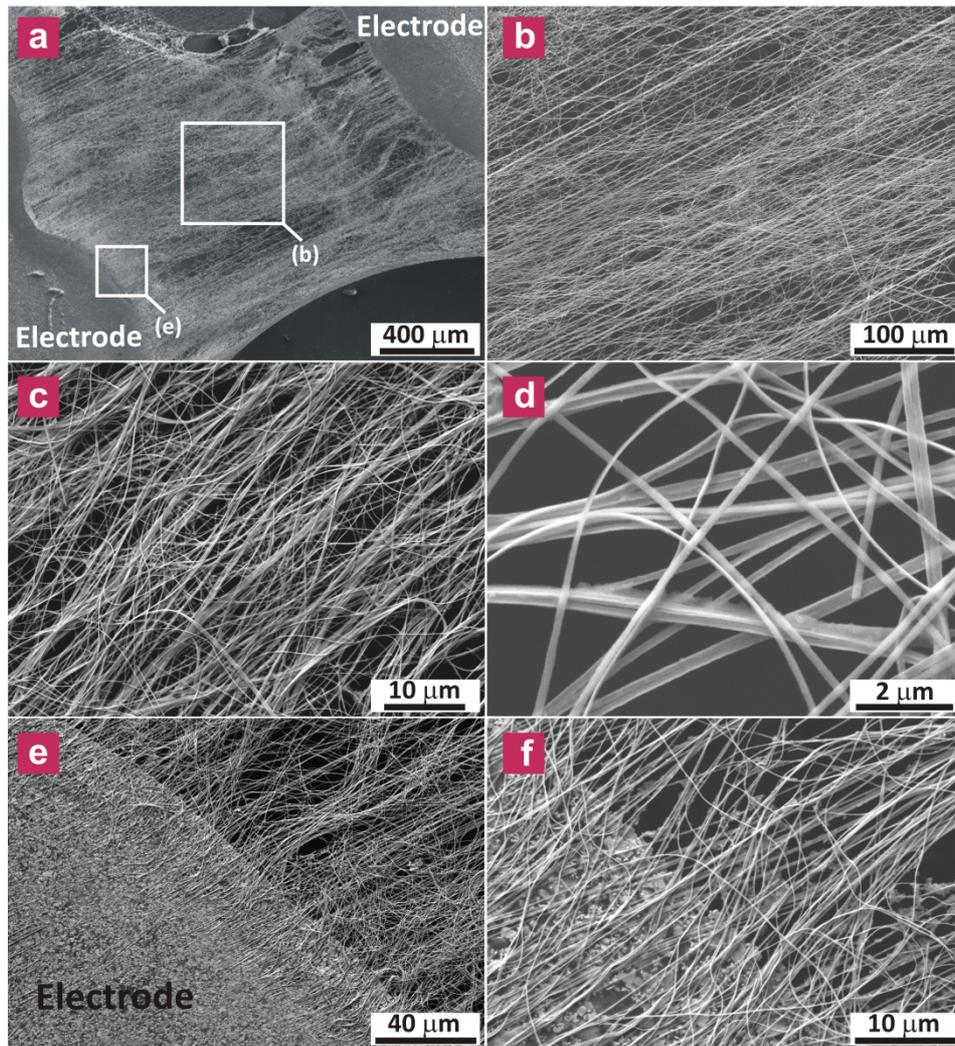
Sur la **figure 5.39** est présentée une image MEB et la cartographie EDX associée des nanofibres de nickel transférées sur le substrat en polymère et fixées entre deux électrodes d'argent. L'argent n'a été détecté que sur les électrodes ce qui signifie qu'aucune diffusion n'a

eu lieu lors de la manipulation (**Fig. 5.39(b)**). Un réseau continu de nanofibres est obtenu entre les deux électrodes d'argent (**Fig. 5.39(c)**). L'oxygène a été détecté en faible quantité sur les nanofibres de nickel et en grande quantité sur les électrodes en argent (**Fig. 5.39(d)**). La présence d'oxygène sur les nanofibres de nickel est compatible avec la valeur élevée de la résistivité électrique mesurée précédemment sur une nanofibre individuelle de nickel. Une très faible quantité de silicium qui est restée collée aux électrodes en argent a également été observée (**Fig. 5.39(e)**). Des traces de fluor ont également été observées provenant du traitement de l'échantillon dans l'acide fluorhydrique (**Fig. 5.39(f)**).



**Figure 5.39** Image MEB d'un pont de réseau de nanofibres placé entre deux électrodes d'argent sur un substrat en plastique (a) et la cartographie EDS associé de l'échantillon montrant la présence d'argent (b), du nickel (c), de l'oxygène (d), du silicium (e), et du fluor (f).

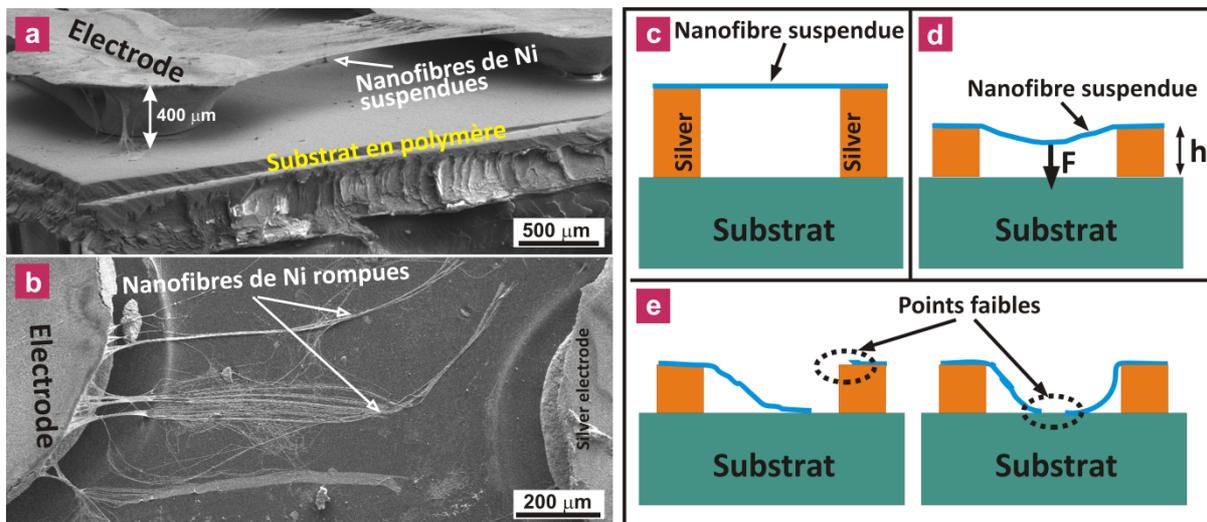
Une sélection d'images MEB enregistrées sur les différentes zones du réseau de nanofibres de nickel pur transféré sur le substrat en polymère est présentée dans la **figure 5.40**. Comme le montre la **figure 5.40(a-c)** une grande quantité de nanofibres a été transférée avec succès sur le substrat en polymère. Il est évident que le transfert n'est pas parfait, et certaines nanofibres ont été brisées et regroupées avec celles qui sont alignées conduisant à la formation d'un réseau aléatoire de nanofibres. Comme le montre la **figure 5.40(d)**, le diamètre moyen des nanofibres est de 150 nm. Dans certaines zones de l'échantillon, les nanofibres alignées sont regroupées et forment des microfibrilles. Dans la **figure 5.40(e et f)** est présentée l'électrode en argent qui assure une bonne tenue mécanique aux nanofibres.



**Figure 5.40** Image MEB des nanofibres de nickel après transfert sur le substrat en polymère (a); images MEB du réseau de nanofibres de nickel à faible (b-c) et à fort grandissement (d); image MEB d'une électrode en argent tenant les nanofibres de nickel (e-f).

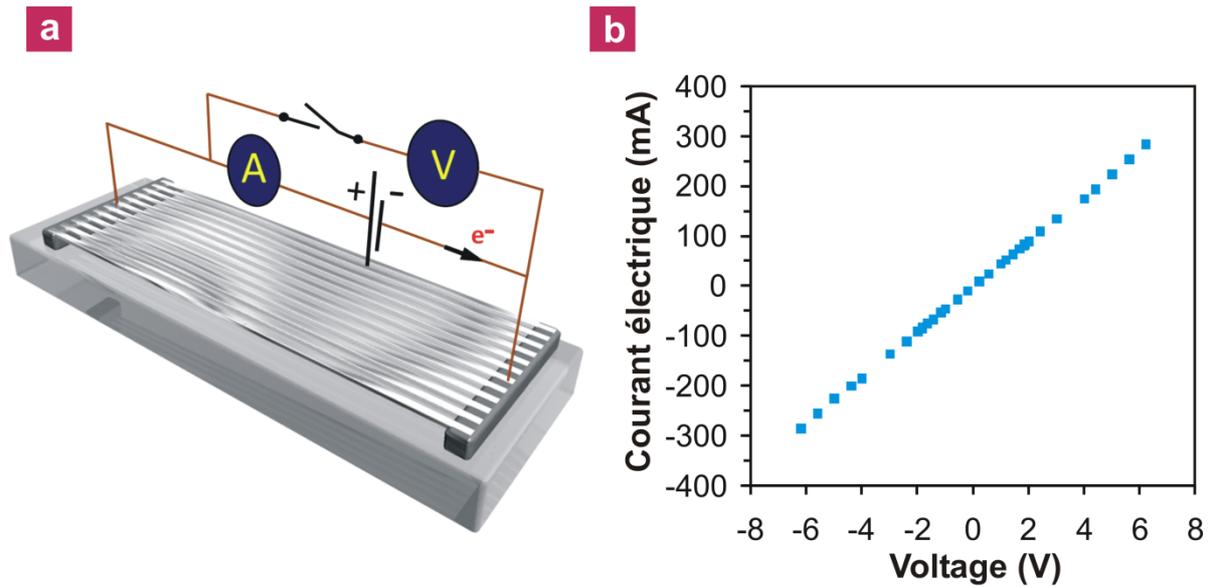
L'un des problèmes majeurs que nous avons rencontré lors du développement de la procédure de transfert a été la stabilité mécanique du réseau des nanofibres transférées. Cette instabilité peut être reliée à la tension de surface présente entre les fibres et le substrat créée par le liquide utilisé lors de la fabrication. Dans la **figure 5.41(a et b)** sont présentées deux images MEB d'un pont de nanofibres entre deux électrodes en argent de 400  $\mu\text{m}$  de hauteur sur un substrat en polymère, et de nanofibres rompues et agglomérées sur le substrat en polymère. Dans ce dernier cas, la hauteur des électrodes d'argent est inférieure à 50  $\mu\text{m}$ . Lorsque les nanofibres forment un pont loin de la surface du substrat en polymère, les interactions entre le réseau des fibres et le substrat deviennent très faibles (**Fig. 5.41(c)**). En revanche, lorsque les nanofibres sont près de la surface du substrat, les effets de tension de

surface conduisent à la déformation des nanofibres qui seront rompues et agglomérées sur la surface du substrat (**Figs. 5.41(d et e)**). Pour les électrodes d'argent avec une faible hauteur, les nanofibres peuvent se rompre de deux manières. La première façon est similaire à celle montrée dans la **figure 5.41(b)** et illustrée dans la **figure 5.41(e)-gauche**. Les nanofibres se déconnectent des électrodes d'argent et se posent sur le substrat. Dans le cas d'une bonne adhérence des nanofibres aux électrodes, on observe une fracture au milieu du réseau de nanofibres qui s'effondre sur le substrat (**figure 5.41(e)-droite**).



**Figure 5.41** Images MEB de pont de nanofibres (a) et d'un réseau de nanofibres brisées (b) après transfert sur le substrat en plastique; illustration schématique de l'effet de la hauteur des électrodes en argent sur la déformation des nanofibres en raison de l'interaction nanofibres-substrat (c)-(d) et les différents types de nanofibres rompues observées au cours de notre étude (e).

Le comportement électrique du réseau de nanofibres de nickel transféré a été testé en utilisant une méthode deux pointes comme illustré dans la **figure 5.42(a)**. Dans une telle configuration les contacts d'argent ont servi d'électrodes pour l'injection du courant électrique à travers le réseau de nanofibres. La courbe  $I-V$  obtenue est linéaire (**Fig. 5.42(b)**). Ces mesures ont été confirmées sur plusieurs dispositifs à base de nanofibres de nickel pur et de Ni/a-C et les résultats obtenus ont été reproductibles. Ces résultats montrent le potentiel d'utilisation de ces nanofibres dans ce type d'architecture pour la réalisation de capteurs.



**Figure 5.42** Schéma descriptif de la mesure de résistance de l'ensemble des nanofibres de nickel transféré sur le substrat en polymère (a) et leur comportement  $I$ - $V$  (b)

## 5.13. Conclusion

Une nouvelle méthode d'élaboration de réseaux de nanofibres a été développée et appliquée pour différents types de matériaux tels que les nanocomposites métal/carbone, le nickel pur mais aussi un semi-conducteur tel que le ZnO. Cette méthode repose sur le dépôt de matériaux sur des substrats de silicium nanostructurés constitués de lignes et de tranchées de dimensions submicrométriques avec un rapport d'aspect profondeur/largeur de la tranchée élevé. Nous avons montré que cette technique originale rend possible la fabrication de nanofibres avec des longueurs macroscopiques (quelques millimètres voir le centimètre) grâce à la grande surface des substrats nanostructurés utilisés.

L'effet de temps de dépôt et des dimensions des lignes de silicium sur la croissance des nanofibres a été étudié. Nous avons montré que la forme des nanofibres ainsi que leur diamètre est directement reliés à ces deux paramètres. Cette étude nous a permis de contrôler le diamètre des nanofibres sur une gamme qui varie entre 120 et 350 nm.

Nous avons aussi développé une nouvelle technique d'élaboration de nanostructures carbonées hybrides multidimensionnelles à base de nanofibres de carbone décorées par des nanotubes de carbone. Cette technique a été démontrée sur les nanofibres Ni/a-C. En utilisant le processus ECR-PECVD, il est possible de réduire la température de synthèse des nanotubes de carbone à 650 °C, comparativement à la haute température typique (par exemple, 900 °C)

rapportée dans la plupart de la littérature. Les nanostructures hybrides carbonées CNW/NFC obtenus à plus basse température (e.g. 500 ° C) suggèrent également que ce processus de fabrication permet l'élaboration de différents types de nanostructures par régulation de la température de synthèse.

Nous avons démontré par la suite que l'étude des propriétés électriques d'une nanofibre individuelle peut être réalisée à l'aide de pointes contrôlées par des nano-manipulateurs. Cette étude a été faite uniquement sur les nanofibres de nickel pur et sur celles de Ni/a-C. La résistivité électrique mesurée dans le cas du nickel est supérieure à celle du nickel massif. Pour les nanofibres Ni/a-C une modification microstructurale a été observée pendant la mesure électrique ce qui ne nous a pas permis d'évaluer correctement la résistivité électrique de ce type de fibres.

Enfin, nous avons démontré que l'utilisation de substrats de silicium nanostructurés pour la synthèse de nanofibres permet un transfert simple des motifs des nanofibres vers un substrat cible sur lequel un dispositif peut être construit par la suite. Cette méthode de transfert apparaît comme une technique prometteuse pour le développement de dispositifs électriques reposant sur des réseaux de nanofibres ultra-longues en suspension entre deux électrodes. De tels dispositifs peuvent être utilisés comme capteurs fondés sur des principes de transduction.

# Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit a concerné la synthèse de couches nanocomposites métal/carbone par un procédé plasma froid hybride combinant à la fois la pulvérisation cathodique magnétron d'une cible métallique et le dépôt de carbone en phase vapeur assisté par un plasma additionnel indépendant du plasma magnétron. A notre connaissance, aucune étude n'avait été faite auparavant sur la synthèse de ce type de matériau par un tel procédé.

Comprendre les relations entre la microstructure des couches nanocomposites et leur condition de synthèse (principalement la composition du mélange gazeux d'argon et de méthane injecté dans le plasma), évaluer certaines propriétés des couches nanocomposites obtenues (dureté, résistivité électrique, aptitude comme catalyseur de synthèse des nanotubes de carbone) en les mettant en relation avec leur microstructure étaient les objectifs principaux de cette thèse.

Nous avons mis en évidence que la composition chimique des couches TiC/a-C et Ni/a-C peut être contrôlée par un simple ajustement de la fraction de méthane injecté dans le réacteur pendant la synthèse.

Pour les couches TiC/a-C, un taux d'oxygène de contamination assez élevé a été détecté en surface par XPS malgré le nettoyage de surface par érosion ionique avant chaque analyse. Pour les couches Ni/a-C, l'érosion ionique enlève complètement l'oxygène de contamination. Cette différence entre les deux types de couches est attribuée à la différence de réactivité de ces deux métaux : très élevée dans le cas du titane et faible pour le nickel.

Les différents environnements chimiques des atomes présents en surface ont aussi été identifiés par XPS. Les atomes de carbone présents en surface peuvent être divisés en deux parties. La première regroupe les atomes de carbone en liaison avec les atomes de métal, tandis que la deuxième correspond aux atomes de carbone en liaison avec d'autres atomes de carbone. On peut conclure que deux phases sont présentes dans les couches : une phase de carbure métallique et une autre de carbone amorphe. L'augmentation du taux de carbone dans les couches aboutit à l'augmentation de la fraction de la phase de carbone amorphe au détriment de celle de carbure métallique. Dans le cas du titane, la phase de carbure semble correspondre à une phase de TiC sous-stoichiométrique en carbone. Dans le cas du nickel, cette phase correspondrait à une phase Ni<sub>3</sub>C sous-stoichiométrique en carbone.

Les analyses AFM ont révélé la modification de la topographie des couches lors de l'érosion ionique dans le système d'analyse XPS. Nous interprétons cette modification topographique par une anisotropie d'érosion des deux phases présentes dans les couches : il y a une pulvérisation préférentielle de la phase de carbone amorphe hydrogéné par rapport à la

phase de carbure métallique. Cette pulvérisation préférentielle permet donc aux nanoparticules formant la phase de carbure métallique d'émerger en surface.

L'évolution microstructurale des couches TiC/a-C en fonction du taux de carbone se résume par un passage d'une morphologie colonnaire de couches polycristallines de carbure de titane sous-stœchiométrique en carbone vers des couches nanocomposites. Ces dernières sont constituées d'une matrice de carbone amorphe au sein de laquelle des nanocristallites de TiC sont aléatoirement dispersées. Pour les couches Ni/a-C, les types de microstructures observées sont différents. A faible taux de carbone, les couches Ni/a-C sont formées des nanofils de nickel enrobés par une matrice de carbone tandis que pour des taux de carbone plus élevés la phase de nickel s'auto-organise sous forme de nanoparticules sphériques aléatoirement dispersées dans la matrice de carbone amorphe.

En nous reposant sur les observations expérimentales et en nous inspirant des modèles classiques de croissance dans les couches minces tels que le modèle de Volmer-Weber, nous avons proposé une description des mécanismes de croissance expliquant l'origine probable des différentes zones microstructurales observées dans les couches nanocomposites métal/carbone. A notre connaissance, ce sujet n'avait pas été abordé dans la littérature.

La dureté des couches nanocomposites est une des propriétés qui a été évaluée dans cette thèse. La dureté est sensible à l'évolution microstructurale ainsi qu'au type de métal utilisé. La dureté des couches TiC/a-C est plus élevée que celle des couches Ni/a-C. Ce résultat vient évidemment de la différence de dureté des phases de carbure mais aussi de la séparation de phase entre le carbone et le nickel dans les couches Ni/a-C qui dégrade la dureté de ces couches.

Un phénomène de percolation a été mis en évidence dans les couches Ni/a-C. Cet effet est lié à l'évolution microstructurale observée. Les conductivités électriques varient sur une très large gamme en fonction du taux de carbone contenu dans le nanocomposite :  $200 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $15000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Les nanocomposites Ni/a-C se sont révélés être des matériaux intéressants pour la synthèse de carbone graphénique et de nanotubes de carbone. Nous avons mis en évidence que le recuit à  $350^\circ \text{C}$  des couches à microstructure fibreuse entraîne une transformation du carbone amorphe entourant les nanofils de nickel en carbone graphénique. Ce résultat est considéré comme très prometteur pour les applications fondées sur la synthèse et l'utilisation des nanotubes de carbone sur des substrats possédant des températures de fusion relativement faibles. Nous avons également montré que les couches Ni/a-C à fort taux de carbone peuvent être utilisées comme un support pour la croissance des nanotubes de carbone multi-parois. Dans ce contexte, ces résultats ont initié au laboratoire un travail dédié à l'étude de la croissance des nanotubes par PECVD sur des couches nanocomposites Ni/a-C. Des

investigations sont actuellement en cours afin de pouvoir réduire la température de synthèse des nanotubes de carbone grâce à l'utilisation des couches Ni/a-C.

Le dépôt sur des substrats préalablement nanostructurés a débouché sur des résultats très intéressants qui montrent qu'une telle technique permet de fabriquer des nanofibres nanocomposites. Les nanofibres possèdent un diamètre sub-micrométrique (~180 nm) et des longueurs macroscopiques (de quelques millimètres voire centimètres). Leur forme, leur composition chimique et leur microstructure sont contrôlées en agissant sur les conditions de synthèse (temps de dépôt, composition du plasma, bombardement ionique, dimensions des substrats, etc.). Ce procédé original de mise en forme a aussi été mis en œuvre pour d'autres matériaux au cours de cette thèse (semiconducteur ZnO, métaux Ni et Ti). La réalisation de nanostructures carbonées multi-échelles constituées de nanofibres Ni/a-C décorées par des nanotubes a aussi été démontrée. Les résultats obtenus lors de l'étude du comportement électriques des nanofibres Ni et Ni/a-C et lors des essais de fabrication d'un dispositif électrique à base d'un réseau de nanofibres sont prometteurs et démontrent la possibilité d'utiliser de tels réseaux de nano-objets dans des applications relevant du domaine des microdispositifs électroniques voire électromécaniques.

Le sujet d'étude est vaste et il reste évidemment encore des points délicats à clarifier et étudier. Tout ceci amène à de nombreuses perspectives d'études :

- Une variété de microstructures est obtenue en modifiant les conditions de synthèse et le métal utilisé. Il sera intéressant de synthétiser des couches nanocomposites en utilisant un métal non miscible avec le carbone tel que le cuivre afin de pouvoir le comparer avec le titane et le nickel.
- Le rôle de l'hydrogène doit aussi être clarifié. Ceci passe préalablement par des quantifications de cet élément dans les couches.
- L'analyse XPS de la surface des couches après érosion ionique complétée par l'analyse AFM a abouti à une hypothèse reliant l'évolution de la chimie de surface à l'évolution de la topographie. Il sera intéressant de réaliser des analyses MET en coupe sur une couche après érosion ionique afin de confirmer cette hypothèse.
- Un autre défi est la compréhension approfondie des mécanismes de croissance des couches nanocomposites métal/carbone. Il faudra confronter les scénarii établis à partir des travaux expérimentaux avec des modèles et simulations numériques appropriés pour aller plus loin dans la compréhension de ces mécanismes.
- Les couches nanocomposites TiC/a-C ont une dureté modulable intéressante. Cependant, il reste des lacunes dans la compréhension des propriétés mécaniques de ces couches avant de pouvoir les utiliser comme revêtement. En particulier, il semble intéressant d'étudier le comportement tribologique de ces couches et son évolution en fonction du taux de carbone.

- Le phénomène de percolation mis en évidence dans les couches Ni/a-C est évidemment lié à la microstructure des couches. Il paraît intéressant de réaliser des simulations numériques sur ce sujet afin de pouvoir expliquer l'effet de la forme des nanoparticules de nickel sur l'effet de percolation.
- La synthèse du carbone graphénique à partir du recuit des couches Ni/a-C fibreuses à 350 °C est un résultat très intéressant. A ce jour nous ignorons toujours les origines et les mécanismes de formation du carbone graphénique à une température si basse. C'est une question qui demeure sans réponse après cette étude. Cependant, ce résultat ouvre de nouvelles perspectives très prometteuses concernant la synthèse du graphène par des stratégies reposant sur l'utilisation des couches Ni/a-C.
- La fabrication d'un réseau de nanofibres sur des substrats nanostructurés ainsi que son intégration dans un dispositif électrique ont été démontrées au cours de cette étude. Il sera très intéressant d'aller plus loin et d'essayer de réaliser des capteurs fondés sur des principes de transduction utilisant ce réseau. Par exemple, un détecteur d'hydrogène à base de nanofibres de palladium semble très intéressant à mettre en place avec l'architecture du dispositif électrique que nous avons développé au cours de ce travail.

# Bibliographie

## -A-

- [Angleraud 2004] B. Angleraud, P. Y. Tessier *Surf. Coat. Tech.* **2004**, 180, 59
- [Allouche 2005] H. Allouche, M. Monthieux *Carbon* **2005**, 43, 1265
- [Adler 1990] J. Adler, Y. Mayer, A. Aharony, A.B. Harris *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 9183
- [Abrasonis 2007] G. Abrasonis, M. Krause, A. Mucklich, K. Sedlackova, G. Radnoczi, U. Kreissig, A. Kolitsch, W. Moller *Carbon* **2007**, 45, 2995
- [Abrasonis 2008] G. Abrasonis, A. C. Scheinost, S. Zhou, R. Torres, R. Gago, I. Jimenez, K. Kuepper, K. Potzger, M. Krause, A. Kolitsch, W. Moller, S. Bartkowski, M. Neumann, and R. R. Gareev *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 12628
- [Abrasonis 2009-1] G. Abrasonis, G. J. Kovács, L. Ryves, M. Krause, A. Mücklich, F. Munnik, T. W. H. Oates, M. M. M. Bilek, and W. Möller *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 083518
- [Abrasonis 2009-2] G. Abrasonis, G. J. Kovacs, A. Mcklich, S. Zhou, D. Babonneau, A. Martinavius, M. Berndt, F. Munnik, M. Vinnichenko, K. H. Heinig, J. Grenzer, A. Kolitsch, H. Schmidt, W. Moller *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 8645

## -B-

- [Behrisch 1981] Behrisch R, editor. Sputtering by particle bombardment. In: Applied Physics, vol. 47, Berlin: Springer, **1981**
- [Binder 1986] K. Binder, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Second edn.*, Springer-Verlag, Berlin, **1986**, 301
- [Binder 1992] K. Binder, *Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*, Springer-Verlag, Berlin, **1992**, 317
- [Bewilogua 1993] K. Bewilogua, H. Dimigen *Surf. Coat. Tech.* **1993**, 61, 144
- [Bunde 2000] A. Bunde, W. Dieterich *Journal of Electroceramics* **2000**, 5, 81
- [Bewilogua 2000] K. Bewilogua, C.V. Cooper, C. Specht, J. Schroder, R. Wittorf, M. Grischke *Surf. Coat. Tech.* **2000**, 127, 224
- [Babonneau 2000] D. Babonneau, J. Briatico, F. Petroff, T. Cabioch, A. Naudon *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 3432
- [Bewilogua 2004] K. Bewilogua, R. Wittorf, H. Thomsen, M. Weber *Thin Solid Films* **2004**, 447/448, 142
- [Benchikh 2005] N. Benchikh, F. Garrelie, C. Donnet, B. Bouchet-Fabre, K. Wolski, F. Rogemond, A. S Loir, J. L. Subtil *Thin Solid Films* **2005**, 482, 287
- [Bently 2005] A. K. Bentley, M. Farhoud, A. B. Ellis, A. M. L. Nickel, G. C. Lisensky, W. C. Crone *J. Chem. Educ.* **2005**, 82, 765
- [Bui 2008] X. L. Bui, Y. T. Pei, J. Th. M. De Hosson *Surf. Coat. Technol.* **2008**, 202, 4939
- [Benchikh 2009] N. Benchikh, A. Zeinert, H. Caillièrez, C. Donnet *Diam. Relat. Mater.* **2009**, 18, 1085
- [Biesinger 2009] M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson, R. St. C. Smart *Surf. Interface Anal.* **2009**, 41, 324
- [Bolokang 2011] A.S. Bolokang, M. J. Phasha *Materials Letters* **2011**, 65, 59
- [Berndt 2011] M. Berndt, G. Abrasonis, G. J. Kovacs, M. Krause, F. Munnik, R. Heller, A. Kolitsch, W. Moller *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 063503

## -C-

- [C1] CRC Materials Science and Engineering Handbook, p.50  
 [C2] CRC Materials Science and Engineering Handbook, p.471  
 [C3] CRC Materials Science and Engineering Handbook, p.508  
 [C4] CRC Materials Science and Engineering Handbook, p.564  
 [C5] CRC Materials Science and Engineering Handbook, p.279  
 [Chapman 1980] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, J. Wiley & Sons, New York, USA, 1980  
 [Corbella 2005] C. Corbella, B. Echebarria, L. Ramírez-Piscina, E. Pascual, J. L. Andújar, E. Bertran *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 213117  
 [Chen 2005] Y. J. Chen, J. H. Hsu, H. N. Lin *Nanotechnology* **2005**, 16, 1112  
 [Choi 2006] C. H. Choi, C. J. Kim *Nanotechnology* **2006**, 17, 5326  
 [Czekaj 2007] I. Czekaj, F. Loviat, F. Raimondi, J. Wambach, S. Biollaz, A. Wokaun *Applied Catalysis A: General* **2007**, 329, 68  
 [Corbella 2007] C. Corbella, E. Bertran, M. C. Polo, E. Pascual, J. L. Andújar *Diam. Relat. Mater.* **2007**, 16, 1828  
 [Chen 2010] H. Chen, A. Roy, J. B. Baek, L. Zhu, J. Qu, L. Dai *Mater. Sci. Eng. R* **2010**, 70, 63  
 [Chen 2010] C. Q. Chen, Y. T. Pei, K. P. Shaha, J. Th. M. De Hosson *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 073103  
 [Cleuziou 2011] J. P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, T. Ondarçuhu, M. Monthieux *ACS Nano* **2011**, 5, 2348

## -D-

- [Dimigen 1982] H. Dimigen, H. Hübsch, German Patent DE 3246361 A1, 27 février 1982  
 [Dimigen 1987] H. Dimigen, H. Hübsch, R. Memming, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 50, 1056  
 [Dimigen 1991] H. Dimigen and C. P. Klages, *Surf. Coat. Technol.* **1991**, 49, 543  
 [Donnet 1995] C. Donnet, *Condensed Matter News* **1995**, 4, 9  
 [Dorfman 1998] B. F. Dorfman, *Thin Solid Films* **1998**, 330, 76  
 [Delaunay 1997] J. J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, S. Hirono *J Appl Phys* **1997**, 82, 2200  
 [Delaunay 1997-bis] J. J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, S. Hirono, S. Umemura *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 3427  
 [Donnet 1998] C. Donnet *Surf. Coat. Tech.* **1998**, 100-101, 180  
 [Dorfman 1998] B. F. Dorfman *Thin Solid Films* **1998**, 330, 76  
 [Ding 2002] X. Z. Ding, B. K. Tay, S. P. Lau, P. Zhang, X. T. Zeng *Thin Solid Films* **2002**, 408, 183  
 [Duquenne 2008] C. Duquenne, Thèse de doctorat de l'université de Nantes, **2008**

## -E-

- [Ettmayer 1994] P. Ettmayer, W. Lengauer *Encyclopedia of Inorganic, Chemistry Carbides: Transition Metal Solid State Chemistry*, (R.B. King, ed.), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1994

[Erdemir 2006] A. Erdemir, C. Donnet *J. Phys. D Appl. Phys.* **2006**, 39, 311

[Endrino 2009] J. L. Endrino, D. Horwat, R. Gago, J. Andersson, Y. S. Liu, J. Guo, A. Anders *Solid State Sciences* **2009**, 11, 1742

## -F-

[Ferrari 2000] A. C. Ferrari, J. Robertson *Physical Review B* **2000**, 61, 14095

[Fukutani 2004] K. Fukutani, K. Tanji, T. Motoi, T. Den *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1456

[Fonesca 2005] F. C. Fonseca, A. S. Ferlauto, F. Alvarez, G. F. Goya, R. F. Jardim *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 044313

## -G-

[Gao 2004] W. Gao, Z. Li *Ceramics International* **2004**, 30, 1155

[Gulbinski 2005] W. Gulbinski, S. Mathur, H. Shen, T. Suszko, A. Gilewicz, B. Warcholinski *Applied Surface Science* **2005**, 239, 302

[Grosvenor 2006] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. Smart, N. S. McIntyre *Surf. Sci.* **2006**, 600, 1771

[Geim 2007] A. K. Geim, K. S. Novoselov *Nature Materials* **2007**, 6, 183

[Ghamouss 2009] F. Ghamouss, E. Luais, C. Thobie-Gautier, P. Y. Tessier, M. Boujtita *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 3026

[Gao 2010] N. Gao, H. Wang, E. H. Yang *Nanotechnology* **2010**, 21, 105107

[González 2011] Z. Montiel-González, S. E. Rodil, S. Muhl, A. Mendoza-Galván, L. Rodríguez-Fernández *Thin Solid Films* **2011**, 519, 5924

## -H-

[Hemenger 1965] P. Hemenger, H. Weik *Acta. Cryst.* **1965**, 19, 690

[He 1991] L. He *J. Mag. Magn. Mater.* **2010**, 322, 1991

[Hamaguchi 1993] S. Hamaguchi, M. Dalvie, R. T. Farouki, S. Sethuraman *J. Appl. Phys.* **1993**, 74, 5172

[Hornetz 1994] B. Hornetz, H. J. Michel, J. Halbritter, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 349, 233

[Hamaguchi 1995] S. Hamaguchi, S. M. Rosnagel *J. Vac. Sci. Technol. B* **1995**, 13, 183

[Hayashi 1996] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, S. Umemura *Nature* **1996**, 381, 772

[Hulteen 1997] J. C. Hulteen, C. R. Martin *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1075

[Huang 2000] Q. F. Huang, S. F. Yoon, R. H. Yang, B. Gan, K. Chew, J. Ahn *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 4191

[Huang 2002] Q. F. Huang, S. F. Yoon, Rusli, Q. Zhang, J. Ahn *Thin Solid Films* **2002**, 409, 211

[Hufner 2003] S. Hufner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*; Springer, New York, 2003

## -I-

[Ichihashi 2004] T. Ichihashi, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 215702

## -J-

[Jacobson 1933] Jacobson, Z. Westgren *phys. Chem.* **1933**, 20, 361

## -K-

[Kelly 2000] P.J. Kelly, R.D. Arnell, *Vacuum* **2000**, 56, 159

[Kovacs 2004] G. J. Kovacs, G. Safran, O. Geszti, T. Ujvari, I. Bertoti, G. Radnoczi *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 180, 331

[Kukielka 2006] S. Kukielka, W. Gulbiński, Y. Pauleau, S. N. Dub, J. J. Grob *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 200, 6258

[Kukielka 2007] S. Kukielka<sup>1</sup>, W. Gulbiński, Y. Pauleau, S. N. Dub, J. J. Grob *Rev. Adv. Sci.* **2007**, 15, 127

[Kim 2008] C. Kim, Y. A. Kim, J. H. Kim, M. Kataoka, M. Endo *Nanotechnology* **2008**, 19, 145602

[Koppert 2009] R. Koppert, D. Goettel, O. Freitag-Weber, G. Schultes *Solid State Sciences* **2009**, 11, 1797

[Kulkarni 2010] G. U. Kulkarni, B. Radha *Nanoscale* **2010**, 2, 2035

## -L-

[Li 1991] J. Li, J. W. Mayer, E. G. Colgan *J. Appl. Phys.* **1991**, 70, 2820

[Lengauer 1995] W. Lengauer, S. Blinder, K. Aigner, P. Ettmayer, A. Guillou, J. Debuigne, G. Groboth *J. Alloys Compounds* **1995**, 217, 137

[Li 2001] G. Li, L.F. Xia *Thin Solid Films* **2001**, 396, 16

[Lin 2001] B. Lin, Z. Fua, Y. Jia *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 943

[Lupu 2004] A. Lupu, D. Compagnone, S. Orlanducci, M. L. Terranova, V. Magearu, G. Palleschi *Electroanalysis* **2004**, 16, 1704

[Lewin 2006] E. Lewin, O. Wilhelmsson, U. Jansson, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 054303

[Li 2007] N. Li, X. Chen, L. Stoica, W. Xia, J. Qian, J. Aßmann, W. Schuhmann, M. Mulher *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2957

[Lopez 2008] J.C. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández *Surf. Coat. Technol.* **2008**, 202, 4011

[Lewin 2008] E. Lewin, P. O. Å. Persson, M. Lattemann, M. Stüber, M. Gorgoi, A. Sandell, C. Ziebert, F. Schäfers, W. Braun, J. Halbritter, S. Ulrich, W. Eberhardt, L. Hultman, H. Siegbahn, S. Svensson, U. Jansson *Surf. Coat. Technol.* **2008**, 202, 3563

[Lewin 2009] E. Lewin *Thèse de l'université d'Uppsala* **2009**, Design of carbide-based nanocomposite coatings.

[Luais 2009] E. Luais, M. Boujtita, A. Gohier, A. Tailleux, S. Casimirius, M. A. Djouadi, A. Granier, P. Y. Tessier *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 014104

[Lewin 2010] E. Lewin, E. Olsson, B. Andre, T. Joelsson, A. Oberg, U. Wiklund, H. Ljungerantz, U. Jansson *Plasma Process. Polym.* **2009**, 6, 928

[Li 2010] Y.B Li, A. Paulsen, I. Yamada, Y Koide, J.-J. Delaunay, *NANOTECHNOLOGY*, Vol. 21, 295502, 2010

[Lewin 2010] E. Lewin, M. Rålander, M. Klintonberg, A. Bergman, O. Eriksson, U. Jansson *Chemical Physics Letters* **2010**, 496, 95

## -M-

[Massalski 1990] Massalski, T.B., *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, Second edition, American Society for Metals, Metals Park, **1990**

[Meschel 1997] S. V. Meschel, O. J. Kleppa *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, 257, 227

[Meng 1998] W. J. Meng, B. A. Gillispie *J. Appl. Phys.* **1998**, 84, 4314

[Mani 2005] A. Mani, P. Aubert, F. Mercier, H. Khodja, C. Berthier, P. Houdy, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 194, 190

[Miki 2006] H. Miki, T. Takeno, T. Takagi, A. Bozhko, M. Shpegin, H. Onodera, T. Komiyama, T. Aoyama *Diam. Relat. Mater.* **2006**, 15, 1898

[Massuyeau 2009] F. Massuyeau, J. L. Duvail, H. Athalin, J. M. Lorcy, S. Lefrant, J. Wéry, E. Faulques *Nanotechnology* **2009**, 20, 155701

## -N-

[Nagakura 1958] A. Nagakura *J Phys. Soc. Jpn.* **1958**, 13,1005

[Nesbitt 2000] H. W. Nesbitt, D. Legrand, G. M. Bancroft *Phys. Chem. Miner.* **2000**, 27, 357

## -O-

[Orlianges 2004] J. C. Orlianges, C. Champeaux, A. Catherinot, A. Pothier, P. Blondy, P. Abelard, B. Angleraud *Thin Solid Films* **2004**, 453/454, 291

## -P-

[PDF 1] Référence cristallographique : 03-065-0966

[PDF 2] Référence cristallographique : 00-006-0614

[Penner 1987] R. M. Penner, C. R. Martin *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2625

[Payling 1997] R. Payling, D.G. Jones et A. Bengston, "Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy", John Wiley & Sons, Chichester, Angleterre, **1997**

[Pei 2005] Y. T. Pei, D. Galvan, J. Th. M. De Hosson *Acta Mater.* **2005**, 53, 4505

[Persson 2008] P. O. Å. Persson, L. Ryves, M. D. Tucker, D. R. McKenzie, M. M. M. Bilek *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 074317

[Pyun 2008] M. Pyun, H. Choi, J. B. Park, D. Lee, M. Hasan, R. Dong, S. J. Jung, J. Lee, D. J. Seong, J. Yoon, H. Hwang *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 212907

[Peng 2008] Y. Peng, T. Cullis, B. Inkson *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 183112

[Payne 2009] B. P. Payne, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2009**, 175, 55

[Park 2010] J. M. Park, K. S. Nalwa, W. Leung, K. Constant, S. Chaundhary, K. M. Ho *Nanotechnology* **2010**, 21, 215301

[Petersen 2011] M. Petersen, U. Heckmann, R. Bandor, V. Gwozdz, S. Schnabel, G. Bräuer, C. P. Klages *Diam. Relat. Mater.* **2011**, 20, 814

## -Q-

[Qu 2006] L. Qu, Y. Zhao, L. Dai *Small* **2006**, 2, 1052

## -R-

[Rossnagel 1995] Rossnagel SM. Sputter Deposition. In: Sproul WD, Legg KO, editors. Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering. Switzerland: Technomic Publishing Co., **1995**

[Ramírez 1999] A. G. Ramírez, T. Itoh, R. Sinclair *J Appl Phys* **1999**, 85, 1508

[Rusli 2000] Rusli, S. F. Yoon, Q. F. Huang, H. Yang, M. B. Yu, J. Ahn, Q. Zhang, E. J. Teo, T. Osipowicz, F. Watt *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 3699

[Robertson 2002] J. Robertson *Mater. Sci. Eng. R.* **2002**, 37, 129

## -S-

[Sher 1980] H. Sher, R. Zallen *J. Chem. Phys.* **1980**, 53, 3759

[Schier 1993] V. Schier, H. J. Michel, J. Halbritter, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, 346, 227

[Shi 1996] J. Shi, O. Nittono *Journal of Materials Science Letter* **1996**, 15, 928

[Shinharoy 1978] S. Sinharoy, L. L. Levenson *Thin Solid Films* **1978**, 53, 31

[Shi 2001] J. Shi, Y. Hashiba, O. Nittono *Journal of Materials Science* **2001**, 36, 343

[Stuber 2002] M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich, H. Holleck, D. Schild *Surf. Coat. Technol.* **2002**, 150, 218

[Schultes 2006] G. Schulte, P. Frey, D. Goettel, O. Freitag-Weber *Diam. Relat. Mater.* **2006**, 15, 80

[Sedlackova 2007] K Sedlackova, Z. Czigany, T. Ujvari, I. Bertoti, R. Grasin, G. J. Kovacs, G. Radnoczi *Nanotechnology* **2007**, 18, 445604

[Sedlackova 2008] K. Sedlackova, T. Ujvarib, R. Grasin, P. Lobotkac, I. Bertotib, G. Radnoczia *Vacuum* **2008**, 82, 214

[suzuki 2008] K. Suzuki, H. Matsumoto, M. Minagawa, A. Tanioka, Y. Hayashi, K. Fukuzono, G. A. J. Amaratunga *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 053107

[Shia 2011] X. Shia, L. Guo, Y. Bai, L. Qiao *Applied Surface Science* **2011**, 257, 7238

## -T-

[Taylor 1950] A. Taylor *J. Inst. Met.* **1950**, 77, 585

[Townsend 1976] P. D. Townsend, J. C. Kelly, Hartley NEW. Ion Implantation, Sputtering and their Applications. London: Academic Press, **1976**

[Thornton 1977] J. A. Thornton *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1977**, 7, 239

[Tjong 2001] S. C. Tjong, H. P. Ho, S. T. Lee *Diamond Relat. Mater.* **2001**, 10, 1578

[Terranova 2001] M. L. Terranova, S. Piccirillo, V. Sessa, D. Compagnone, P. Sbornicchia, M. Rossi *Diam. Relat. Mater.* **2001**, 10, 627

[Toker 2003] D. Toker, D. Azulay, N. Shimoni, I. Balberg, O. Millo *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 041403

- [**Takeo 2005**] T. Takeo, T. Takagi, H. Miki, T. Sato, A. Bozhko, M. Shupegin *J. Adv. Sci.* **2005**, 17, 64
- [**Takeo 2006**] T. Takeo, H. Miki, T. Takagi, H. Onodera *Diam. Relat. Mater.* **2006**, 15, 1902
- [**Tranchant 2007**] J. Tranchant, B. Angleraud, X. L. Han, J. P. Landesman, P.Y. Tessier *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 013103
- [**Tranchant 2007-bis**] J. Tranchant, *Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes – cas du MoCr et de nano-canaux de carbone*, thèse soutenue en 2007 à l'Université de Nantes
- [**Tessier 2009**] P.Y. Tessier, R. Issaoui, E. Luais, M. Boujtita, A. Granier, B. Angleraud, *Solid State Sciences* **2009**, 11 1824
- [**Tembre 2011**] A. Tembre, M. Clin, J. C. Picot, J. L. Dellis, J. Henocque, R. Bouzerar, K. Djellab *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509, 9123

## -U-

- [**Ujvari 2004**] T. Ujvari, A. Toth, G. J. Kovacs, G. Safran, O. Geszti, G. Radnoczi and I. Bertoti, *Surf. Interf. Analys.* **2004**, 36, 760

## -V-

- [**Voevodin 1996**] A. A. Voevodin, M. A. Capano, A. J. Safriet, M. S. Donley, J. S. Zabinski *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 188
- [**Voevodin 1997**] A. A. Voevodin, M. A. Capano, S. J. P. Laube, M. S. Donley, J. S. Zabinski *Thin Solid Films* **1997**, 298, 107
- [**Voevodin 1998**] A. A. Voevodin, J. S. Zabinski *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 319
- [**VijaiBharathy 2010**] 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
- [**Vasina 2011**] P. Vašina, P. Souček, T. Schmidtová, M. Eliáš, V. Buršíková, M. Jílek, J. Schäfer, J. Buršík *Surf. Coat. Technol.* **2011**, 205, 53

## -W-

- [**Web 1**] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/)
- [**Web 2**] <https://www.umms.sav.sk/>
- [**Web 3**] <https://neel.cnrs.fr/spip.php?rubrique316>
- [**Wang 1991**] M. Wang, K. Schmidt, K. Reichelt, H. Dimigen, H. Hübsch, *Surf. Coat. Technol.* **1991**, 47, 691
- [**Wang 2003**] F. L. Wang, J. C. Jiang, E. I. Meletis *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 2423
- [**Wang 2004**] F. L. Wang, J. C. Jiang, E. I. Meletis *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 5069
- [**Wu 2006**] W. Y. Wu, J. M. Ting *Carbon* **2006**, 44, 1210
- [**Wasa 1991**] K. Wasa et S. Hayakawa, "Handbook of Sputter Deposition Technology", Noyes Publications, Park Ridge, USA, 1991.
- [**Weik 1965**] H. Weik, P. Hemenger *Bull. Am. Phys. Soc.* **1965**, 10, 1140

## -X-

[Xiao 2004] X. Xiao, J. Birrell, J. E. Gerbi, O. Auciello, J. A. Carlisle *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 2232

## -Y-

[Yue 2000] L. Yue, R. Sabiryanov, E. M. Kirkpatrick, D. L. Leslie-Pelecky, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 8969

[Yang 2000] Y. Yang, *The monte carlo simulation of physical vapour deposition*. Thèse soutenue en 2000 à University of Virginia.

[Yan 2001] M. L. Yan, Y. Liu, M. J. Yu, S. H. Liou, D. J. Sellmyer *IEEE Transactions on Magnetism* **2001**, 37, 1671

[Yasui 2007] N. Yasui, R. Horie, Y. Ohashi, K. Tanji, T. Den *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2797

## -Z-

[Zeuner 1998] M. Zeuner, H. Neumann, J. Zalman, D. Slavinska, H. Biederman *Vacuum* **1998**, 51, 426

[Zehnder 2000] T. Zehnder, J. Patscheider, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 133, 138

[Zhong 2003] Z. Zhong, F. Qian, D. Wang, C. Lieber *Nano lett.* **2003**, 3, 343

[Zehnder 2004] T. Zehnder, P. Schwaller, F. Munnik, S. Mikhailov, J. Patscheider *J. Appl. Phys. Lett.* **2004**, 95, 4327

[Zhang 2004] S. Zhang, X. L. Bui, Y. Fu *Thin Solid Films* **2004**, 467, 261

[Zhang 2005] S. Zhang, X. Lam Bui, J. Jiang, X. Li *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 198, 206

[Zhang 2007] S. Zhang, N. Ali *ICP 2007*, Nanocomposite thin films and coatings: processing, properties and performance, Chapitre 2, paragraphe 2.

[Zhou 2009] S. Zhou, M. Berndt, D. Burger, Viton Heera, Kay Potzger, G. Abrasonis, Gyorgy Radnoczi, G. J. Kovacs, A. Kolitsch, M. Helm, J. Fassbender, W. Moller, H. Schmidt *Acta Materialia* **2009**, 57, 4758

[Zhuge 2010] F. Zhuge, W. Dai, C. L. He, A. Y. Wang, Y. W. Liu, M. Li, Y. H. Wu, P. Cui, R. W. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 163505

# Liste des publications et des communications

## I. Publications en revues

1. **A.A. El Mel**, E. Gautron, K. Briston, B. Inkson, W. Xu, C.H. Choi, B. Angleraud, A. Granier, and P.Y. Tessier, “Ultra-long nickel nanowires architecture for nanodevices”, submitted to *Nanotechnology*.
2. **A.A. El Mel**, A. Achour, W. Xu, C.H. Choi, E. Gautron, B. Angleraud, A. Granier, L. Lebrizoual, M.A. Djouadi, and P.Y. tessier, “Hierarchical nanostructures design: Ultra-long carbon nanofibers decorated with carbon nanotubes”, *Nanotechnology*, in press.
3. **A.A. El Mel**, M. Buffière, F. Massuyeau, E. Gautron, J. Wéry, E. Faulques, N. Barreau, W. Xu, C.H. Choi, and P.Y. Tessier, “Direct synthesis of ZnO nanowires on nanopatterned surface by magnetron sputtering”, *Chemical Vapor Deposition*, in press.
4. E. Grigore, C. Delacote, **A.A. El Mel**, M. Boujtita, A. Granier, and P.Y. Tessier, “Structural characterization and electrochemical behaviour of titanium carbon thin films”, *Surf. Coat. Tech.*, doi:10.1016/j.surfcoat.2011.08.006.
5. **A.A. El Mel**, E. Gautron, B. Angleraud, A. Granier, and P.Y. Tessier, “Synthesis of nickel-filled carbon nanotubes at 350 °C”, *Carbon*, Vol. **49**, pp. 4595-4598, Nov. 2011.
6. **A.A. El Mel**, B. Angleraud, E. Gautron, A. Granier, and P.Y. Tessier, “XPS study of the surface composition modification of nc-TiC/C nanocomposite films under *in situ* argon ion bombardment”, *Thin Solid Films*, Vol. 519, pp. 3982-3985, April 2011.
7. **A.A. El Mel**, E. Gautron, C.H. Choi, B. Angleraud, A. Granier, and P.Y. Tessier, “Titanium carbide/carbon composite nanofibers prepared by a plasma process”, *Nanotechnology*, Vol. **21**, No. 43, Article 435603, Oct. 2010.
8. **A.A. El Mel**, B. Angleraud, E. Gautron, A. Granier, and P.Y. Tessier, “Microstructure and composition of TiC/a-C:H nanocomposite thin films deposited by a hybrid IPVD/PECVD process”, *Surf. Coat. Tech.*, Vol. **204**, No. 12-13, pp. 1880-1883, March 2010.

## II. Communications en congrès

### ▪ Orals communications (only those as primary author are included):

1. **A.A. El Mel**, A. Achour, W. Xu, C. H. Choi, E. Gautron, B. Angleraud, A. Granier, L. Le Brizoual, M. A. Djouadi, and P Y Tessier, “Hierarchical carbon nanostructures design: Ultra-long carbon nanofibers decorated with carbon nanotubes”, NanoteC 2011, Nantes, France
2. **A.A. El Mel**, E. Gautron, B. Angleraud, A. Granier, W. Xu, C.H. Choi, K.J. Briston, B.J. Inkson, and P.Y. Tessier, “Template assisted plasma deposition method for the synthesis of ordered nanowires array”, CIP 2011, Nantes, France. “Award for the best student oral presentation”
3. **A.A. El Mel**, E. Grigore, E. Gautron, B. Angleraud, A. Granier, V. Buršíková, P. Vašina, P. Souček, N. Ohtake, M. Takashima, and P.Y. Tessier, “Metal/carbon nanocomposite coatings: metal reactivity effect on the microstructure and the physical properties”, EMRS spring meeting 2011, May 9-13, Nice, France. “E-MRS Young scientist award in recognition of the

## **Etude de nanocomposites métal/carbone synthétisés par procédé plasma hybride : des couches minces aux nanofibres**

Un procédé plasma hybride a été employé pour préparer des couches minces nanocomposites métal/carbone. Ce procédé combine la pulvérisation magnétron d'une cible métallique et le dépôt de carbone en phase vapeur assisté par plasma en utilisant le méthane comme précurseur. Deux matériaux ont été considérés : titane/carbone (TiC/a-C) et nickel/carbone (Ni/a-C). L'évolution de la composition et de la microstructure des couches a été étudiée en fonction des conditions de synthèse.

Les couches TiC/a-C sont formées de nanoparticules de TiC aléatoirement dispersées dans une matrice de carbone amorphe hydrogénée. En ajustant la teneur en carbone dans les couches, la taille des nanoparticules peut être contrôlée de 3 nm jusqu'à 30 nm. La dureté de ces couches, évaluée par nanoindentation, varie entre 10 et 35 GPa. Les couches Ni/a-C suivent une évolution microstructurale différente de celle des couches TiC/a-C. À faible taux de carbone, les couches sont constituées de nanofils de nickel perpendiculaires à la surface du substrat. Ces nanofils sont enrobés par une matrice de carbone amorphe. Lors de l'augmentation du taux de carbone dans les couches, la phase de nickel s'auto-organise sous forme de nanoparticules sphériques. Le comportement électrique de ces couches ainsi que leur utilisation pour la synthèse de nanotubes de carbone ont été également étudiés. Une nouvelle méthode de dépôt de nanofibres a aussi été développée à partir de substrats de silicium nanostructuré. Les nanofibres obtenues (Ni, Ti, ZnO, etc) ont des diamètres de l'ordre de 100 nm pour des longueurs pouvant atteindre le centimètre.

Mots-clés : Plasma, nanocomposites, carbone, métal, couches minces, nanofibres, nanomatériaux, nanotechnologies

### **Study of metal/carbon nanocomposites deposited by a hybrid plasma process: from thin films toward nanofibers**

In this work, a hybrid plasma process has been employed for the first time to prepare metal/carbon nanocomposites thin films. This process combines magnetron sputtering of metal target and plasma enhanced chemical vapor deposition using methane as a precursor for carbon deposition. Two materials have been considered for this study: titanium/carbon (TiC/a-C) and nickel/carbon (Ni/a-C). The evolutions of the chemical composition and the microstructure of the films as a function of the deposition conditions have been studied.

The microstructure analysis revealed that the TiC/a-C films were formed of TiC nanoparticles embedded in a hydrogenated amorphous carbon (a-C) matrix. By adjusting the carbon content within the films, the size of the nanoparticles can be controlled from 3 nm up to 30 nm. The hardness of these films, evaluated by nanoindentation, varies between 10 and 35 GPa.

On the other hand, the Ni/a-C films have shown a different type of microstructure. At low carbon content the films consist of nickel nanowires of high aspect ratio embedded in a-C matrix. When increasing the carbon content within the films, the nickel phase takes a form of spherical nanoparticles instead of nanowires. The electrical behavior of these films as well as their use for the synthesis of carbon nanotubes have been also investigated.

After optimizing the deposition of thin films, a new method devoted for the fabrication of nanofibers has been developed. This method is based on a direct deposition of the material onto a nano-grated silicon substrate which serves as a template. The obtained nanofibers (Ni, Ti, ZnO) have a diameter of about 150 nm and a length up to several millimeters.

Key-words: Plasma, nanocomposites, carbon, metal, thin films, nanofibers, nanostructures, nanotechnology